

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ХЕМИЈСКИ ФАКУЛТЕТ

Јасмина Ј. Мушовић

**РАЗВОЈ ОДРЖИВЕ СТРАТЕГИЈЕ
ЗАСНОВАНЕ НА БИФАЗНИМ ВОДЕНИМ
СИСТЕМИМА И
ТЕТРАБУТИЛФОСФОНИЈУМ ЈОНСКИМ
ТЕЧНОСТИМА ЗА ИЗДВАЈАЊЕ
КРИТИЧНИХ МЕТАЛА ИЗ КАТОДНОГ
МАТЕРИЈАЛА ЛИТИЈУМ ЈОНСКИХ
БАТЕРИЈА**

Докторска дисертација

Београд, 2025.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF CHEMISTRY

Jasmina J. Mušović

**DEVELOPMENT OF A SUSTAINABLE
STRATEGY BASED ON AQUEOUS BIPHASIC
SYSTEMS AND TETRABUTYLPHOSPHONIUM
IONIC LIQUIDS FOR THE RECOVERY OF
CRITICAL METALS FROM LITHIUM-ION
BATTERY CATHODE MATERIAL**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2025.

Ментори:

1. др Далибор Станковић, ванредни професор

Хемијски факултет, Универзитет у Београду

2. др Александра Димитријевић, виши научни сарадник

Институт за нуклеарне науке “Винча” – Институт од националног значаја за Републику Србију,
Универзитет у Београду

Чланови комисије:

1. др Јелена Мутић, редовни професор

Хемијски факултет, Универзитет у Београду

2. др Слађана Ђурђић, доцент

Хемијски факултет, Универзитет у Београду

3. др Ана Јоцић, научни сарадник

Институт за нуклеарне науке “Винча” – Институт од националног значаја за Републику Србију,
Универзитет у Београду

Датум одбране:

Ова докторска дисертација урађена је у Лабораторији за физичку хемију 050, Института за нуклеарне науке „Винча“ под заједничким менторством др Александре Димитријевић, вишег научног сарадника у ИНН „Винча“ која је предложила тему и руководила њеном израдом и др Далибора Станковића, ванредног професора на Хемијском факултету. Рад је урађен у оквиру теме бр. 0502511 „Развој одрживих интегрисаних процеса за изолацију разноврсних једињења применом иновативних решења у складу са принципима зелене хемије“ који финансира Министарство науке, технолошког развоја и иновација Републике Србије.

Захвалница

Изражавам искрену захвалност својим менторима, **др Александри Димитријевић** и **др Далибору Станковићу**, на стручном вођењу, подршци и поверењу током израде ове докторске дисертације. Њихово знање, стрпљење и охрабрење били су од непроцењивог значаја. Захваљујем се и члановима комисије, **др Јелени Мутић**, **др Слађани Ђурђић** и **др Ани Јоцић** на конструктивним коментарима и сугестијама које су допринеле унапређењу квалитета дисертације.

Посебну захвалност упућујем својим колегиницама **др Ани Јоцић**, **др Слађани Марић** и **Данијели Текић** на изузетној сарадњи, подршци и свакодневној помоћи током експерименталног дела истраживања.

Најдубљу захвалност упућујем својој породици и пријатељима за разумевање, подршку и охрабрење. Без њихове вере у мене, овај пут не би био исти.

Ову победу посвећујем **сину Едину**, **тати Јасминку**, **мами Соњи**, **сестри Нини** и **брату Златану**, мом тиму за сва времена.

Јасмина

Развој одрживе стратегије засноване на бифазним воденим системима и тетрабутилфосфонијум јонским течностима за издвајање критичних метала из катодног материјала литијум јонских батерија

Сажетак

Све већа количина истрошених литијум јонских батерија (ЛЈБ) и глобална потражња за критичним металима условиле су потребу за развојем ефикасних и одрживих метода њихове рециклаже. У овој докторској дисертацији истражен је потенцијал тетрабутилфосфонијумских јонских течности (ЈТ) у интегрисаним процесима лужења и селективне екстракције засноване на бифазним воденим системима (БВС) кобалта, никла, мангана и литијума из катодног материјала литијум јонских батерија.

Новосинтетисане јонске течности показале су способност да, у присуству амонијум-сулфата, формирају бифазне водене системе и омогуће селективну екстракцију метала у модел системима са познатим концентрацијама. Утврђено је да анјон јонске течности одређује фазно понашање и ефикасност екстракције, при чему је тетрабутилфосфонијум-диетилентриаминпентаацетат ([TBP][DTPA]) постигла ефикасност већу од 85% за кобалт, никл и манган у фази богатој јонском течношћу, док је литијум екстрахован у фази богатој соли. Параметри попут рН вредности, температуре, односа запремина фаза и дужине везне линије су оптимизовани ради постизања максималне селективности, док је спектрофотометријским титрацијама потврђена највећа стабилност комплекса између [TBP][DTPA] и металних јона.

Осим у модел системима, јонске течности су коришћене у процесима лужења и екстракције метала из реалних узорака, литијум-кобалт-оксидних (LCO) и литијум-никл-манган-кобалт-оксидних (NMC) катодних материјала. Најбољи резултати постигнути су применом киселе јонске течности тетрабутилфосфонијум-хидрогенсулфата ([TBP][H₂SO₄]), која је обезбедила преко 97% ефикасности лужења свих метала већ на 25 °C и при високим односима чврсте и течне фазе (100 и 200 g L⁻¹). Развијена су два интегрисана приступа, селективна екстракција кобалта из LCO катодног материјала уз издвајање литијума у фазу богату соли и рециклажу јонске течности, као и директно издвајање свих метала у фазу богату соли из NMC катодног материјала након лужења у присуству јонске течности, при чему јонска течност остаје чиста и погодна за поновну примену.

Добијени резултати показују да предложени системи омогућавају ефикасно издвајање метала без употребе токсичних растварача и у благим условима, у складу са принципима циркуларне хидрометалургије, што их чини погодним за индустријску примену у рециклажи литијум јонских батерија.

Кључне речи: јонске течности, критични метали, литијум јонске батерије, катодни материјал, бифазни водени системи, лужење

Научна област: Хемија

Ужа научна област: Аналитичка хемија

УДК број:

Development of a sustainable strategy based on aqueous biphasic systems and tetrabutylphosphonium ionic liquids for the recovery of critical metals from lithium-ion battery cathode material

Abstract

The increasing amount of spent lithium-ion batteries (LIBs) and the global demand for critical metals have promoted the development of efficient and sustainable recycling methods. This doctoral dissertation explores the potential of tetrabutylphosphonium-based ionic liquids (ILs) in integrated leaching and selective extraction processes, based on aqueous biphasic systems (ABS), for the recovery of cobalt, nickel, manganese, and lithium from LIB cathode materials.

Newly synthesized ionic liquids demonstrated the ability to form aqueous biphasic systems in the presence of ammonium sulfate and to enable selective metal extraction in model systems with known concentrations. It was established that the anion of the ionic liquid determines phase behavior and extraction efficiency, with tetrabutylphosphonium diethylenetriaminepentaacetate ([TBP][DTPA]) achieving extraction efficiencies higher than 85% for cobalt, nickel, and manganese into the ionic liquid-rich phase, while lithium remained in the salt-rich phase. Parameters such as pH, temperature, phase volume ratio, and tie-line length were optimized to achieve maximum selectivity, while spectrophotometric titrations confirmed the highest stability of the complexes formed between [TBP][DTPA] and metal ions.

In addition to model systems, the ionic liquids were applied in leaching and extraction processes using real samples of lithium cobalt oxide (LCO) and lithium nickel manganese cobalt oxide (NMC) cathode materials. The best results were achieved using the acidic ionic liquid tetrabutylphosphonium hydrogen sulfate ([TBP][HSO₄]), which enabled over 97% leaching efficiency for all metals at just 25 °C and at high solid-to-liquid ratios (100 and 200 g L⁻¹). Two integrated approaches were developed: selective extraction of cobalt from LCO cathode material, accompanied by lithium partitioning into the salt-rich phase and the recycling of the ionic liquid, and direct separation of all metals into the salt-rich phase from NMC cathode material following leaching in the presence of the ionic liquid, whereby the ionic liquid remains metal-free and suitable for reuse.

The obtained results demonstrate that the proposed systems enable efficient metal recovery without the use of toxic solvents and under mild conditions, aligning with the principles of circular hydrometallurgy, thus making them suitable for industrial application in lithium-ion battery recycling.

Keywords: ionic liquids, critical metals, lithium-ion batteries, cathode material, aqueous biphasic systems, leaching

Scientific Field: Chemistry

Scientific discipline: Analytical chemistry

UDK number:

Списак коришћених скраћеница

ЛЈБ - литијум јонске батерије

ЈТ - јонска течност

БВС - бифазни водени систем

ЕЛ - ефикасност лужења

ЕЕ - ефикасност екстракције

Садржај

1. Увод.....	1
1.1. Литијум јонске батерије (ЛЈБ)	1
1.2. Методе рециклаже катодног материјала ЛЈБ	3
1.2.1. Предтретман: селекција, пражњење и механичка обрада ЛЈБ.....	3
1.2.2. Преглед главних метода рециклаже	4
1.3. Улога јонских течности у савременој хидрометалургији.....	6
1.3.1. Јонске течности – дефиниција, структура и својства.....	6
1.3.2. Примена јонских течности у лужењу метала из катодног материјала ЛЈБ	8
1.3.3. Примена јонских течности у екстракцији метала из катодног материјала ЛЈБ	10
1.4. Циљ рада	16
2. Експериментални део	18
2.1. Коришћене хемикалије	18
2.2. Синтеза и карактеризација јонских течности	19
2.3. Одређивање фазних дијаграма, везних линија и састава бифазних водених система....	20
2.4. Екстракција метала и испитивање оптималних услова из модел система	21
2.5. Одређивање константи стабилности комплекса	23
2.6. Припрема и предтретман реалних узорака катодних материјала ЛЈБ	23
2.7. Лужење метала и испитивање оптималних услова из реалних узорака катодних материјала ЛЈБ.....	24
2.8. Интеграција процеса лужења, екстракције и издвајања метала из реалних узорака катодних материјала ЛЈБ	25
3. Резултати и дискусија	28
3.1. Одређивање течно-течне равнотеже бифазних водених система са јонским течностима	28
3.2. Екстракција метала из модел система применом бифазних водених система са јонским течностима	33
3.3. Испитивање оптималних услова екстракције метала из модел система	36
3.3.1. Утицај рН вредности на ефикасност екстракције	38
3.3.2. Утицај температуре на ефикасност екстракције.....	40
3.3.3. Утицај дужине везне линије на ефикасност екстракције.....	41
3.3.4. Утицај односа запремина фаза на ефикасност екстракције.....	42
3.4. Одређивање константи стабилности комплекса између металних јона и јонских течности.....	44
3.5. Лужење метала из реалних узорака катодних материјала ЛЈБ.....	50
3.5.1. Лужење метала из реалних узорака катодних материјала ЛЈБ применом неорганских киселина	50

3.5.2. Лужење метала из реалних узорак катодних материјала ЛЈБ применом јонских течности	53
3.6. Испитивање оптималних услова лужења метала из реалних узорак катодних материјала ЛЈБ.....	57
3.6.1. Утицај масеног удела јонске течности на ефикасност лужења	57
3.6.2. Утицај температуре и времена на ефикасност лужења.....	61
3.6.3. Утицај односа чврсте и течне фазе (S/L однос) на ефикасност лужења	65
3.7. Интегрисани и циркуларни процес издвајања метала из реалних узорак катодних материјала ЛЈБ применом јонских течности	68
3.7.1. Интегрисани процес лужења, екстракције и издвајања метала из LCO катодног материјала заснован на ЈТ [TBP][DTPA].....	68
3.7.2. Интегрисани процес лужења, екстракције и издвајања метала из NMC катодног материјала заснован на ЈТ [TBP][H ₂ SO ₄].....	70
3.7.3. Критички осврт на потенцијал и ограничења примене ЈТ у предложеним интегрисаним процесима	72
4. Закључак	75
5. Литература	78
6. Прилози	90
Прилог А. FTIR идентификација новосинтетисаних ЈТ.	90
Прилог Б. Експерименталне вредности масених удела за бифазне водене системе који садрже тетрабутилфосфонијумске ЈТ и амонијум-сулфат.	95
Прилог В. Експериментални подаци о везним линијама за испитиване БВС.....	98
Прилог Г. Експериментални подаци о везним линијама за испитиване БВС који се састоје од соли (X), ЈТ [TBP][DTPA] (Y) и воде (Z).	99
Прилог Д. Експериментални подаци и израчунате вредности ефикасности екстракције.	99
Прилог Ђ. Експериментални подаци и израчунате вредности ефикасности екстракције при промени рН вредности.	101
Прилог Е. Експериментални подаци и израчунате вредности ефикасности екстракције при промени температуре, дужине везне линије и односа запремина фаза.	105
Прилог Ж. Дијаграм специјације диетилентриаминпентаацетатне киселине (DTPA)....	107
Прилог З. Тернарни фазни дијаграми за системе (NH ₄) ₂ SO ₄ + [TBP][DTPA] + H ₂ O на различитим температурама.....	107
Прилог И. Експериментални подаци и израчунате вредности ефикасности лужења при промени концентрације сумпорне киселине.....	108
Прилог Ј. Експериментални подаци и израчунате вредности ефикасности лужења у присуству различитих ЈТ.	108
Прилог К. Измерене рН вредности водених раствора и лужних раствора у присуству јонских течности.....	110
Прилог Л. Дијаграми специјације киселина од којих потичу анјони јонских течности.	110

Прилог Љ. Експериментални подаци и израчунате вредности ефикасности лужења при промени масеног удела ЈТ, температуре, времена и односа чврсте и течне фазе.....	112
Биографија кандидата	118
Библиографија.....	119
Изјава о ауторству	120
Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада.....	121
Изјава о коришћењу	122

1. Увод

Енергетска транзиција, као одговор на климатске промене и исцрпљивање ресурса, данас представља један од приоритетних циљева глобалне заједнице [1]. У том контексту, све више држава усваја стратегије за смањење емисије гасова са ефектом стаклене баште и смањење зависности од фосилних горива у кључним секторима попут саобраћаја, индустрије и производње енергије [2]. Електрична и хибридна возила, као и системи за складиштење енергије из обновљивих извора, препознати су као носиоци ове транзиције, при чему литијум јонске батерије (ЛЈБ) чине њихову технолошку основу [3].

Захваљујући својим перформансама, ЛЈБ су постале незаменљиве у свим сегментима друштва од мобилне електронике до великих електроенергетских система обезбеђујући ефикасно складиштење и дистрибуцију енергије [4]. Њихова експанзија условила је драматичан пораст потражње за критичним металима, литијума, кобалта, никла, мангана и других који чине катодни материјал ових батерија [5]. Овај тренд додатно појачава нестабилност тржишта и отвара важна питања о одрживости, безбедности снабдевања и друштвено-еколошкој одговорности. Истовремено, до краја деценије се очекује да количина отпада од истрошених ЛЈБ премаши 11 милиона тона годишње [6]. Управо у томе лежи парадокс јер иако су ЛЈБ део „зелене“ технологије, њихова производња и одлагање стварају нови еколошки притисак. Са становишта садржаја критичних метала, истрошене ЛЈБ често надмашују природне руде, што рециклажу чини не само нужном, већ и стратешки оправданом [7].

Ипак, доминантне индустријске методе рециклаже, пирометалургија и хидрометалургија, повезане су са значајним недостацима као што су висока потрошња енергије, коришћење токсичних и испарљивих растварача, генерисање великих количина опасног отпада и законска ограничења [8]. Зато је потребан нови приступ у складу са принципима циркуларне економије и нових еколошких стандарда. У том контексту, јонске течности (ЈТ) данас представљају једну од најперспективнијих алтернатива као неиспарљиве, стабилне органске соли чија се својства могу прилагодити специфичним технолошким захтевима [9]. ЈТ имају способност да делују истовремено као растварачи и селективни екстрактанти за металне јоне, што их чини изузетно перспективним у процесима издвајања критичних метала из катодних материјала ЛЈБ [10].

У складу са савременим захтевима за развојем одрживих, еколошки прихватљивих и економски исплативих метода рециклаже, ова докторска дисертација има за циљ развој иновативне, интегрисане стратегије за лужење и екстракцију критичних метала применом тетрабутилфосфонијум ЈТ. Иновативни приступ обухвата примену ЈТ у екстракционим бифазним воденим системима (БВС), као и директну примену ЈТ у процесима лужења, са посебним фокусом на рециклажу реагенса, минималну употребу токсичних супстанци и услове погодне за индустријску примену. Ова истраживања постављају темељ за унапређење постојећих и развој нових циркуларних приступа у области рециклаже литијум јонских батерија и другог електронског отпада.

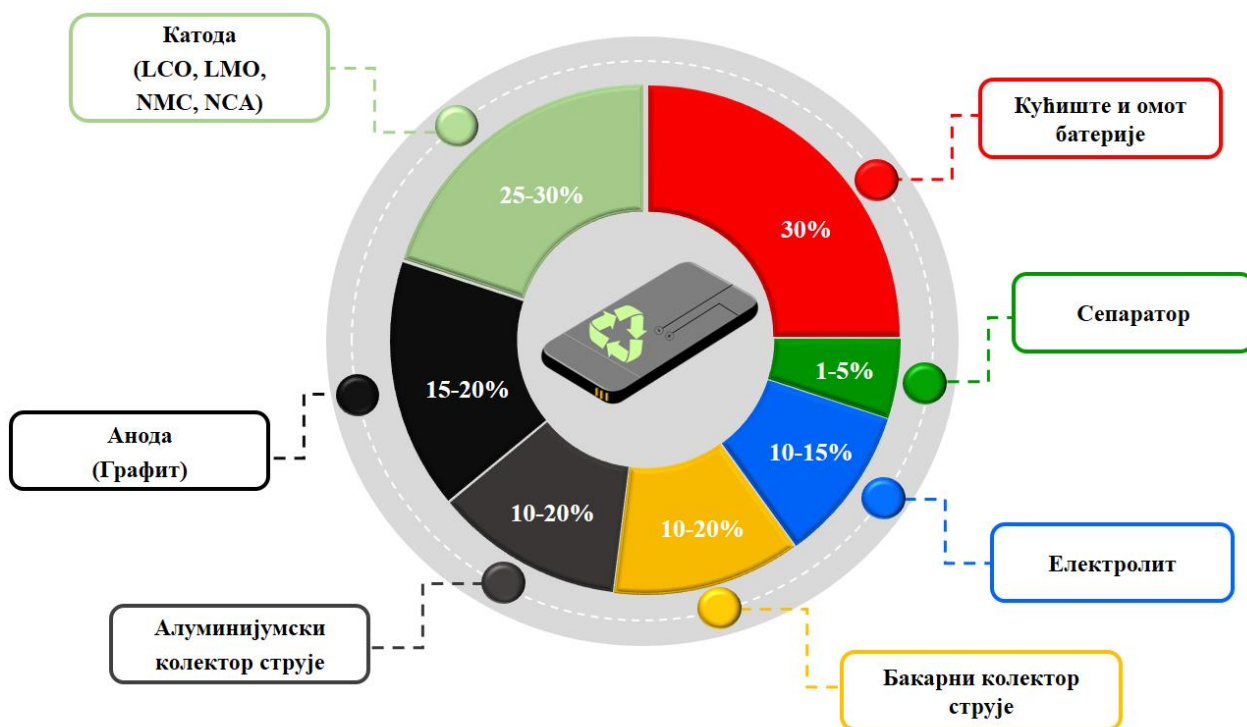
1.1. Литијум јонске батерије (ЛЈБ)

Литијум јонске батерије представљају темељ модерне енергетике захваљујући својој високој енергетској густини, дугом веку трајања и малој маси. Од њихове комерцијализације 1991. године започела је револуција у мобилној електроници, електричним возилима и системима за складиштење енергије, што је довело до масовне примене овог типа батерија у бројним индустријама [11–14]. Ипак, њихова све присутнија употреба поставља озбиљне изазове у погледу одрживог управљања ресурсима и животне средине, јер истовремено расту количине отпада и потражња за критичним сировинама које чине ЛЈБ [4,15,16].

Основне компоненте ЛЈБ су анода, катода, сепаратор и електролит. Анода и катода представљају електроде између којих се одвијају процеси пуњења и пражњења батерије. Сепаратор је порозна мембрана натопљена електролитом која спречава директан физички контакт електрода и обезбеђује несметан проток јона, док електролит омогућава пренос наелектрисања, односно литијумових јона, између аноде и катоде [4,17].

Електроде се састоје од активног материјала, проводног материјала и везивног средства [18,19] који се мешају у облику пасте и наносе на метални струјни колектор односно носач [20]. Анодни материјал се најчешће састоји од графита као активног материјала, проводног угљеника и везивног средства као што су стирен-бутадиен или карбоксиметил-целулоза на носачу од бакарне фолије. Катода се обично састоји од проводног угљеника, поливинил-флуорида као везивног средства и различитих литијумових једињења као што су литијум-кобалт-оксид (LiCoO_2 , LCO), литијум-манган-оксид (LiMn_2O_4 , LMO), литијум-никл-манган-кобалт-оксид ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, NMC) или литијум-гвожђе-фосфат (LiFePO_4 , LFP) који се наносе на носач од алуминијумске фолије.

Састав и масени удео компонената батерије значајно варирају у зависности од типа и произвођача, али катода обично чини око 25–30% укупне масе батерије и садржи 2–7% литијума, 5–20% кобалта, 5–10% никла и 5–10% мангана. Осим катоде са масеним уделом од 25–30% од укупне масе батерије, анода чини 15–20%, алуминијумски и бакарни носачи односно колектори струје 10–20% сваки, електролит 10–15%, сепаратор 1–5%, док преосталих око 30% чине кућиште и омот батерије. Састав и детаљна расподела масеног удела по компонентама приказана је на *слици 1* [21–25].



Слика 1. Састав и кључне компоненте литијум јонске батерије.

Катодни материјал је не само највреднија компонента батерије, већ и кључни извор критичних метала који одређују перформансе и безбедност у раду, али и начин и приоритет у процесима рециклаже [26]. Најзаступљенији облици катодних материјала који се данас користе су LCO, LMO, NMC и LFP и представљају главни фокус савремених истраживања у

области издвајања и рециклаже метала [26,27]. LCO батерије, због своје високе енергетске густине и стабилног напона, налазе широку примену у преносивој електроници и заузимају чак 48,9% удела на америчком тржишту, са предвиђеним растом од 11,4% [28] [29].

Поред LCO катодних материјала, све већу примену имају и NMC материјали, који се најчешће користе у електричним возилима, алатима и станицама за складиштење енергије. Ови материјали се јављају у више формулација: NMC111, NMC532, NMC622 и NMC811 где бројеви означавају молске односе метала у оксидној структури [30]. Повећањем удела никла (као код NMC811) добија се катодни материјал веће енергетске густине, али смањене термичке стабилности, а самим тим и веће осетљивости у процесима рециклаже. Формулације са већим уделом кобалта (попут NMC111) карактеришу већа структурна стабилност и једноставније руковање, али и виша цена и ограничена доступност услед недовољних ресурса кобалта у природи [31].

Рециклажа истрошених ЛЈБ је од пресудне важности јер концентрације критичних метала у катодним материјалима често премашују оне у примарним рудама [5,32]. Процењује се да се из 500.000 тона батеријског отпада може издвојити више од 75.000 тона литијума и 60.000 тона кобалта [33–35], што не само да обезбеђује секундарне сировине, већ и смањује зависност од рударства и ризике по животну средину. Уколико се не унапреди глобална стопа рециклаже, до 2030. године може доћи до критичног недостатка ресурса и значајних еколошких последица [36]. Стога, рециклажа не представља само опцију, већ стратешки и еколошки императив у управљању критичним металима [37–39].

1.2. Методе рециклаже катодног материјала ЛЈБ

1.2.1. Предтретман: селекција, пражњење и механичка обрада ЛЈБ

Рециклажа ЛЈБ почиње технолошки захтевним предтретманом, који обухвата низ корака неопходних за безбедно руковање, максималан опоравак вредних материјала и минималан еколошки утицај. Процес се спроводи по строго дефинисаном редоследу, а његова ефикасност значајно утиче на исход рециклаже.

Први корак подразумева селекцију и класификацију батерија према хемијском саставу, конструкционим карактеристикама и степену оштећења чиме се омогућава оптимизација даљих поступака и избор адекватног технолошког приступа [40,41].

Затим следи пражњење батерија, што је кључно ради елиминације ризика од пожара, експлозија и емисије токсичних гасова. Пражњење се обично реализује електролитичким разлагањем у воденим растворима соли, као што су натријум-хлорид, магнезијум-сулфат или натријум-нитрат, а у појединим случајевима и применом киселина (нпр. сумпорна киселина) или база (натријум-хидроксид) [42].

Након пражњења, приступа се монтажи батеријских модула, која се изводи ручно или механички у зависности од типа батерије и сложености њене конструкције. Овај корак је технички захтеван, јер батерије често садрже компоненте које су чврсто залепљене или спојене, па је неопходна употреба специјализованих алата и прецизних техника како би се избегло оштећење циљаних материјала.

По завршетку монтаже, добијени делови омот, кућиште, електроде и сепаратор се раздвајају и, уколико је потребно, подвргавају процесима дробљења и уситњавања у сувим или влажним условима [43,44], са циљем добијања фракција погодних за даљу физичку или хемијску сепарацију (просејавање, магнетна или електростатичка сепарација по потреби) [45].

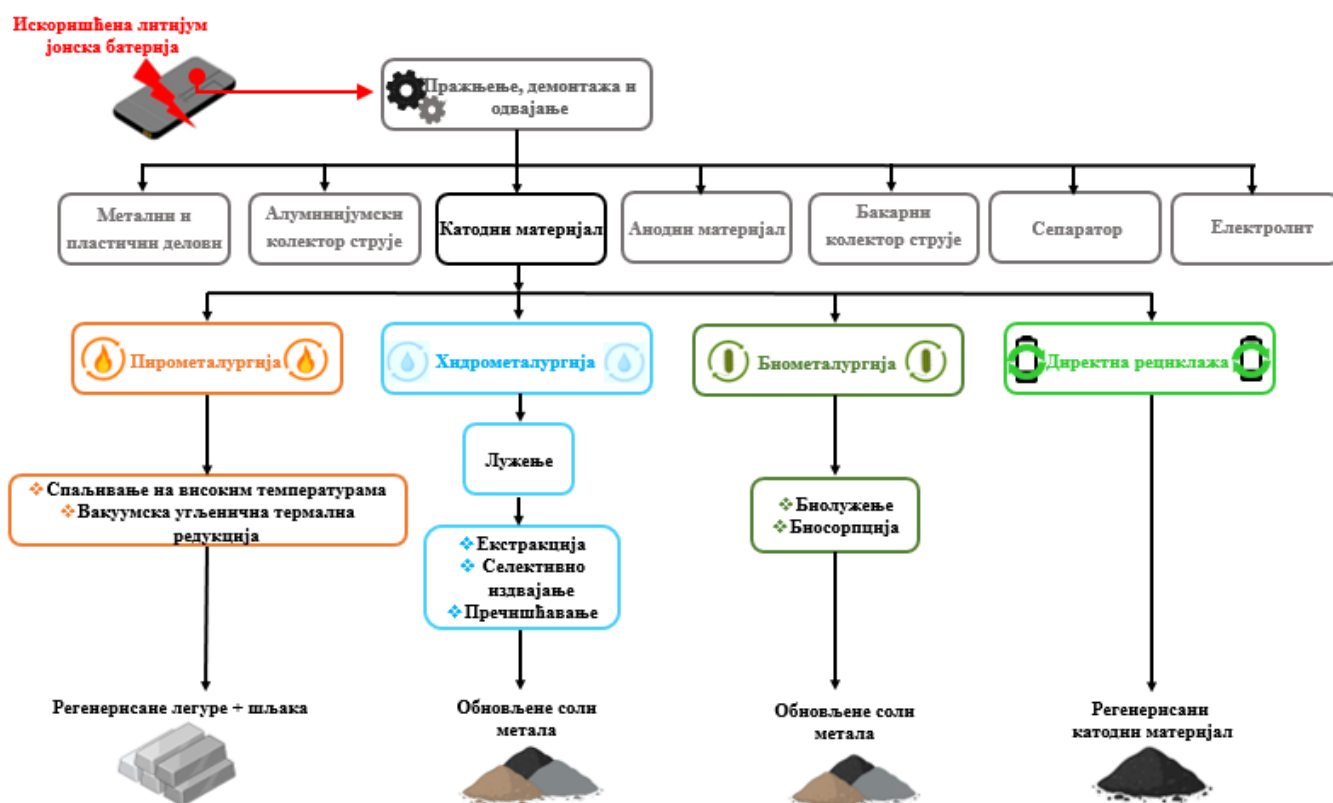
Завршни корак предтретмана подразумева одвајање активних електродних материјала од металних колектора (алуминијум за катоду, бакар за аноду), као и уклањање везивних средстава. Овај процес се може спровести физичким методама попут калцинације, ултразвучне или микроталасне обраде, као и хемијским методама, најчешће у присуству одговарајућих органских или неорганских растварача [46]. Посебан изазов у овом кораку представља уклањање полимерног везива које у катодном материјалу чврсто везује активни

материјал за метални носач. Иако се традиционално уклања пиролизом на високим температурама, све већу примену налазе еколошки прихватљиви растварачи који омогућавају ефикасно одвајање без штетног утицаја на животну средину [47].

Целокупан предтретман од селекције и пражњења до дробљења и одвајања активних материјала представља критичан предуслов за безбедно и ефикасно издвајање критичних метала у каснијим фазама рециклаже.

1.2.2. Преглед главних метода рециклаже

По завршетку предтретмана, катодни материјал ЛЈБ се издваја у облику црног финог праха богатог критичним металима. Метали из катодног материјала се могу издвојити применом различитих метода рециклаже, од којих се најчешће користе пирометалуршке [48,49], биометалуршке [50,51], хидрометалуршке [52,53], солвометалуршке [54] и методе директне рециклаже [55,56], а основни кораци, као и крајњи производи за сваку методу приказани су на *слици 2*.



Слика 2. Кључни кораци и методе рециклаже метала из катодног материјала истрошених ЛЈБ.

Пирометалуршке методе, као најстарије и најчешће коришћене у индустрији, заснивају се на термичкој обради катодног материјала при високим температурама. Кључни кораци укључују сагоревање и редукцију, чиме се као крајњи производи добијају металне легуре. Главне предности овог приступа су висока ефикасност и једноставност примене на великим капацитетима, без потребе за комплексном хемијском припремом. Међутим, овај приступ захтева велику количину енергије, изазива значајне емисије штетних гасова и обично захтева додатно пречишћавање производа, што смањује његову еколошку прихватљивост [40,57].

Биометалуршке методе представљају једну од најјекономичнијих и еколошки најприхватљивијих метода. Основу процеса чине микробиолошке активности бактерија и гљива, које стварају органске и неорганске киселине потребне за издвајање метала. Ове методе

се издвајају ниским оперативним трошковима и минималним захтевима у погледу опреме, као и значајно смањеним утицајем на животну средину. Са друге стране, дуго трајање процеса и потреба за великом количином активних култура ограничавају њихову примену у индустрији [58,59].

Метода директне рециклаже подразумева обнову катодног материјала без разлагања његове структуре, што омогућава његову поновну употребу у производњи нових уређаја за складиштење енергије. Главне предности овог приступа су смањење производних трошкова и потрошње енергије, као и очување критичних сировина, што га чини економски и еколошки пожељном алтернативом. Ипак, практична примена ове методе тренутно је ограничена због високих трошкова опреме и неопходности прилагођавања процеса различитим типовима батерија. Додатне изазове представљају тешкоће у постизању жељеног састава и хомогености рециклираног материјала, што директно утиче на квалитет финалних производа [55,56].

Хидрометалуршке методе су најзаступљенији приступ у третману катодних материјала ЛЈБ и других врста електронског и индустријског отпада. Метода обухвата лужење, екстракцију, селективно издвајање и пречишћавање метала, при чему се најчешће користе јаке минералне киселине и базе, као и органски растварачи [22]. Главна предност хидрометалуршких процеса у односу на пирометалургију огледа се у нижој потрошњи енергије, већој селективности и могућности издвајања појединачних метала из сложених реалних узорака. Ипак, упркос бројним предностима класичне хидрометалуршке методе прате и озбиљна ограничења. Употреба велике количине агресивних и токсичних хемикалија доводи до стварања опасних отпадних вода које захтевају скупу и компликовану прераду пре испуштања у животну средину [22,60]. Поред тога, велика потрошња воде представља значајан терет за природне ресурсе и додатно умањује укупну еколошку прихватљивост процеса [60]. Сложеност процеса, бројност реагенса, њихова токсичност и потешкоће у управљању отпадом често ограничавају широку примену класичних хидрометалуршких метода, нарочито у контексту одрживог развоја и циркуларне економије.

Управо са циљем да се превазиђу наведена ограничења класичне хидрометалургије, у последњој деценији развијају се солвометалуршке методе као алтернатива са значајним еколошким и технолошким предностима. Највећа предност солвометалургије је минимална потрошња воде, што је посебно значајно у регионима са ограниченим воденим ресурсима, али и у контексту смањења негативног еколошког утицаја елиминацијом настанка отпадних вода. Осим тога, солвометалуршки процеси захтевају мању потрошњу енергије, јер се већина поступака може изводити на собној или умерено повишеној температури, за разлику од пирометалургије, али и хидрометалургије где су често неопходне високе температуре [54]. Ова уштеда енергије доводи до нижих оперативних трошкова и смањене емисије угљен-диоксида.

Савремени хидрометалуршки и солвометалуршки поступци, стога, све више теже да обједине еколошку одрживост, економичност и процесну флексибилност, чиме представљају напредан приступ издвајању метала који одговара на најважније изазове модерне металургије посебно у контексту електронског отпада. Смањењем потрошње воде и енергетских захтева, повећањем селективности, интеграцијом више процесних корака и применом разноврсних техника прилагођених различитим типовима отпада, ови поступци пружају свеобухватно и одрживо решење за опоравак критичних метала.

Да би се додатно унапредила одрживост и ефикасност ових поступака, формулисано је дванаест принципа кружне хидрометалургије које су предложили Бинеман и сарадници [61]. Ови принципи, усклађени са концептом зелене хемије, постављају оквир за развој савремених и еколошки прихватљивих процеса. Кључне смернице обухватају поновну употребу реагенса, спречавање настанка или смањење количине отпада, повећање ефикасности у погледу масе, енергије, простора и времена, интеграцију и затварање процесних токова, као и безбедно одлагање потенцијално штетних продуката. Додатно се такође истичу принципи

попут електрификације процеса где год је то могуће, примене блажих и мање токсичних хемикалија, смањења хемијске разноликости, увођења анализе у реалном времену и дигиталне контроле процеса, као и повезивања кружне хидрометалургије са концептом рударства без отпада [61].

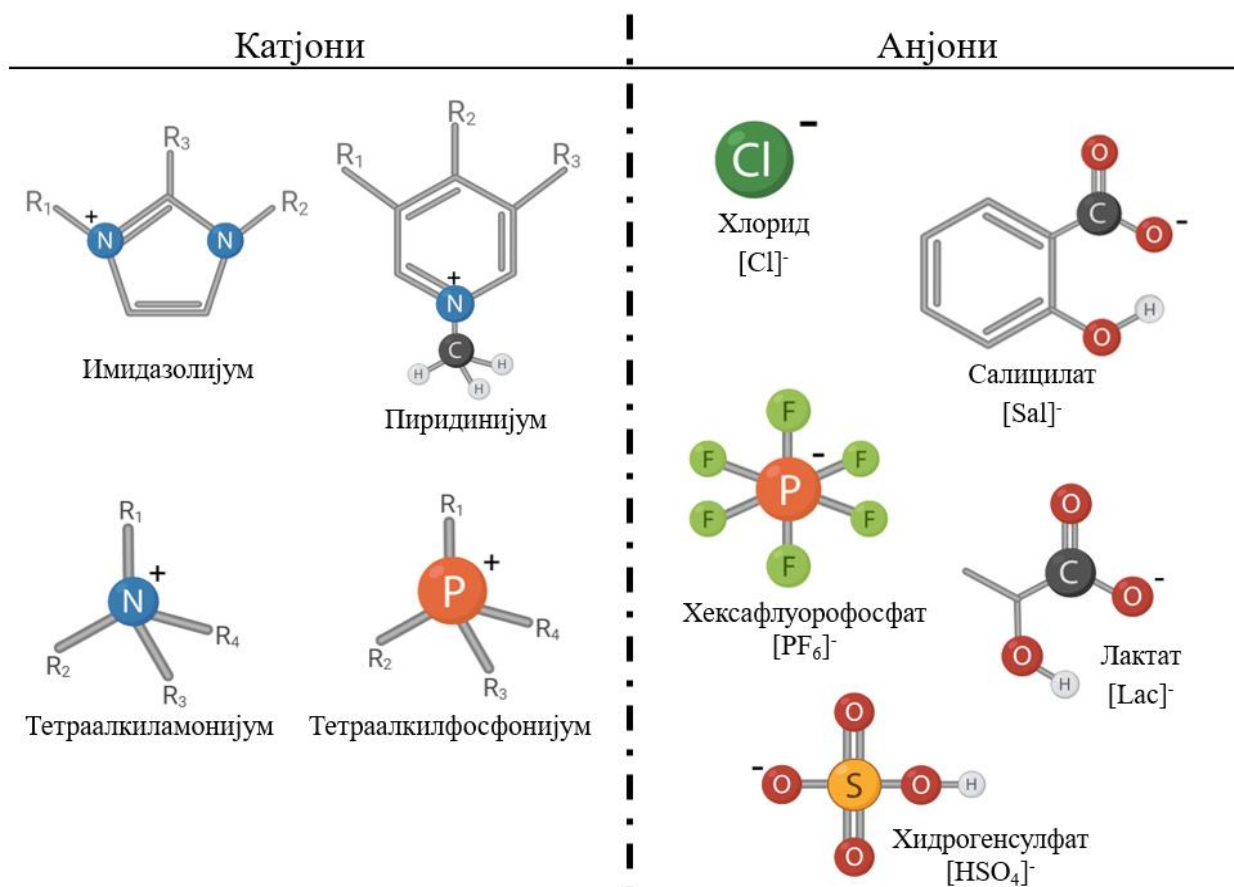
Разумевање савремених принципа и њихова примена у хидрометалургији указују на потребу за новим типовима растварача који би премостили ограничења класичних метода и унапредили ефикасност, селективност и одрживост поступака. Јонске течности се при томе издвајају као једна од најперспективнијих група растварача, јер се могу користити како у кораку лужења, тако и у екстракцији и раздвајању метала. Захваљујући својим јединственим својствима и могућности прилагођавања, ЈТ отварају пут развоју напредних, селективних и еколошки прихватљивих технологија за издвајање метала из комплексних реалних узорака.

1.3. Улога јонских течности у савременој хидрометалургији

Један од кључних принципа кружне хидрометалургије односи се на замену традиционалних токсичних реагенса мање штетним и еколошки прихватљивим алтернативама у процесима издвајања метала. Примена ЈТ представља значајан корак ка смањењу негативног утицаја органских растварача, киселина и база које се иначе користе у поступцима лужења и екстракције метала из катодних материјала ЛЈБ. Њихове физичко-хемијске особине попут термичке и хемијске стабилности и ниске испарљивости не само да омогућавају ефикасно издвајање метала, већ и значајно умањују утицај целокупног процеса на животну средину. Све наведене карактеристике ЈТ у потпуности су у складу са принципима савремене кружне хидрометалургије.

1.3.1. Јонске течности – дефиниција, структура и својства

Јонске течности представљају соли које су у већини случајева течне на собној температури и састоје се од органског катјона и органског или неорганског анјона [62]. Катјони, као што су имидазолијум, пиридинијум, пиперидинијум, фосфонијум, амонијум и холинијум, садрже позитивно наелектрисане хетероатоме, док анјони могу бити неорганског (нпр. халогениди, сулфати) или органског (нпр. карбоксилати) порекла [62]. Примери структура најчешће коришћених катјона и анјона приказани су на *слици 3*.



Слика 3. Хемијске структуре катјона и ањона који чине ЈТ.

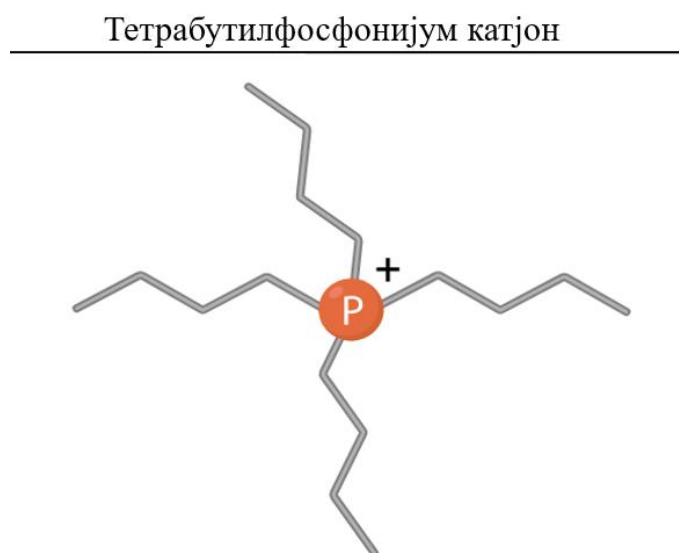
Захваљујући могућности комбиновања различитих катјона и ањона, физичко-хемијска својства ЈТ могу се прецизно подешавати, због чега се често називају „дизајнираним растварачима“ са процењених 10^{18} могућих комбинација [63,64]. У савременој литератури, ЈТ се све чешће истичу као „зелени растварачи“ због својих позитивних карактеристика: ниске испарљивости и температуре топљења, незапаљивости, хемијске и термичке стабилности, инертности и изузетне способности растварања разноврсних једињења [65]. Ове особине потичу од гломазности јона и стерних сметњи, услед чега не могу формирати уређену кристалну решетку.

Због свих наведених својстава, ЈТ су идеални кандидати за примену у бројним областима као што су сепарациони процеси [66–68], електрохемија [69,70], фармација [71], заштита животне средине, наука о материјалима, хемијска синтеза, катализа и друге [10,72,73].

Почеци развоја ЈТ датирају из 1914. године, када је Паул Валден синтетисао етиламонијум-нитрат и дефинисао га као органску со која остаје течна на температурама испод $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ [74]. Развој ЈТ обухвата три генерације, од којих свака одражава технолошке и еколошке захтеве свог времена. Прву генерацију чине имидазолијум и пиридинијум катјони у комбинацији са халогенидним ањонима, а њихова примена је била ограничена због утврђене токсичности и корозивности [75]. Друга генерација, настала почетком деведесетих година прошлог века, доноси већу стабилност захваљујући ањонима као што су тетрафлуоро-борат, хексафлуоро-фосфат и бис(трифлуорометилсулфонил)имид, али и даље нема задовољавајућу биоразградивост [76]. Као одговор на ове изазове, развијена је трећа генерација ЈТ, чији је фокус био на смањењу токсичности и побољшању биокompatibilности. Она обухвата ЈТ засноване на тетраалкилфосфонијум, холинијум и другим тетраалкиламонијум катјонима, у комбинацији са биоразградивим и мање токсичним ањонима попут ацетата, лактата и деривата аминокиселина [77]. Ова генерација има значајно нижи ризик по здравље и животну средину,

што је омогућило њихову примену у биомедицини, агрохемији, заштити животне средине и прехранбеној индустрији [77].

Управо из ове треће генерације, као посебно перспективне, издвојиле су се фосфонијумске ЈТ, нарочито оне са тетрабутилфосфонијум катјоном, чија је структура приказана на *слици 4*. Ове ЈТ истичу се изузетном термичком и хемијском стабилношћу, лакоом доступношћу прекурсора и нижом ценом синтезе [78,79]. Њихова јединствена структура омогућава прецизно подешавање хидрофобности, поларности и стабилности, што их чини изузетно погодним за примену у сепарационим процесима, органској синтези, електрохемији и заштити животне средине [80–83]. Поред тога, избором анјона могу се прилагодити специфичним захтевима процеса [84], укључујући екстракцију различитих поларних и неполарних једињења [85,86], док их висока јонска проводљивост чини погодним електролитима у ЛЈБ [78]. Захваљујући комбинацији хемијске прилагодљивости, стабилности и еколошке прихватљивости, фосфонијумске ЈТ представљају перспективну алтернативу традиционалним органским растварачима и јединствен алат у савременој хидрометалургији, нарочито за издвајање критичних метала из катодних материјала ЛЈБ [87].



Слика 4. Структура тетрабутилфосфонијум катјона.

1.3.2. Примена јонских течности у лужењу метала из катодног материјала ЛЈБ

Лужење катодних материјала ЛЈБ представља кључни корак у хидрометалуршкој обради, без којег није могуће обезбедити ефикасно издвајање, селекцију и пречишћавање критичних метала. Овај поступак омогућава трансформацију метала из чврсте фазе у растворне облике, што је предуслов за њихово даље раздвајање и финално изоловање. Квалитет и ефикасност процеса лужења у великој мери одређују укупну успешност рециклаже метала из батеријског отпада, као и економску и еколошку оправданост целог хидрометалуршког процеса. Избор оптималне методе лужења, стога, представља централни изазов у развоју одрживих технологија за рециклажу ЛЈБ.

С обзиром на то да је основни циљ лужења издвајање и растварање једног или више метала из катодног материјала у лужном раствору, успешност овог процеса се најчешће процењује на основу **ефикасности лужења (ЕЛ)**. Овај параметар представља однос броја молова метала присутних у лужном раствору и укупног броја молова метала у полазном катодном материјалу:

$$\text{Ефикасност лужења, ЕЛ (\%)} = \frac{n_{\text{метал у лужном раствору}}}{n_{\text{метал у катодном материјалу}}} \times 100\% \quad (1)$$

Ефикасност лужења условљена је бројним факторима, међу којима су избор и концентрација реагенса, температура, време реакције, брзина мешања и однос чврсте и течне фазе (S/L однос). Посебно важну улогу има рН вредност раствора, која директно утиче на растворљивост метала и стабилност њихових јонских облика. На пример, за успешно лужење сложених оксида попут литијум-никл-манган-кобалт-оксида из NMC катодног материјала, неопходна је кисела средина (рН <6,6) и присуство оксидо-редукционог средства како би се метали у потпуности трансформисали у растворне облике [88]. Концентрација лужног реагенса, температура и време реакције морају бити пажљиво одабрани јер више вредности ових параметара убрзавају процес, али истовремено повећавају потрошњу реагенса, количину отпада и ризик од споредних реакција [88,89]. Однос чврсте и течне фазе такође је од великог значаја јер прекомерна количина чврстог материјала може довести до засићења раствора металним јонима и смањити ефикасност лужења, док низак S/L однос резултира већим оперативним трошковима и повећаним настанком отпада [90–92].

У индустријској пракси, лужење катодних материјала најчешће се спроводи применом неорганских киселина као што су хлороводонична киселина (HCl) [93–95], азотна киселина (HNO₃) [96,97] или сумпорна киселина (H₂SO₄) [98], често у комбинацији са оксидо-редукционим агенсима попут водоник-пероксида (H₂O₂) који унапређују растварање метала из сложених оксидних структура катодне. Ипак, оваква класична решења прате бројна ограничења, као што су велика потрошња хемикалија, генерисање великих количина опасних отпадних вода, а самим тим и негативан утицај на животну средину. Због тога су савремена истраживања усмерена на развој алтернативних, еколошки прихватљивијих лужних система који такође омогућавају ефикасно растварање метала под блажим условима и уз минималну употребу токсичних реагенса.

Као еколошки прихватљивије алтернативе лужењу са неорганским киселинама, испитиване су и слабе органске киселине, попут лимунске и јабучне [99,100]. Оне показују одређене предности у погледу смањене токсичности и утицаја на животну средину, али њихова примена често захтева више температуре и дуже време реакције како би се постигла упоредива ефикасност лужења. Применом органских киселина као алтернативних лужних реагенса нису решени у потпуности изазови повезани са ефикасношћу и одрживошћу процеса, што је додатно подстакло развој нових приступа у овој области. У протеклој деценији ЈТ се све више истичу као иновативна лужна средства за издвајање метала из различитих врста електронског отпада. За разлику од класичних реагенса, ЈТ омогућавају лужење под блажим условима, уз смањену употребу киселина и нижу потрошњу енергије [101,102]. Практична вредност ЈТ огледа се и у њиховој способности да се лако уклопе у интегрисане процесе екстракције и селективног издвајања метала након лужења, као и у могућности циркуларне употребе у више процесних циклуса. Оваква својства их издвајају као један од потенцијалних кључних елемената у развоју одрживих технологија за рециклажу катодних материјала ЛЈБ.

Иако је број студија о лужењу метала у присуству ЈТ и даље релативно ограничен, досадашња истраживања су углавном била усмерена на издвајање бакра, олова, кобалта, злата и сребра из различитих врста електронског отпада [103–107]. Показано је да се имидазолијумске ЈТ могу користити за ефикасно лужење бакра, кобалта, злата и сребра из штампаних плоча при чему су киселе ЈТ, као што су 1-бутил-3-метилимидазолијум-хидрогенсулфат ([bmim][HSO₄]) и 1-хексил-3-метилимидазолијум-хидрогенсулфат ([hmim][HSO₄]), биле ефикасне у лужењу бакра и кобалта, док су базне ЈТ, попут 1-бутил-3-метилимидазолијум-хлорида ([bmim]Cl) и бромиди ([bmim]Br) показале високу ефикасност у лужењу злата и сребра. Упркос овим обећавајућим резултатима, област лужења литијума и других критичних метала из катодних материјала ЛЈБ остаје знатно мање истражена, што указује на потребу за даљим развојем ових метода. Посебно је значајна једна студија [108] у

којој је примењена ЈТ заснована на имидазолијум-гликолу (1-(2,3-дихидроксипропил)-3-метилимидазолијум-хлорид) за лужење кобалта и литијума из LCO катодног материјала ЛЈБ, при чему је остварено готово потпуно лужење литијума (100,0%) и кобалта (99,6%). Важно је истаћи да је ова ЈТ задржала ефикасност лужења изнад 80% за оба метала и након пет узастопних циклуса поновног коришћења, што додатно потврђује њен потенцијал за примену у процесима лужења.

Један од кључних изазова за индустријску примену ЈТ у лужењу катодних материјала јесте одржавање високе ефикасности процеса при већим односима чврсте и течне фазе. Док се класични процеси лужења неорганским киселинама обично изводе при S/L односима од 100 до 200 g L⁻¹ [90–92], у системима са ЈТ већ и релативно мале концентрације ЈТ присутне у раствору доводе до значајног повећања вискозности раствора, што знатно отежава мешање и ограничава ефикасан пренос масе. На пример, у поступку лужења са имидазолијум-гликолом [108], повећање S/L односа на свега 30 g L⁻¹ довело је до наглог пораста вискозности раствора, што је резултирало значајним падом ефикасности. Слична ограничења су уочена и у процесима лужења бакра, олова и других метала из штампаних плоча где су оптималне вредности ефикасности постигнуте само при S/L односима од 40 до 50 g L⁻¹ [103–107]. Управо зато, најновија истраживања усмерена су на развој ЈТ са нижом вискозношћу и већом растворљивошћу ради смањења укупне вискозности лужног раствора и лакшег преноса масе, чиме се отварају могућности за економски и технолошки одрживију примену ЈТ у пракси.

По завршетку лужења, метали су у раствореној јонској форми присутни у лужном раствору и могу се раздвојити и издвојити различитим поступцима, као што су течна-течна екстракција, преципитација, електродепозиција или јонска измена. Одабир одговарајуће технике омогућава добијање компонената високе чистоће и њихову даљу примену или рециклажу [109]. С обзиром на све већи значај развоја селективних и еколошки прихватљивих поступака издвајања метала, посебна пажња је усмерена на примену ЈТ у процесима течна-течна екстракције.

1.3.3. Примена јонских течности у екстракцији метала из катодног материјала ЛЈБ

Ефикасна екстракција метала представља један од најзначајнијих корака у савременом хидрометалуршком приступу рециклажи катодних материјала ЛЈБ, јер омогућава селективно издвајање циљаних металних јона из сложених раствора добијених након лужења, чиме се обезбеђује висока чистоћа продуката и оптимална искоришћеност ресурса. Савремени концепт екстракције подразумева да се, поред техничке ефикасности и селективности према металима, посебна пажња посвети и факторима као што су цена, токсичност, биоразградивост и безбедност при руковању, због чега се избор растварача намеће као стратешко питање у развоју одрживих технологија [72,110–113].

Управо у том контексту, развој растварача код којих је омогућено фино подешавање својстава, попут ЈТ, има посебан значај. Избор типа ЈТ има пресудну улогу у обликовању механизма екстракције, селективности и еколошке прихватљивости целог поступка. Кључни параметри који утичу на понашање ЈТ у екстракционим системима укључују природу и структуру катјона и анјона, што директно одређује њихову хидрофобност и мешљивост са водом. Хидрофобне ЈТ, нарочито оне засноване на имидазолијумским, пиридинијумским, амонијумским и фосфонијумским катјонима са дугим алкил ланцима у комбинацији са анјонима попут хексафлуоро-фосфата [PF₆]⁻ или бис(трифлуорометилсулфонил)имида [NTf₂]⁻, традиционално су коришћене за течна-течна екстракцију метала из водених раствора. Иако су хидрофобне ЈТ омогућиле високу селективност у екстракционим процесима, њихова шири индустријска примена је често ограничена услед повишене вискозности, потенцијалне токсичности и недовољне биоразградивости. Додатно, чак и „хидрофобне” ЈТ могу

апсорбовати значајне количине воде, што понекад доводи до поремећаја фазног раздвајања и смањења стабилности система [114–118].

С друге стране, хидрофилне у води растворне ЈТ, захваљујући мањој вискозности и бољој биоразградивости, се у комбинацији са еколошки прихватљивим компонентама такође растворним у води све више се користе за формирање екстракционих бифазних водених система, отварајући простор за енергетски и еколошки напредније процесе издвајања метала [119–122]. Бифазни водени системи, као алтернатива класичним течно–течним екстракционим системима који се састоје из органске и водене фазе, заснивају се на чињеници да се обе фазе састоје од воде и различитих једињења растворних у води (најчешће полимера, соли или њихових комбинација), који при одређеним концентрацијама доводе до формирања две немешљиве водене фазе, једне богате једном, а друге другом компонентом [123,124]. Овај приступ омогућава превазилажење ограничења класичних течно-течних система, смањује употребу токсичних органских растварача и омогућава већу еколошку прихватљивост процеса.

