UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

SABRINA DA NÓBREGA ALMEIDA

**APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS SUPERPARAMAGNÉTICAS
NA TECNOLOGIA DE TERRAS RARAS**

Versão Corrigida da Tese defendida

São Paulo

Data de Depósito na SPG
30/07/2018

(esta página foi intencionalmente deixada em branco)

SABRINA DA NÓBREGA ALMEIDA

**APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS
SUPERPARAMAGNÉTICAS NA TECNOLOGIA DE TERRAS
RARAS**

*Tese apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de
Doutor em Química*

Área da concentração: Química Inorgânica
Orientador: Profº Dr. Henrique Eisi Toma

São Paulo

2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo ou pesquisa, desde que citada a fonte

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

A447a Almeida, Sabrina da
Aplicação de nanopartículas superparamagnéticas na tecnologia de terras raras / Sabrina da Almeida. - São Paulo, 2018.
192 p.

Tese (doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Toma, Henrique Eisi

1. Química Inorgânica. 2. Separação Sistemática: química analítica qualitativa. 3. Análise qualitativa mineral. I. T. II. Toma, Henrique Eisi, orientador.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

"Aplicação de nanopartículas superparamagnéticas na tecnologia de terras raras"

SABRINA DA NÓBREGA ALMEIDA

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutora em Ciências - Área: Química.

Prof. Dr. Henrique Eisi Toma
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. Pedro Henrique Cury Camargo
IQ - USP

Prof. Dr. Jorge Cesar Masini
IQ - USP

Prof. Dr. Osvaldo Antonio Serra
FFCLRP - USP

Profa. Dra. Anamaria Dias Pereira Alexiou
UPM

SÃO PAULO
19 de outubro de 2018

(esta página foi intencionalmente deixada em branco)

*Às minhas famílias, que me ajudaram
a tornar tudo isso possível*

(esta página foi intencionalmente deixada em branco)

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter colocado pessoas tão importantes na minha vida e me permitir sempre ir além com auxílio delas, as pessoas a quem agradeço em seguida.

À minha mãe, minha eterna, minha amiga que sempre me apoiou, me ensinou e ficou feliz por mim mesmo quando as situações eram difíceis. Sou e serei sempre grata pelos valores ensinados.

Ao meu pai, que contribuiu com o que eu precisava, sejam elas as nossas conversas, nossas discussões cientificamente calorosas, ou nosso silêncio, ou simplesmente nossas risadas. Seu apoio e sua confiança do início ao fim foi fundamental.

À minha *step mother* Renata, que tem um papel importante na minha vida, inclusive nesse trabalho. Obrigada por me fazer acreditar que as coisas são mais simples do que eu penso que são.

Aos meus irmãos, Carolina, Gabriel e Ana Clara por me mostrarem de maneiras iguais e diferentes o quanto é bom ter vocês ao meu lado. Por me fazerem pensar nas minhas palavras, ações e reações nas mais diferentes situações que passamos juntos.

Ao meu noivo, José Carlos, por todo o apoio, paciência e por me fazer uma pessoa melhor a cada dia. Amo você.

Às minhas irmãs que a ciência me deu, Cinthia, Carla e Kelly, por essa mais de uma década de amizade e por mostrar que as dificuldades podem ser sempre superadas. Pois quando temos amigos, temos tudo.

À minha *step family*, Paulo e Déia, pelas longas conversas e ensinamentos sobre a vida, pelo apoio nessa tese do início ao fim e por me ajudarem a enxergar muito além.

À minha mãe científica, professora Anamaria D. P. Alexiou, em que tive o privilégio de ser acompanhada e ensinada desde o início da minha graduação. Seu papel de professora, mãe e amiga fizeram toda a diferença em minha vida profissional e pessoal, a qual serei eternamente grata.

Ao Alceu por todo o apoio, amizade e incentivo desde a minha entrada no LQSN. Ao Fernando pelo incentivo e colaborações que tivemos durante esses anos. Foi um imenso prazer contar com vocês nessa jornada.

Ao Jorge, pela ajuda com os imprevistos, sejam eles no IR ou no HD e pelas conversas e discussões. À Ana Paula, pelas conversas e pela amizade, que sempre estive do meu lado para compartilhar as alegrias, os seminários, os desabafos... obrigada por tudo.

Ao Marcelo por ser tão atencioso com as análises realizadas, sempre muito solícito e disposto a realizar todas elas, inclusive as de última hora.

Ao professor Vitor Zamarion pelas conversas, desde as de alto nível científico até aquelas que nos faz rir no laboratório e seguir em frente com os experimentos de uma forma mais alegre.

Ao professor Gianluca Camillo Azzellini por ceder o espaço de seu laboratório.

Aos colegas Helton, Juan, Maria Rosana, Akira, Bruno, Júlio, Roberta, Mayara, Daniel, Ulisses, Delmarcio, André, Tiago, Robson, Manuel, Sérgio, Daia, Alexander, Geovanne, Josué, Felipe e Noemi, por fazerem meus dias no laboratório muito mais agradáveis e divertidos.

Ao professor Koiti Araki pelo espaço e equipamentos sempre à disposição.

Ao professor e orientador Henrique E. Toma, pela oportunidade de trabalhar e aprender com seus ensinamentos, sempre disposto a me ajudar, a me escutar, a me entender e a extrair o melhor de mim. Foram ótimos os momentos bons e não tão bons assim. Levarei todos eles com muito carinho em minha vida.

Agradeço ao CNPq pela bolsa concedida.

(esta página foi intencionalmente deixada em branco)

“Todas as fórmulas para uma
vida feliz repousam em um ideal superior”

A. Austragésilo

(esta página foi intencionalmente deixada em branco)

RESUMO

ALMEIDA, S.N. **Aplicação de Nanopartículas Superparamagnéticas na Tecnologia de Terras Raras**. 2018. 187p. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

As Terras Raras (TRs), particularmente a série dos lantanídeos, são consideradas elementos estratégicos da tecnologia moderna devido ao seu papel essencial na catálise petroquímica, lasers, materiais luminescentes, e na fabricação de superímãs necessários para conversão de energia em carros elétricos e geradores eólicos. Atualmente, o comércio internacional de TRs é dominado pela China (> 90%). O Brasil apresenta um enorme potencial em termos de reservas de TRs, mas o país ainda carece de uma tecnologia competitiva para o processamento mineral, incluindo a separação e produção de elementos. Processos hidrometalúrgicos baseados na extração por solvente e troca iônica são normalmente empregados pelos produtores, mas os processos são bastante caros e poluentes, envolvendo centenas de reatores e colunas para superar as propriedades químicas muito similares dos elementos. Esta tese relata uma tecnologia alternativa verde chamada Nanohidrometalurgia Magnética (NHMM), que faz parte dos nossos esforços para introduzir a nanotecnologia na área mineral. A tecnologia é baseada em nanopartículas superparamagnéticas, previamente projetadas com um revestimento protetor e um agente complexante específico, como o DTPA, para sequestrar os elementos estratégicos da solução lixiviada. NHMM permite a captura e processamento de elementos metálicos diretamente a partir de solução aquosa, sem empregar solventes orgânicos. Depois de confinar o elemento com o uso de um ímã externo ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), ele pode ser facilmente separado da mistura e liberado pela aplicação de condições ácidas leves, enquanto as nanopartículas magnéticas retornam ao processo, para um novo procedimento em lote. Na escala laboratorial, todo o procedimento pode ser realizado no mesmo reator, cumprindo, além das instalações de processamento e recuperação, os requisitos mais importantes da Química Verde. Esta tese foi concentrada na extração e separação de elementos de lantanídeos da monazita. Um estudo detalhado termodinâmico e cinético foi realizado para

compreender o processo. O intrigante comportamento magnético das nanopartículas magnéticas revestidas de lantanídios também foi investigado, fornecendo um ensaio crítico de seu comportamento magnetoforético em solução aquosa. O comportamento magnetoforético das nanopartículas superparamagnéticas permitiu monitorar sua interação direta com os íons lantanídeos, ilustrando uma nova perspectiva no processo de separação.

Palavras-chave: nanohidrometalurgia magnética; separação de terras raras; enriquecimento de terras raras.

ABSTRACT

ALMEIDA, S.N. **Superparamagnetic Nanoparticles in Rare Earth Technology**. 2018. 187p. Ph.D Thesis – Graduate Program in Chemistry Institute, Chemistry Institute, University of São Paulo, São Paulo.

Rare earths (RE), particularly the lanthanide series, are considered strategic elements in modern technology because of their essential role in petrochemical catalysis, lasers, luminescent materials, and in the fabrication of strong magnets required for energy conversion in electric cars and aeolic generators. Currently, the international RE commerce is dominated by China (> 90%). Brazil exhibits a huge potential in terms of RE reserves but the country still lacks a competitive technology for mineral processing, including the element separation and production. Hydrometallurgy processes based on solvent extraction and ionic exchange are normally employed by the producers, but the processes are rather expensive and polluting, involving hundred reactors and columns to overcome the challenge of dealing with elements exhibiting very similar chemical properties. This thesis reports an alternative green technology named Magnetic Nanohydrometallurgy (MNHM), reinforcing our attempts and efforts to introduce Nanotechnology in the mineral area. The MNHM technology is based on superparamagnetic nanoparticles, previously engineered with a protecting coating and a specific complexing agent, such as DTPA, for sequestering the strategic elements from the lixivium solution. MNHM allows the capture and processing of metal elements directly from aqueous solution, without employing organic solvents. After confining the element with the use of an external magnet ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), it can be easily separated from the mixture, and released by applying mild acidic conditions, while the magnetic nanoparticles return to the process, for a new batch procedure. At the laboratory scale, the entire procedure can be performed in the same reactor, fulfilling, in addition to the processing and recovery facilities, the most important requisites of Green Chemistry. This thesis was concentrated on the extraction and separation of lanthanide elements from monazite. A detailed thermodynamic and kinetic study was carried out to support the ideas, leading to a new separation technology, capable of obtaining and processing the lanthanides under green and sustainable conditions. The

magnetophoretic behavior of the superparamagnetic nanoparticles allowed to monitor their direct interaction with the lanthanide ions, illustrating a new perspective in the separation process.

Keywords: Magnetic nanohydrometallurgy; Rare earth separation; rare earth enrichment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Contração radial na série lantanídica em função do número atômico (esquerda), e distribuição radial dos orbitais 4f, como um nível interno, recoberto pelos níveis 5s e 5p mais externos, dando origem a um efeito de blindagem com relação aos elétrons dos ligantes.

Figura 2.2: (b) Abundância relativa dos elementos na crosta terrestre[3] e (a) seus respectivos óxidos de terras raras.

Figura 2.3. Rotas de processamento de terras raras para três principais portadores minerais. O estágio de "purificação de minerais de terras raras" envolveria, na maioria dos casos, a separação delas, por exemplo, por extração de solvente. A rota "Mountain Pass" refere-se ao processo usado antes do fechamento da mina em 2002. [8]

Figura 2.4. a) Cromatografia de troca de cátions de lantanídeos; eluição da escala do traçador com 5% de citrato a pH 3,20 (b) sobreposição de picos alta concentração; macroescala eluido com citrato a 0,1% a pH 5,30 [10]

Figura 2.5. Jazida de monazita pertencente à Vale em Tapira, cidade da região de Araxá

Figura 2.6. Distribuição dos minérios de terras raras em solo brasileiro [35]

Figura 2.7. Orientação dos spins na presença do campo magnético, ou na ausência.

Figura 2.8. Curvas de magnetização no sentido de ida e volta, mostrando a existência de histerese

Figura 2.9. Imagem esquemática da energia livre de um único domínio partícula com anisotropia uniaxial em função da magnetização direção. E_B é a barreira de energia que dificulta a rotação livre da magnetização e θ é o ângulo entre a magnetização M e o eixo fácil.[54a]

Figura 2.10. Produtos provenientes gás de efeito estufa de selecionados de terras raras (nota: disposição inclui incineração por solvente perigoso)[67]

Figura 2.11a: Interação da nanopartícula superparamagnética MagNP/APTS/DTPA com íons lantanídios, Ln^{3+} , (omitindo as moléculas de água coordenadas).

Figura 2.11b: Estrutura da molécula de anidrido de DTPA utilizada para funcionalização das nanopartículas já protegidas com silanos.

Figura 4.1. Domínios magnéticos e efeito do tamanho, adaptado de CULLITI, B. D.; GRAHAM, C. D. [76]

Figura 4.2: Caminhos de formação das nanopartículas de magnetita pelo método de co-precipitação. As fases intermediárias principais estão destacadas em amarelo [80].

Figura 4.3. Diagrama de LaMer com as etapas de formação das nanopartículas. I: nucleação simples e crescimento uniforme/ II: nucleação, crescimento e agregação de pequenas sub-unidades/ III: evento de múltipla nucleação e crescimento.

Figura 4.4. Esquema de síntese das nanopartículas superparamagnéticas pura

Figura 4.5. Distribuição de tamanho das nanopartículas superparamagnéticas de magnetita, com um diâmetro médio de aproximadamente 49nm.

Figura 4.6. Imagem de microscopia de força atômica (AFM) com uma velocidade de 1Hz e resolução de 256 pontos por linha, no modo topográfico apresentando a formação de múltiplos núcleos de tamanhos mais variados.

Figura 4.7. Distribuição de tamanho das nanopartículas superparamagnéticas de magnetita, com um diâmetro médio de aproximadamente 21nm.

Figura 4.8. Imagem de microscopia de força atômica (AFM) com uma velocidade de 1Hz e resolução de 256 pontos por linha, no modo topográfico apresentando a formação de múltiplos núcleos de tamanhos mais uniformes.

Figura 4.9. Imagem da microscopia de varredura (MEV) das nanopartículas magnéticas sintetizadas com estabilizante apresentando nanopartículas dispersas e de tamanhos próximos.

Figura 4.10. Espectro de infravermelho das nanopartículas magnéticas estabilizadas MagNP pura.

Figura 4.11. Difratoograma das nanopartículas magnéticas estabilizadas MagNP pura.

Figura 4.12. Distribuição de tamanho das nanopartículas superparamagnéticas de magnetita MagNP pura tratado com HCl, com um diâmetro médio de aproximadamente 30nm.

Figura 5.1. Reações envolvidas na formação de nanopartículas de sílica pela hidrólise e condensação de alcóxidos de silício (método de Stöber).

Figura 5.2. Esquema representativo das reações de hidrólise e condensação do TEOS que ocorrem no método de Stöber.

Figura 5.3. Micrografia das esferas obtidas em etanol.(Stöber et al, 1968).

Figura 5.4. Esquema de reação das nanopartículas superparamagnéticas com TEOS MagNP@SiO₂.

Figura 5.5. Taxa de hidrólise relativa dos grupos hidrolisáveis.

Figura 5.6. Foto do esquema de síntese para recobrimento das nanopartículas com TEOS.

Figura 5.7. Nanopartículas superparamagnéticas recobertas com TEOS (MagNP@SiO₂) pelo método (1) em glicerol, e (2) em etanol.

Figura 5.8. Espectro no infravermelho das nanopartículas superparamagnéticas funcionalizadas com TEOS, em meio de etanol.

Figura 5.9. Espectro no infravermelho das nanopartículas superparamagnéticas funcionalizadas com TEOS, em meio de glicerol.

Figura 5.10. Difratoogramas comparativos da MagNP (Fe₃O₄) pura (azul) e da MagNP@SiO₂) obtida em glicerol, (vermelho).

Figura 5.11. Difratoogramas[88] das nanopartículas magnéticas sintetizadas com diferentes volumes de TEOS (a: 1mL de TEOS; 2 mL de TEOS; 3 mL de TEOS; 5 mL de TEOS; 8 mL de TEOS para uma massa igual a 4mL da suspensão coloidal de Fe₃O₄).

Figura 5.12. Imagem da microscopia de varredura (MEV) das nanopartículas magnéticas recobertas com sílica.

Figura 5.13. Gráfico da curva de histerese das nanopartículas recobertas com TEOS (em glicerol) à temperatura ambiente, e detecção de pequena remanência magnética mostrada no quadro expandido.

Figura 5.14. Esquema de reação das NP@TEOS com AEPTS (MagNP@AEPTS).

Figura 5.15. Imagem de microscopia de força atômica (AFM) com uma velocidade de 1Hz e resolução de 256 pontos por linha, no modo de topografia (esquerda) e de contraste de fase (direita).

Figura 5.16. Foto do esquema de titulação ácido base para nanopartículas magnéticas

Figura 5.17. Curva de titulação ácido base da (MagNP@AEPTS) com HC mM.

Figura 5.18. Esquema de reação com anidrido succínico na superfície das nanopartículas superparamagnéticas recobertas com TEOS e AEPTS (MagNP@AEPTS).

Figura 5.19. Espectros no infravermelho (normalizado) obtidos durante o acompanhamento de síntese das nanopartículas superparamagnéticas com TEOS-AEPTS com anidrido succínico.

Figura 5.20. Espectro de infravermelho (normalizado) das nanopartículas superparamagnéticas com TEOS-AEPTS-SUCC (—) sem tratamento ácido e (—) protonado.

Figura 5.21: Reação de formação de amida mediada pelo EDC (A) sem e (B) com assistência do N-hidroxysuccinimida (NHS)

Figura 5.22. Gráfico do espectro de infravermelho (normalizado) das nanopartículas superparamagnéticas com TEOS-AEPTS-DTPA (—) com EDC, (—) com EDC/NHS, (—) com EDC por 20 horas e (—) com EDC/NHS por 20 horas.

Figura 5.23. Esquema das reações de ativação: (1) Interação entre os ácidos e o EDC, formando o O-acilureia, e subsequentemente por vários caminhos (2-5) com formação de ester, anidrido e ureia. A competição cinética entre vários caminhos determina a composição final da superfície. [93]

Figura 5.24. Esquema de reação com anidrido DTPA na superfície das nanopartículas superparamagnéticas recobertas com TEOS e AEPTS (MagNP@AEPTS).

Figura 5.25. Espectro no infravermelho (normalizado) das nanopartículas superparamagnéticas (—)MagNP@AEPTS e (—)MagNP@DTPA.

Figura 6.1. Distribuição das cargas elétricas nas nanopartículas em solução, com as respectivas camadas, e a curva de potencial correspondente, em função da distância.[94]

Figura 6.2. Repulsão eletrostática entre nanopartículas carregadas eletricamente, e repulsão estérica entre nanopartículas recobertas por surfactantes ou polímeros [94]

Figura 6.3. Gráfico da distribuição de tamanho do raio hidrodinâmico das nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(\text{AEPTS})$ e da $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(\text{AEPTS})\text{DTPA}$.

Figura 6.4. Potencial zeta das nanopartículas de (I) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(\text{AEPTS})$ e II) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(\text{AEPTS})\text{DTPA}$ em função do pH.

Figura 6.5. Agentes tamponantes utilizados (A) ácido acético/acetato pKa 4.5 e (B) ácido 2-(N-Morfolino)etanosulfônico/sulfonato, pKa 6.15

Figura 6.6: Curvas de calibração de lantânio em pastilhas de ácido bórico.

Figura 6.7. Curvas de calibração de praseodímio em pastilhas de ácido bórico.

Figura 6.8. Curvas de calibração de neodímio em pastilhas de ácido bórico.

Figura 6.9. Curvas de calibração de samário em pastilhas de ácido bórico.

Figura 6.10. Curvas de calibração de gadolínio em pastilhas de ácido bórico.

Figura 6.11. Curvas de calibração de disprósio em pastilhas de ácido bórico.

Figura 6.12. Espectro de EDX da solução de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 25mmol.L^{-1} e das nanopartículas NP@DTPA depois da captura.

Figura 6.13. Espectro de EDX da solução de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 25mmol.L^{-1} e das nanopartículas NP@DTPA depois da captura.

Figura 6.14. Espectro de EDX das nanopartículas com $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 25mmol.L^{-1} antes e depois do tratamento ácido.

Figura 6.15. Imagem de microscopia de transmissão e o EDS das nanopartículas NP@DTPA-Nd

Figura 6.16. Isoterma de Langmuir para NP@DTPA-La em tampão acetato pH 4.5.

Figura 6.17. Isoterma de adsorção das NP@DTPA em solução de Dy^{3+} à 298 K com 200min de reação.

Figura 6.18. Isoterma de adsorção das NP@DTPA em solução de Dy^{3+} à 298 K com 400min de reação.

Figura 6.19. Isoterma de adsorção das NP@DTPA em solução de Dy^{3+} à 298 K com 500min de reação.

Figura 6.20. Resposta magnetoforética do sistema MagNP @ DTPA-Dy [98]

Figura 6.21. Isoterma de adsorção das NP@DTPA em solução de La^{3+} à 298 K.

Figura 6.22. Isoterma de adsorção das NP@DTPA em solução de Nd^{3+} à 298 K.

Figura 6.23. Isoterma de adsorção das NP@DTPA em solução de Pr^{3+} à 298 K.

Figura 6.24. Isoterma de adsorção das NP@DTPA em solução de Sm^{3+} à 298 K.

Figura 6.25: Isoterma de adsorção linearizada das NP@DTPA em solução de La^{3+} à 298K.

Figura 6.26. Isoterma de adsorção linearizada das NP@DTPA em solução de Nd^{3+} à 298K.

Figura 6.27. Isoterma de adsorção linearizada das NP@DTPA em solução de Sm^{3+} à 298K.

Figura 6.28. Isoterma de adsorção linearizada das NP@DTPA em solução de Pr^{3+} à 298K.

Figura 6.29. Gráfico das constantes de afinidade dos complexos de terras raras na superfície das nanopartículas.

Figura 6.30. Fracionamento de misturas binárias (equimolares) de terras raras, (■) La^{3+} e (■) Ln^{3+} por captura com nanopartículas superparamagnéticas funcionalizadas com DTPA.

Figura 6.31. Fracionamento de misturas binárias (equimolar) de terras raras, (■) La^{3+} e (■) Ln^{3+} por captura com nanopartículas superparamagnéticas funcionalizadas com anidrido succínico.

Figura 6.32. Etapas de enriquecimento de neodímio na presença de lantânio partindo de uma solução equimolar com as NP@DTPA, seguindo do confinamento magnético, lavagem e redispersão em HCl 0.01 M, tamponamento até pH 6, e nova extração.

Figura 6.33. Modelagem dos complexos na superfície das nanopartículas com lantânio (A) e neodímio (B).

Figura 6.34. Etapas de enriquecimento de praseodímio na presença de lantânio partindo de uma solução equimolar com as NP@DTPA.

Figura 6.35: Etapas de enriquecimento de samário na presença de lantânio partindo de uma solução equimolar com as NP@DTPA

Figura 6.36. Etapas de separação e enriquecimento de gadolínio na presença de lantânio e neodímio partindo de uma solução equimolar com NP@DTPA

Figura 6.37. Etapas de enriquecimento partindo de uma solução com os mesmos teores relativos de íons terras raras encontrados na monazita.

Figura 6.38. Captura dos íons Dy^{3+} monitorada magneticamente: (A) solução inicial 0.1 mol L^{-1} de Dy^{3+} , (B) depois de adicionar NP@DTPA e agitação sem campo, (C) acompanhando magnetoforético em balança analítica aplicando campo.

Figura 6.39. Representação pictórica da interação entre MagNP @ DTPA e Dysprósio indicando uma imagem HAADF de acoplamento antiferromagnético de um aglomerado de uma nanopartícula MagNP @ DTPA-Dy [99]

Figura 6.40. (A) Imagem do mapa elementar obtida por análises de EDS do mesmo aglomerado de nanopartículas MagNP @ DTPA-Dy. (B) imagem ampliada da área selecionada da imagem do A. As cores vermelha, azul, amarela e verde correspondem à presença de Dy, Fe, C e Si nas nanopartículas, respectivamente.

(esta página foi intencionalmente deixada em branco)

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Composição percentual das Terras Raras e Tório nos principais minerais[5]

Tabela 2.2. Configuração eletrônica dos átomos de terras raras e dos seus íons trivalentes.

Tabela 2.3. Terras Raras – Tipos de Minérios no Mundo.[36]

Tabela 6.1. Valores do pH de hidrólise dos nitratos das terras raras[96]

Tabela 6.2. Comparação de adsorção física e química [97]

Tabela 6.3. Constantes de Afinidade baseadas na Isoterma de Langmuir

(esta página foi intencionalmente deixada em branco)

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TRs – Terras raras

DTPA – ácido dietilenotriaminopentaacético

NHM ou NHMM- Nanohidrometalurgia Magnética

APTMS - 3-aminopropiltrimetoxissilano

AEAPTS - aminoetilaminopropiltietoxissilano

TEOS - tetraetilortossilicato

AEAEPTS (aminoetilaminoetilaminopropiltietoxissilano

EDC - N-etil-N'-(3-(dimetilamino)propil)carbodiimida

NHS - N-hidroxissuccinimida

EDX - Fluorescência de raio-X por Dispersão de Energia

DLS - Espalhamento de Luz Dinâmico

Dc - diâmetro crítico

T_B - temperatura de bloqueio

MagNP - nanopartículas magnéticas puras

MagNP@SiO₂ – nanopartículas magnéticas recobertas com TEOS

VSM – Magnetômetro de amostra vibrante

NP@AEAPTS – nanopartículas magnéticas recobertas com AEAPTS

MagNP@SUCC – Fe₃O₄@SiO₂(AEAPTS)DTPA funcionalizadas com anidrido succínico

NP@DTPA - nanopartículas Fe₃O₄@SiO₂(AEAPTS) funcionalizadas com DTPA

MES-HYDRATE - ácido 2-(N-Morfolino)etanosulfônico

TEM - Microscopia Eletrônica de Transmissão

ΔG°_{ads} - constante de energia livre

q_{max} - concentração máxima de terras raras por grama de partícula

EDTA – ácido etilenodiaminotetraacético

HOPG - carbono pirolítico altamente organizado

SUMÁRIO

I. Apresentação da Tese e Objetivos.....	35
II. Introdução.....	37
2.1 Terras raras e seus aspectos gerais.....	38
2.2 Impacto mundial das TRs	46
2.3 Nanopartículas de ferro e o regime superparamagnético.....	49
2.4 Conceito nano da hidrometalurgia = Nanohidrometalurgia.....	55
III. Materiais e Métodos.....	61
3.1 Reagentes e solventes.....	62
3.2 Métodos.....	63
3.2.1 Fluorescência de raio-x por Dispersão de Energia (EDXRF).....	63
3.2.2 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) e Potencial Zeta.....	63
3.2.3 Espectroscopia Vibracional.....	64
3.2.4 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	64
3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	64
3.2.6 Microscopia Raman Confocal.....	65
3.2.7 Espectrofotômetro de Fibra Óptica.....	65
3.2.8 Análise Elementar.....	65
3.2.9 Espectrômetro de difração de raio-x de pó (DRX).....	65
3.2.10 Curvas de Magnetização.....	65
IV. Síntese de nanopartículas magnéticas.....	67
4.1. Introdução.....	68
4.2. Procedimentos de Síntese.....	71
4.2.1. Nanopartícula magnética sintetizada com NaOH com adição de estabilizante.....	71
4.2.2. Nanopartícula magnética sintetizada com NH ₄ OH com adição de estabilizante.....	72
4.2.3. Síntese das nanopartículas magnéticas Fe ₃ O ₄ em maior escala (final).....	72
4.3. Caracterização das Nanopartículas Magnéticas.....	73

4.3.1. Nanopartícula Sintetizada com NaOH com adição de estabilizante.....	73
4.3.2. Nanopartícula Sintetizada com NH ₄ OH com adição de estabilizante.....	74
V. Funcionalização e estudo das reações na superfície das nanopartículas magnéticas.....	79
5.1. Recobrimento das nanopartículas com TEOS (NP@SiO ₂).....	80
5.2. Recobrimento das nanopartículas de magnetita com TEOS (MagNP@SiO ₂).....	84
5.3. Recobrimento das nanopartículas pré-silanizadas com AEAPTS (NP@AEAPTS).....	90
5.4. Funcionalização com anidrido succínico (NP@SUCC).....	94
5.5. Funcionalização com DTPA	96
5.5.1. Funcionalização via acoplamento com Anidrido do DTPA (NP@DTPA).....	100
VI. Estudo das nanopartículas magnéticas em solução e interação com íons de terras raras.....	102
6.1. Introdução.....	103
6.2. Comportamento solvodinâmico das nanopartículas funcionalizadas.....	106
6.3. Interação das Nanopartículas Funcionalizadas com Terras Raras.....	109
6.4. Ensaios de Captura de Terras Raras.....	109
6.4.1. Agentes tamponantes.....	109
6.4.2. Curvas de calibração.....	111
6.4.3. Captura de Terras Raras.....	115
6.4.4. Análise das Nanopartículas por Microscopia Eletrônica de Transmissão(TEM).....	117
6.5. Isotermas de Adsorção.....	118
6.6. Separação de terras raras (Monazita).....	131
6.7. Processos de enriquecimento.....	133
6.8. Separação de terras raras (trios, teores de monazita e enriquecimento).....	136

6.9. Estudo magnetoforético de captura dos íons lantanídeos com NP@DTPA.....	138
VII. Considerações Finais e Perspectivas.....	142
VIII. Referências Bibliográficas.....	145
IX. Apêndice.....	152
A.1. Espectros de Fluorescência de raio x por Energia Dispersiva (EDX)	
A.1.1. Solução de Nitrato de Lantânio 100mM.....	154
A.1.2. Solução de Nitrato de Praseodímio 100mM.....	154
A.1.3. Solução de Nitrato de Samário 100mM.....	155
A.1.4. Solução de Nitrato de Disprósio 100mM.....	155
A.1.5. Solução de Nitrato de Neodímio 100mM.....	156
A.2. Artigos Publicados.....	157
X. Súmula Curricular.....	187

(esta página foi intencionalmente deixada em branco)

I. Apresentação da Tese e Objetivos

Esta tese tem como objetivo o desenvolvimento de um novo processo de extração e separação de terras raras, com o emprego de nanopartículas superparamagnéticas de magnetita, protegidas com sílica e funcionalizadas com agentes complexantes.