С обзиром на то да БВС представљају специфични тип течно–течне екстракције, њихова ефикасност и селективност одређују се кључним екстракционим параметрима:

1. Коефицијент расподеле (К) (однос концентрација циљаног једињења у две фазе, који указује на степен његовог преласка из једне фазе у другу, након успостављања равнотеже):

$$K = \frac{C_1}{C_2} \quad (2)$$

C_1 је концентрација посматране компоненте у једној фази, а C_2 концентрација исте у другој фази.

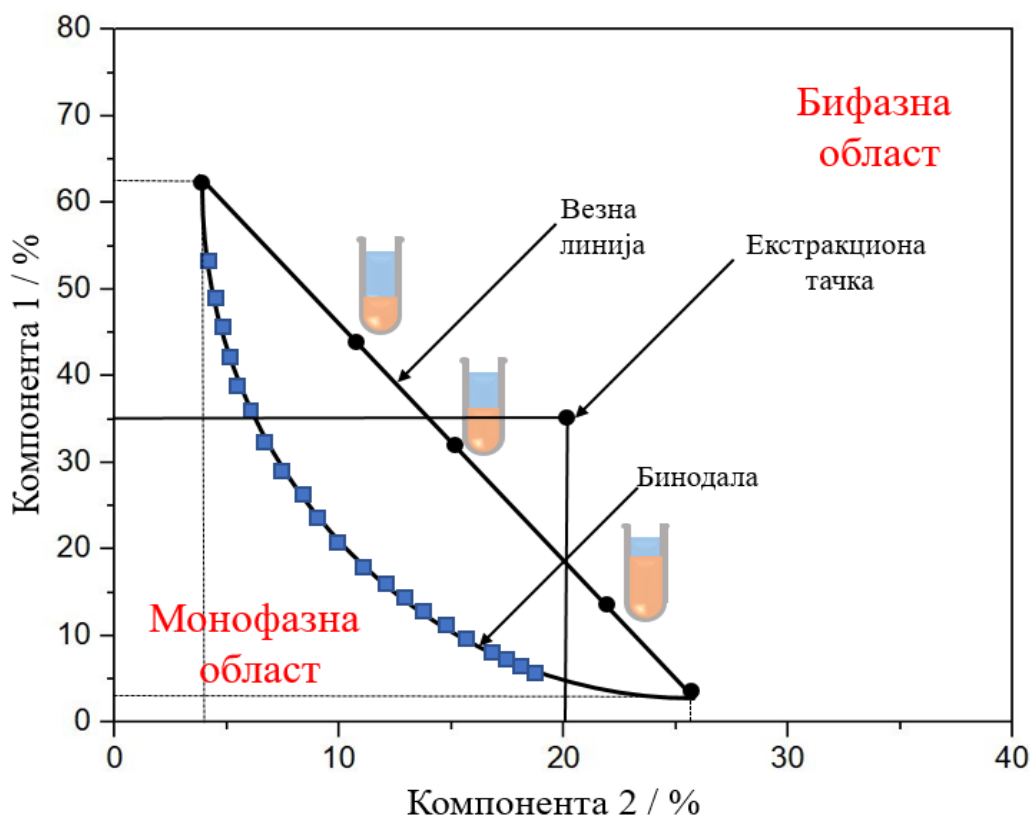
2. Ефикасност екстракције (ЕЕ) (број молова екстрахованих из полазног раствора у односу на број молова који се налазе у полазном раствору):

$$\text{Ефикасност екстракције, ЕЕ (\%)} = \frac{n_{\text{у екстракционом раствору}}}{n_{\text{у полазном раствору}}} \quad (3)$$

За сваки БВС могуће је конструисати специфични фазни дијаграм течно-течне равнотеже, који служи као основни алат за одређивање неопходних количина компоненти потребних за формирање две фазе под задатим условима, као што су радна температура и концентрација компонената. Ови дијаграми се најчешће приказују у ортогоналној пројекцији, при чему се вода изоставља из приказа ради једноставности и лакшег визуелног поређења [124].

На *слици 5* приказан је пример фазног дијаграма за БВС који се састоји од две компоненте растворне у води. Кључни елементи овог дијаграма укључују:

- **Бинодалну криву**, која представља границу између монофазне области (испод криве) и бифазне области (изнад криве).
- **Везну линију**, која повезује две тачке на бинодалној кривој, а чије координате одговарају процентуалном саставу компонената у горњој и доњој фази.



Слика 5. Пример фазног дијаграма.

Из фазних дијаграма могу се добити кључне информације, као што су концентрације или масени удели компонената неопходни за формирање две фазе, састав сваке од фаза, као и однос њихових запремина. Дуж везне линије састав горње и доње фазе остаје исти, али се укупни састав смеће и однос запремина могу мењати. Анализом бинодалних кривих могуће је проценити способност једне компоненте да индукује формирање две фазе у присуству друге компоненте. Што је афинитет одређене компоненте према молекулима воде већи, бинодална крива ће бити ближа координатним осама, што указује на ширење бифазне области. Ова анализа пружа важне податке о интеракцијама између компонената и воде, што је од суштинског значаја за оптимизацију БВС-а.

Експериментално одређене тачке бинодале односно концентрације при којима долази до замућења раствора се фитују помоћу Мерчукове тропараметарске једначине:

$$Y = A \exp [(BX^{0.5}) - (CX^3)] \quad (4)$$

Y је масени удео компоненте 1, X масени удео компоненте 2 и A, B и C су параметри једначине [125].

Везне линије се одређују решавањем система од четири једначине са четири непознате чиме се добија процентуални састав раствора горње и доње фазе:

$$Y_{K1} = A \exp [(BX_{K1}^{0.5}) - (CX_{K1}^3)] \quad (5)$$

$$Y_{K2} = A \exp [(BX_{K2}^{0.5}) - (CX_{K2}^3)] \quad (6)$$

$$Y_{K1} = \left(\frac{Y_M}{\alpha}\right) - \left(\frac{(1-\alpha)}{\alpha}\right) Y_{K2} \quad (7)$$

$$X_{K1} = \left(\frac{X_M}{\alpha}\right) - \left(\frac{(1-\alpha)}{\alpha}\right) X_{K2} \quad (8)$$

$$\alpha = \frac{m_{K2}}{m_M} \quad (9)$$

Y је масени удео компоненте 1, X масени удео компоненте 2. A, B и C су параметри Мерчукове једначине, индекс K₁ се односи на фазу богату компонентом 1, K₂ на фазу богату компонентом 2, M на смешу и α однос маса горње фазе (фазе богате компонентом 1) и смеше [125].

Након што се израчунају састави горње и доње фазе, дужина везне линије (ДВЛ) која представља корисни параметар за увид у релативну расподелу компонената између две водене фазе у равнотежи се рачуна према једначини [125]:

$$\text{ДВЛ} = \sqrt{(X_{K1} - X_{K2})^2 + (Y_{K1} - Y_{K2})^2} \quad (10)$$

Избор екстракционе тачке унутар бифазне области такође представља важан корак у дизајну екстракционог система након карактеризације фазних дијаграма. Она представља оптималан састав компонената неопходних за формирање две стабилно раздвојене фазе и мора бити изабрана тако да систем пружа максималну селективност и ефикасност екстракције циљаних једињења. У практичном смислу, у екстракцији метала, ово подразумева да се концентрације компонената прилагоде тако да се осигура:

- Довољна запремина обе фазе како би се омогућила ефикасна екстракција метала у горњу или доњу фазу у зависности од њихове растворљивости и афинитета према тој фази.
- Стабилност система, тј. компоненте морају остати у равнотежи како би се спречило емулзификовање или нежељено мешање фаза током процеса екстракције.
- Јасно разграничење фаза које је условљено разликом у густини, поларности и хемијским својствима између две фазе.

Након избора и дефинисања екстракционе тачке, следи детаљна оптимизација услова екстракције која је такође кључни корак за постизање високе ефикасности и селективности. Прецизним подешавањем параметара као што су време контакта, температура, рН вредност и однос запремина фаза, могуће је значајно унапредити перформансе процеса, уз истовремено смањење утрошка реагенса и енергије [126,127]. Време контакта утиче на ефикасност екстракције метала и прекидање контакт може довести до непотпуне екстракције, док предуго излагање може резултирати непожељним споредним реакцијама или деградацијом активних компоненти. Пораст температуре, с друге стране, убрзава дифузију и смањује вискозност ЈТ, али прекорачење оптималног температурног прага може довести до нарушавања фазне стабилности и деградације екстракционих агенаса [127,128]. рН вредност је од суштинске важности јер контролише облик присутних металних врста, као и степен протонације екстракционих агенаса, у овом случају анјона ЈТ, чиме директно утиче на ефикасност система [129]. Однос запремина фаза такође игра значајну улогу у расподели метала између фаза, као и у утрощку ЈТ. Непропорционално велика количина ЈТ може непотребно повећати трошкове, док недовољна количина смањује ефикасност [130]. Управо детаљна оптимизација услова омогућава примену не само у лабораторијским, већ и у индустријским процесима, при чему је могуће прецизно прилагодити систем конкретном реалном узорку.

Класични БВС-и су првобитно засновани на комбинацијама два полимера, полимера и соли или две различите соли, а висока ефикасност и селективност ових система потврђена је

већ у раним студијама екстракције метала [131–133]. Ипак, практичну примену ових система често ограничавају висока вискозност, отежана регенерација компонената након екстракције и потреба за додатком специфичних екстрактаната. Значајан напредак у овој области представља увођење хидрофилних ЈТ као компонената за формирање БВС-а. Овај приступ први је представљен 2003. године, када су Роџерс и сарадници показали да се стабилан БВС може формирати између хидрофилне ЈТ и неорганске соли [134]. Развој БВС-а заснованих на хидрофилним ЈТ омогућио је прецизно подешавање кључних параметара попут рН вредности, вискозности, поларности и јонске јачине, што је значајно унапредило селективност и ефикасност екстракције [134–136]. Главна предност система заснованих на ЈТ је што су обе фазе водене, стабилне и неиспарљиве, формиране од пажљиво одабраних нетоксичних или слабо токсичних супстанци, чиме се ови системи уклапају у концепт кружне хидрометалургије. Додатно, елиминише се проблем вискозности карактеристичан за хидрофобне ЈТ и полимере, па ови системи имају већи потенцијал за индустријску примену на различитим реалним узорцима [119,137,138].

Бројна истраживања након тог иницијалног открића фокусирали су се на развој БВС-а заснованих на ЈТ у комбинацији са разним солима, аминокиселинама и полимерима, што је омогућило фино прилагођавање особина система специфичним захтевима примене. Такви системи су се показали изузетно ефикасним за селективно издвајање метала из катодних материјала ЛЈБ. БВС који садржи тетрабутиламонијум-хидрогенсулфат ($[(\text{TBN})][\text{HSO}_4]$), натријум-сулфат, воду и фенилаланин омогућио је селективно издвајање кобалта и никла у базу богату ЈТ са ефикасношћу већом од 98%, док је манган екстрахован у фази богатој соли [139]. Иста ЈТ је примењена у комбинацији са метансулфонском киселином и натријум-хлоридом, где је постигнута селективна екстракција кобалта у фазу богату ЈТ и никла у фазу богату соли [139]. У систему који се састоји од аминокиселине серина, полимера и воде, остварена је екстракција кобалта и никла већа од 80% у аминокиселинској фази, након чега је додатком тетрабутиламонијум-тиоцијаната ($[(\text{TBN})][\text{SCN}]$) формирана нова фаза богата ЈТ, омогућивши селективно издвајање кобалта у односу на никл са ефикасношћу од 97% [140].

Поред система који се састоје од ЈТ и соли или полимера, посебно је значајан развој киселих БВС-а који представљају перспективан приступ с обзиром на то да рН вредност има пресудан утицај на растворљивост и комплексно понашање металних јона. Једна од кључних предности овог система је што се раствор настао након лужења катодних материјала, који је кисео, може директно користити за формирање БВС-а без додатне неутрализације или припреме. Истраживања показују да је комбинацијом трибутилтетрадецилфосфонијум-хлорида и хлороводоничне киселине формиран стабилан БВС у којем је кобалт селективно екстрахован у фазу богату ЈТ, са вредностима фактора раздвајања у односу на никл и до 400 [141]. Додатком натријум-хлорида у систем постигнута је ефикасност екстракције кобалта изнад 85%, уз очувану селективност у односу на никл [142]. Још једна студија [143] показала је да је комбинација HCl и трибутилтетрадецилфосфонијум-хлорида најефикаснија у издвајању кобалта и бакра, док системи засновани на другим киселинама попут сумпорне или азотне киселине нису били подједнако ефикасни. Са истом ЈТ и NaCl као компонентом БВС-а, постигнути су фактори раздвајања кобалта и никла до 500 при концентрацији соли од 11%, а са повећањем садржаја соли на 13% чак и до 2500 [137]. Осим селективности, кисели БВС-и имају и термоморфна својства, односно повећање температуре доводи до смањења садржаја воде у фази богатој ЈТ, чиме се побољшава ефикасност екстракције метала и смањује запремина фазе богате ЈТ, што је погодно за индустријску примену. Ипак, овај приступ има и одређена ограничења. Употреба јаких киселина, нарочито HCl , носи ризике од корозије и потребу за неутрализацијом након екстракције, што може повећати индустријске трошкове и негативан утицај на животну средину [138].

Истраживања примене БВС-а нису ограничена само на LCO и NMC катодне материјале батерија. БВС које чине иста ЈТ трибутилтетрадецилфосфонијум-хлорид и натријум-хлорид

показао се јако ефикасним у екстракцији метала и из других врста катодних материјала. На пример, за селективно одвајање литијума и гвожђа из LFP катодног материјала, омогућена је екстракција гвожђа са ефикасношћу од 90% у фазу богату ЈТ, уз минималну коекстракцију литијума (<1%), док је ЈТ успешно регенерисана и поново коришћена током најмање четири циклуса без губитка ефикасности [144]. Такође, применом БВС-а са истом ЈТ и различитим солима, постигнута је ефикасна екстракција никла, кобалта и других критичних метала из катодног материјала никл-метал-хидридних (NiMH) батерија, које такође представљају значајан секундарни извор ових елемената [145–148]. Ови примери сведоче о изузетној флексибилности БВС-а заснованих на ЈТ, који се могу прилагодити различитим типовима катодних материјала, као и различитим врстама електронског отпада, чиме отварају могућност интеграције у широк спектар рециклажних технологија.

Разумевање механизма екстракције метала представља кључни аспект у дизајнирању ефикасних и селективних процеса из сложених система. Управо захваљујући детаљној анализи механизма могуће је предвидети понашање метала у различитим условима и рационално одабрати одговарајућу ЈТ, пратеће реагенси и оптималне екстракционе услове. Најзначајнији утицај на механизам екстракције има избор анјона у структури ЈТ, јер анјон одређује способност формирања стабилних комплекса са металним јонима и тако управља њиховом расподелом између фаза. Најчешће је то механизам размене анјона, при чему анјон из ЈТ замењује анјон металног комплекса у воденој фази, што омогућава екстракцију метала у фазу богату ЈТ, а механизам размене анјона потврђен је бројним спектроскопским и теоријским истраживањима [114,141,142,149–152]. Анјони попут фосфината [153,154], сулфонимида [155,156] и других функционализованих анјона који потичу од органских и неорганских киселина, захваљујући својој структури, електронској густини, високом афинитету према циљаним металним јонима и настанку стабилних комплекса, главни су разлог добијених високих вредности ефикасности екстракције. Фина подешавања у дизајну ЈТ омогућавају развој прилагодљивих, али и веома селективних, ефикасних и еколошки прихватљивих хидрометалуршких процеса.

Финално изоловање метала из фаза у којима су екстраховани постиже се применом различитих техника након чега је могућа и потенцијална регенерација ЈТ [157,158]. Најчешће се за изоловање користи поступак таложења због једноставности и ниске цене. Метали се из раствора издвајају додатком киселина, база или соли на тачно дефинисаној рН вредности. Овај поступак омогућава селективно добијање метала у облику чврстих нерастворних соли погодних за даљу обраду, али стварање секундарног отпада и потреба за додатним корацима пречишћавања могу бити ограничења у примени. Кобалт се издваја коришћењем 0,5 до 1 mol L⁻¹ оксалне киселине (рН између 3 и 4) као кобалт-оксалат монохидрат [159], као и сумпорне или хлороводоничне киселине у облику кобалт-сулфата хептахидрата или кобалт-хлорида хексахидрата [153,154]. Литијум се може исталожити у облику нерастворног литијум-карбоната у присуству карбонатних соли, док се у киселим условима користе раствори HCl или H₂SO₄ концентрација од 0,5 до 1,0 mol L⁻¹ [155,156,160,161]. Никл се таложи у базним условима као хидроксид или карбонат [153], као и употребом специфичног таложног реагенса N,N-диметилглиоксима [162]. Манган се може селективно издвојити у киселим или базним условима у облику манган-диоксида коришћењем калијум-перманганата или водоник-пероксида [150,159], или у базним условима у облику манган-карбоната у присуству карбонатних јона [163]. Електродепозиција се све чешће примењује у хидрометалургији и рециклажи метала јер омогућава селективно и ефикасно издвајање појединачних метала уз минималну потрошњу реагенса и енергије [157,164,165]. Подешавањем кључних параметара попут састава електролита, потенцијала и струје, омогућено је селективно издвајање циљаних метала високе чистоће.

Један од пресудних предуслова за индустријску примену ЈТ у хидрометалуршким процесима екстракције јесте способност ефикасне регенерације и поновне употребе, као и

дугорочна стабилност у реалним процесним условима. С обзиром на то да су ЈТ осетно скупље од класичних растварача, њихова економска оправданост директно зависи од могућности да се и након вишеструких циклуса екстракције и издвајања метала очувају висока селективност и ефикасност, уз минималне губитке. Према технолошко-економским проценама, процес ће бити одржив само ако је ефикасност регенерације ЈТ већа од 96% по циклусу, а функционалност очувана у најмање 10 до 50 узастопних коришћења [62]. Бројне студије су потврдиле да поједине ЈТ могу бити успешно регенерисане током више узастопних циклуса екстракције и издвајања метала, без осетних губитака у селективности и ефикасности. На пример, ЈТ трихексилтетрадецилфосфонијум-бромид је током десет узастопних циклуса екстракције и издвајања метала задржала почетне перформансе [150], док је ефикасност екстракције гвожђа била преко 90% након вишеструке употребе хидрофилне ЈТ трибутилтетрадецилфосфонијум-хлорида [144]. Иако постоје охрабрујући примери регенерације и поновне употребе, недовољно је података о деградационим механизмима, акумулацији нуспроизвода и променама физичко-хемијских својстава током дужег рада са ЈТ у реалним условима. Дакле, даљи развој економски и еколошки одрживих процеса захтева фокус на синтези ЈТ са нижом вискозношћу, већом стабилношћу и бољом интеграцијом у процесне шеме које минимизују губитке и омогућавају ефикасну регенерацију и пречишћавање ЈТ.

Ипак, упркос охрабрујућим резултатима и бројним предностима у односу на конвенционалне органске раствараче и неорганске киселине попут веће селективности, мањег ризика од испаравања и могућности финих структурних прилагођавања индустријска примена и даље је ограничена бројним технолошким и економским изазовима. Највећа ограничења произилазе из високе вискозности већине ЈТ, што смањује ефикасност мешања и преноса масе, повећава потрошњу реагенса, чиме се директно утиче на економичност процеса и његову скалабилност. Поред тога, иако су поједине ЈТ показале могућност успешне регенерације током више циклуса, подаци о њиховој дугорочној стабилности и даље су ограничени. Висока цена ЈТ и недовољно развијени поступци синтезе и пречишћавања додатно ограничавају индустријску примену, посебно у поређењу са стандардним хидрометалуршким приступима који користе јефтине и доступне реагенси.

Са друге стране, потенцијал ЈТ да унапреде ефикасност, селективност и еколошку прихватљивост процеса издвајања метала из катодних материјала, као и њихова потенцијална способност циркуларне употребе, чине их изузетно атрактивним за развој будућих технологија. Кључни правци будућих истраживања усмерени су на развој ЈТ са нижом вискозношћу и већом биоразградивошћу, као и на интеграцију са напредним системима попут БВС-а, што би омогућило већу ефикасност, лакшу регенерацију, као и економску и еколошку одрживост хидрометалуршких процеса.

1.4. Циљ рада

Основни циљ ове докторске дисертације је развој, оптимизација и интеграција савременог процеса заснованог на тетрабутилфосфонијум ЈТ за лужење, екстракцију и селективно издвајање критичних метала (литијум, кобалт, никл и манган) из катодних материјала ЛЈБ.

Први корак у реализацији овог циља обухватио је детаљно испитивање способности формирања БВС-а са једанаест синтетисаних ЈТ заснованих на тетрабутилфосфонијум катјону и различитим ањонима (лактат, гликолат, никотинат, диетилентриаминпентаацетат и др.) у комбинацији са соли амонијум-сулфатом. За сваки систем (ЈТ + амонијум-сулфат + вода) одређени су фазни дијаграми, а посебна пажња посвећена је утицају структуре компонената на способност формирања стабилног БВС-а.

У другој фази истраживања, анализирана је могућност екстракције метала и њихова расподела у формираним БВС-има из водених раствора са познатим концентрацијама у модел системима. На основу добијених резултата издвојени су најперспективнији системи засновани на ЈТ [ТВР][ДТРА], након чега је уследила оптимизација кључних параметара процеса као што су рН вредност, температура, промена масених удела компонената и односа запремина фаза. Поред тога, одређене су и константе стабилности комплекса између метала и ЈТ, са циљем бољег разумевања корелације између екстракционе ефикасности и стабилности формираних комплекса.

Трећа истраживачка фаза била је усмерена на примену одабраних ЈТ у процесима лужења и издвајања метала из реалних узорака катодних материјала ЛЈБ. Посебно је испитивана примена ЈТ као самосталних агенаса за лужење и њихова комбинација са сумпорном киселином у присуству водоник-пероксида. Анализирани су сви релевантни параметри: промена односа компонената у систему, време и температура процеса лужења, као и однос масе узорка и лужног раствора (однос чврсте и течне фазе, S/L однос). Тако добијени лужни раствори коришћени су за формирање БВС-а и екстракцију метала, чиме је постигнута интеграција поступка од лужења, преко екстракције до селективног издвајања метала у оквиру јединственог, континуираног процеса.

Комбинацијом резултата добијених у свим фазама од формирања и примене БВС-а за екстракцију метала у модел системима, као и одређивања стабилности комплекса, до интеграције процеса лужења и екстракције у реалним узорцима развијена је иновативна интегрисана метода за издвајање критичних метала из катодних материјала ЛЈБ. Овај приступ омогућава потпунију валоризацију катодних материјала и поставља смернице за будући развој еколошки прихватљивих и економски исплативих технологија рециклаже електронског отпада.

2. Експериментални део

2.1. Коришћене хемикалије

Детаљан списак хемикалија и реагенса који су коришћени у овом експерименталном раду, као и додатне информације о произвођачу и гарантованој чистоћи су наведени у **табели 1**. Све хемикалије су коришћене без додатног пречишћавања, у складу са спецификацијом произвођача. Водени раствори металних јона припремани су у концентрацијама од $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ за кобалт, никл и манган, односно $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ за литијум, употребом ултрачисте дејонизоване воде (Milli-Q, $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$).

Као реални узорци коришћени су катодни материјали истрошених ЛЈБ из паметних телефона и електричних алата. Узорци су, након сакупљања, до анализе чувани на собној температури на сувом и тамном месту.

Табела 1. Хемикалије коришћене у експерименталном раду.

<i>Назив</i>	<i>Произвођач</i>	<i>Чистоћа</i>
<i>Синтеза јонских течности</i>		
Тетрабутилфосфонијум-хидроксид	Sigma-Aldrich (САД)	40% водени раствор
Салицилна киселина	Sigma-Aldrich (САД)	$\geq 99\%$
Натријум-метансулфонат	Sigma-Aldrich (САД)	$\geq 98\%$
Гликолна киселина	Sigma-Aldrich (САД)	$\geq 99\%$
Пропионска киселина	Sigma-Aldrich (САД)	$\geq 98\%$
Млечна киселина	Fluka Chemie (Швајцарска)	$\geq 90\%$
Диетилентриаминпентасирћетна киселина (DTPA)	Fluka Chemie (Швајцарска)	$\geq 99\%$
Етилендиаминтетрасирћетна киселина (EDTA)	Fluka Chemie (Швајцарска)	$\geq 99\%$
Хлороводонична киселина	Fluka Chemie (Швајцарска)	37% водени раствор
Никотинска киселина	ThermoFisher (Немачка)	$\geq 99\%$
Сирћетна киселина	MSK Kikinda (Србија)	$\geq 99\%$
Ацетон	Sigma-Aldrich (САД)	$\geq 99.5\%$
<i>Одређивање фазних дијаграма</i>		
Амонијум-сулфат	Sigma-Aldrich (САД)	$\geq 99\%$
<i>Процеси лужења, екстракције и таложјења</i>		
Натријум-хлорид	Sigma-Aldrich (САД)	$\geq 99\%$
Амонијум-хидроксид	Sigma-Aldrich (САД)	$\geq 97\%$
Сумпорна киселина	Zorka Pharma (Србија)	95–97% водени раствор
Азотна киселина	LOBA Chemie (Индија)	69% водени раствор
Амонијум-карбонат	Sigma-Aldrich (САД)	$\geq 99\%$
Оксална киселина	Fisher Scientific	$\geq 98\%$
	(Уједињено краљевство)	
N,N-диметилглиоксим	Sigma-Aldrich (САД)	$\geq 99\%$
Водоник-пероксид	Alkaloid Skorje (Северна Македонија)	30% водени раствор
1000 mg L ⁻¹ Multi-element ICP Standard solution	Chem-Lab (Белгија)	
Кобалт-сулфат хептахидрат	Centrohem (Србија)	$\geq 99\%$
Литијум-сулфат монохидрат	Kemika Zagreb (Хрватска)	$\geq 98.5\%$

Манган-сулфат монохидрат	Riedel de Haen (Немачка)	$\geq 99 \%$
Никл-сулфат хексахидрат	AppliChem (Немачка)	$\geq 99 \%$

2.2. Синтеза и карактеризација јонских течности

Синтеза тетрабутилфосфонијум-пропионата ([TBP][Pro]), тетрабутилфосфонијум-никотината ([TBP][Nic]), и тетрабутилфосфонијум-диетилентриаминпентаацетата ([TBP]₃[DTPA]) спроведена је методом киселинско-базне титрације. У раствор одговарајуће органске киселине (пропионске, никотинске или диетилентриаминпентасирћетне) у ултрачистој води је додаван 40% водени раствор тетрабутилфосфонијум-хидроксида, уз континуално интензивно мешање на магнетној мешалици (Laboratory Magnetic Stirrer MAGD19, COLO Scientific GmbH, Словенија) и праћење pH вредности (Orion-Star A111 pH метар, Thermo Fisher Scientific, САД). Титрација је спроведена постепеним додатком базе кап по кап све до постизања специфичне pH вредности која представља завршну тачку неутрализације (титрације): pH = 9,76 за [TBP][Pro], 8,90 за [TBP][Nic] и 5,55 за [TBP]₃[DTPA]. Ове вредности одређене су експериментално као стабилан плато на pH-титрационој кривој, односно као тренутак када престаје пораст pH вредности након додатка базе. Уколико је у титрацији додат вишак хидроксида, он је накнадно неутралисан додатком неколико капи одговарајуће киселине. Након стабилизације pH вредности, реакциона смеша је коришћена за даље изоловање ЈТ. Вода, настала као други производ реакције, уклоњена је упаравањем на вакуум упаривачу у трајању од 4 сата (R-210 Rotavapor System, BÜCHI Labortechnik AG, Швајцарска). Молски однос катјона и анјона у [TBP]₃[DTPA] је 3:1, али ће ради једноставности у наставку дисертације ова ЈТ бити означена као [TBP][DTPA].

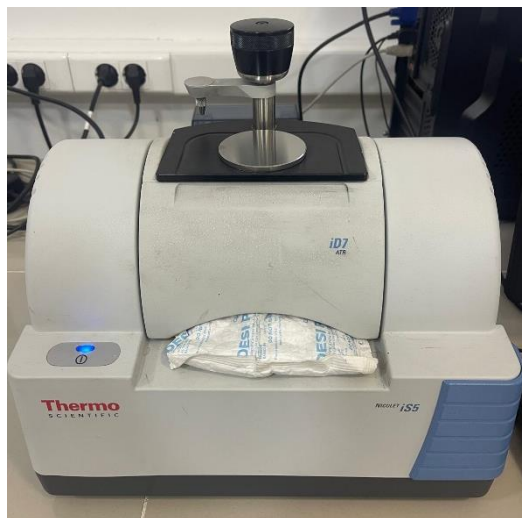
Тетрабутилфосфонијум-ацетат ([TBP][Ac]), тетрабутилфосфонијум-гликолат ([TBP][Gly]), тетрабутилфосфонијум-лактат ([TBP][Lac]), тетрабутилфосфонијум-хлорид ([TBP]Cl), тетрабутилфосфонијум-салицилат [TBP][Sal]), тетрабутилфосфонијум-хидрогенсулфат [TBP][HSO₄]), и тетрабутилфосфонијум-етилендиаминтетраацетат ([TBP]₂[EDTA]) синтетисани су реакцијом неутрализације тетрабутилфосфонијум-хидроксида са одговарајућим киселинама (сирћетна, гликолна, млечна, хлороводонична, салицилна, сумпорна, етилендиаминтетрасирћетна), према протоколима из литературе [166]. За [TBP][EDTA] молски однос катјона и анјона био је 2:1, али ради једноставности ова ЈТ ће даље бити представљена као [TBP][EDTA]. Смеша еквимоларних количина реагенса мешана је 24 сата на собној температури и на лабораторијској магнетној мешалици са грејањем (Laboratory Magnetic Stirrer MAGD19, COLO Scientific GmbH, Словенија), након чега је вода која настаје као други производ реакције неутрализације уклоњена упаравањем на вакуум упаривачу (4 сата, R-210 Rotavapor System, BÜCHI Labortechnik AG, Швајцарска).

Тетрабутилфосфонијум-метансулфонат ([TBP][MeSO₃]) добијен је реакцијом измене јона између синтетисаног [TBP]Cl и натријум-метансулфоната, уз мешање на магнетној мешалици (Laboratory Magnetic Stirrer MAGD19, COLO Scientific GmbH, Словенија) водених раствора реактаната 24 сата на собној температури. Додатком 20 mL ацетона изазвано је таложење натријум-хлорида, другог производа реакције, који је одвојен центрифугирањем (Hermle Z287-A High-Speed Benchtop Centrifuge, Hermle Labortechnik GmbH, Немачка). Ацетон је затим уклоњен упаравањем на вакуум упаривачу. Поступак додавања свеже количине ацетона, центрифугирања и упаравања понављан је до потпуног одвајања натријум-хлорида (одсуство талог).

Након уклањања воде и растварача, све синтетисане ЈТ додатно су сушене загревањем на 70°C под вакуумом у трајању од 36 сати, а затим чуване у ексикатору. Утврђено је да је

количина воде у финалним производима, мерена Карл Фишеровом титрационом методом (831 Karl Fischer coulometer, Metrohm, Швајцарска), мања од 250 ppm.

Хемијске структуре и чистоћа свих синтетисаних ЈТ потврђене су методом инфрацрвене спектроскопије Фуријеове трансформације (енгл. Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR). Fourier-transform infrared spectrometer, ATR mode, NICOLET iS5, Thermo Fisher Scientific, САД са DTGS детектором коришћен у овој дисертацији приказан је на *слици 6*. Спектри су снимани у интервалу $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$, са резолуцијом 4 cm^{-1} , интервалом скенирања од 1 cm^{-1} и анализирани у OMNIC софтверу, а карактеристични пикови идентификовани су у складу са литературом и приказани у **Прилогу А**.



Слика 6. ATR FTIR NICOLET iS5 спектрометар (Thermo Fisher Scientific, САД).

2.3. Одређивање фазних дијаграма, везних линија и састава бифазних водених система

Фазни дијаграми течно-течне равнотеже за системе који садрже тетрабутилфосфонијум ЈТ, со амонијум-сулфат и воду, одређени су применом методе титрације до тачке замућења (енгл. cloud-point titration method) на собној температури ($25 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$) и под атмосферским притиском (0,1 МПа) [134]. Испитивање је започето тако што је у 60% водени раствор ЈТ постепено додаван 40% водени раствор амонијум-сулфата, кап по кап, уз константно и интензивно мешање на вортекс миксеру (Reax Top, Heidolph, Немачка) при брзини од 2500 rpm. Појава замућења раствора, која означава почетак формирања две немешљиве фазе, евидентирана је као гранична тачка за улазак у бифазну област. Након тога је, такође кап по кап, додавана ултрачиста дејонизована вода, уз истовремено мешање, све до потпуног разбистрења раствора и повратка у монофазну област. Масе свих додатих компоненти (ЈТ, соли и воде) прецизно су мерене на аналитичкој ваги (KERN ADJ 210-4, KERN & SOHN GmbH, Немачка) након сваког експерименталног корака. Целокупан поступак је понављан више пута ради обезбеђивања довољне количине података за креирање фазног дијаграма.

На основу прикупљених резултата израчунати су масени удели свих компоненти при сваком кораку, а затим су помоћу тих вредности, конструисане бинодалне криве. За фитовање бинодалних кривих, у већини система примењена је Мерчукова једначина (једначина (4)), док су регресиони параметри израчунати у OriginPro 16 софтверу. Везне линије одређене су решавањем система од четири једначине са четири непознате (једначине (5)–(9)), користећи MathCad 15 софтвер.

У случају система који садржи тетрабутилфосфонијум-салицилат ([TBP][Sal]) као компоненту, показало се да Мерчукова једначина не даје задовољавајуће регресионе параметре за опис бинодалне криве. Због тога је примењен директан аналитички поступак за одређивање састава фаза и везних линија. Систем познатог састава, са укупном масом од 1 g и са масеним уделима компоненти који се налазе у бифазној области, припремљени су и интензивно мешани помоћу вортекса, а затим остављени да достигну фазну равнотежу у току 24 сата на собној температури. Након раздвајања, фазе су пажљиво одвојене и њихове масе измерене на аналитичкој ваги. Концентрација ЈТ у фази богатој соли одређена је квантитативно применом ултраљубичасто-видљиве спектроскопије (енгл. Ultraviolet–Visible spectroscopy, UV-VIS, LLG-uniSPEC 2, LLG Labware, Немачка), након разблаживања 100 mg узорка у размери 1:100 дејонизованом водом. Садржај воде у истој фази утврђен је сушењем 100 mg узорка на 120 °C до стабилне масе, а количина соли израчуната је индиректно, одузимањем маса ЈТ и воде од укупне масе фазе.

2.4. Екстракција метала и испитивање оптималних услова из модел система

За испитивање применљивости и ефикасности БВС-а у екстракцији метала који улазе у састав катодних материјала ЛЈБ, коришћени су водени раствори кобалта, никла, мангана и литијума, припремљени у концентрацијама од 0,015 mol L⁻¹ за кобалт, никл и манган, и 0,15 mol L⁻¹ за литијум. Почетни састав сваког БВС-а дефинисан је на основу претходно одређених фазних дијаграма и обухватао је 20% ЈТ, 22% соли амонијум-сулфата и 58% воденог раствора који садржи метале, при чему је укупна маса сваког система износила 1 g. Компоненте су пажљиво одмерене на аналитичкој ваги (KERN ADJ 210-4, KERN & SOHN GmbH, Немачка) и додаване у пластичне епендорфе запремине од 2 mL. Смеша је интензивно мешана помоћу вортекса (Reax Top, Heidolph, Немачка) при 2500 rpm у трајању од 2 минута, након чега је остављена 24 сата на 25 °C ради постизања фазне равнотеже. Након успостављања равнотеже, системи су центрифугирани (LLG-uniCFUGE 5, LLG Labware, Немачка) при брзини од 5000 rpm током 5 минута, након чега су горња фаза богата ЈТ и доња фаза богата соли, пажљиво раздвојене. Масе и запремине сваке фазе су прецизно измерене на аналитичкој ваги (KERN ADJ 210-4, KERN & SOHN GmbH, Немачка).

Доња фаза богата соли је разблажена дејонизованом водом у односу 1:20 и анализирана применом методе оптичке емисионе спектроскопије индуктивно спрегнуте плазме (енгл. Inductively Coupled Plasma–Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES) коришћењем Thermo Scientific iCap 7400 duo ICP-OES уређаја (Thermo Fisher Scientific, Велика Британија) приказаног на **слици 7**. На основу добијених концентрација у доњој фази након анализе, израчунат је и број молова у тој фази. Број молова метала у горњој фази (фази богатој ЈТ) одређен је индиректно, тако што је од познатог укупног броја молова метала који су додати у систем одузет број молова присутних у доњој фази, а ефикасност екстракције је израчуната помоћу једначине (3).

Сва мерења су извршена у три примерка ради потврде поузданости резултата. Анализе су спроведене техником индуктивно спрегнуте плазме са оптичком емисионом спектроскопијом (ICP-OES) на инструменту Thermo Scientific iCAP (Thermo Fisher Scientific, UK). Радни услови инструмента били су: снага генератора 1150 W, проток гаса 0,50 L min⁻¹, време експозиције 15 s у UV опсегу и 5 s у видљивом опсегу. За одређивање елемената коришћене су таласне дужине за литијум 670.784 nm, кобалт 228.616 nm, никл 221.647 nm и манган 257.610 nm. Добијени спектри обрађени су помоћу софтвера Thermo Scientific Qtegra Intelligent Scientific Data Solution (ISDS).



Слика 7. Thermo Scientific iCap 7400 duo ICP-OES инструмент (Thermo Fisher Scientific, Велика Британија).

У циљу систематског проучавања утицаја различитих експерименталних параметара на ефикасност екстракције и селективност раздвајања метала, испитан је утицај рН вредности, температуре и састава система, односно утицај дужине везне линије (промена масеног удела једне компоненте) и утицај односа запремина фаза дуж једне везне линије (промена масених удела обе компоненте система).

Утицај рН вредности на ефикасност екстракције испитиван је у системима заснованим на свих једанаест синтетисаних ЈТ, при саставу од 20% ЈТ, 22% амонијум-сулфата, 15% раствора сумпорне киселине (концентрације 1 mol L^{-1} или 2 mol L^{-1}) и 43% воденог раствора који садржи метале. Након почетне анализе, БВС који садржи [ТВР][ДТРА] и амонијум-сулфат изабран је као оптимални систем за даља испитивања утицаја температуре, дужине везне линије и различитих састава система дуж исте везне линије.

Утицај температуре на ефикасност екстракције је проучаван у систему са 20% [ТВР][ДТРА], 22% амонијум-сулфата и 58% воденог раствора који садржи исте почетне концентрације метала. Након интензивног мешања система на вортексу, узорци су остављени ради постизања фазне равнотеже током 24 сата на две температуре: 25°C (собна температура) или на 40°C у термо-инкубатору са шејкером (ALEMADR-MS, Colo Lab Experts, Словенија).

Утицај дужине везне линије проучаван је кроз припрему система са различитим масеним уделима амонијум-сулфата. Масени удео [ТВР][ДТРА] је био константан 20%, док су масени удели соли 22%, 23% и 24%. Овим вредностима одговарају дужине везних линија 31,70, 40,13 и 44,70, редом.

Ефикасност екстракције у зависности од почетног састава система дуж исте везне линије (44,70) испитивана је променом масеног удела компоненти: 20% ЈТ и 24% соли, 15% ЈТ и 27% соли, 10% ЈТ и 31% соли, и 5,5% ЈТ и 34% соли, при чему су постигнути односи запремина горње и доње фазе од 0,90; 0,45; 0,38 и 0,14. Почетне концентрације метала у свим експериментима биле су идентичне, што је омогућило директно поређење резултата.

Сви испитивани системи су интензивно мешани на вортексу и остављени н током 24 сата у циљу постизања фазне равнотеже. Након постизања равнотеже, фазе су раздвојене, доња фаза богата соли је разблажена дејонизованом водом у односу 1:20, а концентрације метала у фази одређене су применом методе оптичке емисионе спектроскопије индуктивно спрегнуте плазме. На основу добијених концентрација израчунат је број молова екстрахованих метала у фази богатој соли. Затим је из разлике укупног броја молова и броја молова добијених у доњој фази након анализе добијен је број молова у фази богатој ЈТ, на основу којих су израчунате вредности ефикасности екстракције за сваки метал.

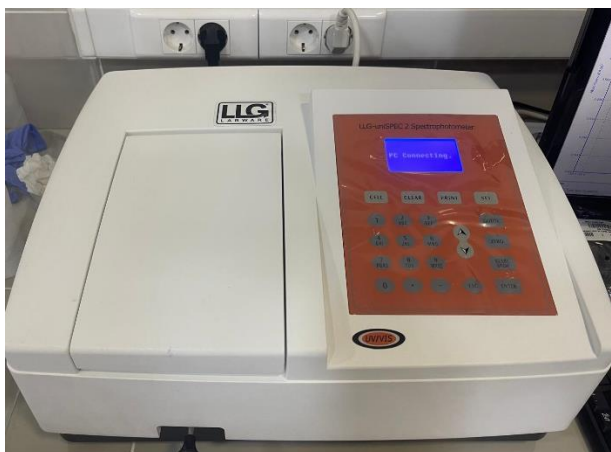
2.5. Одређивање константи стабилности комплекса

За детаљно разумевање механизма екстракције метала и процену селективности испитиваних екстракционих система одређене су условне константе стабилности комплекса формираних између ЈТ и металних јона. За праћење формирања комплекса и одређивање њихове стабилности примењене су UV-VIS спектрофотометријске титрације, по методологији описаној у литератури [167]. Мерења су вршена на спектрофотометру LLG-uniSPEC 2 (*слика 8*) (LLG Labware, Немачка) при строго контролисаној температури од $25,0 \pm 0,1$ °C.

За сваки од испитиваних метала (кобалт, никл и манган) припремљен је водени раствор концентрације $0,0375 \text{ mol L}^{-1}$. Одмерено је 2,5 mL овог раствора у кварцну кивету (дужина пута 1 cm). Титрација је спровођена додавањем по 10 μL воденог раствора изабране јонске течности ([TBP][Gly], [TBP][Lac] или [TBP][DTPA], концентрација $0,5979 \text{ mol L}^{-1}$) у сваком кораку. После сваког додавања раствор је мешан на магнетној мешалици 2 минута ради успостављања равнотеже, након чега је сниман спектар. Свака титрација је обухватала око 25 корака (додавања титрационог средства).

Апсорпциони опсези су праћени у специфичним спектралним областима за сваки метал: 300–600 nm за кобалт, 480–800 nm за никл и 300–500 nm за манган.

По завршетку титрације, добијени спектри су анализирани у софтверу НурСпес [168] којим су одређене вредности условних константи стабилности комплекса и идентификован број врста које граде комплекс.



Слика 8. Спектрофотометар LLG-uniSPEC 2 (LLG Labware, Немачка).

2.6. Припрема и предtretман реалних узорак катодних материјала ЛЈБ

У циљу испитивања примене ЈТ у процесима лужења и екстракције на реалним узорцима, припремљена су два различита катодна материјала изолована из истрошених ЛЈБ различитог порекла и хемијског састава: катодни материјал LCO добијен је из батерије мобилног телефона и NMC из батерије електричног алата. Тип батерије за сваки реални узорак је био јасно назначен на омоту батерије.

LCO батерије су пажљиво ручно демонтиране уз коришћење личне заштитне опреме, при чему су пластични омот и кућиште уклоњени оштрим ножем. Анода и катода су механички раздвојене, развијене и равномерно постављене на филтер папир ради сушења 24 сата на собној температури, како би се омогућило испаравање преосталог електролита.

Код NMC батерија, ради безбедности и спречавања евентуалног кратког споја, батерије су пре демонтаже потопљене у 10% водени раствор натријум-хлорида у стакленој посуди и остављене 24 сата на собној температури ради потпуног електричног пражњења [169]. Потом је батерија отворена, пластични омот је уклоњен ножем, а појединачне ћелије издвојене и

сечене ручном брусилицом, такође уз коришћење личне заштитне опреме. Добијене аноде и катоде су одвојене, развијене и сушене на ваздуху 24 сата.

Катодни материјал је исецкан на комадиће приближне величине $1\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ и маса од 20 g истих је потопљена у 100 mL дејонизоване воде у стакленој чаши. Обрада је спроведена у ултразвучној кади (SB-3LD, Sonic, Србија; 40 kHz, 350 W), при чему је посуда са катодним материјалом потпуно уроњена у водено купатило у кади [170]. Ултразвучна дезинтеграција трајала је четири сата, с тим што је након сваких сат времена смеша благо промешана и допуњавана водом ради компензације испаравања. На крају ултразвучне обраде, чврсти активни материјал је у виду црног талога декантован, а листићи алуминијумске фолије су уклоњени пинцетом. Суспензија катодног материјала је потом концентрисана упаравањем воде на 100°C помоћу магнетне мешалице са грејањем (MAGD19, Witeg, Немачка). Добијени преципитат је затим филтриран, темељно испиран дејонизованом водом и сушен 5 сати на температури од 120°C у лабораторијској сушници (Laboratory Oven, DRYSA30, Witeg, Немачка). Након сушења, добијени прах је лагано уситњен у авану и складиштен у затвореним стакленим бочицама до даљег коришћења у процесима лужења и екстракције.

2.7. Лужење метала и испитивање оптималних услова из реалних узорака катодних материјала ЛЈБ

Катодни материјали добијени из две различите врсте ЛЈБ (LCO и NMC) подвргнути су идентичним поступцима лужења ради одређивања укупног садржаја метала. Примењене су две класичне методе: лужење царском водом (енгл. aqua regia) у присуству водоник-пероксида и лужење сумпорном киселином такође у присуству водоник-пероксида.

Поступак лужења царском водом, као референтна метода за одређивање укупне количине метала у катодном материјалу, изведен је додатком 20 mL свеже припремљене царске воде ($\text{HCl} : \text{HNO}_3 = 3:1$) на 1 g сувог катодног материјала, тако да је однос чврсте и течне фазе био 50 g L^{-1} . Реакција је спроведена у балону са округлим дном запремине 100 mL са повратним кондензатором, на температури од 80°C у воденом купатилу, уз константно мешање (400 rpm) на магнетној мешалици са грејањем (Laboratory Magnetic Stirrer MAGD19, COLO Scientific GmbH, Словенија) у трајању од 2 сата. Након тога, у балон је додато 2,5 mL водоник-пероксида, чиме је масени удео H_2O_2 у раствору био 11% и процес је настављен још један сат. По завршетку реакције, смеша је охлађена и центрифугирана 5 минута при 5000 rpm, а добијени лужни раствор тј. течна фаза је пажљиво одвојена, разблажена ултрачистом водом у односу 1:5000 и анализирана применом методе оптичке емисионе спектроскопије индуктивно спрегнуте плазме ради одређивања концентрација метала.

Паралелно, лужење је спроведено и са $1,5\text{ mol L}^{-1}$ раствором сумпорне киселине са додатком водоник-пероксида (проценат у лужном раствору је 4%). На 1 g катодног материјала додато је 20 mL раствора, што даје однос чврсте и течне фазе 50 g L^{-1} . Реакција је изведена у стакленом балону запремине 100 mL са повратним кондензатором, на 65°C један сат на магнетној мешалици са грејањем (Laboratory Magnetic Stirrer MAGD19, COLO Scientific GmbH, Словенија) при брзини од 400 rpm. Након лужења, смеша је центрифугирана 5 минута на 5000 rpm, раствор је разблажен (1:5000) и анализиран методом оптичке емисионе спектроскопије индуктивно спрегнуте плазме.

Поред класичних метода лужења, посебна пажња у овој дисертацији посвећена је лужењу у присуству синтетисаних ЈТ. Иницијални скрининг је обухватио девет различитих тетрабутилфосфонијум ЈТ, при чему је ефикасност лужења за литијум, кобалт, никл и манган испитивана у присуству три различите концентрације сумпорне киселине у раствору (0, 0,375 и $0,75\text{ mol L}^{-1}$), уз константан масени удео јонске течности од 20%. Сви експерименти су изведени под строго контролисаним условима: температура 65°C , време реакције 60 минута, однос чврсте и течне фазе 50 g L^{-1} и брзина мешања 400 rpm. За сваки узорак, 1 mL лужног

раствора је мешан са 0,05, 0,1 или 0,2 g NMC катодног материјала (у зависности од односа чврсте и течне фазе) у затвореним стакленим боцама запремине 5 mL, смештеним у термoinкубатор са шејкером (ALEMADR-MS, Colo Lab Experts, Словенија).

На основу резултата ових иницијалних експеримената, за даљу детаљну оптимизацију и испитивање утицаја различитих параметара изабране су три ЈТ [TBP][H₂SO₄], [TBP][DTPA] и [TBP][EDTA].

Параметри који су варирани ради процене утицаја на ефикасност лужења су концентрација сумпорне киселине (0–1,5 mol L⁻¹), масени удео јонске течности (10%, 20%, 30% и 40%), температура (25, 45 и 65 °C), време реакције (5, 30, 45, 60 и 120 мин) и однос чврсте и течне фазе (50, 100 и 200 g L⁻¹). Сваки параметар је испитиван посебно, док су остали држани константним, ради изолованог праћења утицаја сваког од њих.

Током оптимизације састава лужног раствора (концентрација киселине и масени удео ЈТ), коришћени су следећи константни услови: температура = 65 °C, време реакције = 60 минута, однос чврсте и течне фазе = 50 g L⁻¹ и брзина мешања = 400 rpm.

При испитивању утицаја температуре и времена, концентрација ЈТ, сумпорне киселине и однос чврсте и течне фазе су били фиксни: 20% ЈТ, 0,375 mol L⁻¹ H₂SO₄, 4% H₂O₂, однос чврсте и течне фазе = 50 g L⁻¹, брзина мешања = 400 rpm.

У оптимизацији односа чврсте и течне фазе, експерименти су извођени у присуству 20% ЈТ, 0,375 mol L⁻¹ H₂SO₄, 4% H₂O₂, фиксним временом (45 минута) и брзином мешања од 400 rpm, док је температура подешавана у зависности од врсте ЈТ: 45 °C за [TBP][EDTA] и [TBP][DTPA], и 25 °C за [TBP][H₂SO₄].

Сви експерименти су извођени у три примерка ради осигурања репродуктивности и поузданости добијених резултата. Након завршетка лужења, сви раствори су пажљиво одвојени од чврстог остатка центрифугирањем, а затим разблажени ултрачистом водом у односу 1:5000. Концентрације метала у добијеним растворима одређене су методом оптичке емисионе спектроскопије са индуктивно спрегнутом плазмом. На основу измерених концентрација израчунат је број молова сваког излуженог метала. Ефикасност лужења је затим израчуната као однос броја молова метала у лужном раствору и укупног броја молова метала у полазном катодном материјалу, у складу са једначином (1).

2.8. Интеграција процеса лужења, екстракције и издвајања метала из реалних узорака катодних материјала ЛЈБ

Издавање метала из катодних материјала ЛЈБ у овој дисертацији реализовано је кроз интегрисани поступак који обједињује механичку и хемијску припрему катодног материјала од ручног раздвајања компоненти батерије и ултразвучног одвајања катодног материјала од алуминијумске фолије, до поступака лужења, екстракције у БВС-у и финалног таложења метала. Оваквом интеграцијом поступка омогућено је значајно смањење броја појединачних корака, као и побољшање укупне ефикасности и одрживости процеса. Комплетан ток поступка, од предтретмана до финалног издвајања метала, илустрован је на *слици 9*.



Слика 9. Шематски приказ интегрисаног процеса издвајања метала из катодних материјала ЛЈБ.

У случају LCO катодног материјала, лужење је изведено додатком 20 mL раствора сумпорне киселине концентрације $1,5 \text{ mol L}^{-1}$, са додатком водоник-пероксида у масеном уделу од 4% на 1 g сувог материјала. Поступак је спроведен при односу чврсте и течне фазе од 50 g L^{-1} , на температури од 65°C , уз мешање при 400 rpm у трајању од 60 минута. По завршетку реакције, суспензија је центрифугирана 5 минута на 5000 rpm ради потпуног одвајања чврсте фазе. Добијени лужни раствор је неутрализован постепеним додатком амонијум-хидроксида до постизања pH 5,5, чиме је истовремено формиран амонијум-сулфат. Концентрација соли је даље регулисана додатком чврстог амонијум-сулфата до финалне концентрације у раствору од $3,24 \text{ mol L}^{-1}$. У неутрализован лужни раствор додато је 15% [TBP][DTPA] (масени удео укупног система), након чега је смеша интензивно мешана на вортексу 5 минута и остављена 24 сата на собној температури ради успостављања фазне равнотеже. Фазе (горња, богата JT и доња, богата амонијум-сулфатом) су пажљиво одвојене, а фаза богата соли разблажена дејонизованом водом у односу 1:5000 и анализирана ради одређивања концентрација кобалта и литијума. Из фаза добијених након екстракције, метали су изоловани селективним таложењем. Кобалт је из фазе богате JT извојен подешавањем pH на 1,5 додатком 1 mol L^{-1} сумпорне киселине, а затим додатком 1 mol L^{-1} оксалне киселине. Након формирања талоба кобалт-оксалата монохидрата раствор је центрифугиран, а чврсти преципитат сакупљен и испран дејонизованом водом. Литијум је из доње, фазе богате соли, исталожен подешавањем на pH 12 додатком 1 mol L^{-1} раствора натријум-хидроксида, затим и амонијум-карбоната ради таложења литијум-карбоната. Добијени талог је издвојен центрифугирањем и испран дејонизованом водом. Могућност поновне употребе [TBP][DTPA] је испитана тако што је након селективног таложења кобалта у фази богатој JT, у преостали раствор додат лужни раствор и амонијум-хидроксид концентрације 1 mol L^{-1} ради неутрализације сулфатних анјона при чему је опет формиран амонијум-сулфат, који, услед израженог ефекта исољавања, доводи до издвајања [TBP][DTPA] у горњу фазу. Поступак је

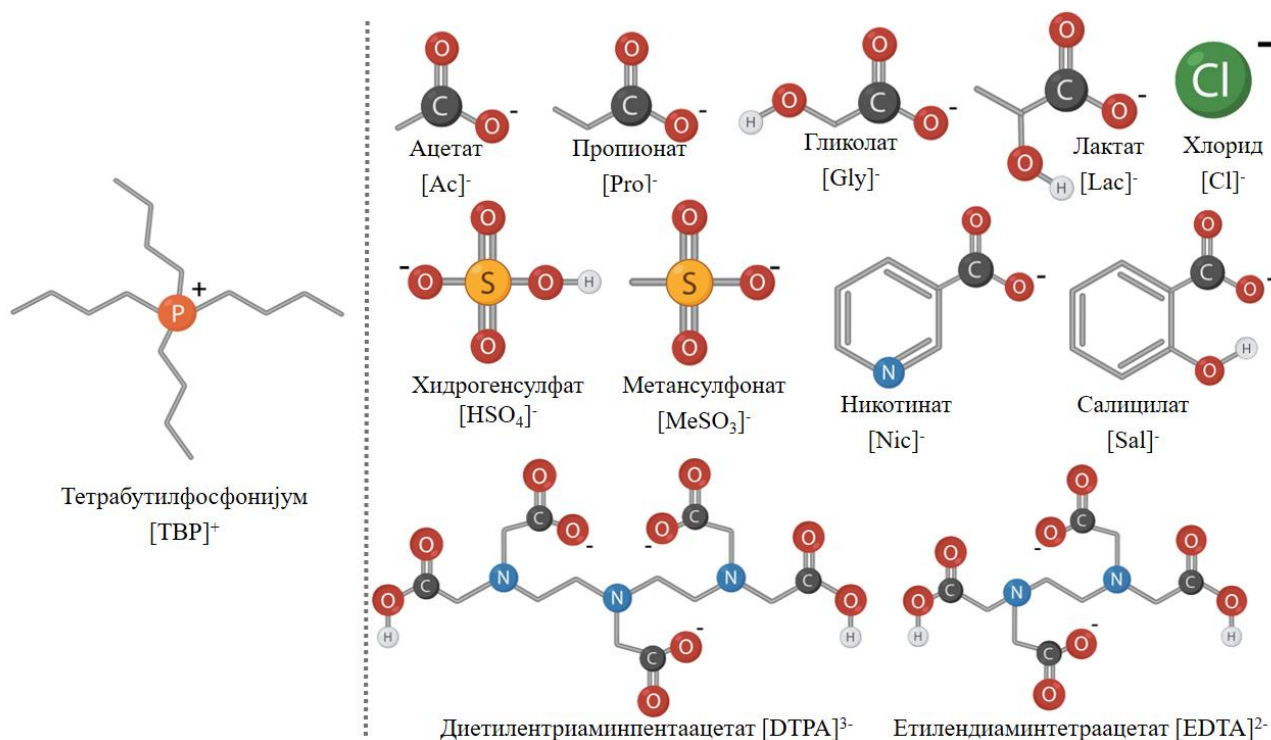
повнављан у четири циклуса, при чему је након сваког циклуса одређивана концентрација ЈТ у горњој фази, као и ефикасност екстракције кобалта у новоформираном БВС-у.

Лужење НМС катодног материјала спроведено је у присуству 20% [TBP][H₂SO₄], 0,375 mol L⁻¹ сумпорне киселине, 4% водоник-пероксида на собној температури, током 60 минута, уз мешање на 400 rpm, при чему је однос чврсте и течне фазе био 200 g L⁻¹. Након завршетка реакције, суспензија је центрифугирана 5 минута на 5000 rpm ради потпуног одвајања чврсте фазе, а добијени лужни раствор је коришћен као полазни систем за формирање БВС-а. У 0,78 g лужног раствора постепено је додато 0,22 g чврстог амонијум-сулфата, чиме су постигнути коначни масени удели од 15% ЈТ и 22% соли без потребе за додатним подешавањем рН вредности. Систем је остављен 24 сата на собној температури и након формирања фаза, горња фаза богата ЈТ и доња богата соли су пажљиво одвојене, а фаза богата соли разблажена дејонизованом водом у односу 1:5000 и анализирана ради одређивања концентрација литијума, кобалта, никла и мангана. Из доње фазе богате соли у којој су екстраховани, метали су изоловани поступним, селективним таложењем у строго контролисаним рН условима. Кобалт је најпре таложен као кобалт-оксалат монохидрат при рН 1,5 додатком 1 mol L⁻¹ раствора оксалне киселине, након чега је настали талог издвојен центрифугирањем. Након издвајања кобалта, рН раствора је подешен на око 7 додатком 1 mol L⁻¹ раствора натријум-хидроксида, а затим је додат 0,5% водени раствор N,N-диметилглиоксима ради селективног таложења никла у облику нерастворног комплекса Ni(DMG)₂ који је одвојен центрифугирањем. Даље, рН је подешен на приближно 9 и у раствор је додат 3% водени раствор водоник-пероксида, чиме је омогућено таложење мангана у облику манган-диоксида. Коначно након уклањања талога мангана, литијум је издвојен у облику литијум-карбоната подешавањем рН на 12 и додатком амонијум-карбоната. Након што су сви метали екстраховани у фазу богату соли, горња фаза богата ЈТ је остала практично без метала, чиме је добијен готово чист водени раствор ЈТ. Ова фаза није захтевала никакву додатну припрему, чишћење или сушење, већ је након раздвајања директно враћена у следећи циклус лужења и екстракције као свеж реагенс. Стабилност и поузданост рециклиране ЈТ тестирана је у четири узастопна циклуса, при чему је након сваког циклуса одређивана ефикасност лужења и екстракције свих метала. Током свих циклуса, пажљиво је праћено евентуално смањење ефикасности и акумулација нечистоћа у фази богатој ЈТ.

3. Резултати и дискусија

3.1. Одређивање течно-течне равнотеже бифазних водених система са јонским течностима

У првом делу дисертације систематски је испитана способност различитих тетрабутилфосфонијум ЈТ да формирају БВС у комбинацији са амонијум-сулфатом, с посебним нагласком на утицај врсте ањона који гради ЈТ. У ту сврху, синтетисане су и примењене ЈТ са истим тетрабутилфосфонијум катјоном и следећим ањонима: салицилат, ацетат, пропионат, хлорид, никотинат, метансулфонат, гликолат, лактат, хидрогенсулфат, етилендиаминтетраацетат и диетилентриаминпентаацетат. Хемијске структуре катјона и ањона свих синтетисаних ЈТ, заједно са њиховим називима, приказане су на *слици 10*, док је структура ЈТ потврђена FTIR методом, а одговарајући спектри дати су у **Прилогу А**.



Слика 10. Називи, ознаке и хемијске структуре катјона и ањона новосинтетисаних ЈТ.

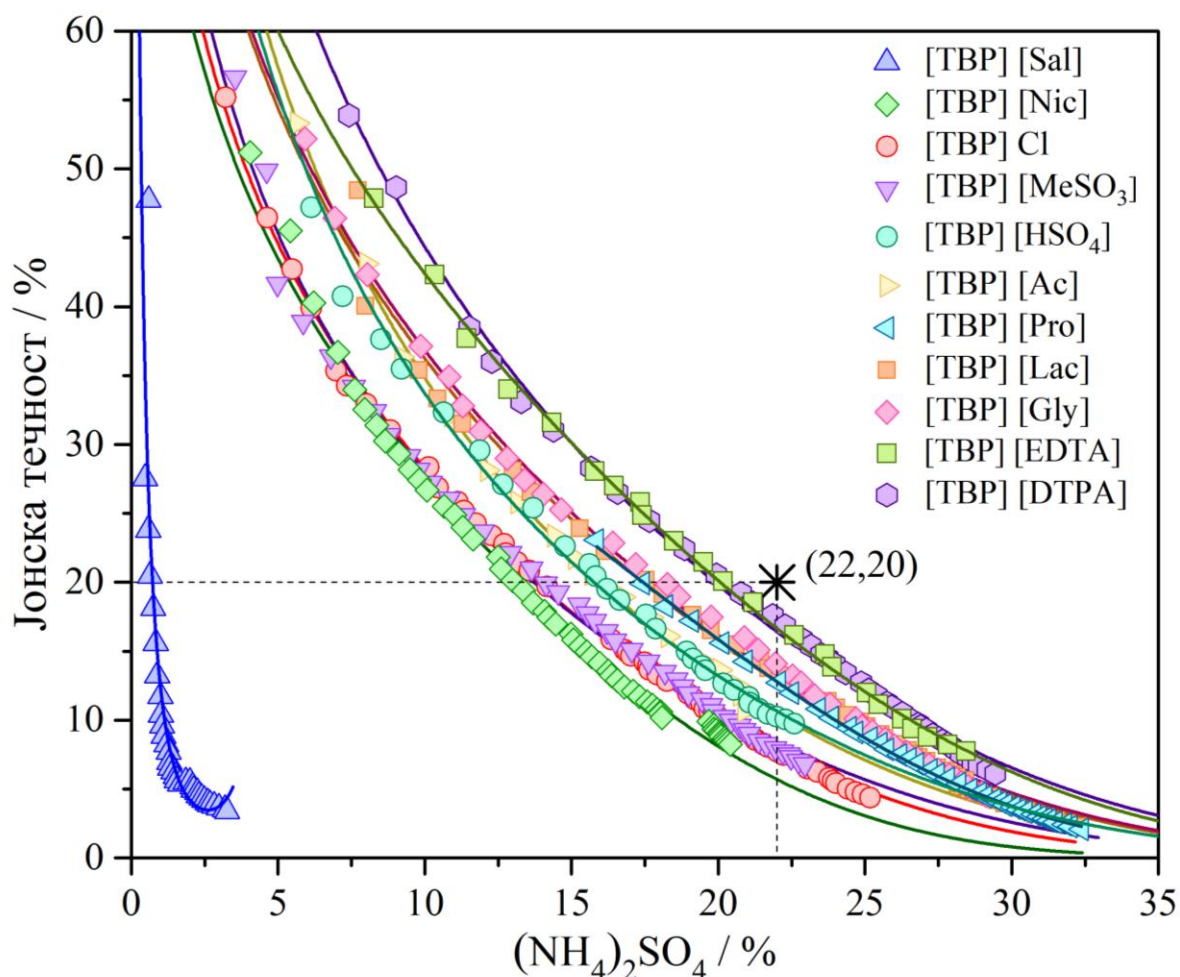
Фазни дијаграми течно-течне равнотеже за трокомпонентне системе (ЈТ, амонијум-сулфат и вода) одређени су методом титрације до тачке замућења, на температури од 25 °C и притиску од 0,1 МПа. Ови дијаграми омогућавају визуелни приказ области у којима долази до раздвајања две фазе или потпуног мешања компонената, у зависности од масених удела јонске течности и соли у систему. Присуство шире бифазне области, односно положај бинодалне криве ближе координатним осама, указује на већу способност дате соли да издвоји јонску течност у посебну фазу, што значи да је за раздвајање потребна мања количина соли.

Фазни дијаграми за свих једанаест испитиваних ЈТ приказани су на *слици 11*, а вредности масених удела компоненти дате су у процентима (%). Експериментално одређени масени удели за све системе, детаљно приказани у **Прилогу Б**, анализирани су применом Мерчукове једначине (једначина (4)).

На основу овог модела израчунати су регресиони параметри А, В и С, који су приказани у *табели 2*, заједно са одговарајућим стандардним грешкама (σ) и коефицијентима детерминације (R^2). Високе вредности коефицијента детерминације ($R^2 > 0,9814$) и ниске

стандардне грешке за већину система показују да Мерчуков модел веома добро описује добијене експерименталне резултате.

Изузетак представља БВС са тетрабутилфосфонијум-салицилатом ([TBP][Sal]), који у комбинацији са амонијум-сулфатом формира две фазе у изузетно уском концентрационом опсегу соли. Због ове ограничене области формирања БВС-а, као и изразите осетљивости система на минималне промене у масеном уделу било које компоненте, вредност R^2 је значајно нижа (0,7741), што указује на слабије поклапање са Мерчуковом једначином. Додатно, везна линија у овом систему није могла бити одређена класичном гравиметријском методом, већ је израчуната аналитички, према поступку описаном у поглављу 2.3.



Слика 11. Фазни дијаграми за бифазне водене системе (JT + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + H_2O) на температури од 25 °C и притиску од 0,1 МПа.

Табела 2. Параметри корелације, стандардне девијације и коефицијенти детерминације (R^2) за БВС-е који се састоје од соли (X), ЈТ (Y) и H_2O добијени Мерчуковом једначином на 25°C и притиску од 0.1 МПа.

<i>JT</i>	<i>A ± σ</i>	<i>B ± σ</i>	<i>C ± σ</i>	<i>R²</i>
[TBP][DTPA]	175,43 ± 5,71	-0,42 ± 0,01	(3,58 ± 0,17) · 10 ⁻⁵	0,9976
[TBP][EDTA]	170,19 ± 9,61	-0,50 ± 0,02	(4,04 ± 0,65) · 10 ⁻⁵	0,9936
[TBP]Cl	117,28 ± 1,92	-0,43 ± 0,01	(6,54 ± 0,19) · 10 ⁻⁵	0,9988
[TBP][Ac]	174,71 ± 9,80	-0,49 ± 0,02	(4,64 ± 0,58) · 10 ⁻⁵	0,9975
[TBP][Pro]	160,87 ± 6,63	-0,18 ± 0,03	(6,60 ± 0,19) · 10 ⁻⁵	0,9990
[TBP][Gly]	133,74 ± 5,41	-0,39 ± 0,01	(4,40 ± 0,24) · 10 ⁻⁵	0,9973
[TBP][Lac]	133,74 ± 5,41	-0,39 ± 0,01	(4,39 ± 0,23) · 10 ⁻⁵	0,9904
[TBP][MeSO ₃]	131,50 ± 5,79	-0,47 ± 0,02	(4,94 ± 0,56) · 10 ⁻⁵	0,9927
[TBP][HSO ₄]	127,17 ± 6,91	-0,33 ± 0,02	(4,40 ± 0,24) · 10 ⁻⁵	0,9982
[TBP][Nic]	113,21 ± 4,45	-0,41 ± 0,02	(1,02 ± 0,01) · 10 ⁻⁴	0,9814
[TBP][Sal]	378,46 ± 147,26	-3,48 ± 0,47	-0,05 ± 0,02	0,7741

С обзиром на то да све испитиване ЈТ имају идентичан тетрабутилфосфонијум катјон, уочене разлике у фазним дијаграмима могу се пре свега приписати различитим својствима њихових анјона. Формирање БВС-а резултат је сложених интеракција унутар трокомпонентног система, при чему доминирају интеракције између ЈТ и воде, али и конкуренција између анјона ЈТ и анјона соли за везивање са молекулима воде. Расподела компонената између две фазе у значајној мери зависи од хидратационе способности присутних јона и снаге њихових међусобних интеракција.

Анјони обично испољавају већу способност хидратације у поређењу са катјонима, те самим тим представљају кључне факторе у одређивању фазног понашања [171]. Сулфатни анјони, због високе вредности негативне Гибсове енергије хидратације, у воденим растворима везују велики број молекула воде, чиме се смањује расположивост воде за хидратацију ЈТ и подстиче њено издвајање у засебну фазу [172]. Ипак, интензитет овог ефекта додатно зависи од специфичности структуре, као и унутарјонских интеракција у самој ЈТ, па стога резултати могу значајно варирати у зависности од избора анјона и катјона [124].

Бинодалне криве, осим што омогућавају дефинисање граничних концентрација компонената за формирање БВС-а, представљају и вредан алат за индиректно проучавање солватационих својстава ЈТ и њихових интеракција са водом. Ова анализа је нарочито значајна за ЈТ које садрже структурно сложене или мање истражене анјоне попут диетилентриаминпентаацетата, никотината или салицилата за које у литератури често недостају подаци о утицају анјона на формирање водоничних веза и солватациону структуру у воденим растворима. Проучавањем облика и положаја бинодалних кривих на фазном дијаграму добија се увид у способност ЈТ да граде водоничне везе или остварују електростатичке интеракције са молекулима воде. Ове интеракције директно утичу на растворљивост ЈТ у воденој фази и дефинишу границу раздвајања. Анјони са већом способношћу хидратације омогућавају боље мешање са водом и сужавају бифазну област, док анјони са израженим хидрофобним карактером фаворизују издвајање ЈТ у посебну фазу. Стога, анализа бинодалних кривих представља поуздан индиректан метод за процену хидрофилног или хидрофобног карактера ЈТ.

На основу фазних дијаграма приказаних на *слици 11*, јасно је уочљива хијерархија способности различитих ЈТ да формирају БВС у комбинацији са амонијум-сулфатом. Опадајући редослед способности формирања БВС-а је следећи: [TBP][Sal] > [TBP][Nic] > [TBP]Cl > [TBP][MeSO₃] > [TBP][HSO₄] > [TBP][Ac] > [TBP][Pro] > [TBP][Lac] > [TBP][Gly] > [TBP][EDTA] > [TBP][DTPA]. Највећу склоност ка формирању БВС-а показује [TBP][Sal],

док је [TBP][DTPA] најмање ефикасна, односно захтева највеће концентрације соли за формирање две немешљиве фазе. Добијени резултати јасно показују да структура и врста анјона ЈТ имају пресудан утицај на фазно понашање и формирање БВС-а.

У циљу бољег разумевања наведене хијерархије, у **табели 3** приказани су коефицијенти расподеле у систему октанол/вода ($\log K_{ow}$) и основна својства анјона изведених из органских и неорганских киселина које су коришћене у синтези ЈТ. Анализа ових параметара омогућава повезивање способности формирања БВС-а са хидрофобношћу и структурним карактеристикама анјона, што ће бити детаљније размотрено у наставку.

Табела 3. Коефицијенти расподеле у систему октанол/вода ($\log K_{ow}$) и одговарајућа својства анјона синтетисаних ЈТ.

Анјон	$\log K_{ow}^1$	HBD ²	HBA ³	Поларна површина анјона ($\text{\AA}^2$) ⁴
[DTPA] ³⁻	-5,171	5	13	196,22
[EDTA] ²⁻	-5,100	4	10	156,00
[Nic] ⁻	-0,187	1	3	50,19
Cl ⁻	0,000	0	0	0,00
[HSO ₄] ⁻	-0,842	1	3	74,60
[MeSO ₃] ⁻	-0,960	1	3	54,37
[Ac] ⁻	-0,223	1	2	37,30
[Pro] ⁻	0,477	1	2	37,30
[Lac] ⁻	-0,472	2	3	57,53
[Gly] ⁻	-1,041	2	3	57,53
[Sal] ⁻	1,977	3	3	57,53

1 Коефицијент расподеле у систему октанол/вода израчунат на <https://chemicalize.com/app/calculation>

2 HBD (енг. hydrogen bond donor) = збир атома у молекулу који имају својство донора водениковог атома

3 HBA (енг. hydrogen bond acceptor) = збир атома акцептора водениковог атома

4 Поларна површина анјона – површински збир свих поларних атома

На основу података приказаних у **табели 3**, анјони [DTPA]³⁻ и [EDTA]²⁻, који су веома негативно наелектрисани и изразито хидрофилни, имају најниже вредности $\log K_{ow}$ (–5,171 и –5,100). Ова изражена хидрофилност у великој мери објашњава њихову ограничену способност формирања БВС-а, јер се теже издвајају у засебну фазу. Супротно томе, салицилатни анјон се издваја као најхидрофобнији са $\log K_{ow}$ вредношћу од 1,977, што је у складу са његовом изузетном ефикасношћу у иницирању раздвајања фаза. Ипак, уочено је да се $\log K_{ow}$ вредности само делимично поклапају са трендовима формирања БВС-а и у случају [TBP][Sal], [TBP][DTPA] и [TBP][EDTA] овај параметар корелира са експерименталним резултатима, али није довољан да потпуно објасни сва запажања.

Анализа $\log K_{ow}$ вредности осталих анјона ЈТ из **табеле 3** показује да иако је овај параметар важан, сам по себи није довољан за поуздану прогнозу способности формирања БВС-а. Иако негативне $\log K_{ow}$ вредности обично указују на већу хидрофилност, примери као што су [TBP][Nic], [TBP][MeSO₃] и [TBP][HSO₄] показују да и хидрофилне ЈТ могу лако иницирати формирање БВС-а. Стабилност и раздвајање фаза, поред интермолекулских интеракција са водом, у значајној мери зависе и од интрамолекулских интеракција између катјона и анјона унутар ЈТ. Посебно, присуство π -система или хетероатома као што су азот, сумпор или кисеоник у структури анјона (нпр. SO₃⁻ или HSO₄⁻ групе), омогућава формирање водоничних веза и π - π интеракција са α -водоницима у алкил ланцима катјона (најближим атому фосфора). Оваква унутрашња повезаност гради стабилнији јонски пар, мање изложен

директној хидратацији, чиме се повећава способност ЈТ да се издвоји из водене фазе и формира БВС, независно од $\log K_{ow}$ вредности [173]. Већа стабилност јонског пара и јача међусобна веза катјона и анјона смањују њихову склоност ка солватацији са водом, омогућавајући лакше издвајање ЈТ у посебну фазу. Анјони као што су никотинат, метансулфонат и хидрогенсулфат, захваљујући бројним интеракционим местима (π -системи, S=O или N-групе), испољавају већу унутарјонску повезаност и самим тим вишу тенденцију ка лакшем раздвајању фаза [174,175].

Хлоридни анјон (Cl^-) представља пример једноставног и изразито хидрофилног анјона са $\log K_{ow}$ вредношћу близу нуле. Његова мала величина и висока густина наелектрисања омогућавају формирање снажне хидратационе сфере, са просечно 2,3 молекула воде у непосредном окружењу [176]. Способност формирања стабилног хидратационог омотача ограничава количину воде доступне за учешће у интеракцијама које иницирају раздвајање фаза, што чини хлорид мање погодним за формирање БВС-а. Стога је у систему са [TBP]Cl неопходно додати већу количину соли како би се остварило ефикасно раздвајање две фазе.

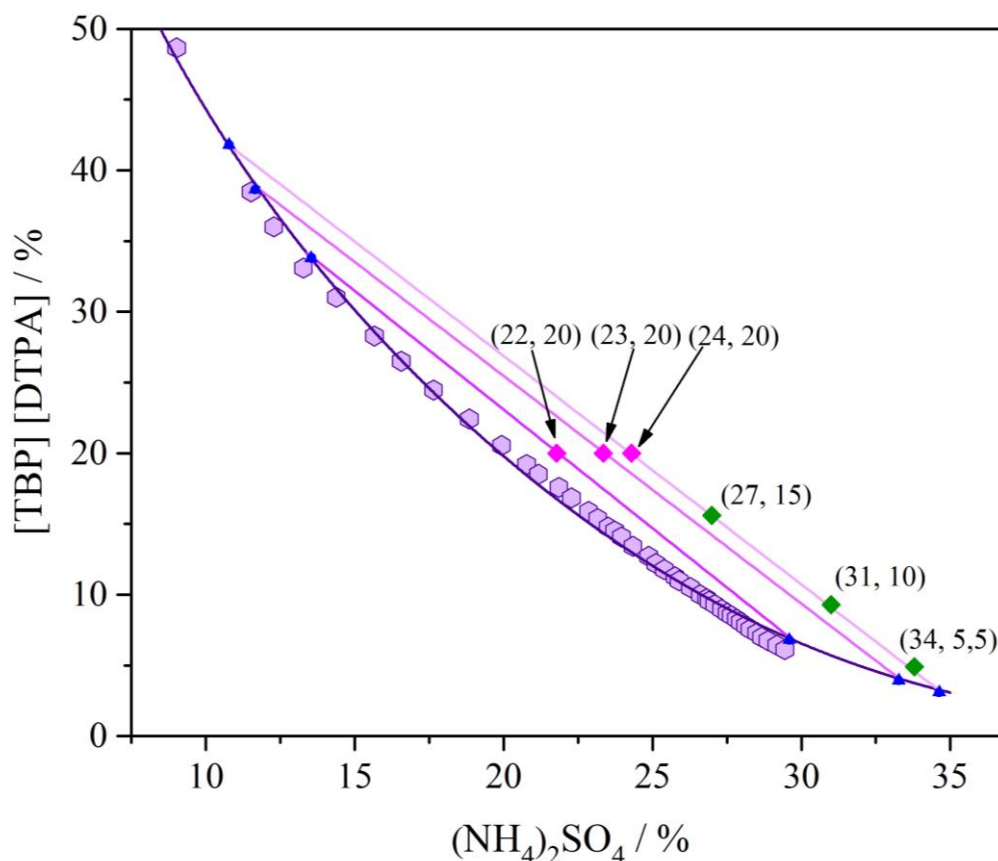
Анјони карбоксилних киселина, попут ацетата ($[Ac]^-$) и пропионата ($[Pro]^-$), разликују се по начину и интензитету везивања воде. Ацетат има хидратациони број од око 3,7 и везује мање воде у поређењу са пропионатом, који може формирати хидратациони омотач са чак 9 молекула воде [177]. Разлика у понашању ацетата и пропионата произилази из дужег алкилног ланца пропионата, што омогућава оријентацију већег броја молекула воде око анјона. Већа хидратација пропионата додатно смањује количину слободне воде у систему, отежавајући раздвајање фаза. С друге стране, мања способност хидратације ацетата омогућава лакше формирање БВС-а у ширем концентрационом опсегу, упркос својој мањој хидрофобности.

Код анјона хидроксикарбоксилних киселина, као што су гликолат ($[Gly]^-$) и лактат ($[Lac]^-$), уочена је слична способност формирања БВС-а, али са благом предношћу у корист лактата. Разлика потиче од додатне метил групе у структури лактатног анјона, која повећава његову хидрофобност и смањује способност хидратације. Предност лактата у формирању система потврђују и $\log K_{ow}$ вредности које за лактат износе $-0,472$, а за гликолат $-1,041$. Већа хидрофобност лактата олакшава издвајање фазе богате ЈТ, чиме се благо унапређује способност формирања БВС-а [178].

У циљу детаљнијег разумевања понашања БВС-а заснованог на [TBP][DTPA], експериментално су одређене везне линије које описују састав горње и доње фазе у равнотежи за различите тачке унутар бифазне области фазног дијаграма. Анализа омогућава не само прецизно позиционирање оперативних услова унутар бифазне области, већ и темељно праћење расподеле свих компоненти између фаза, што је од кључне важности за оптимизацију процеса екстракције.

На основу фазног дијаграма приказаног на *слици 12*, изабране су три тачке са константним масеним уделом ЈТ (20% [TBP][DTPA]), док је масени удео амонијум-сулфата вариран (22%, 23% и 24%). Ове тачке, означене розе ромбовима на *слици 12*, налазе се унутар бифазне области и послужиле су за одређивање одговарајућих везних линија. Промена концентрације једне компоненте (у овом случају соли) већ у опсегу од свега 1% доводи до значајних промена у дужини и нагибу везних линија, што указује на то да почетни састав система веома утиче на расподелу компоненти унутар система.

Детаљни састави ових система, као и параметри добијених везних линија (дужина и нагиб), приказани су у **Прилогу В** и **Прилогу Г**, а вредности су израчунате у складу са стандардном процедуром описаном у поглављу 2.3.



Слика 12. Фазни дијаграм за БВС (ЈТ [ТВР][ДТРА] + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) са илустрованим везним линијама, $\blacklozenge$ састави БВС за различите везне линије и $\blacklozenge$ састави БВС дуж исте везне линије.

За систем са [ТВР][ДТРА] одређене су дужине везних линија од 31,70, 40,13 и 44,70, што показује да пораст масеног удела соли (од 22%, на 23% а затим и 24%) у полазном раствору доводи до све израженије разлике у саставу између горње (богате ЈТ) и доње фазе (богате соли). Горња фаза постаје све богатија јонском течношћу, што може бити изузетно повољно за селективну екстракцију метала.

Најдужа везна линија (44,70), која одговара систему са 24% соли и 20% [ТВР][ДТРА], одабрана је за даља испитивања где је детаљно анализиран утицај почетног састава система дуж исте везне линије. Промена удела компонената резултирала је значајним разликама у односима запремина између горње и доње фазе где су уочени односи запремина 0,90 (20% ЈТ и 24% соли), 0,45 (15% ЈТ и 27% соли), 0,38 (10% ЈТ и 31% соли) и 0,14 (5,5% ЈТ и 34% соли). Резултати јасно указују да повећањем масеног удела соли уз смањење удела јонске течности, доња фаза (богата соли) постаје запремински доминантна.

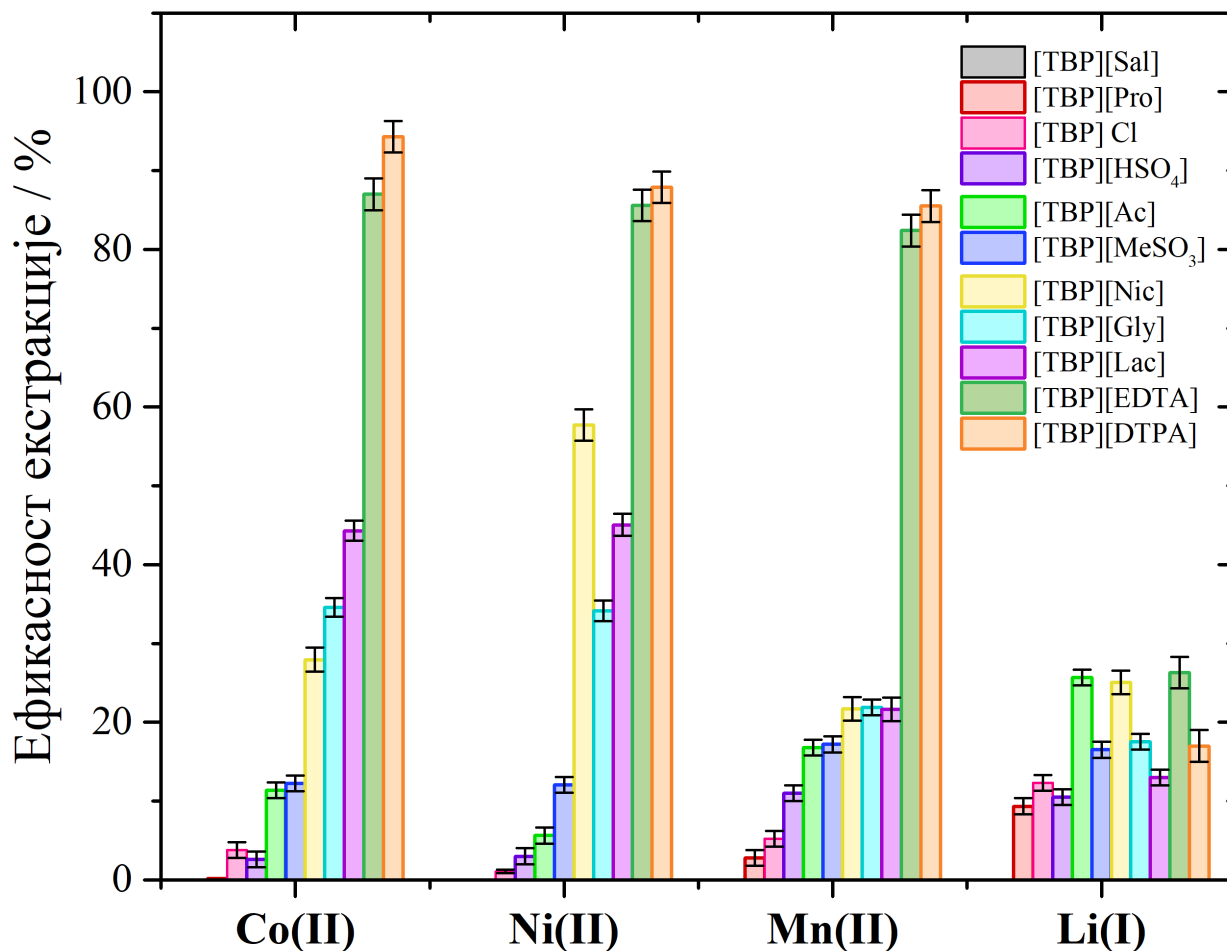
Иако све одабране тачке припадају истој везној линији и имају идентичне саставе фаза, промене у количинским односима компонената директно утичу на односе запремина фаза, а самим тим и количину метала која може бити екстрахована у жељену фазу. Ова анализа је омогућила дубље разумевање утицаја односа запремина фаза на селективност екстракције, што ће бити детаљније размотрено у поглављу 3.3.

3.2. Екстракција метала из модел система применом бифазних водених система са јонским течностима

Систематско испитивање екстракције метала применом БВС-а са тетрабутилфосфонијум ЈТ омогућава оптимизацију процеса селективног издвајања кобалта, никла, мангана и литијума из водених раствора модел система. Са циљем да се детаљно анализира утицај структуре анјона на селективну екстракцију и раздвајање метала, тестирано је једанаест различитих ЈТ са заједничким тетрабутилфосфонијум катјоном и различитим анјонима. За све системе одабран је тернарни састав унутар бифазне области фазног дијаграма, који садржи 20% јонске течности, 22% амонијум-сулфата и 58% воденог раствора метала са познатим концентрацијама. Одабрани састав и масени удели компоненти приказани су на **слици 11** и у **Табели В у Прилогу В**. Однос запремина између фазе богате ЈТ и фазе богате соли у свим системима кретао се у распону од 0,5 до 1, при чему је за [TBP][Sal] овај однос био нижи (0,33) због његове изражене хидрофобности.

Састав система су пажљиво одабран како би се обезбедили упоредиви услови у свим системима, што омогућава објективну процену утицаја анјона на ефикасност екстракције метала. У свим испитиваним системима уочено је јасно раздвајање фаза: доња фаза је углавном богата амонијум-сулфатом и водом, док је горња фаза састављена од ЈТ и воде.

Ефикасност екстракције појединачних метала у различитим БВС-има са тетрабутилфосфонијум ЈТ графички је приказана на **слици 13**. Одговарајуће очитане концентрације, израчунати бројеви молова и вредности ефикасности екстракције дати су у **Табели Д (Прилог Д)**. Јасно се уочава општи тренд по којем ефикасност издвајања кобалта, никла и мангана опада у следећем низу: [TBP][DTPA] > [TBP][EDTA] > [TBP][Lac] > [TBP][Gly] > [TBP][Nic] > [TBP][MeSO₃] ≈ [TBP][Ac] > [TBP][HSO₄] > [TBP]Cl > [TBP][Pro] > [TBP][Sal].



Слика 13. Утицај различитих ЈТ на ефикасност екстракције Li(I), Co(II), Ni(II) и Mn(II) у БВС-у (ЈТ + (NH₄)₂SO₄ + H₂O) на температури од 25 °C.

Највеће вредности ефикасности екстракције за кобалт, никл и манган постигнуте су у БВС-има са ЈТ које садрже полидентатне анјоне, пре свега [ДТПА] и [ЕДТА]. У систему са [ТВР][ДТПА] ефикасност екстракције износила је 94,3% за Co(II), 87,9% за Ni(II) и 85,5% за Mn(II), док су у систему са [ТВР][ЕДТА] добијене вредности од 87,0% за Co(II), 85,6% за Ni(II) и 82,4% за Mn(II).

Ови полидентатни лиганди садрже више функционалних група са различитим рКа вредностима (ДТПА: 1,68; 2,10; 2,60; 4,15; 8,20; 9,90; ЕДТА: 1,99; 2,67; 6,16; 10,26), што обезбеђује бројне потенцијалне координационе центре за везивање са металима и додатно појачава хелатни ефекат. Високе вредности ефикасности директно се могу приписати великом броју донорских места, али и њиховој способности да формирају стабилне хелатне структуре са металним јонима. Висок афинитет метала према овим анјонима такође је у потпуности у сагласности са високим вредностима условних константи стабилности за комплексе Co(II)-ЕДТА ($\log K = 16,31$), Ni(II)-ЕДТА ($\log K = 18,62$), Mn(II)-ЕДТА ($\log K = 13,70$), као и још вишим вредностима за ДТПА: Co(II)-ДТПА ($\log K = 21,34$), Ni(II)-ДТПА ($\log K = 23,98$), Mn(II)-ДТПА ($\log K = 16,92$) [179–182].

Са друге стране, системи који садрже ЈТ са бидентатним анјонима попут [ТВР][Lac], [ТВР][Gly] и [ТВР][Nic] нису остварили задовољавајуће вредности ефикасности екстракције и оне су у већини случајева биле испод 60%. Изузетак представља никл у систему са [ТВР][Nic], где је забележена ефикасност екстракције од 57,7%. Ово је, поред система са полидентатним анјонима, једини пример да вредност ефикасности екстракције неког метала у овим БВС-има премашује 50%.

Лактат и гликолат који припадају групи хидроксикарбоксилатних анјона, у могућности су да истовремено координирају металне јоне преко атома кисеоника из -ОН и -COOH група, што доводи до формирања стабилнијих комплекса. Ипак, због добре растворљивости ових комплекса у воденој фази богатој соли и недовољне хидрофобности, њихова екстракција у фазу богату ЈТ остаје ограничена, чиме је укупна ефикасност процеса снижена.

Посебан случај представља никотинат, анјон ароматичне карбоксилне киселине, који поседује јединствену двојну координациону способност преко атома кисеоника из карбоксилне групе и азота из пиридинског прстена. Ова структурна карактеристика омогућава формирање стабилнијих комплекса са јонима никла, што се рефлектује у највећој забележеној ефикасности екстракције Ni(II) међу анјонима са бидентатним особинама (57,7%). Код Co(II) и Mn(II), где је механизам координације вероватно ограничен на везивање преко -COOH групе, овакво повећање ефикасности није у потпуности изражено, што указује на специфичну селективност никотинатног анјона према никлу.

У системима који садрже [ТВР][MeSO₃], [ТВР][Ac], [ТВР][HSO₄], [ТВР]Cl, [ТВР][Pro] и [ТВР][Sal] забележене су значајно ниже ефикасности екстракције, углавном испод 30%. Нарочито ниске вредности, мање од 15% за све анализиране метале, уочене су у системима са [ТВР][HSO₄], [ТВР]Cl, [ТВР][Pro] и [ТВР][Sal] што указује на ограничену способност ових ЈТ за селективно издвајање кобалта, никла и мангана. Ограничена способност ових анјона да формирају стабилне комплексе са јонима метала су последица малог броја доступних донорских атома, као и недостатка просторне флексибилности неопходне за настанак координационих веза са циљаним металима. Структурна ограничења доводе до слабог афинитета према металним јонима и, последично, до ниске ефикасности екстракције у испитиваним системима.

Када је реч о екстракцији литијума, у свим испитиваним системима вредности ефикасности биле су ниске (10–26%), без обзира на структуру анјона ЈТ. Резултати потврђују да се литијум углавном задржава у доњој фази богатој соли, те да његова селективна екстракција представља додатан изазов који захтева даљу оптимизацију система.

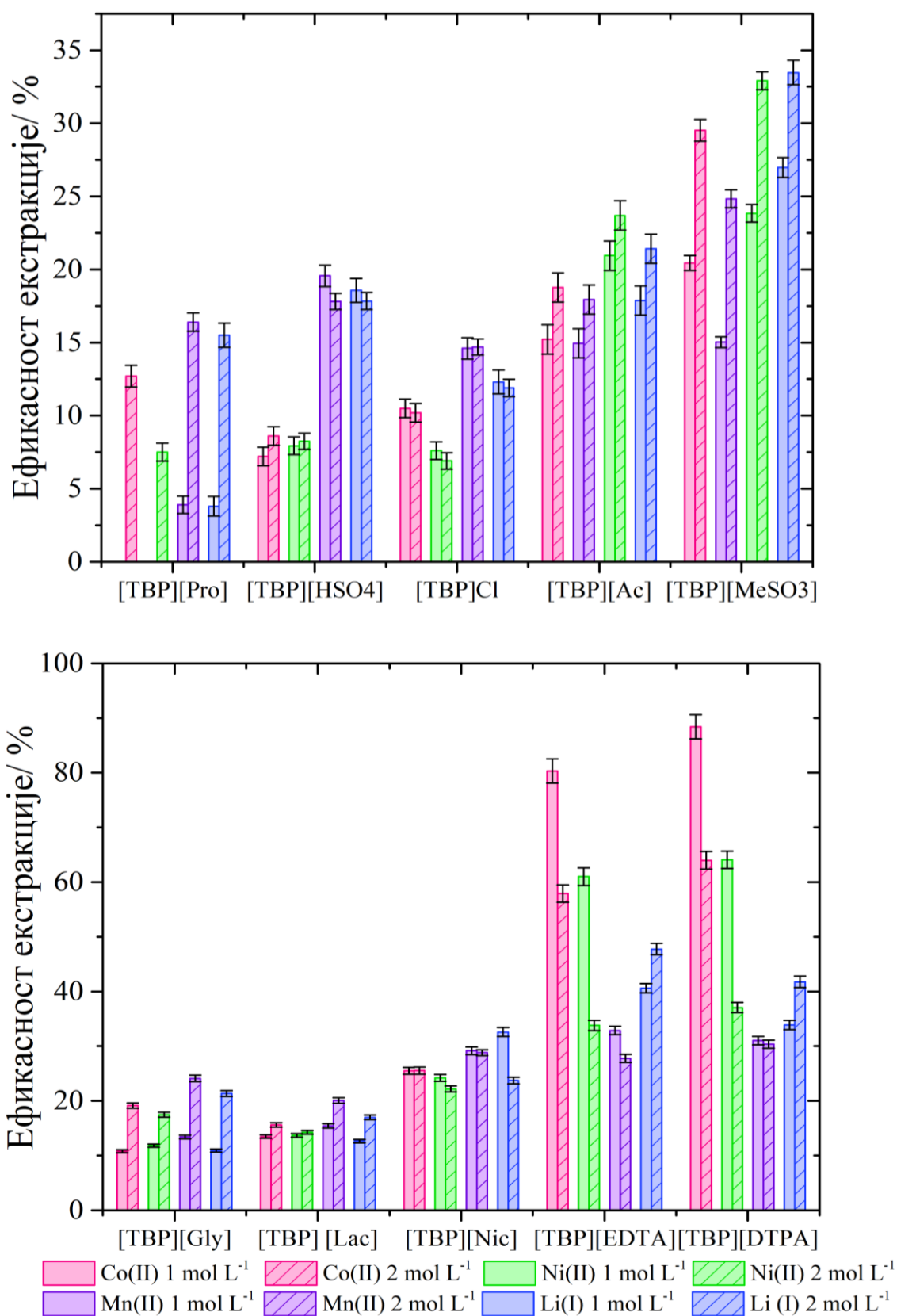
Постигнута ефикасност екстракције метала у испитиваним системима представља резултат више фактора, од којих су кључни координациона способност анјона ЈТ, односно њихова склоност ка формирању стабилних комплекса са металним јонима у датим условима,

као и растворљивост насталих комплекса у воденој фази. Од посебног значаја је рН вредност система, која значајно утиче на степен дисоцијације анјона и њихову расположивост за комплексирање са металима. На нижим рН вредностима, анјони са већим бројем донорских група подложни су делимичној или потпуној протонацији, док су анјони са једном до две донорске групе најчешће подложни потпуној протонацији, чиме се смањује њихова способност да ефикасно координирају металне јоне, што се директно одражава на селективност и ефикасност процеса екстракције.

3.3. Испитивање оптималних услова екстракције метала из модел система

Пажљив одабир и прилагођавање екстракционих параметара представљају кључ за максимално искоришћење ресурса, смањену потрошњу енергије и ефикасно издвајање метала у оквиру циркуларних хидрометалуршких процеса. Опсежна испитивања различитих система и оптимизација услова као што су врста јонске течности, рН вредност, температура и однос компонената унутар екстракционог бифазног воденог система омогућавају постизање најбољих резултата уз поштовање принципа одрживости.

Један од најзначајнијих параметара који директно утиче на ефикасност екстракције метала у овим системима је рН вредност раствора. Како би се стекло свеобухватно разумевање механизма расподеле метала при различитим условима, спроведена су циљана испитивања утицаја промене рН вредности (регулисана додатком 1 и 2 mol L⁻¹ H₂SO₄) на ефикасност и селективност издвајања метала (*слика 14*). Одговарајуће очитане концентрације, израчунати бројеви молова и вредности ефикасности екстракције дати су у **Прилогу Ђ**. Променом рН вредности омогућено је праћење протонације и депротонације анјона ЈТ од којих зависи ефикасност екстракције, као и понашања металних јона у раствору. Испитивања су показала да промена рН директно утиче на формирање стабилних комплекса између метала и анјона ЈТ, чиме се контролише и ефикасност и селективност издвајања метала у фазу богату ЈТ.



Слика 14. Утицај рН вредности на ефикасност екстракције Li(I), Co(II), Ni(II) и Mn(II) додатком 1 mol L⁻¹ и 2 mol L⁻¹ H₂SO₄ у БВС-у (JT + (NH₄)₂SO₄ + H₂O) на температури од 25 °C.

Резултати приказани на *слици 14* јасно показују да додатак киселине и промена рН вредности система значајно утичу на ефикасност и селективност издвајања метала. Код БВС-а који садрже мултидентатне и бидентатне анјоне, као што су [DTPA]³⁻, [EDTA]²⁻ и [Nis]⁻, уочен је пад ефикасности екстракције за Co(II), Ni(II) и Mn(II) са смањењем рН вредности система. Протонација координационих места на анјону, попут карбоксилних (-COO⁻) и аминских (-NH₂) група, које закишељавањем раствора прелазе у неактивне облике (-COOH, -NH₃⁺) директно утиче на слабљење способности везивања метала. У одсуству депротонисаних функционалних група не могу се формирати стабилни комплекси, што доводи до пада ефикасности екстракције.

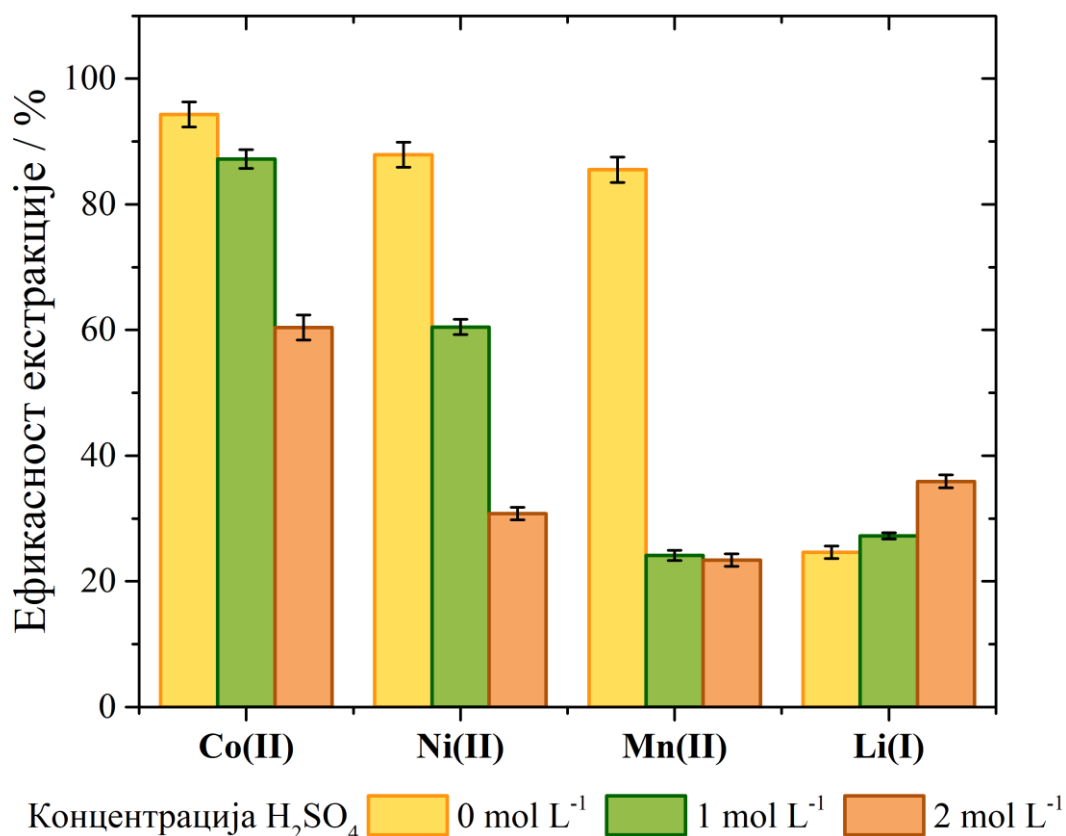
Супротно томе, код система где су присутни анјони као што су [Gly]⁻, [Lac]⁻, [Ac]⁻ и [MeSO₃]⁻, ефикасност екстракције се благо повећава смањењем рН вредности. Ограничена комплексирајућа способност ових анјона није значајно осетљива на степен протоновања, а промене у хемијском окружењу у киселим условима могу фаворизовати интеракцију са одређеним металима. На крају, системи са анјонима попут Cl⁻, [HSO₄]⁻ и [Pro]⁻ показују константно ниске вредности ефикасности (испод 15 %) у читавом рН опсегу, што указује да ни промене у степену протоновања ни интеракције са H⁺ јонима не доводе до значајне промене њихове способности за координацију метала. Ови анјони имају слабу комплексирајућу способност и недовољну селективност према металним јонима у системима са амонијум-сулфатом, стога је њихова ефикасност екстракције у свим условима на ниском нивоу.

Након почетне евалуације и процене утицаја рН вредности за системе засноване на десет синтетисаних ЈТ са различитим анјонима (ЈТ са салицилатним анјоном није узета у обзир јер је вредност ефикасности била 0 за све метале), издвојен је систем са ЈТ [TBP][DTPA] као најперспективнији за даљу оптимизацију.

У наставку поглавља детаљно су анализирани утицај температуре, дужине везне линије и промене састава смеше дуж једне везне линије на селективност и степен издвајања метала. Одговарајуће очитане концентрације, израчунати бројеви молова и вредности ефикасности екстракције дати су у **Прилогу Е**. Прецизна контрола ових параметара омогућила је развој интегрисаних процеса са смањеним оперативним трошковима и минималним еколошким оптерећењем, што представља кључне критеријуме за одрживост и примену у индустријским условима.

3.3.1. Утицај рН вредности на ефикасност екстракције

Утицај рН вредности на ефикасност екстракције метала у систему заснованом на [TBP][DTPA] детаљно је анализиран у претходном одељку, али кључни резултати такође су опет приказани на *слици 15* и у **Прилогу Ђ** у циљу детаљнијег објашњења утицаја додатка 1 mol L⁻¹ и 2 mol L⁻¹ H₂SO₄.



Слика 15. Утицај рН вредности на ефикасност екстракције Li(I), Co(II), Ni(II) и Mn(II) додатком 1 mol L⁻¹ и 2 mol L⁻¹ H₂SO₄ у БВС-у ([TBP] [DTPA] + (NH₄)₂SO₄ + H₂O) на температури од 25 °C.

Промена концентрације сумпорне киселине у екстракционом систему са [TBP][DTPA] значајно утиче на ефикасност издвајања свих анализираних метала. Највеће вредности ефикасности екстракције за Co(II), Ni(II) и Mn(II) добијене су у одсуству киселине, односно при највишој рН вредности у систему око 5, што је у складу са оптималном депротонацијом доносних група [DTPA]³⁻ анјона. У овим условима, ефикасност екстракције кобалта и никла прелази 90%, док је за манган око 80%.

Према дијаграму специјације (**Прилог Ж**), DTPA садржи више карбоксилних и аминских група са различитим рКа вредностима (1,68; 2,10; 2,60; 4,15; 8,20; 9,90), што омогућава велику флексибилност у понашању при различитим рН вредностима. На рН вредности испод 1, све карбоксилне групе су у потпуности протонване, чиме се губи капацитет за координацију са металима, док у интервалу рН 1–2 остаје активна углавном само једна депротонвана група, што значајно редукује комплексирајући потенцијал и директно доводи до пада ефикасности екстракције у киселом окружењу. Најпогодније рН вредности за настанак комплекса, самим тим и ефикасну екстракцију су раствори у којима су вредности изнад 2, када су све карбоксилне групе способне за везивање метала.

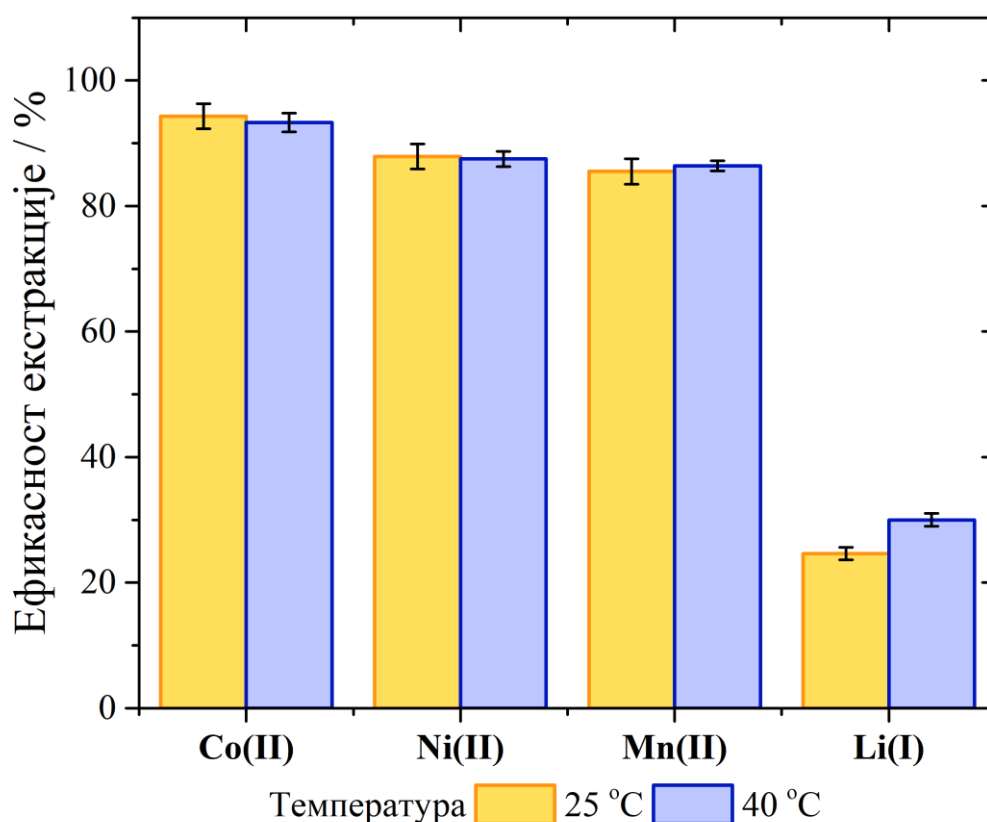
Литијум у свим условима показује ниску ефикасност екстракције, што је у складу са његовом хемијском природом и ограниченом способношћу да формира стабилне комплексе са DTPA. Оваква селективност екстракционог система је посебно повољна, јер омогућава ефикасно раздвајање литијума од кобалта, никла и мангана у оптималним условима.