Para atingir esse objetivo, foram desenvolvidos métodos de síntese e funcionalização das nanopartículas de ferro, visando a captura por afinidade com íons de terras raras. Os trabalhos foram acompanhados por exaustiva caracterização morfológica, espectroscópica e analítica, incluindo a obtenção de parâmetros como tamanho, recobrimento e carga elétrica superficial.

Outra meta a ser alcançada era a obtenção de um material com características de captura mais elevadas, mais resistente a altas temperaturas e envelhecimento, proporcionando maior número de reciclagens para o processo ser mais sustentável e eficiente.

Após a síntese das nanopartículas magnéticas e modificações de superfície, o objetivo foi voltado para a captura das terras raras que fazem parte do minério monazita, além do disprosio proveniente de um trabalho em paralelo. Para isso, o ambiente químico em que essa captura foi feita foi devidamente planejado em função da natureza dos grupos complexantes (pH, tampão, concentração) e as isothermas de adsorção de TRs (terras raras) nas nanopartículas foram construídas para melhor entender a formação de complexos na superfície. A partir daí, a meta foi verificar o comportamento das nanopartículas magnéticas frente a diferentes concentrações das soluções de terras raras, testando a capacidade de captura seletiva em uma mistura de elementos em diferentes proporções. Explorou-se para isso diferentes ligantes na superfície das nanopartículas magnéticas, como o DTPA e o anidrido succínico.

O maior objetivo atingido foi a de poder aplicar os conhecimentos gerados na separação dos elementos presentes na monazita. Esse objetivo foi alcançado, com bons resultados.

(esta página foi intencionalmente deixada em branco)

Capítulo II

Introdução

II. Introdução

2.1. Terras raras e seus aspectos gerais

São denominados terras-raras o conjunto de dezessete elementos químicos da tabela periódica formado pelos quinze lantanídeos mais o escândio e o ítrio, que também são considerados terras-raras por ocorrerem, normalmente, nos mesmos depósitos minerais que os lantanídeos e possuem uma distribuição eletrônica do tipo $[\text{Xe}] 4f^n 5d^x 6s^2$. Existe uma contração sistemática de raio iônico ao longo da série (Figura 2.1), conhecida como contração lantanídica. Isso resulta em pequenas diferenças nas propriedades químicas entre os elementos do mesmo estado de oxidação, refletindo na diminuição do caráter eletropositivo com o aumento do peso atômico, e no aumento da constante de estabilidade dos complexos com a contração radial. Uma das características dos íons de terras raras é a blindagem eletrônica sobre os elétrons 4f exercida pelos elétrons das subcamadas preenchidas $5s^2$ e $5p^6$, [1] praticamente isolando da influência do ambiente químico.

Figura 2.1. Contração radial na série lantanídica em função do número atômico (esquerda), e distribuição radial dos orbitais 4f, como um nível interno, recoberto pelos níveis 5s e 5p mais externos, dando origem a um efeito de blindagem com relação aos elétrons dos ligantes.

A expressão terras raras advém do fato de que esses elementos foram primeiramente descobertos na forma de seus óxidos (anteriormente denominado “Terras”) que geralmente encontram-se dispersos, sem formar jazidas dos elementos que viabilizam a exploração comercial. Um fato marcante são suas propriedades químicas semelhantes, principalmente na série dos lantanídeos, tornando difícil a separação. Mas ao contrário do que o nome possa sugerir, as terras raras são mais abundantes do que outros elementos como, por exemplo, cádmio e mercúrio [2], como apresentado na Figura 2.2. O cério (Ce) é o mais abundante dos elementos de TR e o 25º elemento mais abundante na crosta terrestre. Por sua instabilidade isotópica, o promécio (Pm) é o mais raro dos elementos de TR

Figura 2.2: (b) Abundância relativa dos elementos na crosta terrestre[3] e (a) seus respectivos óxidos de terras raras.

Esses elementos têm uma grande importância econômica, por exemplo, como agentes catalíticos, ou em aplicações na metalurgia, eletrônica, cerâmicas, vidros, medicina, equipamentos eletrônicos de alta tecnologia como celulares e TV LCD, entre outros. São normalmente encontradas no estado divalente, trivalente (mais comum) e tetravalente. Eles são largamente distribuídos, em baixas concentrações, na crosta terrestre (Figura 2.2) e seus minerais e depósitos são encontrados em ambientes geológicos dispersos, com raras ocorrências de jazidas para exploração comercial, fato que deu origem à conotação de minerais

raros, ou terras raras. Aproximadamente 95% dos óxidos de terras raras são obtidos a partir de três minérios: monazita ((Ln, Th)PO₄), bastnaesita (LnFCO₃) e xenotima ((Y, Ln)PO₄). Os dois primeiros são os principais portadores dos elementos de fração leve (La, Ce, Pr, Nd) e a xenotima é a principal fonte de ítrio e de outros elementos que compõem a fração pesada (Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu). Jazidas de outros minerais podem ser também importantes fontes de terras raras, como goyazita (7% de óxido de terras raras).[4] Na atualidade, principalmente esses três minerais são aproveitados para a produção de elementos de terras raras. Na Tabela 2.1 apresenta-se a composição percentual em terras raras e de tório em cada um deles.

Tabela 2.1. Composição percentual das Terras Raras e Tório nos principais minerais[5]

Elemento	Monazita	Bastnaezita	Xenotíma
La	23	32	—
Ce	46	50	—
Pr	5	4	—
Nd	19	13	—
Pm	—	—	—
Sm	3	0,5	1,2
Eu	0,1	0,1	0,01
Gd	1,7	0,15	3,6
Tb	0.16	—	1,0
Dy	0,5	0,12	7,5
Ho	0,009	—	2,0
Er	0,13	—	6,2
Tm	0,01	—	1,27
Yb	0,06	0,015	6
Lu	0,006	—	0,63
Y	2	0,1	60
Sc	—	—	—
Th	9	0,1	0,5

Ainda que abundantes, os minerais portadores de elementos de TR são difíceis de extrair, o que encarece sua produção. Por serem encontrados em baixas concentrações na crosta terrestre, se torna difícil a sua separação. Essas pequenas variações nas constantes de estabilidade dos complexos já foram exploradas pelo Prof. Pawell Kruhmlolz, na antiga empresa Orquima e depois, docente da USP, acoplando a complexação com EDTA e o uso de resinas trocadoras de íons no processo de separação das terras raras.[6] Esse tipo de tecnologia envolve a utilização de grandes colunas e instalações para processamento em regime de batelada. Processos eficientes de separação por meio de complexação e resinas também foram desenvolvidos pelos ex-alunos do laboratório, Drs. Luiz Augusto Morino, Fernando Tadeu P. Lellis e Herenilton P. Oliveira, há cerca de duas décadas, na empresa Solvay (Antiga EletroCloro). Infelizmente, nessa época, o impacto econômico das terras raras era relativamente baixo, e esse investimento foi descontinuado no Brasil.

Para a separação das terras raras, as técnicas mais modernas incluem a troca catiônica, a cristalização fracionada e a extração líquido-líquido. Nas etapas de exploração e transformação são obtidos, sucessivamente, os seguintes produtos contendo elementos de TR: (i) mineral portador; (ii) concentrados químicos; (iii) óxidos em elevados graus de pureza; e (iv) metais e ligas metálicas [7]. Um fluxograma de etapas está ilustrado na Figura 2.3

Figura 2.3. Rotas de processamento de terras raras para três principais portadores minerais. O estágio de "purificação de minerais de terras raras" envolveria, na maioria dos casos, a separação delas, por exemplo, por extração de solvente. A rota "Mountain Pass" refere-se ao processo usado antes do fechamento da mina em 2002. [8]

A partir da extração mineral de terras raras, o processo subsequente assumido produz produtos como o concentrado de cério (60% de óxido de cério), óxido de lantânio, óxido de neodímio, óxido de praseodímio e samário, európio, gadolínio (produto concentrado médio com 94% de óxido de terras raras). Esse processo incluiu torrefação e quebra do concentrado de TRs com ácido sulfúrico a 98% a 500°C num forno rotativo. A extração por solvente (ES) foi utilizado para a separação dos diferentes óxidos de terras raras, onde foram utilizados produtos químicos orgânicos. O produto óxido de terras raras obtido tem uma pureza de

até 99,9%. [9] Apesar de muito utilizada, é uma rota de separação que traz sérios danos ao meio ambiente, como o efeito estufa.

A cromatografia de troca iônica também foi utilizada para separação, porém não é de real importância comercial para a produção em grande escala, mas historicamente foi o método pelo qual a separação rápida de alta pureza dos lantanídeos primeiro tornou-se viável. Como os isótopos de lantanídeos radioativos são considerados importante produtos da fissão de ^{235}U e, portanto, precisam ser separados do urânio, pois os actinídeos após plutônio tendem a se assemelhar aos lantanídeos, o desenvolvimento da técnica seguiu no projeto de Manhattan. Verificou-se que se os íons Ln^{3+} fossem adsorvidos no topo de uma resina de troca catiônica, então tratada com um agente complexante como ácido cítrico tamponado, então os cátions tenderam a ser eluídos na ordem inversa do número atômico.[4]

Na figura 2.4(a) o ligante aniônico se liga mais fortemente ao mais pesado (e menor) cátion, que tem a maior densidade de carga. Uma desvantagem dessa abordagem quando ampliada para alta concentração é que os picos tendem a se sobrepor (Figura 1.2b).

Figura 2.4. a) Cromatografia de troca de cátions de lantanídeos; eluição da escala do traçador com 5% de citrato a pH 3,20 (b) eluição em macroescala com citrato a 0,1% a pH 5,30 [10,30]

A química de coordenação dos elementos lantanídios tem aspectos interessantes por causa da relativamente elevada densidade de carga dos cátions, natureza fortemente eletrostática sua ligação, e da variedade de números de coordenação obtidos em diferentes complexos. A ligação eletrostática domina a natureza de ligação destes complexos, e é pouco evidente de qualquer contribuição da sobreposição dos orbitais f em ligação. A diminuição relativamente pequena do raio iônico chamada contração lantanídica, percorrendo a família de La a Lu, resulta em pequenas diferenças nas propriedades químicas entre os elementos do mesmo estado de oxidação, que consiste na diminuição do caráter eletropositivo, com o aumento da massa atômica. Isso faz surgir, nas extremidades dos elementos do grupo, propriedades cristaloquímicas suficientemente diferentes para que se possa dividir as terras raras em dois grupos: céricas ou leves e ítricas ou pesadas.[1]

Várias propriedades foram encontradas a respeito do comportamento das propriedades ópticas, magnéticas e espectroscópicas. Essa é a razão de esses elementos serem considerados estratégicos.[11] No final do último século os cientistas focaram nas aplicações dos elementos terras raras e de forma ampla como em catalisadores automotivos, no craqueamento do petróleo, materiais magnéticos, materiais luminescentes em amplificadores para comunicação óptica, tubos de raios catódicos, lasers, OLEDs, marcadores luminescentes para bioensaios, entre outros.[12-19] Há também indústrias consumidoras de terras raras em desenvolvimento constante de novos materiais e de novas tecnologias, como é o caso dos supercondutores (ítrio), da refrigeração magnética (gadolínio) e da termoeletricidade (cério ou térbio).[1]

Como origem do ordenamento magnético nos sistemas das terras raras, podemos citar o fato de que mesmo sem participar diretamente das ligações químicas, os elétrons do orbital $4f$ influenciam sensivelmente no magnetismo e na óptica do material.

Devido a essa camada $4f$ parcialmente preenchida (Tabela 2.2), os átomos de terras raras exibem comportamento paramagnético em altas temperaturas, podendo manifestar alguma ordem magnética a mais baixas temperaturas. Isso os torna elementos interessantes para obtenção de novos compostos com propriedades magnéticas relevantes.

Tabela 2.2: Configuração eletrônica dos átomos de terras raras e dos seus íons trivalentes.

elemento	config. M^{3+}	Z	μ (MB)	log K_{DTPA}
Lantânio, La	$4f^0$	57	0	19,48
Cério, Ce	$4f^1$	58	2,51	20,50
Praseodímio, Pr	$4f^2$	59	2,56	21,07
Neodímio, Nd	$4f^3$	60	3,4	21,7
Promécio, Pm	$4f^4$	61	-	-
Samário, Sm	$4f^5$	62	1,74	22,34
Európio, Eu	$4f^6$	63	8,48	22,39
Gadolínio, Gd	$4f^7$	64	7,98	22,46
Térbio, Tb	$4f^8$	65	9,77	22,71
Disprósio, Dy	$4f^9$	66	10,83	22,82
Holmio, Ho	$4f^{10}$	67	11,2	22,78
Erbio, Er	$4f^{11}$	68	9,9	22,74
Túlio, Tm	$4f^{12}$	69	7,61	22,72
Yterbio, Yb	$4f^{13}$	70		22,62
Lutécio, Lu	$4f^{14}$	71	0	22,44

Nos sólidos magnéticos, devemos questionar qual a interação (ou interações) responsável pela ordem magnética. Como primeira aproximação considera-se a interação dipolar magnética, a qual pode ser estimada entre dois momentos magnéticos (μ) de aproximadamente $1 \mu_B$ (um magnéton de Bohr) cada, separados por uma distância r aproximada de $1 \text{ \AA}$ (um angstrom). Como as temperaturas de ordenamento em alguns materiais são muito maiores (em alguns materiais ao redor de 1000 K), vemos que a interação dipolar não dá conta do ordenamento em muitos materiais magnéticos.[20]

De fato, o mecanismo responsável pelo aparecimento do ordenamento magnético é a chamada interação de troca. A troca pode ser realizada por elétrons num mesmo átomo (troca intra-atômica), por spins localizados em

diferentes átomos (troca interatômica) ou num misto de ambas em metais, como o ferro (troca itinerante). Durante o processo de reorientação de spin há uma competição entre o campo cristalino, que tende a manter a magnetização na direção de fácil magnetização, e a temperatura, que tende a diminuir a magnetização favorecendo o alinhamento desta na direção do campo magnético quando este aponta em uma direção cristalográfica arbitrária.[21]

2.2. Impacto mundial das TRs

A importância dos compostos de terras raras vem tendo grande desempenho em diversas áreas do conhecimento. Nos últimos anos, as pesquisas envolvendo esses íons estão voltadas para as seguintes áreas: novos luminóforos para iluminação [22] dispositivos eletroluminescentes com alta eficiência [23], agente de contraste para ressonância magnética nuclear de imagem [24], sonda luminescente para biomoléculas [25], marcadores para proteína e aminoácidos [26], sensores emissores de luz para fluoroimunoensaios [27].

As jazidas na China contém as maiores reservas de terras raras no mundo e, atualmente, é fonte de 97% da produção mundial [6]. Recentemente, novas jazidas de terras raras tem sido descobertas no Brasil, e isso tem renovado o interesse na mineração de terras raras. Vários minerais contendo esses elementos são na verdade bastante abundantes no solo brasileiro (Figura 2.5), como a monazita.

Figura 2.5. Jazida de monazita pertencente à Vale em Tapira, cidade da região de Araxá

Adiciona-se também esta procura crescente para o fato de que a China impôs recentemente limites à exportação de terras raras na tentativa de garantir o abastecimento para os fabricantes nacionais. Entre janeiro e maio de 2011, estes materiais muito procurados tiveram um aumento de três a cinco vezes nos preços. Este forte aumento e declarações chinesas de que os limites de exportação estavam aqui para ficar inspirou políticos brasileiros e líderes de mineração para transformar em um olhar crítico a mineração nacional de terras raras.[28] Outro motivo que aumenta o interesse é o uso como superímãs.

Infelizmente as terras raras são um exemplo adicional de recursos brasileiros subaproveitados graças à falta de políticas estratégicas de gestão. O Brasil figura na maioria dos livros e revisões sobre a história, a ocorrência e prospecção desses elementos [29-33], mas é ponto pacífico entre os diversos setores da academia e da indústria que o papel efetivo ocupado pelo país na atualidade está bastante aquém do potencial brasileiro (figura 2.6). Contudo, a situação não é peculiar ao Brasil. As TR revelaram ao mundo, recentemente, um fenômeno de perda de competências em áreas como química, geologia e

engenharias de minas e produção, por mais que os indicadores gerais em tais setores sejam normalmente crescentes [34].

Figura 2.6. Distribuição dos minérios de terras raras em solo brasileiro [35]

Apesar de a China dominar esse mercado, devido principalmente a razões econômicas e a dificuldade de separação, o fornecimento desses materiais importantes está se tornando cada vez mais difícil. O processo de extração de metais a partir de minérios envolve uma série de operações mecânicas e químicas, ilustradas na Figura 2.3, conhecidas como metalurgia extrativa

No setor ambiental, a metalurgia se tornou uma grande oportunidade para a aplicação da nanotecnologia. No setor de mineração, um novo destaque tem sido dado às terras raras. Apesar da amplitude do assunto e do seu impacto mundial (Tabela 2.3), a dificuldade de separação desses elementos para que ele seja aplicado ainda é bem alta, principalmente considerando os critérios de sustentabilidade.

Tabela 2.3. Terras Raras – Tipos de Minérios no Mundo.[36]

TR ₂ O ₃	Bastnaesita			Loparita	Monazita		Minério Ion Adsorvido		Xenotima	
	Brasil	Baotou (China)	Mountain Pass (USA)	Russia	Brasil	Austrália	Longman China	Xunwu China	Brasil	Malasia
La ₂ O ₃	30,0	27,22	32,25	25,00	22,4	23,90	2,18	29,84	3,7	1,26
CeO ₂	53,0	48,73	49,17	50,50	47,6	46,03	1,09	7,18	7,1	3,17
Pr ₆ O ₁₁	3,7	5,13	4,35	5,00	4,9	5,05	1,08	7,14	0,8	0,50
Nd ₂ O ₃	10,4	16,63	12,02	15,00	18,7	17,38	3,47	30,18	3,8	1,61
Sm ₂ O ₃	0,6	1,24	0,79	0,70	2,2	2,53	2,34	6,32	2,2	1,16
Eu ₂ O ₃	0,1	0,21	0,12	0,09	0,049	0,05	<0,1	0,51	0,3	0,01
Gd ₂ O ₃	1,2	0,40	0,17	0,60	1,66	1,49	5,69	4,21	5,0	3,52
Tb ₄ O ₇	-	0,03	0,02	-	0,15	0,04	1,13	0,46	1,0	0,92
Dy ₂ O ₃	-	0,09	0,03	0,60	0,45	0,69	7,48	1,77	11,0	8,44
Ho ₂ O ₃	-	0,02	<0,01	0,70	0,047	0,05	1,60	0,27	1,6	2,01
Er ₂ O ₃	-	0,03	<0,01	0,80	0,06	0,21	4,26	0,80	8,0	6,52
Tm ₂ O ₃	-	<0,01	<0,01	0,10	0,0034	0,02	0,60	0,13	0,5	1,14
Yb ₂ O ₃	-	<0,01	<0,01	0,20	-	0,12	3,34	0,62	7,1	6,87
Lu ₂ O ₃	-	<0,01	<0,01	0,15	-	0,04	0,47	0,13	0,3	1,00
Y ₂ O ₃	-	0,27	0,09	1,30	1,37	2,41	64,10	10,07	47,7	61,87
Total	99,0	100,00	99,01	100,74	99,59	100,01	98,83	99,63	100,1	100,00

- não detectado

2.3. Nanopartículas de ferro e o regime superparamagnético

Os sistemas magnéticos nanoestruturados apresentam propriedades únicas que não são apresentadas em materiais com outras dimensões. Nesse sentido, tem sido lembrado que a nanociência é o campo da ciência que se ocupa em sintetizar, conhecer, modificar e dominar as propriedades físicas e químicas de uma porção da matéria que apresente pelo menos uma de suas dimensões físicas menor que, ou da ordem de, alguns nanômetros [37].

Os nanomateriais de óxido de ferro têm atraído grande atenção de muitos campos de pesquisa. Eles são considerados como uma fonte altamente aplicável e versátil em baterias de íon de lítio [38], supercapacitores [39], catálise [40], liberação de tecido específico de agentes terapêuticos [41], rotulagem e classificação de células [42], também como a separação de produtos bioquímicos

[43,44]. Tratando-se de propriedade superparamagnética e baixa toxicidade, as nanopartículas de óxido (Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) são especialmente interessantes e, para adquirir essas características, são geralmente menores que 20 nm, onde exibem propriedades superparamagnéticas, isto é, uma alta saturação magnética momento e coercividade quase zero à temperatura ambiente.

O campo magnético externo pode induzir prontamente nanopartículas de óxido de ferro para ressonância magnética, se movendo ao longo da atração do campo. Este comportamento realmente depende da qualidade das nanopartículas de óxido de ferro, como cristalização, tamanho e forma. Isto indica a importância das abordagens de síntese, ou seja, que podem produzir o material bem cristalizado e de tamanho controlado. Por outro lado, após a síntese, essas nanopartículas precisam de superfície modificada para torná-las mais compatíveis em biosistemas para conjugação molecular e funcionalização ou mesmo para proteger o tipo de óxido formado. Portanto, a modificação da superfície e uma pós-síntese são críticos para determinação da estabilidade.

As nanopartículas magnéticas funcionalizadas ou quimicamente modificadas são constituídas basicamente de um núcleo magnético, envolvido por uma camada polimérica com sítios ativos (grupos funcionais) e seletivos para íons ou moléculas, que por meio das modificações químicas em sua superfície permitem diferentes tipos de reações específicas que possibilitam uma ampla variedade de aplicações. Estas partículas podem ser consideradas como materiais híbridos, orgânico-inorgânico, de grande interesse em aplicações comerciais devido à particularidade das propriedades obtidas, que não são encontradas nos materiais convencionais. Os materiais híbridos tendem a ser uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais específicos, comuns a ampla faixa de aplicações.

Esses recentes avanços na nanotecnologia têm levado a um crescente aperfeiçoamento na síntese e funcionalização das nanopartículas em geral, visando as mais diferentes aplicações no setor químico ou biológico, incluindo a medicina e a biotecnologia. Além disso, apresentam alta área superficial, para interação com as espécies presentes em um meio, favorecendo, por exemplo, os processos de catálise. As nanopartículas também apresentam propriedades

intrínsecas a serem exploradas, como ressonância plasmônica, fotoseparação de cargas, e superparamagnetismo, que podem ser utilizadas para as mais variadas aplicações.

Para todos os materiais, o magnetismo pode ser dividido em cinco grupos: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo, e ferrimagnetismo. O diamagnetismo é uma propriedade base de todas as substâncias e é uma tendência a se opor um campo magnético aplicado. O material diamagnético não tem elétrons desemparelhados, e os elétrons emparelhados têm rotação em direções opostas, então o momento magnético será modificado. Substâncias paramagnéticas têm elétrons desemparelhados cujos spins têm direções aleatórias ao momento magnético. Ao aplicar um campo magnético, os spins se alinham com a direção do campo e variam com a temperatura, cujo seu comportamento é descrito pela lei Curie-Weiss. [45] Substâncias ferromagnéticas também têm elétrons desemparelhados, e eles também podem fazer com que seus momentos magnéticos se alinhem ao campo magnético aplicado. A diferença entre substâncias paramagnéticas e ferromagnéticas consiste no momento magnético. A substância ferromagnética permanecerá no estado de energia reduzida e paralelo uns aos outros, e este estado pode permanecer, mesmo com a remoção do campo magnético aplicado. Um antiferromagneto tem um momento total nulo devido aos momentos magnéticos intrínsecos de elétrons vizinhos de valência estarem em direções opostas. Um material ferrimagnético tem duas características básicas: 1) ele pode manter o momento magnético em que o campo magnético está ausente; e 2) spins eletrônicos estão nas direções opostas. A classificação detalhada do magnetismo pode ser encontrada na literatura. [46]

Os materiais Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ são ferrimagnéticos. Eles eram classificados como materiais ferromagnéticos há muito tempo, antes da descoberta de Neel sobre ferrimagnetismo e antiferromagnetismo em 1948. [47] A pesquisa em materiais magnéticos nanométricos descobriu que o magnetismo de materiais é altamente dependente de tamanho [48,49]. A regra geral é que, como o tamanho de substâncias ferromagnéticas é suficientemente pequena, elas serão como único spin magnético, que tem uma resposta maior ao campo magnético aplicado.

Abaixo desse tamanho, as substâncias exibem a propriedade superparamagnética, onde Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ menores que 20 nm são freqüentemente considerados na faixa de um único domínio e exibem uma propriedade superparamagnética (Figura 2.7). Na região de monodomínio, a coercividade diminui com a diminuição do tamanho de partícula quando o tamanho é maior que D_c (o diâmetro crítico). A coercividade se tornará zero quando o tamanho da partícula é menor que D_c , o que pode ser atribuído à randomização causada pela energia térmica.

Figura 2.7. Orientação dos spins na presença do campo magnético, ou na ausência.

A energia anisotrópica por partícula, que é responsável por manter os momentos magnéticos em uma certa direção (eixo fácil de magnetização), pode ser expressa por

$$E(\theta) = KV \sin^2 \theta \quad \text{Eq. 1}$$

onde V é o volume da partícula, K é a constante anisotrópica (dependente do material e da temperatura) e θ é o ângulo entre a direção de magnetização externa e o eixo de fácil magnetização. Com a diminuição do tamanho da partícula, a energia térmica $k_B T$ (k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura) excede esta barreira energética e a magnetização é facilmente invertida. Portanto, uma partícula superparamagnética é um sistema monodomínio que tem sua magnetização invertida espontaneamente, ou seja, quando $k_B T > KV$ e o sistema se torna superparamagnético [49a]

A coercitividade e a remanência de um material superparamagnético são nulas. A coercitividade de um material é a intensidade do campo magnético necessária para reduzir a magnetização desse material a zero, a partir da sua magnetização de saturação. A remanência é a magnetização de um material após a remoção de um campo aplicado a ele. Existe uma coercividade máxima que existe na transição de vários domínios para um domínio único. Na região de multidomínio, o movimento da parede do domínio determina a propriedade magnética, e a coercividade diminui quando o tamanho total aumenta. Quando as nanopartículas são extremamente pequenas, o momento magnético de nanopartículas é muito pequeno, e a magnetização tem uma relação linear com o campo magnético. [50] Um alto campo magnético irá saturar a magnetização. Por causa da flutuação do momento magnético causado pela energia térmica, nanopartículas superparamagnéticas não apresentam a remanência e coercividade. [50–53]

O superparamagnetismo é uma propriedade especial apresentada pelas nanopartículas constituídas por sítios paramagnéticos, como a magnetita, Fe_3O_4 . Esse óxido em particular é formado por um espinélio misto, apresentando íons de Fe(II) em ambiente tetraédrico, e íons de Fe(III) divididos em ambientes octaédricos e tetraédricos. Na presença de um campo magnético, os spins eletrônicos das nanopartículas se alinham instantaneamente, levando a um aumento exorbitante de magnetização de várias ordens de grandeza em relação aos íons paramagnéticos. Já nos sistemas macroscópicos, o alinhamento dos domínios magnéticos é menos efetivo, diminuindo acentuadamente o grau de magnetização observado. Além disso, pode surgir o efeito de memória, ou histerese, que dificulta a reversão da magnetização dos sítios envolvidos. Esse efeito está ausente no caso das nanopartículas superparamagnéticas, e é uma das vantagens apresentadas, facilitando os processos de reciclagem ao longo dos processos (Figura 2.8).

Figura 2.8. Curvas de magnetização no sentido de ida e volta, mostrando a existência de histerese

Partículas ferromagnéticas suficientemente pequenas terão um domínio único, uma vez que o custo energético da formação de paredes de domínio supera qualquer economia de energia desmagnetizante. Neste domínio único das partículas, a magnetização é muitas vezes considerada paralela ou antiparalela para uma determinada direção, chamada de eixo fácil (Figura 2.9). Isto pode ser devido a diferentes contribuições de anisotropia, por exemplo, magnetocristalino, forma, tensão e anisotropias superficiais [54].

Figura 2.9. Imagem esquemática da energia livre de um único domínio partícula com anisotropia uniaxial em função da magnetização direção. E_B é a barreira de energia que

dificulta a rotação livre da magnetização e θ é o ângulo entre a magnetização M e o eixo fácil [54a].

Cada material tem um volume crítico característico para se tornar superparamagnético:

$$V_c = \frac{25 k_B T}{K} \quad \text{Eq. 2}$$

A separação magnética é uma técnica altamente eficiente, sendo uma ferramenta de separação rápida. Nos últimos anos, o nosso Laboratório tem se empenhado no aperfeiçoamento de nanopartículas, especialmente as superparamagnéticas, para aplicações em biocatálise enzimática [55-56], determinações analíticas de metais pesados [57-58], nanossensoriamento, petróleo, e nanohidrometalurgia [59].

2.4. Conceito nano da hidrometalurgia = Nanohidrometalurgia

Em termos tecnológicos, a exploração dos minérios envolve várias etapas de processamento e beneficiamento, de natureza física ou química, até chegar à obtenção dos elementos metálicos em estado puro, com alto valor agregado. Esse tem sido o objetivo dos países importadores, como a China e os Estados Unidos, tanto para o consumo interno, como para a exportação, inclusive até para os próprios fornecedores da matéria prima

O processo de extração de metais a partir de minérios envolve uma série de operações mecânicas e químicas conhecidas como metalurgia extrativa.[60-65] Em termos mais amplos, ele contempla a pirometalurgia, a hidrometalurgia e a eletrometalurgia. A pirometalurgia é voltada para o processamento de minérios de alto teor, por meio da redução com carvão ou pela ação de elementos eletropositivos, como o alumínio (Processo de aluminotermia). Esse procedimento, que ainda é dominante, está se tornando menos atrativo do ponto de vista da química verde em todo o mundo, pelas consequências ambientais

nefastas geradas, tanto em termos da deterioração do meio ambiente, como pelo impacto que exerce nas mudanças climáticas e aquecimento global.

A hidrometalurgia[62,66] é um campo bastante amplo e de importância crescente. Ela parte da lixiviação dos minérios por meio de tratamento ácido ou, alternativamente, com bactérias geradoras de ácidos, seguido do tratamento químico com agentes complexantes de metais[63]. Depois é feita a purificação por meio da extração com solventes, geralmente em múltiplas etapas e finalmente, a liberação dos íons metálicos mediante tratamento ácido para posterior processamento até a obtenção do metal em estado puro, desempenhando um papel importante na produção de alumínio, cobalto, cobre, ouro, molibdênio, níquel, platina, selênio, prata, telúrio, tungstênio, urânio, de zircônio e outros metais.[64] Em comparação com a pirometalurgia, a hidrometalurgia é considerada uma tecnologia “verde”, por diminuir a produção de gases de efeito estufa, e empregar condições de trabalho mais próximas da ambiente. Mesmo assim, ela lida com grandes quantidades de solvente, agentes químicos e emprega várias etapas de processamento. Sua principal vantagem é viabilizar o aproveitamento de minérios de baixo teor, adquirindo assim um caráter universal, que poderá diminuir a dependência com os países exportadores de commodities.

A hidrometalurgia pode ser acoplada ao processo de eletrometalurgia, onde a deposição do elemento metálico se faz em reatores eletroquímicos especialmente projetados para a redução do metal, como é o caso do cobre. Esse processo, conhecido pela rubrica *SX-EW*, ou *solvent extraction (SX) and electrowinning (EW)*, já responde por mais de 25% da produção mundial de cobre, com impacto crescente na economia, movimentando dezenas de bilhões de dólares anualmente.[60,62]

Ainda assim, o principal contribuinte para a emissão de gases do efeito estufa no processamento de TRs é o ácido clorídrico (38%), seguido pelo uso de vapor (32%) e eletricidade (12%). No geral, 51% desses gases são devidos ao uso de várias formas de energia (isto é, diesel, vapor, óleo combustível e eletricidade). Os restantes elementos secundários são de outros produtos químicos e transporte. Para reduzir esse impacto no processamento, o foco deve estar em como reduzir o consumo de ácido e energia durante o processamento.[67] Os gases do efeito estufa originados do processo de

separação de elementos TRs dos respectivos materiais e a contribuição energética é mostrada na Figura 2.10

Figura 2.10. Produtos provenientes gás de efeito estufa de selecionados de terras raras (nota: disposição inclui incineração por solvente perigoso) [67]

Por outro lado, a tendência de esgotamento de minérios de alto teor já vem sendo apontada como um fator limitante, que está se tornando cada vez mais crítico sob o ponto de vista econômico [64]. Uma das alternativas exploradas recentemente foi a extração de terras raras a partir de materiais já no fim de sua vida útil, como lâmpadas e baterias. [28,69]

Visando a mineração de terras raras, a tecnologia para essa separação é relativamente sofisticada, e envolve um processo semelhante à hidrometalurgia, onde as terras raras são convertidas em soluções concentradas com teores variáveis de cada elemento, após o devido processamento químico. Esses concentrados são tratados com agentes complexantes, e sua separação química pode ser feita através do emprego de resinas de troca-iônica, ou de extração com solventes. A base dos processos de separação está nas diferenças das constantes de estabilidade dos complexos, modulada em parte, pelas variações

periódicas nos raios iônicos, no sentido da contração radial com o aumento do número atômico ao longo da série.

Recentemente, as pesquisas realizadas em nosso Laboratório levaram ao desenvolvimento de um novo processo hidrometalúrgico [70] patenteado com o nome de Nanohidrometalurgia Magnética, (NHM)[71]. Uma nova tecnologia emergente será discutida. Ela incorpora os recentes avanços na nanotecnologia, explorando o uso de nanopartículas superparamagnéticas funcionalizadas para a captura e transporte, concentrando e promovendo a deposição eletroquímica de metais em condições sustentáveis. Este processo tem sido chamado de nanohidrometalurgia magnética [72] que consiste na ligação de íons metálicos na superfície modificada da nanopartícula magnética, formada segundo a equação química abaixo, seguindo os princípios básicos da química de coordenação, realizando reações seletivas de superfície. A técnica está sendo aplicada às Terras Raras, explorando as variações nas constantes de estabilidade dos complexos ao longo da série lantanídica, e as diferenças no comportamento magnético dos mesmos.

Eq. 3

Essas nanopartículas superparamagnéticas de magnetita foram especialmente desenvolvidas, utilizando o método de coprecipitação, sendo silanizadas sucessivamente com tetraetoxissilano e aminoetilaminopropiltrietoxissilano, e finalmente funcionalizadas com um ácido carboxílico, formando na superfície moléculas do tipo EDTA[73] (Figura 2.11a), no caso abaixo com a molécula de DTPA (figura 2.11b)

Figura 2.11a: Interação da nanopartícula superparamagnética MagNP/APTS/DTPA com íons lantanídios, Ln^{3+} , (omitindo as moléculas de água coordenadas).

Figura 2.11b: Estrutura da molécula de anidrido de DTPA utilizada para funcionalização das nanopartículas já protegidas com silanos.

O estudo de novas rotas de síntese que resultem num maior rendimento, maior economia de energia e menor uso de solventes prejudiciais ao meio ambiente, mostra-se de extrema importância, já que atualmente estes compostos modificados estão se tornando um dos focos da ciência nanotecnológica.[74] Nessa categoria, adsorventes magnéticos têm importantes aplicações industriais, pois propriedades de adsorção são combinadas com propriedades magnéticas para a produção de novos adsorventes para a remoção de poluentes da água[75] e de outros materiais. A principal vantagem dos adsorventes magnéticos é a sua capacidade de concentrar poluentes e fazer sua remoção, com possibilidade de reciclagem, dependendo da natureza química das espécies envolvidas.

Nesse caso, é possível usar nanopartículas superparamagnéticas como carreadora com um ligante específico na sua superfície onde ocorrerá a complexação com os íons lantanídicos. Seguindo esse raciocínio, o processamento das terras raras será realizado através da técnica de nanohidrometalurgia.

Vários minerais contendo esses elementos são na verdade bastante abundantes na natureza. Entretanto, devido principalmente a razões econômicas e da dificuldade de separação, o fornecimento desses materiais importantes está se tornando cada vez mais difícil de se obter.

A complexação controlada, em função do pH, já tem sido utilizada no processo de separação das terras raras, e pode ser aplicada de forma semelhante no processamento das mesmas, após a sua concentração na superfície das nanopartículas. Partindo das nanopartículas confinadas sob ação do campo magnético, espera-se que com a acidificação progressiva do meio, os

elementos mais leves sejam liberados com maior facilidade, em virtude de suas menores constantes de estabilidade, deixando os elementos mais pesados na superfície das nanopartículas.

Nessa linha de procedimento é possível especular uma variável interessante, que é a variação do campo magnético e aplicação de um regime de fluxo, com pH controlado. Os íons lantanídios tem diferentes graus de magnetização em campo magnético. Assim, mesmo em um bloco de elementos com constantes de estabilidade semelhantes, é possível que a força de atração e a mobilidade das nanopartículas varie com a intensidade de magnetização das mesmas, produzindo um perfil de distribuição com a aplicação de um gradiente de campo magnético. Essa idéia já foi testada com sucesso no laboratório, empregando um arranjo de pesagem externa em balança analítica, acoplado ao método de Gouy, na presença de um campo magnético [98]. Nas condições de trabalho, mostrou apenas uma pequena atração pelo imã, em virtude do paramagnetismo dos íons. Na presença das nanopartículas complexantes, o confinamento dos íons lantanídios na superfície levou a uma diminuição expressiva da magnetização induzida pelo campo, em relação à resposta obtida sem incorporação dos íons.

As sínteses das nanopartículas magnéticas em geral são bem descritas na literatura. Entretanto, as reações de modificação na superfície são consideradas mais complexas. As rotas sintéticas utilizadas no trabalho são diversificadas, com o intuito de avaliar o comportamento das diferentes superfícies da nanopartícula magnética com as terras raras. Seguindo essas definições, é possível usar nanopartículas superparamagnéticas como carreadora com um ligante específico na sua superfície onde ocorrerá a complexação com terras raras e, conseqüentemente, haverá um diferença na magnetização total.

Capítulo III

Materiais e Métodos

III. Materiais e Métodos

3.1. Reagentes e solventes

- Cloreto de ferro(III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) - Synth.
- Sulfato de ferro(II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) - Synth.
- Hidróxido de amônio (NH_4OH) - Synth.
- Nitratos de terras raras ($(\text{TR}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O})$) - Aldrich
- Óxidos de terras raras – Aldrich ou Solvay.
- APTMS (3-aminopropiltrimetoxisilano) - Sigma
- AEAPTS (aminoetilaminopropiltriethoxisilano) - Sigma
- TEOS (tetraetilortossilicato) - Sigma
- AEAEPST (aminoetilaminoetilaminopropiltriethoxisilano) – Sigma
- Ácido clorídrico (HCl) - Synth
- Ácido acético (CH_3COOH) - Synth.
- Ácido bórico (H_3BO_3) - Synth
- DTPA (dietilenotriaminopentaacético) ($\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_{10}$) – Aldrich
- Anidrido de DTPA ($\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_8$) - Aldrich
- Anidrido succínico ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$) - Merck
- Ácido bromoacético ($\text{C}_2\text{H}_3\text{BrO}_2$) - Aldrich
- Ácido cloroacético ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}$) - Aldrich
- Brometo de potássio (KBr) – Aldrich
- Etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) - Synth
- Glicerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) - Synth
- Dimetilformamida ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$)(DMF) – Synth
- Hidróxido de tetrametilamônio ($\text{C}_4\text{H}_{13}\text{NO}$) - Sigma.

- N-etil-N'-(3-(dimetilamino)propil)carbodiimida (EDC) ($C_8H_{17}N_3.HCl$) - Aldrich
- N-hidroxisuccinimida (NHS) ($C_4H_5NO_3$)- Aldrich

3.2. Métodos

3.2.1. Fluorescência de raio-x por Dispersão de Energia (EDXRF)

Os espectros de fluorescência de raio-x por energia dispersiva foram obtidos em um modelo EDX-720 (Projeto FAPESP 08584-6/2009) da Shimadzu (Japão), que emprega tubo de ródio (Rh), voltagem 15-50kV, corrente variável de 1-1000 μ A e detector semicondutor de Si(Li) refrigerado à temperatura do nitrogênio líquido. As amostras são inseridas em porta amostras de polietileno e ficam posicionadas sobre um filme fino de poliestireno especial (Mylar[®]), podendo ser acomodadas em um carrossel contendo 16 posições com funcionamento automático programável.

As amostras foram analisadas com o material puro no estado sólido, preenchendo o fundo do porta amostras. Para análises quantitativas, obteve-se curvas analíticas de calibração na forma de pastilhas com massa total de 200mg contendo ácido bórico e 10mg nanopartículas magnéticas de interesse (na ausência e presença de terras raras), em concentrações de 0,5-25% (m/m).

3.2.2. Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) e Potencial Zeta

As determinações do tamanho das nanopartículas por espalhamento de luz dinâmico e análise de potencial zeta foram realizadas empregando equipamento ZetaSizer Nanorange (Projeto SISNANO CNPq 402281/2013-6) da empresa Malvern (Reino Unido). Para análise de tamanho, utilizou-se cubetas de plástico com volume total de 4mL e caminho óptico de 1cm, fazendo-se metodologia padrão do equipamento em meio aquoso à 25°C. Para determinação do potencial zeta dos materiais, operou-se com o detector de 13° em uma cubeta de plástico com volume total de 1mL.

3.2.3. Espectroscopia Vibracional

Os espectros de transmitância na região do infravermelho foram registrados num espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier, da marca Bruker (Alemanha) modelo Alpha-Eco, de resolução 2cm^{-1} , faixa de análise $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$ e com acumulação de 32 espectros, empregando-se pastilhas de KBr a 0,1% em massa do material, homogeneizadas com auxílio de um almofariz e pistilo de ágata e prensadas sob 8ton.cm^{-2} por 20 minutos sob vácuo em pastilhador, obtendo-se discos de 13mm de diâmetro.

3.2.4. Microscopia de Força Atômica (AFM)

A análise de microscopia de força atômica foi realizada utilizando um microscópio de força atômica da Bruker (Estados Unidos), modelo Icon. Depositou-se $1\mu\text{L}$ da amostra no HOPG (carbono pirolítico altamente organizado) previamente clivado com fita transparente à temperatura ambiente e aguardou-se secar. Em seguida, o substrato contendo a amostra foi colocado no microscópio, em contato intermitente com o cantilever de silício retangular com constantes de mola 40N.m^{-1} e frequência de operação de 330KHz , para captura de imagens. As imagens topográficas em 3D, da fase e de amplitude, e as medidas de diâmetro das nanopartículas magnéticas foram obtidas e editadas a partir do software NanoScope Analysis, próprio do AFM. Estas medidas foram realizadas pelo Dr. Marcelo Nakamura, do Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia (LQSN) do profº Henrique E. Toma, do IQ/USP.

3.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias foram obtidas através da microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo da marca JEOL (Japão), modelo 7200 a 7kV e distância de trabalho de 3 ou 8mm, com detectores de elétrons secundários e retroespalhados. Para colocar a amostra, utilizou-se um porta amostra (*stub*) de ouro, coberto com fita de carbono dupla face e suporte de vidro condutor (FTO) ou HOPG (carbono pirolítico altamente organizado). Adicionou-se 1mL das nanopartículas magnéticas de interesse em água (1mg em 10mL sonificados durante 15 minutos) e aguardou-se evaporar (*dropcasting*).

3.2.6. Microscopia Raman Confocal

As imagens de Raman foram obtidas com microscópio Raman Confocal modelo Alpha 300R da Witec (Alemanha) equipado com lasers de 488, 532 e 633nm e uma mesa de varredura piezoelétrica. As lentes objetivas (Nikon) empregadas são de 10x (NA 0,25), 20x (NA 0,40) e 100x (NA 0,80). A potência do laser utilizado é a menor possível para evitar a degradação da amostra. O tamanho de abertura (*pinhole*) de 20mm, utilizado em conjunto com a CCD convencional e EMCCD. As análises foram realizadas pelo Dr. Daniel Grassesch.

3.2.7. Espectrofotômetro de Fibra Óptica

O espectrofotômetro de fibra óptica modelo FieldSpec - NIR foi utilizado para a obtenção dos espectros eletrônicos na região de 350 a 1600nm. As medidas foram efetuadas com o sólido aderido no papel de filtro após sua secagem.

3.2.8. Análise Elementar

As análises de porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CNH) foram obtidos na Central Analítica do IQ-USP. Para a mesma, utilizou-se 10mg das amostras sem a necessidade de preparo prévio e realizadas em duplicata, a partir da combustão de amostras sólidas dos compostos em atmosfera de oxigênio, em um instrumento Perkin Elmer modelo 2400.

3.2.9. Espectrômetro de difração de raio-x de pó (DRX)

As análises de difração de raio-x foram executadas em um difratômetro Bruker (Alemanha) modelo D2 Phaser em varredura contínua, com energia de 30kV/14mA, na faixa de 2θ de 8 a 80°, tempo de integração de 0,5s e passo 0,05°, utilizando-se radiação gerada por fonte de cobre (1,5408Å).

3.2.10. Curvas de Magnetização

As curvas de magnetização por campo aplicado foram obtidas no LMM (Laboratório de Materiais Magnéticos) do Instituto de Física da USP, no

departamento de Física dos Materiais, em um magnetômetro de amostra vibrante, modelo 4500, fabricado pela *EF&G Princeton Applied Research*, que consegue medir momentos magnéticos na faixa de 10^{-3} a 10^3 emu. O eletroímã utilizado, modelo *HR8*, foi fabricado pela *Walker Scientific* e gera campos magnéticos de até 10kOe (2T). Já o Gaussímetro, modelo 450, foi fabricado pela *Lake Shore*. As análises foram realizadas pelo Dr. Fernando Menegatti de Mello, do LQSN.

Capítulo IV

Síntese de nanopartículas magnéticas

IV. Síntese de nanopartículas magnéticas

4.1. Introdução

Materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos são divididos em domínios magnéticos, pequenas regiões espontaneamente magnetizadas à sua saturação (material multi-domínio). No entanto, abaixo de um determinado tamanho crítico, o material apresenta apenas um domínio, sendo chamado de mono-domínio (Figura 4.1). Ou seja, o tamanho, por exemplo, influencia diretamente nas propriedades magnéticas das nanopartículas, como sua classificação como ferrimagnético ou superparamagnético e sua magnetização de saturação.

Figura 4.1. Domínios magnéticos e efeito do tamanho, adaptado de CULLITI, B. D.; GRAHAM, C. D. [76]

Em geral, a magnetita é produzida pelo processo de co-precipitação e cristalizada num processo quase imediato à temperatura ambiente, por um mecanismo mais complexo.[77] De fato, várias forças propulsoras são combinadas para causar essa transformação de fase. Se aumentado o fator R

(Figura 4.2), a estabilidade termodinâmica da hematita e maguemita, e a absorção de Fe^{2+} origina as transformações de goetita para hematita [78,79], hematita para maguemita e maguemita para magnetita, respectivamente. Portanto esse fator R para a formação de magnetita deve ser $R \geq 3$.

Figura 4.2. Caminhos de formação das nanopartículas de magnetita pelo método de co-precipitação. As fases intermediárias principais estão destacadas em amarelo [80].

A síntese realizada pelo método de co-precipitação é o método mais simples de formação de nanopartículas que envolve o uso de hidróxidos de sódio ou amônio em uma mistura de sais de ferro II e III em proporção estequiométrica e que, se realizada em um ambiente controlado, a obtenção de nanopartículas em regime superparamagnético é inevitável. Para isso, os fatores cinéticos de formação foram estudados e envolvem basicamente 3 etapas, apresentado na Figura 4.3 pelo diagrama de LaMer. A etapa II envolve a nucleação dessas nanopartículas, que ocorre quando a atinge uma certa condição de supersaturação (etapa I). É um processo muito rápido que depois de iniciado ocorre simultaneamente com o processo III que diz respeito ao crescimento desses núcleos pela difusão do soluto até a sua superfície, ou seja, a estreita distribuição do tamanho das partículas pode ser alcançada por uma rápida explosão inicial de nucleação, seguida por um crescimento de difusão, limitado a adição de monômeros hidrolisados diretamente na superfície da partícula.

Figura 4.3. Diagrama de LaMer com as etapas de formação das nanopartículas. I: nucleação simples e crescimento uniforme/ II: nucleação, crescimento e agregação de pequenas sub-unidades/ III: evento de múltipla nucleação e crescimento.

As nanopartículas compostas por magnetita são excepcionais transportadores magnéticos que apresentam uma resposta de magnetização muito intensa como consequência da predominância de um único domínio magnético, oferecendo ao mesmo tempo uma grande área superficial para interagir com as espécies químicas em solução.

Neste sentido, as nanopartículas superparamagnéticas de magnetita (óxido de ferro), exibem uma grande área superficial e apresentam uma alta transferência de massa, podendo ser facilmente recuperadas usando um campo externo magnético.[81]

Conforme o efeito de histerese aparece o efeito de superparamagnetismo que irá desaparecer quando o tamanho da partícula, a temperatura constante, ultrapassar o diâmetro crítico (D_c), ou quando as partículas de determinado tamanho são resfriadas até abaixo de determinada temperatura chamada temperatura de bloqueio (T_B), onde o material começa a exibir um comportamento tipicamente paramagnético.

4.2. Procedimentos de Síntese

As nanopartículas magnéticas foram sintetizadas com o objetivo de obter-se o óxido na fase de magnetita com o esquema de síntese apresentado na figura 4.4. Algumas análises foram realizadas, como difratometria de raio-X, DLS, infravermelho, AFM e MEV para caracterização do material.

Figura 4.4. Esquema de síntese das nanopartículas superparamagnéticas pura.

4.2.1. Nanopartícula magnética sintetizada com NaOH com adição de estabilizante

Em um balão de duas bocas de 2000mL adicionou-se 500mL de água destilada já nitrogenada. Adicionou-se então 9,2g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,034mol) e após a sua dissolução, adicionou-se 4,7g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,017mol) e depois mais 500mL de H_2O destilada também já nitrogenada para completar o volume em que a síntese ocorrerá. Deixou-se o sistema sob agitação mecânica por 15 minutos para a dissolução completa desses sais. A uma velocidade de 1000rpm, iniciou-se a adição da base por fluxo de N_2 . Para impedir o crescimento das nanopartículas, após 30 minutos, adicionou-se hidróxido de tetrametilamônio e deixou o sistema em agitação por mais 10 minutos. Todo o processo de síntese foi realizado a temperatura ambiente. Logo após, as nanopartículas (4,0g) foram

separadas com o auxílio de um ímã, lavadas 5x com H_2O (até $\text{pH}=7$ da última lavagem) e mantidas em meio aquoso nitrogenado para sínteses posteriores.

4.2.2. Nanopartícula magnética sintetizada com NH_4OH com adição de estabilizante

Em um balão de duas bocas de 2000mL adicionou-se 500mL de água destilada já nitrogenada. Adicionou-se então 9,2g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,034mol) e após a sua dissolução, adicionou-se 4,7g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,017mol) e depois mais 500mL de H_2O destilada também já nitrogenada para completar o volume em que a síntese ocorrerá. Deixou-se o sistema sob agitação mecânica por 15 minutos para a dissolução completa desses sais. A uma velocidade de 1000rpm, iniciou-se a adição da base por fluxo de N_2 . Para impedir o crescimento das nanopartículas, após 30 minutos, adicionou-se hidróxido de tetrametilamônio e deixou o sistema em agitação por mais 10 minutos. Todo o processo de síntese foi realizado a temperatura ambiente. Logo após, as nanopartículas foram separadas com o auxílio de um ímã, lavadas 5x com H_2O (até $\text{pH}=7$ da última lavagem) e mantidas em meio aquoso nitrogenado para sínteses posteriores, com uma massa final obtida de 4g.

4.2.3. Síntese das nanopartículas magnéticas Fe_3O_4 em maior escala (final)

Em um balão de duas bocas de 3000mL adicionou-se 2000mL de água destilada já nitrogenada. Adicionou-se então 69g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e após a sua dissolução, adicionou-se 40g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e depois mais 500mL de H_2O destilada também já nitrogenada para completar o volume em que a síntese ocorrerá. Deixou-se o sistema sob agitação mecânica por 15 minutos para a dissolução completa desses sais. A uma velocidade de 1030rpm, iniciou-se a adição da base NH_4OH por fluxo de N_2 . Para impedir o crescimento das nanopartículas, após 60 minutos, adicionou-se hidróxido de tetrametilamônio e deixou o sistema em agitação por mais 30 minutos. Todo o processo de síntese foi realizado a temperatura ambiente. Logo após, as nanopartículas foram

separadas com o auxílio de um imã, lavadas 5x com H₂O (até pH=6 da última lavagem), 2x com etanol e mantidas em etanol nitrogenado. O produto obtido foi de aproximadamente 30g de nanopartículas magnéticas.

4.3. Caracterização das Nanopartículas Magnéticas

4.3.1. Nanopartícula Sintetizada com NaOH com adição de estabilizante

A análise da distribuição de tamanho foi realizada e sugere que as nanopartículas de magnetita apresentam um diâmetro médio de aproximadamente 49nm (Figura 4.5).

Figura 4.5. Distribuição de tamanho das nanopartículas superparamagnéticas de magnetita, com um diâmetro médio de aproximadamente 49nm.

A análise de microscopia de força atômica (AFM) dessas partículas também foi realizada, apresentando um diâmetro de nanopartículas de 50 à 70nm. Esse resultado está de acordo com a análise de distribuição de tamanhos, podendo indicar também a formação de alguns agregados de nanopartículas de magnetita, como é possível visualizar na Figura 4.6.

Figura 4.6. Imagem de microscopia de força atômica (AFM) com uma velocidade de 1Hz e resolução de 256 pontos por linha, no modo topográfico apresentando a formação de múltiplos núcleos de tamanhos mais variados.

4.3.2. Nanopartícula Sintetizada com NH_4OH com adição de estabilizante

A análise da distribuição de tamanho foi realizada e sugere que as nanopartículas de magnetita apresentam um diâmetro médio de aproximadamente 21nm (figura 4.7).

Figura 4.7. Distribuição de tamanho das nanopartículas superparamagnéticas de magnetita, com um diâmetro médio de aproximadamente 21nm.

Com a análise de microscopia de força atômica (AFM), foi possível observar que o tamanho médio das nanopartículas magnéticas está em torno de 30nm (Figura 4.8), sendo esse um valor que está próximo com o valor encontrado na análise de distribuição de tamanho. É possível observar também alguns agregados maiores, que possuem um tamanho variável entre 50 à 100nm.

Figura 4.8. Imagem de microscopia de força atômica (AFM) com uma velocidade de 1Hz e resolução de 256 pontos por linha, no modo topográfico apresentando a formação de múltiplos núcleos de tamanhos mais uniformes.

Através da análise realizada pelo MEV foi possível observar pontos na imagem das nanopartículas de óxido de ferro com cerca de 20 à 50nm de diâmetro, onde os núcleos de ferro aparecem em contraste claro enquanto o fundo composto por carbono aparece escuro (figura 4.9). É possível observar nanopartículas dispersas e de tamanhos próximos e uniformizados.

Figura 4.9. Imagem da microscopia de varredura (MEV) das nanopartículas magnéticas sintetizadas com estabilizante apresentando nanopartículas dispersas e de tamanhos próximos.

Com base nessas análises e na literatura [82], observou-se que as nanopartículas apresentavam um maior distanciamento e menor agregação devido à maior estabilização estática realizada pelo NH_4OH do que o NaOH , apresentando assim um material mais uniforme e de maior interesse para sínteses posteriores.

No espectro de infravermelho (Figura 4.10) é possível observar um sinal em 450cm^{-1} característico de ligação Fe-O. Em 585 cm^{-1} observa-se um sinal característico de magnetita (Fe_3O_4) e um ombro em 629 cm^{-1} característico de maguemita[83] ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), indicando um pouco de oxidação da amostra pela exposição ao ar. Em 1386 , 2849 e 2924 cm^{-1} observa-se sinais de C-H, provenientes do estabilizante (hidróxido de tetrametilamônio) utilizado na síntese. Em 1626 e 3414 cm^{-1} são sinais de -OH da nanopartícula magnética.

Figura 4.10. Espectro de infravermelho das nanopartículas magnéticas estabilizadas MagNP pura.

No difratograma obtido (Figura 4.11) observou-se sinais em regiões que caracterizam a amostra como fase de espinélio cúbico da magnetita, segundo a informação indexada no JCPDS N° 89-43191.

Figura 4.11. Difratograma das nanopartículas magnéticas estabilizadas MagNP pura.

As análises realizadas no DLS (Figura 4.12) apresentaram um perfil de partícula com um raio hidrodinâmico de aproximadamente 30nm, fato esse explicado pela amostra ter sido tratada com ácido clorídrico, protonando-as e, portanto, encontrando-se mais distantes umas das outras.

Figura 4.12. Distribuição de tamanho das nanopartículas superparamagnéticas de magnetita MagNP pura tratado com HCl, com um diâmetro médio de aproximadamente 30nm.

Capítulo V

*Funcionalização e Estudo das reações
na superfície das nanopartículas
magnéticas*

V. Funcionalização e estudo das reações na superfície das nanopartículas magnéticas

5.1. Recobrimento das nanopartículas com TEOS (NP@SiO₂)

As nanopartículas, para evitar ou adiar ao máximo a sua oxidação, transformando-se assim em um óxido diferente do desejado, devem ser submetidas a um processo de recobrimento protetivo. Para isso é comum fazer um recobrimento das nanopartículas com sílica, usando o reagente TEOS (tetraetoxissilano). O ideal é obter uma estrutura do tipo core-shell (Figura 5.1), e para isso o método mais utilizado é o de Stober[84]. Esse método foi primeiramente empregado para a fabricação de nanopartículas de sílica, em 1968. Essas partículas com formato esférico são formadas através da hidrólise e condensação de um alquil-silicato gerada pela hidrólise do alquil-silano correspondente, em solução alcoólica na presença de água, como representadas nas Figuras 5.1 e 5.2. É uma síntese que forma partículas uniformes condensadas em matrizes altamente ordenadas, funcionais por camadas ou multifuncionais.

Figura 5.1. Reações envolvidas na formação de nanopartículas de sílica pela hidrólise e condensação de alcóxidos de silício (método de Stöber).

Figura 5.2. Esquema representativo das reações de hidrólise e condensação do TEOS que ocorrem no método de Stöber [86].

Stöber et *al.* mostraram que na ausência de amônia as partículas se formam com aspectos irregulares, em vez de esferas. A formação de esferas depende da concentração de amônia na mistura reacional, e isso não interfere significativamente no tamanho das partículas, como apresentado na figura 5.3.

Figura 5.3. Micrografia das esferas obtidas em etanol [84].

Sabe-se que o TEOS possui uma afinidade maior pelo próprio silano do que pela superfície das nanopartículas superparamagnéticas [85]. Portanto, o estudo

da velocidade de adição, quantidade de reagente e efeito de solvente foi realizado para obter a menor quantidade de material amorfo na superfície da nanopartícula. Agentes de acoplamento de silano, com quatro grupos alcoxi são os usuais para a modificação do substrato de partida. Estes materiais tendem a formar depósitos de filmes poliméricos, efetuando cobertura total e maximizando a apresentação de funcionalidade orgânica.

Figura 5.4. Esquema de reação das nanopartículas superparamagnéticas com TEOS MagNP@SiO₂.

Os agentes de acoplamento de silano têm a capacidade de formar uma forte ligação entre materiais orgânicos e inorgânicos. A fórmula geral para um agente de acoplamento de silano apresenta um grupo hidrolisável tipicamente alcoxi, halogênio ou amina. Após a hidrólise, um grupo reativo de silanol é formado, e isso é seguido pela condensação com outros grupos para formar ligações de siloxano.

A reação desses silanos envolve quatro etapas. Inicialmente, hidrólise dos três grupos lábeis ocorre e caminha para a condensação para oligômeros. Os oligômeros, em seguida, formam ligação de hidrogênio com grupos OH do substrato. Finalmente, uma ligação covalente é formada e, simultaneamente, ocorre a perda de moléculas de água. Embora descrito sequencialmente, estas reações podem ocorrer simultaneamente após o passo inicial de hidrólise. Na interface, geralmente há apenas uma ligação de cada silício do organossilano à superfície do material desejado. Os dois grupos silanol restantes estão presentes na forma condensada ou livre. O grupo R permanece disponível para reação covalente ou interação física com outras fases. Os silanos podem modificar superfícies sob condições anidras com os requisitos de deposição de fase única com um tempo de reação prolongado (4-12 horas) à temperaturas elevadas (50°-

120°C) são típicos. dos alcoxissilanos, apenas metoxissilanos são eficazes sem catálise (Figura 5.5)

Figura 5.5. Taxa de hidrólise relativa dos grupos hidrolisáveis.