Добијени резултати јасно илуструју двоструки значај [DTPA]³⁻ анјона. Са једне стране, мултидентатна структура и више координационих центара обезбеђују висок афинитет и

ефикасност издвајања прелазних метала, док са друге стране, изражена осетљивост на промену рН вредности у раствору захтева пажљиву контролу услова у практичној примени, посебно при обради реалних узорака. Најповољнији услови за селективну екстракцију метала постижу се у умерено киселој до неутралној области (рН вредност око 5), где је већина донорских атома доступна за формирање стабилних комплекса.

3.3.2. Утицај температуре на ефикасност екстракције

Утицај температуре на ефикасност екстракције метала испитан је на две различите температуре: 25 °С (собна температура) и 40 °С. Резултати приказани на *слици 16* показују да температура има веома мали утицај на ефикасност екстракције свих испитиваних метала. За кобалт и никл уочено је незнатно смањење ефикасности при повишеној температури (1,0 % и 0,4 %), док је код мангана и литијума дошло до благог повећања (0,9 % и 5,4 %).



Слика 16. Утицај температуре на ефикасност екстракције Li(I), Co(II), Ni(II) и Mn(II) у БВС-у ([ТВР] [ДТРА] + (NH₄)₂SO₄ + H₂O) на 25 °С и 40 °С.

Ограничени термални ефекат указује на високу термодинамичку стабилност комплекса које [ТВР][ДТРА] формира са металима што је у складу са високим вредностима условних константи стабилности комплекса из литературе. Доминантан утицај хемијске равнотеже, а не ентропијски допринос, потврђује да је процес екстракције пре свега контролисан афинитетом лиганда и метала, а не спољним условима као што је температура. Стабилност потврђују и резултати одређивања бинодалних кривих за системе који се састоје од [ТВР][ДТРА] и амонијум-сулфата на обе температуре (**Прилог 3**), јер је ширина бифазне области остала практично непромењена у испитиваном температурном опсегу.

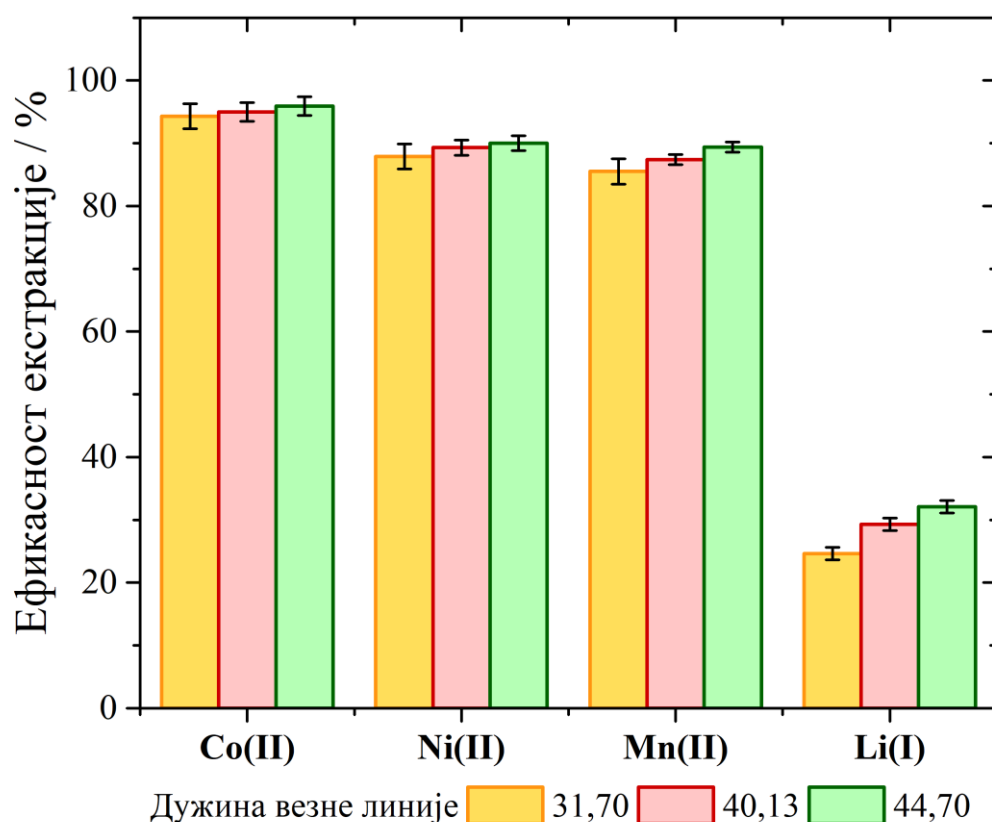
Захваљујући термичкој стабилности система и минималном утицају температуре на ефикасност процеса, екстракција метала се успешно спроводи на собној температури, што

представља значајну предност у погледу енергетске ефикасности и одрживости индустријске примене. Добијени резултати показују да се висока селективност и ефикасност екстракције могу остварити и без загревања, што додатно доприноси уштеди ресурса и смањењу оперативних трошкова у потенцијалним индустријским процесима.

3.3.3. Утицај дужине везне линије на ефикасност екстракције

Дужина везне линије у бифазним воденим системима са [TBP][DTPA] представља један од најважнијих параметара за фину контролу селективности и ефикасности екстракције метала. Везна линија одређује састав обе фазе након раздвајања и што је њена дужина већа, то су разлике у концентрацијама јонске течности и соли између горње и доње фазе израженије. У том случају горња, фаза богата ЈТ садржи занемарљиво мало сулфата, док је у доњој, фази богатој соли садржај јонске течности минималан. Управо ова максимална раздвојеност доводи до формирања две фазе са што већим степеном чистоће, односно присуство „страних“ компоненти у свакој фази сведено је на најмању могућу меру. На тај начин се значајно смањује унакрсна контаминација, што је кључно за постизање високе ефикасности и селективности екстракције метала у БВС-има.

На *слици 17* су приказани резултати испитивања утицаја дужине везне линије на ефикасност екстракције Co(II), Ni(II), Mn(II) и Li(I).



Слика 17. Утицај дужине везне линије на ефикасност екстракције Li(I), Co(II), Ni(II) и Mn(II) у БВС-у ([TBP] [DTPA] + (NH₄)₂SO₄ + H₂O) на 25 °C.

Како би се овај утицај испитао спроведено је поређење три система са различитим дужинама везних линија (31,70; 40,13 и 44,70), које одговарају константном масеном уделу јонске течности (20%) и растућем масеном уделу соли (22%, 23% и 24%), а детаљни састави

наведени су у **Прилогу Г**. Са порастом дужине везне линије, разлике у саставу између горње и доње фазе постају све израженије и удео јонске течности у горњој фази се повећава, док је присуство соли сведено на минимум, што директно омогућава ефикасније комплексирање и прелазак метала у ову фазу.

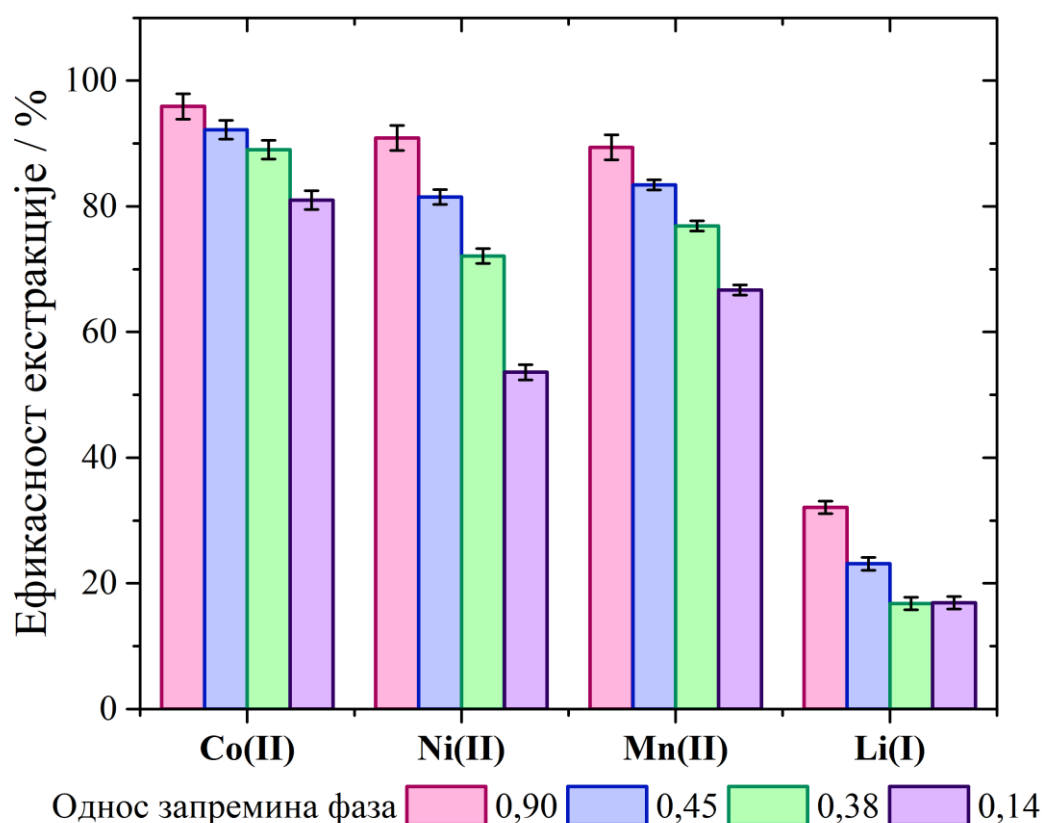
Резултати приказани на *слици 17* јасно показују да продужење везне линије резултира прогресивним порастом ефикасности екстракције за све испитиване метале. За Co(II), Ni(II) и Mn(II) у систему са најдужом везном линијом вредности екстракције достижу и преко 95%, док се код литијума, упркос његовој генерално мањој склоности ка екстракцији у фазу богату ЈТ, такође бележи мали пораст ефикасности са порастом дужине везне линије.

Повећање дужине везне линије омогућава фино раздвајање метала и њихово усмеравање у жељену фазу са вишим степеном селективности и ефикасности. Овај приступ не само да поједностављује контролу и скалирање процеса, већ истовремено доприноси смањењу оперативних трошкова и повећању укупне одрживости и економске исплативости. Управо прецизна контрола дужине везне линије, заједно са осталим параметрима, представља један од кључних елемената који потврђују супериорност БВС-а у односу на традиционалне екстракционе методе.

3.3.4. Утицај односа запремина фаза на ефикасност екстракције

Променом почетног састава компоненти у систему који припадају истој везној линији, могу се добити различити односи запремина између горње фазе (богате ЈТ) и доње фазе (богате соли). Састав сваке појединачне фазе остаје непромењен дуж исте везне линије, односно количина ЈТ и растворене соли у појединачној фази се не мења, али се мења њихов укупни однос (запремине фаза). Овај однос запремина директно утиче не само на ефикасност екстракције, већ и на одрживост и економичност самог процеса.

У овом поглављу анализирани су системи са истом дужином везне линије (44,70), али са четири различита односа запремина фаза: 0,90; 0,45; 0,38 и 0,14. Односи су постигнути променом почетних масених удела компоненти у смеши: 20% јонске течности и 24% соли, 15% јонске течности и 27% соли, 10% јонске течности и 31% соли, и 5,5% јонске течности и 34% соли. Детаљни састави ових система дати су у **Прилогу Г**, док су резултати експеримената приказани на *слици 18*.



Слика 18. Утицај односа запремина фаза на ефикасност екстракције Li(I), Co(II), Ni(II) и Mn(II) у БВС-у ([TBP] [DTPA] + (NH₄)₂SO₄ + H₂O) на 25 °C.

Смањењем количине ЈТ, а самим тим и запремине горње фазе богате ЈТ уочава се поступан пад ефикасности екстракције за све анализиране метале: за кобалт са 95% на 81%, за никл са 90% на 53% и за манган са 89% на 66%. Овај тренд је у потпуности очекиван, јер ограничење запремине горње фазе директно ограничава капацитет преласка металних јона у ову фазу, што доводи до њиховог делимичног задржавања у доњој фази богатој соли.

Ипак, оваква промена доноси значајан технолошки бенефит јер се повећава концентрациони фактор, односно омогућава се преконцентровање метала у мањој количини екстракционе фазе. У овом систему је постигнут концентрациони фактор од око 20, уз очувану ефикасност преко 80% за кобалт, што представља изузетно добар компромис између процесне ефикасности и рационалног коришћења скуких реагенса.

Са аспекта индустријске примене, системи са мањом запремином фазе богате ЈТ су посебно значајни због мање потрошње ЈТ, смањених оперативних трошкова, нижег енергетског утршка и смањеног еколошког оптерећења. Оваква оптимизација у потпуности се уклапа у концепт одрживе циркуларне хидрометалургије, јер омогућава високу селективност и ефикасност издвајања метала при минималном улагању ресурса.

Дакле, оптимизација односа запремина фаза није само технички, већ и економски и еколошки параметар, који омогућава флексибилну адаптацију процеса конкретним индустријским захтевима и повећава ефикасност издвајања метала у односу на уложене ресурсе.

3.4. Одређивање константи стабилности комплекса између металних јона и јонских течности

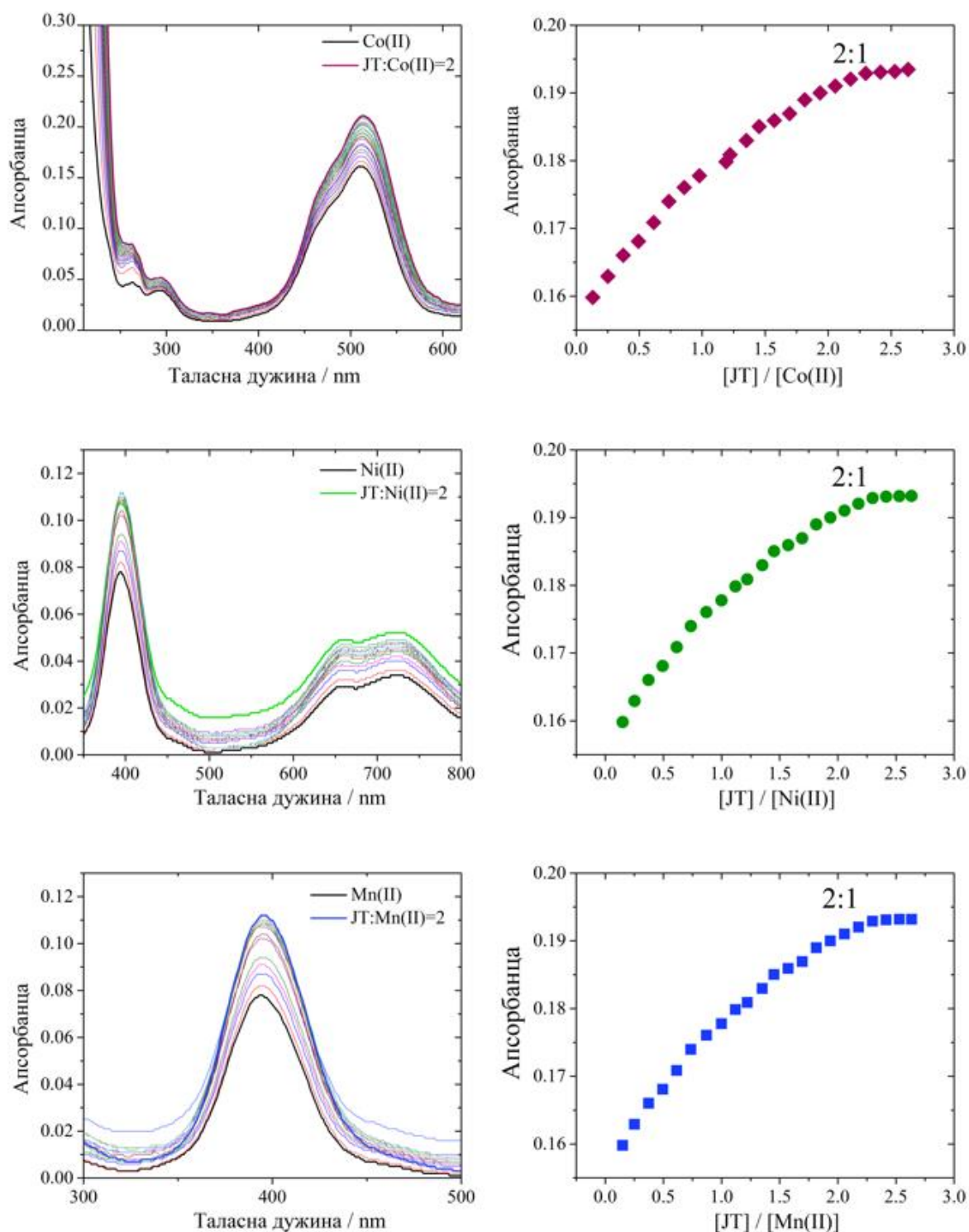
Стабилност комплекса формираних између ЈТ и металних јона представља један од кључних фактора који одређују селективност и укупну ефикасност екстракције у БВС-има. Због тога је у овом поглављу посебна пажња посвећена детаљној анализи способности комплексирања и карактеризацији комплекса насталих између [TBP][DTPA], [TBP][Lac] и [TBP][Gly] и кобалта, никла и мангана, применом UV-VIS и FTIR спектроскопије. Одабране ЈТ, као типични представници мултидентатних и бидентатних лиганда омогућавају упоредну анализу утицаја структуре ањона на формирање комплекса са металима.

Условне константе стабилности ($\log K$) за све испитиване системе су експериментално одређене и приказане у **табели 4**, што омогућава директну квантификацију афинитета сваког лиганда према одговарајућем металном јону у специфичним условима и пружа основ за разумевање механизма селективне екстракције.

Табела 4. Вредности условних константи стабилности ($\log K$) за комплексе настале између метала и ЈТ.

	[TBP][Gly]		[TBP][Lac]		[TBP][DTPA]
стехиометрија метал/лиганд комплекса	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1
Co(II)	$1,01 \pm 0,02$	$4,00 \pm 0,08$	$1,24 \pm 0,1$	$4,48 \pm 0,07$	$10,41 \pm 0,10$
Ni(II)	$1,28 \pm 0,01$	$4,02 \pm 0,01$	$1,00 \pm 0,04$	$4,43 \pm 0,06$	$11,75 \pm 0,09$
Mn(II)	$0,80 \pm 0,09$	$2,90 \pm 0,10$	$0,98 \pm 0,05$	$3,50 \pm 0,08$	$8,10 \pm 0,06$

На **слици 19** приказани су апсорпциони спектри и анализе молских односа комплекса који настају између ЈТ [TBP][Gly] и јона Co(II), Ni(II) и Mn(II) у воденом раствору, добијени методом спектрофотометријске титрације.

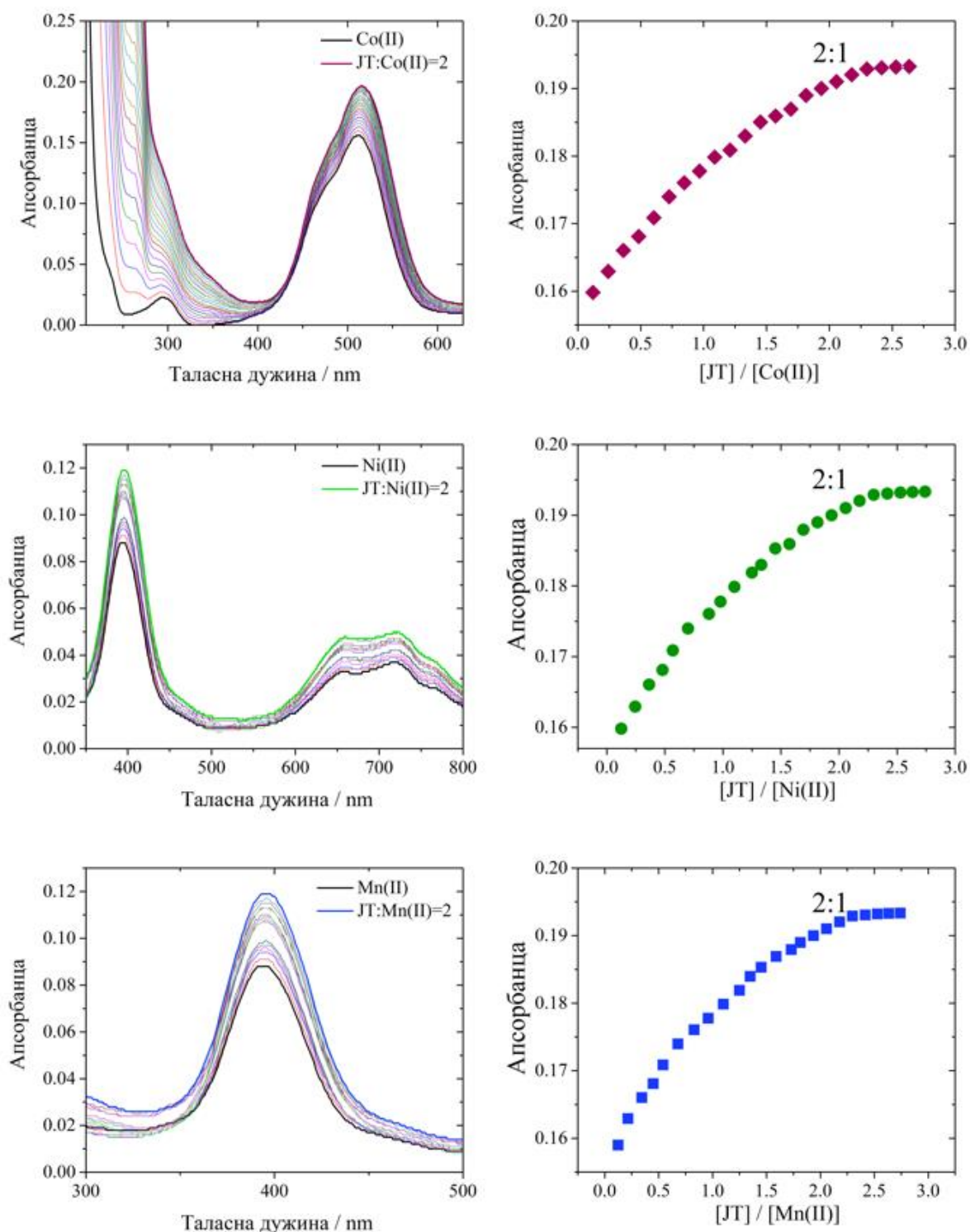


Слика 19. UV-VIS спектри и молски односи JT [TBP][Gly] и метала Co(II), Ni(II) и Mn(II) добијени методом спектрофотометријске титрације.

Резултати спектрофотометријских титрација показују да се у свим испитиваним системима са гликолатним анјоном формирају комплекси у молском односу 2:1 (JT:метал), што је у складу са бидентатном природом овог лиганда. Анализа UV-VIS спектра бележи постепене, прогресивне промене у интензитету и облику апсорпционих максимума приликом додатка раствора JT у раствор металних јона, што недвосмислено потврђује поступно формирање комплекса између гликолатног анјона и металних јона. Добијене вредности

условних константи стабилности ($\log K$), приказане у **табели 4**, одговарају умереном афинитету ових лиганда према испитиваним металима, што је у сагласности са структурним карактеристикама и комплексирајућим потенцијалом гликолатног анјона.

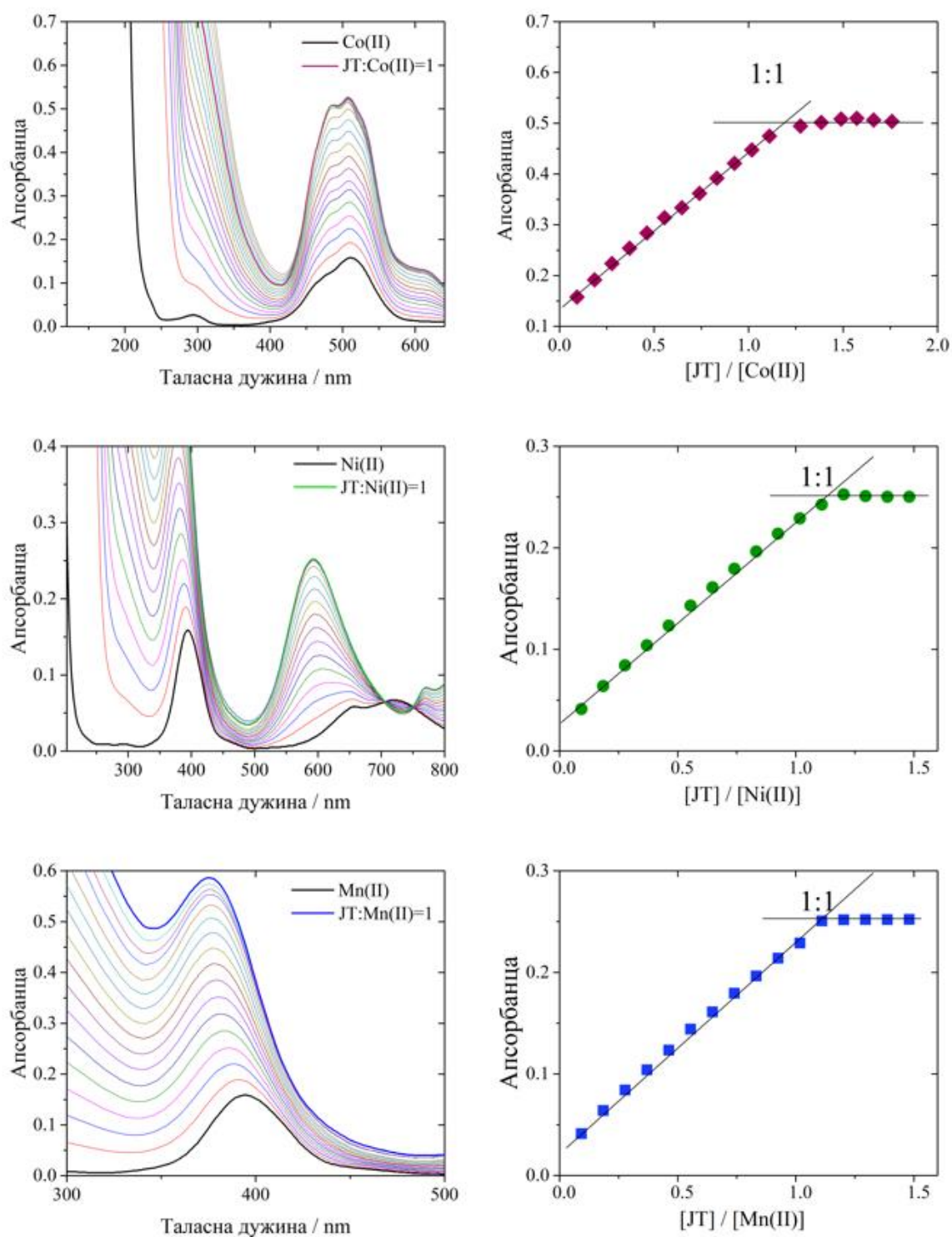
Такође, на **слици 20** приказани су резултати спектрофотометријске анализе комплекса насталих између JT [TBP][Lac] и Co(II), Ni(II) и Mn(II) у воденом раствору.



Слика 20. UV-VIS спектри и молски односи JT [TBP][Lac] и метала Co(II), Ni(II) и Mn(II) добијени методом спектрофотометријске титрације.

Спектрофотометријска анализа јасно показује да у свим испитиваним системима са [TBP][Lac] долази до формирања комплекса са молским односом 2:1 (JT:метал), што је такође у потпуности у складу са бидентатном природом лактатног анјона. Промене у облику и интензитету апсорпционих максимума са повећањем концентрације JT сведоче о прогресивном комплексирању, али и о релативно умереној стабилности насталих комплекса. Вредности условних константи стабилности ($\log K$) су у складу са оваквим карактером комплексирања, што додатно објашњава умерену селективност и ефикасност екстракције ове JT у БВС-у.

Анализом резултата добијених за [TBP][Lac] и [TBP][Gly] уочава се изразита сличност у понашању оба система. И један и други анјон поседују две функционалне групе способне за координацију ($-\text{COO}^-$ и $-\text{OH}$), што омогућава формирање комплекса са молским односом 2:1 (JT:метал) за све испитиване јоне метала. У оба случаја, стабилност комплекса је умерена, а вредности константи нису високе, што резултира ограниченом селективношћу у процесима екстракције. Ове сличности произилазе из идентичног механизма везивања и сличног електронског окружења око металног центра. Међутим, мање разлике у вредностима могу се приписати различитим ефектима замене хидроксилне и метил групе на просторну организацију комплекса и степен хидрофобности. Генерално, и лактатни и гликолатни анјон показују да је применом једноставних бидентатних лиганата могуће постићи задовољавајућу, али не и изузетну ефикасност и стабилност, што ограничава њихову примену у високоселективним процесима екстракције у поређењу са мултидентатним лиганадима као што је ДТРА, а чији су резултати приказани на *слици 21*.



Слика 21. UV-VIS спектри и молски односи JT [TBP][DTPA] и метала Co(II), Ni(II) и Mn(II) добијени методом спектрофотометријске титрације.

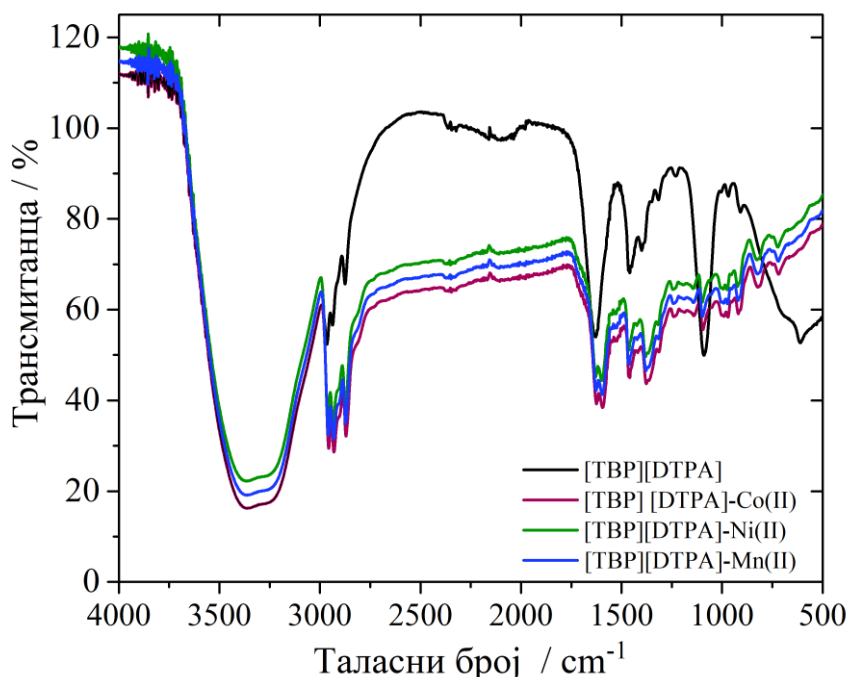
Током титрације водених раствора метала воденим раствором [TBP][DTPA], уочене су значајне промене и у положају, као и у облику и интензитету апсорпционих максимума, што је карактеристичан показатељ формирања веома стабилних комплекса. Ови спектрални помаи, заједно са прогресивним порастом апсорпције, указују на дубоке електронске промене у околини металног центра, типичне за потенцијалну јаку координацију између [DTPA]³⁻ ањона и кобалта, никла и мангана.

Стехиометријска анализа добијених система јасно показује да се у свим случајевима (Co(II), Ni(II) и Mn(II)) формира комплекс са молским односом 1:1 (JT:метал) што имплицира да је за потпуно комплексирање довољан један молекул [TBP][DTPA] по једном металном јону и што је у складу са мултидентатним карактером [DTPA]³⁻ анјона и његовом изузетном способношћу формирања јако стабилних хелатних комплекса.

У поређењу са [TBP][Lac] и [TBP][Gly], где је однос лиганда и метала 2:1 и добијене су умерене вредности константи стабилности, [TBP][DTPA] се издваја значајно већим log K вредностима (*табела 4*). Ова предност директно се одражава на вредности ефикасности екстракције, где је постигнута највиша ефикасност издвајања метала управо у систему са [TBP][DTPA]. Изузетно висок афинитет [DTPA]³⁻ анјона према овим металима може се приписати великом броју донорских атома и мултидентатном карактеру лиганда, што омогућава формирање стабилних хелатних комплекса са стехиометријом 1:1.

Ипак, треба нагласити да су условне константе стабилности добијене у овој дисертацији нешто ниже од вредности које се могу наћи у литератури за системе са чистом киселином DTPA у воденим растворима. На пример, за комплексе Co(II)-DTPA (logK = 21,34), Ni(II)-DTPA (logK = 23,98) и Mn(II)-DTPA (logK = 16,92), као и са EDTA пријављене су значајно више вредности [179–182]. Ова разлика потиче из неколико разлога јер пре свега, у експериментима је као лиганд коришћена JT [TBP][DTPA], у којој тетрабутилфосфонијум катјон може утицати на хемијску околину и стабилност комплекса, за разлику од система са слободном киселином DTPA. Додатно, услови који укључују јонску снагу и специфичне pH вредности раствора, могу утицати на дисоцијацију анјона и његову расположивост за координацију. Овако дефинисане „условне“ константе стабилности представљају реалан показатељ афинитета у конкретним експерименталним условима и директно се односе на формирање комплекса у растворима где је присутна JT.

Формирање комплекса између JT и метала додатно је потврђено применом FTIR спектроскопије на примеру фазе богате JT [TBP][DTPA] пре и након екстракције кобалта, никла и мангана и приказано је на *слици 22*.



Слика 22. FTIR спектри фазе богате јонском течношћу пре и након формирања комплекса са металима.

На основу добијених спектра може се закључити да је за све металне комплексе карактеристична промена у региону од 1620 до 1640 cm^{-1} . У FTIR спектру фазе са чистом ЈТ доминирају две траке на 1625 и 1590 cm^{-1} , које одговарају асиметричном и симетричном растезању C=O у карбоксилним групама $[\text{DTPA}]^{3-}$ анјона. У присуству металних јона ове траке се спајају у један изражен пик на око 1630 cm^{-1} за све испитиване комплексе, што директно указује на учешће карбоксилних група у процесу координације и формирања стабилног метал-лиганд комплекса.

Поред тога, примећена је значајна промена у интензитету и положају трака у осталим деловима спектра, што додатно потврђује електронску реорганизацију у околини анјона услед везивања металних јона. Иако се спектри за сва три метала у овом региону практично поклапају, могуће је уочити суптилне разлике у облику и интензитету, што је у сагласности са различитим вредностима условних константи стабилности комплекса Co(II), Ni(II) и Mn(II) са $[\text{DTPA}]^{3-}$ анјоном из ЈТ.

3.5. Лужење метала из реалних узорака катодних материјала ЛЈБ

3.5.1. Лужење метала из реалних узорака катодних материјала ЛЈБ применом неорганских киселина

Лужење катодних материјала издвојених из искоришћених ЛЈБ представља кључни корак у хидрометалуршком издвајању и рециклажи критичних метала, јер омогућава прелазак метала из чврсте фазе у раствор и чини их доступним за даље поступке селективног издвајања. У оквиру ове дисертације, прво је испитан утицај неорганских киселина, царске воде (мешавина хлороводоничне и азотне киселине у односу 3:1) и сумпорне киселине у присуству водоник-пероксида на ефикасност лужења метала из реалних узорака NMC и LCO катодних материјала.

Царска вода се традиционално користи као један од најефикаснијих лужних реагенса у хидрометалуршкој анализи, захваљујући својој способности да у потпуности раствори катодне материјале и омогући комплетну миграцију свих метала у раствор [183]. У овој дисертацији, лужење царском водом је примењено као референтни систем, при чему добијене концентрације метала служе као полазне вредности за процену ефикасности потенцијалних алтернативних лужних реагенса. Анализом раствора након лужења царском водом добијене су следеће концентрације детектованих метала литијума, кобалта, никла и мангана: 2,18 g L^{-1} за Li(I), 4,86 g L^{-1} за Co(II), 12,05 g L^{-1} за Ni(II) и 7,22 g L^{-1} за Mn(II). На основу израчунатих молских односа, однос метала Ni(II):Co(II):Mn(II) износи 6:2:2, што је у потпуности у складу са стехиометријом катодног материјала типа NMC622 ($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$).

Осим царске воде, као алтернативни лужни реагенс је примењена комбинација 1,5 mol L^{-1} сумпорне киселине и 4% H_2O_2 . Под овим условима, добијене су врло сличне концентрације метала у раствору: 2,33 g L^{-1} за Li(I), 4,51 g L^{-1} за Co(II), 12,09 g L^{-1} за Ni(II) и 6,92 g L^{-1} за Mn(II). Сличност ових резултата са онима добијеним применом царске воде потврђује да је ова комбинација реагенса подједнако ефикасна за издвајање метала из катодног материјала.

Код лужења LCO катодног материјала, примењени су идентични реакциони услови као и за NMC. Добијене концентрације у лужном раствору након примене царске воде за детектоване метале кобалт и литијум износили су 25,61 g L^{-1} за Co(II) и 2,80 g L^{-1} за Li(I), док су након лужења сумпорном киселином добијене сличне вредности: 25,34 g L^{-1} за Co(II) и 2,58 g L^{-1} за Li(I). Резултати јасно потврђују да овај блажи систем може обезбедити скоро једнаку ефикасност као и примена царске воде у процесу лужења.

Оптимални услови за ефикасан процес лужења катодних метала подразумевају примену киселе средине ($\text{pH} < 6$), при чему се највећа ефикасност издвајања обично постиже на pH вредностима између 3,00 и 3,70 [88,184,185]. У овом pH опсегу прелазни метали,

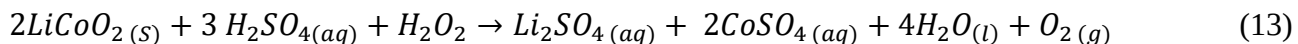
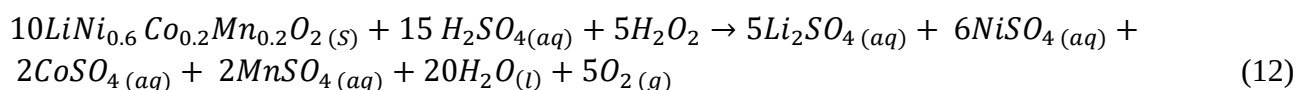
посебно кобалт, никл и манган показују високу растворљивост у воденим растворима, што омогућава њихово ефикасно издвајање из чврсте фазе.

Присуство водоник-пероксида у лужном раствору додатно повећава ефикасност издвајања метала, јер делује двоструко као редукционо и као оксидационо средство. Механизам дејства водоник-пероксида заснива се на његовој способности да редукује Co(III) из материјала у Co(II), као и Mn(IV) у Mn(II), чиме се значајно повећава растворљивост ових јона у киселој средини [186–188]. Овај процес је приказан реакцијама (10) и (11), где редукција подстиче потпуну миграцију кобалта и мангана у раствор. Оксидација водоник-пероксида до молекулског кисеоника термодинамички такође погодује процесима растварања јер помера равнотежу ка формирању растворљивих јонских облика метала.

За разлику од кобалта и мангана, у случају литијума и никла који током лужења не мењају своја оксидациона стања, њихова растворљивост се повећава услед распада оксидне решетке катодног материјала у присуству јаке киселине, што омогућава њихову потпуну мобилизацију у раствор.

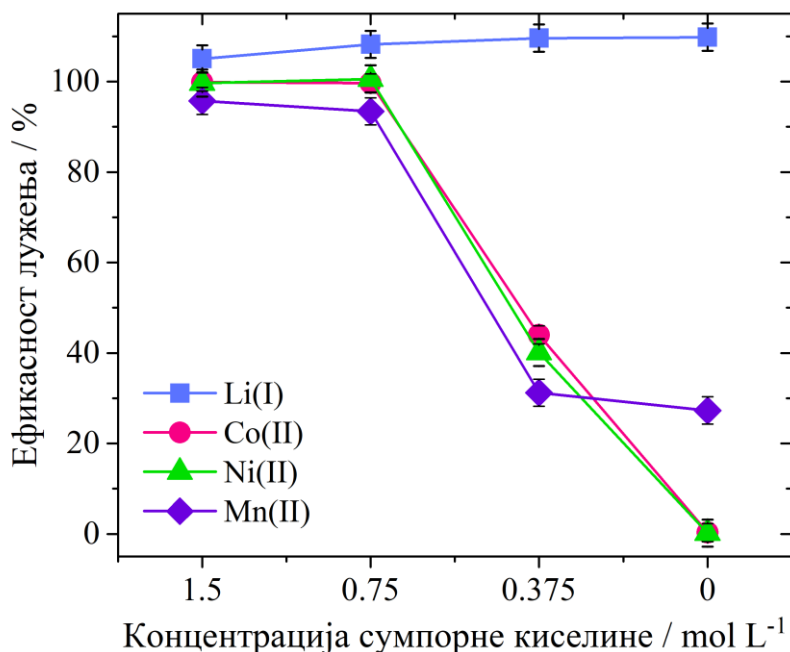


Хемијске реакције (12 и 13) које описују процес лужења NMC и LCO катодних материјала у присуству сумпорне киселине и водоник-пероксида могу се представити на следећи начин:



С обзиром на то да рН вредност представља један од кључних параметара у процесу лужења катодних материјала, детаљно је испитан утицај концентрације сумпорне киселине на ефикасност лужења Li(I), Co(II), Ni(II) и Mn(II) из NMC катодног материјала.

Експерименти су спроведени у строго контролисаним условима на температури од 65 °C, током 60 минута, при брзини мешања од 400 rpm, са односом чврсте и течне фазе од 50 g L⁻¹ и у присуству 4% H₂O₂. Добијени резултати су приказани на **слици 23**, а концентрације метала као и ефикасности лужења дате су у **Табели II у Прилогу II**, која илуструје утицај различитих концентрација сумпорне киселине на ефикасност лужења сваког од испитиваних метала.



Слика 23. Утицај концентрације H_2SO_4 на ефикасност лужења Li(I), Co(II), Ni(II) и Mn(II) (температура = 65 °C, време = 60 минута, однос S/L = 50 g L⁻¹, брзина мешања = 400 rpm) у присуству 4% H_2O_2 .

Ефикасност лужења у присуству сумпорне киселине показала је снажну зависност од концентрације киселине у раствору, посебно за кобалт, никл и манган. У одсуству H_2SO_4 , лужни агенс је дејонизована вода и 4% H_2O_2 . У тим условима, кобалт и никл су показали минималну растворљивост (0,3% за кобалт и 0,2% за никл), док је растворљивост манган била нешто већа и износила је 27,3% што је последица релативно слабијег везивања мангана у структури NMC катодног материјала и његове специфичне координационе околине унутар решетке. Према подацима из литературе [189], Mn–O везе у решетки катодног материјала су краће у односу на чист манган-диоксид, што указује на смањену стабилност и олакшава оксидативно растварање мангана чак и у блажим условима само у присуству водоник-пероксида.

Повећање концентрације киселине на 0,375 mol L⁻¹ доводи до умереног повећања ефикасности лужења и вредности ефикасности за Co(II), Ni(II) и Mn(II) су 44,0%, 40,1% и 31,2%, редом. Међутим, значајан скок је уочен у присуству 0,75 mol L⁻¹ киселине, када ефикасност лужења за све три компоненте прелази 93%, што указује на готово потпуну растворљивост свих метала у лужном раствору. Даље повећање концентрације киселине на 1,5 mol L⁻¹ резултирало је само минималним добицима, са вредностима ефикасности око 99% за Co(II) и Ni(II), и 97% за Mn(II).

Литијум се, за разлику од осталих метала, издваја са конзистентно високим вредностима ефикасности блиским или изнад 100% у свим испитиваним условима. Добијени резултати показују минималну осетљивост литијума на промену концентрације киселине, а вредности изнад 100% могу се приписати грешкама које настају приликом експерименталног рада. Високе вредности су у сагласности са различитим енергијама везивања Метал–Кисеоник унутар кристалне структуре катодног материјала [189], а слабија Li–O веза доприноси лакшем ослобађању литијума у раствор, чак и под блажим условима, док је за ефикасно растварање кобалта, никла и мангана неопходна ниска рН вредност и присуство оксидо-редукционог средства.

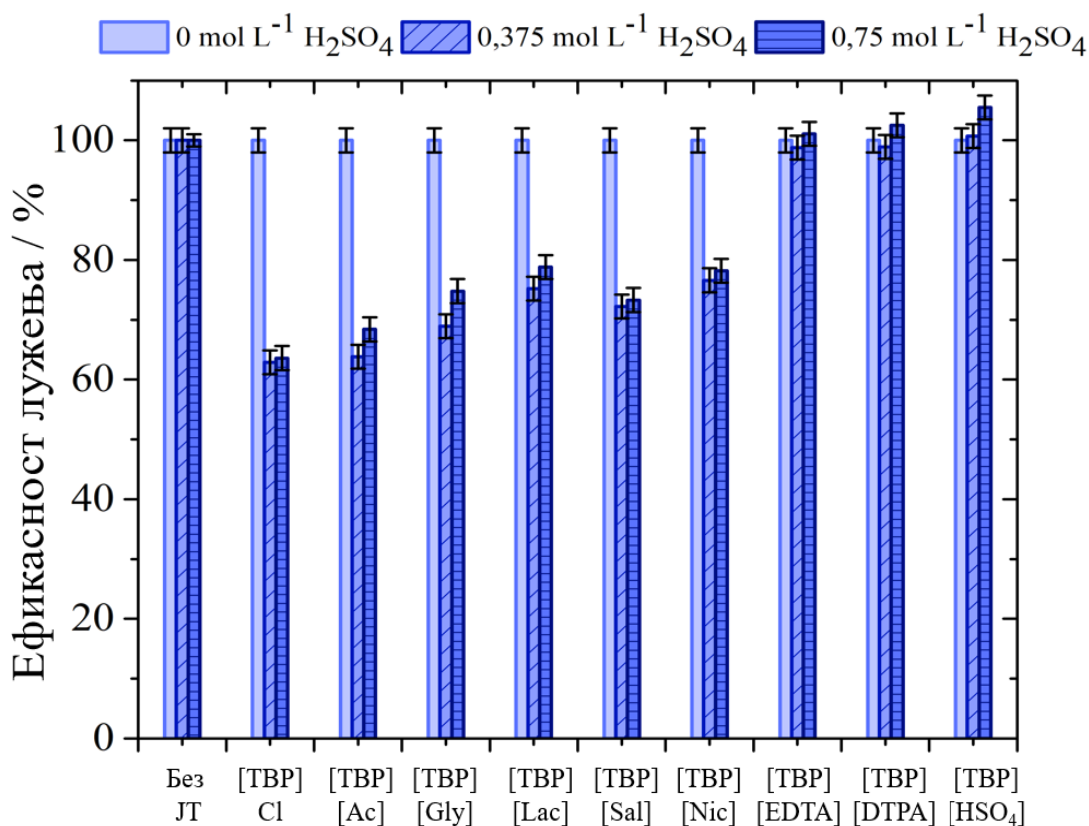
Постигнуте високе вредности ефикасности лужења при концентрацији од $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 потврђују да је прецизно одређивање оптималне концентрације киселине од кључног значаја за максималну ефикасност издвајања метала уз минималну потрошњу реагенса, чиме се повећава и еколошка одрживост целокупног процеса.

3.5.2. Лужење метала из реалних узорак катодних материјала ЛЈБ применом јонских течности

Ради унапређења еколошке одрживости и смањења потрошње агресивних лужних реагенса, у овом случају сумпорне киселине, у поступку лужења испитан је потенцијал девет различитих тетрабутилфосфонијум ЈТ са различитим анјонима (Cl^- , $[\text{Ac}]^-$, $[\text{Gly}]^-$, $[\text{Lac}]^-$, $[\text{Nic}]^-$, $[\text{Sal}]^-$, $[\text{EDTA}]^{2-}$, $[\text{DTPA}]^{3-}$ и $[\text{HSO}_4]^-$) као алтернативних реагенса за ефикасно лужење литијума, кобалта, никла и мангана из NMC катодног материјала. Потпуна растворљивост свих коришћених ЈТ у воденим растворима са сумпорном киселином и водоник-пероксидом, уз њихову изражену хидрофилност, обезбедила је одсуство значајног утицаја на вискозност система.

Ефикасност лужења за литијум, кобалт, никл и манган је испитивана при три различите концентрације сумпорне киселине (0 , $0,375$ и $0,75 \text{ mol L}^{-1}$) и $4\% \text{ H}_2\text{O}_2$, са константним масеним уделом ЈТ у раствору од 20% .

Експерименти су изведени под контролисаним условима (температура 65°C , 60 минута, однос чврсте и течне фазе 50 g L^{-1} са брзином мешања од 400 rpm), а резултати су приказани на *сликама 24 и 25*, док су концентрације метала и вредности ефикасности лужења дате у Табели Ј у Прилогу Ј.



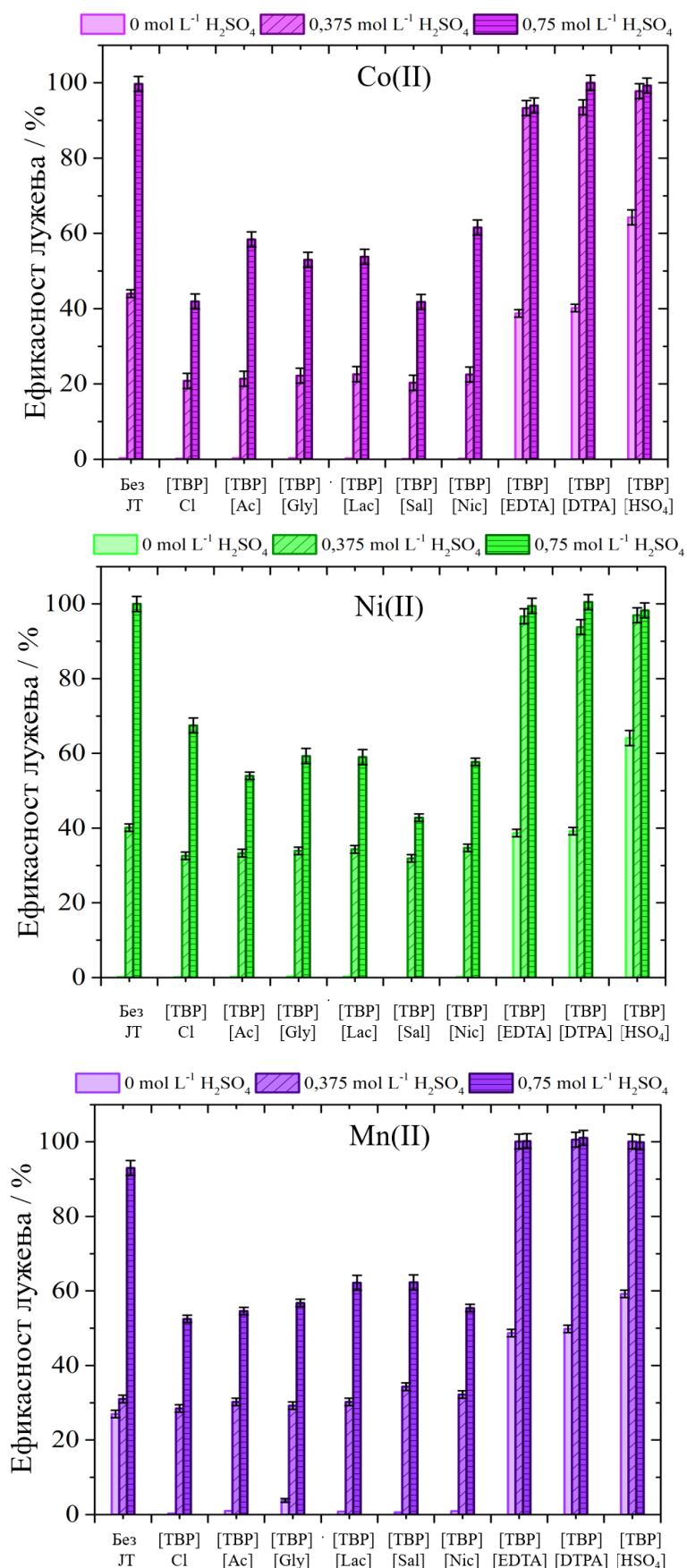
Слика 24. Утицај различитих ЈТ у комбинацији са различитим концентрацијама H_2SO_4 (0 , $0,375$ и $0,75 \text{ mol L}^{-1}$) на ефикасност лужења Li(I) (температура = 65°C , време = 60 min , однос $\text{S/L} = 50 \text{ g L}^{-1}$, брзина мешања = 400 rpm) у присуству $4\% \text{ H}_2\text{O}_2$.

Ефикасност лужења литијума (*слика 24*) показала је минималну осетљивост на промену концентрације сумпорне киселине у свим испитиваним системима у којима су присутне ЈТ. Чак и у одсуству киселине, ефикасност лужења литијума остала је висока, премашујући 60% без обзира на врсту анјона у ЈТ.

У лужним растворима у којима су присутне ЈТ [TBP][H₂SO₄], [TBP][EDTA], [TBP][DTPA], [TBP][Lac] и [TBP][Nic], ефикасност лужења литијума већа је од 95% и при концентрацијама киселине од 0,75 mol L⁻¹, 0,375 mol L⁻¹, али и без додатка киселине.

Овакво доследно понашање потврђује лакоћу ослобађања литијума из оксидне решетке катодног материјала чак и под блажим условима, што је последица слабих интеракција литијума у самој структури катодног материјала [189], па је литијумова растворљивост у овом процесу много мање зависна од концентрације киселине или структуре примењене јонске течности.

За разлику од константних високих вредности ефикасности лужења литијума у свим системима, кобалт, никл и манган показују много израженију зависност од концентрације киселине у присуству ЈТ и од саме врсте ЈТ, а добијени резултати за ова три метала приказани су на *слици 25*.



Слика 25. Утицај различитих JT у комбинацији са различитим концентрацијама H₂SO₄ (0, 0,375 и 0,75 mol L⁻¹) на ефикасност лужења Co(II), Ni(II) и Mn(II) (температура = 65 °C, време = 60 min, однос S/L = 50 g L⁻¹, брзина мешања = 400 rpm) у присуству 4% H₂O₂.

Међу свим испитиваним системима, [TBP][HSO₄], [TBP][DTPA] и [TBP][EDTA] издвојиле су се као три најефикасније за лужење кобалта, никла и мангана. При концентрацији од 0,75 mol L⁻¹ H₂SO₄, ове ЈТ су омогућиле готово потпуно растварање Co(II), Ni(II) и Mn(II), са ефикасностима већим од 98%. Важно је истаћи да су чак и при нижој концентрацији киселине од 0,375 mol L⁻¹ задржале високу ефикасност лужења (>93%), што показује да ови системи омогућавају значајно смањење потрошње киселине без умањења укупне ефикасности процеса.

Насупрот томе, ЈТ са монодентатним и бидентатним анјонима који немају или имају ограничена комплексирајућа својства или потичу од слабих органских киселина, као што су Cl⁻, [Ac]⁻, [Sal]⁻, [Gly]⁻, [Lac]⁻ и [Nic]⁻ показале су ограничену ефикасност у лужењу чак и у присуству више концентрације киселине, ретко премашујући 60% за било који од метала. Овакво понашање је, као и у екстракционим системима где су коришћене ове ЈТ, директно повезано са хемијским својствима самих анјона у ЈТ, односно са њиховом слабом способношћу формирања стабилних комплекса са металним јонима и неактивношћу протонизованог анјона услед промене рН вредности лужног раствора.

Утицај рН вредности посебно долази до изражаја у лужним растворима који садрже ЈТ са анјонима који потичу од слабих органских киселина. Како је приказано у **Табели К (Прилог К)**, рН вредности ових раствора у одсуству сумпорне киселине крећу се у опсегу од 7 до 8, што одговара неутралној или благо базној средини. Такви услови нису погодни за ефикасно растварање прелазних метала као што су Co(II), Ni(II) и Mn(II), јер је за њихово лужење неопходна кисела средина, тј. рН вредност раствора мања од 6 [185]. У неутралним и базним условима ови метали имају тенденцију да формирају нерастворне хидроксиде или друге слабо растворне облике, чиме се значајно ограничава њихов прелаз из катодног материјала у лужни раствор.

Међутим у присуству киселине, рН вредности опадају на вредности између 3,0 и 4,5 што снижава рН лужног раствора до вредности које се приближавају или падају испод рКа вредности органских анјона ([Ac]⁻ рКа = 4,54; [Sal]⁻ рКа = 2,79; [Nic]⁻ рКа = 2,83; дијаграми специјације дати у **Прилогу Л**. Већина ових анјона у таквим условима јавља се у протонизованом облику, неспособном да учествује у комплексирању са металним јонима и њиховом растварању. Само депротонизовани облици анјона способни су да делују као лиганди и формирају стабилне комплексе са металним јонима, док је у киселој средини њихова комплексирајућа способност знатно редукована. Као последица, у овим условима не могу се формирати ефикасни лужни реагенси, што објашњава ниску ефикасност лужења кобалта, никла и мангана, чак и након закишељавања лужног раствора.

Такође, ЈТ која садржи хлоридни анјон ([TBP]Cl) показала је посебно ниску ефикасност лужења. У одсуству киселине, издвајање кобалта и никла је било испод 1%, а ни у присуству различитих концентрација киселине није дошло до значајног побољшања (вредности ефикасности су између 20% и 60%). Ограничена ефикасност овог система може се приписати недовољној концентрацији хлоридних јона, рН вредности раствора (око 7 у одсуству киселине), као и конкуренцији сулфатних јона у систему. За формирање стабилног комплекса [CoCl₄]²⁻ који је познат у литератури и ефикасно издвајање кобалта неопходне су високе концентрације хлороводоничне киселине, самим тим и хлоридних јона (>4 mol L⁻¹ HCl), док је у овом случају концентрација ЈТ присутне у лужном раствору само 0,6782 mol L⁻¹ (одговара масеном уделу од 20%), што није довољно за формирање стабилних комплекса између кобалта и хлоридних анјона [114,141,142,150]. Чак и након закишељавања раствора није забележено значајно побољшање, што додатно ограничава ефикасност лужења [114].

С друге стране, ЈТ које садрже полидентатне анјоне, као што су [DTPA]³⁻ и [EDTA]²⁻, још једном су се показале као изузетно ефикасне и у процесима лужења кобалта, никла и мангана. Резултати су опет последица мултидентатне структуре ових лиганада, која подразумева присуство више карбоксилних и аминских група способних да формирају стабилне хелатне комплексе са јонима метала. Како је већ детаљно приказано у одељку 3.2, као и вредности ефикасности лужења, највеће вредности ефикасности екстракције остварене

су управо у системима са [TBP][DTPA] и [TBP][EDTA], што је у складу са њиховим изразито високим вредностима константи стабилности за комплексе са кобалт, никл и манган [179–182]. Такође, у овој докторској дисертацији експериментално је потврђено формирање комплекса између [TBP][DTPA] и јона Co(II), Ni(II) и Mn(II), са вредностима условних константи стабилности од 10,41, 11,75 и 8,10. Иако су ове вредности нешто ниже од литературних за киселину DTPA, у потпуности корелирају са високом ефикасношћу екстракције и лужења у конкретним системима.

За разлику од JT са комплексним анјонима попут [DTPA]³⁻ и [EDTA]²⁻, које делују преваходно путем формирања стабилних хелатних комплекса, једина кисела JT са хидрогенсулфатним анјоном остварује високу ефикасност лужења свих метала механизмом киселински посредованог растварања. Због изразито ниских pH вредности (pH = 2,54 без присуства H₂SO₄, снижава се до 1,73 при 0,75 mol L⁻¹ H₂SO₄), ова JT омогућава потпуно ослобађање метала из катодног материјала. [TBP][HSO₄] се међу свим испитиваним JT, за разлику од веома ниске ефикасности забележене у екстракционим системима, у лужним растворима издвојила као најефикаснија, што се може приписати не само њеној киселости, већ и повољним физичко-хемијским својствима, као што су ниска вискозност и добра растворљивост у води, што олакшава приступ H⁺ јонима до чврсте фазе и омогућава ефикасно лужење. Супериорне перформансе [TBP][HSO₄] потврђују и литературни подаци, где се истичу високе вредности ефикасности лужења метала у различитим реалним системима и процесним условима [105,190].

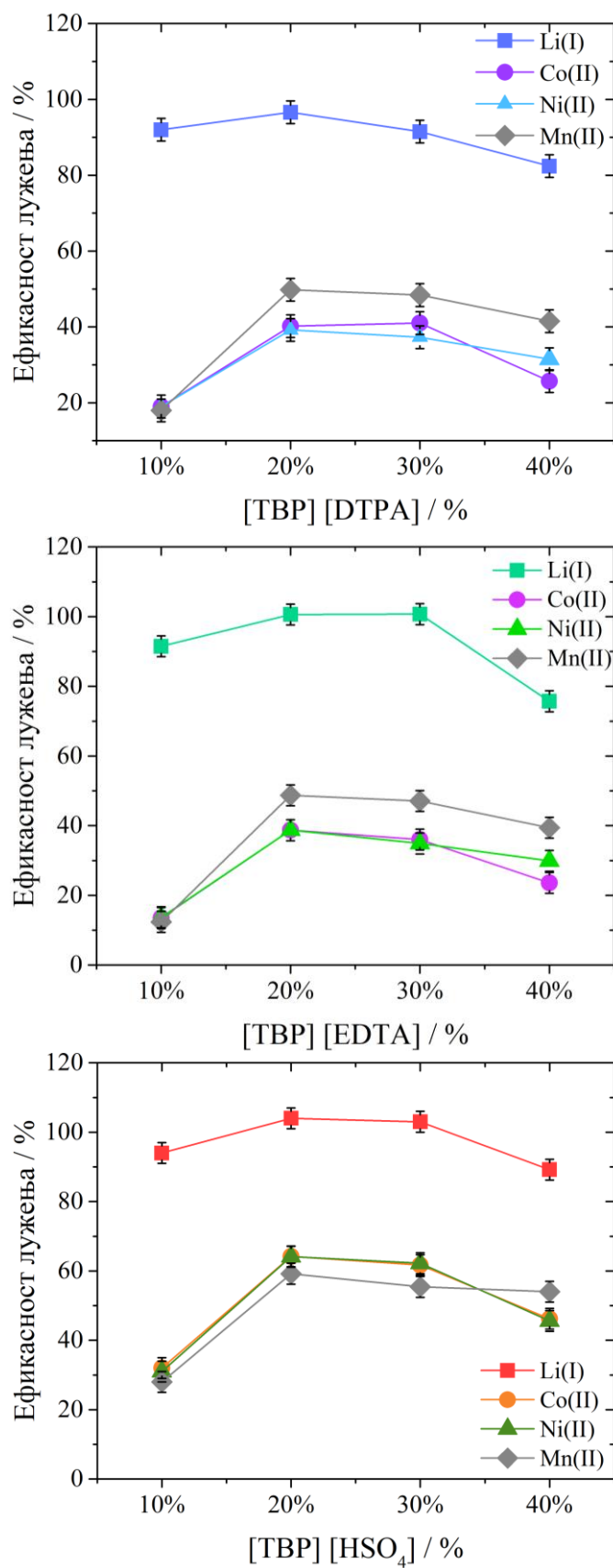
Да би JT била ефикасна у лужењу метала из NMC катодног материјала, неопходно је да њено присуство у лужном раствору обезбеди јако киселу средину или да у умерено киселим условима њен анјон има способност формирања стабилних комплекса са металима. Најбољи резултати су постигнути са [TBP][DTPA] и [TBP][EDTA], захваљујући израженој хелатној способности ових анјона, као и са [TBP][HSO₄], који се издваја снажним киселинским деловањем. Насупрот томе, JT са анјонима који нису у свом протонизованом облику у лужном раствору и не могу формирати стабилне комплексе, или не могу обезбедити довољну киселост раствора нису показале задовољавајућу ефикасност у овим процесима.

3.6. Испитивање оптималних услова лужења метала из реалних узорака катодних материјала ЛЈБ

Након почетне евалуације различитих JT у процесу лужења метала из катодних материјала ЛЈБ, као најефикасније издвојиле су се JT [TBP][EDTA], [TBP][DTPA] и [TBP][HSO₄]. Ради потпуније процене њихове применљивости у реалним условима, приступило се систематској оптимизацији кључних оперативних параметара и то масеног удела JT у раствору, температуре, времена трајања процеса лужења и односа чврсте и течне фазе (S/L однос). Ови фактори директно утичу на ефикасност лужења метала, па је њихова оптимизација од суштинске важности за постизање максималне ефикасности. Очитане концентрације метала као и израчунате ефикасности лужења за све метале након оптимизације параметара дате су у **Прилогу Љ**.

3.6.1. Утицај масеног удела јонске течности на ефикасност лужења

У оквиру оптимизације процеса лужења, један од кључних параметара који одређује успех издвајања метала је масени удео JT у лужном раствору. Зато је испитан утицај масеног удела JT на ефикасност лужења Li(I), Co(II), Ni(II) и Mn(II) у опсегу од 10 до 40%, при контролисаним условима (температура 65 °C, брзина мешања 400 rpm, однос чврсте и течне фазе 50 g L⁻¹, време реакције 60 мин, у присуству 4% H₂O₂ и у одсуству сумпорне киселине). Добијени резултати приказани су на *слици 26* и у **Прилогу Љ**.



Слика 26. Утицај масеног удела [TBP][EDTA], [TBP][DTPA] и [TBP][HSO₄] на ефикасност лужења Li(I), Co(II), Ni(II) и Mn(II) (температура = 65 °C, време = 60 min, S/L однос= 50 g L⁻¹, брзина мешања = 400 rpm) у присуству 4% H₂O₂ и 0 mol L⁻¹ H₂SO₄.

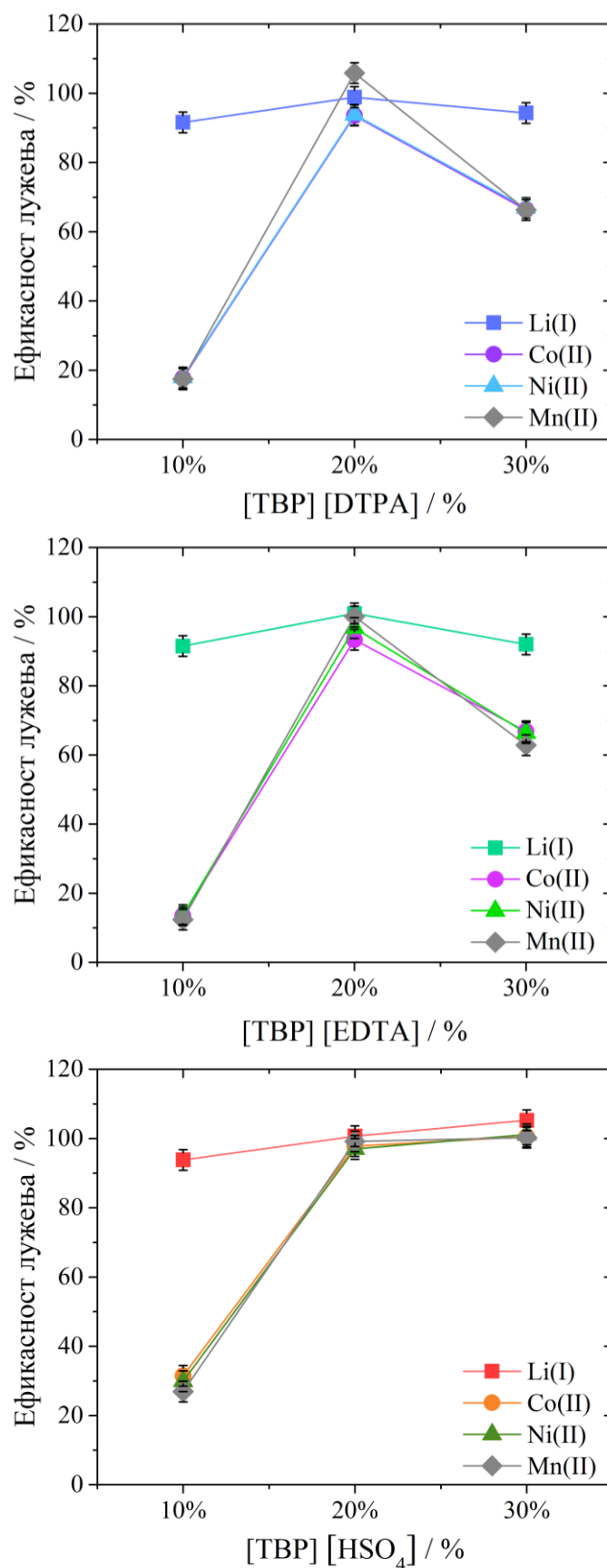
Вредности ефикасности лужења литијума су у целом испитиваном опсегу масених удела ЈТ веома високе, изнад 90% у присуству 10%, 20% и 30% ЈТ (*слика 27*). Међутим, при масеном уделу од 40% дошло је до смањења ефикасности испод 90%, што указује да повећана густина и вискозност раствора при вишим уделима ЈТ могу ограничити растворљивост метала и укупну ефикасност процеса. Добијени резултати указују да оптималан масени удео ЈТ не треба бити већи од 30%, како би се обезбедила висока ефикасност лужења литијума и избегле непожељне физичко-хемијске промене у систему.

Ефикасност лужења кобалта, никла и мангана показује изражену зависност од врсте ЈТ и масеног удела ЈТ у раствору. При масеном уделу ЈТ од 10%, ефикасност је износила мање од 15% за [TBP][EDTA], испод 20% за [TBP][DTPA], док је за [TBP][H₂SO₄] достигла око 30% за сва три метала. Повећање масеног удела на 20% довело је до значајног повећања ефикасности за [TBP][EDTA] и [TBP][DTPA] и ефикасност лужења Co(II) и Ni(II) достигла је око 40%, а Mn(II) око 50%. За [TBP][H₂SO₄], ефикасности су биле знатно веће, у распону од 60% до 65%, што се може приписати његовој израженој киселости и способности да омогући ефикасан пренос протона до метала у чврстој фази. При масеном уделу од 30% ЈТ, ефикасности лужења остале су приближно на истом нивоу као и при 20%, што указује да је овај удео близу оптималног за издвајање Co(II), Ni(II) и Mn(II) без додатка сумпорне киселине. Даље повећање масеног удела ЈТ на 40% довело је до смањења ефикасности код сва три метала због повећане густине и вискозности раствора, што ограничава транспорт јона и смањује растворљивост метала, слично понашању уоченом код литијума.

Правилан избор масеног удела ЈТ од суштинске је важности не само за постизање високе ефикасности лужења, већ и са аспекта индустријске примене, јер омогућава оптимизацију потрошње реагенса и минимизацију трошкова процеса. Добијени резултати јасно указују да масени удео између 20% и 30% представља најбољи компромис између ефикасности и економичности процеса, док даље повећање не доноси додатна побољшања, већ чак може довести до пада перформанси система.

Иако су испитиване ЈТ и без присуства сумпорне киселине показале одређени степен ефикасности лужења за Li(I), Co(II), Ni(II) и Mn(II), остварене вредности, посебно за кобалт, никл и манган, нису биле довољне за практичну примену. Са циљем унапређења процеса, у системе са различитим масеним уделима ЈТ (10%, 20% и 30%) додавана је минимална количина сумпорне киселине од 0,375 mol L⁻¹, како би се испитало да ли ова комбинација реагенса може обезбедити веће ефикасности лужења.

Испитивање овако оптимизованог система спроведено је при контролисаним условима (температура 65 °C, брзина мешања 400 rpm, однос чврсте и течне фазе 50 g L⁻¹, време реакције 60 мин, у присуству 4% H₂O₂), а резултати су приказани на *слици 27* и у **Прилогу Ј**.



Слика 27. Утицај масеног удела [TBP][EDTA], [TBP][DTPA] и [TBP][HSO₄] на ефикасност лужења Li(I), Co(II), Ni(II) и Mn(II) (температура = 65 °C, време = 60 min, S/L однос= 50 g L⁻¹, брзина мешања = 400 rpm) у присуству 4% H₂O₂ и 0,375 mol L⁻¹ H₂SO₄.

На основу добијених резултата приказаних на *слици 27* може се закључити да повећање масеног удела [TBP][EDTA] и [TBP][DTPA] доводи до израженог побољшања ефикасности лужења метала, нарочито вредности за кобалт, никл и манган. При масеном уделу ЈТ од 10%, ефикасност лужења ових метала била је углавном испод 20%, што указује да тако низак масени удео ЈТ није довољан за ефективно комплексирање и растварање ових метала. Међутим, повећањем масеног удела на 20% ефикасности лужења кобалт и никл значајно су повећане и премашују 93%, док је за манган у појединим случајевима забележена вредност и изнад 100%, што показује да присуство 20% ЈТ омогућава готово потпуну растворљивост ових метала.

Даље повећање масеног удела на 30% није довело до додатног побољшања, већ је, напротив, у случају [TBP][EDTA] и [TBP][DTPA] дошло до смањења ефикасности лужења Co(II), Ni(II) и Mn(II), која је опала на око 60%. Пад у вредностима се може приписати повећању вискозности лужног раствора услед већег удела ЈТ, што ограничава транспорт јона и укупну растворљивост метала. Претходне студије са сличним системима указују да тетрабутилфосфонијум ЈТ генерално карактерише висока вискозност, што може значајно утицати на њихове перформансе у хидрометалуршким процесима [78,191]. Међутим, тип ањона значајно утиче на физичко-хемијске особине тетрабутилфосфонијум ЈТ, па се пажљивим избором ањона који чини ЈТ могу стратешки оптимизовати својства система за специфичне примене [78]. Такође, познато је да се додатком поларних растварача, попут воде, значајно смањује вискозност ЈТ.

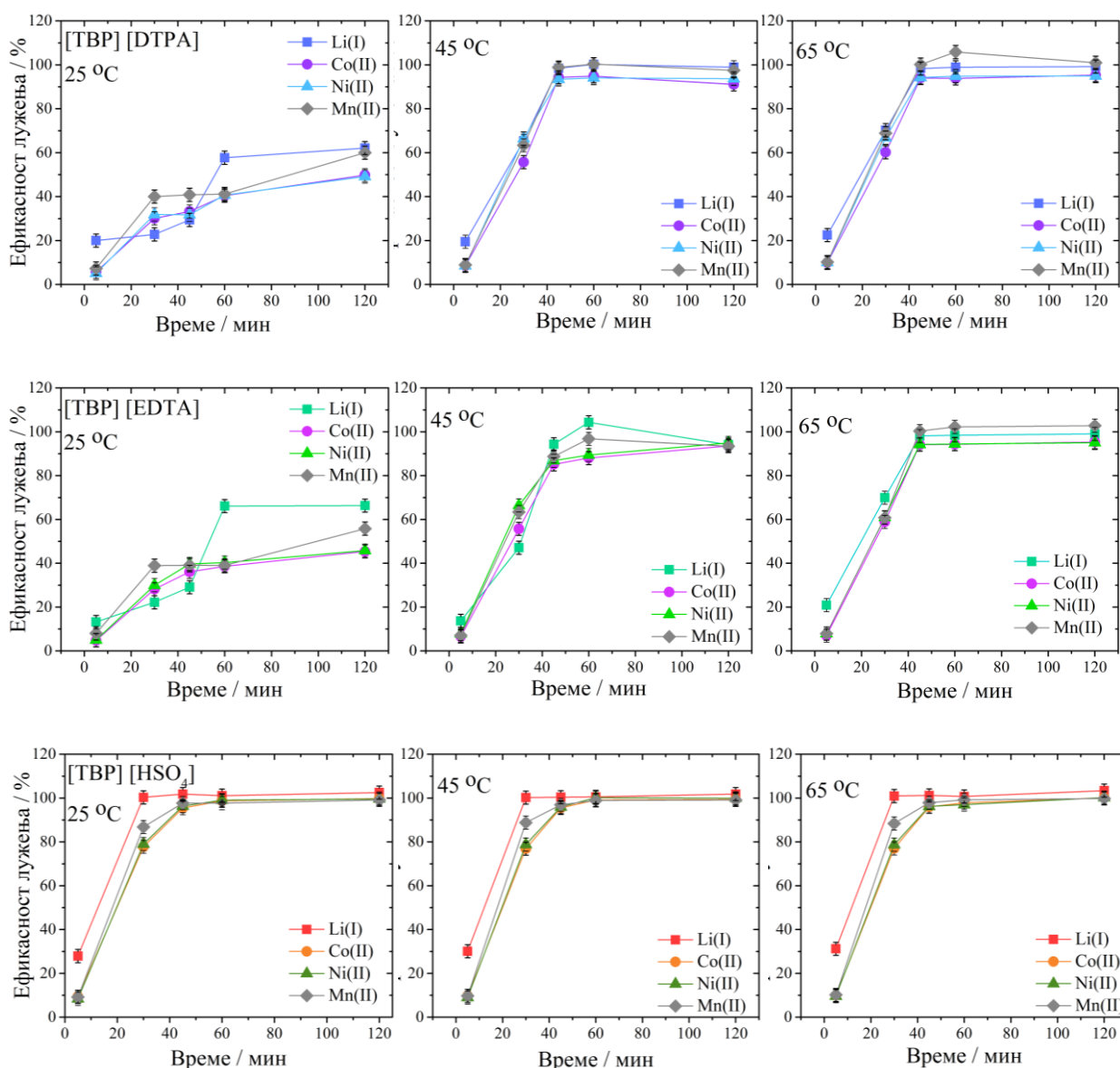
Јонска течност [TBP][H₂SO₄] показала је супериорне резултате у лужењу у целом испитиваном опсегу масених удела (*слика 27*). Већ при 20% ЈТ, ефикасност лужења Co(II), Ni(II) и Mn(II) премашује 90% у већини случајева, док је при 30% издвајање сва три метала прелазило 100%, што указује на готово потпуно растварање катодног материјала. Ова доследно висока ефикасност може се приписати повољним физичко-хемијским особинама саме ЈТ, попут изражене киселости и потпуне мешљивости са водом, што омогућава протонски посредовано лужење без значајних ограничења у преносу масе.

У складу са раније добијеним резултатима, литијум је у свим лужним системима и при свим масеним уделима ЈТ постигао веома високу ефикасност лужења, са вредностима блиским или нешто већим од 100% што потврђује да се литијум из катодног материјала издваја брзо и готово потпуно, без обзира на примењене експерименталне услове.

Укратко, добијени резултати указују да је комбинација оптималног масеног удела ЈТ (20%) и додатка умерене количине сумпорне киселине (0,375 mol L⁻¹) кључна за постизање високе ефикасности лужења метала из катодног материјала. Овакав приступ омогућава скоро потпуно лужење свим метала уз минималну потрошњу реагенса, што има посебан значај за развој економски и еколошки одрживих лужних процеса. Са друге стране, избор ЈТ, посебно ањона, показао се као пресудан фактор у контроли растворљивости и вискозности, чиме се додатно отвара простор за рационално пројектовање система у складу са захтевима индустријске примене.

3.6.2. Утицај температуре и времена на ефикасност лужења

Температура представља један од кључних параметара у процесу лужења јер убрзава реакционе процесе, повећава мобилност јона метала и смањује вискозност раствора, чиме директно утиче на ефикасност растварања. У циљу детаљног проучавања кинетике и испитивања утицаја реакционог времена и температуре на ефикасност лужења, спроведени су експерименти на три различите температуре (25, 45 и 65 °C), уз примену три одабране ЈТ у фиксном саставу (20% ЈТ, 4% H₂O₂ и 0,375 mol L⁻¹ H₂SO₄). Ефикасности лужења за сваки метал одређиване су у различитим временским интервалима (5, 30, 45, 60 и 120 минута), а добијени резултати приказани су на *слици 28* и у Прилогу Ј.



Слика 28. Утицај температуре и времена у присуству 20% [TBP][EDTA], [TBP][DTPA] или [TBP][HSO₄], 4% H₂O₂ и 0.375 mol L⁻¹ H₂SO₄ на ефикасност лужења Li(I), Co(II), Ni(II) и Mn(II) (S/L однос = 50 g L⁻¹, брзина мешања = 400 rpm).

Кинетика процеса лужења анализирана је применом модела смањујућег реакционог језгра (енгл. shrinking-core model), који представља стандардни приступ у хидрометалуршким процесима за описивање механизма растварања чврстог катодног материјала у лужном раствору. Применом ових модела могуће је разликовати да ли је процес лужења контролисаном дифузијом јона у раствору или је ограничен брзином хемијске реакције на површини катодног материјала.

Анализа добијених експерименталних података путем одговарајућих кинетичких једначина омогућила је одређивање релевантних кинетичких параметара и боље разумевање процеса лужења у испитиваним системима [90]:

$$1 - \frac{2}{3}x - (1 - x)^{\frac{2}{3}} = k_1 t \quad (14)$$

$$1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} = k_2 t \quad (15)$$

где је x удео излуженог метала (добијена вредност ефикасности лужења), k_1 и k_2 су константе брзине реакције, а t представља време трајања процеса лужења.

За проучавање температурне зависности брзинске константе, коришћена је Аренијусова једначина, која омогућава прецизну анализу утицаја температуре на кинетику реакције:

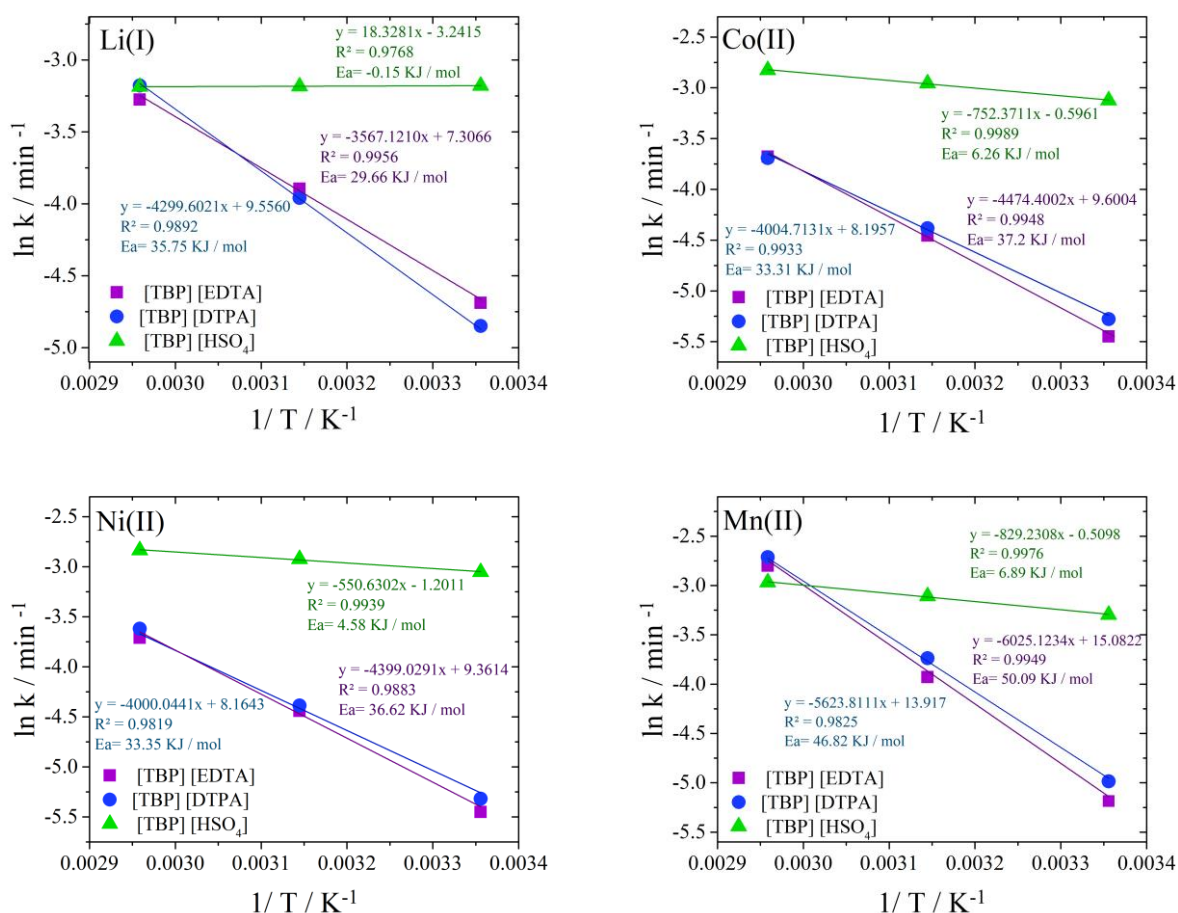
$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (16)$$

где је k (min^{-1}) константа брзине реакције, A предекспоненцијални фактор, E_a активациона енергија, $R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ гасна константа, а T температура у Келвинима.

Енерије активације за процесе лужења одређене су применом линеарног облика Аренијусове једначине:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (17)$$

На основу добијених вредности константи брзине реакције, зависност између $\ln k$ и $1/T$ приказана је графички у на *слици 29*, а израчунате вредности енергије активације (E_a) наведене су у *табели 5*.



Слика 29. Аренијусови дијаграми и израчунате енергије активације за процес лужења Li(I), Co(II), Ni(II) и Mn(II) у присуству различитих тетрабутилфосонијум ЈТ.

Табела 5. Вредности енергије активације (E_a , kJ mol^{-1}) за процесе лужења Li(I) , Co(II) , Ni(II) и Mn(II) .

	[TBP][EDTA]	[TBP][DTPA]	[TBP][HSO ₄]
Li(I)	29,66	35,75	-0,15
Co(II)	37,20	33,31	6,26
Ni(II)	36,62	33,35	4,58
Mn(II)	50,09	46,82	6,89

Резултати приказани на *сликама 28 и 29*, као и у *табели 5* показују јасну позитивну корелацију између температуре, времена контакта и ефикасности лужења, са израженим разликама у различитим лужним системима са различитим ЈТ, док је на основу добијених вредности активационе енергије (E_a), омогућена је процена механизма и потврда да ли је процес контролисан дифузијом или хемијском реакцијом.

Литијум је у сва три система показао веома брзо и готово потпуно растварање на $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ и за сваку ЈТ ефикасност лужења прелази 100% већ у року од 45 минута. На $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, значајна ефикасност је забележена само у систему са [TBP][HSO₄], док су за [TBP][EDTA] и [TBP][DTPA] биле потребне више температуре да би се постигли упоредиви резултати. Овакво понашање сагласно је са израчунатим вредностима енергије активације приказаним у *табели 5*. У системима са [TBP][EDTA] и [TBP][DTPA] вредност енергије активације износи око 30 kJ mol^{-1} , што указује на извесну термичку зависност што указује на процес контролисан хемијском реакцијом. У присуству ЈТ [TBP][HSO₄] вредност енергије еktivације је изузетно ниска и благо негативна ($-0,15\text{ kJ mol}^{-1}$) и упућује на дифузионо или спонтано растварање, без значајних кинетичких ограничења.

Код кобалта и никла, уочава се изразита зависност ефикасности лужења од промене температуре, што је посебно наглашено код система са [TBP][DTPA] и [TBP][EDTA]. На $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, ефикасност лужења ових метала је испод 50%, што указује на недовољну кинетичку активацију, на $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ долази до наглог повећања редности ефикасности ($>94\%$), док се на $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ достижу вредности преко 98%. Овај температурно условљен пораст ефикасности је у потпуности у складу са вредностима енергије активације од око 30 kJ mol^{-1} , што потврђује да је у питању процес контролисан хемијском реакцијом, односно термички убрзаном интеракцијом између лиганда и јона метала. Манган је такође показао температурну зависност, али са нешто већим E_a вредностима ($40\text{--}50\text{ kJ mol}^{-1}$), што је последица његове мултивалентне редокс природе и ниже склоности ка комплексирању у поређењу са кобалтом и никлом.

[TBP][HSO₄] се издваја по изузетно високој ефикасности лужења у целом температурном опсегу и већ на $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, вредности свих ефикасности лужења веће су од 97%. Високе вредности наглашавају делотворност механизма киселински посредованог лужења, где висока концентрација протона омогућава брзо и ефикасно растварање метала чак и без потребе за додатним загревањем што је у складу са добијеним вредностима енергија активације.

Временска анализа процеса показује да је у већини система могуће постићи преко 95% ефикасности лужења већ после 45 минута на повишеним температурама. Међутим, на $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ системи са [TBP][EDTA] и [TBP][DTPA] захтевају знатно више времена да би достигли упоредиве вредности, што одражава нижу реактивност ових хелатних система у благим условима и у краћем временском периоду.

Уочене температурне зависности одражавају различите механизме лужења присутне код анализираних ЈТ. Док [TBP][HSO₄] делује путем механизма киселински посредованог растварања и процес је контролисан дифузијом, омогућавајући ефикасно лужење већ на собној температури, [TBP][DTPA] и [TBP][EDTA] ослањају се на хемијске реакције формирања

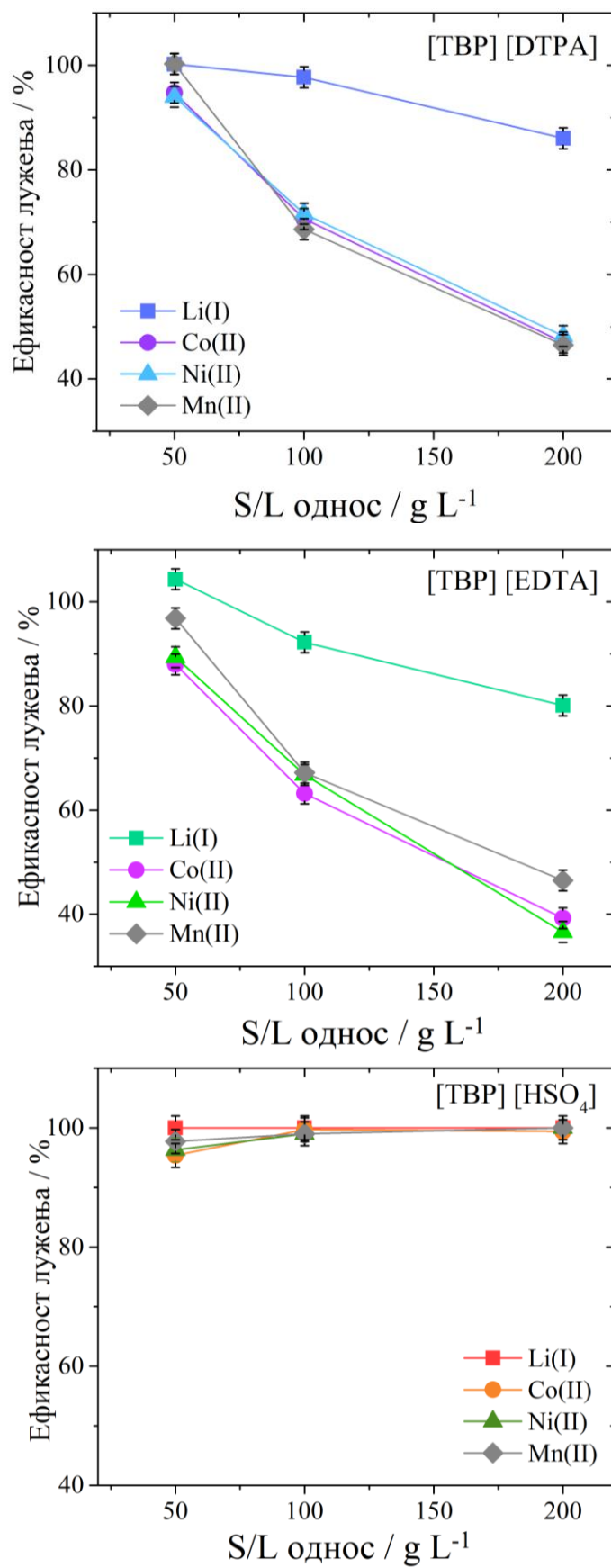
комплекса са металима, чија је ефикасност условљена оптималном депротонацијом и погодним молекулским интеракцијама, које се постижу при вишим температурама.

Са аспекта одрживости и енергетске ефикасности, системи који обезбеђују високу ефикасност лужења при нижим температурама имају значајну предност. Док [TBP][DTPA] и [TBP][EDTA] захтевају додатно повећање температуре ради оптималних перформанси, [TBP][HSO₄] омогућава ефикасно лужење већ у благим условима, што смањује укупну потрошњу енергије и оперативне трошкове.

3.6.3. Утицај односа чврсте и течне фазе (S/L однос) на ефикасност лужења

Однос чврсте и течне фазе (S/L однос) представља један од кључних параметара у хидрометалуршким процесима лужења, јер директно утиче на ефикасност издвајања метала, потрошњу реагенса и економичност поступка. Виши S/L односи (100–200 g L⁻¹) омогућавају мању потрошњу реагенса и смањују количину отпадних вода, али истовремено могу ограничити пренос масе и ефикасност мешања, што доводи до смањења ефикасности лужења метала [90,91]. Са друге стране, нижи S/L односи обезбеђују бољу доступност реагенса и побољшавају ефикасност, али повећавају укупне оперативне трошкове услед веће потрошње реагенса. У индустријској пракси, оптимални S/L односи за примену неорганских киселина (најчешће сумпорне у концентрацијама од 1,5 до 3 mol L⁻¹) су у опсегу од 100 до 200 g L⁻¹ и омогућавају ефикасно лужење чак и при већим количинама чврсте фазе [92].

Ради одређивања оптималног S/L односа за издвајање метала из NMC катодног материјала, спроведени су експерименти са вредностима S/L односа од 50, 100 и 200 g L⁻¹, у претходно оптимизованим условима: за системе са [TBP][DTPA] и [TBP][EDTA] реакција је извођена на 45 °C током 45 мин, уз 0,375 mol L⁻¹ H₂SO₄ и 4% H₂O₂, док је за систем са [TBP][HSO₄] оптимална температура износила 25 °C, а резултати су приказани на *слици 30* и у Прилогу Ј.



Слика 30. Утицај односа чврсте и течне фазе у присуству 20% JT, 4% H₂O₂ и 0.375 mol L⁻¹ H₂SO₄ на ефикасност лужења Li(I), Co(II), Ni(II) и Mn(II) (температура = 45 °C или 25 °C; време = 45 минута; брзина мешања = 400 rpm).

Повећање S/L односа са 50 на 200 g L⁻¹ значајно је утицало на ефикасност лужења, при чему је обим овог ефекта зависио од врсте присутне ЈТ у лужном раствору (*слика 31*). У системима са [TBP][DTPA] и [TBP][EDTA], ефикасност лужења литијума се благо смањила, али је и даље остала изнад 90%. Насупрот томе, ефикасности лужења кобалта, никла и мангана постепено су опадале са повећањем S/L односа. При S/L односу од 100 g L⁻¹, вредности за ове метале су око 60–70%, док су при 200 g L⁻¹ испод 50%. Овај пад ефикасности може се приписати ограничењима у преносу масе, смањеној доступности реагенса и могућем zasiћењу реактивних места на површини чврсте фазе.

Супротно томе, у систему са [TBP][H₂SO₄] забележена је изузетно стабилна и висока ефикасност лужења (>97%) за све метале, независно од S/L односа у испитиваном опсегу. Ова изузетна отпорност на промену S/L односа може се објаснити високим степеном киселости [TBP][H₂SO₄], који омогућава ефикасну протонацију и континуирано растварање метала чак и при већем оптерећењу чврстом фазом. Поред тога, повољна физичко-хемијска својства ове ЈТ доприносе бољем преносу масе у поређењу са волуминознијим и мање реактивним јонским течностима, што додатно побољшава њену применљивост у реалним условима.

На крају испитивања, оптимални услови лужења за сваку од испитиваних јонских течности су дефинисани и приказани у *табели 6*. Ови параметри су одабрани на основу највиших постигнутих вредности ефикасности издвајања кобалта, никла, мангана и литијума при различитим експерименталним условима, укључујући температуру, време реакције, S/L однос, масени удео ЈТ и концентрацију киселине. Добијени резултати јасно показују значај структуре јонске течности за процес лужења метала, при чему су уочене изражене разлике у перформансама између [TBP][H₂SO₄] са једне стране и [TBP][EDTA] и [TBP][DTPA] са друге.

Табела 6. Коначни оптимални услови за процес лужења применом јонских течности.

	[TBP][EDTA]	[TBP][DTPA]	[TBP][H ₂ SO ₄]
Масени удео ЈТ / %	20	20	20
Концентрација киселине/ mol L ⁻¹	0,375	0,375	0,375
Температура / °C	45	45	25
Време / мин	45	45	45
S/L однос / g L ⁻¹	50	50	200
Ефикасност лужења / %	>85% за Co(II), Ni(II), Mn(II), ≈100% за Li(I)	>94% за Co(II), Ni(II), Mn(II), ≈100% за Li(I)	>97% for Co(II), Ni(II), Mn(II), ≈100% for Li(I)

Како је приказано у *табели 6*, оптимални услови лужења значајно се разликују у зависности од врсте примењене јонске течности. [TBP][H₂SO₄] је остварила највећу ефикасност за све метале већ на собној температури (25 °C) и при високом S/L односу од 200 g L⁻¹, што потврђује њену погодност за обраду већих количина катодног материјала. Насупрот томе, за постизање оптималног издвајања у системима са [TBP][EDTA] и [TBP][DTPA] било је потребно применити нешто више температуре (45 °C) и ниже S/L односе (50 g L⁻¹). Ове разлике јасно наглашавају значај избора јонске течности приликом прилагођавања процеса специфичним циљевима издвајања метала.

3.7. Интегрисани и циркуларни процес издвајања метала из реалних узорка катодних материјала ЛЈБ применом јонских течности

У оквиру овог поглавља приказана су два интегрисана приступа применом ЈТ у издвајању и раздвајању критичних метала из катодних материјала ЛЈБ. Оба представљена процеса заснивају се на примени хидрофилних тетрабутилфосфонијум јонских течности, које су успешно интегрисане у процесе лужења и екстракције. Посебан акценат је стављен на могућност вишеструке употребе ЈТ, смањење потрошње реагенса и енергије, као и на постизање високог степена опоравка метала без употребе традиционалних токсичних реагенса. Развијени интегрисани процеси представљају значајан помак ка реализацији концепта циркуларне хидрометалургије, чиме се у потпуности уклапају у темељну идеју ове докторске дисертације.

3.7.1. Интегрисани процес лужења, екстракције и издвајања метала из LCO катодног материјала заснован на ЈТ [TBP][DTPA]

У циљу развоја одрживе, селективне и циркуларне методе за издвајање критичних метала из катодног материјала искоришћених ЛЈБ, у овој дисертацији је интегрисан поступак лужења катодног материјала са процесом екстракције у једну целину засновану на употреби тетрабутилфосфонијум ЈТ [TBP][DTPA]. Овај приступ омогућава не само високу ефикасност и селективност, већ и потпуну рециклабилност кључних реагенса.

Процес почиње лужењем реалног узорка LCO катодног материјала, добијеног из искоришћене ЛЈБ паметног телефона. Одабир реагенса, сумпорне киселине концентрације $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ и 4 % водоник-пероксида омогућио је готово потпуно лужење метала при S/L односу 50 g L^{-1} , температури од 65°C и времену реакције од 60 минута. Овим поступком је постигнута ефикасност лужења метала присутних у катодном материјалу од 99% за Co(II) и 92% за Li(I), чиме је обезбеђена висока почетна концентрација метала у лужном раствору који је погодан за даљу селективну екстракцију.

Након поступка лужења, раствор је центрифугиран ради потпуног одвајања чврсте фазе и затим је пажљивом неутрализацијом вишка киселине амонијум-хидроксидом, генерисан амонијум-сулфат који представља једну од компонената БВС-а. Додатком амонијум-сулфата до коначне концентрације од $3,24 \text{ mol L}^{-1}$ достигнут је оптималан масени удео соли потребан за стварање стабилног бифазног воденог система. У овом тренутку, у неутралисан лужни раствор додата је ЈТ [TBP][DTPA] тако да масени удео у раствору буде 15%, што је омогућило формирање две јасно раздвојене фазе, једне богате ЈТ и друге богате амонијум-сулфатом.

Фазе су пажљиво одвојене након постизања фазне равнотеже, а затим анализиране и на основу добијених резултата након анализе могло се закључити да је кобалт концентрисан у фази богатој ЈТ са ефикасношћу екстракције од 93,5%, док је литијум екстрахован у фази богатој соли са ефикасношћу од 97,0%. Фактор раздвајања између кобалта и литијума је изузетно висок (>100), што омогућава независно и ефикасно изоловање метала у наредним корацима без ризика од копреципитације.

Из фазе богате ЈТ, кобалт је издвојен подешавањем рН на 1,5 додатком сумпорне киселине, а затим таложен у присуству 1 mol L^{-1} оксалне киселине. Одређене концентрације кобалта у фази богатој ЈТ (пре таложења) и у заосталом раствору (после таложења) показале су да је 95,2% кобалта исталожено у облику кобалт-оксалата монохидрата.

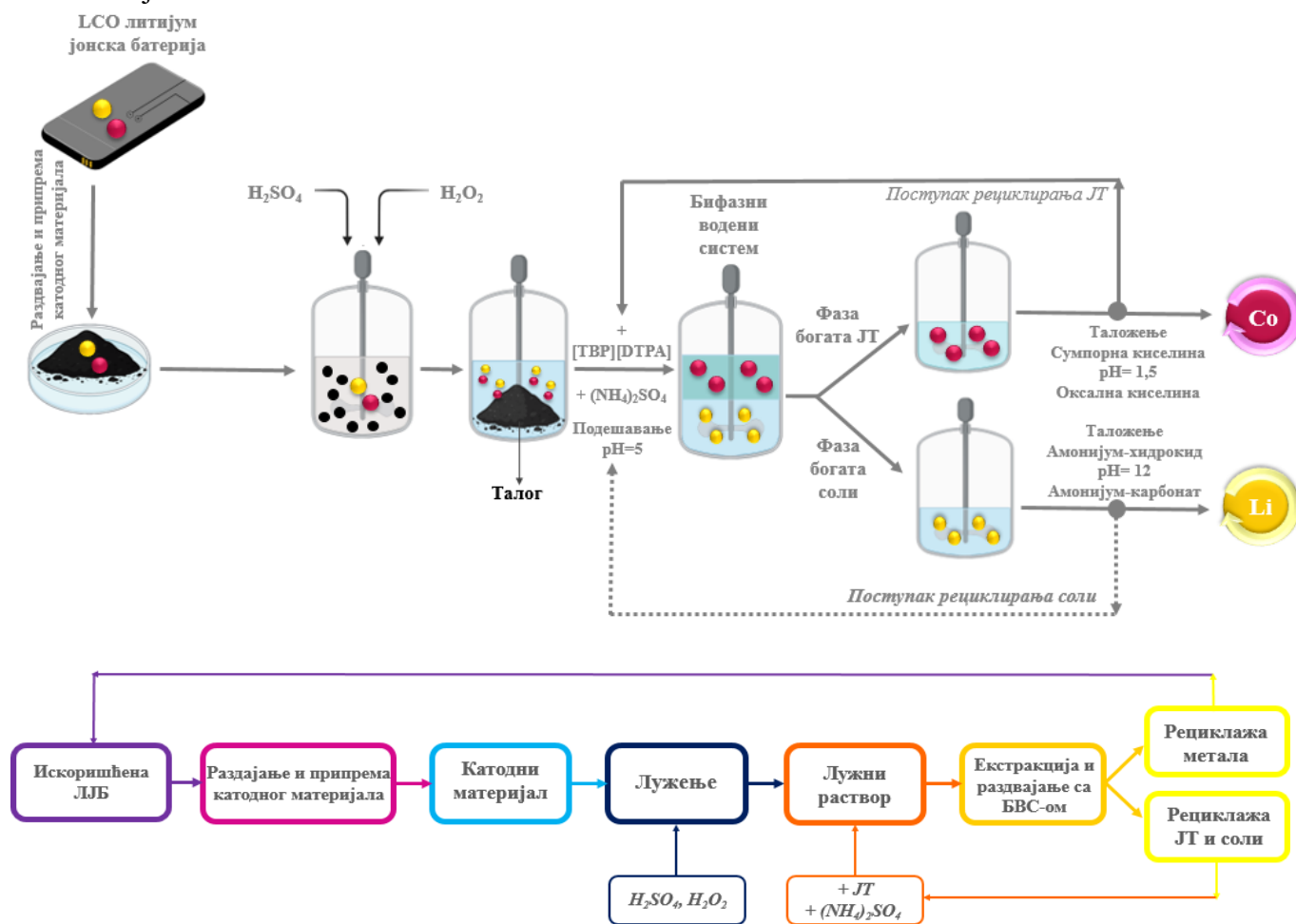
С друге стране, натријум-хидроксид је додат у фазу богату соли у којој је екстрахован литијум како би се рН раствора повећала на 12, након чега је уследило таложење литијума у облику нерастворног литијум-карбоната коришћењем амонијум-карбоната, са ефикасношћу таложења од 91,6%.

Једна од највећих предности развијеног процеса је могућност директне рециклаже и поновне употребе ЈТ [TBP][DTPA] без потребе за додатним пречишћавањем. Након

селективног таложења кобалта из фазе богате ЈТ у раствор је додат лужни раствор и 1 mol L^{-1} амонијум-хидроксид ради неутрализације и генерисања нове количине сулфатних анјона. Овим поступком је поново формиран БВС, што резултује ефектом исољавања и преласком већине $[\text{TBP}][\text{DTPA}]$ у горњу фазу. Измерена концентрација ЈТ у горњој фази након формирања новог БВС-а износи преко 85% у односу на иницијалну вредност.

Током четири узастопна екстракциона циклуса, $[\text{TBP}][\text{DTPA}]$ је задржао високу ефикасност екстракције кобалта (93,5% у првом и 87,2% у четвртном циклусу), при чему је уочено само благо смањење услед растворљивости ЈТ у воденој фази (око 5 g L^{-1} , што одговара растворљивости у 35% раствору амонијум-сулфата). Ови губици могу се ефикасно компензовати додатком малих количина ЈТ након сваког циклуса, чиме се обезбеђује стабилност и дугорочна одрживост интегрисаног процеса.

Шематски приказ интегрисаног процеса издвајања метала из LCO катодног материјала ЛЈБ приказан је на *слици 31*, као водич за даљу индустријску и научну примену ове технологије.



Слика 31. Шематски приказ интегрисаног процеса за издвајање метала из LCO катодног материјала ЛЈБ.

Интегрисани процес развијен у овом поглављу представља успешну синергију традиционалних индустријских метода лужења и савремених, еколошки прихватљивих решења за екстракцију метала, заснованих на примени јонских течности и бифазних водених система. На овај начин обједињене су највеће предности оба процеса: са једне стране поузданост и скалабилност класичних хидрометалуршких поступака, а са друге стране висока селективност, циркуларна употреба реагенаса и значајно смањена потрошња хемикалија које доноси примена иновативних система са ЈТ и БВС. Додатна вредност овог приступа огледа се

у лакој интеграцији у постојеће индустријске токове и значајном смањењу отпадних и нежељених токова, што у крајњем исходу доприноси нижем еколошком отиску, мањим трошковима процеса и јачању одрживости читаве технологије.

Увођењем [TBP][DTPA] директно у лужни раствор и интеграцијом са бифазним воденим екстракционим системом, развијена је технолошки напредна и одржива платформа за рециклажу катодних материјала из потрошених ЛЈБ. Остварена висока ефикасност и селективност издвајања, као и потврђена могућност вишеструке регенерације јонске течности, потврђују да овај приступ превазилази лабораторијски ниво и представља реалну основу за индустријску примену. Оваква интегрисана стратегија не само да доприноси рационалном управљању ресурсима и смањењу еколошког оптерећења, већ уједно отвара нове перспективе за третман различитих врста електронског отпада у складу са принципима циркуларне хидрометалургије.