A água para hidrólise pode vir de várias fontes. Pode ser adicionado, pode estar presente na superfície do substrato, ou pode vir da atmosfera. O grau de polimerização dos silanos é determinado pela quantidade de água disponível e o substituinte orgânico. Se o silano é adicionado à água e tem baixa solubilidade, um alto grau de polimerização é favorecido. A espessura de uma camada de polissiloxano também é determinada pela concentração da solução de siloxano. Embora a formação de monocamadas seja geralmente desejada, pode ocorrer a adsorção de multicamadas. Essas multicamadas podem ser interconectadas através de uma estrutura de rede solta, ou misturadas, ou ambos, e são formadas pela maioria das técnicas de deposição. A orientação dos grupos funcionais é geralmente horizontal, mas não necessariamente planar, na superfície do substrato. A formação de ligações covalentes à superfície procede com certa influência de reversibilidade. Como a água é removida geralmente por aquecimento a 120° C por 30 a 90 minutos, as ligações podem se formar, quebrar e reformar. O mesmo mecanismo pode permitir um deslocamento ou um rearranjo das moléculas na superfície das nanopartículas.

5.2. Recobrimento das nanopartículas de magnetita com TEOS (MagNP@SiO₂)

Procedimento: Em um balão de 2000 mL de três bocas adicionou-se 29 g de nanopartículas estabilizadas com hidróxido de tetrametilamônio juntamente com 540 mL de H₂O e 1200 mL de glicerol. O sistema foi sonificado por 10 minutos, colocado sob agitação mecânica em seguida e o aquecimento foi realizado com o auxílio de um banho de areia. O sistema foi aquecido a uma temperatura de 90°C numa velocidade de agitação de 670 rpm. A adição de 58 mL de TEOS foi feita gotejando o TEOS por um tubo capilar com fluxo de N₂. A reação foi deixada por 2 horas após o fim da adição.

A síntese realizada em glicerol[85-86] com adição de TEOS realizada com uma micropipeta aparentemente não oxidou a nanopartícula, porém durante a síntese houve uma perda relativa de solvente (água). Procurou-se então trabalhar em sistema fechado para que não houvesse eventuais perdas de reagentes (Figura 5.6).

Figura 5.6. Foto do esquema de síntese para recobrimento das nanopartículas com TEOS.

Em um sistema adaptado para comparação, realizou-se a síntese em etanol e glicerol com a mesma quantidade de TEOS e observou-se primeiramente uma diferença na coloração das nanopartículas (Figura 5.7). Isso sugere que o

recobrimento realizado é melhor quando a nanopartícula não sofre oxidação (88), ou seja, quanto mais escura ele permanecer melhor o recobrimento e menos oxidada, obtendo-se em maior quantidade a magnetita.

Figura 5.7. Nanopartículas superparamagnéticas recobertas com TEOS (MagNP@SiO₂) pelo método (1) em glicerol, e (2) em etanol.

Através dos espectros de infravermelho é possível observar a mudança de perfil na região de 1050cm⁻¹, sendo essa a região de ligação Si-O-Si. Na síntese em etanol (Figura 5.8) observa-se um sinal em 1059 cm⁻¹ e um ombro em 1166 cm⁻¹, sugerindo que o TEOS pode ter ligado na superfície da nanopartícula em diferentes formas. Isso sugere que não se tem uma partícula recoberta com uma única espécie ou de uma única forma. Por outro lado, o desdobramento do sinal 583 em 631cm⁻¹ indica a mudança da fase da magnetita (Fe₃O₄) para maguemita (γFe₂O₃).

Figura 5.8. Espectro no infravermelho das nanopartículas superparamagnéticas funcionalizadas com TEOS, em meio de etanol.

Já a síntese realizada em glicerol (solvente) apresentou um espectro no infravermelho (Figura 5.9) indicando uma melhor eficiência na síntese das nanopartículas, permanecendo como essencialmente como magnetita (Fe_3O_4).

Figura 5.9. Espectro no infravermelho das nanopartículas superparamagnéticas funcionalizadas com TEOS, em meio de glicerol.

Os resultados comparativos de microanálise da MagNP e MagNP@SiO₂ indicam a presença de glicerol recobrindo as nanopartículas silanizadas. Isso é compatível com os picos de $\nu\text{C-H}$ e $\nu\text{O-H}$ na região de 2800 e 1600 cm⁻¹ observados nos espectros na região do infravermelho.

Amostra	%C	%H	%N
MagNP pura	0.07	0.5	0.08
MagNP@SiO ₂	6.72	2.02	0.02

A análise de difração de raios-X foi realizada, comparando a partícula pura e a estabilizada com TEOS (Figura 5.10). Observa-se que não houve mudança de

intensidade relativa dos sinais nem aparecimento de novos sinais que indicassem mudança de fase do material. A análise também não indicou a presença de material amorfo livre.

Figura 5.10. Difrátogramas comparativos da MagNP (Fe_3O_4) pura (azul) e da MagNP@SiO₂ obtida em glicerol (vermelho).

De acordo com Gao e colaboradores [88], é possível discriminar o SiO₂ livre pela difratometria de raios-X dependendo da quantidade de TEOS adicionado e das condições em que a síntese é realizada. Segundo esses autores, o aumento da intensidade do sinal amorfo em 23° corresponde à sílica (SiO₂) livre, que pode ser observado quando se aumenta o volume de TEOS, conforme reproduzido na Figura 5.11.

Figura 5.11. Difratomogramas[88] das nanopartículas magnéticas sintetizadas com diferentes volumes de TEOS (a: 1 mL de TEOS; 2 mL de TEOS; 3 mL de TEOS; 5 mL de TEOS; 8 mL de TEOS para uma massa igual a 4 mL da suspensão coloidal de Fe_3O_4).

A análise com MEV foi realizada e através da imagem obtida podemos observar a existência de pontos mais escuros contidos dentro das esferas mais claras, que sugerem a presença das nanopartículas de óxido de ferro com um tamanho médio de 70 nm de diâmetro, recobertas com TEOS, apresentado como a parte mais clara envolvendo os pontos escuros, num fundo composto por carbono (figura 5.12).

Figura 5.12. Imagem da microscopia de varredura (MEV) das nanopartículas magnéticas recobertas com sílica.

Completando a caracterização, avaliou-se a magnetização das nanopartículas funcionalizadas com TEOS, por meio de medidas de VSM (Figura 5.13). Com o levantamento da curva de histerese foi possível observar uma magnetização de saturação de $66,8 \text{ emu.g}^{-1}$, que pode ser considerado muito boa, aproximando-se da nanopartícula pura. Observou-se apenas uma quantidade pequena de remanência magnética nas nanopartículas.

Figura 5.13. Gráfico da curva de histerese das nanopartículas recobertas com TEOS (em glicerol) à temperatura ambiente, e detecção de pequena remanência magnética mostrada no quadro expandido.

5.3. Recobrimento das nanopartículas pré-silanizadas com AEPTS (NP@AEPTS)

As nanopartículas recobertas com TEOS (em glicerol) tiveram sua superfície modificada com aminas com o objetivo de realizar posteriores reações de acoplamento. O reagente utilizado foi AEPTS (aminoetilpropiltrietoxissilano) contendo dois grupos amina (Figura 5.14).

Figura 5.14. Esquema de reação das NP@TEOS com AEPTS (MagNP@AEPTS).

Procedimento: Em um balão de 2000 mL de três bocas adicionou-se 10g de nanopartículas recobertas com TEOS (MagNP@SiO₂) (processadas em glicerol) a 1250 mL de etanol e 10 mL de H₂O. Sonicou-se durante 45 minutos e

adicionou-se 19 mL de AEAPTS (aminoetilaminopropiltrimetoxisilano). A reação foi deixada à 800rpm por 24 horas. Depois, as nanopartículas foram confinadas magneticamente e lavadas 3 vezes com H₂O, e depois com etanol.

As análises comparativas de CHN mostram a presença das amins e a diminuição de carbono, indicando o deslocamento da camada de glicerol existente nas nanopartículas iniciais modificadas pelo método de Stöber.

Amostra	%C	%H	%N
MagNP@SiO ₂	6,72	2,02	0,02
MagNP@AEAPTS	4,17	1,22	1,4

As nanopartículas foram caracterizadas por microscopia de força atômica. Na Figura 5.15, pode ser vista a imagem de AFM indicando um diâmetro médio das nanopartículas de 70 nm, o que está de acordo com a análise de DLS e MEV. Para se obter essas imagens, depositou-se 5 mL da solução contendo as nanopartículas sobre mica recém clivada, então deixou-se secar ao ar. As imagens foram obtidas por MAC Mode SFM usando MAClevers tipo II com uma velocidade de 1Hz e resolução de 256 pontos por linha. É possível observar um perfil core-shell das nanopartículas através das imagens em fase, alcançando assim o objetivo inicial da síntese, pois é preciso que as nanopartículas estejam recobertas o mais uniforme possível para o estudo de reciclagem das mesmas. Ela estando totalmente recoberta ajuda a prevenir a sua oxidação e, conseqüentemente, a mudança de fase.

Figura 5.15. Imagem de microscopia de força atômica (AFM) com uma velocidade de 1Hz e resolução de 256 pontos por linha, no modo de topografia (esquerda) e de contraste de fase (direita), apresentando a formação de nanopartículas com tamanhos e recobrimento com TEOS uniformes.

A quantificação dessas amins livres na superfície de nanopartículas é essencial para o estudo de captura de metais ou reações de acoplamento, visando a eficiência dessas reações. Foi testado o método com o reagente 4-nitrobenzaldeído [89], formando uma ligação imínica, porém esse método não se mostrou eficiente nem reproduzível.

O método que mostrou ser mais confiável para avaliação de amins livres na superfície de nanopartículas superparamagnéticas foi o da titulação de superfície [90-91] (Figura 5.16). Com a titulação ácido base, foi possível determinar a quantidade de grupos amina disponíveis na superfície das nanopartícula recobertas com TEOS-AEPTS (MagNP@AEPTS) (Figura 5.17).

Figura 5.16. Foto do esquema de titulação ácido base para nanopartículas magnéticas.

Figura 5.17. Curva de titulação ácido base da (MagNP@AEAPTS) com HCl 1 mM.

Assim chegou-se a um valor efetivo de 220nmol de amins livres por mg de MagNP@AEAPTS. Esse teste se mostrou eficiente e com alta reprodutibilidade, nos permitindo quantificar as amins disponíveis para futuras reações de acoplamento.

5.4. Funcionalização com anidrido succínico (NP@SUCC)

A funcionalização com anidrido succínico foi realizada visando a formação de ligações de amidas na superfície das nanopartículas (Figura 5.18).

Figura 5.18. Esquema de reação com anidrido succínico na superfície das nanopartículas superparamagnéticas recobertas com TEOS e AEAPTS (MagNP@AEAPTS).

Procedimento: Em um balão de 2 bocas de 1000 mL adicionou-se 2,15 g de nanopartículas recobertas com TEOS e AEAPTS (NP@AEAPTS) seguido de 700 mL de DMF e sonicou-se por 15 minutos e aqueceu-se numa manta com um controlador de temperatura a 50°C. Ao atingir essa temperatura, adicionou-se 2,03 g de anidrido succínico e a reação foi deixada por 24 horas. Através dos espectros de infravermelho, observou-se que o perfil das nanopartículas não havia modificações significativas. A temperatura foi então aumentada para 70°C e deixada por mais 24 horas.

Os resultados de microanálise CHN indicaram um ligeiro aumento no teor de carbono, mantendo o patamar relativo dos outros elementos, consistente com a incorporação do grupo succínico nas partículas.

Amostra	%C	%H	%N
MagNP@AEAPTS	4,17	1,22	1,4
MagNP@SUCC	5,59	1,08	1,22

É interessante notar que a síntese foi acompanhada durante as 48 horas de reação através da técnica de espectroscopia de infravermelho (Figura 5.19). Observou-se que quando a reação após 22 horas a 50°C, ainda não havia uma mudança significativa no espectro. Aumentando-se a temperatura foi possível observar, após 4 horas, uma mudança maior no espectro de infravermelho na região de 1407cm^{-1} , que pode ser atribuído como estiramento simétrico de --COO^- e na região de 1559cm^{-1} atribuído como estiramento assimétrico de --COO^- .

Figura 5.19. Espectros no infravermelho (normalizado) obtidos durante o acompanhamento de síntese das nanopartículas superparamagnéticas com TEOS-AEAPTS com anidrido succínico.

Como não foi possível observar os estiramentos na região entre 1650 e 1700cm^{-1} , as nanopartículas foram protonadas para avaliar se há algum deslocamento no espectro de infravermelho (Figura 5.20). Observou-se algumas mudanças no espectro de infravermelho, como o aparecimento de um sinal em 1690cm^{-1} atribuído como estiramento do grupo amida (N-COOH), indicando que o grupo encontra-se protonado. Os sinais em 1407 e 1430cm^{-1} continuam constantes antes e depois do contato das nanopartículas com ácido, o que pode ter ocorrido por não ter protonado todos os grupos presentes na superfície, encontrando-os assim na forma iônica e, conseqüentemente em um menor número de onda. Em

1383 cm^{-1} que pode ser do deformação de ângulo $-\text{C}-\text{H}$, que não estava sendo possível visualizar devido ao sinal estar encoberto pelo estiramento em 1407 cm^{-1} .

Figura 5.20. Espectro de infravermelho (normalizado) das nanopartículas superparamagnéticas com TEOS-AEPTS-SUCC (—) sem tratamento ácido e (—) protonado.

5.5. Funcionalização com DTPA

Inicialmente, as tentativas de acoplamento do DTPA na superfície das nanopartículas magnéticas foi realizada com o auxílio das reagentes EDC e NHS. O estudo foi realizado em varias proporções dos reagentes e na presença e ausência do NHS [92] para avaliar a melhor condição em que a reação de acoplamento ocorre (Figura 5.21).

Figura 5.21: Reação de formação de amida mediada pelo EDC (A) sem e (B) com assistência do N-hidroxisuccinimida (NHS)

Através dos espectros no infravermelho foi possível acompanhar os acoplamentos realizados com EDC e com EDC/NHS para avaliar a eficiência do processo (Figura 5.22). Observa-se um sinal não muito pronunciado de um provável estiramento de -COOH em 1383cm^{-1} , porém mais tarde, os experimentos de captura de terras raras com essas partículas não produziram bons resultados. Concluiu-se então que a síntese não estava ocorrendo como esperado.

Figura 5.22. Gráfico do espectro de infravermelho (normalizado) das nanopartículas superparamagnéticas com (—)TEOS, (—) TEOS-AEAPTS-DTPA com EDC, (—) com EDC/NHS, (—) com EDC por 20 horas e (—) com EDC/NHS por 20 horas.

O estudo também foi realizado em maior escala (4x mais que o inicial), entretanto observou-se a formação de bolhas na solução. Essas bolhas, coletadas em água de barita formaram um precipitado branco, indicando a liberação de CO_2 . Isso pode ter acontecido devido ao fato de a reação não ter um único caminho (Figura 5.23).

Figura 5.23. Esquema das reações de ativação: (1) Interação entre os ácidos e o EDC, formando o O-acylurea, e subsequentemente por vários caminhos (2-5) com formação de ester, anidrido e ureia. A competição cinética entre vários caminhos determina a composição final da superfície. [93]

Deve ser lembrado que quando se trata de acoplamento de apenas alguns pontos de uma molécula, por exemplo uma proteína, considera-se que a reação de acoplamento com EDC/NHS funciona bem, desde que se controle os parâmetros como concentração relativa entre os reagentes EDC e NHS. No nosso caso, porém, almeja-se uma reação em toda a superfície da nanopartícula para maximizar o número de grupos funcionais ativos. Trata-se de uma tarefa mais complexa, que ainda garanta a homogeneidade de carboxilatos na superfície, não bastando portanto o acoplamento em um único ponto da uma molécula, como é o caso de enzimas.

Por esses motivos, optou-se, depois dos experimentos iniciais, pelo uso da rota de acoplamento através do anidrido do DTPA, disponível no comércio.

5.5.1. Funcionalização via acoplamento com Anidrido do DTPA (NP@DTPA)

Após realizar a síntese e caracterização das nanopartículas com anidrido succínico, a síntese foi feita com anidrido de DTPA com o mesmo esquema de reação (Figura 5.24).

Figura 5.24. Esquema de reação com anidrido DTPA na superfície das nanopartículas superparamagnéticas recobertas com TEOS e AEAPTS (MagNP@AEAPTS).

Procedimento: Em um balão de 2 bocas de 1000 mL adicionou-se 5,0g de nanopartículas recobertas com TEOS e AEAPTS (NP@AEAPTS) seguido de 850 mL de DMF, sonicou-se por 15 minutos e aqueceu-se em manta com um controlador de temperatura a 70°C. Ao atingir esse temperatura, adicionou-se 2,5g de anidrido DTPA (0,55mmol) e a reação foi deixada por 20 horas.

Os resultados comparativos de microanálise CHN mostraram um significativo aumento dos teores de C, H e N, consistentes com a presença dos resíduos terminais de DTPA nas nanopartículas.

Amostra	%C	%H	%N
MagNP@AEAPTS	4,17	1,22	1,4
MagNP@DTPA	7,17	1,38	2,15

Através dos espectros comparativos no infravermelho (Figura 5.25) foi possível observar a mudança na região de 1400cm^{-1} que pode ser o estiramento simétrico do $-\text{COOH}$, indicando que o anidrido de DTPA reagiu e se ligou na superfície das nanopartículas.

Figura 5.25. Espectro no infravermelho (normalizado) das nanopartículas superparamagnéticas (—)MagNP@AEPTS e (—)MagNP@DTPA.

Capítulo VI

*Estudo das nanopartículas magnéticas em
solução e interação com íons de terras raras*

VI. Estudo das nanopartículas magnéticas em solução e interação com íons de terras raras

6.1. Introdução

As aplicações das nanopartículas em solução dependem de vários fatores, como a) estabilidade frente a processos de agregação, b) estabilidade térmica, c) estabilidade em relação ao oxigênio molecular, d) reatividade dos grupos funcionais existentes na superfície, e) concentração de grupos ativos na superfície, f) propriedades ácido-base dos grupos ativos.

A estabilidade das nanopartículas depende da distribuição de cargas e das forças que atuam na superfície. Em solução, a carga presente nas nanopartículas é imediatamente contrabalançada pela adsorção de íons de carga oposta, formando uma camada iônica fortemente ligada à partícula, chamada camada de Stern, que se move juntamente com a mesma. Esse movimento é acompanhado pelo deslizamento de outra camada iônica ligada mais fracamente, com a qual está em contacto, gerando uma espécie de plano de cisalhamento. Esse plano determina o potencial elétrico efetivo na superfície da dupla camada, também conhecido como potencial Zeta. Com o distanciamento gradual, as camadas ficam mais difusas até se confundirem com a própria solução. A representação desse modelo está ilustrada na Figura 6.1.

Figura 6.1. Distribuição das cargas elétricas nas nanopartículas em solução, com as respectivas camadas, e a curva de potencial correspondente, em função da distância.[94]

A teoria mais utilizada para descrever a estabilidade nanopartículas em solução é conhecida pelo acrônimo DLVO, referente aos seus autores: Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek. Ela foi proposta em 1948, e leva em conta o balanço entre as forças atrativas de van der Waals e as forças repulsivas, de natureza coulômbica e estérica, entre as nanopartículas (Figura 6.2).

Figura 6.2. Repulsão eletrostática entre nanopartículas carregadas eletricamente, e repulsão estérica entre nanopartículas recobertas por surfactantes ou polímeros [94]

O potencial de repulsão eletrostática (V_{elec}) entre duas nanopartículas depende do potencial elétrico de superfície (ψ_0), do raio (R_1, R_2) das mesmas e da espessura da dupla camada. Ele é expresso pela equação 6.1:

$$V_{elec} = 4\pi\epsilon\psi_0^2 \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)} \ln[1 + \exp(-\kappa x)]$$

onde κ é o fator de Debye,

$$\kappa = \left[\frac{1000e^2 N_A (2I)}{\epsilon k_B T} \right]^{1/2} \quad \text{Eq. 6.2} \quad I$$

representa a força iônica, ($I = 1/2(\sum c_i Z_i^2)$), e = carga elétrica, N_A = número de Avogadro, Z_i = carga elétrica do ion, k_b = constante de Boltzmann, ϵ = constante dielétrica, e T = temperatura Kelvin.

O potencial de atração de van der Waals, V_{vdw} , é expresso pela equação 6.1:

$$V_{vdw} = -\frac{A_H}{6} \left[\frac{2R_1 R_2}{d^2 - (R_1 + R_2)^2} + \frac{2R_1 R_2}{d^2 - (R_1 - R_2)^2} - \ln \frac{d^2 - (R_1 + R_2)^2}{d^2 - (R_1 - R_2)^2} \right] \quad \text{Eq. 6.3}$$

onde d é distância de separação medida entre os centros, e A_H é conhecida como constante de Hamaker, igual a 2.5×10^{-19} J.

Espécies derivadas de ácidos carboxílicos, como os íons citratos conseguem interagir com os átomos de ouro na superfície, formando partículas com alta densidade de carga negativa, que se repelem mutuamente e dessa forma, previnem a formação de agregados. Quanto maior for o potencial Zeta maior será a repulsão eletrostática entre as partículas, e portanto mais estável será a emulsão. De fato, existem aparelhos que medem o espalhamento de luz pelas partículas na presença de um campo elétrico, ou potencial, que é aplicado para induzir o deslocamento em função de suas cargas. Variando o potencial aplicado, é possível obter potencial zeta das partículas em movimento.

No caso de nanopartículas recobertas por surfactantes e polímeros, as cadeias expostas ao solvente exercem uma espécie de bloqueio estérico ao redor dos núcleos metálicos, preenchendo o espaço necessário para a aproximação e a interação entre os mesmos (Figura 6.2). Dessa forma, os efeitos estéricos

impedem uma interação mais forte entre as nanopartículas, evitando a formação de agregados.

Assim, para manter as nanopartículas suspensas, formando uma solução coloidal estável, é necessário controlar as forças que atuam na superfície, e são influenciadas pela carga, força iônica, pH e efeitos repulsivos. Também é possível modificá-las quimicamente, introduzindo agentes estabilizantes adequados, que incluem agentes catiônicos ou aniônicos, bem como surfactantes. Se a proteção não for efetiva, as nanopartículas tenderão a se agregar, podendo formar precipitados.

6.2. Comportamento solvodinâmico das nanopartículas funcionalizadas

Neste capítulo o ponto de partida foi o conhecimento do comportamento das nanopartículas em solução, visando aplicações na captura e processamento de terras raras.

Primeiramente foi feita a avaliação dos raios hidrodinâmicos das nanopartículas pela técnica de espalhamento de luz (DLS). Na Figura 6.3. estão ilustrados as curvas DLS obtidas para as nanopartículas funcionalizadas com AEAPTS e com a AEAPTS-DTPA. As nanopartículas em regime superparamagnético $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(\text{AEAPTS})$ apresentaram uma distribuição média de raio tamanho de 35 nm. Já na presença de DTPA, há um aumento do raio para aproximadamente 45 nm.

Figura 6.3. Gráfico da distribuição de tamanho do raio hidrodinâmico das nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2(\text{AEAPTS})$ e da $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2(\text{AEAPTS})\text{DTPA}$.

Além do tamanho nanopartículas, os potenciais zeta são outro aspecto importante a ser investigado, visando a compreensão das suas cargas elétricas e a estabilidade em solução [95]. Por conseguinte, um estudo comparativo potencial zeta das nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2(\text{AEAPTS})$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2(\text{AEAPTS})\text{DTPA}$ foi realizado em função do pH, como mostra a Figura 6.4.

Figura 6.4. Potencial zeta das nanopartículas de (I) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(\text{AEAPTS})$ e (II) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(\text{AEAPTS})\text{DTPA}$ em função do pH.

A partir desse ponto, a representação das nanopartículas funcionalizadas será simplificada para NP@DTPA, em vez de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(\text{AEAPTS})\text{DTPA}$, para facilitar a leitura e apresentação dos resultados.

As nanopartículas de NP@AEAPTS contendo os grupos etilenodiamina estão protonados abaixo de pH 8, exibindo potenciais zeta estáveis de cerca de 30 mV, com uma distribuição de carga positiva que ajuda a estabilizar as partículas em solução. O ponto isoelétrico é observado no pH de 9,12. No caso das nanopartículas NP@DTPA, os potenciais zeta com baixo pH é muito menor, começando com 20 mV em pH 3, o que indica uma carga positiva a partir da protonação dos grupos amino, na presença dos grupos ácido carboxílicos neutros. O ponto isoelétrico é observado a pH 4,4, onde a desprotonação parcial dos grupos carboxílicos compensa as cargas positivas dos grupos amino protonados. Acima de pH 5, a maioria dos grupos carboxílicos estão desprotonados, e tornam-

se eletrostaticamente estabilizadas por um potencial de -30 mV, com a aquisição de cargas predominantemente negativa.

6.3. Interação das Nanopartículas Funcionalizadas com Terras Raras

Os ensaios de interação e separação de terras raras foram iniciados com as nanopartículas funcionalizadas com DTPA. Nosso interesse inicial foi concentrado na monazita, que é o minério de terras raras mais facilmente encontrado no território brasileiro. Sua composição apresenta 46% de Ce, 23% de La e 19% de Nd, com teores menores de Pr (5%), Sm (3%) e Gd (1,7%). Portanto, é um minério com abundância de terras raras leves. O Eu está presente em torno de 0,1%. Os elementos mais pesados compõem menos que 0,1% da monazita. O Ce é removido facilmente sob a forma de CeO_2 , insolúvel, e não entra nas etapas de processamento dos íons metálicos. Por outro lado, o maior interesse se concentrou nos elementos mais abundantes, La^{3+} , utilizado na catálise petroquímica, e Nd^{3+} que é empregado na fabricação de super-imãs. O Gd^{3+} também foi nosso alvo, pois esse elemento é atualmente empregado como agente de contraste em RMI.

6.4. Ensaios de Captura de Terras Raras

6.4.1. Agentes tamponantes

O controle do pH é um fator essencial, visto que ele afeta o poder de complexação dos grupos DTPA (principalmente carboxilatos), exigindo um pH normalmente acima de 5. Ao mesmo tempo, a desprotonação dos grupos carboxílicos confere uma carga negativa que estabiliza as nanopartículas em solução. Por outro lado, em pHs acima de 7, a hidrólise das terras raras é outro fator crítico a ser considerado (Tabela 6.1). Isso reduz a janela de trabalho no intervalo de pH 5-7, exigindo o uso de um tampão adequado, com características não complexantes.

Tabela 6.1. Valores do pH de hidrólise dos nitratos das terras raras[96]

Elemento	Nitrato
La	7,82
Ce	7,60
Pr	7,35
Nd	7,31
Sm	6,92
Eu	6,82
Gd	6,83
Tb	-
Dy	-
Ho	-
Er	6,76
Tm	6,40
Yb	6,30
Lu	6,30

Vários agentes tamponantes foram testados, contudo os melhores resultados foram obtidos com ácido acético e de ácido 2-(N-morfolino)etanosulfônico hidratado (MES), conforme Figura 6.5. A proporção foi avaliada segundo o melhor desempenho de captura observado experimentalmente, correspondendo às proporções 1Ac:1Ln ou 1MES:1Ln (mol/mol).

Figura 6.5. Agentes tamponantes utilizados (A) ácido acético/acetato pKa 4.7 e (B) ácido 2-(N-Morfolino)etanosulfônico/sulfonato, pKa 6.1.

6.4.2. Curvas de calibração

Curvas de calibração dos elementos foram construídas para viabilizar a quantificação dos lantanídeos pelo método de dispersão de raios-X (EDX). As amostras foram analisadas em forma de pastilhas com massa total de 200 mg contendo ácido bórico e 10mg nanopartículas magnéticas, com diferentes concentrações dos respectivos óxidos de lantanídeos, tais como lantânio, neodímio, praseodímio, gadolínio e samário. As análises sempre foram feitas em triplicatas para avaliar o erro e a repetibilidade dos resultados obtidos, apresentando um R^2 considerado bom, pois os erros encontram-se dentro do limite dos valores experimentais (Figuras 6.6-6.11).

A partir dessas curvas, foi possível calcular e quantificar a quantidade de lantanídeos presentes nas amostras de nanopartículas utilizadas para captura de terras raras.

Figura 6.6: Curvas de calibração de lantânio em pastilhas de ácido bórico.

Figura 6.7. Curvas de calibração de praseodímio em pastilhas de ácido bórico.

Figura 6.8. Curvas de calibração de neodímio em pastilhas de ácido bórico.

Figura 6.9. Curvas de calibração de samário em pastilhas de ácido bórico.

Figura 6.10. Curvas de calibração de gadolínio em pastilhas de ácido bórico.

Figura 6.11. Curvas de calibração de disprósio em pastilhas de ácido bórico.

6.4.3. Captura de Terras Raras

A captura de terras raras foi feita partindo de uma solução de 1 á 100 mM do lantanídio de interesse (10mL) e 10 mg de NP@DTPA em tampão ácido 2-(N-morfolino)etanosulfônico hidratado (MES) ajustado em pH 6 com NaOH 0,1 M, e depois colocado em frasco de 40 mL mantido em um shaker à 25°C. Depois da captura, as nanopartículas foram então lavadas 3x com água, secas sob vácuo e usadas para análise quantitativa com auxílio da técnica de EDX. As isotermas foram feitas a partir de análises de pastilhas preparadas com ácido bórico e 10mg de NP@DTPA-Ln, compondo uma massa total de 200mg. O tempo de captura foi variado de 100 até 500 min para avaliar o ponto ideal de trabalho.

Foram utilizadas as mesmas condições do ambiente para complexação com as terras raras. Inicialmente foram realizados testes com soluções de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (25mM) para avaliar o perfil de captura.