3.7.2. Интегрисани процес лужења, екстракције и издвајања метала из NMC катодног материјала заснован на ЈТ [TBP][HSO₄]

Након што је у претходном поглављу успешно приказана интеграција процеса лужења и екстракције на примеру LCO катодног материјала са [TBP][DTPA], сличан концепт је примењен и на комплекснији NMC катодни материјал, уз значајну модификацију начина имплементације. Наиме, у овом случају је јонска течност [TBP][HSO₄] директно уведена у процес лужења, чиме је омогућено да екстракција метала уследи у истом реакционом систему, без раздвајања корака. Оваква интеграција представља новину у дизајну циркуларних хидрометалуршких процеса и додатно поједностављује целокупну технологију.

Међу испитиваним јонским течностима у процесима лужења [TBP][HSO₄] се издвојила као најбоља по перформансама и омогућила је готово потпуно издвајање Li(I), Co(II), Ni(II) и Mn(II) у лужни раствор чак и на собној температури, што представља значајну предност у односу на ЈТ попут [TBP][EDTA] и [TBP][DTPA], код којих су за постизање сличне ефикасности неопходне повишене температуре (45–65 °C). Још значајније, [TBP][HSO₄] је обезбедила високу ефикасност лужења и при S/L односу од 200 g L⁻¹, што је четири пута више у односу на [TBP][EDTA] и [TBP][DTPA] (50 g L⁻¹). Ова способност омогућава рад са већим количинама чврсте фазе, смањује запремину лужног раствора по јединици обрађеног материјала, а тиме и количину отпадних раствора и укупну потрошњу реагенса, што значајно доприноси економичности и одрживости процеса.

Након завршеног процеса лужења при оптималним условима, добијени лужни раствор са масеним уделом [TBP][HSO₄] од 20% је директно коришћен за формирање бифазног воденог система. У 0,78 g лужног раствора је постепено додато 0,22 g чврстог амонијум-сулфата чиме је добијен систем са коначним масеним уделима од 15% јонске течности и 22% соли. Одабрани састав се налази унутар бифазне области фазног дијаграма за систем [TBP][HSO₄] + (NH₄)₂SO₄ + H₂O (приказан у **Поглављу 3.1.** и на *слици 11*), што обезбеђује јасно раздвајање горње фазе богате ЈТ и доње фазе богате амонијум-сулфатом. Након кратког мешања и достизања фазне равнотеже, фазе су пажљиво раздвојене и анализиране у циљу процене ефикасности екстракције метала.

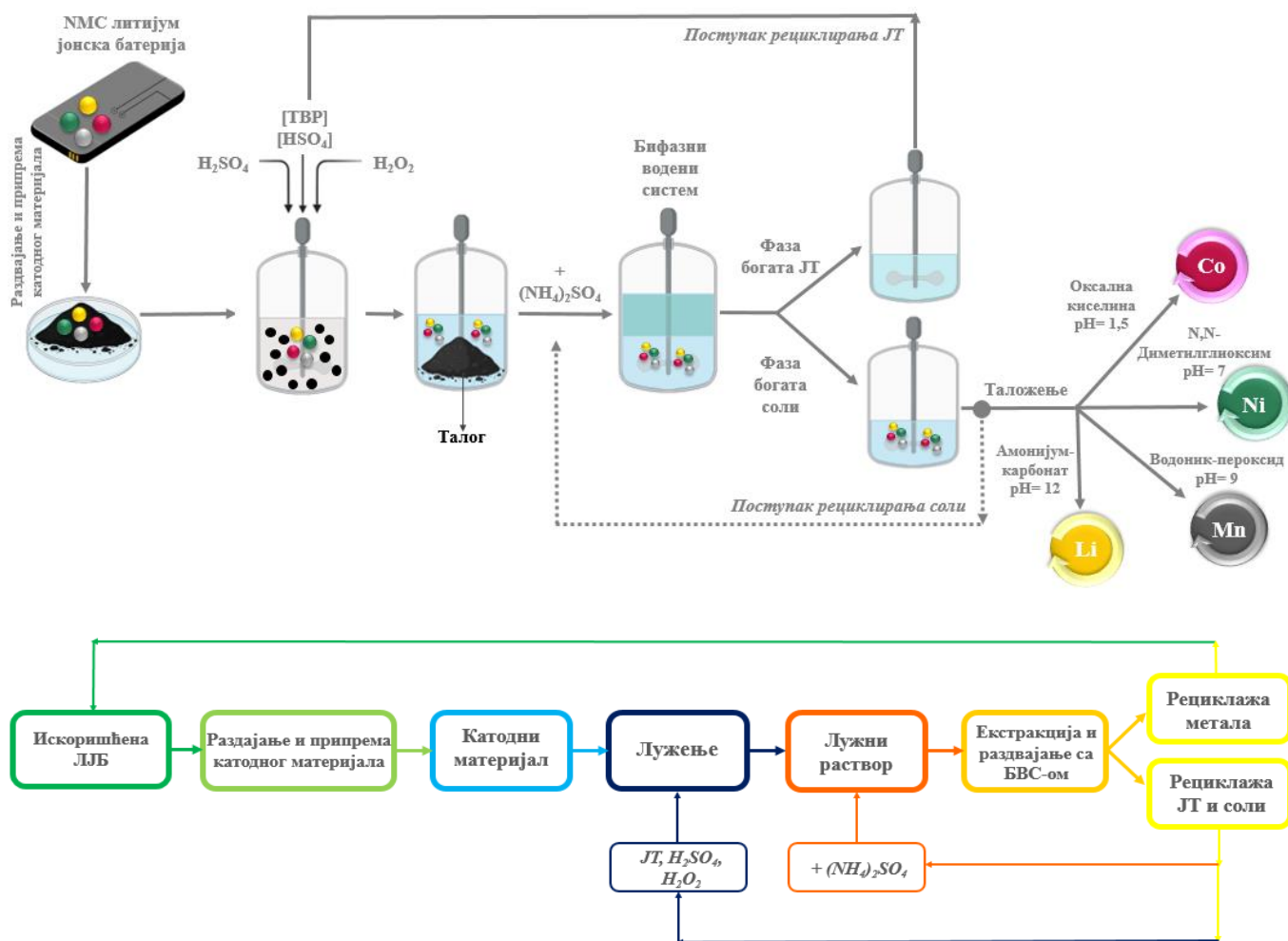
Добијене вредности ефикасности екстракције су показале изузетно ефикасан прелазак свих циљаних метала у фазу богату соли и то Li(I) 92,3 %, Co(II) 97,0%, Ni(II) 96,6% и Mn(II) 97,0 %. Фаза богата ЈТ остала је практично без метала, што омогућава њену потенцијалну рециклажу и поновну употребу у наредним циклусима лужења. Расподела металних јона у овом БВС-у може се објаснити снажним афинитетом сулфатних анјона који су присутни у фази богатој соли који формирају стабилније комплексе са металним јонима у односу на хидрогенсулфатне анјоне који преовлађују у фази богатој ЈТ [192]. Поред тога, већа јонска јачина и повољнија рН вредност у фази богатој соли додатно стабилизују јоне метала и новонастале комплексе, спречавајући њихов прелазак у фазу богату ЈТ.

Метали који су екстраховани у фази богатој амонијум-сулфатом, селективно су изоловани применом стандардних поступака таложења у строго контролисаним рН условима. Кобалт је најпре таложен као кобалт-оксалат монохидрат при $\text{pH} \approx 1,5$ у присуству раствора оксалне киселине, уз ефикасност таложења од 95,0%. Након уклањања кобалта, никл је селективно издвојен при $\text{pH} \approx 7$ подешавањем са натријум-хидроксидом и додатком N,N-диметилглиоксима и формирањем нерастворног комплекса Ni(DMG)_2 , са ефикасношћу од 94,5%. Манган је таложен као манган-диоксид оксидацијом у базној средини ($\text{pH} \approx 9$) додатком 3% раствора водоник-пероксида, при чему је постигнута ефикасност од 95,7%. Коначно, литијум је изолован у облику литијум-карбоната подешавањем рН на 12 и додатком раствора амонијум-карбоната, са ефикасношћу од 95,3%. Овакво секвенцијално изоловање метала омогућило је ефикасну и селективну рециклажу свих кључних метала из фазе богате амонијум-сулфатом, уз веома високе вредности ефикасности таложења за све анализиране метале.

Посебна пажња у оквиру интегрисаног процеса посвећена је могућности рециклаже и поновне употребе ЈТ. Након издвајања метала у фазу богату соли, горња фаза у којој је ЈТ је чиста и поново је коришћена као лужни реагенс у наредном циклусу. Резултати показују да процес задржава високу ефикасност и након више узастопних циклуса и ефикасност лужења и екстракције метала износи преко 97% у првом циклусу, а након четвртог циклуса остаје изнад 90% за све метале. Благо смањење ефикасности може се приписати минималној растворљивости јонске течности у воденој фази и накупљању нечистоћа током рециклирања. Губици се могу лако компензовати додатком мањих количина ЈТ у систем након сваког циклуса, чиме се обезбеђује стабилност, континуитет и дугорочна одрживост процеса.

Развијени интегрисани процес који обједињује лужење, екстракцију и селективно изоловање метала из NMC катодног материјала применом ЈТ $[\text{TBP}][\text{H}_2\text{SO}_4]$ и БВС-а представља значајан корак у дизајну савремених циркуларних хидрометалуршких технологија. Потпуно интегрисање свих корака у један континуални процес омогућило је постизање високих вредности ефикасности за све циљане метале, смањење укупне потрошње реагенса, као и минимализацију отпадних токова и еколошког оптерећења.

Шематски приказ интегрисаног процеса за издвајање метала из NMC катодног материјала приказан је на *слици 32*, као водич за индустријску примену и даље унапређење ове технологије. Овако дефинисани интегрисани приступ представља иновативну и одрживу платформу за селективно издвајање и рециклажу критичних метала из сложених реалних узорака.



Слика 32. Шематски приказ интегрисаног процеса за издвајање метала из катодног материјала NMC батерија.

3.7.3. Критички осврт на потенцијал и ограничења примене ЈТ у предложеним интегрисаним процесима

Увођењем тетрабутилфосфонијум ЈТ у интегрисане процесе лужења и екстракције метала из катодних материјала ЛЈБ, ова дисертација је показала значајан напредак у правцу развоја одрживих, ефикасних и циркуларних технологија. Овакав концепт, у којој је ЈТ интегрисана директно у лужни или екстракциони раствор и користи се за формирање БВС-а, омогућава не само ефикасно издвајање и селективност, већ и рециклажу кључних реагенса и смањење количине генерисаног отпада. Међутим, упркос овим предностима, примена ЈТ у индустријској хидрометалургији праћена је и одређеним изазовима и ограничењима.

Један од главних изазова представља висока цена синтезе ових ЈТ, нарочито у поређењу са конвенционалним неорганским киселинама као што је сумпорна. Ова разлика у цени је посебно изражена код комплексних ЈТ као што су [TBP][EDTA] и [TBP][DTPA], услед већег односа катјона и анјона (2:1, односно 3:1), што повећава трошкове синтезе на лабораторијском нивоу. Ипак, треба имати у виду да се ове цене односе на мале лабораторијске количине, док би се у индустријским условима масовна производња и оптимизација синтетичких путева могла значајно унапредити и трошкови смањити. Кључни услов економске исплативости ЈТ у хидрометалуршким процесима је њихова дугорочна рециклабилност, што подразумева одржавање високе ефикасности током 10 до 50 циклуса, како би се иницијална улагања

оправдала и учинила процес конкурентним у односу на традиционалне хидрометалуршке методе [62].

Други важан изазов је везан за појаву акумулације нечистоћа у ЈТ током вишеструке употребе, посебно у индустријским условима када може доћи до постепеног накупљања трагова метала. Ове нечистоће могу нарушити фазну равнотежу, смањити селективност и укупну ефикасност процеса [118]. Такође, истраживања о поновној употреби ЈТ су ограничена, при чему већина радова испитује највише пет циклуса без детаљне анализе губитака растварача, акумулације нуспроизвода или економске исплативости у реалним условима [193]. Иако је у овој дисертацији показано да ЈТ може задржати високу ефикасност након више узастопних циклуса, за потпуну индустријску примену неопходно је даље развијати и унапређивати методе регенерације ЈТ укључујући селективну екстракцију нечистоћа додатком неорганских соли или применом јонских измењивача [118]. Ове технике захтевају додатна истраживања како би се спречили неповратни губици ЈТ у сваком циклусу и обезбедила одржива циркуларност.

Јонске течности се такође одликују знатно већом вискозношћу у односу на класичне раствараче, што често представља велики изазов у индустријској примени. Висока вискозност ($1-10^6$ mPa·s на собној температури) отежава пренос масе метала, омета мешање и повећава оперативне трошкове [194]. Овај проблем је посебно изражен у процесима лужења, где су реакције контролисане дифузијом, па је често неопходно смањити однос чврсте и течне фазе, што утиче на продуктивност и скалабилност процеса. Вискозност ЈТ се може смањити пажљивим избором структуре ЈТ, као и повећањем температуре или додатком мале количине воде или другог растварача [78,112]. Стога, дизајн ЈТ и примена БВС-а могу делимично ублажити ове проблеме. Осим вискозности, веома је важно обезбедити довољну термичку и хемијску стабилност ЈТ при различитим процесним условима, с обзиром на то да су промене температуре, рН и притиска често присутне у хидрометалуршким поступцима, а дугорочна стабилност и могућност вишеструке употребе и даље захтевају додатна истраживања [195].

Поред економских и техничких аспеката, још увек постоје и регулаторне и токсиколошке недоумице у погледу примене ЈТ, нарочито када је реч о њиховој употреби у индустријским размерама и потенцијалном утицају на животну средину. Иако ЈТ генерално нису испарљиве и показују слабију токсичност у поређењу са традиционалним органским растварачима, њихов дугорочни утицај на екосистем и људско здравље мора бити систематски процењен пре масовне примене [10,65]. На пример, ЈТ засноване на имидазолијум и пиридинијум катјону показују изражену токсичност и биоакумулативни потенцијал, док ЈТ које садрже фосфонијум катјоне показују знатно повољније особине са аспекта утицаја на животну средину [196]. Потенцијал фосфонијум ЈТ за одрживу примену посебно долази до изражаја у системима који садрже карбоксилатне, аминокиселинске и друге анјоне природног порекла. Присуство ових биокомпатибилних анјона доприноси смањењу укупне токсичности и повећању биоразградивости, што чини такве ЈТ изузетно погодним за примену у еколошки прихватљивим хидрометалуршким процесима [197]. Недавна истраживања додатно потврђују да ЈТ засноване на фосфонијум катјону показују ниску акутну токсичност према воденим организмима, као и занемарив потенцијал за биоакумулацију, што их издваја као повољну алтернативу традиционалним органским растварачима у контексту одрживог развоја [196,198,199].

Упркос наведеним ограничењима, интегрисани процеси развијени у овој дисертацији доносе низ кључних предности. ЈТ омогућавају високу ефикасности у процесима лужења и екстракције метала, могућност интеграције више хидрометалуршких процеса који су засновани на ЈТ, као и једноставну циркуларност уз минималну потрошњу киселина, воде и енергије. [TBP][H₂SO₄] се посебно издвојила као најперспективнија ЈТ, показујући изузетну ефикасност при блажим условима (собна температура, високи S/L односи), што директно доприноси потенцијалном смањењу оперативних трошкова и генерисаног отпада у индустријским процесима. Осим тога, процес развијен у овом раду је лако прилагодљив и

другим типовима катодних материјала или електронског отпада, чиме се проширује спектар примене ове ЈТ.

Поред свих наведених предности, овакви процеси могу се лако повезати са коришћењем обновљивих извора енергије и технологијама које теже да се сав отпад искористи или елиминише, што додатно смањује утицај на животну средину и у потпуности подржава принципе модерне циркуларне хидрометалургије. Са друге стране, оваква технолошка решења отварају могућност да се већ у самом почетку производње батерија планира њихова лакша и ефикаснија рециклажа, чиме јонске течности постају важан део целог дизајна будућих процеса рециклирања.

Интегрисани циркуларни процеси засновани на ЈТ представљају иновативну и перспективну платформу за одрживу рециклажу критичних метала из реалних узорака катодних материјала ЛЈБ. Иако је потребно даље унапређивање у смислу оптимизације трошкова, регенерације и процене дугорочне еколошке безбедности, резултати ове дисертације постављају чврсту научну основу за индустријску примену ЈТ у циркуларној хидрометалургији и представљају снажан допринос глобалним напорима ка зеленој транзицији и очувању ресурса.

4. Закључак

Катодни материјали литијум јонских батерија представљају значајан секундарни извор критичних метала чија рециклажа доприноси смањењу зависности од примарних сировина, снижењу трошкова производње и умањењу укупног еколошког оптерећења. Ефикасним издвајањем кобалта, никла, мангана и литијума из отпадних батерија, омогућава се рационално управљање ресурсима уз истовремено смањење отпада и потрошње енергије.

У овој дисертацији, тетрабутилфосфонијум јонске течности примењене су у процесима лужења и екстракције у оквиру бифазних водених система, са циљем ефикасног издвајања и селективног раздвајања кобалта, никла, мангана и литијума из катодних материјала ЛЈБ. Оваква примена довела је до повећања ефикасности процеса, смањења потрошње реагенса и унапређења укупне одрживости система.

На основу резултата добијених у експериментима са модел системима, односно воденим растворима познатих концентрација метала, може се закључити следеће:

1. Све испитиване тетрабутилфосфонијум ЈТ показале су способност да, у присуству амонијум-сулфата, формирају бифазне водене системе. Способност формирања две фазе опадала је следећим редоследом: $[TBP][Sal] > [TBP][Nic] > [TBP]Cl > [TBP][MeSO_3] > [TBP][HSO_4] > [TBP][Ac] > [TBP][Pro] > [TBP][Lac] > [TBP][Gly] > [TBP][EDTA] > [TBP][DTPA]$. Утврђено је да ЈТ са изражено хидрофобним анјонима, попут $[Sal]^-$, лакше граде БВС, док анјони високе хидрофилности као што је $[DTPA]^{3-}$, ометају раздвајање фаза.
2. Процењено је да ЈТ са мултидентатним анјонима, као што су $[DTPA]^{3-}$ и $[EDTA]^{2-}$, постижу највећу ефикасност екстракције, са вредностима већим од 85% за кобалт, никл и манган, док се литијум селективно екстрахује у фазу богату соли. Насупрот томе, ЈТ које садрже монодентатне и слабо комплексирајуће анјоне, као што су салицилат, хлорид, ацетат и пропионат, показале су ефикасност испод 15% за све метале.
3. Оптимизацијом услова екстракције у одабраном БВС-у са $[TBP][DTPA]$, утврђено је да рН вредност, температура, дужина везне линије и однос запремина фаза значајно утичу на ефикасност и селективност процеса. Протоновање $[DTPA]$ анјона при $pH < 2$ смањује комплексирајућу способност, док рН изнад 3 омогућава стабилно везивање метала и високе вредности ефикасности. Поред тога, процес се успешно спроводи на собној температури, што доприноси енергетској ефикасности. Најбољи резултати постигнути су при дужини везне линије већој од 40 и односу запремина фаза око 0,5, што је омогућило ефикасно издвајање кобалта, никла и мангана (>90%) и значајно смањење потрошње ЈТ.
4. Испитивањем стабилности комплекса насталих између јонских течности и металних јона, потврђено је да $[TBP][DTPA]$ формира најстабилније хелатне структуре, са $\log K$ вредностима од 10,41 за $Co(II)$, 11,75 за $Ni(II)$ и 8,10 за $Mn(II)$ што објашњава њену супериорност у екстракционим процесима у односу на ЈТ са $[Lac]^-$ и $[Gly]^-$ анјонима.

У другом делу дисертације испитани су поступци лужења катодних материјала ЛЈБ, при чему је утврђено следеће:

1. Применом царске воде као референтног система, постигнута је готово потпуна растворљивост метала из NMC катодног материјала, са добијеним концентрацијама у раствору: 2,185 g L⁻¹ за Li(I), 4,865 g L⁻¹ за Co(II), 12,050 g L⁻¹ за Ni(II) и 7,225 g L⁻¹ за Mn(II). Лужењем LCO катодног материјала добијено је 2,80 g L⁻¹ Li(I) и 25,6 g L⁻¹ Co(II). Слични резултати добијени су и применом H₂SO₄ уз додатак H₂O₂ као

лужног агенса, што указује на то да ова метода представља веома ефикасну и практичнију алтернативу царској води.

2. Концентрација сумпорне киселине у лужном раствору значајно утиче на ефикасност процеса, при чему се концентрација од $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ издвојила као оптимална, омогућивши скоро потпуно издвајање свих присутних метала.
3. Упоредним испитивањем тетрабутилфосфонијум ЈТ, показано је да ефикасност лужења зависи од природе анјона. ЈТ са слабо комплексирајућим монодентатним анјонима попут хлорида, ацетата, салицилата показују ниску ефикасност, док су $[\text{TBP}][\text{EDTA}]$, $[\text{TBP}][\text{DTPA}]$, као и киселе $[\text{TBP}][\text{HSO}_4]$ обезбедиле висок степен издвајања свих метала чак и при нижим концентрацијама киселине.
4. Оптимизацијом услова показано је да масени удео ЈТ од 20%, температура од 45°C , време контакта од 45 минута и однос чврсте и течне фазе од 50 g L^{-1} дају најбоље резултате за системе са $[\text{TBP}][\text{DTPA}]$ и $[\text{TBP}][\text{EDTA}]$. Насупрот томе, кисела $[\text{TBP}][\text{HSO}_4]$ постиже скоро идентичну високу ефикасност већ на 25°C чак при јако високим односима чврсте и течне фазе од 200 g L^{-1} , што указује на њен потенцијал за индустријску примену.
5. Кинетичка анализа на основу shrinking-core модела и израчунатих вредности енергије активације указује да је процес у систему са $[\text{TBP}][\text{HSO}_4]$ контролисан дифузијом, односно механизмом киселински посредованог растварања ($E_a \approx 0 \text{ kJ mol}^{-1}$), док је у системима са $[\text{DTPA}]^{3-}$ и $[\text{EDTA}]^{2-}$ анјонима контролисан хемијском реакцијом односно настанком комплекса ($E_a \approx 30\text{--}50 \text{ kJ mol}^{-1}$), што указује на различите механизме лужења.

У трећем делу дисертације развијена су два интегрисана процеса лужења и екстракције заснована на тетрабутилфосфонијум ЈТ, намењена селективном издвајању и/или раздвајању метала из реалних узорака LCO и NMC катодних материјала:

1. У интегрисаном поступку где је у сулфатни лужни раствор додата јонска течност $[\text{TBP}][\text{DTPA}]$ и који је примењен на LCO катодни материјал, остварена је селективна екстракција кобалта у фазу богату ЈТ (93,5 %), док је литијум остао у фази богатој соли. Накнадним таложењем метали су издвојени у облику кобалт-оксалата и литијум-карбоната. Јонска течност је успешно рециклирана и коришћена у четири узастопна циклуса без значајног пада ефикасности, што потврђује њену погодност за циркуларну примену.
2. У другом поступку, заснованом на $[\text{TBP}][\text{HSO}_4]$, метали из NMC катодног материјала су, током лужења у присуству ЈТ и након додатка амонијум-сулфата, директно екстраховани у фазу богату соли. Фаза богата ЈТ остала је практично очишћена од метала, омогућивши њену поновну примену без потребе за додатним корацима пречишћавања. Из фазе богате соли метали су селективно издвојени као кобалт-оксалат, комплекс $\text{Ni}(\text{DMG})_2$, манган-диоксид и литијум-карбонат. Горња фаза, у којој се налази ЈТ, поново је коришћена као лужни реагенс у наредном циклусу. Процес је задржао високу ефикасност током више узастопних циклуса, при чему је у првом циклусу ефикасност издвајања метала износила преко 97%, а након четвртог остала изнад 90% за све метале.
3. Обе стратегије показале су изузетан потенцијал у контексту циркуларне хидрометалургије. Прва омогућава селективно раздвајање и пречишћавање компонената, док друга нуди директно издвајање свих метала уз рециклажу реагенаса у истом кораку. Развијени поступци усклађени су са кључним принципима циркуларне хидрометалургије: поновна употреба реагенаса, избегавање токсичних растварача, рад у благим условима и могућност примене на различите типове батерија, чиме се отвара простор за њихову индустријску примену.

Истраживање спроведено у оквиру ове докторске дисертације показало је да се тетрабутилфосфонијум јонске течности могу успешно применити у интегрисаним процесима лужења и екстракције метала из катодног материјала литијум јонских батерија. Развијени системи омогућавају високу ефикасност и селективност уз значајно смањење употребе агресивних реагенса и енергетских ресурса. Остварени резултати представљају значајан допринос хидрометалургији и постављају основу за развој зелених и одрживих технологија рециклаже критичних метала.

5. Литература

- [1] M.T. Huang, P.M. Zhai, Achieving Paris Agreement temperature goals requires carbon neutrality by middle century with far-reaching transitions in the whole society, *Adv. Clim. Chang. Res.* 12 (2021) 281–286. <https://doi.org/10.1016/j.accre.2021.03.004>.
- [2] M. Filonchyk, M.P. Peterson, H. Yan, A. Gusev, L. Zhang, Y. He, S. Yang, Greenhouse gas emissions and reduction strategies for the world's largest greenhouse gas emitters, *Sci. Total Environ.* 944 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.173895>.
- [3] B.E. Lebrouhi, S. Baghi, B. Lamrani, E. Schall, T. Kousksou, Critical materials for electrical energy storage: Li-ion batteries, *J. Energy Storage* 55 (2022) 105471. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105471>.
- [4] C.M. Costa, J.C. Barbosa, R. Gonçalves, H. Castro, F.J.D. Campo, S. Lanceros-Méndez, Recycling and environmental issues of lithium-ion batteries: Advances, challenges and opportunities, *Energy Storage Mater.* 37 (2021) 433–465. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.02.032>.
- [5] J. Heelan, E. Gratz, Z. Zheng, Q. Wang, M. Chen, D. Apelian, Y. Wang, Current and Prospective Li-Ion Battery Recycling and Recovery Processes, *Jom* 68 (2016) 2632–2638. <https://doi.org/10.1007/s11837-016-1994-y>.
- [6] S. Jin, D. Mu, Z. Lu, R. Li, Z. Liu, Y. Wang, S. Tian, C. Dai, A comprehensive review on the recycling of spent lithium-ion batteries: Urgent status and technology advances, *J. Clean. Prod.* 340 (2022) 130535. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130535>.
- [7] M. Anik Hasan, R. Hossain, V. Sahajwalla, Critical metals (Lithium and Zinc) recovery from battery waste, ores, brine, and steel dust: A review, *Process Saf. Environ. Prot.* 178 (2023) 976–994. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.08.069>.
- [8] H. Bae, Y. Kim, Technologies of lithium recycling from waste lithium ion batteries: A review, *Mater. Adv.* 2 (2021) 3234–3250. <https://doi.org/10.1039/d1ma00216c>.
- [9] T. Welton, Ionic liquids: a brief history, *Biophys. Rev.* 10 (2018) 691–706. <https://doi.org/10.1007/s12551-018-0419-2>.
- [10] S.K. Singh, A.W. Savoy, Ionic liquids synthesis and applications: An overview, *J. Mol. Liq.* 297 (2020) 112038. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112038>.
- [11] M. Cognet, J. Condomines, J. Cambedouzou, S. Madhavi, M. Carboni, D. Meyer, An original recycling method for Li-ion batteries through large scale production of Metal Organic Frameworks, *J. Hazard. Mater.* 385 (2020) 121603. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121603>.
- [12] H. Nie, L. Xu, D. Song, J. Song, X. Shi, X. Wang, L. Zhang, Z. Yuan, LiCoO₂: Recycling from spent batteries and regeneration with solid state synthesis, *Green Chem.* 17 (2015) 1276–1280. <https://doi.org/10.1039/c4gc01951b>.
- [13] D. Deng, Li-ion batteries: Basics, progress, and challenges, *Energy Sci. Eng.* 3 (2015) 385–418. <https://doi.org/10.1002/ese3.95>.
- [14] W. Yu, Y. Guo, S. Xu, Y. Yang, Y. Zhao, J. Zhang, Comprehensive recycling of lithium-ion batteries: Fundamentals, pretreatment, and perspectives, *Energy Storage Mater.* 54 (2023) 172–220. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.10.033>.
- [15] D. Di Lecce, R. Verrelli, J. Hassoun, Lithium-ion batteries for sustainable energy storage: Recent advances towards new cell configurations, *Green Chem.* 19 (2017) 3442–3467. <https://doi.org/10.1039/c7gc01328k>.
- [16] A. Yoshino, The birth of the lithium-ion battery, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51 (2012) 5798–5800. <https://doi.org/10.1002/anie.201105006>.
- [17] W. Lv, Z. Wang, H. Cao, Y. Sun, Y. Zhang, Z. Sun, A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 1504–1521. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03811>.
- [18] E. Fan, L. Li, Z. Wang, J. Lin, Y. Huang, Y. Yao, R. Chen, F. Wu, Sustainable Recycling

- Technology for Li-Ion Batteries and Beyond: Challenges and Future Prospects, *Chem. Rev.* 120 (2020) 7020–7063. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00535>.
- [19] X. Zeng, J. Li, B. Shen, Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid, *J. Hazard. Mater.* 295 (2015) 112–118. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.064>.
- [20] W. Vermeer, G.R. Chandra Mouli, P. Bauer, A Comprehensive Review on the Characteristics and Modeling of Lithium-Ion Battery Aging, *IEEE Trans. Transp. Electrification* 8 (2022) 2205–2232. <https://doi.org/10.1109/TTE.2021.3138357>.
- [21] H. Shi, Y. Luo, C. Yin, L. Ou, Review of the application of ionic liquid systems in achieving green and sustainable recycling of spent lithium-ion batteries, *Green Chem.* (2024). <https://doi.org/10.1039/d4gc01207k>.
- [22] F. Arshad, L. Li, K. Amin, E. Fan, N. Manurkar, A. Ahmad, J. Yang, F. Wu, R. Chen, A Comprehensive Review of the Advancement in Recycling the Anode and Electrolyte from Spent Lithium Ion Batteries, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 13527–13554. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c04940>.
- [23] M. Kaya, State-of-the-art lithium-ion battery recycling technologies, *Circ. Econ.* 1 (2022) 100015. <https://doi.org/10.1016/j.cec.2022.100015>.
- [24] S.M. Shin, N.H. Kim, J.S. Sohn, D.H. Yang, Y.H. Kim, Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes, *Hydrometallurgy* 79 (2005) 172–181. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.06.004>.
- [25] T.S. Yusupov, V.P. Isupov, A.G. Vladimirov, V.E. Zagorsky, E.A. Kirillova, L.G. Shumskaya, S.S. Shatskaya, N.Z. Lyakhov, Analysis of material composition and dissociation potential of minerals in mine waste to assess productivity of lithium concentrates, *J. Min. Sci.* 51 (2015) 1242–1247. <https://doi.org/10.1134/S106273911506054X>.
- [26] M. Kotal, S. Jakhar, S. Roy, H.K. Sharma, Cathode materials for rechargeable lithium batteries: Recent progress and future prospects, *J. Energy Storage* 47 (2022) 103534. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103534>.
- [27] N. Mohamed, N.K. Allam, Recent advances in the design of cathode materials for Li-ion batteries, *RSC Adv.* 10 (2020) 21662–21685. <https://doi.org/10.1039/d0ra03314f>.
- [28] A. Verma, G.H. Johnson, D.R. Corbin, M.B. Shiflett, Separation of Lithium and Cobalt from LiCoO₂: A Unique Critical Metals Recovery Process Utilizing Oxalate Chemistry, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 6100–6108. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01128>.
- [29] E. Gratz, Q. Sa, D. Apelian, Y. Wang, A closed loop process for recycling spent lithium ion batteries, *J. Power Sources* 262 (2014) 255–262. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.126>.
- [30] P. Meshram, R. V. Jaiswal, Abhilash, C. Baiju, R.L. Gardas, An emerging trend of ionic liquids in the separation of critical metals from spent lithium and nickel based batteries, *J. Mol. Liq.* 400 (2024) 124594. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124594>.
- [31] Y. Yerkinbekova, A. Kumarov, B. Tatykayev, A. Mentbayeva, E. Repo, E. Laakso, Ni-rich cathode materials with concentration gradients for high-energy and safe lithium-ion batteries: A comprehensive review, *J. Power Sources* 626 (2025) 235686. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.235686>.
- [32] X. Zheng, Z. Zhu, X. Lin, Y. Zhang, Y. He, H. Cao, Z. Sun, A Mini-Review on Metal Recycling from Spent Lithium Ion Batteries, *Engineering* 4 (2018) 361–370. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.05.018>.
- [33] J. Speirs, M. Contestabile, Y. Houari, R. Gross, The future of lithium availability for electric vehicle batteries, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 35 (2014) 183–193. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.018>.
- [34] L. Oliveira, M. Messagie, S. Rangaraju, J. Sanfeliix, M. Hernandez Rivas, J. Van Mierlo, Key issues of lithium-ion batteries - From resource depletion to environmental performance indicators, *J. Clean. Prod.* 108 (2015) 354–362. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.06.021>.

- [35] F. Gu, J. Guo, X. Yao, P.A. Summers, S.D. Widiyatmoko, P. Hall, An investigation of the current status of recycling spent lithium-ion batteries from consumer electronics in China, *J. Clean. Prod.* 161 (2017) 765–780. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.181>.
- [36] S. Natarajan, V. Aravindan, Recycling Strategies for Spent Li-Ion Battery Mixed Cathodes, *ACS Energy Lett.* 3 (2018) 2101–2103. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01233>.
- [37] L. Gaines, Lithium-ion battery recycling processes: Research towards a sustainable course, *Sustain. Mater. Technol.* 17 (2018) e00068. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2018.e00068>.
- [38] T. Prior, P.A. Wäger, A. Stamp, R. Widmer, D. Giurco, Sustainable governance of scarce metals: The case of lithium, *Sci. Total Environ.* 461–462 (2013) 785–791. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.042>.
- [39] J. Dewulf, G. Van der Vorst, K. Denturck, H. Van Langenhove, W. Ghyoot, J. Tytgat, K. Vandeputte, Recycling rechargeable lithium ion batteries: Critical analysis of natural resource savings, *Resour. Conserv. Recycl.* 54 (2010) 229–234. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2009.08.004>.
- [40] X. Zeng, J. Li, N. Singh, Recycling of spent lithium-ion battery: A critical review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44 (2014) 1129–1165. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.763578>.
- [41] M.F.R. Zwicker, M. Moghadam, W. Zhang, C. V. Nielsen, Automotive battery pack manufacturing – a review of battery to tab joining, *J. Adv. Join. Process.* 1 (2020) 100017. <https://doi.org/10.1016/j.jajp.2020.100017>.
- [42] Z. Xu, L. Zhiyuan, M. Wenjun, Z. Qinxin, Pretreatment options for the recycling of spent lithium-ion batteries: A comprehensive review, *J. Energy Storage* 72 (2023) 108691. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108691>.
- [43] S. Kim, J. Bang, J. Yoo, Y. Shin, J. Bae, J. Jeong, K. Kim, P. Dong, K. Kwon, A comprehensive review on the pretreatment process in lithium-ion battery recycling, *J. Clean. Prod.* 294 (2021) 126329. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126329>.
- [44] T. Zhang, Y. He, L. Ge, R. Fu, X. Zhang, Y. Huang, Characteristics of wet and dry crushing methods in the recycling process of spent lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 240 (2013) 766–771. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.009>.
- [45] J. Li, P. Shi, Z. Wang, Y. Chen, C.C. Chang, A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries, *Chemosphere* 77 (2009) 1132–1136. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.08.040>.
- [46] D. Yu, Z. Huang, B. Makuza, X. Guo, Q. Tian, Pretreatment options for the recycling of spent lithium-ion batteries: A comprehensive review, *Miner. Eng.* 173 (2021) 107218. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107218>.
- [47] M. Shi, Y. Ren, J. Cao, Z. Kuang, X. Zhuo, H. Xie, Current Situation and Development Prospects of Discharge Pretreatment during Recycling of Lithium-ion Batteries: A Review, *Batter. Supercaps* 7 (2024). <https://doi.org/10.1002/batt.202300477>.
- [48] D.L. Thompson, J.M. Hartley, S.M. Lambert, M. Shiref, G.D.J. Harper, E. Kendrick, P. Anderson, K.S. Ryder, L. Gaines, A.P. Abbott, The importance of design in lithium ion battery recycling-a critical review, *Green Chem.* 22 (2020) 7585–7603. <https://doi.org/10.1039/d0gc02745f>.
- [49] J. Zhou, X. Zhou, W. Yu, Z. Shang, Y. Yang, S. Xu, Solvothermal strategy for direct regeneration of high-performance cathode materials from spent lithium-ion battery, *Nano Energy* 120 (2024) 109145. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.109145>.
- [50] Z. Siqi, L. Guangming, H. Wenzhi, H. Juwen, Z. Haochen, Recovery methods and regulation status of waste lithium-ion batteries in China: A mini review, *Waste Manag. Res.* 37 (2019) 1142–1152. <https://doi.org/10.1177/0734242X19857130>.
- [51] G. Mishra, R. Jha, A. Meshram, K.K. Singh, A review on recycling of lithium-ion batteries to recover critical metals, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (2022) 108534. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108534>.
- [52] K. Binnemans, P.T. Jones, The Twelve Principles of Circular Hydrometallurgy, *J. Sustain.*

- Metall. 9 (2023) 1–25. <https://doi.org/10.1007/s40831-022-00636-3>.
- [53] D. Thompson, C. Hyde, J.M. Hartley, A.P. Abbott, P.A. Anderson, G.D.J. Harper, To shred or not to shred: A comparative techno-economic assessment of lithium ion battery hydrometallurgical recycling retaining value and improving circularity in LIB supply chains, *Resour. Conserv. Recycl.* 175 (2021) 105741. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105741>.
- [54] K. Binnemans, P.T. Jones, Solvometallurgy: An Emerging Branch of Extractive Metallurgy, *J. Sustain. Metall.* 3 (2017) 570–600. <https://doi.org/10.1007/s40831-017-0128-2>.
- [55] F. Larouche, F. Tedjar, K. Amouzegar, G. Houlachi, P. Bouchard, G.P. Demopoulos, K. Zaghbi, Progress and status of hydrometallurgical and direct recycling of Li-Ion batteries and beyond, *Materials (Basel)*. 13 (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13030801>.
- [56] Y. Lu, K. Peng, L. Zhang, Sustainable Recycling of Electrode Materials in Spent Li-Ion Batteries through Direct Regeneration Processes, *ACS ES T Eng.* 2 (2022) 586–605. <https://doi.org/10.1021/acsestengg.1c00425>.
- [57] G. Harper, R. Sommerville, E. Kendrick, L. Driscoll, P. Slater, R. Stolkin, A. Walton, P. Christensen, O. Heidrich, S. Lambert, A. Abbott, K. Ryder, L. Gaines, P. Anderson, Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles, *Nature* 575 (2019) 75–86. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1682-5>.
- [58] N. Bahaloo-Horeh, S.M. Mousavi, Enhanced recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries through optimization of organic acids produced by *Aspergillus niger*, *Waste Manag.* 60 (2017) 666–679. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.034>.
- [59] L. Sun, K. Qiu, Organic oxalate as leachant and precipitant for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries, *Waste Manag.* 32 (2012) 1575–1582. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.03.027>.
- [60] R.C. Wang, Y.C. Lin, S.H. Wu, A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries, *Hydrometallurgy* 99 (2009) 194–201. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.08.005>.
- [61] P. Anastas, N. Eghbali, Green Chemistry: Principles and Practice, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 301–312. <https://doi.org/10.1039/b918763b>.
- [62] N. V. Plechkova, K.R. Seddon, Applications of ionic liquids in the chemical industry, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 123–150. <https://doi.org/10.1039/b006677j>.
- [63] G. Chatel, J.F.B. Pereira, V. Debbeti, H. Wang, R.D. Rogers, Mixing ionic liquids-"simple mixtures" or "double salts"?, *Green Chem.* 16 (2014) 2051–2083. <https://doi.org/10.1039/c3gc41389f>.
- [64] J.D. Holbrey, K.R. Seddon, Ionic Liquids, *Clean Technol. Environ. Policy* 1 (1999) 223–236. <https://doi.org/10.1007/s100980050036>.
- [65] K.N. Marsh, J.A. Boxall, R. Lichtenthaler, Room temperature ionic liquids and their mixtures - A review, *Fluid Phase Equilib.* 219 (2004) 93–98. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.02.003>.
- [66] A. Berthod, M.J. Ruiz-Ángel, S. Carda-Broch, Ionic liquids in separation techniques, *J. Chromatogr. A* 1184 (2008) 6–18. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.11.109>.
- [67] D. Han, K.H. Row, Recent applications of ionic liquids in separation technology, *Molecules* 15 (2010) 2405–2426. <https://doi.org/10.3390/molecules15042405>.
- [68] R. Villa, E. Alvarez, R. Porcar, E. Garcia-Verdugo, S. V. Luis, P. Lozano, Ionic liquids as an enabling tool to integrate reaction and separation processes, *Green Chem.* 21 (2019) 6527–6544. <https://doi.org/10.1039/c9gc02553g>.
- [69] D. Wei, A. Ivaska, Applications of ionic liquids in electrochemical sensors, *Anal. Chim. Acta* 607 (2008) 126–135. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.12.011>.
- [70] I.A.S.M. 2 Gonalo A. O. Tiago 1, L.M.D.R.S.M. 2, Application of Ionic Liquids in Energy storage devices, *Molecules* 25 (2020) 5812.
- [71] K.S. Egorova, E.G. Gordeev, V.P. Ananikov, Biological Activity of Ionic Liquids and Their Application in Pharmaceuticals and Medicine, *Chem. Rev.* 117 (2017) 7132–7189.

<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00562>.

- [72] N. Nasirpour, M. Mohammadpourfard, S. Zeinali Heris, Ionic liquids: Promising compounds for sustainable chemical processes and applications, *Chem. Eng. Res. Des.* 160 (2020) 264–300. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.06.006>.
- [73] M. Amde, J.F. Liu, L. Pang, Environmental Application, Fate, Effects, and Concerns of Ionic Liquids: A Review, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 12611–12627. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03123>.
- [74] Z. Lei, B. Chen, Y.M. Koo, D.R. Macfarlane, Introduction: Ionic Liquids, *Chem. Rev.* 117 (2017) 6633–6635. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00246>.
- [75] F.H. Hurley, T.P. Wier, Electrodeposition of Metals from Fused Quaternary Ammonium Salts, *J. Electrochem. Soc.* 98 (1951) 203. <https://doi.org/10.1149/1.2778132>.
- [76] J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko, Wilkens, J.; Zaworotko, M. *Journal of the Chemical Society.* 1992, 13, 965–967., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992) 965–967.
- [77] S.P.M. Ventura, F.A. E Silva, M. V. Quental, D. Mondal, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, Ionic-Liquid-Mediated Extraction and Separation Processes for Bioactive Compounds: Past, Present, and Future Trends, *Chem. Rev.* 117 (2017) 6984–7052. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00550>.
- [78] M. Akhlaq, M. Uroos, Applications of tetrabutylphosphonium-based ionic liquids: A state-of-the-art review, *J. Mol. Liq.* 406 (2024) 125075. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.125075>.
- [79] A. Kulshrestha, R. Kumar, K.P. Sharma, Efficient Carbon Capture and Mineralization Using Porous Liquids Comprising Hollow Nanoparticles and Enzymes Dispersed in Fatty Acid-Based Ionic Liquids, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 12 (2024) 5799–5808. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c07182>.
- [80] C.J. Bradaric, A. Downard, C. Kennedy, A.J. Robertson, Y. Zhou, Industrial preparation of phosphonium ionic liquids, *Green Chem.* 5 (2003) 143–152. <https://doi.org/10.1039/b209734f>.
- [81] M. Abe, Y. Fukaya, H. Ohno, Fast and facile dissolution of cellulose with tetrabutylphosphonium hydroxide containing 40 wt% water, *Chem. Commun.* 48 (2012) 1808–1810. <https://doi.org/10.1039/c2cc16203b>.
- [82] S.K. Kabra, M. Huuhtanen, R.L. Keiski, G.D. Yadav, Selectivity engineering of: O-methylation of hydroxybenzenes with dimethyl carbonate using ionic liquid as catalyst, *React. Chem. Eng.* 1 (2016) 330–339. <https://doi.org/10.1039/c6re00016a>.
- [83] J. Avila, L.F. Lepre, C.C. Santini, M. Tiano, S. Denis-Quanquin, K. Chung Szeto, A.A.H. Padua, M. Costa Gomes, High-Performance Porous Ionic Liquids for Low-Pressure CO₂ Capture**, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 60 (2021) 12876–12882. <https://doi.org/10.1002/anie.202100090>.
- [84] Y. Zhao, L. Tian, Y. Pei, H. Wang, J. Wang, Effect of Anionic Structure on the LCST Phase Behavior of Phosphonium Ionic Liquids in Water, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 12935–12941. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b02073>.
- [85] B. Ghasemzadeh, S. Shahriari, G. Pazuki, Efficient separation of curcumin using tetra butyl phosphonium bromide / carbohydrates (sorbitol, fructose) aqueous two-phase system, *Fluid Phase Equilib.* 498 (2019) 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.06.015>.
- [86] S.R. Pilli, W. Ali, M.E. Khan, Y. Rajesh, A.U. Khan, A.H. Bashiri, W. Zakri, Novel-supported ionic liquid membranes for an effective removal of pentachlorophenol from wastewater, *J. Mol. Liq.* 380 (2023) 121629. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121629>.
- [87] M.H. Rahman, A. Khajeh, P. Panwar, M. Patel, A. Martini, P.L. Menezes, Recent progress on phosphonium-based room temperature ionic liquids: Synthesis, properties, tribological performances and applications, *Tribol. Int.* 167 (2022) 107331. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2021.107331>.
- [88] L.P. He, S.Y. Sun, X.F. Song, J.G. Yu, Leaching process for recovering valuable metals from the LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode of lithium-ion batteries, *Waste Manag.* 64 (2017) 171–

181. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.02.011>.
- [89] M. Petranikova, P.L. Naharro, N. Vieceli, G. Lombardo, B. Ebin, Recovery of critical metals from EV batteries via thermal treatment and leaching with sulphuric acid at ambient temperature, *Waste Manag.* 140 (2022) 164–172. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.11.030>.
- [90] X. Zheng, W. Gao, X. Zhang, M. He, X. Lin, H. Cao, Y. Zhang, Z. Sun, Spent lithium-ion battery recycling – Reductive ammonia leaching of metals from cathode scrap by sodium sulphite, *Waste Manag.* 60 (2017) 680–688. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.12.007>.
- [91] J. Hao, X. Wang, Y. Wang, F. Guo, Y. Wu, Optimization, Kinetic Studies of Tin Leaching from Waste Printed Circuit Boards and Selective Tin Recovery from Its Pregnant Solution, *Metals (Basel)*. 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/met12060954>.
- [92] W. Gao, C. Liu, H. Cao, X. Zheng, X. Lin, H. Wang, Y. Zhang, Z. Sun, Comprehensive evaluation on effective leaching of critical metals from spent lithium-ion batteries, *Waste Manag.* 75 (2018) 477–485. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.023>.
- [93] S.P. Barik, G. Prabakaran, L. Kumar, Leaching and separation of Co and Mn from electrode materials of spent lithium-ion batteries using hydrochloric acid: Laboratory and pilot scale study, *J. Clean. Prod.* 147 (2017) 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.095>.
- [94] M. Joulié, R. Laucournet, E. Billy, Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 247 (2014) 551–555. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.128>.
- [95] Z. Takacova, T. Havlik, F. Kukurugya, D. Orac, Cobalt and lithium recovery from active mass of spent Li-ion batteries: Theoretical and experimental approach, *Hydrometallurgy* 163 (2016) 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.03.007>.
- [96] J. Guan, Y. Li, Y. Guo, R. Su, G. Gao, H. Song, H. Yuan, B. Liang, Z. Guo, Mechanochemical Process Enhanced Cobalt and Lithium Recycling from Wasted Lithium-Ion Batteries, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 1026–1032. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02337>.
- [97] Y. Jung, B. Yoo, S. Park, Y. Kim, S. Son, Study on roasting for selective lithium leaching of cathode active materials from spent lithium-ion batteries, *Metals (Basel)*. 11 (2021) 1–11. <https://doi.org/10.3390/met11091336>.
- [98] J. Yu, Q. Tan, J. Li, Exploring a green route for recycling spent lithium-ion batteries: Revealing and solving deep screening problem, *J. Clean. Prod.* 255 (2020) 120269. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120269>.
- [99] B. Musariri, G. Akdogan, C. Dorfling, S. Bradshaw, Evaluating organic acids as alternative leaching reagents for metal recovery from lithium ion batteries, *Miner. Eng.* 137 (2019) 108–117. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.03.027>.
- [100] L. Li, J.B. Dunn, X.X. Zhang, L. Gaines, R.J. Chen, F. Wu, K. Amine, Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment, *J. Power Sources* 233 (2013) 180–189. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.089>.
- [101] G. Inman, I.C. Nlebedim, D. Prodius, Application of Ionic Liquids for the Recycling and Recovery of Technologically Critical and Valuable Metals, *Energies* 15 (2022). <https://doi.org/10.3390/en15020628>.
- [102] V. Rai, D. Liu, D. Xia, Y. Jayaraman, J.C.P. Gabriel, Electrochemical approaches for the recovery of metals from electronic waste: A critical review, *Recycling* 6 (2021). <https://doi.org/10.3390/recycling6030053>.
- [103] Y. Barrueto, P. Hernández, Y. Jiménez, J. Morales, Leaching of metals from printed circuit boards using ionic liquids, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 23 (2021) 2028–2036. <https://doi.org/10.1007/s10163-021-01275-8>.
- [104] D. jun Zhang, L. Dong, Y. tong Li, Y. Wu, Y. xia Ma, B. Yang, Copper leaching from waste printed circuit boards using typical acidic ionic liquids recovery of e-wastes' surplus value, *Waste Manag.* 78 (2018) 191–197. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.05.036>.

- [105] J. Huang, M. Chen, H. Chen, S. Chen, Q. Sun, Leaching behavior of copper from waste printed circuit boards with Brønsted acidic ionic liquid, *Waste Manag.* 34 (2014) 483–488. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.10.027>.
- [106] M. Chen, S. Zhang, J. Huang, H. Chen, Lead during the leaching process of copper from waste printed circuit boards by five typical ionic liquid acids, *J. Clean. Prod.* 95 (2015) 142–147. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.02.045>.
- [107] M. Chen, J. Huang, O.A. Ogunseitan, N. Zhu, Y. min Wang, Comparative study on copper leaching from waste printed circuit boards by typical ionic liquid acids, *Waste Manag.* 41 (2015) 142–147. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.03.037>.
- [108] Y. Hu, M. Yang, Q. Dong, X. Zou, J. Yu, S. Guo, F. Yan, Green and sustainable recycling of lithium-ion batteries via an ionic liquid-driven cathode reduction method, *Energy Environ. Sci.* (2024) 4238–4247. <https://doi.org/10.1039/d4ee00331d>.
- [109] Y. Yao, M. Zhu, Z. Zhao, B. Tong, Y. Fan, Z. Hua, Hydrometallurgical Processes for Recycling Spent Lithium-Ion Batteries: A Critical Review, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 13611–13627. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03545>.
- [110] K. Yavir, K. Konieczna, Ł. Marcinkowski, A. Kloskowski, Ionic liquids in the microextraction techniques: The influence of ILs structure and properties, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 130 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115994>.
- [111] M.G. Freire, P.J. Carvalho, R.L. Gardas, I.M. Marrucho, L.M.N.B.F. Santos, J.A.P. Coutinho, Mutual solubilities of water and the [Cnmim][Tf2N] hydrophobic ionic liquids, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 1604–1610. <https://doi.org/10.1021/jp7097203>.
- [112] J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers, Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation, *Green Chem.* 3 (2001) 156–164. <https://doi.org/10.1039/b103275p>.
- [113] M. Klähn, G.S. Lim, A. Seduraman, P. Wu, On the different roles of anions and cations in the solvation of enzymes in ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 1649–1662. <https://doi.org/10.1039/c0cp01509a>.
- [114] S. Wellens, B. Thijs, K. Binnemans, An environmentally friendlier approach to hydrometallurgy: Highly selective separation of cobalt from nickel by solvent extraction with undiluted phosphonium ionic liquids, *Green Chem.* 14 (2012) 1657–1665. <https://doi.org/10.1039/c2gc35246j>.
- [115] A.R.P. Gonçalves, X. Paredes, A.F. Cristino, F.J.V. Santos, C.S.G.P. Queirós, Ionic liquids—a review of their toxicity to living organisms, *Int. J. Mol. Sci.* 22 (2021). <https://doi.org/10.3390/ijms22115612>.
- [116] J. Flieger, M. Flieger, Ionic liquids toxicity—benefits and threats, *Int. J. Mol. Sci.* 21 (2020) 1–41. <https://doi.org/10.3390/ijms21176267>.
- [117] M.S. Padilla, C. Bertz, N. Berdusco, S. Mecozzi, Expanding the structural diversity of hydrophobic ionic liquids: physicochemical properties and toxicity of Gemini ionic liquids, *Green Chem.* 23 (2021) 4375–4385. <https://doi.org/10.1039/d1gc00742d>.
- [118] K. Binnemans, P.T. Jones, Ionic Liquids and Deep-Eutectic Solvents in Extractive Metallurgy: Mismatch Between Academic Research and Industrial Applicability, *J. Sustain. Metall.* 9 (2023) 423–438. <https://doi.org/10.1007/s40831-023-00681-6>.
- [119] R. Karmakar, K. Sen, Aqueous biphasic extraction of metal ions: An alternative technology for metal regeneration, *J. Mol. Liq.* 273 (2019) 231–247. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.036>.
- [120] S.K. Shukla, S. Pandey, S. Pandey, Applications of ionic liquids in biphasic separation: Aqueous biphasic systems and liquid–liquid equilibria, *J. Chromatogr. A* 1559 (2018) 44–61. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.10.019>.
- [121] E.A. Oke, S.P. Ijardar, Insights into the separation of metals, dyes and pesticides using ionic liquid based aqueous biphasic systems, *J. Mol. Liq.* 334 (2021) 116027. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116027>.

- [122] I. V. Pletnev, S. V. Smirnova, A. V. Sharov, Y.A. Zolotov, New generation extraction solvents: from ionic liquids and aqueous biphasic systems to deep eutectic solvents, *Russ. Chem. Rev.* 90 (2021) 1109–1141. <https://doi.org/10.1070/rcr5007>.
- [123] C. Fick, Z. Khan, S. Srivastava, Interfacial stabilization of aqueous two-phase systems: a review, *Mater. Adv.* 4 (2023) 4665–4678. <https://doi.org/10.1039/d3ma00307h>.
- [124] M.G. Freire, A.F.M. Cláudio, J.M.M. Araújo, J.A.P. Coutinho, I.M. Marrucho, J.N. Canongia Lopes, L.P.N. Rebelo, Aqueous biphasic systems: A boost brought about by using ionic liquids, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 4966–4995. <https://doi.org/10.1039/c2cs35151j>.
- [125] J.C. Merchuk, B.A. Andrews, J.A. Asenjo, Aqueous two-phase systems for protein separation studies on phase inversion, *J. Chromatogr. B Biomed. Appl.* 711 (1998) 285–293. [https://doi.org/10.1016/S0378-4347\(97\)00594-X](https://doi.org/10.1016/S0378-4347(97)00594-X).
- [126] X. Zhang, M. Han, S. Han, W. Zong, Aqueous two-phase system (ATPS): from basic science to applications, *RSC Adv.* 15 (2025) 9041–9054. <https://doi.org/10.1039/d4ra08232j>.
- [127] A. Chakraborty, K. Sen, Impact of pH and temperature on phase diagrams of different aqueous biphasic systems, *J. Chromatogr. A* 1433 (2016) 41–55. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.016>.
- [128] A.F.C.S. Rufino, J.M. Bola, E. V. Capela, J.A.P. Coutinho, F.A. e Silva, M.G. Freire, Double-Stimuli-Responsive (Temperature and pH) Aqueous Biphasic Systems Comprising Ionic Liquids, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 11 (2023) 6343–6351. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c00059>.
- [129] R.S. Amjad, M. Asadollahzadeh, R. Torkaman, M. Torab-Mostaedi, An efficiency strategy for cobalt recovery from simulated wastewater by biphasic system with polyethylene glycol and ammonium sulfate, *Sci. Rep.* 12 (2022) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-21418-7>.
- [130] A. Dimitrijević, S. Marić, A. Jocić, D. Tekić, J. Mušović, J.S. Amaral, Green Extraction Strategy Using Bio-Based Aqueous Biphasic Systems for Polyphenol Valorization from Grape By-Product, *Foods* 13 (2024). <https://doi.org/10.3390/foods13060954>.
- [131] D. da S. Leite, P.L.G. Carvalho, L.R. de Lemos, A.B. Mageste, G.D. Rodrigues, Hydrometallurgical separation of copper and cobalt from lithium-ion batteries using aqueous two-phase systems, *Hydrometallurgy* 169 (2017) 245–252. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.01.002>.
- [132] G.M.D. Ferreira, M.C. Hespanhol, L.H.M. da Silva, P.R. Patrício, R.C. da Cunha, Elucidating mechanism for the extraction of cobalt, nickel, and iron in polymer-electrolyte aqueous biphasic systems with both phases rich in electrolyte, *J. Mol. Liq.* 327 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114803>.
- [133] P. da R. Patrício, M.C. Mesquita, L.H.M. da Silva, M.C.H. Da Silva, Application of aqueous two-phase systems for the development of a new method of cobalt(II), iron(III) and nickel(II) extraction: A green chemistry approach, *J. Hazard. Mater.* 193 (2011) 311–318. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.062>.
- [134] K.E. Gutowski, G.A. Broker, H.D. Willauer, J.G. Huddleston, R.P. Swatloski, J.D. Holbrey, R.D. Rogers, Controlling the aqueous miscibility of ionic liquids: Aqueous biphasic systems of water-miscible ionic liquids and water-structuring salts for recycle, metathesis, and separations, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 6632–6633. <https://doi.org/10.1021/ja0351802>.
- [135] M. Domínguez-Pérez, L.I.N. Tomé, M.G. Freire, I.M. Marrucho, O. Cabeza, J.A.P. Coutinho, (Extraction of biomolecules using) aqueous biphasic systems formed by ionic liquids and aminoacids, *Sep. Purif. Technol.* 72 (2010) 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.01.008>.
- [136] S. Shahriari, L.C. Tomé, J.M.M. Araújo, L.P.N. Rebelo, J.A.P. Coutinho, I.M. Marrucho, M.G. Freire, Aqueous biphasic systems: A benign route using cholinium-based ionic liquids, *RSC Adv.* 3 (2013) 1835–1843. <https://doi.org/10.1039/c2ra22972b>.
- [137] B. Onghena, T. Opsomer, K. Binnemans, Separation of cobalt and nickel using a thermomorphic ionic-liquid-based aqueous biphasic system, *Chem. Commun.* 51 (2015)

- 15932–15935. <https://doi.org/10.1039/c5cc06595j>.
- [138] N. Schaeffer, H. Passos, I. Billard, N. Papaiconomou, J.A.P. Coutinho, Recovery of metals from waste electrical and electronic equipment (WEEE) using unconventional solvents based on ionic liquids, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 48 (2018) 859–922. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1477417>.
- [139] C. Cai, T. Hanada, A.T.N. Fajar, M. Goto, Novel Ionic Liquid-Based Aqueous Biphasic System with Amino Acids for Critical Metal Recovery from Lithium-Ion Batteries, *Ind. Eng. Chem. Res.* 61 (2022) 5306–5313. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c00295>.
- [140] C. Cai, A.T.N. Fajar, T. Hanada, R. Wakabayashi, M. Goto, Amino Acid Leaching of Critical Metals from Spent Lithium-Ion Batteries Followed by Selective Recovery of Cobalt Using Aqueous Biphasic System, *ACS Omega* (2022). <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06654>.
- [141] M. Gras, N. Papaiconomou, N. Schaeffer, E. Chainet, F. Tedjar, J.A.P. Coutinho, I. Billard, Ionic-Liquid-Based Acidic Aqueous Biphasic Systems for Simultaneous Leaching and Extraction of Metallic Ions, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 57 (2018) 1563–1566. <https://doi.org/10.1002/anie.201711068>.
- [142] N. Schaeffer, M. Gras, H. Passos, V. Mogilireddy, C.M.N. Mendonça, E. Pereira, E. Chainet, I. Billard, J.A.P. Coutinho, N. Papaiconomou, Synergistic Aqueous Biphasic Systems: A New Paradigm for the “one-Pot” Hydrometallurgical Recovery of Critical Metals, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7 (2019) 1769–1777. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05754>.
- [143] A.R.F. Carreira, H. Passos, N. Schaeffer, L. Svecova, N. Papaiconomou, I. Billard, J.A.P. Coutinho, Factors driving metal partition in ionic liquid-based acidic aqueous biphasic systems, *Sep. Purif. Technol.* 299 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121720>.
- [144] X. Li, M. Benstead, N. Peeters, K. Binnemans, Recycling of metals from LiFePO₄ battery cathode material by using ionic liquid based-aqueous biphasic systems, *RSC Adv.* 14 (2024) 9262–9272. <https://doi.org/10.1039/d4ra00655k>.
- [145] N. Schaeffer, H. Passos, M. Gras, S.J. Rodriguez Vargas, M.C. Neves, L. Svecova, N. Papaiconomou, J.A.P. Coutinho, Selective separation of manganese, cobalt, and nickel in a fully aqueous system, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 12260–12269. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c04043>.
- [146] S.J.R. Vargas, N. Schaeffer, J.C. Souza, L.H.M. da Silva, M.C. Hespanhol, Green separation of lanthanum, cerium and nickel from waste nickel metal hydride battery, *Waste Manag.* 125 (2021) 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.02.038>.
- [147] A. Valadares, C.F. Valadares, L.R. de Lemos, A.B. Mageste, G.D. Rodrigues, Separation of cobalt and nickel in leach solutions of spent nickel-metal hydride batteries using aqueous two-phase systems (ATPS), *Hydrometallurgy* 181 (2018) 180–188. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.09.006>.
- [148] S.J.R. Vargas, H. Passos, N. Schaeffer, J.A.P. Coutinho, Integrated leaching and separation of metals using mixtures of organic acids and ionic liquids, *Molecules* 25 (2020). <https://doi.org/10.3390/molecules25235570>.
- [149] L. Xu, C. Chen, M.L. Fu, Separation of cobalt and lithium from spent lithium-ion battery leach liquors by ionic liquid extraction using Cyphos IL-101, *Hydrometallurgy* 197 (2020) 105439. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105439>.
- [150] S. Dhiman, B. Gupta, Partition studies on cobalt and recycling of valuable metals from waste Li-ion batteries via solvent extraction and chemical precipitation, *J. Clean. Prod.* 225 (2019) 820–832. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.004>.
- [151] D. Parmentier, T. Vander Hoogerstraete, S.J. Metz, K. Binnemans, M.C. Kroon, Selective Extraction of Metals from Chloride Solutions with the Tetraoctylphosphonium Oleate Ionic Liquid, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 5149–5158. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00534>.
- [152] E.A. Othman, A.G.J. van der Ham, H. Miedema, S.R.A. Kersten, Recovery of metals from spent lithium-ion batteries using ionic liquid [P8888][Oleate], *Sep. Purif. Technol.* 252

- (2020) 117435. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117435>.
- [153] S. Ilyas, R. Ranjan Srivastava, V.K. Singh, R. Chi, H. Kim, Recovery of critical metals from spent Li-ion batteries: Sequential leaching, precipitation, and cobalt–nickel separation using Cyphos IL104, *Waste Manag.* 154 (2022) 175–186. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.10.005>.
- [154] S. Ilyas, R.R. Srivastava, H. Kim, Cradle-to-cradle recycling of spent NMC batteries with emphasis on novel $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ separation from HCl leached solution and synthesis of new ternary precursor, *Process Saf. Environ. Prot.* 170 (2023) 584–595. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.12.045>.
- [155] C. Shi, H. Li, B. Liu, Y. Qin, G. Song, Solvent extraction of lithium from aqueous solution using an ammonium ionic liquid, *J. Mol. Liq.* 304 (2020) 112756. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112756>.
- [156] C. Shi, Y. Jing, J. Xiao, X. Wang, Y. Jia, Liquid-liquid extraction of lithium using novel phosphonium ionic liquid as an extractant, *Hydrometallurgy* 169 (2017) 314–320. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.02.015>.
- [157] R. Chen, Ionic liquids-mediated recovery of metals from spent batteries, *J. Ion. Liq.* 3 (2023) 100070. <https://doi.org/10.1016/j.jil.2023.100070>.
- [158] X. Jing, Z. Sun, D. Zhao, X. Tang, W. Lv, Y. Shi, Co-extraction of Mn^{2+} , Co^{2+} , and a part of Ni^{2+} from sulfuric acid solution containing Li^{+} using the new ionic liquids, *J. Mol. Liq.* 363 (2022) 119842. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119842>.
- [159] G. Alvial-Hein, H. Mahandra, A. Ghahreman, Separation and recovery of cobalt and nickel from end of life products via solvent extraction technique: A review, *J. Clean. Prod.* 297 (2021) 126592. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126592>.
- [160] K. Wang, G. Zhang, L. Li, Y. Li, X. Liao, P. Cheng, M. Luo, Separation of lithium and nickel using ionic liquids and tributyl phosphate, *Chinese J. Chem. Eng.* 63 (2023) 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2023.04.023>.
- [161] H. Zheng, J. Huang, T. Dong, Y. Sha, H. Zhang, J. Gao, S. Zhang, A novel strategy of lithium recycling from spent lithium-ion batteries using imidazolium ionic liquid, *Chinese J. Chem. Eng.* 41 (2022) 246–251. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2021.09.020>.
- [162] X. Yang, Y. Zhang, Q. Meng, P. Dong, P. Ning, Q. Li, Recovery of valuable metals from mixed spent lithium-ion batteries by multi-step directional precipitation, *RSC Adv.* 11 (2020) 268–277. <https://doi.org/10.1039/d0ra09297e>.
- [163] P. Meshram, B.D. Pandey, T.R. Mankhand, Hydrometallurgical processing of spent lithium ion batteries (LIBs) in the presence of a reducing agent with emphasis on kinetics of leaching, *Chem. Eng. J.* 281 (2015) 418–427. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.071>.
- [164] M.B.J.G. Freitas, E.M. Garcia, Electrochemical recycling of cobalt from cathodes of spent lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 171 (2007) 953–959. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.07.002>.
- [165] E. Quijada-Maldonado, F. Olea, R. Sepúlveda, J. Castillo, R. Cabezas, G. Merlet, J. Romero, Possibilities and challenges for ionic liquids in hydrometallurgy, *Sep. Purif. Technol.* 251 (2020) 117289. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117289>.
- [166] K. Tsunashima, S. Kodama, M. Sugiya, Y. Kunugi, Physical and electrochemical properties of room-temperature dicyanamide ionic liquids based on quaternary phosphonium cations, *Electrochim. Acta* 56 (2010) 762–766. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.08.106>.
- [167] W. Wu, T. Sun, N. Pu, D. Meng, Y. Li, J. Dang, Y. Yang, J. Chen, C. Xu, Thermodynamic and spectroscopic study on the solvation and complexation behavior of $\text{Ln}(\text{iii})$ in ionic liquids: Binding of $\text{Ln}(\text{iii})$ with CMPO in C4mimNTf2, *New J. Chem.* 42 (2018) 9098–9109. <https://doi.org/10.1039/c8nj00344k>.
- [168] P. Garw, A. Sabatinib, A. Vaccab, Investigation of equilibria in solution. Determination of equilibrium constants with the HYPERQUAD suite of programs, 1996.
- [169] S. Ojanen, M. Lundström, A. Santasalo-Aarnio, R. Serna-Guerrero, Challenging the concept of electrochemical discharge using salt solutions for lithium-ion batteries recycling, *Waste*

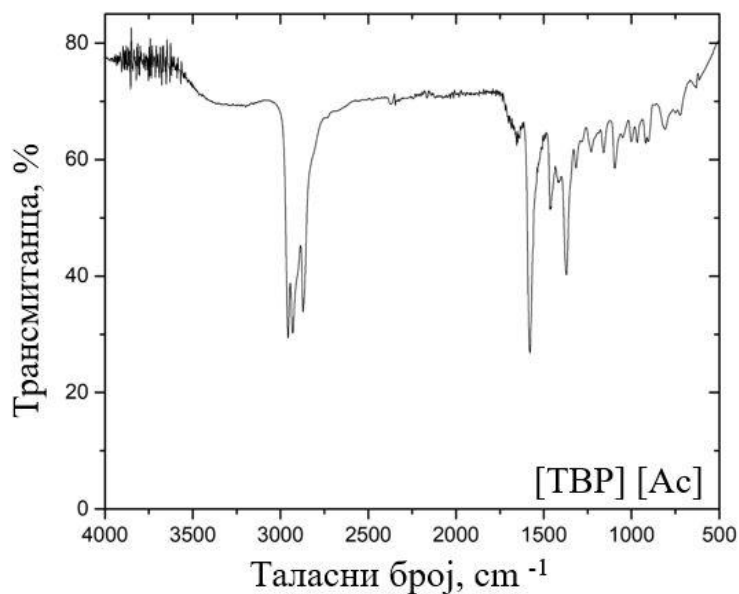
- Manag. 76 (2018) 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.045>.
- [170] C. Lei, I. Aldous, J.M. Hartley, D.L. Thompson, S. Scott, R. Hanson, P.A. Anderson, E. Kendrick, R. Sommerville, K.S. Ryder, A.P. Abbott, Lithium ion battery recycling using high-intensity ultrasonication, *Green Chem.* 23 (2021) 4710–4715. <https://doi.org/10.1039/d1gc01623g>.
- [171] C.M.S.S. Neves, S. Shahriari, J. Lemus, J.F.B. Pereira, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, Aqueous biphasic systems composed of ionic liquids and polypropylene glycol: Insights into their liquid-liquid demixing mechanisms, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 20571–20582. <https://doi.org/10.1039/c6cp04023c>.
- [172] Y. Zhang, S. Furryk, D.E. Bergbreiter, P.S. Cremer, Specific ion effects on the water solubility of macromolecules: PNIPAM and the Hofmeister series, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 14505–14510. <https://doi.org/10.1021/ja0546424>.
- [173] A.J. Fry, Computational studies of ion pairing. 7. Ion-pairing and association effects between tetraalkylammonium ions and nitrobenzene redox species. “ion pairing” to neutral substances, *J. Org. Chem.* 78 (2013) 2111–2117. <https://doi.org/10.1021/jo302385r>.
- [174] S. Armaković, S.J. Armaković, M. Vraneš, A. Tot, S. Gadžurić, DFT study of 1-butyl-3-methylimidazolium salicylate: a third-generation ionic liquid, *J. Mol. Model.* 21 (2015). <https://doi.org/10.1007/s00894-015-2786-y>.
- [175] M. Vraneš, S. Armaković, A. Tot, S. Papović, N. Zec, S. Armaković, N. Banić, B. Abramović, S. Gadžurić, Structuring of water in the new generation ionic liquid - Comparative experimental and theoretical study, *J. Chem. Thermodyn.* 93 (2016) 164–171. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.10.001>.
- [176] Y. Koga, 1-Propanol probing methodology: Two-dimensional characterization of the effect of solute on H₂O, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 14548–14565. <https://doi.org/10.1039/c3cp51650d>.
- [177] T. Kondo, Y. Miyazaki, A. Inaba, Y. Koga, Effects of carboxylate anions on the molecular organization of H₂O as probed by 1-propanol, *J. Phys. Chem. B* 116 (2012) 3571–3577. <https://doi.org/10.1021/jp2118407>.
- [178] T. Morita, K. Miki, A. Nitta, H. Ohgi, P. Westh, Effects of constituent ions of a phosphonium-based ionic liquid on molecular organization of H₂O as probed by 1-propanol: Tetrabutylphosphonium and trifluoroacetate ions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 22170–22178. <https://doi.org/10.1039/c5cp02329g>.
- [179] I.S.S. Pinto, O.S. Ascenso, M.T. Barros, H.M.V.M. Soares, Pre-treatment of the paper pulp in the bleaching process using biodegradable chelating agents, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12 (2015) 975–982. <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0480-0>.
- [180] R. Uzal-Varela, F. Pérez-Fernández, L. Valencia, A. Rodríguez-Rodríguez, C. Platas-Iglesias, P. Caravan, D. Esteban-Gómez, Thermodynamic Stability of Mn(II) Complexes with Aminocarboxylate Ligands Analyzed Using Structural Descriptors, *Inorg. Chem.* 61 (2022) 14173–14186. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02364>.
- [181] E. Repo, T.A. Kurniawan, J.K. Warchol, M.E.T. Sillanpää, Removal of Co(II) and Ni(II) ions from contaminated water using silica gel functionalized with EDTA and/or DTPA as chelating agents, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 1071–1080. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.111>.
- [182] J. Byegård, G. Skarnemark, M. Skålberg, The stability of some metal EDTA, DTPA and DOTA complexes: Application as tracers in groundwater studies, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 241 (1999) 281–290. <https://doi.org/10.1007/BF02347463>.
- [183] M.M.H. Rocky, I.M.M. Rahman, M. Endo, H. Hasegawa, Comprehensive insights into aqua regia-based hybrid methods for efficient recovery of precious metals from secondary raw materials, *Chem. Eng. J.* 495 (2024) 153537. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.153537>.
- [184] F. Wang, R. Sun, J. Xu, Z. Chen, M. Kang, Recovery of cobalt from spent lithium ion batteries using sulphuric acid leaching followed by solid-liquid separation and solvent extraction, *RSC Adv.* 6 (2016) 85303–85311. <https://doi.org/10.1039/c6ra16801a>.

- [185] X. Zhang, H. Cao, Y. Xie, P. Ning, H. An, H. You, F. Nawaz, A closed-loop process for recycling $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from the cathode scraps of lithium-ion batteries: Process optimization and kinetics analysis, *Sep. Purif. Technol.* 150 (2015) 186–195. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.07.003>.
- [186] L. Li, J. Ge, R. Chen, F. Wu, S. Chen, X. Zhang, Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries, *Waste Manag.* 30 (2010) 2615–2621. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.08.008>.
- [187] D. Dutta, A. Kumari, R. Panda, S. Jha, D. Gupta, S. Goel, M.K. Jha, Close loop separation process for the recovery of Co, Cu, Mn, Fe and Li from spent lithium-ion batteries, *Sep. Purif. Technol.* 200 (2018) 327–334. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.022>.
- [188] Y.J. Shih, S.K. Chien, S.R. Jhang, Y.C. Lin, Chemical leaching, precipitation and solvent extraction for sequential separation of valuable metals in cathode material of spent lithium ion batteries, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 100 (2019) 151–159. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.04.017>.
- [189] Y. Koyama, I. Tanaka, H. Adachi, Y. Makimura, T. Ohzuku, Crystal and electronic structures of superstructural $\text{Li}_{1-x}[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$), *J. Power Sources* 119–121 (2003) 644–648. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00194-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00194-0).
- [190] Y. Barrueto, P. Hernández, Y.P. Jiménez, J. Morales, Properties and application of ionic liquids in leaching base/precious metals from e-waste. A review., *Hydrometallurgy* 212 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105895>.
- [191] M. Vraneš, J. Panić, A. Tot, M. Popsavin, A. Jocić, S. Gadžurić, Physicochemical characterization of choline based ionic liquids with chelating anions, *J. Chem. Thermodyn.* 131 (2019) 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.10.026>.
- [192] V.N.H. Nguyen, S.J. Song, M.S. Lee, Recovery of pure Pd(II) from spent electroplating solutions by solvent extraction with ionic liquids from sulfuric acid leaching solution of cemented Pd, *Metals (Basel)*. 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/met11081320>.
- [193] D. Parmentier, S. Paradis, S.J. Metz, S.K. Wiedmer, M.C. Kroon, Continuous process for selective metal extraction with an ionic liquid, *Chem. Eng. Res. Des.* 109 (2016) 553–560. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.034>.
- [194] Z. Zuo, X. Lu, X. Ji, Modeling the Viscosity of Ionic Liquids and Their Mixtures Using ePC-SAFT and Free Volume Theory with an Ion-Based Approach, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2025). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c04260>.
- [195] C. Maton, N. De Vos, C. V. Stevens, Ionic liquid thermal stabilities: Decomposition mechanisms and analysis tools, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 5963–5977. <https://doi.org/10.1039/c3cs60071h>.
- [196] P. Oulego, D. Blanco, D. Ramos, J.L. Viesca, M. Díaz, A. Hernández Battez, Environmental properties of phosphonium, imidazolium and ammonium cation-based ionic liquids as potential lubricant additives, *J. Mol. Liq.* 272 (2018) 937–947. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.106>.
- [197] S. Wu, F. Li, L. Zeng, C. Wang, Y. Yang, Z. Tan, Assessment of the toxicity and biodegradation of amino acid-based ionic liquids, *RSC Adv.* 9 (2019) 10100–10108. <https://doi.org/10.1039/c8ra06929h>.
- [198] J. Parameswaran, N. Abd Ghani, N.B. M Yunus, N. Bt Hasanudin, Evaluating acute toxicity of amino acid ionic liquids towards *Poecilia reticulata* fish for designing sustainable chemical processes, *Toxicol. Reports* 12 (2024) 414–421. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2024.03.014>.
- [199] C. Mueller, S. Trapp, F. Polesel, S. Kuehr, C. Schlechtriem, Biomagnification of ionizable organic compounds in rainbow trout *Oncorhynchus mykiss*, *Environ. Sci. Eur.* 32 (2020) 1–11. <https://doi.org/10.1186/s12302-020-00443-1>.

6. Прилози

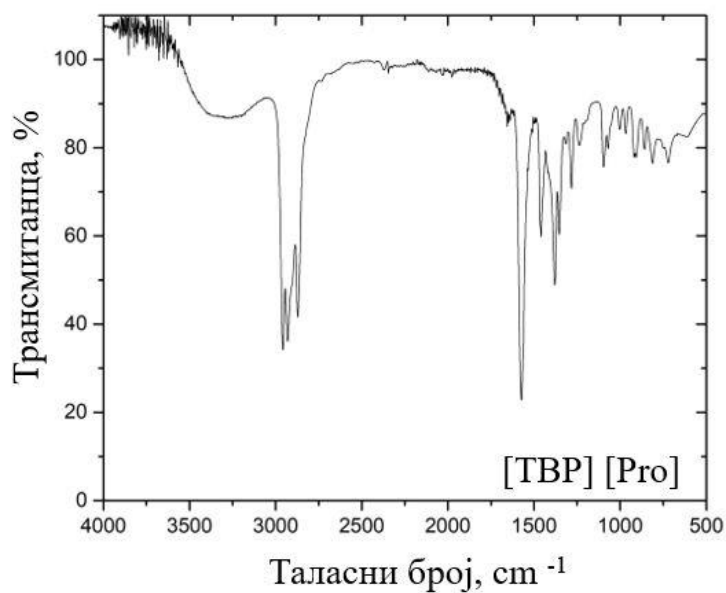
Прилог A. FTIR идентификација новосинтетисаних ЈТ.

На сликама у прилогу А је представљени су и окарактерисани FTIR спектри синтетисаних ЈТ у опсегу од 500 до 4000 cm^{-1} .



Слика А1. FTIR спектар синтетисане ЈТ [TBP][Ac]:

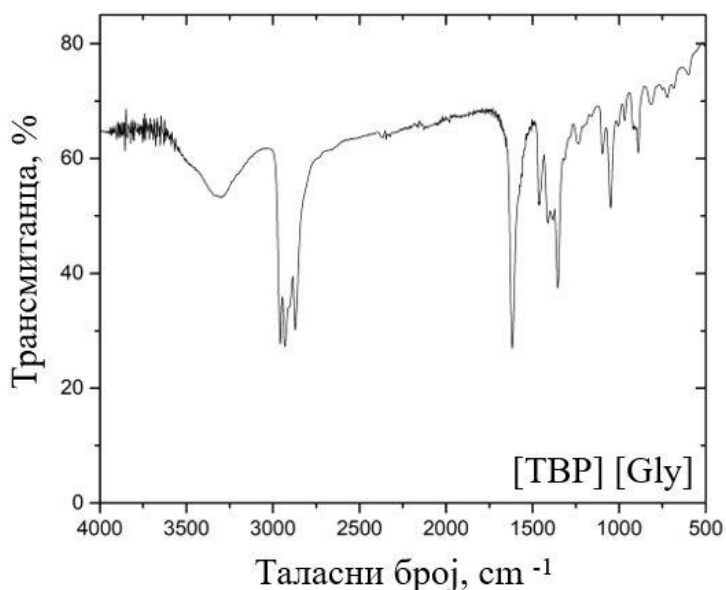
3246 (истезање O-H); 2962-2874 (симетрично истезање C-H, (CH₃)); 1590 (симетрично истезање COO⁻); 1468-1380 (савијање C-H (CH₃)); 1375 (симетрично истезање CH₃); 1300-1200 (деформациони опсег (P-CH₂-R)); 1087 (истезање C-CH₃); 954 (асиметрично истезање C-C-O); 755-722 (истезање P-C).



Слика А2. FTIR спектар синтетисане ЈТ [TBP][Pro]:

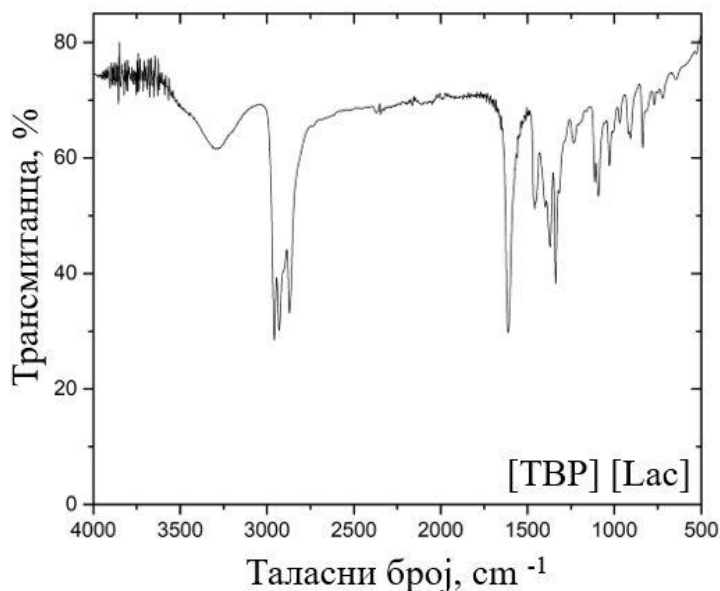
3250 (истезање O-H); 2968-2867 (симетрично истезање C-H, (CH₃)); 1577 (симетрично истезање COO⁻); 1462-1380 (савијање C-H (CH₃)); 1353 (симетрично истезање CH₃); 1350-

1278 (деформациони опсег (P-CH₂-R)); 1088 (истезање C-CH₃); 950 (асиметрично истезање C-C-O); 755-722 (истезање P-C).



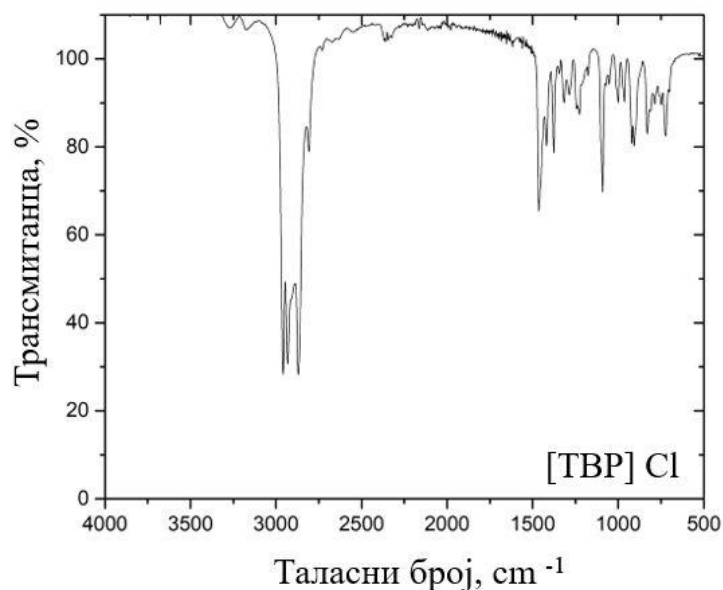
Слика А3. FTIR спектар синтетисане ЈТ [TBP][Gly]:

3261 (истезање O-H); 2962-2867 (симетрично истезање C-H, (CH₃)); 1617 (симетрично истезање COO⁻); 1468-1360 (савијање C-H (CH₃)); 1350 (симетрично истезање CH₃); 1350-1270 (деформациони опсег (P-CH₂-R)); 1048 (истезање C-CH₃); 936 (истезање CH₂-OH); 755-722 (истезање P-C).

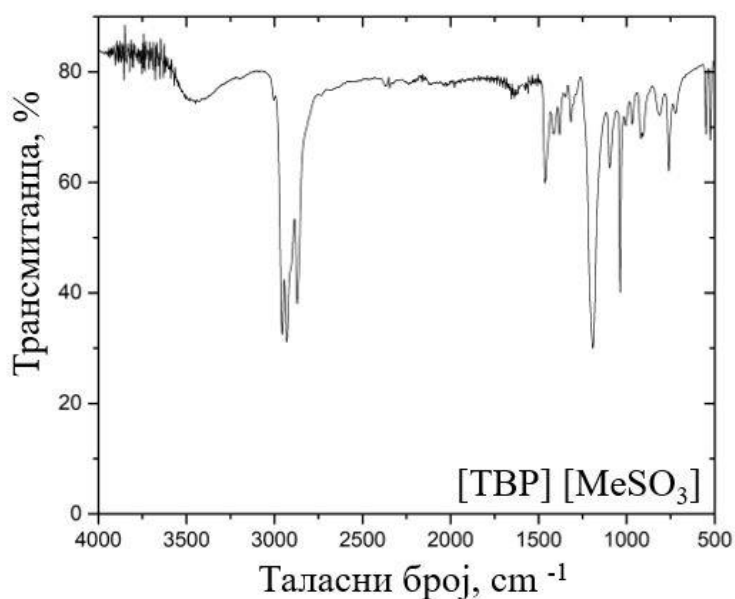


Слика А4. FTIR спектар синтетисане ЈТ [TBP][Lac]:

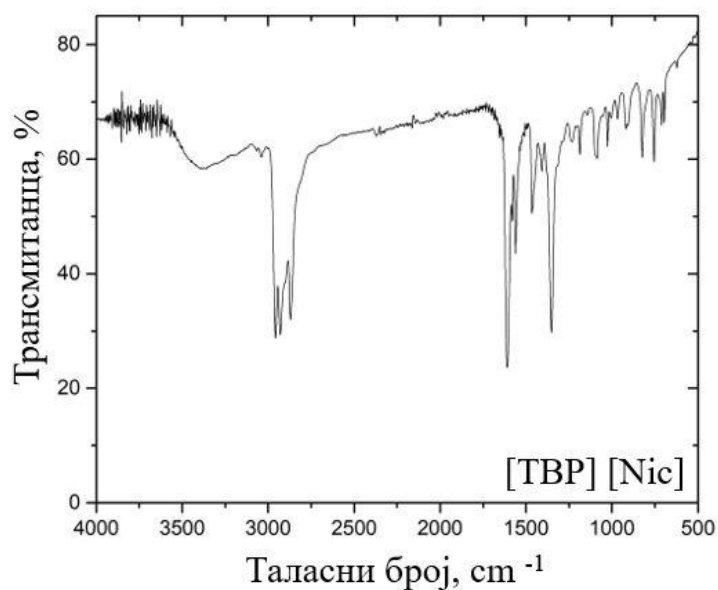
3270 (истезање O-H); 2962-2874 (симетрично истезање C-H, (CH₃)); 1617 (симетрично истезање COO⁻); 1462-1380 (савијање C-H (CH₃)); 1350-1270 (деформациони опсег (P-CH₂-R)); 1095 (истезање C-CH₃); 1027 (истезање CH₂-OH); 755-722 (истезање P-C).



Слика А5. FTIR спектар синтетисане ЈТ [TBP] Cl:
2963-2860 (симетрично истезање C-H, (CH₃)); 1450-1380 (савијање C-H (CH₃)); 1100
(истезање C-CH₃); 926-714 (истезање P-C).

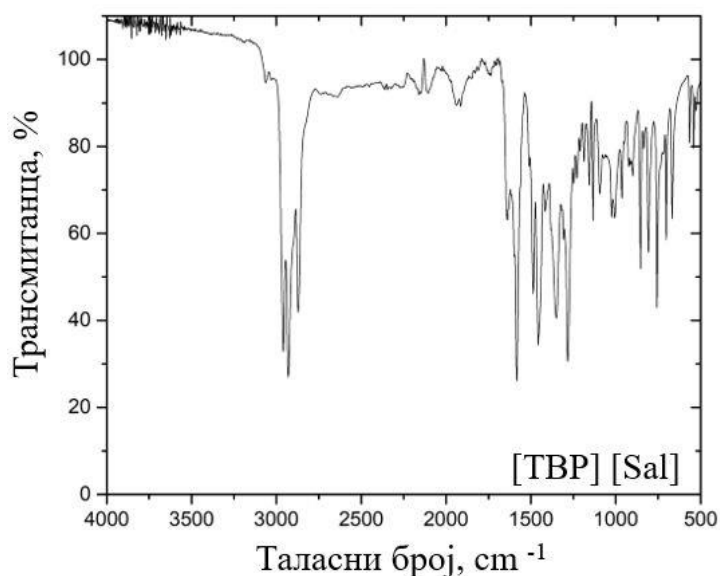


Слика А6. FTIR спектар синтетисане ЈТ [TBP][MeSO₃]:
3262 (истезање O-H); 2968-2867 (симетрично истезање C-H, (CH₃)); 1475 (савијање C-H
(CH₃)); 1350-1203 (деформациони опсег (P-CH₂-R)); 1048 (истезање S-O); 769-722 (истезање
P-C).



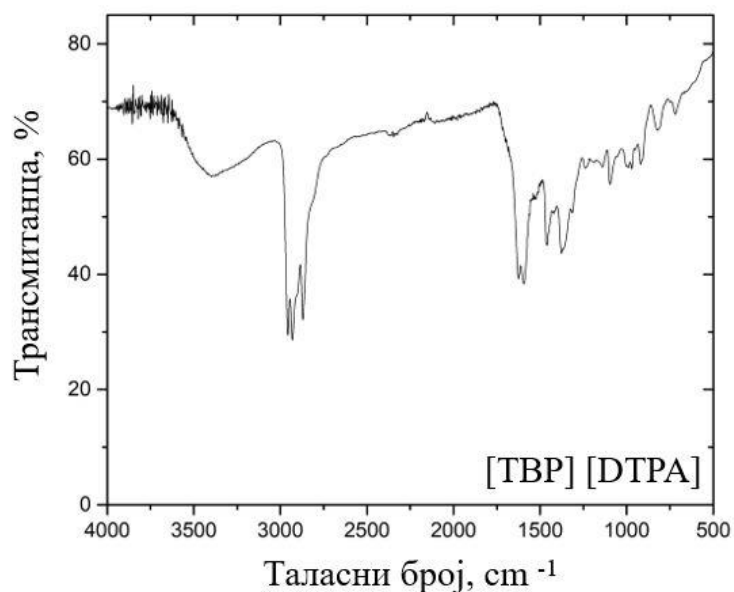
Слика А7. FTIR спектар синтетисане ЈТ [TBP][Nic]:

3232 (истезање O-H); 2955-2881 (симетрично истезање CH, (CH₃)); 1611 (истезање C=C); 1557 (асиметрично истезање N-H); 1478 (маказасте вибрације CH₃); 1462-1380 (савијање C-H (CH₃)); 1367 (симетрично истезање C=O од COO⁻); 1350-1270 (деформациони опсег (P-CH₂-R)); 1183 (истезање C-OH, од Ph-OH); 1095 (истезање C-C-N); 1025; 953 (асиметрично истезање C-C-O); 832 (C-C истезање); 755-722 (истезање P-C).



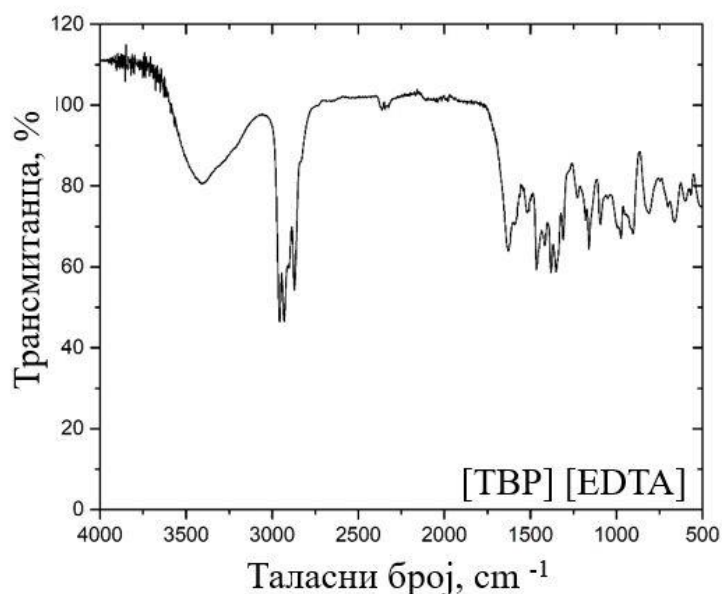
Слика А8. FTIR спектар синтетисане ЈТ [TBP][Sal]:

2956-2869 (симетрично истезање CH, (CH₃)); 1611 (истезање C=C); 1595 (асиметрично истезање ароматичне C=C); 1454-1367 (савијање CH (CH₃)); 1367 (симетрично истезање C=O од COO⁻); 1350-1270 (деформациони опсег (P-CH₂-R)); 1140 (истезање C-OH, од Ph-OH); 1009 (асиметрично истезање C-C-O); 861, 809 (C-C истезање); 765-704 (истезање P-C).



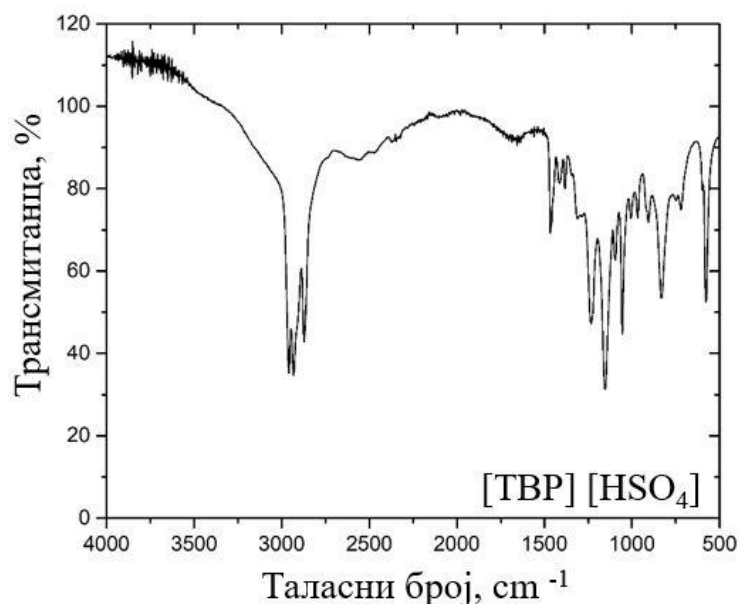
Слика А9. FTIR спектар синтетисане ЈТ [TBP][DTPA]:

3232 (истезање O-H); 2962-2874 (симетрично истезање C-H, (CH₃)); 1631 (симетрично истезање COO⁻); 1462-1367 (савијање C-H (CH₃)); 1350-1270 (деформациони опсег (P-CH₂-R)); 1330-1108 (истезање C-N); 1088 (истезање C-CH₃); 950 (асиметрично истезање C-C-O); 760-700 (истезање P-C).



Слика А10. FTIR спектар синтетисане ЈТ [TBP][EDTA]:

3257 (истезање O-H); 2960-2880 (симетрично истезање C-H, (CH₃)); 1646 (симетрично истезање COO⁻); 1460-1371 (савијање C-H (CH₃)); 1350-1270 (деформациони опсег (P-CH₂-R)); 1330-1110 (истезање C-N); 1091 (истезање C-CH₃); 950 (асиметрично истезање C-C-O); 760-700 (истезање P-C).



Слика А11. FTIR спектар синтетисане ЈТ [TBP][HSO₄]:
2970–2870 (симетрично истезање C-H, (CH₃)); 1470 (савијање C-H (CH₃)); 1350–1203 (деформациони опсег (P-CH₂-R)); 1050 (истезање S-O); 770–720 (истезање P-C).

Прилог Б. Експерименталне вредности масених удела за бифазне водене системе који садрже тетрабутилфосфонијумске ЈТ и амонијум-сулфат.

Табела Б. Експерименталне вредности масених удела за системе који се састоје од јонске течности (Y), соли амонијум-сулфата (X) и воде на температури 25 °C и притиску 0,1 МПа.

[TBP][DTPA]		[TBP]Cl		[TBP][Ac]		[TBP][Pro]		[TBP][Gly]	
100·X	100·Y	100·X	100·Y	100·X	100·Y	100·X	100·Y	100·X	100·Y
5,59	64,96	3,21	55,17	5,64	53,31	15,85	23,05	5,92	52,17
7,41	53,88	4,64	46,43	8,01	43,12	17,42	19,92	6,94	46,42
9,02	48,66	5,48	42,70	9,20	36,34	18,2	18,25	8,04	42,34
11,52	38,47	6,14	39,89	10,89	32,09	19,09	17,18	9,86	37,11
12,28	36,00	6,97	35,35	12,11	28,14	20,12	15,58	10,82	34,91
13,28	33,09	7,35	34,26	13,15	25,80	20,90	14,24	11,28	32,79
14,38	31,02	8,02	32,93	14,40	23,39	22,06	12,71	11,90	30,95
15,67	28,29	8,83	31,04	15,12	21,76	22,51	11,95	12,80	29,00
16,57	26,51	10,13	28,36	15,68	20,59	23,41	10,79	13,40	27,43
17,65	24,47	10,46	26,85	16,75	18,93	23,86	10,17	14,04	26,38
18,85	22,41	11,12	25,83	17,70	17,44	24,47	9,41	14,65	25,25
19,93	20,55	11,33	25,17	18,28	16,08	24,68	9,09	16,41	22,85
20,77	19,20	11,74	24,28	19,37	14,37	25,18	8,69	17,19	21,29
21,17	18,51	12,29	23,40	20,05	13,64	25,51	8,27	18,27	19,84
21,85	17,59	12,71	22,79	20,65	12,46	25,74	7,87	18,65	18,94
22,28	16,84	12,77	22,08	20,73	11,83	26,19	7,47	19,75	17,50
22,85	15,89	13,14	21,45	21,02	11,22	26,50	7,19	20,89	16,00
23,15	15,38	13,56	20,85	20,90	10,68	26,75	6,82	21,36	15,10
23,51	14,77	14,17	19,70			27,22	6,36	21,95	14,10

23,73	14,50	16,35	15,83	27,46	6,06	22,53	13,20
23,96	14,07	16,80	15,11	27,81	5,75	22,83	12,71
24,34	13,41	16,91	14,91	28,19	5,38	23,28	11,76
24,87	12,71	17,02	14,66	28,58	4,95	23,80	11,15
25,11	12,19	17,48	14,18	28,89	4,67	24,69	10,09
25,40	11,77	17,60	13,90	29,09	4,45	24,90	9,56
25,75	11,26	17,65	13,64	29,39	4,24	25,25	9,18
25,89	10,98	17,93	13,29	29,59	4,03	25,69	8,61
26,27	10,49	18,25	12,82	29,77	3,85	25,99	8,15
26,60	9,8	18,97	11,89	30,04	3,68	26,42	7,66
26,81	9,72	19,19	11,52	30,24	3,50	26,80	7,20
26,90	9,54	19,41	11,18	30,47	3,33	27,18	6,76
27,08	9,29	19,53	10,84	30,75	3,15	27,49	6,39
27,31	8,95	19,68	10,64	30,94	2,98	27,87	6,01
27,51	8,69	19,85	10,43	31,13	2,85	28,12	5,71
27,63	8,51	19,98	10,26	31,28	2,73	28,28	5,46
27,81	8,28	20,32	9,60	31,49	2,58	28,51	5,19
27,94	8,06	20,62	9,37	31,80	2,42	28,72	4,96
28,12	7,79	20,78	9,19	31,99	2,28	28,98	4,73
28,27	7,55	21,26	8,63	32,38	2,06	29,13	4,53
28,50	7,28	21,20	8,54				
28,66	6,99	21,53	8,31				
28,87	6,74	21,53	8,21				
29,17	6,42	21,70	8,03				
29,44	6,10	22,02	7,71				
		22,22	7,47				
		23,01	6,70				
		23,03	6,46				
		23,37	6,23				
		23,77	5,79				
		23,90	5,59				
		24,02	5,41				
		24,41	5,01				
		24,68	4,78				
		24,92	4,60				
		25,17	4,38				

<i>[TBP][Lac]</i>		<i>[TBP][MeSO₃]</i>		<i>[TBP][Nic]</i>		<i>[TBP][Sal]</i>	
100·X	100·Y	100·X	100·Y	100·X	100·Y	100·X	100·Y
7,72	48,44	3,54	56,63	1,15	67,35	0,39	47,74
7,97	40,03	4,61	49,87	4,04	51,17	0,47	27,54
9,80	35,39	4,98	41,66	5,42	45,50	0,57	23,80
10,43	33,31	5,84	38,98	6,21	40,27	0,64	20,48
11,28	31,48	6,80	36,39	7,04	36,70	0,75	18,13
12,99	28,14	7,59	34,16	7,61	33,95	0,84	15,60
13,60	26,52	8,31	32,40	7,95	32,54	0,88	13,24
15,27	23,91	8,79	30,68	8,36	31,40	0,99	11,73
16,12	22,25	9,48	29,15	8,65	30,25	1,01	10,39
17,53	20,19	9,79	28,17	9,12	29,33	1,05	9,59
18,11	19,11	10,20	27,21	9,49	28,17	1,10	8,85
19,12	17,63	10,83	26,06	9,81	27,41	1,20	8,23

19,75	16,52	11,33	24,88	10,07	26,70	1,28	7,71
20,60	15,50	11,98	23,67	10,65	25,52	1,30	6,94
21,44	14,54	12,9	22,10	11,02	24,89	1,33	6,54
21,70	13,76	13,63	21,00	11,30	23,98	1,44	6,28
22,09	13,26	14,1	19,92	11,65	23,13	1,51	5,93
22,39	12,72	14,54	19,26	12,50	21,82	1,56	5,64
23,73	11,38	15,25	18,37	12,61	20,96	1,66	5,38
24,02	10,89	15,55	17,72	12,99	20,12	1,85	5,53
24,42	10,36	15,81	17,22	13,37	19,41	1,99	5,51
24,83	9,89	16,21	16,43	13,70	18,50	2,10	5,18
25,05	9,54	16,49	15,78	14,07	17,89	2,12	4,95
25,53	8,97	17,04	15,08	14,22	17,45	2,25	4,76
25,66	8,69	17,62	14,25	14,46	16,96	2,31	4,54
26,07	8,25	18,18	13,49	14,98	16,24	2,40	4,36
26,45	7,83	18,59	12,94	15,07	15,81	2,49	4,19
26,66	7,55	18,79	12,43	15,29	15,37	2,61	4,02
26,83	7,31	18,98	11,94	15,52	14,96	2,69	3,88
27,10	7,02	19,45	11,47	15,69	14,60	2,82	3,78
27,47	6,57	19,77	11,06	15,95	14,12	2,98	3,65
27,76	6,31	19,84	10,62	16,25	13,56	3,19	3,53
27,96	6,08	20,19	10,24	16,36	13,23	3,27	3,40
28,14	5,87	20,42	9,95	16,56	12,87		
28,43	5,64	20,73	9,60	16,79	12,40		
28,15	5,39	20,90	9,27	17,10	12,08		
28,32	5,15	21,06	9,01	17,32	11,70		
28,55	4,95	21,38	8,50	17,58	11,32		
28,77	4,77	21,64	8,25	17,76	11,09		
29,23	4,45	21,95	7,95	17,92	10,78		
29,49	4,18	22,19	7,72	18,04	10,61		
29,74	3,93	22,41	7,51	18,02	10,47		
30,19	3,65	22,48	7,31	18,08	10,18		
30,51	3,41	22,72	7,04	19,67	9,91		
30,82	3,15			19,85	9,62		
31,16	2,97			19,85	9,30		
31,51	2,72			19,93	9,24		
31,89	2,52			20,03	9,07		
32,28	2,28			20,07	8,96		
				20,09	8,83		
				20,22	8,68		
				20,26	8,52		
				20,32	8,41		
				20,41	8,23		

$[TBP]/[HSO_4]$		$[TBP]/[EDTA]$	
100·X	100·Y	100·X	100·Y
4,38	62,35	8,27	47,86
6,94	47,21	10,34	42,32
7,21	40,73	11,42	37,71
8,51	37,63	12,84	34,02
10,66	35,48	17,34	26,12
11,88	32,34	17,41	24,88

12,66	29,52	18,49	23,00
13,69	27,11	19,50	21,49
14,79	25,40	20,17	20,08
15,60	22,62	21,19	18,56
15,83	21,32	22,59	16,18
16,22	20,44	23,63	14,77
16,64	19,53	23,88	13,85
17,54	18,71	25,06	11,98
17,88	17,65	25,46	11,16
18,93	16,62	26,26	10,10
19,33	14,95	26,60	9,39
19,46	14,47	27,13	8,78
19,56	13,93	27,82	8,24
20,16	13,61	28,44	7,76
20,55	12,65		
21,05	12,17		
21,07	11,66		

Прилог В. Експериментални подаци о везним линијама за испитиване БВС.

Табела В. Експериментални подаци о везним линијама за испитиване БВС састављене од соли (X) + ЈТ (Y) + H₂O (Z)) представљени у процентима, дужине везних линија (ДВЛ) и односи запремина (Vr) на 25°C и 0.1 МПа.

<i>ЈТ</i>	<i>Састав БВС</i>		<i>Фаза богата ЈТ</i>			<i>Фаза богата соли</i>			<i>ДВЛ</i>	<i>Vr</i>	<i>Нагиб</i>
	100·X	100·Y	100·X	100·Y	100·Z	100·X	100·Y	100·Z			
[TBP]	22,23	19,86	13,51	33,98	52,5	29,74	6,75	63,5	31,7	1,0	-1,05
[DTPA]					1			1	0	0	
[TBP]	22,18	20,03	13,44	33,78	52,7	29,81	6,84	63,3	32,0	1,0	-1,16
[EDTA]					8			5	2	0	
[TBP]Cl	22,16	19,77	10,49	42,81	47,7	28,66	7,78	63,5	39,4	0,6	-1,93
					0			6	6	7	
[TBP][Ac]	21,90	20,20	8,78	39,02	52,2	34,86	1,31	63,8	45,8	0,8	-1,45
					0			3	5	9	
[TBP][Pro]	22,12	19,79	2,54	45,46	52,0	37,96	0,53	61,5	57,2	0,8	-1,27
					0			1	1	2	
[TBP][Gly]	22,10	20,05	8,86	40,18	50,9	33,14	2,81	64,0	44,5	0,8	-1,54
					6			5	8	2	
[TBP][Lac]	22,09	19,77	7,80	42,97	49,2	32,44	2,98	64,5	46,9	0,6	-1,62
					3			8	8	7	
[TBP]	21,86	20,36	3,75	52,37	43,8	32,27	1,69	66,0	58,1	0,8	-1,78
[MeSO ₃]					8			4	5	0	
[TBP]	22,11	20,07	8,72	38,99	52,2	34,99	1,29	63,7	45,8	0,9	-1,40
[HSO ₄]					9			2	8	0	
[TBP][Nic]	21,91	20,17	2,88	54,43	42,6	33,32	0,26	66,4	62,1	0,5	-1,78
					9			2	4	0	
[TBP][Sal]	21,74	20,40	0,92	88,37	10,7	28,33	0,41	71,2	92,1	0,3	-3,21
					1			6	3	3	

Прилог Г. Експериментални подаци о везним линијама за испитиване БВС који се састоје од соли (X), ЈТ [TBP][DTPA] (Y) и воде (Z).