Com o auxílio da técnica de EDX, foi possível avaliar a captura de terras raras, analisando tanto as nanopartículas quanto as soluções antes e depois do contato com as nanopartículas.

Tratando-se das partículas com anidrido DTPA (NP@DTPA), foi possível mostrar o sinal do lantânio e do neodímio nas nanopartículas e a diferença de intensidade do sinal em relação à solução de terras raras. Esse efeito de intensificação do sinal deve-se ao fato de pré-concentração das terras raras nas nanopartículas, promovendo esse aumento. Isso ocorre tanto com a captura de lantânio (Figura 6.12) quanto com a captura de neodímio (Figura 6.13).

Figura 6.12. Espectro de EDX da solução de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 25mmol.L^{-1} e das nanopartículas NP@DTPA depois da captura.

Figura 6.13. Espectro de EDX da solução de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 25mmol.L^{-1} e das nanopartículas NP@DTPA depois da captura.

Além de avaliar o poder de captura das nanopartículas, avaliou-se também o poder de liberação das terras raras mantendo o controle do pH. Foi possível então observar que, nesse caso, após o tratamento ácido das nanopartículas é

observado a liberação do lantânio, permanecendo assim a partícula com o seu perfil inicial (antes da captura) (Figura 6.14).

Figura 6.14. Espectro de EDX das nanopartículas com $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 25mmol.L^{-1} antes e depois do tratamento ácido.

6.4.4. Análise das Nanopartículas por Microscopia Eletrônica de Transmissão(TEM)

Na imagem de TEM (Figura 6.15), é possível observar nanopartículas de aproximadamente 15nm formando agregados maiores devido ao método de secagem da amostra. Uma análise de EDS permitiu confirmar a presença de silício e neodímio na amostra de NP@DTPA-Nd.

Figura 6.15. Imagem de microscopia de transmissão e o EDS das nanopartículas NP@DTPA-Nd

6.5. Isotermas de Adsorção

Isotermas de adsorção tem sido bastante utilizadas para descrever a interação de moléculas gasosas com a superfície de materiais, principalmente de natureza porosa (Tabela 6.2). No caso das nanopartículas funcionalizadas com agentes complexantes o modelo de adsorção não é muito adequado, pois estão sendo envolvidas forças de natureza química que dependem das interações covalentes e eletrostáticas, que são direcionais e específicas.

Tabela 6.2. Comparação de adsorção física e química [97]

Adsorção Física	Adsorção Química
Causada por forças de van der Waals	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica	Há somente a formação de monocamadas
Acontece somente abaixo da temperatura crítica	Acontece também a altas temperaturas
Lenta ou rápida	Instantânea

Para descrever as interações entre as espécies químicas (íons e moléculas) com a superfície das nanopartículas (fase sólida), o modelo que mais se aproxima da abordagem química convencional é o proposto por Langmuir.

Em termos genéricos, o modelo de Langmuir considera uma variação constante de energia livre ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$) para todos os sítios, isto é, que os sítios de adsorção são equivalentes. Além disso, assume que cada sítio é capaz de ligar, no máximo, a uma molécula de adsorvato, ou seja, o modelo de Langmuir permite a acumulação de somente uma camada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente. Esse pressuposto é coerente com a complexação dos metais na superfície, onde a formação de ligações químicas efetivas restringe a adsorção ao nível de monocamadas. Por isso, modelos alternativos como os de Freundlich que consideram multicamadas de adsorção ficam mais distantes da abordagem conceitual que estamos utilizando, e não foram considerados nesta Tese.

Adaptando o modelo de Langmuir, podemos considerar o equilíbrio (Eq.6.4)

Eq. 6.4

cujas constante de adsorção K pode ser expressa por

$$K = \frac{[\text{NP@DTPA-Ln}]}{[\text{Ln}^{3+}] [\text{NP@DTPA}]}$$

Eq. 6.5

Sendo θ a fração dos sítios de adsorção aos quais os íons Ln^{3+} estão ligados, então a fração dos sítios livres é $(1-\theta)$. Portanto,

$$\frac{[\text{NP@DTPA-Ln}]}{[\text{NP@DTPA}]} = \frac{\theta}{(1-\theta)}$$

Eq. 6.6

Considerando a concentração de íons lantanídeos no equilíbrio $[\text{Ln}^{3+}] = C_{\text{eq}}$ a constante adsorção pode ser escrita como

$$K = \frac{\theta}{C_{\text{eq}}(1-\theta)}$$

Eq. 6.7

$$\theta = \frac{K C_{\text{eq}}}{(1 + K C_{\text{eq}})}$$

Eq. 6.8

A massa de íons lantanídeos adsorvidos na condição de equilíbrio é igual à diferença entre a quantidade inicial de Ln^{3+} , C_o , e a concentração medida no equilíbrio, C_{eq} , isto é $(C_o - C_{\text{eq}})$.

Definindo q_{eq} como a massa de íons lantanídeos adsorvidos na condição de equilíbrio, em relação à massa das nanopartículas adsorventes, $m(\text{magNP})$ em um dado volume V ,

$$q_{\text{eq}} = \frac{(C_o - C_{\text{eq}}) V}{m}$$

Eq. 6.9

e, considerando que

$$\theta = \frac{q_{\text{eq}}}{q_{\text{max}}}$$

Eq. 6.10

segue-se que

$$q_{eq} = \frac{K C_{eq} q_{max}}{(1 + K C_{eq})} \quad \text{Eq. 6.11}$$

Dessa forma, o gráfico de q_{eq} versus C_{eq} deve apresentar uma curvatura característica, aproximando-se da saturação em concentrações mais elevadas, correspondendo a q_{max} .

Outra forma mais conveniente de lidar com as equações, é na forma linearizada,

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{max} K} + \frac{C_{eq}}{q_{max}} \quad \text{Eq. 6.12}$$

Com o auxílio das curvas de calibração apresentadas acima, foi possível montar as isotermas para avaliar a capacidade de captura das nanopartículas para os variados metais de terras raras, juntamente com o valor da constante k que indica a energia de ligação envolvida.

As isotermas foram criadas em diferentes condições experimentais, variando os meios tamponantes em diferentes pH para avaliar o comportamento e a eficiência de captura envolvida nos processos num tempo de 500 minutos. O primeiro meio avaliado foi o meio tamponante com acetato, e apresentou uma eficiência de captura de aproximadamente 18mg de La/gNP@DTPA (Figura 6.16).

Figura 6.16. Isoterma de Langmuir para NP@DTPA-La em tampão acetato pH 4.5.

De fato, há alguns problemas observados como a faixa de pH utilizada ser um pouco baixa para ter o maior número de carboxilatos desprotonados e permitir que a reação ocorra com mais eficiência. Outro possível agravamento é o uso do acetato, sendo um agente coordenante pode atrapalhar competindo com os carboxilatos na superfície das nanopartículas, diminuindo assim a eficiência de captura.

Seguindo esse raciocínio, utilizou-se um agente tamponante conhecido como MES-Hydrate (ácido 2-(N-Morfolino)etanosulfônico hidratado), que possui uma faixa de trabalho em pH mais alto, tratando-se de um agente não coordenante, portanto não competidor com a superfície das nanopartículas magnéticas para complexação com terras raras.

O início do estudo baseou-se no tempo em que as nanopartículas alcançariam um tempo ótimo para que a capacidade de captura de terras raras fosse máxima na superfície, admitindo que todo o processo ocorra à temperatura ambiente. A primeira terra rara a ser testada foi o disprósio, pois havia um trabalho em paralelo sendo desenvolvido com esse elemento juntamente com um aluno de doutorado do laboratório.

Para calcular o $q_{\max}$ das nanopartículas nesses vários tempos de contato, o modelo utilizado foi o modelo de Langmuir, pois foi o que se apresentou mais adequado em relação ao modelo de Freundlich. Os tempos testados foram de 200, 400 e 500 minutos e em cada uma delas avaliou-se principalmente a capacidade de captura. Em 200 minutos (Figura 6.17), observou-se que essa capacidade estava em aproximadamente 12 mgDy/mgNP@DTPA. Em 400 minutos (Figura 6.18), obteve-se um aumento significativo para aproximadamente 63 mgDy/gNP. Em 500 minutos (Figura 6.19) estabilizou-se em aproximadamente 63 mgDy/gNP@DTPA. A linearização também pelo modelo de Langmuir dessa curva em 500 minutos foi realizada e obteve-se o valor da constante de equilíbrio $1.94 \times 10^{-4} \text{ g(NP) L}^{-1}$. Esse experimento foi estudado também para avaliar e minimizar erros experimentais e, assim, propor um mecanismo de reação, avaliando também tanto o comportamento da mesma nanopartícula frente à captura de outras terras raras quanto com outras funcionalizações das nanopartículas magnéticas.

Figura 6.17. Isotherma de adsorção das NP@DTPA em solução de Dy^{3+} à 298 K com 200min de reação.

Figura 6.18. Isotherma de adsorção das NP@DTPA em solução de Dy^{3+} à 298 K com 400min de reação.

Figura 6.19. Isoterma de adsorção das NP@DTPA em solução de Dy^{3+} à 298 K com 500min de reação.

Outro método, uma balança analítica com pesagem externa [98], foi utilizado para avaliar o tempo ótimo para captura das terras raras em solução. Com isso, o uso dos 500 minutos para que essa captura ocorra de maneira eficiente fica ainda mais correto de se afirmar (Figura 6.20).

Figura 6.20. Resposta magnetoforética do sistema MagNP @ DTPA-Dy [98]

Trabalhando então em pH 6 observou-se através das curvas das isotermas um aumento na captura de lantânio (Figura 6.21), com o auxílio das equações 1 e 2, o valor de $q_{\max}$ foi de aproximadamente 56 mg La/gNP@DTPA. A isoterma também foi feita para neodímio (Figura 6.22), apresentando um $q_{\max}$ de 28 mg Nd/gNP@DTPA.

Figura 6.21. Isoterma de adsorção das NP@DTPA em solução de La^{3+} à 298 K.

Figura 6.22. Isoterma de adsorção das NP@DTPA em solução de Nd^{3+} à 298 K.

Os valores de q_{max} das isotermas de praseodímio (figura 6.23) e samário (Figura 6.24) também foram calculadas e apresentam respectivamente 23mg/gNP@DTPA e 22mg/gNP@DTPA. Esses resultados condizem com a discussão, pois apresentam um valor baixo e bem próximo de q_{max} do neodímio, e indicam uma ligação tão forte quanto a de neodímio pelos valores da constante k , calculadas e apresentadas posteriormente.

Figura 6.23. Isotherma de adsorção das NP@DTPA em solução de Pr^{3+} à 298 K.

Figura 6.24. Isotherma de adsorção das NP@DTPA em solução de Sm^{3+} à 298 K.

Para extrair os valores de K e $q_{\max}$ foi feita a linearização dos isothermas de lantânio (Figura 6.25), neodímio (Figura 6.26), samário (Figura 6.27) e praseodímio (Figura 6.28) segundo a equação 6.12.

Figura 6.25: Isoterma de adsorção linearizada das NP@DTPA em solução de La^{3+} à 298K.

Figura 6.26. Isoterma de adsorção linearizada das NP@DTPA em solução de Nd^{3+} à 298K.

Figura 6.27. Isoterma de adsorção linearizada das NP@DTPA em solução de Sm^{3+} à 298K.

Figura 6.28. Isoterma de adsorção linearizada das NP@DTPA em solução de Pr^{3+} à 298K.

Os valores da constante k envolvida na captura de lantânio e neodímio são, respectivamente, $2,9 \cdot 10^{-4}$ e $4,2 \cdot 10^{-4}$. Já as constantes de captura de praseodímio e samário são respectivamente, $4,1 \cdot 10^{-4}$ e $6,74 \cdot 10^{-4}$

As constantes de afinidade obtidas podem ser comparadas na Tabela 6.3

Tabela 6.3. Constantes de Afinidade baseadas na Isoterma de Langmuir

Terra Rara	K	Log K	Log K Ln-DTPA
$\text{La}^{3+} (4f^0)$	$2,9 \times 10^{-4}$	-3,53	19,4
$\text{Pr}^{3+} (4f^2)$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	-3,38	21,0
$\text{Nd}^{3+} (4f^3)$	4.2×10^{-4}	-3,37	21,7
$\text{Sm}^{3+} (4f^5)$	6.7×10^{-4}	-3,17	22,3
$\text{Dy}^{3+} (4f^8)$	2.5×10^{-3}	-2,60	22,8

Observa-se uma correlação entre as constantes de afinidade das nanopartículas e as respectivas constantes de estabilidade dos complexos de DTPA com as terras raras, dado que o perfil crescente da curva (Figura 6.29) está de acordo com os dados da literatura já bem estabelecidos

Figura 6.29. Gráfico das constantes de afinidade dos complexos de terras raras na superfície das nanopartículas.

6.6. Separação de terras raras (Monazita)

Iniciamente as nanopartículas foram submetidas a testes com a mistura de duas terras raras em soluções equimolares de 20 mmol.L^{-1} e observou-se que as mesmas são capazes de diferenciar lantânio de outras terras raras (Figura 6.30). através da constante de estabilidade do complexo formado, observando que lantânio tem valor de constante menor que os outros íons da série.

Figura 6.30. Fracionamento de misturas binárias (equimolares) de terras raras, (■)La³⁺ e (■)Ln³⁺ por captura com nanopartículas superparamagnéticas funcionalizadas com DTPA.

As nanopartículas funcionalizadas com anidrido succínico também foram submetidas a testes com a mistura de duas terras raras em soluções equimolares de 20mmol.L⁻¹ e observou-se que as mesmas também são capazes de realizar essa diferenciação binária de terras raras (Figura 6.31) muito provavelmente seguindo a constante de estabilidade dos complexos formados. Além disso, é possível observar um decaimento na capacidade de carga de terras raras na superfície das nanopartículas. Uma hipótese seria que ocorre uma reação semelhante a que ocorreu com o enriquecimento de La/Nd, uma vez que os complexos formados aumentam a força da ligação e ocupam maior número de ligantes -COO⁻ conforme a constante de estabilidade dos complexos aumenta.

Figura 6.31. Fracionamento de misturas binárias (equimolar) de terras raras, (■)La³⁺ e (■)Ln³⁺ por captura com nanopartículas superparamagnéticas funcionalizadas com anidrido succínico.

6.7 Processos de enriquecimento

Através dos experimentos com os pares de terras raras com as nanopartículas com DTPA, foi possível planejar um processo de enriquecimento (equação 6.13), trabalhando com a proporção de La/Nd nas nanopartículas. Começando com uma mistura equimolar, a análise dos elementos capturado pelas nanopartículas levou a uma distribuição de 66% para Nd³⁺ e 33% para La³⁺, seguindo as tendências prevista a partir da constantes de estabilidade DTPA-Ln³⁺. Um tratamento subsequente com ácido diluído, 200uL HCl 0,05M, em uma reação por 2 minutos com as nanopartículas (10mg) em agitação seguida de três lavagens com água, levou a uma liberação completa dos íons lantanídeos. Num segundo passo, o mesmo procedimento foi repetido, mas utilizando a nova proporção de 70/30 Nd³⁺/ La³⁺. Já no segundo ciclo, as quantidades relativas capturadas pelas nanopartículas de íons de Nd³⁺ eram > 99%, uma vez que nenhuma evidência de La³⁺ pode ser detectado por meio da técnica de EDXRF (Figura 6.32), sob condições similares.

Figura 6.32. Etapas de enriquecimento de neodímio na presença de lantânio partindo de uma solução equimolar com as NP@DTPA, seguindo do confinamento magnético, lavagem e redispersão em HCl 0.05 M, tamponamento até pH 6, e nova extração.

Curiosamente foi observada uma diferença entre a quantidade de neodímio e lantânio capturada pelas nanopartículas. Admitindo-se que a ligação com neodímio seja preferencial comparado ao íon lantânio, como observado experimentalmente, considera-se mais forte a ligação com neodímio. Contudo, a quantidade de neodímio foi aproximadamente a metade comparada à quantidade de lantânio na superfície. Isso pode ser devido ao ligante da superfície acaba envolvendo todo o íon, impedindo assim que ele faça ligação com mais de um metal (Figura 6.33). Esse fato pode ser explicado pela força da ligação entre o ligante e o metal envolvidas, como mostram os valores das constantes k das isotermas.

Figura 6.33. Modelagem dos complexos na superfície das nanopartículas com lantânio (A) e neodímio (B).

Esse mesmo raciocínio pode ser feito quando analisados as isotermas com praseodímio (Figura 6.34) e samário (Figura 6.35) visto que os valores das constantes de estabilidade dos complexos e a quantidade dessas terras raras capturadas com o $q_{\max}$ das isotermas foram bem próximos.

Figura 6.34. Etapas de enriquecimento de praseodímio na presença de lantânio partindo de uma solução equimolar com as NP@DTPA.

Figura 6.35. Etapas de enriquecimento de samário na presença de lantânio partindo de uma solução equimolar com as NP@DTPA

6.8 Separação de terras raras (trios, teores de monazita e enriquecimento)

A separação de terras raras também foi realizada em trios para avaliar o comportamento das nanopartículas magnéticas e como essa complexação poderia ocorrer. Os experimentos ainda têm caráter exploratório, e por isso as isotermas para o Gd^{3+} não estão sendo apresentadas. Partindo de uma solução equimolar de lantânio, gadolínio e neodímio observou-se a preferência das nanopartículas pelo elemento com maior constante de estabilidade (Figura 6.36), como esperado, seguindo a ordem gadolínio, neodímio e lantânio.

Figura 6.36. Etapas de separação e enriquecimento de gadolínio na presença de lantânio e neodímio partindo de uma solução equimolar com NP@DTPA

A partir daí, sabendo-se que é possível trabalhar com 3 íons de terras raras diferentes em concentrações equivalentes e, ainda assim, conseguir resultados significativos que indicam a separação e o enriquecimento de cada íon com sucesso, o experimento seguinte foi voltado para a separação de uma provável monazita, imitando em iguais teores dos diferentes íons de terras raras encontrados nessa areia. Sua composição apresenta 46% de Ce, 23% de La, 5% de Pr, 19% de Nd, 3% de Sm e 1,7% de Gd, porém, como já discutido, o cério não entra nesse experimento, pois pode ser removido facilmente sob a forma de CeO_2 . Como observado na Figura 6.37, foi possível realizar essa separação, em algumas etapas a mais devido à proximidade das constantes de estabilidade dos complexos com samário e gadolínio, com sucesso. As análises realizadas por EDXRF indicam um teor de gadolínio de aproximadamente 100% de pureza, de acordo com o limite de detecção do aparelho, e torna o experimento com muita viabilidade em maior escala, pois é um método rápido que indica a resistência da nanopartícula e a eficácia do método, como resultado um produto de alto valor agregado.

Figura 6.37. Etapas de enriquecimento partindo de uma solução com os mesmos teores relativos de íons terras raras encontrados na monazita.

6.9. Estudo magnetoforético de captura dos íons lantanídeos com NP@DTPA

O estudo realizado em paralelo com o auxílio da metodologia acoplada à uma balança analítica, desenvolvida pelo aluno do laboratório Fernando Menegatti de Melo, foi importante para a complementação dessa Tese, intitulado “Magnetoforese de Nanopartículas Superparamagneticas para Extração de Terras Raras” [98] (Apêndice). A magnetoforese foi aplicada para a captura de íons Dy^{3+} pelas nanopartículas NP@DTPA (equação 6.14), previamente desenvolvidas e caracterizadas, como apresentado anteriormente.

Eq. 6.14

Deve-se notar que, embora a solução Dy^{3+} ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) exiba um comportamento paramagnético típico, sob condições normais, sua contribuição para o aumento de peso durante os experimentos de magnetoforese é completamente insignificante, em relação à resposta magnética das nanopartículas. Deste modo, após a adição de NP@DTPA à solução Dy^{3+} , a resposta magnetoforética é semelhante à observada em água pura, indicando que a captura dos íons metálicos decorre lentamente. De modo a monitorar a cinética, a mistura foi mantida sob agitação constante num microtubo e após um intervalo de tempo de 25 minutos a amostra foi submetida à magnetoforese monitorada pela balança analítica. Em vez do aumento de peso esperado devido à captura dos íons Dy^{3+} , o oposto foi observado, prosseguindo até o ponto de equilíbrio após 300 min. conforme ilustrado na Figura 6.38

Figura 6.38. Captura dos íons Dy^{3+} monitorada magneticamente: (A) solução inicial $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Dy^{3+} , (B) depois de adicionar NP@DTPA e agitação sem campo, (C) acompanhando magnetoforético em balança analítica aplicando campo.

Ao final, a diminuição do magnetismo correspondeu a 5,9% após a ligação dos íons Dy^{3+} . Os resultados indicaram que os íons Dy^{3+} paramagnéticos diminuem o magnetismo global das nanopartículas, implicando em um acoplamento anti-ferromagnético dipolar entre os spins do lantanídeo e do núcleo magnético. A velocidade magnetoforética também diminuiu ligeiramente após a

ligação dos íons Dy^{3+} , consistente com a diminuição da magnetização das nanopartículas e com o aumento dos raios hidrodinâmicos devido à presença dos íons metálicos capturados.

A microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM) equipada com detecção de campo escuro anular de ângulo elevado (HAADF) (realizada pelo aluno de doutorado Fernando Menegatti de Melo) e análise de EDX, permitiu sondar a distribuição do elemento ao redor das partículas MagNP@DTPA-Dy . Como ilustrado na Figura 6.39, os elementos são discriminados pelas suas cores correspondentes, Dy (vermelho), Fe (azul), C (amarelo) e Si (verde) na superfície (Figura 6.40). Uma observação importante é que as manchas vermelhas que representam os íons disprósio estão localizadas principalmente sobre o corante amarelo, compreendendo o ligante de DTPA, como esperado a partir da captura do íon lantanídeo pelo agente complexante.

Figura 6.39. Representação pictórica da interação entre MagNP @ DTPA e Dysprósio indicando uma imagem HAADF de acoplamento antiferromagnético de um aglomerado de uma nanopartícula MagNP @ DTPA-Dy [99]

Figura 6.40. (A) Imagem do mapa elemental obtida por análises de EDS do mesmo aglomerado de nanopartículas MagNP @ DTPA-Dy. (B) imagem ampliada da área selecionada da imagem do A. As cores vermelha, azul, amarela e verde correspondem à presença de Dy, Fe, C e Si nas nanopartículas, respectivamente.

Considerando o núcleo magnético, pode-se observar que os íons Dy^{3+} estão localizados em uma região de gradientes de campo negativos, permitindo interações dipolares responsáveis pelo acoplamento anti-ferromagnético observado.

Capítulo VII

Considerações Finais e Perspectivas

7. Considerações Finais e Perspectivas

A hidrometalurgia convencional tem sido um campo bastante explorado que coloca à disposição inúmeras formas de realizar a extração de minérios. Contudo, por ser uma tecnologia agressiva ao meio ambiente, seu melhoramento ou mesmo substituição por tecnologias alternativas mais limpas e sustentáveis é um ponto que vem sendo perseguido em todo o mundo.

A nossa proposta, de nanohidrometalurgia magnética, permite olhar para a mineração com outros olhos, visto que o método provém de um material desenvolvido com reagentes *green* (óxido de ferro) e usa um procedimento que pode ser executado da forma mais sustentável possível, em meio aquoso, temperatura ambiente, com alta reciclabilidade. O uso de ímãs permanentes dispensa a maioria das operações unitárias da indústria química, como filtração, concentração, lavagem, etc. O processo de confinamento magnético permite o uso de um único reator, ao contrário das centenas de torres e tanques utilizados na hidrometalurgia convencional. Além disso os ímãs permanentes dispensam o uso de energia elétrica.

Nesta tese, o estudo dessas nanopartículas em regime superparamagnético foi feito minuciosamente, desde a síntese das nanopartículas de magnetita até os tipos de acoplamentos em sua superfície, sempre pensando no maior aproveitamento para complexação dos íons terras raras. Para isso foram modificados parâmetros como utilização de um agente estabilizante, tamanho da capa de sílica e a utilização de anidridos derivados do EDTA para realizar reações de acoplamento, tornando assim o processo de reação mais eficiente e uniforme.

A partir daí, estudos de captura foram realizados, a fim de obter uma variedade de nanopartículas com diferentes superfícies e suas interações com terras raras, observando o efeito das variáveis de complexação e liberação das mesmas e pH. Os experimentos realizados e as análises mais detalhadas proporcionaram uma visão do alto potencial da nanohidrometalurgia no campo das terras raras. Experimentos com alta reprodutibilidade e sustentáveis, possíveis de serem feitos em um curto espaço de tempo com metodologias bem estabelecidas fazem com que seja explorada, já em uma etapa inicial, a pura

química de coordenação de superfície. O avanço desse estudo permite entender o início do processamento das terras raras e a real possibilidade da sua aplicação em escala industrial, sendo esse um método verde, sustentável e relativamente barato, diminuindo assim futuramente um dos problemas do nosso país, passando de uma exportação de *commodities* para o uso e exportação desses elementos com alto valor agregado.

Apesar dos bons resultados alcançados, e do importante aprendizado dos conceitos envolvidos na nanohidrometalurgia magnética, os desafios se fazem maiores que no início desta Tese. O desenvolvimento de novas nanopartículas funcionalizadas deve ser um motivo constante, considerando a riqueza de aspectos a ser explorados na química de coordenação, e na constante evolução da síntese de nanopartículas. Além da própria tecnologia de extração e separação de terras raras, não pode ser esquecido que as nanopartículas carregadas com esses elementos podem atuar como catalisadores recicláveis, como agentes de contraste na medicina, como carreadores de drogas, como marcadores magnéticos ou fluorescentes, ou como novos materiais magnéticos ainda a serem explorados na tecnologia de fluidos.

Finalmente, a Tese demonstra a importância do conhecimento da química de coordenação e como ela pode contribuir para uma área ainda pouco visível para os químicos, que é extração e processamento de mineral. Sem isso, o Brasil será sempre dependente da importação de produtos e tecnologias, a despeito de sua notável riqueza mineral.

Capítulo VIII

Referências Bibliográficas

VIII. Referências Bibliográficas

- [1] Lápido-Loureiro, F.E.; Santos, R.L.C. *O Brasil e a Reglobalização as Indústria das Terras Raras*, CETEM, **2013**.
- [2] Szabadvary, F. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Amsterdã: Elsevier. 11, cap. 73, 33-80.
- [3] de Faria, C.A.; Guimarães, S.R. *Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) MMM - Belo Horizonte – Projeto de Terras Raras*, **2013**.
- [4] Rocio, M.A.R.; Silva, M.M.; Carvalho, P.S.L. *Terras-raras: situação atual e perspectivas*, Mineração BNDES Setorial, 35, 369.
- [5] Vieira, E.V.; LINS, F.F. *Série: Tecnologia mineral – 73 – CETEM*, 1997.
- [6] Serra, O.A. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 22, 5, 809, **2011**.
- [7] Huang, C. *Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, **2010**.
- [8] Royen, R.; Fortkamp, U. *Rare Earth Elements - Purification, Separation and Recycling*, **2016**.
- [9] Haque, N.; Hughes, A.; Lim, S.; Vernon, C.; *Resources*, 3, 614-635, **2014**.
- [10] Spedding, F.H.; Fulmer, E.I.; Powell, J.E.; Butler, T.A.; *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 2354, **1950**
- [11] Huang, C. *Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, **2010**.
- [12] Blasse, G.; Grabmaier, B.C. *Luminescent materials*. Heidelberg: Springer, 232, **1994**.
- [13] Hanninen, P.; Härmä, H. eds. *Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects*. Heidelberg: Springer, 3835, **2011**.
- [14] Edelmann, F.K.; *Coordination Chemical Reviews*, 253, 21/22, 2515-2587, **2009**.

- [15] Carlos, L.D.; Ferreira, R.A.S.; Bermudez, V.Z.; Ribeiro, S.J.L. *Advanced Materials*, 21, 509-534, **2009**.
- [16] Brito, H.F.; Malta, O.L.; Felinto, M.C.F.C.; Teotonio, E.E.S. *The chemistry of metal enolates*. England: John Wiley & Sons, 5, 131-184, **2009**.
- [17] Härmä, H.; Soukka, T.; Lövgren, T.; *Clinical chemistry*, 43, 3, 561-568, **2001**.
- [18] Kodaira, C.A.; Lourenço, A.V.S.; Felinto, M.C.F.C.; Sanchez, E.M.R.; Rios, F.J.O.; Nunes, L.A.O.; Gidlund, M.; Malta, O.L.; Brito, H.B. *Journal of Luminescence*, 131, 4, 727-731, **2011**.
- [19] Quirino, W.G.; Legnani, C.; Dos Santos, R.M.B.; Teixeira, K.C.; Cremona, M.; Guedes, M.A.; Brito, H.F. *Thin Solid Films*, 517, 3, 1096-1100, **2008**.
- [20] Blundell, S. J., *Magnetism in condensed matter*. [New York]: Oxford University Press, **2001**.
- [21] Von Ranke, P. J.; De Oliveira, N. A.; Garcia, D. C.; De Sousa, V. S. R.; DE Souza, V.A.; Magnus G. Carvalho, A.; Gama, S. e Reis, M. S. *Physical Review B*, 75, 18, 184-220, **2007**.
- [22] Caravan, P.; Ellison, J.J.; McMurry, T.J.; Lauffer, R.B. *Chem Rev.*, 99, 2293, **1999**.
- [23] Parker, D. *Coord. Chemistry Rev.*, 205, 109, **2000**.
- [24] Stahlberg, T.; Mottran, P. *Bioanalytical Applications os Labeling Technologies*, Wallac Oy, Turku, **1995**.
- [25] Kodaiara, C. A.; Brito, H.F.; Malta, O.L.; Serra, O. A. *Journal of Luminescence*, 11, 101, **2003**.
- [26] Sá, G.F.; Malta, O.L.; Donega, C.D.; Simas, A.M.; Longo, R.L.; Santa-Cruz, P.A.; Silva, E.F.; *Coord. Chem. Rev.*, 165, 196, **2000**.
- [27] Binnemans, K.; *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Rare-Earth Beta-Diketonates, 35, 107-272, **2004**.
- [28] Filho, P.C.S.; Serra, O. A. *Quim. Nova*, 37, 4, 753, **2014**.