Табела Г. Експериментални подаци о везним линијама за испитиване БВС састављене од соли (X) + ЈТ [TBP][DTPA] (Y) + H₂O (Z)) представљени у процентима, дужине везних линија (ДВЛ) и односи запремина (Vr) на 25°C и 0.1 МПа.

<i>[TBP] [DTPA] /Co</i>	<i>Састав БВС</i>		<i>Фаза богата ЈТ</i>			<i>Фаза богата соли</i>			<i>ДВЛ</i>	<i>Vr</i>	<i>Нагиб</i>
	100·X	100·Y	100·X	100·Y	100·Z	100·X	100·Y	100·Z			
TL1 (22, 20)	21,91	19,88	13,51	33,98	52,51	29,74	6,75	63,51	31,70	1,00	-1,68
TL2 (23, 20)	22,46	21,52	12,05	38,27	49,68	33,22	4,18	62,6	40,13	0,90	-1,61
TL3 (24,20)	23,75	20,83	11,02	41,41	47,57	34,53	3,39	62,08	44,70	0,90	-1,62
TL3a	27,13	15,41	11,02	41,41	47,57	34,53	3,39	62,08	44,70	0,45	-1,62
TL3b	31,08	10,09	11,02	41,41	47,57	34,53	3,39	62,08	44,70	0,38	-1,62
TL3c	34,43	5,56	11,02	41,41	47,57	34,53	3,39	62,08	44,70	0,14	-1,62

Прилог Д. Експериментални подаци и израчунате вредности ефикасности екстракције.

Табела Д1. Експериментални резултати: концентрације, бројеви молова и ефикасности екстракције за литијум.

	<i>Очитана концентрациј а метала у фази богатој соли, mg L⁻¹</i>	<i>Укупан број молова метала присутних у раствору, μmol</i>	<i>Број молова у фази богатој соли, μmol</i>	<i>Број молова у фази богатој ЈТ, μmol</i>	<i>ЕЕ, %</i>
[TBP][Lac]	7,448	16,90	14,75	2,20	13,0
[TBP][Gly]	7,765	16,90	13,98	2,97	17,5
[TBP][Pro]	7,760	16,90	15,37	1,58	9,3
[TBP][DTPA]	7,098	16,90	12,78	4,17	24,6
[TBP]Cl	7,506	16,90	14,87	2,09	12,3
[TBP][Sal]	6,353	16,90	16,90	0,00	0,0
[TBP][MeSO ₃]	7,862	16,90	14,16	2,80	16,5
[TBP][Nic]	7,056	16,90	12,71	4,25	25,1
[TBP][Ac]	8,235	16,90	12,61	4,35	25,7
[TBP][HSO ₄]	4,807	16,90	11,51	5,44	32,1
[TBP][EDTA]	7,715	16,90	12,59	4,45	26,3

Табела Д2. Експериментални резултати: концентрације, бројеви молова и ефикасности екстракције за кобалт.

	<i>Очитана концентрациј а метала у</i>	<i>Укупан број молова метала</i>	<i>Број молова у фази богатој соли, μmol</i>	<i>Број молова у фази богатој ЈТ, μmol</i>	<i>ЕЕ, %</i>
--	--	--	--	--	--------------

	<i>фази богатој соли, mg L⁻¹</i>	<i>присутних у раствору, μmol</i>			
[TBP][Lac]	3,570	1,49	0,83	0,66	44,3
[TBP][Gly]	4,614	1,49	0,98	0,52	34,6
[TBP][Pro]	6,400	1,49	1,49	0,00	0,2
[TBP][DTPA]	0,401	1,49	0,09	1,41	94,3
[TBP]Cl	6,168	1,49	1,44	0,06	3,8
[TBP][Sal]	5,021	1,49	1,60	0,00	0,0
[TBP][MeSO ₃]	6,188	1,49	1,31	0,18	12,3
[TBP][Nic]	5,081	1,49	1,08	0,42	27,9
[TBP][Ac]	7,354	1,49	1,33	0,17	11,4
[TBP][HSO ₄]	5,708	1,49	1,21	0,66	19,1
[TBP][EDTA]	1,019	1,49	0,19	1,30	87,0

Табела Д3. Експериментални резултати: концентрације, бројеви молова и ефикасности екстракције за никл.

	<i>Очитана концентрациј а метала у фази богатој соли, mg L⁻¹</i>	<i>Укупан број молова метала присутних у раствору, μmol</i>	<i>Број молова у фази богатој соли, μmol</i>	<i>Број молова у фази богатој ЈТ, μmol</i>	<i>ЕЕ, %</i>
[TBP][Lac]	3,386	1,44	0,79	0,65	45,0
[TBP][Gly]	4,462	1,44	0,95	0,49	34,1
[TBP][Pro]	6,330	1,44	1,48	0,00	0,0
[TBP][DTPA]	0,819	1,44	0,17	1,27	87,9
[TBP]Cl	6,094	1,44	1,43	0,02	1,1
[TBP][Sal]	4,873	1,44	1,56	0,00	0,0
[TBP][MeSO ₃]	5,960	1,44	1,27	0,17	12,0
[TBP][Nic]	2,864	1,44	0,61	0,83	57,7
[TBP][Ac]	7,524	1,44	1,36	0,08	5,6
[TBP][HSO ₄]	5,886	1,44	1,25	0,19	13,1
[TBP][EDTA]	1,081	1,44	0,21	1,24	85,6

Табела Д4. Експериментални резултати: концентрације, бројеви молова и ефикасности екстракције за манган.

	<i>Очитана концентрациј а метала у фази богатој соли, mg L⁻¹</i>	<i>Укупан број молова метала присутних у раствору, μmol</i>	<i>Број молова у фази богатој соли, μmol</i>	<i>Број молова у фази богатој ЈТ, μmol</i>	<i>ЕЕ, %</i>
[TBP][Lac]	4,862	1,55	1,22	0,34	21,6
[TBP][Gly]	5,331	1,55	1,21	0,34	21,9
[TBP][Pro]	6,031	1,55	1,51	0,04	2,8
[TBP][DTPA]	0,989	1,55	0,23	1,33	85,5
[TBP]Cl	5,881	1,55	1,47	0,08	5,2
[TBP][Sal]	4,682	1,55	1,60	0,00	0,0

[TBP][MeSO ₃]	5,651	1,55	1,29	0,27	17,2
[TBP][Nic]	5,342	1,55	1,22	0,34	21,7
[TBP][Ac]	6,679	1,55	1,29	0,26	16,8
[TBP][H ₂ SO ₄]	5,216	1,55	1,19	0,37	23,6
[TBP][EDTA]	1,337	1,55	0,27	1,28	82,6

Прилог Ђ. Експериментални подаци и израчунате вредности ефикасности екстракције при промени рН вредности.

Табела Ђ1. Експериментални резултати: концентрације, бројеви молова и ефикасности екстракције за литијум.

	<i>Очитана концентрациј а метала у фази богатој соли, mg L⁻¹</i>	<i>Укупан број молова метала присутних у раствору, μmol</i>	<i>Број молова у фази богатој соли, μmol</i>	<i>Број молова у фази богатој ЈТ, μmol</i>	<i>ЕЕ, %</i>
[TBP][Lac] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	7,679	16,90	14,82	2,14	12,6
[TBP][Lac] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	7,108	16,90	14,08	2,88	17,0
[TBP][Gly] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	8,831	16,90	15,11	1,85	10,9
[TBP][Gly] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	7,405	16,90	13,34	3,62	21,4
[TBP][Pro] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	8,235	16,90	16,31	0,64	3,8
[TBP][Pro] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	7,234	16,90	14,33	2,03	15,5
[TBP][DTPA] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	6,229	16,90	11,12	5,74	33,8
[TBP][DTPA] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	7,486	16,90	9,88	7,08	41,7
[TBP]Cl 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	7,503	16,90	14,86	2,04	12,3
[TBP]Cl 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	7,541	16,90	14,95	2,02	11,9
[TBP][MeSO ₃] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	7,733	16,90	13,93	3,03	17,9
[TBP][MeSO ₃] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	7,399	16,90	13,32	3,63	21,4
[TBP][Nic] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	6,349	16,90	11,43	5,52	32,6
[TBP][Nic] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	7,182	16,90	12,93	4,02	23,7
[TBP][Ac] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	8,090	16,90	12,38	4,57	27,0

[TBP][Ac] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	7,370	16,90	11,28	5,68	33,5
[TBP][HSO ₄] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	7,700	16,90	13,99	2,91	17,1
[TBP][HSO ₄] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	7,566	16,90	13,79	2,20	16,3
[TBP][EDTA] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	6,509	16,90	11,59	5,31	29,3
[TBP][EDTA] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	6,899	16,90	10,09	5,80	33,8

Табела Б2. Експериментални резултати: концентрације, бројеви молова и ефикасности екстракције за кобалт.

	<i>Очитана концентрациј а метала у фази богатој соли, mg L⁻¹</i>	<i>Укупан број молова метала присутних у раствору, μmol</i>	<i>Број молова у фази богатој соли, μmol</i>	<i>Број молова у фази богатој JT, μmol</i>	<i>ЕЕ, %</i>
[TBP][Lac] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,547	1,49	1,29	0,20	13,5
[TBP][Lac] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,411	1,49	1,26	0,23	15,6
[TBP][Gly] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	6,296	1,49	1,33	0,16	10,8
[TBP][Gly] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,702	1,49	1,21	0,29	19,1
[TBP][Pro] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	4,778	1,49	1,51	0,0	0,0
[TBP][Pro] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,597	1,49	1,31	0,19	12,7
[TBP][DTPA] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	0,820	1,49	0,17	1,32	88,4
[TBP][DTPA] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	2,540	1,49	0,54	0,96	64,0
[TBP]Cl 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,739	1,49	1,34	0,16	10,5
[TBP]Cl 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,758	1,49	1,34	0,15	10,2
[TBP][MeSO ₃] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,797	1,49	1,27	0,23	15,2
[TBP][MeSO ₃] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,729	1,49	1,22	0,28	18,8
[TBP][Nic] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,255	1,49	1,11	0,38	25,6
[TBP][Nic] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,251	1,49	1,11	0,38	25,5

[TBP][Ac] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	6,601	1,49	1,19	0,31	20,4
[TBP][Ac] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,874	1,49	1,05	0,44	29,5
[TBP][HSO ₄] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,700	1,49	1,29	0,20	15,9
[TBP][HSO ₄] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,166	1,49	1,19	0,30	19,2
[TBP][EDTA] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	1,051	1,49	0,29	1,19	82,3
[TBP][EDTA] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	2,899	1,49	0,60	0,90	62,8

Табела Ђ3. Експериментални резултати: концентрације, бројеви молова и ефикасности екстракције за никл.

	<i>Очитана концентрација а метала у фази богатој соли, mg L⁻¹</i>	<i>Укупан број молова метала присутних у раствору, μmol</i>	<i>Број молова у фази богатој соли, μmol</i>	<i>Број молова у фази богатој ЈТ, μmol</i>	<i>ЕЕ, %</i>
[TBP][Lac] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,318	1,44	1,25	0,20	13,7
[TBP][Lac] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,340	1,44	1,25	0,19	13,3
[TBP][Gly] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,976	1,44	1,27	0,17	11,8
[TBP][Gly] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,592	1,44	1,19	0,25	17,5
[TBP][Pro] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	6,543	1,44	1,44	0,0	0,0
[TBP][Pro] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,697	1,44	1,32	0,11	7,7
[TBP][DTPA] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	2,434	1,44	0,52	0,92	64,14
[TBP][DTPA] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	4,265	1,44	0,91	0,53	37,1
[TBP]Cl 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,689	1,44	1,33	0,11	7,5
[TBP]Cl 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,763	1,44	1,34	0,11	7,9
[TBP][MeSO ₃] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,766	1,44	1,23	0,22	14,9
[TBP][MeSO ₃] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,560	1,44	1,18	0,26	17,9
[TBP][Nic] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,136	1,44	1,09	0,35	24,2

[TBP][Nic] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,273	1,44	1,12	0,32	22,2
[TBP][Ac] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	6,774	1,44	1,23	0,22	15,0
[TBP][Ac] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,992	1,44	1,08	0,36	24,8
[TBP][HSO ₄] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,788	1,44	1,30	0,20	10,9
[TBP][HSO ₄] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,616	1,44	1,20	0,30	12,2
[TBP][EDTA] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	2,951	1,44	0,34	1,10	62,3
[TBP][EDTA] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	4,899	1,44	0,80	0,64	32,8

Табела Ђ4. Експериментални резултати: концентрације, бројеви молова и ефикасности екстракције за манган.

	<i>Очитана концентрациј а метала у фази богатој соли, mg L⁻¹</i>	<i>Укупан број молова метала присутних у раствору, μmol</i>	<i>Број молова у фази богатој соли, μmol</i>	<i>Број молова у фази богатој ЈТ, μmol</i>	<i>ЕЕ, %</i>
[TBP][Lac] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,246	1,55	1,31	0,24	15,4
[TBP][Lac] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	4,958	1,55	1,24	0,31	20,1
[TBP][Gly] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,911	1,55	1,34	0,21	13,4
[TBP][Gly] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,580	1,55	1,19	0,37	24,1
[TBP][Pro] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,961	1,55	1,49	0,06	3,9
[TBP][Pro] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,188	1,55	1,30	0,25	16,4
[TBP][DTPA] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	4,707	1,55	1,07	0,48	31,0
[TBP][DTPA] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	4,752	1,55	1,08	0,47	30,4
[TBP]Cl 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,300	1,55	1,33	0,22	14,5
[TBP]Cl 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,292	1,55	1,31	0,22	14,7
[TBP][MeSO ₃] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,395	1,55	1,23	0,33	20,9
[TBP][MeSO ₃] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,207	1,55	1,18	0,37	23,7

[TBP][Nic] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	4,835	1,55	1,23	0,45	29,1
[TBP][Nic] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	4,858	1,55	1,11	0,45	28,8
[TBP][Ac] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	6,114	1,55	1,18	0,37	23,2
[TBP][Ac] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,386	1,55	1,04	0,51	32,8
[TBP][HSO ₄] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,288	1,55	1,31	0,20	10,9
[TBP][HSO ₄] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	5,200	1,55	1,25	0,20	12,1
[TBP][EDTA] 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	4,888	1,55	1,10	0,45	26,3
[TBP][EDTA] 2 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	4,712	1,55	0,80	0,75	24,8

Прилог Е. Експериментални подаци и израчунате вредности ефикасности екстракције при промени температуре, дужине везне линије и односа запремина фаза.

Табела Е1. Експериментални резултати: концентрације, бројеви молова и ефикасности екстракције за литијум.

	<i>Очитана концентрациј а метала у фази богатој соли, mg L⁻¹</i>	<i>Укупан број молова метала присутних у раствору, μmol</i>	<i>Број молова у фази богатој соли, μmol</i>	<i>Број молова у фази богатој JT, μmol</i>	<i>ЕЕ, %</i>
45 °C (20,22)	6,589	16,90	11,87	5,02	30,0
25 °C (20,22)	7,098	16,90	12,78	4,13	24,6
25 °C (20,23)	6,600	16,90	11,89	5,01	29,9
25 °C (20,24)	6,724	16,90	12,71	4,20	25,0
25 °C (15,27)	6,582	16,90	13,04	3,86	23,1
25 °C (10,31)	6,022	16,90	14,11	2,79	16,8
25 °C (5,5, 34)	5,592	16,90	14,10	2,80	16,9

Табела Е2. Експериментални резултати: концентрације, бројеви молова и ефикасности екстракције за кобалт.

	<i>Очитана концентрациј а метала у фази богатој соли, mg L⁻¹</i>	<i>Укупан број молова метала присутних у раствору, μmol</i>	<i>Број молова у фази богатој соли, μmol</i>	<i>Број молова у фази богатој JT, μmol</i>	<i>ЕЕ, %</i>
45 °C (20,22)	0,476	1,49	0,09	1,39	93,3
25 °C (20,22)	0,401	1,49	0,10	1,41	94,3
25 °C (20,23)	0,367	1,49	0,08	1,42	94,8
25 °C (20,24)	0,307	1,49	0,07	1,34	95,4

25 °C (15,27)	0,499	1,49	0,12	1,38	92,2
25 °C (10,31)	0,598	1,49	0,16	1,33	89,1
25 °C (5,5, 34)	0,959	1,49	0,28	1,21	81,1

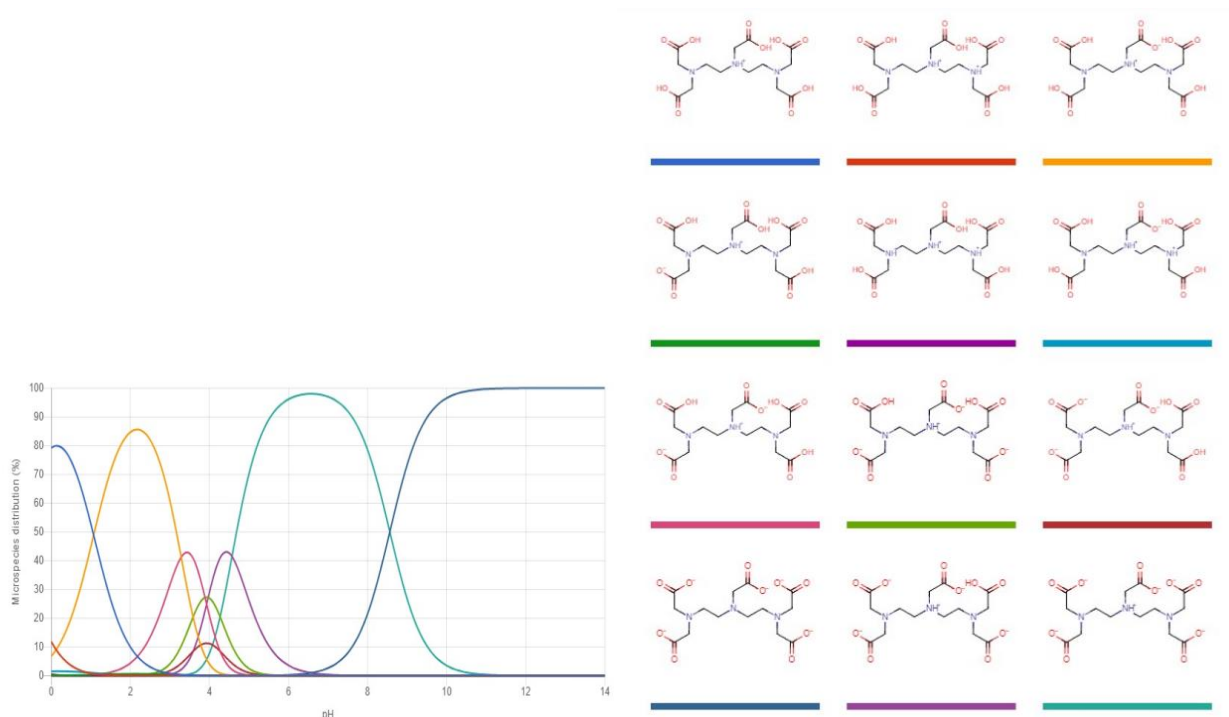
Табела Е3. Експериментални резултати: концентрације, бројеви молова и ефикасности екстракције за никл.

	<i>Очитана концентрациј а метала у фази богатој соли, mg L⁻¹</i>	<i>Укупан број молова метала присутних у раствору, μmol</i>	<i>Број молова у фази богатој соли, μmol</i>	<i>Број молова у фази богатој ЈТ, μmol</i>	<i>ЕЕ, %</i>
45 °C (20,22)	0,844	1,44	0,10	1,34	87,5
25 °C (20,22)	0,819	1,44	0,17	1,27	87,9
25 °C (20,23)	0,752	1,44	0,08	1,36	88,9
25 °C (20,24)	0,657	1,44	0,07	1,34	89,8
25 °C (15,27)	1,141	1,44	0,27	1,18	81,5
25 °C (10,31)	1,454	1,44	0,40	1,04	72,1
25 °C (5,5, 34)	2,248	1,44	0,68	0,77	53,6

Табела Е4. Експериментални резултати: концентрације, бројеви молова и ефикасности екстракције за манган.

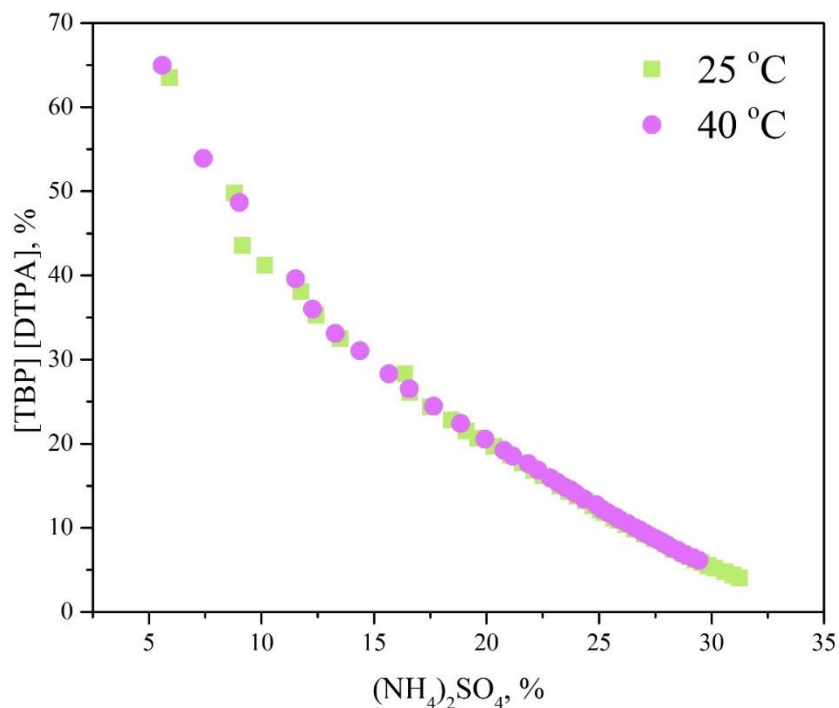
	<i>Очитана концентрациј а метала у фази богатој соли, mg L⁻¹</i>	<i>Укупан број молова метала присутних у раствору, μmol</i>	<i>Број молова у фази богатој соли, μmol</i>	<i>Број молова у фази богатој ЈТ, μmol</i>	<i>ЕЕ, %</i>
45 °C (20,22)	0,927	1,55	0,21	1,34	86,4
25 °C (20,22)	0,989	1,55	0,23	1,33	85,5
25 °C (20,23)	0,815	1,55	0,19	1,37	88,1
25 °C (20,24)	0,702	1,55	0,17	1,38	89,2
25 °C (15,27)	1,028	1,55	0,26	1,36	83,4
25 °C (10,31)	1,211	1,55	0,36	1,19	76,9
25 °C (5,5, 34)	1,623	1,55	0,52	1,04	66,7

Прилог Ж. Дијаграм специјације диетилентриаминпентаацетатне киселине (ДТРА).



Слика Ж. Дијаграм специјације диетилентриаминпентаацетатне киселине (ДТРА) (према Chemicalize, онлајн платформи за хемијску анализу компаније ChemAxon, <https://chemicalize.com/app/calculation>).

Прилог 3. Тернарни фазни дијаграми за системе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + [\text{TBP}][\text{DTPA}] + \text{H}_2\text{O}$ на различитим температурама.



Слика 3. Тернарни фазни дијаграми за системе $[\text{TBP}][\text{DTPA}] + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ на 25 °C и 40 °C.

Прилог И. Експериментални подаци и израчунате вредности ефикасности лужења при промени концентрације сумпорне киселине.

Табела И. Експериментални резултати: концентрације и ефикасности лужења за све метале при промени концентрације сумпорне киселине.

	<i>Li(I), mg L⁻¹</i>	<i>Co(II), mg L⁻¹</i>	<i>Ni(II), mg L⁻¹</i>	<i>Mn(II), mg L⁻¹</i>	<i>ЕЛ (Li (I)), %</i>	<i>ЕЛ (Co (II)), %</i>	<i>ЕЛ (Ni (II)), %</i>	<i>ЕЛ (Mn (II)), %</i>
0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	2,180	0,148	0,241	1,690	100,0	0,3	0,2	27,3
0,375 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	2,179	2,138	4,836	1,966	100,0	44,0	40,1	31,2
0,75 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	2,180	0,483	12,080	6,100	100,0	99,5	99,7	97,0
1,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	2,180	0,489	12,079	5,975	100,0	99,9	99,7	95,7

Прилог Ј. Експериментални подаци и израчунате вредности ефикасности лужења у присуству различитих ЈТ.

Табела Ј. Експериментални резултати: концентрације и ефикасности лужења за све метале у присуству различитих ЈТ.

	<i>Li(I), mg L⁻¹</i>	<i>Co(II), mg L⁻¹</i>	<i>Ni(II), mg L⁻¹</i>	<i>Mn(II), mg L⁻¹</i>	<i>ЕЛ (Li (I)), %</i>	<i>ЕЛ (Co (II)), %</i>	<i>ЕЛ (Ni (II)), %</i>	<i>ЕЛ (Mn (II)), %</i>
[TBP]Cl 0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	2,180	0,028	0,241	0,018	100,0	0,2	0,1	0,3
[TBP]Cl 0,375 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	1,351	0,972	3,868	1,764	62,9	20,8	32,6	28,5
[TBP]Cl 0,75 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	1,399	2,041	8,100	3,906	63,6	41,9	67,5	52,5
[TBP][Ac] 0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	2,180	0,014	0,120	0,069	100,0	0,3	0,1	1,0
[TBP][Ac] 0,375 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	1,404	1,020	3,989	1,887	63,8	21,4	33,3	30,2
[TBP][Ac] 0,75 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	1,563	2,818	7,012	3,465	68,4	58,4	59,3	54,6
[TBP][Gly] 0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	2,180	0,014	0,365	0,239	100,0	0,3	0,3	3,8
[TBP][Gly] 0,375 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	1,504	1,079	3,960	1,899	68,9	22,2	33,9	29,2

[TBP][Gly] 0,75 mol L ⁻¹ ¹ H ₂ SO ₄	1,635	2,597	7,202	3,591	74,8	53,0	59,3	56,8
[TBP][Lac] 0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	2,180	0,097	0,2418	0,504	100,0	0,2	0,2	0,8
[TBP][Lac] 0,375 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	1,635	1,098	4,110	1,887	75,2	22,6	34,3	30,2
[TBP][Lac] 0,75 mol L ⁻¹ ¹ H ₂ SO ₄	1,700	2,624	7,133	3,906	78,8	53,8	59,0	62,2
[TBP][Sal] 0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	2,180	0,048	0,000	0,037	100,0	0,1	0,0	0,6
[TBP][Sal] 0,375 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	1,569	0,972	3,856	2,157	72,2	20,3	31,9	34,3
[TBP][Sal] 0,75 mol L ⁻¹ ¹ H ₂ SO ₄	1,591	1,992	5,198	3,899	73,3	41,8	42,8	62,3
[TBP][Nic] 0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	2,180	0,097	0,241	0,126	100,0	0,2	0,2	0,2
[TBP][Nic] 0,375 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	1,658	1,092	4,195	2,012	76,6	22,5	34,7	32,2
[TBP][Nic] 0,75 mol L ⁻¹ ¹ H ₂ SO ₄	1,700	2,993	6,978	3,484	78,2	61,6	57,7	55,4
[TBP] [EDTA] 0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	2,180	1,846	4,592	2,965	100,0	38,7	38,7	47,8
[TBP] [EDTA] 0,375 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	2,162	4,519	11,727	6,290	98,8	93,3	96,7	100,0
[TBP] [EDTA] 0,75 mol L ⁻¹ ¹ H ₂ SO ₄	2,180	4,567	11,988	6,290	100,0	94,0	99,5	100,0
[TBP] [DTPA] 0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	2,180	1,944	4,715	3,082	100,0	40,2	39,2	49,8
[TBP] [DTPA] 0,375 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	2,162	4,519	11,243	6,290	98,9	93,5	93,8	100,0
[TBP] [DTPA]	2,180	4,860	12,010	6,292	100,0	100,0	100,0	100,0

0,75 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄								
[TBP]	2,180	3,120	7,732	3,776	100,0	64,2	64,1	59,2
[HSO ₄]								
0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄								
[TBP]	2,181	4,765	11,727	6,293	100,0	97,8	97,1	100,0
[HSO ₄]								
0,375 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄								
[TBP]	2,180	4,755	11,899	6,291	100,0	99,3	98,3	100,0
[HSO ₄]								
0,75 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄								

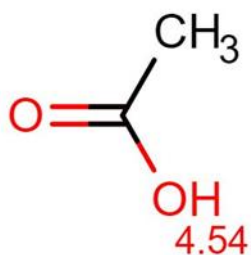
Прилог К. Измерене рН вредности водених раствора и лужних раствора у присуству јонских течности.

Табела К. рН вредности водених раствора и лужних раствора у присуству јонских течности.

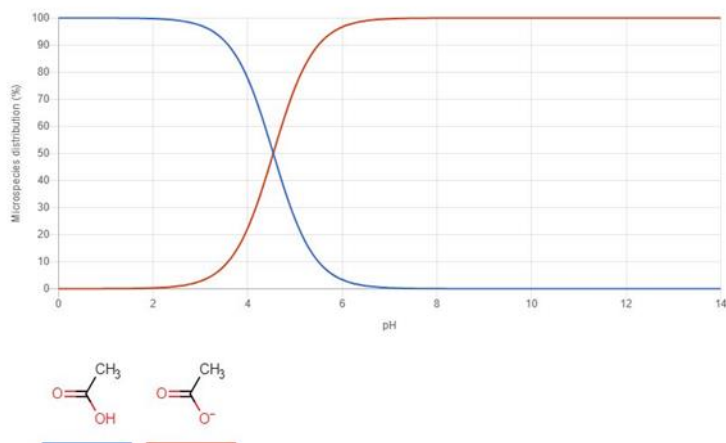
<i>ЈТ</i>	<i>20 % водени раствор ЈТ</i>	<i>Лужни раствор</i>	<i>Лужни раствор са 0.375 mol L⁻¹ H₂SO₄</i>	<i>Лужни раствор са 0.75 mol L⁻¹ H₂SO₄</i>
[TBP] Cl	2,97	7,02	4,57	4,02
[TBP] [Ac]	6,29	7,81	4,12	3,99
[TBP] [Gly]	6,18	7,93	3,33	3,12
[TBP] [Lac]	6,16	7,99	3,38	3,08
[TBP] [Sal]	7,43	7,93	3,03	2,93
[TBP] [Nic]	7,13	7,88	3,00	2,71
[TBP] [EDTA]	5,02	5,18	3,20	2,62
[TBP] [DTPA]	5,07	5,22	3,02	2,71
[TBP] [HSO ₄]	1,51	2,54	2,02	1,73

Прилог Л. Дијаграми специјације киселина од којих потичу анјони јонских течности.

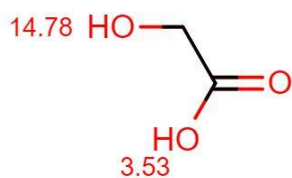
Према Chemicalize, онлајн платформи за хемијску анализу компаније ChemAxon, <https://chemicalize.com/app/calculation>.



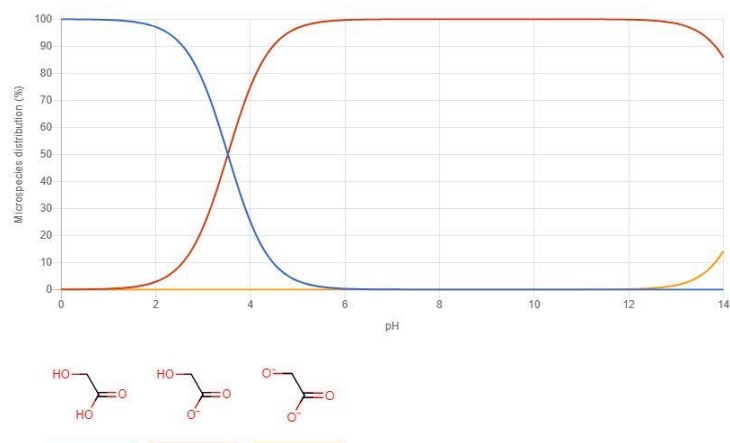
Strongest acidic pKa: 4.54



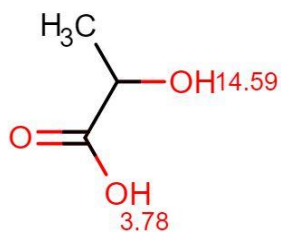
Слика Л1. Дијаграм специјације за сирћетну киселину.



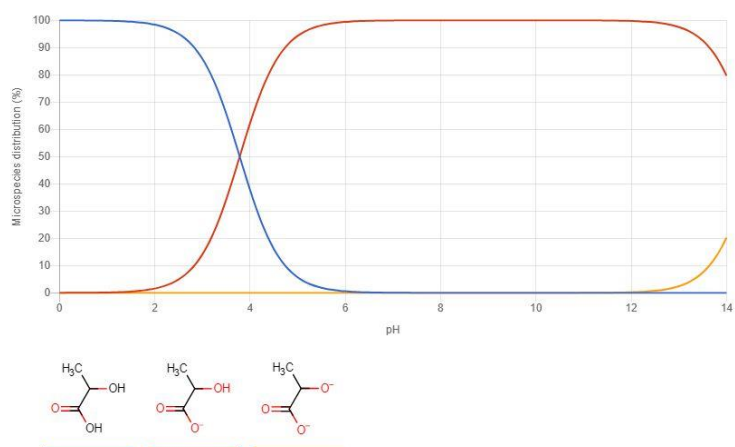
Strongest acidic pKa: 3.53



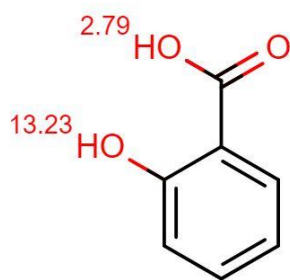
Слика Л2. Дијаграм специјације за гликолну киселину.



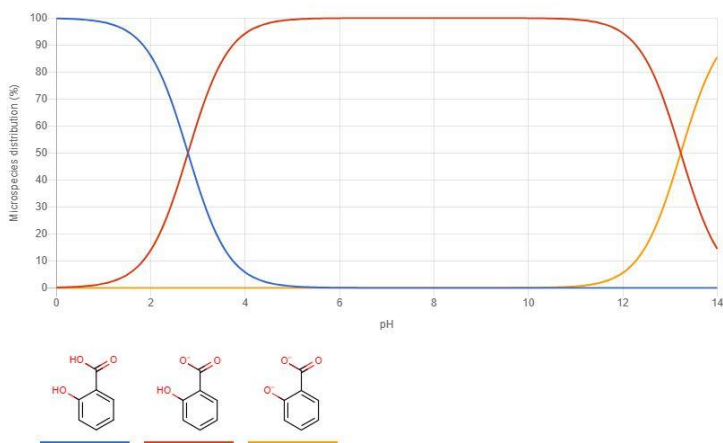
Strongest acidic pKa: 3.78



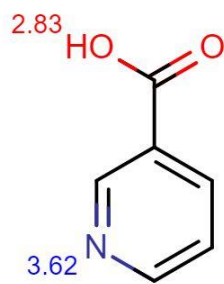
Слика Л3. Дијаграм специјације за млечну киселину.



Strongest acidic pKa: 2.79

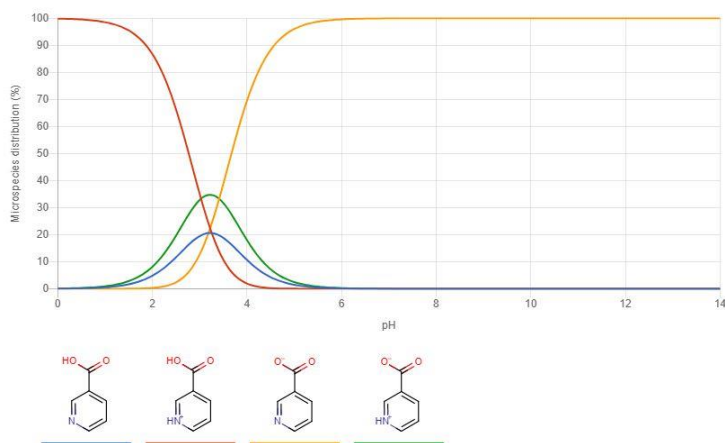


Слика Л4. Дијаграм специјације за салицилну киселину.



Strongest acidic pKa: 2.83

Strongest basic pKa: 3.62



Слика Л5. Дијаграм специјације за никотинску киселину.

Прилог ЈБ. Експериментални подаци и израчунате вредности ефикасности лужења при промени масеног удела ЈТ, температуре, времена и односа чврсте и течне фазе.

Табела ЈБ1. Експериментални резултати: концентрације и ефикасности лужења за све метале при промени масеног удела три различите ЈТ.

	<i>Li(I), mg L⁻¹</i>	<i>Co(II), mg L⁻¹</i>	<i>Ni(II), mg L⁻¹</i>	<i>Mn(II), mg L⁻¹</i>	<i>ЕЛ (Li (I)), %</i>	<i>ЕЛ (Co (II)), %</i>	<i>ЕЛ (Ni (II)), %</i>	<i>ЕЛ (Mn (II)), %</i>
10 % [TBP] [EDTA] 0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	2,049	1,555	2,538	1,764	94,0	32,2	21,1	28,3
20% [TBP] [EDTA] 0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	2,180	3,110	7,809	3,789	100,0	64,8	64,6	59,5

30% [TBP] [EDTA] 0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	2,180	1,745	4,235	2,961	100,0	36,6	34,7	47,1
40% [TBP] [EDTA] 0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	1,635	1,421	3,635	2,524	75,5	23,9	29,5	39,5
10 % [TBP] [DTPA] 0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	2,005	0,933	2,299	1,134	92,0	19,2	19,1	18,0
20 % [TBP] [DTPA] 0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	2,114	1,944	4,847	3,150	96,6	40,2	39,3	49,8
30 % [TBP] [DTPA] 0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	1,987	1,992	4,467	3,024	91,5	41,0	37,3	48,4
40 % [TBP] [DTPA] 0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	1,795	1,215	3,747	2,583	82,2	25,4	31,3	41,6
10% [TBP] [HSO ₄] 0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	2,042	1,555	3,747	1,764	94,0	32,2	31,0	28,0
20% [TBP] [HSO ₄] 0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	2,180	3,110	7,737	7,133	100,0	64,2	64,1	59,2
30% [TBP] [HSO ₄] 0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	2,180	3,013	7,495	3,465	100,0	61,7	62,2	55,4
40% [TBP] [HSO ₄] 0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	1,940	2,235	5,440	3,402	89,2	46,2	45,6	54,0
10% [TBP] [EDTA] 0,375 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	1,980	0,667	1,579	0,806	91,0	13,7	13,7	12,8
20% [TBP] [EDTA] 0,375 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	2,180	4,519	11,727	6,290	100,0	93,3	96,7	100,0

30% [TBP] [EDTA] 0,375 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	1,983	3,207	8,039	3,906	91,0	66,0	66,5	62,0
10% [TBP] [DTPA] 0,375 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	1,981	0,845	2,081	1,071	91,0	17,2	17,2	17,8
20% [TBP] [DTPA] 0,375 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	2,134	4,508	11,848	6,029	98,8	93,5	93,8	100,0
30% [TBP] [DTPA] 0,375 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	2,040	3,234	7,979	4,201	94,0	66,6	66,4	66,8
10% [TBP] [HSO ₄] 0,375 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	2,005	1,506	3,506	1,635	93,0	31,2	29,1	26,2
20% [TBP] [HSO ₄] 0,375 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	2,181	4,765	11,727	6,178	100,0	97,8	97,1	99,0
30% [TBP] [HSO ₄] 0,375 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	2,180	4,860	12,093	6,291	100,0	100,0	100,0	100,0

Табела Љ2. Експериментални резултати, тј. добијене концентрације за све метале при промени температуре и времена.

25 °C					45 °C				65 °C			
	<i>Li(I), mg L⁻¹</i>	<i>Co(I), mg L⁻¹</i>	<i>Ni(II), mg L⁻¹</i>	<i>Mn(II), mg L⁻¹</i>	<i>Li(I), mg L⁻¹</i>	<i>Co(II), mg L⁻¹</i>	<i>Ni(I), mg L⁻¹</i>	<i>Mn(II), mg L⁻¹</i>	<i>Li(I), mg L⁻¹</i>	<i>Co(I), mg L⁻¹</i>	<i>Ni(II), mg L⁻¹</i>	<i>Mn(I), mg L⁻¹</i>
[TBP] [EDTA]												
5 мин	0,2 87	0,19 6	0,6 05	0,504	0,2 98	0,322	0,968	0,44 1	0,4 36	0,34 3	0,84 7	0,44 1
30 мин	0,4 78	1,34 4	3,6 27	2,394	1,0 24	2,695	7,689	3,96 9	1,5 06	2,84 2	7,99 8	3,78 4
45 мин	0,6 32	1,74 9	4,7 19	2,455	2,0 54	4,165	10,050	5,55 4	2,1 34	4,16 5	11,3 75	6,29 0
60 мин	1,4 38	1,84 5	4,9 91	2,455	2,1 80	4,312	10,765	6,04 8	2,1 34	4,31 1	11,3 77	6,29 0
120 мин	1,5 002	2,16 7	5,5 54	3,463	2,1 80	4,557	11,375	6,15 6	2,1 80	4,66 5	11,3 89	6,29 0
[TBP] [DTPA]												

5 мин	0,4 36	0,24 5	0,6 05	0,441	0,4 14	0,441	1,023	0,56 7	0,4 90	0,49 0	1,21 0	0,63 3
30 мин	0,4 73	1,47 0	3,7 51	2,529	1,4 12	2,695	7,987	3,96 9	1,5 21	2,94 0	7,98 6	4,27 8
45 мин	0,6 322	1,51 5	3,7 00	2,555	2,1 35	4,606	11,234	6,17 0	2,1 36	4,60 6	11,3 78	6,30 0
60 мин	1,2 64	1,98 7	4,8 49	2,571	2,1 80	4,666	11,300	6,30 0	2,1 67	4,60 0	11,4 95	6,30 0
120 мин	1,3 54	2,40 1	5,9 29	3,789	2,1 67	4,457	11,337	6,14 6	2,1 80	4,65 7	11,5 01	6,30 0
[TBP] [H ₂ SO ₄]												
5 мин	0,5 88	0,47 8	0,9 68	0,576	0,6 54	0,473	1,089	0,64 5	0,6 75	0,48 5	1,16 6	0,63 0
30 мин	2,1 80	3,77 3	9,5 54	5,417	2,1 80	3,732	9,453	5,54 4	2,1 80	3,77 7	9,43 2	5,54 5
45 мин	2,1 80	4,65 5	11, 616	6,111	2,1 80	4,654	11,495	6,23 7	2,1 80	4,70 4	11,6 66	6,11 1
60 мин	2,1 80	4,80 2	11, 978	6,112	2,1 80	4,788	12,001	6,27 8	2,1 80	4,80 2	11,7 56	6,23 4
120 мин	2,1 80	4,85 1	11, 616	6,233	2,1 80	4,900	12,090	6,30 0	2,1 80	4,89 0	12,1 00	6,29 0

Табела ЈБЗ. Ефикасности лужења за све метале при промени температуре и времена.

	25 °C				45 °C				65 °C			
	<i>ЕЛ Li(I), mg L⁻¹</i>	<i>ЕЛ Co(I), mg L⁻¹</i>	<i>ЕЛ Ni(II), mg L⁻¹</i>	<i>ЕЛ Mn(II), mg L⁻¹</i>	<i>ЕЛ Li(I), mg L⁻¹</i>	<i>ЕЛ Co(II), mg L⁻¹</i>	<i>ЕЛ Ni(I), mg L⁻¹</i>	<i>ЕЛ Mn(II), mg L⁻¹</i>	<i>ЕЛ Li(I), mg L⁻¹</i>	<i>ЕЛ Co(I), mg L⁻¹</i>	<i>ЕЛ Ni(II), mg L⁻¹</i>	<i>ЕЛ Mn(I), mg L⁻¹</i>
[TBP] [EDTA]												
5 мин	13, 2	4,8	5,0	8,8	13, 7	6,6	7,8	7,0	20, 0	7,0	7,3	7,3
30 мин	22, 3	28,2	30, 3	38,2	47, 0	55,6	66,2	63,4	69, 9	58,2	66,8	60,9
45 мин	29, 8	36,0	39, 8	39,9	94, 2	85,6	86,6	88,3	98, 8	94,0	94,0	100, 0
60 мин	66, 1	38,2	40, 3	39,9	10 0,0	88,2	89,5	96,5	98, 9	94,0	94,4	100, 0
120 мин	66, 3	45,4	45, 2	55,1	94, 1	93,2	94,1	93,3	99, 0	95,5	95,0	100, 0
[TBP] [DTPA]												

5 мин	20,0	5,7	5,1	7,3	19,5	8,6	8,5	8,9	22,5	9,9	10,1	10,2
30 мин	22,8	30,1	31,9	40,0	65,4	55,7	66,4	63,4	70,2	60,2	66,6	68,9
45 мин	29,4	33,2	31,7	40,1	98,4	94,3	93,4	98,8	98,3	94,9	94,2	100,0
60 мин	57,7	40,4	40,7	41,2	98,9	91,3	93,1	97,7	98,8	95,0	94,8	100,0
120 мин	62,1	49,8	49,1	60,0	100,0	94,9	94,0	95,0	99,2	95,0	95,5	100,0
[TBP] [H ₂ SO ₄]												
5 мин	27,0	9,7	8,4	9,2	30,0	9,2	9,1	10,2	31,0	9,9	9,6	10,0
30 мин	100,0	77,0	79,9	86,5	100,0	76,7	78,7	88,0	100,0	77,8	78,9	79,0
45 мин	100,0	95,6	96,6	97,7	100,0	95,5	95,4	96,6	100,0	96,6	96,0	97,0
60 мин	100,0	99,6	99,9	98,0	100,0	99,9	100,0	100,0	100,0	98,8	99,9	99,9
120 мин	100,0	99,9	99,9	99,9	100,0	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Табела ЈБ4. Експериментални резултати: концентрације и ефикасности лужења за све метале при промени односа чврсте и течне фазе.

	<i>Li(I), mg L⁻¹</i>	<i>Co(II), mg L⁻¹</i>	<i>Ni(II), mg L⁻¹</i>	<i>Mn(II), mg L⁻¹</i>	<i>ЕЛ (Li (I)), %</i>	<i>ЕЛ (Co (II)), %</i>	<i>ЕЛ (Ni (II)), %</i>	<i>ЕЛ (Mn (II)), %</i>
[TBP]	2,180	4,297	11,876	6,048	100,0	87,7	89,4	96,8
[EDTA] 50 g L ⁻¹	2,009	3,087	7,985	4,221	92,2	63,2	66,8	67,2
[TBP] [EDTA] 100 g L ⁻¹	1,744	1,911	4,477	2,898	80,1	39,2	36,6	46,5
[TBP] [DTPA] 50 g L ⁻¹	2,180	4,606	11,345	6,300	100,0	94,4	93,8	100,0
[TBP] [DTPA] 100 g L ⁻¹	1,539	3,430	8,600	4,323	96,6	70,6	71,6	68,6
[TBP] [DTPA] 200 g L ⁻¹	1,076	2,391	5,808	2,923	86,5	48,8	48,2	46,4

[TBP] [HSO ₄] 50 g L ⁻¹	2,180	4,678	11,616	6,155	100,0	95,5	96,0	97,7
[TBP] [HSO ₄] 100 g L ⁻¹	2,180	4,859	11,979	6,288	100,0	99,9	99,9	99,9
[TBP] [HSO ₄] 200 g L ⁻¹	2,180	4,860	12,091	6,300	100,0	99,9	100,0	100,0

Биографија кандидата

Јасмина (Јасминко) Мушовић рођена је 15.01.1995. године у Београду. Основну школу завршила је 2010., а природно-математички смер у XIII београдској гимназији 2014. у Београду. Исте године уписује основне академске студије на Хемијском факултету, Универзитета у Београду, студијски програм Хемија. Завршни рад под називом „Одређивање садржаја Al, Fe, P и S у узорцима јабука третираним Brevis хербицидом“ одбранила је 2020. године, на Катедри за аналитичку хемију. Основне академске студије Хемијског факултета Универзитета у Београду завршила је са просечном оценом 8,34 (осам и 34/100) и оценом 10 на завршном раду. Након завршених основних студија, исте године је уписала мастер студије на Хемијском факултету Универзитета у Београду, студијски програм Хемија, и 2021. одбранила је завршни рад под називом „Директна екстракција Cd (II) и Pb (II) из седимента реке Саве применом водених бифазних система на бази јонских течности“, а експерименте за завршни мастер рад урадила је у Институту Винча где је волонтирала до јануара 2022. Мастер академске студије завршила је са просечном оценом 10,00 (десет) и оценом 10 на завршном раду. Докторске академске студије Хемијског факултета Универзитета у Београду, студијског програма Хемија, уписала је 2021. године. До сада је положила све испите предвиђене планом и програмом за прву, другу и трећу годину докторских студија, студијског програма Хемија.

Од јануара 2022. године ради у Институту за нуклеарне науке „Винча“ - Институт од националног значаја за Републику Србију Универзитета у Београду у Лабораторији за физичку хемију 050, на позицији истраживач сарадник и тренутно је ангажована на теми „Развој одрживих интегрисаних процеса за изолацију разноврсних једињења применом иновативних решења у складу са принципима зелене хемије“.

Научно истраживање Јасмине Мушовић усмерено је на област заштите животне средине. Бави се испитивањем и применом одрживих интегрисаних процеса заснованих на екстракцијама (бифазним воденим системима) са јонским течностима за изоловање и сепарацију полутаната различитог порекла које су у складу са принципима зелене хемије.

Библиографија

Као резултат ове дисертације проистекла су два научна рада, један рад у међународном часопису изузетних вредности (M21a) и један рад у истакнутом међународном часопису (M22), три саопштења на међународном скупу штампаних у изводу (M34) и једно саопштење са скупова националног значаја штампана у изводу (M64).

Рад у међународном часопису изузетних вредности (M21a):

1. **Jasmina Mušović**, Danijela Tekić, Slađana Marić, Ana Jocić, Dalibor Stanković, Aleksandra Dimitrijević, Sustainable recovery of cobalt and lithium from lithium-ion battery cathode material by combining sulfate leachates and aqueous biphasic systems based on tetrabutylphosphonium-ionic liquids, Separation and Purification Technology, 2024, 348, 127707. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127707>

Рад у истакнутом међународном часопису (M22):

1. **Jasmina Mušović**, Danijela Tekić, Ana Jocić, Slađana Marić, Aleksandra Dimitrijević, Efficient Ionic Liquid-Based Leaching and Extraction of Metals from NMC Cathodes, Processes, 2025, 13(6), 1755. <https://doi.org/10.3390/pr13061755>

Саопштења са међународног скупа штампана у изводу (M34):

1. **Jasmina Mušović**, Danijela Tekić, Slađana Marić, Ana Jocić, Aleksandra Dimitrijević, Anion influence in phosphonium-based ionic liquids on the formation of the aqueous biphasic systems, 3rd DIFENEW International Student Conference DISC 2023, Novi Sad, Srbija, 2023, Proceeding: 49, ISBN 978-86-6022-632-9.
2. **Jasmina Mušović**, Danijela Tekić, Slađana Marić, Ana Jocić, Aleksandra Dimitrijević, Extraction of cobalt and lithium using green aqueous biphasic systems based on ionic liquids, 3rd DIFENEW International Student Conference DISC 2023, Novi Sad, Srbija, 2023, Proceeding: 48, ISBN 978-86-6022-632-9.
3. **Jasmina Mušović**, Danijela Tekić, Ana Jocić, Slađana Marić, Aleksandra Dimitrijević, Extraction of cobalt and nickel using tetrabutylphosphonium salicylate in aqueous biphasic systems, 4th DIFENEW International Student Conference DISC 2024, Novi Sad, Srbija, 2024, Proceeding: 69, ISBN 978-86-6022-715-9.

Саопштења са скупова националног значаја штампана у изводу (M64):

1. Jasmina Mušović, Danijela Tekić, Slađana Marić, Aleksandra Dimitrijević, Promising phosphonium-based ionic liquids aqueous biphasic systems for metal extraction, 9th Conference of Young Chemists of Serbia, Novi Sad, Srbija, 2023, Proceeding: 91, ISBN 978-86-7132-084-9.

Поред тога, кандидаткиња је коаутор 4 рада у међународном часопису изузетних вредности (M21a), 4 у врхунском међународном часопису (M21), 10 саопштења са међународног скупа штампаног у целини (M33), 17 саопштења са међународног скупа штампаног у изводу (M34) и 3 саопштења са скупова националног значаја штампана у изводу (M64).

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Јасмина Мушовић

Број индекса ДХ03/2021

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Развој одрживе стратегије засноване на бифазним воденим системима и тетрабутилфосфонијум јонским течностима за издвајање критичних метала из катодног материјала литијум јонских батерија

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

У Београду,

Потпис аутора

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Јасмина Мушовић

Број индекса: ДХ03/2021

Студијски програм: Хемија

Наслов рада: Развој одрживе стратегије засноване на бифазним воденим системима и тетрабутилфосфонијум јонским течностима за издвајање критичних метала из катодног материјала литијум јонских батерија

Ментори: др Александра Димитријевић, др Далибор Станковић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањивања у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

У Београду,

Потпис аутора

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Развој одрживе стратегије засноване на бифазним воденим системима и тетрабутилфосфонијум јонским течностима за издвајање критичних метала из катодног материјала литијум јонских батерија

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
- ③. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

У Београду,

Потпис аутора

1. **Ауторство.** Дозвољаваје умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваје умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваје умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваје умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваје умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваје умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.