- [29] Abrão, A. *Química e Tecnologia das Terras-Raras*, CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, **1994**.
- [30] Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Wiley: Chichester, **2006**.
- [31] Zongsen, Y.; Minbo, C.; *Rare Earth Elements and their Applications*, Metallurgical Industry Press: Beijing, **1995**.
- [32] Saez-Puche, R.; Caro, P., *Rare Earths*, Editorial Complutense: Madrid, **1998**.
- [33] Sastri, V.R.; Bünzli, J.-C.G.; Rao, V.R.; Rayudu, G.V.S.; Perumareddi, J.R.; *Modern Aspects of Rare Earth and their Complexes*, Elsevier: Amsterdam, **2003**.
- [34] Connelly, N.G.; Damhus, T.; Hartshorn, R.M.; Hutton, A.T. *Nomenclature of Inorganic Chemistry – IUPAC Recommendations*, RSC Publishing: Cambridge, **2005**.
- [35] CETEM - Série “Estudos e Documentos” Nr. 21 – **1994**.
- [36] Vieira, E.V.; Lins, F.F. Série: *Tecnologia mineral* – 73 – CETEM, **1997**.
- [37] Schulz, P.A.B. *Física na Escola*, 6, 58 – 62, 2005.
- [38] Koo B, Xiong H, Slater M D, Prakapenka V B, Balasubramanian M, Podsiadlo P.; Johnson C.S.; Rajh T.; Shevchenko E. V. *Nano.Lett.*,12, 2429, **2012**
- [39] Du X, Wang C, Chen M, Jiao Y and Wang J, *J. Phys. Chem. C.*, 113, 2643, **2009**.
- [40] Lin S; Shen C; Lu D; Wang C and Gao H. *J. Carbon* 53. 112, **2013**.
- [41] Fukushima T; Sekizaqa K; Jin Y; Yamaya M; Sasaki H and Takishima T *Am. J. Physiol.* 265, **1993**.
- [42] Chemla, Y. R; Crossman, H. L; Poon, Y.; McDermott,R.; Stevens, R.; Alper M D Clarke J *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 97, 14268, **2000**
- [43] Ugelstad, J.; Berge, A.; Ellingsen, T.; Schmid, R.; Nilsen, T. N.; Mork, P. C.; Stenstad, P.; Hornes, E.; Olsvik, O. *Prog. Polym. Sci.* 17, 87, **1992**
- [44] Liu Y, Gao Y and Xu C. *Chin. Phys. B* 22 097503, **2013**.

- [45] Zayachuk D M. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 322, 60, **2010**.
- [46] Meyers H P. *Introductory Solid State Physics*, 2ed., New York: CRC Press p. 362, **1997**.
- [47] Neel L. *Annales de Physique*. 3, 137, **1948**.
- [48] Arzt E. *Acta Mater*. 46, 5611, **1998**.
- [49] Wu C; Yin P; Zhu X; OuYang C.; Xie Y. *J. Phys. Chem. B.*, 110, 17806, **2006**.
- [49a] Lu, A.H.; Salabas E.L.; Schuth, F. *Angewandte Chemie-International Edition*, Weinheim, 46, 8, 1222-1244, **2007**.
- [50] Lee, N.;Hyeon T. *Chem. Soc. Rev.* 41, 2575, **2012**.
- [51] Kim, D.; Lee, N.; Park, M.; Kim, B. H.; An, K.; Hyeon T. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 454, **2009**.
- [52] Chakraverty S. and Bandyopadhyay M. *J. Phys.: Condens. Matter* 19 216201, **2007**.
- [53] Ayyappan S; Kalyani S and Philip J. *Journal of Nanofluids* 1, 128, **2012**.
- [54] S. Bedanta and W. Kleemann, "Supermagnetism," *Journal of Physics D*, vol. 42, no. 1, Article ID 013001, **2009**.
- [55] Netto, C. G. C.; Toma, H. E.; Andrade, L.H. *Journal os Molecular Catalysis B, Enzymatic*, 85-86, 71-92, **2013**.
- [56] Netto, C. G. C. M., Andrade L. H., Toma, H. E. *Tetrahedron Asymmetry*, 20, 2299-2304, **2009**.
- [57] Condomitti, U., Zuin, A. Novak M. A., Araki, K., Toma, H. E. *Electrochemistry Communications*, 13, 72-74, **2011**.
- [58] Condomitti, U.; Zuin, A.; Silveira, A.T.; Toma, S.H.; ARAKI, K.; Toma, H.E. *Electroanalysis* , New York, N.Y., 23, **2011**.

- [59] Condomitti, U.; Silveira, A.T.; Zuin, A.; Toma, S.H.; Toma, H.E.; ARAKI, K. *Processo Eletrolítico para extração e produção de metais a partir de soluções aquosas ou não*. PI 1.105.235-0, **14/12/2011**.
- [60] Habashi, F., *Recent trends in extractive metallurgy*, Journal of Mining and Metallurgy, 45 (B), 1-13, **2009**.
- [61] Habashi, F.; *J. Mining Metallurgy*, 45, 1, **2009**.
- [62] Han, K. N.; Metall. **Mater Trans**, 34, 7, **2003**.
- [63] Rotuska, K.; Chmielewski, T. *Physicochemical Problems Of Mineral Processing*, 42, 29, **2008**.
- [64] Toma, H.E.; *Green Chemistry*, 17, 2027, **2015**.
- [65] Watling, H. R. *Hydrometallurgy*, 140, 163, **2013**.
- [66] Condomitti, U.; Almeida, S.N.; Silveira Jr., A.T.; de Melo, F.M.; Toma, H.E. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 29, No. 5, 948-959, **2018**
- [67] Sprecher, B.; Xiao, Y.; Walton, A.; Speight, J.; Harris, R.; Kleijn, R.; Visser, G.; Kramer, G.J. *Life cycle inventory of the production of rare earths and the subsequent production of NdFeB rare earth permanent magnets*. Environ. Sci. Technol. 48, 3951–3958, **2014**.
- [68] Weng, Z.H.; Jowitt, S.M.; Mudd, G.M.; Haque, N. *Appl. Earth Sci. Trans. Inst. Min. Metall. B*, 122, 83–96, **2013**.
- [69] Binnemans, K.; Jones, P.T.; Blanpain, B.; Gerven, T.V.; Yang, Y.; Walton, A.; Buchert, M. *Journal of Cleaner Production* 51, 1, 22, **2013**.
- [70] Condomitti, U., Zuin, A., Silveira, A. T., Araki, K., Toma, H. E. *Magnetic nanohydrometallurgy: A promising nanotechnological approach for metal production and recovery using functionalized superparamagnetic nanoparticles*; *Hydrometallurgy*, 125, 148-151, **2012**.
- [71] Ulisses C. Epamino, Alceu T. Silveira, Andre Zuin, Henrique E. Toma and Koiti Araki. *Processo Eletrolítico para extração e produção de metais a aparti de soluções aquosas ou não*. PI 1.105.235-0, **14/12/2011**.

- [72] Condomitti, U.; Zuin, A. Novak M. A.; Araki, K.; Toma, H. E. *Magnetic coupled electrochemistry: Exploring the use of superparamagnetic nanoparticles for capturing, transporting and concentrating trace amounts of analytes*. *Electrochemistry Communications*, v. 13, p. 72-74, 2011.
- [73] Almeida, S.N.; Toma, H. E. *Hydrometallurgy* 161, 22–28, **2016**.
- [74] Berger, P.; Aldeman, N. B.; Beckman, K.J.; Campbell, D.J.; Ellis, A. B.; Lisensky, C. G. *J. Chem. Ed.* , 76, 943, **1999**.
- [75] Wu, D.; Zhu, C.; Chen, Y.; Zhu, B.; Yang, Y.; Wang, Q.; Ye, W. *Applied Clay Science*, 62–63, 87–93, **2012**.
- [76] Cullity, B. D.; Graham, C.D. *Introduction to Magnetic Materials*, Second Edition. Ed. Piscataway, NJ: IEEE Press, **2009**.
- [77] Jolivet, J. P.; Chaneac, C.; Tronc, E. *Chem. Communications*, 481, **2004**.
- [78] Cai, J.; Liu, J.; Gao, Z.; Navrotsky, A.; Suib, S.L. *Chem. Materials*, 13, 4595, **2001**.
- [79] Das, S.; Hendry, M.J.; Essilfie-Dughan, J. *Environ. Sci. Technol.*, 45, 268, **2011**.
- [80] Ahn, T.; Kim, J.H.; Yang, H.M.; Lee, J.W.; Kim, J.D.; *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 6069-6076, **2012**.
- [81] Kim, D. K.; Mikhaylova, M.; Zhang, Y.; Muhammed, M.; *Chem. Mater.* 15, 1617–1627, **2003**.
- [82] Tajabadi, M.; Khosroshahi, M.E. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, Vol. 3, No. 3, **2012**.
- [83] Tie, S-L; Lee, H-C; Bae, Y-S; Kim, M-B.; Lee, K.; Lee, C-H. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 293, 278–285, **2007**.
- [84] Stober, W.; Fink, A.; Bohn, E. *Journal of Colloid and Interface Science*, 26, 63-69, **1968**.
- [85] Rother, D.; Sen, T.; East, D.; Bruce, I.J. *Nanomedicine*, 6(2), 281–300, **2011**.

- [86] Mashhadizadeh, M.H.; Amoli-Diva, M. *J. Anal. At. Spectrom.*, 28, 251, **2013**.
- [87] Delgado, R.; Silva, J. J. R. F. *Talanta*, 29, 815-22, **1982**.
- [88] Gao, M.; Li, W.; Dong, J.; Zhang, Z.; Yang, B. *World Journal of Condensed Matter Physics*, 1, 49-54, **2011**.
- [89] Del Campo, A.; Sen, T.; Lellouche, J.P.; Bruce, I.J. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293, 33–40, **2005**.
- [90] Jung, H. S.; Moon, D.S.; Lee, J. K. *Journal of Nanomaterials*, 1-8, **2012**.
- [91] Kralj, S.; Drofenik, M.; Makovec, D. J. *Nanopart. Res.*, 13, 2829-41, **2011**.
- [92] Sehgal, D.; Vijay, I.K. *Analytical Biochemistry*, 218, 87-91, **1994**.
- [93] Sam, S.; Touahir, L.; Salvador Andresa, J.; Allongue, P.; Chazalviel, J.-N.; Gouget-Laemmel, A.C.; Villeneuve, C.H.; Moraillon, A.; Ozanam, F.; Gabouze, N.; Djebbar S. *Langmuir*, 26(2), 809–814, **2010**.
- [94] Toma, H. E. *Nanotecnologia Molecular - Materiais e Dispositivos, Coleção de Química Conceitual – Vol. 6*, ed1, **2016**.
- [95] Blasse, G; Grabmaier, B.C. *Luminescent materials*. Heidelberg: Springer, 232, **1994**.
- [96] Hanninen, P.; Härmä, H. eds. *Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects*. Heidelberg: Springer, 385, **2011**.
- [97] Yunes, S. *Micromeritics Instruments Corp*. Norcross, 5, **1998**.
- [98] de Melo, F. M.; Almeida, N.; Domingues, A.; Toma, H. E.; *NanoWorld J.*, 3, 38, **2017**.
- [99] de Melo, F. M.; Almeida, N.; Uezu, N. S.; Alberto, C.; Ramirez, O.; Domingues, A.; Toma, H. E.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* 18, 4155, **2018**.

Capítulo IX

Apêndice

A.1. Espectros de Fluorescência de raio x por Energia Dispersiva (EDX)

- A.1.1. Solução de Nitrato de Lantânio 100mM

- A.1.2. Solução de Nitrato de Praseodímio 100mM

- A.1.3. Solução de Nitrato de Samário 100mM

- A.1.4. Solução de Nitrato de Disprósio 100mM

- A.1.5. Solução de Nitrato de Neodímio 100mM

Magnetophoresis of Superparamagnetic Nanoparticles Applied to the Extraction of Lanthanide Ions in the Presence of Magnetic Field

Fernando Menegatti de Melo¹, Sabrina da Nobrega Almeida¹, Antonio Domingues dos Santos² and Henrique Eisi Toma^{1*}

¹Institute of Chemistry, University of São Paulo, São Paulo, SP, Brazil

²Institute of Physics, University of São Paulo, São Paulo, SP, Brazil

*Correspondence to:

Prof. Henrique E. Toma

Institute of Chemistry, University of São Paulo

São Paulo, SP, Brazil

Tel: + 55 11 3091 3887

E-mail: henetoma@iq.usp.br

Received: March 27, 2017

Accepted: June 07, 2017

Published: June 09, 2017

Citation: de Melo FM, Almeida SN, dos Santos AD, Toma HE. 2017. Magnetophoresis of Superparamagnetic Nanoparticles Applied to the Extraction of Lanthanide Ions in the Presence of Magnetic Field. *NanoWorld J* 3(2): 38-43.

Copyright: © 2017 de Melo et al. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY) (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) which permits commercial use, including reproduction, adaptation, and distribution of the article provided the original author and source are credited.

Published by United Scientific Group

Abstract

Magnetic migration (magnetophoresis) and extraction of Dy^{3+} ions by magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles functionalized with diethylenetriaminepentaacetic acid (MagNP@DTPA) were probed using an analytical balance and an external weighing device comprising a miniature neodymium ($Nd_2Fe_{14}B$) magnet and a $Lego^{\circ}$ system. Contrary to our expectation, when the paramagnetic Dy^{3+} ions were captured by the superparamagnetic nanoparticles, the overall magnetization decreased, due to the anti-ferromagnetic dipolar interactions between the lanthanide ion and the superparamagnetic core. This finding allowed to monitor, in real time, the lanthanide extraction process (nanohydrometallurgy) and the nanoparticles migration in the magnetic field.

Keywords

Magnetophoresis, Nanohydrometallurgy, Rare earth, Magnetic balance, Superparamagnetic nanoparticles

Introduction

Superparamagnetic nanoparticles (MagNP) are being extensively explored in nanotechnology, and one of the recent applications deals with magnetic separations at the nanoscale (magnetophoresis) [1-5] and elemental processing in the mineral area [6, 7] (magnetic nanohydrometallurgy) [8-10]. The understanding of such processes can lead to important technological advances in metal ion extraction, separation and recovery, as well as in electrowinning processes, including environmental remediation involving the capture and removal of heavy metal contaminants from industrial effluents [11, 12]. Because of the magnetic recycling capabilities, they provide a powerful strategy towards a green and sustainable chemistry [13-17].

In order to understand the features of this work, it is important to note that magnetic nanoparticles encompass many thousand paramagnetic atoms undergoing simultaneous magnetization, yielding a very strong response in the presence of the magnetic field. However, in the absence of the magnetic field, the spins keep randomly distributed, exhibiting no spontaneous magnetization. The magnetic response is similar to that observed for paramagnetic ions, but it can achieve several orders of magnitude higher intensities.

The nanoparticles magnetism is usually probed by means of expensive vibrating magnetometers and SQUID instruments, not available in most chemical laboratories. However, such facilities are also not suitable for real time monitoring the processes involving superparamagnetic nanoparticles in solution. For this reason, a simple and rapid way of performing magnetic measurements

in the laboratory is quite desirable. In this sense, one could try to use the classical Gouy [18] and the Faraday balances [19] which are widely employed for probing paramagnetic and diamagnetic substances, exhibiting typical magnetic susceptibilities around $+10^{-4}$ and -10^{-6} emu g $^{-1}$, respectively. However it should be noticed that in the case of Fe $_3$ O $_4$ nanoparticles the magnetization intensity can reach 92 emu g $^{-1}$, reflecting an enhancement of 6 orders of magnitude in the magnetic behavior in relation to the paramagnetic ions. For this reason, if one tries to perform the measurements using the Faraday balance in a similar way as for conventional paramagnetic substances, instead of employing a typical 10 mg sample, the measurement would require 10^{-8} g of the superparamagnetic nanoparticles. This is clearly impossible to handle, even by using the best analytical or electronic balance available. Conversely, if one uses for instance, 10 mg of superparamagnetic nanoparticles in the Faraday balance, the magnetization becomes so high that the pending sample will jump towards the Faraday magnet pole, invalidating the measurement, independently of the experimental setup and precautions employed.

For this reason, in order to circumvent this limitation, we have improved on the external weighing technique previously developed in our laboratory [20], allowing to adapt the classical analytical balance for the Gouy method. Our device is set in a miniature scale, using a Lego $^{\circledast}$ platform placed on the analytical balance plate, in addition to a small Nd $_2$ Fe $_{14}$ B magnet. The magnetic sample is introduced into an Eppendorf tube tightly inserted into a silver ring fixed at the end an EPR or NMR tube used as a cantilever. By means of the Lego $^{\circledast}$ platform, the cantilever provides efficient sample positioning, ensuring reproducibility and accuracy.

Our preference for Lego $^{\circledast}$ toys to support the cantilever and magnet rail was due to their admirable micrometric precision and versatility. Such qualities have already been successfully explored by Quercioli et al. [21] in the design of versatile optomechanic systems. As a matter of fact, Lego $^{\circledast}$ blocks can be conveniently assembled on the balance platform, allowing many distinct arrangements for supporting the cantilever, and also providing the necessary counterpoise for equilibrating the device when it is submitted to strong magnetic forces.

The Lego $^{\circledast}$ design can be fitted into any analytical balance and can be easily removed, without compromising its normal function in the laboratory. Its greatest advantage is the possibility of probing directly the superparamagnetic nanoparticles in solution, as well as their magnetophoretic response, in a rather simple way. The application of this practical approach to the investigation of the magnetophoretic behavior of superparamagnetic nanoparticles in solution, and their performance in the capture of Dy $^{3+}$ ions for hydrometallurgical applications, is reported in this paper.

Materials and Methods

Synthesis of MagNP@DTPA and their characterization

The engineered nanoparticles were synthesized and characterized as reported before [22]. The process employed

was based on the co-precipitation method [23], by reacting a mixture of FeCl $_3$ ·6H $_2$ O and FeSO $_4$ ·7H $_2$ O with ammonium hydroxide. After treating with tetramethylammonium hydroxide the nanoparticles were magnetically confined using an external Nd $_2$ Fe $_{14}$ B magnet, washed with water and kept under vacuum. In a second step, the MagNPs were coated with SiO $_2$ by the Stober [24] method, using tetraethylorthosilicate, in glycerol/water mixtures. In a third step, the particles were coated with ethylenediaminepropyltrimethoxysilane and finally, the amino-functionalized nanoparticles were treated with DTPA anhydride, in DMF, and isolated in solid form after washing with water and drying under vacuum. Characterization included elemental analysis, TEM, DLS, Zeta size, FTIR, Raman, EDX and vibrating magnetometer measurements [22].

Experimental Lego $^{\circledast}$ setup

The Lego $^{\circledast}$ setup is shown in Figure 1. It consists of a diamagnetic cantilever (EPR tube) with a silver ring tightly inserted into the open end. The cantilever is fixed at the base by means of three internal Lego $^{\circledast}$ pieces (Figure 1 inset), allowing it to slide easily under application of a mild force. After attaching the cover, the cantilever keeps tightly fixed into the support. In order to accommodate the microtube (Eppendorf) sample, a silver ring was precisely hand moulded in order to prevent any displacement by the magnetic field. The magnet was supported on a mobile, vertical Lego $^{\circledast}$ rail support, allowing movements along the z-axis, with its positioning controlled by a lateral ruler. A parallel projection of a laser pointer on a millimetric paper has also been used for improving the precision. By means of the adjustable vertical Lego $^{\circledast}$ rail, the magnet was kept at a specific height (e. g. 0.40 cm to 2.00 cm) from the microtube sample, allowing to manage the influence of the magnet-sample distance in the measurements.

Figure 1: Lego $^{\circledast}$ assembly for external weighing in an analytical balance, consisting of an adjustable diamagnetic cantilever with a tightly fixed silver ring for inserting the microtube sample. The miniature Nd $_2$ Fe $_{14}$ B cylindrical magnet (1.1 T, 2.0 cm x 1.0 cm), is placed on the mobile, vertical Lego $^{\circledast}$ rail support. Inset: internal view of the cantilever base.

Magnetophoresis and capture of Dy $^{3+}$ by the MagNP@DTPA nanoparticles

Magnetophoretic assays were carried out in three steps, as illustrated in Figure 2. First, 1 mL of 0.1 mol L $^{-1}$ Dy $^{3+}$ solution was transferred to the microtube and its magnetic response evaluated using the Lego $^{\circledast}$ assembly (Figure 2A).

Then, 8 mg of MagNP@DTPA was added and the weight precisely determined in the absence of the magnet, providing the exact mass of nanoparticles (Figure 2B). The sample was stirred for 300 min. in order to accomplish the capture of the Dy^{3+} ions by MagNP@DTPA. After applying a magnetic field (Figure 2C), there is a rapid magnetophoretic deposition of the nanoparticles, leading to a dramatic increase of the relative weight measured in the analytical balance.

Figure 2: Pictorial representation of the capture of Dy^{3+} ions in the presence of the magnet: (A) Initial Dy^{3+} solution (0.1 mol L⁻¹); (B) after adding MagNP@DTPA and stirring without applying the magnet; (C) magnetophoretic deposition after the capture of Dy^{3+} ions by the superparamagnetic nanoparticles.

Results and Discussion

Magnetic nanohydrometallurgy [8-10] deals with the capture of metal ions by superparamagnetic nanoparticles and their magnetophoretic separation for processing the elements. The application of superparamagnetic nanoparticles (Fe_3O_4) coated with the diethylenetriaminepentaacetic (DTPA) complexing agent for the extraction and separation of lanthanide ions ($Ln = La^{3+}$ and Nd^{3+}) has already been successfully accomplished in our laboratory [22]. In this work we focused on Dy^{3+} ions, because their strongest magnetic properties in the lanthanide series were expected to be more interesting for magnetophoretic applications.

The engineered nanoparticles employed in the experiments exhibit a nanocrystalline magnetite core of about 15 nm determined by TEM, coated with an about 7 nm SiO_2 protecting shell estimated from the difference to the hydrodynamic radius. This shell also encompasses the salinization with triethoxibis (ethylenediamine)propylsilane (EAPS), followed by the covalent binding of DTPA. It can be represented as $MagNP@SiO_2(EAPS)DTPA$, or simply $MagNP@DTPA$, as illustrated in Figure 3.

In solution, the average nanoparticle hydrodynamic radius was 22 nm, and their zeta potentials were pH dependent, starting from 20 mV at pH 3, reflecting the positive charge from the protonated amino groups, and the presence of neutral carboxylic acid groups. Above pH 5, the carboxylic groups are deprotonated, and the nanoparticles become electrostatically

stabilized by a negative charge, yielding -30 mV zeta potential. Considering the zeta potentials and the pKa of the Dy^{3+} ions, the capture experiments with the $MagNP@DTPA$ nanoparticles were carried out at pH 6, using MES buffer. At this pH most of the carboxylic groups are deprotonated, with no risk of precipitating the metal ion hydroxides.

Figure 3: (A) Schematic representation of superparamagnetic nanoparticles (Fe_3O_4) coated with SiO_2 , ethylenediaminepropylsilane, and diethylenetriaminepentaacetic (DTPA) (B) Structural view of the $MagNP@DTPA/Dy^{3+}$ nanoparticles, showing the anti-ferromagnetic coupling between the paramagnetic ion and the central core.

The capture of the lanthanide ions (La^{3+} and Nd^{3+}) has already been investigated in our laboratory [22] using expensive energy dispersive X-ray fluorescence equipments. The procedure requires collecting, periodically, suitable samples for the analysis. Real time monitoring is not possible using such instrumentation. For comparison purposes, the same methodology has been applied for the capture of Dy^{3+} ions by $MagNP@DTPA$, yielding an adsorption equilibrium constant of $2.57 \times 10^{-3} g(MagNP) L^{-1}$ in comparison with 2.92×10^{-4} and $4.22 \times 10^{-4} g(MagNP) L^{-1}$ for the La^{3+} and Nd^{3+} ions, respectively. The maximum amount of captured Dy^{3+} ions corresponded to 63.2 mg(Dy)/g($MagNP$).

Probing magnetophoresis

Magnetophoresis deals with the nanoparticles migration in the presence of an applied magnetic field. Its understanding is essential for the application of nanoparticles in magnetic separation processes, however, the theory involved is yet under development and has been the subject of many recent discussions [1-5]. In addition the advances in the experimental procedures remain yet quite limited.

There are lots of benefits associated with the use of magnetic nanoparticles in separation processes [25]. However, since magnetic nanoparticles are very small, their magnetophoretic pathway can be perturbed by the thermal energy and the viscous drag forces [26]. For this reason, a strong magnetic force is necessary to overcome the thermal randomization. Because of the high complexity of the analytical solutions dealing with inhomogeneous magnetic fields, no attempt will be made to discuss the theoretical formalisms and approximations involved. Instead, we will concentrate on the experimental procedure employed, using the basic theory just as a guide.

The simplest theoretical approach considers the magnetophoretic displacement of the isolated nanoparticles of radius R and magnetic moment m as a function of the applied field H , under the attractive force of the magnetic field gradient,

$$F_{mag} = m(H)\mu_0 \left[\frac{\partial H}{\partial r} \right] \quad \dots\dots\dots(1)$$

Where μ_0 is the magnetic constant (equal 1 in cgs unit).

In this work, it should be noted that the major measurements were carried out under the so called low field magnetophoretic regime [27, 28] where magnetic particles are distant from the magnet and the gradients are smaller than 100 T/m. In this case the moment is proportional to H , ($m = \chi H$), and equation 10 becomes

$$F_{mag} = \chi\mu_0 H \left[\frac{\partial H}{\partial r} \right] \quad \dots\dots\dots(2)$$

The opposite viscous drag force exerted by the solvent, is given by

$$F_{vis} = 6\pi\eta Rv \quad \dots\dots\dots(3)$$

Where η is the viscosity, and v = velocity. The balance of such forces allows to evaluate the magnetophoretic velocity v , as

$$v = \frac{1}{6\pi\eta R} \chi\mu_0 H \left[\frac{\partial H}{\partial r} \right] \quad \dots\dots\dots(4)$$

Under this condition, the migration of the isolated nanoparticles should be directly proportional to the magnetic field H and to the magnetic field gradient ($\partial H/\partial r$).

It should be noticed that at the high field limit, — a situation where the particles are very close to the magnet, — the magnetic moment (m) approaches saturation, becoming almost insensitive to changes in the field [3]. However, its contribution to our measurements is completely negligible, since the nanoparticles close to the bottom of the microtubes should undergo instantaneous deposition, without contributing to the measured magnetophoretic rates.

By using a simple analytical balance arrangement, the magnetophoretic migration can be easily monitored by the relative weight increase as long as magnetic nanoparticles reach the bottom, attracted by the magnet (Figure 4). The contribution of gravity and of the magnetic attraction on the paramagnetic ions in solution is completely negligible with respect to the relative weight increase observed experimentally. In this way, from the successive weighing measurements as a function of time one can obtain the magnetophoretic deposition rates, from which it is possible to evaluate the corresponding kinetics, and to extract the velocity constants (Figure 4).

As one can see in Figure 4A, it is easy to follow the magnetophoretic decantation process, employing a simple weighing procedure in real time. The response monitored in this way actually reflects an average profile, because of the convective fluid motion induced by the different

magnetophoretic velocities that the particles can have at the top and at the bottom of the system [1].

By changing the distance from the magnet, the kinetics and the relative weight at the equilibration point are strongly affected by the magnetic field as shown in Figure 4B and 4C. As predicted by eq. 13, the magnetophoretic rates decrease at longer distances from the magnet (Figure 4D and 4E).

Figure 4: (A) Time lapse image showing a typical magnetophoretic response for the MagNP@DTPA nanoparticles (10 mg); (B) Typical kinetic curves collected for nine different heights of the magnetic in relation to the sample, from 0.4 cm (a) to 2.0 cm (i); (C) Exponential correlation between the magnetic weight increase and the specific heights; (D) Expansion of the kinetic curves collected at two different heights, (I) a = 0.4 cm and (II) i = 2.0 cm.

Monitoring the Dy³⁺ capture by magnetophoresis

The capture of Dy³⁺ ions by the MagNP@DTPA nanoparticles and the analysis was carried out under rigorous conditions, as reported in the experimental section. The reaction can be represented as

In order to monitor the capture of Dy³⁺ ions, the magnetophoretic experiments were carried out according to the three steps previously described in Figure 2. In this case, the application of magnetic field to 1 mL of the starting 0.1 mol L⁻¹ Dy³⁺ solution produced practically no change in the apparent weight, indicating a negligible contribution of the paramagnetism of the Dy³⁺ ions. Then, 8 mg of MagNP@DTPA was added to the Dy³⁺ solution, in the absence of the magnet, and the mixture was kept under stirring for 300 min. After this, the corresponding magnetophoretic curve was obtained, as shown in Figure 5. A similar experiment was repeated in the absence of Dy³⁺ ions. The comparison, shown in Figure 5 revealed that a systematic decrease of magnetism, by 5.9 ± 1 % results after the binding of the Dy³⁺ ions. This result is consistent with the occurrence of an anti-ferromagnetic coupling between the paramagnetic Dy³⁺

ions and the superparamagnetic core. This can be better seen in Figure 3B, where the Dy^{3+} ions are shown in a region of negative magnetic field gradients in relation to the applied field.

Figure 5: Magnetophoresis of MagNP@DTPA before (a) and after (b) the binding of Dy^{3+} ions (magnet distance = 0.40 cm) showing the decrease of magnetization in the presence of the lanthanide ions, and the slower magnetophoretic rate (inset).

The magnetophoretic velocity is also slightly reduced after the binding of Dy^{3+} ions, with the curve slopes decreasing from 8.98 to 8.52. This is consistent with the decrease of the magnetization of the nanoparticles and with the increase of the hydrodynamic radii due to the presence of the Dy^{3+} ions.

We have demonstrated that the decrease of magnetization can be precisely probed with the external weighing device. Actually, this property provides an effective way of monitoring the binding of the Dy^{3+} ions to the magnetic nanoparticles. In order to explore this feature, the experiments of the

Figure 6: Kinetics behavior of the static and dynamic capture of Dy^{3+} ions by the MagNP@DTPA nanoparticles, showing that stirring is necessary to accelerate the process.

capture of Dy^{3+} ions by MagNP@DTPA nanoparticles were conducted under static and dynamic regimes. In the first case, the nanoparticles were added to the Dy^{3+} solutions without stirring, and the weight monitored after the magnetophoretic deposition. In this regime, the weight started to decrease very slowly, commanded by the diffusional capture of Dy^{3+} ions, as shown in Figure 6. The process proceeds rather slowly, requiring several days to be complete.

The experiment was repeated under the stirring regime. In this case the relative weights were monitored intermittently, after 25 min stirring showing an exponential decrease until achieving stabilization, because of the saturation of MagNP@DTPA with the Dy^{3+} ions. These results are shown in Figure 6.

The magnetophoretic results revealed that the capture of the Dy^{3+} ions by the MagNP@DTPA nanoparticles involves a slow Dy^{3+} diffusion controlled adsorption kinetics, calling the attention for the time required for equilibration (> 200 min), and for the importance of stirring in the absence of magnetic field.

Conclusions

The reported magnetic weighing device allowed to convert a classical analytical balance into a practical magnetometer which can be used in many laboratory experiments. By keeping the same experimental arrangement and a constant distance from the magnet, an excellent reproducibility can be obtained for the measurements. On the other hand, by using a standard material (e.g. high quality Fe_3O_4 = 92 emu g^{-1}) for calibration, one can evaluate the saturation magnetization of the samples, in a rather simple way.

The possibility of evaluating the magnetic behavior of the nanoparticles in the presence of solvent is another particularly relevant aspect. In most typical magnetic experiments, the necessity of previous isolation of the solid materials and their drying can have strong influence on the results, considering the interactions occurring in the aggregation of the nanoparticles.

The comparison of the magnetophoretic behavior of MagNP@DTPA and MagNP@DTPA- Dy revealed a 5.9% decrease of magnetization after the binding of the paramagnetic Dy^{3+} ions. This result was ascribed to antiferromagnetic dipolar interaction between dysprosium ions and the magnetic nanoparticles. The observed decrease of magnetization correlates with the captured amount (6% w/w) of the Dy^{3+} ions, allowing to probe the metal ion extraction from the changes in the magnetophoresis response.

Acknowledgements

We greatly acknowledge the support from FAPESP (Grant 2013/24725-4) and CNPq (Grant 405301/2013-8).

References

1. Leong SS, Ahmad Z, Lim J. 2015. Magnetophoresis of superparamagnetic nanoparticles at low field gradient: hydrodynamic effect. *Soft Matter* 11(35): 6968-6980. <https://doi.org/10.1039/C5SM01422K>

2. Benelmekki M, Martinez LM, Andreu JS, Camacho J, Faraudo J. 2012. Magnetophoresis of colloidal particles in a dispersion of superparamagnetic nanoparticles: theory and experiments. *Soft Matter* 8(22): 6039. <https://doi.org/10.1039/c2sm25243k>
3. Andreu JS, Camacho J, Faraudo J, Benelmekki M, Rebollo C, et al. 2011. Simple analytical model for the magnetophoretic separation of superparamagnetic dispersions in a uniform magnetic gradient. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys* 84: 1-8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.021402>
4. Faraudo J, Andreu JS, Camacho J. 2013. Understanding diluted dispersions of superparamagnetic particles under strong magnetic fields: a review of concepts, theory and simulations. *Soft Matter* 9(29): 6654-6664. <https://doi.org/10.1039/c3sm00132f>
5. Friedman G, Yellen B. 2005. Magnetic separation, manipulation and assembly of solid phase in fluids. *Curr Opin Colloid Interface Sci* 10(3-4): 158-166. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2005.08.002>
6. Toma IIE. 2015. Magnetic nanohydrometallurgy: a nanotechnological approach to elemental sustainability. *Green Chem* 17(4): 2027-2041. <https://doi.org/10.1039/C5GC00066A>
7. Bruce T, Sen IJ. 2005. Surface modification of magnetic nanoparticles with alkoxysilanes and their application in magnetic bioseparations. *Langmuir* 21(15): 7029-7035. <https://doi.org/10.1021/la050553t>
8. Condonitti U, Zuin A, Silveira AT, Araki K, Toma HE. 2011. Direct use of superparamagnetic nanoparticles as electrode modifiers for the analysis of mercury ions from aqueous solution and crude petroleum samples. *J Electroanal Chem* 661(1): 72-76. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.07.018>
9. Condonitti U, Zuin A, Silveira AT, Toma SH, Araki K, et al. 2011. Superparamagnetic carbon electrodes: a versatile approach for performing magnetically coupled electrochemical analysis of mercury ions. *Electroanalysis* 23(11): 2569-2573. <https://doi.org/10.1002/elan.201100278>
10. Condonitti U, Zuin A, Silveira AT, Araki K, Toma IIE. 2012. Magnetic nanohydrometallurgy: a promising nanotechnological approach for metal production and recovery using functionalized superparamagnetic nanoparticles. *Hydrometallurgy* 125-126: 148-151. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.06.005>
11. Han KN. 2003. Interdisciplinary nature of hydrometallurgy. *Metall Mater Trans* 34: 757-767. <https://doi.org/10.1007/s11663-003-0082-1>
12. Williams ME, Latham AH. 2008. Controlling transport and chemical functionality of magnetic nanoparticles. *Acc Chem Res* 41: 411-420. <https://doi.org/10.1021/ar700183b>
13. Toma HE. 2013. Developing nanotechnological strategies for green industrial processes. *Pure and Appl Chem* 85(8): 1655-1669. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-12-12-02>
14. Wu W, He Q, Jiang C. 2008. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale Res Lett* 3(11): 397-415. <https://doi.org/10.1007/s11671-008-9174-9>
15. Chang YC, Chen DH. 2005. Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions. *J Colloid Interface Sci* 283(2): 446-451. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.09.010>
16. Cornell RM, Schwertmann U. 2003. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses, 2nd ed., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
17. Hunt AJ, Matharu AS, King AH, Clark JH. 2015. The importance of elemental sustainability and critical element recovery. *Green Chem* 17(4): 1949-1950. <https://doi.org/10.1039/c5gc90019k>
18. Saunderson A. 2002. A permanent magnet Gouy balance. *Phys Edu* 3(5): 272-273. <https://doi.org/10.1088/0031-9120/3/5/007>
19. Morris BL, Wold A. 1968. Faraday balance for measuring magnetic susceptibility. *Rev Sci Instrum* 39: 1937-1941. <https://doi.org/10.1063/1.1683276>
20. Toma IIE, Ferreira AMC, Osorio VKL. 1983. External weighing with analytical balances determination of magnetic susceptibility of inorganic compounds. *J Chem Edu* 60: 600-601. <https://doi.org/10.1021/ed060p600>
21. Quercioli F, Tiribilli B, Mannoni A, Acciai S. 1998. Optomechanics with LEGO. *Appl Opt* 37(16): 3408-3416. <https://doi.org/10.1364/AO.37.003408>
22. Almeida SDN, Toma HE. 2016. Neodymium(III) and lanthanum(III) separation by magnetic nanohydrometallurgy using DTPA functionalized magnetite nanoparticles. *Hydrometallurgy* 161: 22-28. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.009>
23. Ahn T, Kim JH, Yang HM, Lee JW, Kim JD. 2012. Formation pathways of magnetite nanoparticles by coprecipitation method. *J Phys Chem C* 116(10): 6069-6076. <https://doi.org/10.1021/jp211843g>
24. Stober EBW, Fink A. 1968. Controlled growth of monodisperse silica spheres in micron size range. *J Colloid Interface Sci* 26(1): 63-69. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5)
25. Gómez-Pastora J, Bringas E, Ortiz I. 2014. Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications. *Chem Eng J* 256: 187-204. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2014.06.119>
26. Lim J, Lanni C, Everts ER, Lanni F, Tilton RD, et al. 2011. Magnetophoresis of nanoparticles. *ACS Nano* 5(1): 217-226. <https://doi.org/10.1021/nn102383s>
27. Schaller V, Kraling U, Rusu C, Petersson K, Wipenmyr J, et al. 2008. Motion of nanometer sized magnetic particles in a magnetic field gradient. *J Appl Phys* 104: 93918. <https://doi.org/10.1063/1.3009686>
28. Andreu JS, Barbero P, Camacho J, Faraudo J. 2012. Simulation of magnetophoretic separation processes in dispersions of superparamagnetic nanoparticles in the noncooperative regime. *J Nanomater* 2012: 678581. <https://doi.org/10.1155/2012/678581>

Contents lists available at ScienceDirect

Hydrometallurgy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/hydromet

Neodymium(III) and lanthanum(III) separation by magnetic nanohydrometallurgy using DTPA functionalized magnetite nanoparticles

Sabrina da N. Almeida, Henrique E. Toma *

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
Received 1 August 2015
Received in revised form 8 November 2015
Accepted 13 January 2016
Available online 16 January 2016

Keywords:
Magnetic nanohydrometallurgy
Rare earths
Lanthanum/neodymium separation
Superparamagnetic nanoparticles
Langmuir isotherms

ABSTRACT

A successful nanohydrometallurgical separation of neodymium and lanthanum ions has been demonstrated by using superparamagnetic nanoparticles functionalized with ethylenediaminepropylsilane/diethylenetriaminepentaacetic acid, as complexing agents. Neodymium is preferentially captured in relation to lanthanum, reflecting the trends of the stability constants dictated by the lanthanide contraction. A high separation efficiency (>99%) has been achieved after three successive complexation and releasing stages. The overall process can be performed under green and sustainable conditions, e.g., at room temperature, in aqueous solution and mild pHs, allowing the nanoparticles recycling, and dispensing the use of more time/energy consuming physical separation processes.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Rare earths (REE) are very important elements in modern technology because of their applications in catalysis (Edelmann, 2009), metallurgy, ceramics, medicine (Hanninen and Harma, 2011; Kodaiara et al., 2011) and electronics (Blasse and Grabmaier, 1994; Brito et al., 2009; Carlos et al., 2009; Harma et al., 2001; Quirino et al., 2008). They are usually found in the trivalent state, although bivalent and tetravalent states can also be observed in the case of elements such as europium and cerium, respectively. The most important sources are represented by the monazite, bastnäsite and xenotime minerals. Monazite is a phosphate mineral of thorium and light REE, containing typically 45% Ce, 23% La and 17% Nd and minor amounts of Pr, Sm, Gd and Y. Such light elements are actually the most relevant ones, accounting for about 95% world consumption of REE. Bastnäsite, a fluorocarbonate mineral, is another important source of light REE, while xenotime, is a phosphate mineral containing mainly heavy REE.

Brazil and India were the first REE producers about five decades ago, but at the present time, China is the absolute world producer, also exhibiting the largest reserve of the elements. Recent discoveries in the central region of Brazil have ranked the country in the second position after China (Andrade, 2013), and there are some expectations to be confirmed, which can place the country even in the first rank. However, at the present time, the Brazilian production is yet quite modest. A

national initiative is being started, demanding major investments in this area.

Nowadays, the interest on neodymium is particularly large because of its use in commercial supermagnets, such as those based on Nd₂Fe₁₄B alloys. One of the most important sources of neodymium is the monazite ore, which is particularly abundant in Brazil. In the mineral processing of monazite, after the removal of thorium phosphate and insoluble CeO₂ products, a concentrate is generated containing mainly La³⁺ and Nd³⁺ ions, with smaller amounts of the other elements. Such concentrates are usually processed by rather elaborate solvent extraction methods, including ionic exchange and other procedures, in order to fractionate the elements, and to achieve their separation at several purity grades (De Jong et al., 2005; Takahashi et al., 2014). As a matter of fact, REE separation is far from trivial, since the elements exhibit very similar chemical properties, and the only possibility of success relies on the exploitation of the so called lanthanide contraction effect accompanying the increase of the atomic number. Such radial contraction determines the trends in the stability constants of the complexes, allowing some discrimination between the elements, which can be employed for separation purposes.

In this work we are applying the magnetic nanohydrometallurgy (MNHM) method (Condomitti et al., 2011a, 2011b, 2012, 2014) originally described in this journal for the production of copper, to the separation of the lanthanide elements, particularly La³⁺ and Nd³⁺. This technology is based on the use of functionalized superparamagnetic nanoparticles composed by magnetite, for capturing and processing metal ions in solutions by means of complexation reactions. For this

* Corresponding author.
E-mail address: henetoma@iq.usp.br (H.E. Toma).

purpose, highly magnetic nanoparticles are required, exhibiting superparamagnetic behavior and a large surface area. The particles should be protected by a silica coating for improving its chemical resistance. In addition, their external surface should be further functionalized in order to achieve the highest density of the complexing agents as possible, for maximizing the uptake of the metal ions of interest. After complexation, the superparamagnetic nanoparticles charged with the complexed metal ions can be captured and confined magnetically, such that their metal content can be easily released from the particles by a simple acid–base treatment, or by performing in situ electrochemical deposition. Then, the particles can return to the process, providing a sustainable, recyclable strategy, capable of dealing with the elements without using any solvent, resin, filtration or precipitation procedure. Therefore, in MNHM the logistic relies on the direct use of superparamagnetic nanoparticles coupled with an external magnet in order to confine, transport and release the nanoparticles during the processing of the elements. It can be an important strategy, considering the current efforts for achieving elemental sustainability (Hunt et al., 2015; Toma, 2013, 2015).

In the case of the lanthanide elements, we have chosen one of the best classical complexing agents available, which is DTPA, the diethylenetriaminepentaacetic acid. In order to improve the ion sequestering capability, this agent was covalently linked to the nanoparticle by means of a previously anchored (ethylenediamine)propylsilane (EAPS) group, via the formation of amide bonds, as illustrated in Fig. 1.

2. Methodology

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and other basic reagents were of analytical grade and employed as supplied. Tetraethylorthosilicate (TEOS), ethylenediaminepropyltrimethoxysilane (EAPTMS) and diethylenetriaminepentaacetic anhydride (DTPA) were obtained from Sigma/Aldrich.

Fe_3O_4 @DTPA superparamagnetic nanoparticles (NPs) of about 30–40 nm were obtained by the co-precipitation method (Ahn et al., 2012), starting from $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.088 mol) and $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.043 mol) and reacting with ammonium hydroxide (0.425 mol). After 1 h, the suspension of magnetic nanoparticles (MagNPs) was treated with tetramethylammonium hydroxide, TMAOH. The suspension was separated with an external $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ magnet, washed with water and kept under a vacuum. In a second step, the MagNPs were coated with SiO_2 using tetraethylorthosilicate, TEOS, (Stober et al., 1968) and then functionalized with ethylenediaminepropyltrimethoxysilane, EAPTMS. Typically, 1 g of magnetic nanoparticles was dispersed in 100 mL of glycerol and 40 mL of water, and after 10 min of sonication, 4 mL of TEOS was added dropwise at 80 °C (Mashhadizadeh and

Fig. 1. Magnetic nanoparticles protected by a SiO_2 coating, containing an (ethylenediamine)propylsilane shell for supporting the covalently bound DTPA molecules, $\text{NP@SiO}_2(\text{EAPS})\text{DTPA}$, or simply NP@DTPA .

Scheme 1.

Amoli-Diva, 2013; Gao et al., 2011). The reaction mixture was stirred for 4 h and the nanoparticles were magnetically confined and washed with water. After that, 133 mL of ethanol and 1 mL of water were added followed by 1.9 mL of EAPTMS (Bruce and Sen, 2005). The system was stirred for 1 day and the material was magnetically isolated, washed with water and dried under a vacuum. In a third step, the amino functionalized NPs were treated with 0.5073 g of DTPA anhydride, in DMF, and kept under stirring at 70 °C, for 14 h. Then, the particles were magnetically confined, washed with water, and dried under a vacuum (Yua et al., 2013; Zhu et al., 2014). Energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) measurements were carried out using an EDX720 instrument from Shimadzu, equipped with a X-ray tube with Rh target and a Si(Li) detector. The adsorption isotherms were obtained by mixing 0.0100 g of NP@DTPA with 10 mL aqueous solutions containing different concentrations of the lanthanide nitrate (Synth Co.). The suspensions were left in a thermostated shaker at 25 °C for 90 min, in order to ensure equilibrium conditions. After that, the magnetic nanoparticles containing the lanthanide ions were separated magnetically, with the aid of an external magnet and analyzed with the EDXRF instrument. All the tests were made at pH 6 using 2-(4-morpholine) ethanesulfonic buffer, in order to prevent the lanthanide hydrolysis.

A Lakshare VSM 7410 vibrating sample magnetometer was employed for the magnetization measurements of the particles. The FTIR spectra were recorded on a Bruker alpha model ATR equipment, with the samples carefully prepared as disk pellets containing precisely 200 mg KBr, and 0.5% of nanoparticles, and working at a spectral resolution of 0.5 cm^{-1} .

Dynamic light scattering and zeta potential experiments were carried out using a Zetasizer Nano S (Malvern, UK) at 25 °C. The colloids were placed in standard 10.0 mm quartz cuvettes and illuminated with a He–Ne laser at $\lambda = 633 \text{ nm}$. The scattered light was collected at 173° to the laser beam. The average hydrodynamic size was determined with an accuracy of 4–5%.

Fig. 2. Magnetization curve for $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2$ nanoparticles, at room temperature, showing a negligible hysteresis effect in the expanded scale (inset) around $H = 0$.

Fig. 3. FTIR spectra of (—) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2(\text{EAPS})$ and (---) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2(\text{EAPS})\text{DTPA}$ nanoparticles in KBr pellets.

High resolution transmission electron microscopy images were obtained using a JEOL, model JEM 2100 equipment, operating with a LaB₆ electron emitting filament, at a maximum acceleration voltage of 200 kV.

3. Results and discussion

The magnetic nanoparticles obtained in this work were developed in a series of sequential steps, starting from their synthesis by the $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$ coprecipitation method, followed by silanization with TEOS using the Stober method, and coating with EAPTMS, in order to finally incorporating the DTPA ligands via the amino/anhydride reaction, as shown in Scheme 1. The corresponding CHN analysis were: $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$, C (0.27%), H (0.25); $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2(\text{EAPS})$, C (2.97), H (0.74), N (0.89) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2(\text{EAPS})\text{DTPA}$, C (6.29), H (1.28), and N (1.75).

The silica coated NP was characterized by FTIR, X-ray diffraction and SEM, showing a good agreement with the literature (Jang and Lim, 2010). The particle core size was around 15 nm. For our purposes, the most relevant point is associated with its magnetization profile, as illustrated in Fig. 2.

The magnetization curve describes the magnetic moment vs the applied magnetic field H , and was measured at room temperature by cycling the magnetic field from -20 to 20 kOe. The saturation magnetization was about 67 emu g^{-1} , with practically no hysteresis, (Fig. 2 inset, expanded scale) consistent with a superparamagnetic regime for the

Fig. 4. Typical distribution of the hydrodynamic diameter of the $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2(\text{EAPS})$ and of the $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2(\text{EAPS})\text{DTPA}$ particles, average values = 34 and 44 nm, respectively.

Fig. 5. Zeta potential of (I) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2(\text{EAPS})$ nanoparticles and (II) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2(\text{EAPS})\text{DTPA}$ as a function of pH.

nanoparticles. The saturation value is slightly smaller than that of pure nanocrystalline Fe_3O_4 (92 emu g^{-1}), because of the presence of the diamagnetic silica coating.

In the synthesis sequence, the ethylenediamine coating was planned in order to bind the DTPA ligand via the amino/carboxy anhydride condensation reaction, but at a double extent, i.e., allowing duplication of the number of coordinating sites at the nanoparticles surface, as illustrated in Fig. 1. In this way, the DTPA ligands can adopt a dendrimeric fashion, facilitating the capture of the metal ions.

Fig. 6. Typical EDXRF spectra of the Fe_3O_4 nanoparticles, of the lanthanide nitrate solutions at 25 mmol L^{-1} , and of the nanoparticles after the capturing of (A) La^{3+} and (B) Nd^{3+} ions.

Fig. 7. Typical TEM image of the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(\text{EAPS})\text{DTPA-Nd}$ nanoparticles, and a high resolution detail, showing the internal crystalline planes of the magnetite core.

According to the CHN analysis, the amount of organic material in the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(\text{EAPS})$ particles corresponds to $\text{C} = 2.98$, $\text{H} = 0.74$ and $\text{N} = 0.89\%$, which can be favorably compared with the expected composition for $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2$. Accordingly, the theoretical and experimental C/H ratios were in good agreement, e.g. 4.25 and 4.03, respectively.

In the case of the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(\text{EAPS})\text{DTPA}$ particles, assuming the structure shown in Fig. 1, the expected composition of the organic material is $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{N}_8\text{O}_{18}$, corresponding to $\text{C} = 47.55$, $\text{H} = 5.87$ and $\text{N} = 13.05\%$. The theoretical C/N and C/H ratios were 3.64 and 8.11, in comparison with the experimental ratios of 3.59 and 4.91, respectively. The C/N ratio is rather consistent, but the experimental C/H values are much lower, indicating the presence of water molecules associated with the amines and carboxylate groups in the particles.

The FTIR spectra of the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(\text{EAPS})$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(\text{EAPS})\text{DTPA}$ particles can be seen in Fig. 3.

As one can see in Fig. 3, the vibrational spectra of the two related particles are quite similar, exhibiting the characteristic broad $\nu(\text{N-H})$ stretching peaks at 1460 cm^{-1} , and the sharp weak $\nu(\text{C-H})$ peaks at 2850 and 2919 cm^{-1} in both cases. The strong $\nu(\text{Si-O-Si})$ peaks are observed at 1090 cm^{-1} , and the $\nu(\text{Fe-O})$ peaks can be seen at 583 cm^{-1} . The differential peaks appear in the $1600\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ region corresponding to the asymmetric and symmetric stretching vibrations of the carboxylate groups. The peak at 1630 cm^{-1} should correspond to the $\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2)$ vibration, but is superimposed to the $\delta(\text{O-H})$ vibrations of the water molecules associated with the particles and

Fig. 8. Adsorption isotherm of NP@DTPA in La^{3+} solutions at 298 K.

Fig. 9. Adsorption isotherm of NP@DTPA in Nd^{3+} solutions at 298 K.

eventually with the KBr pellets. However, this peak is much stronger for the DTPA particles, corroborating the expected contribution of the $\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2)$ vibrations, in relation to $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(\text{EAPS})$. A weak peak is observed at 1465 cm^{-1} associated with $\nu(\text{N-H})$ vibration in both cases. However, the most relevant differential peak is clearly observed at 1400 cm^{-1} for the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(\text{EAPS})\text{DTPA}$ particle, corresponding to $\nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2)$.

The $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(\text{EAPS})$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(\text{EAPS})\text{DTPA}$ superparamagnetic nanoparticles were also monitored by dynamic light scattering, exhibiting an average hydrodynamic radius of 34 and 44 nm, respectively (Fig. 4).

In addition to the nanoparticle size, the zeta potentials are another important aspect for evaluating their electric charges and stability in solution (Jesionowski et al., 2010). Accordingly, a comparative zeta potential study of the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(\text{EAPS})$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(\text{EAPS})\text{DTPA}$ nanoparticles has been performed, as a function of pH, as shown in Fig. 5.

The $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(\text{EAPS})$ nanoparticles containing the ethylenediamine groups are protonated below pH 8, exhibiting stable zeta potentials around 30 mV, with a positive charge distribution which helps stabilizing the particles in solution. The isoelectric point is observed at pH 9.12. In the case of the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(\text{EAPS})\text{DTPA}$ nanoparticles, the zeta potentials at low pHs is much smaller, starting with 20 mV at pH 3, indicating a positive charge from the protonation of the amino groups, in the presence of the

Fig. 10. Linear plot of the adsorption isotherm of NP@DTPA in Nd^{3+} solutions based on the Langmuir Eq. (9).

Fig. 11. Linear plot of the adsorption isotherm of NP@DTPA in La^{3+} solutions based on the Langmuir Eq. (9).

neutral carboxylic acid groups. Its isoelectric point is observed at pH 4.4, where the partial deprotonation of the carboxylic groups compensate the positive charges of the protonated amino groups. Above pH 5 the most of the carboxylic groups are deprotonated, and the nanoparticles become electrostatically stabilized by a -30 mV potential, acquiring predominantly negative charges.

Based on the zeta potentials and on the pKa of the lanthanide ions, the capture experiments with the $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2(\text{EAPS})\text{DTPA}$ nanoparticle were carried out at pH 6, since most of the carboxylic groups are in the deprotonated form, with no risk of precipitating the metal ion hydroxides. For this purpose, the 2-(4-morpholine) ethanesulfonic buffer, MES, has been preferred, because of its suitable pKa = 6.15 and non-complexing behavior.

After the capture of the metal ions, the nanoparticles were magnetically confined and removed from the solution in order to perform the element analysis by the EDXRF technique, as described in the experimental section. Typical results for La^{3+} and Nd^{3+} ions are shown in Fig. 6.

After the uptake of the lanthanide ions, the $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2(\text{EAPS})\text{DTPA}$ nanoparticles were examined using a high resolution transmission electron microscopy, as shown in Fig. 7.

The TEM images reveal a rather uniform distribution of core sizes, around 12 nm, corresponding to crystalline magnetite nanoparticles. The interplanar distances of 0.5 nm are consistent with the

crystallographic distance of 0.485 nm observed in the Fe_3O_4 mineral. The organic coatings cannot be seen, but should be responsible for the formation of agglomerates in the image.

The capture of the metal ions was monitored as a function of their concentration, at pH 6, based on EDXRF, using calibration curves generated under similar conditions for the elements.

Considering the adsorption equilibrium.

The adsorption constant can be expressed by

$$K = \frac{[\text{NP@DTPA-Ln}]}{[\text{Ln}^{3+}][\text{NP@DTPA}]}. \quad (2)$$

If θ is the fraction of the adsorption sites to which the Ln^{3+} ion has become attached, the fraction of the unattached sites is $(1-\theta)$. Therefore,

$$\frac{[\text{NP@DTPA-Ln}]}{[\text{NP@DTPA}]} = \frac{\theta}{(1-\theta)}. \quad (3)$$

Calling the concentration of the lanthanide ions at equilibrium $[\text{Ln}^{3+}] = C_{\text{eq}}$ the adsorption constant can be written as

$$K = \frac{\theta}{C_{\text{eq}}(1-\theta)} \quad (4)$$

or, rearranging,

$$\theta = \frac{KC_{\text{eq}}}{(1 + KC_{\text{eq}})}. \quad (5)$$

The adsorbed mass of lanthanide ions at equilibrium concentration is equal to the difference of the initial and equilibrium Ln^{3+} concentrations, C_0 and C_{eq} , respectively. Defining q_{eq} the adsorbed mass of lanthanide ions at equilibrium concentration per mass of adsorbant (m), MagNP, in a given volume V,

$$q_{\text{eq}} = \frac{(C_0 - C_{\text{eq}})V}{m}. \quad (6)$$

Considering that

$$\theta = \frac{q_{\text{eq}}}{q_{\text{max}}} \quad (7)$$

Fig. 12. MM³ (molecular mechanics) simulation for the binding modes of DTPA with (A) La^{3+} and (B) Nd^{3+} ions.

Fig. 13. EDXRF analysis of the magnetic nanoparticles containing lanthanide ions, and after the treatment in acidic solutions at pH 2, showing the complete release of the metal elements.

it follows that

$$q_e = \frac{K C_{eq} q_{max}}{(1 + K C_{eq})} \quad (8)$$

Therefore, the plot of q_e versus C_e should exhibit a characteristic curvature, approaching a saturation point at higher concentrations of the lanthanides, corresponding to q_{max} . The corresponding plots for La^{3+} and Nd^{3+} ions can be seen in Figs. 8 and 9.

A more convenient way is to express Eq. (8) in the linearized form

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{max} K} + \frac{C_{eq}}{q_{max}} \quad (9)$$

as shown in Figs. 10 and 11.

In this way, from the analysis of the linear data in Figs. 9 and 10, the maximum coverage for the La^{3+} and Nd^{3+} corresponds to 62 mgLa/gNP and 28 mgNd/gNP, respectively. The respective adsorption equilibrium constants were 2.92×10^{-4} and 4.22×10^{-4} g(NP) L^{-1} .

Fig. 14. Fractionation of binary mixtures, starting from an equimolar solution (stage 0) of rare earth, (■) La and (■) Nd^{3+} ions, by using superparamagnetic nanoparticles functionalized with DTPA, as described in the text.

By comparing the results obtained from the Langmuir plots, a puzzling conclusion becomes apparent. Although the DTPA affinity constant for Nd^{3+} ions is larger in relation to La^{3+} ions, as theoretically predicted from their relative radii, the amount of captured elements at the saturation point is greater for La^{3+} by a factor of 2 over Nd^{3+} . In other words, the charge capacity for the $Fe_3O_4@SiO_2(EAPS)$ DTPA particles is twice for La^{3+} ions in relation to Nd^{3+} . The only possible explanation for this result should be related to the coordination modes of the sequestering agent in the particles.

As a matter of fact, according to the structural representation in Scheme 1, there are two DTPA units in the particle shell. In each DTPA unit there are three protonated amino groups, leaving four carboxylate groups for coordinating the lanthanide ions. According to molecular simulations using the MM²⁺ program, the Nd^{3+} ions, because of their higher effective charges or radial contraction, can simultaneously bind two DTPA ligands, assuming a coordination number of 8, which is quite common for the lanthanides. The resulting structure is rather compact and symmetrical, as illustrated in Fig. 12.

On the other hand, La^{3+} ions, exhibiting a smaller effective charge or a higher radius, should preferentially bind to each DTPA moiety by means of the 4 available acetate groups, not excluding the amino groups, leading to a less stable complex, but in duplicate, as can be seen in Fig. 12.

The EDXRF monitoring of the complexed lanthanide ions in acidic media is illustrated in Fig. 13. As one can see, below pH 2, the lanthanide ions are completely released from the particles, due to the protonation of the DTPA carboxylate groups.

By means of experiments with a mixture of La^{3+} and Nd^{3+} it was possible to evaluate the efficiency of the separation process, based on the DTPA affinity constants, as illustrated in Fig. 14. The logistic employed was inspired in the fractional distillation process, involving the successive, stepwise theoretical plates of separation, here represented by the successive binding, magnetic separation and acid dissociation steps. Starting with an equimolar mixture, the analysis of the elements captured by the nanoparticles led to a distribution of 66% Nd^{3+} and 33% La^{3+} , following the trends predicted from the DTPA- Ln^{3+} stability constants. A subsequent treatment with diluted acid, led to a complete release of the lanthanide ions. In a second step, the same procedure was repeated, but employing the 66/33 proportion of Nd^{3+}/La^{3+} , and their relative amounts captured by the nanoparticles were 94% Nd^{3+} and 6% La^{3+} . In the third step, starting from the 94/6 ratio, the amount of Nd^{3+} ions was >99%, since no evidence of La^{3+} could be detected by the EDXRF technique, under similar conditions.

The enrichment plot illustrated in Fig. 13 indicates that three partition steps can be enough to obtain Nd^{3+} in pure form, by starting from an equimolar mixture with La^{3+} ions.

4. Conclusions

Superparamagnetic nanoparticles functionalized with ethylenediamineisopropylsilane/diethylenetriaminepentaacetic acid agents can effectively bind lanthanide and neodymium ions from aqueous solution, allowing their magnetic capture at pH 6, and release, below pH 2.

A preferential binding of neodymium is observed, as expressed by its higher association constant, in relation to lanthanum, in agreement with the expected trends from the lanthanide contraction. However, in spite of this, the observed amount of captured lanthanum was duplicated, suggesting a weaker, independent binding to the two available DTPA arms. In contrast, the neodymium ion should be strongly bound to two DTPA ligands, simultaneously, through the 8 carboxylate groups.

A high separation efficiency (>99%) can be achieved after three successive complexation and release stages. The process allows the recycling of the nanoparticles, performing under green and sustainable conditions, i.e., at room temperature, in aqueous solution, mild pHs, and

dispensing the use of the classical physical separation processes (filtration, extraction, precipitation etc....).

Acknowledgments

The financial support from the Brazilian Agencies CAPES, CNPq (grant 405301/2013-8) and FAPESP (grant 2013/24725-4), is gratefully acknowledged.

References

- Ahu, T., Kim, J.H., Yang, H.M., Lee, J.W., Kim, J.D., 2012. Formation pathways of magnetite nanoparticles by coprecipitation method. *J. Phys. Chem. C* 116, 6069–6076.
- Andrade, R.H.P., 2013. Terras Raras, Sumário Mineral 2014 do Departamento Nacional de Produção Mineral. <http://www.dnppm.gov.br/dnppm/sumarios/terras-raras-sumario-mineral-2014>.
- Blasse, G., Grabmaier, B.C., 1994. *Luminescent Materials*. Springer, Heidelberg, p. 232.
- Brito, H.F., Malta, O.L., Felinto, M.C.F.C., Teotonio, E.E.S., 2009. The Chemistry of Metal Enolates 5. John Wiley & Sons, England, pp. 131–184.
- Bruce, I.J., Sen, T., 2005. Surface modification of magnetic nanoparticles with alkoxysilanes and their application in magnetic bioseparations. *Langmuir* 21, 7029–7035.
- Carlos, L.D., Ferreira, R.A.S., Bermudez, V.Z., Ribeiro, S.J.L., 2009. Lanthanide-containing light-emitting organic-inorganic hybrids: a bet of the future. *Adv. Mater.* 21, 509–534.
- Condomitti, U., Zuin, A., Novak, M.A., Araki, K., Toma, H.E., 2011a. Magnetic coupled electrochemistry: exploring the use of superparamagnetic nanoparticles for capturing, transporting and concentrating trace amounts of analytes. *Electrochem. Commun.* 13 (1), 72–74.
- Condomitti, U., Zuin, A., Silveira, A.T., Araki, K., Toma, H.E., 2011b. Direct use of superparamagnetic nanoparticles as electrode modifiers for the analysis of mercury ions from aqueous solution and crude petroleum samples. *J. Electroanal. Chem.* 661 (1), 72–76.
- Condomitti, U., Zuin, A., Silveira, A.T., Araki, K., Toma, H.E., 2012. Magnetic nanohydrometallurgy: a promising nanotechnological approach for metal production and recovery using functionalized superparamagnetic nanoparticles. *Hydrometallurgy* 125–126, 148–151.
- Condomitti, U., Silveira, A.T., Condomitti, G.W., Toma, S.H., Araki, K., Toma, H.E., 2014. Silver recovery using electrochemically active magnetite coated carbon particles. *Hydrometallurgy* 147–148, 241–245.
- De Jong, N., Draye, M., Favre-Reguillon, A., LeBuzit, G., Cote, G., Foos, J., 2005. Lanthanum(III) and gadolinium(III) separation by cloud point extraction. *J. Colloid Interface Sci.* 291, 303–306.
- Edelmann, F.K., 2009. Lanthanides and actinides: annual survey of their organometallic chemistry covering the year. *Coord. Chem. Rev.* 253 (21/22), 2515–2587.
- Gao, M., Li, W., Dong, J., Zhang, Z., Yang, B., 2011. Synthesis and characterization of superparamagnetic Fe₃O₄/PSiO₂ core-shell composite nanoparticles. *World J. Condens. Matter Phys.* 1, 49–54.
- Hanninen, P., Hama, H. (Eds.), 2011. *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*. Springer, Heidelberg, p. 385.
- Hama, H., Soukka, T., Lövgren, T., 2001. Europium nanoparticles and time-resolved fluorescence for ultrasensitive detection of prostate-specific antigen. *Clin. Chem.* 47 (3), 561–568 (3).
- Hunt, A.J., Matharu, A.S., King, A.H., Clark, J.H., 2015. The importance of elemental sustainability and critical element recovery. *Green Chem.* 17, 1949–1950.
- Jang, J.H., Lim, H.B., 2010. Characterization and analytical application of surface modified magnetic nanoparticles. *Microchem. J.* 94, 148–158.
- Jesionowski, T., Ciesielczyk, F., Krystalkiewicz, A., 2010. Influence of selected alkoxysilanes on dispersive properties and surface chemistry of spherical silica precipitated in emulsion media. *Mater. Chem. Phys.* 119, 65–74.
- Kodaiara, C.A., Lourenço, A.V.S., Felinto, M.C.F.C., Sanches, E.M.R., Rios, F.J.O., Nunes, L.A.O., Gilund, M., Malta, O.L., Brito, H.B., 2011. Biolabeling with nanoparticles based on Y₂O₃: Nd³⁺ and luminescence detection in the near-infrared. *J. Lumin.* 131 (4), 727–731.
- Mashhadizadeh, M.H., Amoli-Diva, M., 2013. Atomic absorption spectrometric determination of Al³⁺ and Cr³⁺ after preconcentration and separation on 3-mercaptopropionic acid modified silica coated-Fe₃O₄ nanoparticles. *J. Anal. At. Spectrom.* 28, 251.
- Quirino, W.G., Legnani, C., Dos Santos, R.M.B., Teixeira, K.C., Cremona, M., Guedes, M.A., Brito, H.F., 2008. Electroluminescent devices based on rare-earth tetrakis beta-diketone complexes. *Thin Solid Films* 517 (3), 1096–1100.
- Stober, W., Fink, A., Bohn, E., 1968. Controlled growth of monodisperse silica spheres in micron size range. *J. Colloid Interface Sci.* 26, 63–69.
- Takahashi, Y., Kondo, K., Miyaji, A., Watanabe, Y., Fan, Q.H., Honma, T., Tanaka, K., 2014. Recovery and separation of rare earth elements using salmon milt. *PLoS One* 9, e114858. <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0114858>.
- Toma, H.E., 2013. Developing nanotechnological strategies for green industrial processes. *Pure Appl. Chem.* 85, 1655–1660.
- Toma, H.E., 2015. Magnetic nanohydrometallurgy: a nanotechnological approach to elemental sustainability. *Green Chem.* 17, 2027–2041.
- Yua, S., Wua, G., Gua, X., Wang, J., Wang, Y., Gaob, H., Mab, J., 2013. Magnetic and pH-sensitive nanoparticles for antitumor drug delivery. *Colloids Surf. B: Biointerfaces* 103, 15–22.
- Zhu, Y.T., Ren, X.-Y., Liu, Y.-M., Wei, Y., Qing, L.-S., Liao, X., 2014. Covalent immobilization of porcine pancreatic lipase on carboxyl-activated magnetic nanoparticles: characterization and application for enzymatic inhibition assays. *Mater. Sci. Eng. C* 38, 278–285.

Copyright © 2018 American Scientific Publishers
All rights reserved
Printed in the United States of America

**Journal of
Nanoscience and Nanotechnology**
Vol. 18(6) 4155-4159, 2018
www.aspbs.com/jnn

Extraction of Dysprosium Ions with DTPA Functionalized Superparamagnetic Nanoparticles Probed by Energy Dispersive X-ray Fluorescence and TEM/High-Angle Annular Dark Field Imaging

Fernando Menegatti de Melo¹, Sabrina da Nobrega Almeida¹, Noemi Saori Uezu¹,
Carlos Alberto Ospina Ramirez², Antonio Domingues dos Santos³, and Henrique Eisi Toma^{1,*}

¹Institute of Chemistry, University of São Paulo, São Paulo, SP, Brazil

²Brazilian Nanotechnology National Laboratory, Campinas, SP, Brazil

³Institute of Physics, University of São Paulo, São Paulo, SP, Brazil

The extraction of dysprosium (Dy^{3+}) ions from aqueous solution was carried out successfully, using magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles functionalized with diethylenetriaminopentaacetic acid (MagNP@DTPA). The process was monitored by energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy, as a function of concentration, proceeding according to a Langmuir isotherm with an equilibrium constant of $2.57 \times 10^{-3} \text{ g(MagNP)} \text{ L}^{-1}$ and a saturation limit of 63.2 mgDy/gMagNP. The presence of paramagnetic Dy^{3+} ions attached to the superparamagnetic nanoparticles led to an overall decrease of magnetization. By imaging the nanoparticles surface using scanning transmission electron microscopy equipped with high resolution elemental analysis, it was possible to probe the binding of the Dy^{3+} ions to DTPA, and to show their distribution in a region of negative magnetic field gradients. This finding is coherent with the observed decrease of magnetization, associated with the antiferromagnetic coupling between the lanthanide ions and the Fe_3O_4 core.

Keywords: Lanthanide Extraction, Nanohydrometallurgy, Rare Earth Processing, Superparamagnetic Nanoparticles, Dysprosium Ions.

1. INTRODUCTION

Superparamagnetic nanoparticles functionalized with chelating agents, can be employed for selectively bind metal ions and to carry out elemental separation and processing at the nanoscale.¹⁻⁴ In this way, exciting perspectives can be envisaged in the mineral area, expanding the classical hydrometallurgy^{5,6} with the inclusion of nanotechnological strategies capable of improving metal ion extraction, separation and recovery processes. The novel approach, called magnetic nanohydrometallurgy (MNH), also contemplates the possibility of performing direct electrowinning of the metal elements, as well as environmental remediation by the capture and removal of heavy metal contaminants from industrial effluents.⁷ On the other hand, nanoparticles migration in the presence of strong

magnetic fields, also referred as magnetophoresis,⁸⁻¹² has been recently investigated because of the many possible applications in chemistry and medicine.¹³ In association with MNH, magnetophoresis can improve the magnetic separation and recyclability of the nanoparticle carriers, contributing for a green and sustainable chemistry.^{7, 14, 15}

Recently we reported on the application of MNH to the separation of rare earth elements,¹⁶ such as the La^{3+} and Nd^{3+} ions which are the major constituents of the monazite ore.¹⁷ Lanthanides are strategic elements in modern technology,¹⁸⁻²⁰ including petrochemical catalysis and the fabrication of commercial supermagnets.²⁰⁻²³ For this purpose, the magnetite (Fe_3O_4) superparamagnetic nanoparticles have been protected with a SiO_2 shell, and functionalized with a second silanization coating with ethylenediaminepropylsilane, for allowing the anchoring of

*Author to whom correspondence should be addressed.

Scheme 1.

the universal complexing agent, diethylenetriaminepentaacetic acid, DTPA, as illustrated in Scheme 1.

Because of their strong metal chelating properties, the DTPA residues impart an excellent performance to the engineered nanoparticles, in the capture of lanthanide ions in aqueous solution. In principle, the paramagnetic lanthanide ions were expected to enhance the superparamagnetism of the nanoparticles; however preliminary measurements indicated an opposite behavior, raising questions about their distribution at the external surface, and the possibility of involving dipolar interactions with the magnetic core. For this reason, Dy^{3+} ions have been employed in this work. It exhibits one of the highest magnetic moment in the lanthanide series, and in addition, it is the major lanthanide component of the Xenotime ore, being strategic in the fabrication of specially strong neodymium supermagnets.

Therefore its extraction is of great technological relevance. The magnetization behavior has been investigated using a vibrating sample magnetometer. In order to probe the Dy^{3+} distribution, the nanoparticles were carefully monitored by means of transmission electron microscopy equipped with high-angle annular dark field imaging, and high resolution energy dispersive spectroscopy. To the best of our knowledge, the elemental distribution at the surface of superparamagnetic nanoparticles has never been probed before.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

2.1. Synthesis of MagNP@DTPA and Their Characterization

The engineered nanoparticles were synthesized and characterized as reported before.¹⁶ In brief, the superparamagnetic nanoparticles (MagNP) were obtained by the co-precipitation method²⁴ starting from $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ and $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ and reacting with ammonium hydroxide. After 1 hour, the suspension of magnetic nanoparticles was treated with tetramethylammonium hydroxide, TMAOH and confined with an external $Nd_2Fe_{14}B$ magnet. After

washing with water, it was kept under vacuum. In a second step, the MagNPs were coated with SiO_2^{25} by suspending in glycerol/water (100/40), and treating with tetraethyl orthosilicate, TEOS, dropwise, at 80 °C and applying ultrasonics for 10 min. After stirring for 4 h, the nanoparticles were magnetically confined and washed with water. Then ethanol/water (99/1) was added, followed by ethylenediaminepropyltrimethoxysilane, EAPTMS. The system was stirred for 1 day and the material was magnetically isolated, washed with water and dried under vacuum. Finally, the aminofunctionalized NPs were treated with DTPA anhydride, in DMF, and kept under stirring at 70 °C, for 14 h. Then, the particles were magnetically confined, washed with water, and dried under vacuum. Characterization included elemental analysis, TEM, DLS, Zeta size, FTIR, Raman, EDX and vibrating magnetometer measurements.¹⁶

2.2. Capture Efficiency of Dy^{3+} by MagNP@DTPA

The adsorption isotherms were obtained by mixing 0.0100 g of MagNP@DTPA with 10 mL aqueous solutions containing different concentrations of dysprosium nitrate (Synth Co.). The suspensions were left in a thermostated shaker at 25 °C for 300 min, in order to ensure equilibrium condition. After that, the magnetic nanoparticles containing the dysprosium ions were separated magnetically with the aid of an external magnet and analyzed with an energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) instrument (EDX720 from Shimadzu, equipped with a X-ray tube with Rh target and a Si(Li) detector). All the tests were made at pH 6 using the non-complexing 2-(4-morpholine)ethanesulfonic buffer (MES).

2.3. STEM Analysis of the MagNP@DTPA-Dy Nanoparticles

Transmission Electron Microscopy (TEM) analyses were carried out with a JEOL JEM-2100F instrument, operating at 200 kV, in scanning mode (STEM). TEM samples were prepared by dripping on copper grids with Lacey carbon film, a drop of diluted sample in water. Elemental maps acquisitions by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), using a Silicon Drift Detector (SDD), X-MaxN 80 TLE, were carried out to visualize the distribution of Dy on the magnetic nanoparticles.

2.4. Magnetic Measurements

A vibrating sample magnetometer (VSM) was employed to probe the capture of the Dy^{3+} ions using 90 μ L of water/glycerol (1:1) containing 8.5 mg of NP@DTPA and repeating with another sample containing 8.4 mg NP@DTPA after the treatment with Dy^{3+} ions. The measurements were carried out directly in colloidal suspensions in order to preserve the individual nanoparticle domains containing the adsorbed Dy^{3+} ions, preventing their aggregation and magnetic interactions.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Magnetic nanohydrometallurgy¹⁻³ is a promising route in nanotechnology for capturing metal ions based on functionalized superparamagnetic nanoparticles, and to perform their magnetic separation, and processing the elements. In this work we performed the capture of Dy^{3+} ions using superparamagnetic nanoparticles (Fe_3O_4) coated with the diethylenetriaminepentaacetic (DTPA) complexing agent.¹⁶

For this purpose, we employed engineered superparamagnetic nanoparticles exhibiting a nanocrystalline magnetite core of about 15 nm, which was coated with a thin SiO_2 protecting shell, followed by the silanization with triethoxy-bis(ethylenediamine) propylsilane (EAPS), and finally by the covalent binding of DTPA.¹⁶ It can be represented as $MagNP@SiO_2(EAPS)DTPA$, or simply $MagNP@DTPA$, as illustrated in Scheme 1.

In solution, its average hydrodynamic radius was 22 nm, the zeta potentials were pH dependent, starting from 20 mV at pH 3, reflecting the positive charge from the protonated amino groups, and the presence of neutral carboxylic acid groups. Above pH 5, the carboxylic groups are deprotonated, and the nanoparticles become electrostatically stabilized by a negative charge, yielding -30 mV zeta potential. Considering the zeta potentials and the pKa of the Dy^{3+} ions, the capture experiments with the $MagNP@DTPA$ nanoparticles were carried out at pH 6, using MES buffer. At this pH most of the carboxylic groups are deprotonated, with no risk of precipitating the metal ion hydroxides.

The capture of Dy^{3+} ions by the $MagNP@DTPA$ nanoparticles was probed by the EDX spectra, by monitoring the corresponding $L\beta_2$ band, as shown in Figure 1.

The Langmuir isotherms were elaborated by determining the concentration of the remaining Dy^{3+} ions in solution, after confining the $MagNP@DTPA-Dy$ particles with an external magnet. The captured Dy^{3+} ions can also be seen in the EDX spectra of the $MagNP@DTPA-Dy$

nanoparticles in Figure 1. The concentration of Dy^{3+} ions was treated in terms of the following equilibrium:

where

$$K = \frac{[NP@DTPA - Dy]}{[NP@DTPA][Dy^{3+}]} \quad (2)$$

In the Langmuir approach, the fraction of the adsorption sites to which the Dy^{3+} ion is attached (θ), in relation to the unattached sites ($1 - \theta$), is given by:

$$\frac{[NP@DTPA - Dy]}{[NP@DTPA]} = \frac{\theta}{(1 - \theta)} \quad (3)$$

In this way, calling the concentration of the dysprosium ions at equilibrium $[Dy^{3+}] = C_{eq}$, the adsorption constant can be written as:

$$K = \frac{\theta}{C_{eq}(1 - \theta)} \quad (4)$$

or, rearranging,

$$\theta = \frac{KC_{eq}}{1 + KC_{eq}} \quad (5)$$

The adsorbed mass of lanthanide ions at equilibrium concentration is equal the difference of the initial and equilibrium Dy^{3+} concentrations, C_0 and C_{eq} , respectively. Defining q_{eq} as the adsorbed mass of lanthanide ions at equilibrium concentration per mass of adsorbant (m), $MagNP$, in a given volume V ,

$$q_{eq} = \frac{(C - C_0)V}{m} \quad (6)$$

Considering that

$$\theta = \frac{C_{eq}}{C_{max}} \quad (7)$$

it follows

$$q_{eq} = \frac{KC_{eq}q_{max}}{(1 + KC_{eq})} \quad (8)$$

Therefore, the plot of q_{eq} versus C_{eq} should exhibit a curvature, approaching a saturation point at higher concentrations of the lanthanides, corresponding to q_{max} .

The evaluation of the concentration of Dy^{3+} ions at equilibrium was carried out by measuring the EDX spectra of the supernatant solutions after magnetically confining the $MagNP@DTPA-Dy$ particles using an external magnet. From the equilibrium concentrations of the Dy^{3+} ions, C_{eq} , the Langmuir isotherm was elaborated, as shown in Figure 2.

A more convenient way is to express Eq. (8) in the linearized form

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{max}K} + \frac{C_{eq}}{q_{max}} \quad (9)$$

and the corresponding plot is shown in Figure 3.

Figure 1. EDX spectra of the $MagNP@DTPA$, Dy^{3+} free ions in equilibrium, and $MagNP@DTPA-Dy$, after the magnetic confinement.

Figure 2. Adsorption isotherm of MagNP@DTPA in Dy^{3+} solutions at 298 K, pH 6, from the data collected after 500 min, under stirring, for ensuring the equilibrium condition.

In this way, from the linear data in Figure 2, the maximum coverage for the Dy^{3+} ions corresponded to 63.2 mgDy/gMagNP. The respective adsorption equilibrium constant was $2.57 \times 10^{-3} \text{ g(MagNP)} \text{ L}^{-1}$. This value is significantly higher than the equilibrium constants 2.92×10^{-4} and $4.22 \times 10^{-4} \text{ g(magNP)} \text{ L}^{-1}$, previously reported for the capture of La^{3+} and Nd^{3+} ions, respectively, using the same superparamagnetic nanoparticles and experimental conditions.¹⁶ The highest affinity of MagNP@-DTPA for Dy^{3+} ions is in harmony with the lanthanide contraction series, implying in a facile separation of La^{3+} , Nd^{3+} and Dy^{3+} ions using the nanohydrometallurgical approach.

3.1. Magnetic Studies

The magnetization behavior of a water/glycerol suspension the NP@DTPA-Dy nanoparticles (8.5 mg) containing 6.3% (weight) Dy^{3+} ions was recorded on a vibrating sample magnetometer. The measurements were carried out in comparison with a sample containing an equivalent amount of NP@DTPA (8.4 mg), but with no Dy^{3+} ions. The results are illustrated in Figure 4.

Figure 3. Linear plot of the adsorption isotherm of MagNP@-DTPA in Dy^{3+} solutions, as expressed by the Langmuir Eq. (9).

Figure 4. Vibrating sample magnetometer measurements, at room temperature, of NP@DTPA and NP@DTPA-Dy suspensions in water/glycerol mixture, showing the decrease of the magnetization promoted by the Dy^{3+} ions, as evaluated by the difference plot.

Because of the rather delicate experimental arrangement, the measurements were exhaustively repeated, exhibiting an estimated error smaller than 3%, indicating a consistent decrease of magnetization in the presence of Dy^{3+} ions.

3.2. STEM Analysis of the MagNP@DTPA-Dy Nanoparticles

The decrease of magnetization of MagNP@DTPA after the binding of Dy^{3+} ions was an unexpected result, and in order to understand the result, the nanoparticles were submitted to a detailed STEM nano-analysis, as shown in Figure 5. The top image shows a High-Angle Annular Dark Field (HAADF) image of a typical cluster of magnetic nanoparticles deposited on the carbon grid. An elemental map is shown in the middle figure, revealing the presence of Dy (red), Fe (blue), C (yellow) and Si (green) at the MagNP@DTPA-Dy surface. One can see that the red spots from the dysprosium ions are mainly found over the yellow stain, comprising the DTPA ligand. This is a direct confirmation of the capture of the lanthanide ion by DTPA. The presence of some occasional blue spots reflects the exposed regions of the magnetic core.

Although elemental maps are rather common in electron microscopy of bulk or micrometric materials, it should be noticed that the results shown in Figure 5 are rather unusual, because they refer to a nanoscale elemental distribution. As a matter of fact, a detailed distribution of the elements at a single magnetic nanoparticle surface is being accessed for the first time, providing a real map of the chemical composition, and allowing the location of the dysprosium ions. This result is very important for understanding of the capture of the lanthanide ions by the DTPA functionalized superparamagnetic nanoparticles, aiming their hydrometallurgical separation, as recently reported in the literature.¹⁶

The HAADF image also corroborates the model illustrated in Figure 6, showing that the majority of Dy^{3+} ions

Figure 5. (Left) HAADF image of a cluster of MagNP@DTPA-Dy nanoparticles as deposited on TEM carbon grids with lacey carbon; (Middle) elemental map image obtained by EDS analyses of the same MagNP@DTPA-Dy nanoparticles cluster. (Right) enlarged image of the selected area from the middle image. The red, blue, yellow and green colors correspond to the presence of Dy, Fe, C and Si in the nanoparticles, respectively.

Figure 6. A pictorial representation of the antiferromagnetic dipolar interaction between dysprosium ions and the magnetic nanoparticles.

are under the influence of the opposing magnetic lines of the Fe_3O_4 core, being susceptible to antiferromagnetic dipolar interactions with the magnetite core.

4. CONCLUSION

Dy^{3+} ions can be captured by MagNP@DTPA nanoparticles, exhibiting the largest equilibrium constant in relation to the La^{3+} and Nd^{3+} ions. The binding of the paramagnetic ions to the superparamagnetic nanoparticles decreased the overall magnetization. The high resolution electronic microscopy HAADF images, provided a map of the elemental distribution around the nanoparticles core, confirming the location of the Dy^{3+} ions over the DTPA ligands and corroborating the proposed model for the capture of the lanthanide ions. The observed distribution explains the occurrence of dipolar magnetic interactions of the Dy^{3+} ions with the magnetic core, leading to the observed reduction of magnetism.

Acknowledgment: The support from Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP 2013/24725-4) and Conselho Nacional de

Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq 405301/2013-8) is gratefully acknowledged.

References and Notes

- U. Condomitti, A. Zuin, A. T. Silveira, K. Araki, and H. E. Toma, *Hydrometallurgy* 125–126, 148 (2012).
- U. Condomitti, A. Zuin, A. T. Silveira, K. Araki, and H. E. Toma, *J. Electroanal. Chem.* 661, 72 (2011).
- U. Condomitti, A. Zuin, A. T. Silveira, S. H. Toma, K. Araki, and H. E. Toma, *Electroanalysis* 23, 2569 (2011).
- U. Condomitti, A. Zuin, M. A. Novak, K. Araki, and H. E. Toma, *Electrochem. Commun.* 13, 72 (2011).
- K. N. Han, *Mater. Mater. Trans.* 34, 757 (2003).
- F. Habashi, *J. Mining Metallurgy* 45, 1 (2009).
- H. E. Toma, *Green Chemistry* 17, 2027 (2015).
- S. S. Leong, Z. Ahmad, and J. Lim, *Soft Matter* 11, 6968 (2015).
- M. Henceluckki, I. M. Martinez, J. S. Andreu, J. Camacho, and J. Farado, *Soft Matter* 8, 6039 (2012).
- J. S. Andreu, J. Camacho, J. Farado, M. Benelmekki, C. Rebollo, and I. M. Martinez, *Physical Review E-Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* 84, 1 (2011).
- J. Farado, J. S. Andreu, and J. Camacho, *Soft Matter* 9, 6654 (2013).
- G. Friedman and B. Yellen, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 10, 158 (2005).
- I. Bruce and T. Sen, *Langmuir* 21, 7029 (2005).
- J. Gómez-Pastora, E. Bringas, and I. Ortiz, *Chemical Engineering Journal* 256, 187 (2014).
- A. J. Hunt, A. S. Matharu, A. H. King, and J. H. Clark, *Green Chemistry* 17, 1949 (2015).
- S. N. Almeida and H. E. Toma, *Hydrometallurgy* 161, 22 (2016).
- R. U. Ayres, *Resources, Conservation and Recycling* 21, 145 (1997).
- N. De Jong, M. Draye, A. Favre-Reguillon, G. LeBuzit, G. Cote, and J. Foos, *J. Colloid and Interface Sci.* 291, 303 (2005).
- P. Edelmann, *Coordination Chem. Reviews* 253, 2515 (2009).
- P. Kollun and A. Tharumarajah, *ISRN Metallurgy* 2014, 1 (2014).
- S. H. Ali, *Resources* 3, 123 (2014).
- S. P. Fricker, *Chem. Soc. Rev.* 35, 524 (2006).
- S. Ranjan, M. K. G. Jayakumar, and Y. Zhang, *Nanomedicine* 10, 1477 (2015).
- J. D. K. A. Ahn, J. H. Kim, H. M. Yang, and J. W. Lee, *J. Phys. Chem. C* 116, 6069 (2012).
- T. Stoebe, Z. X. Liu, R. M. Hill, M. D. Ward, and H. T. Davis, *Langmuir* 3, 7282 (1997).

Received: 10 May 2017. Accepted: 15 July 2017.

<http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20180009>

J. Braz. Chem. Soc., Vol. 29, No. 5, 948-959, 2018
Printed in Brazil - ©2018 Sociedade Brasileira de Química

Review

Green Processing of Strategic Elements Based on Magnetic Nanohydrometallurgy

Ulisses Condomitti, Sabrina N. Almeida, Alceu T. Silveira Jr., Fernando M. de Melo and Henrique E. Toma*

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 05508-000 São Paulo-SP, Brazil

Magnetic nanohydrometallurgy (NHM) is a new process based on engineered superparamagnetic nanoparticles capable of performing as complexing agents for extracting and recovering strategic metals from mineral sources and urban wastes, as well as for removing hazardous elements from contaminated water. Its principles and application are reviewed in this paper. Typical examples involving copper, silver and mercury processing are here discussed, including the exploitation of a novel nanotechnological strategy for capturing and fractionating rare earth elements.

Keywords: magnetic nanohydrometallurgy, strategic elements, lanthanides, elemental sustainability, green chemistry

1. Introduction

Elemental sustainability is an important topic in modern science and technology,^{1,2} deserving special attention regarding the rational use and exploitation of the global mineral resources.³ Today, the concerns about the natural resources, specially biomass, oil, coal and water are being extended to strategic elements, including copper, noble metals and lanthanides, since they are being depleted, and their availability is impacting the economy, social welfare and sustainability.

In Brazil, mineral exploration has a large contribution to the gross national product, but like in many other countries, the activity has been a source of environmental problems.⁴ Most of the technologies are being directed to the extraction of commercial ores for exportation as commodities. The biggest challenge for developing countries like Brazil is to surpass their present status of commodity producers, by investing in high technology capable of supplying the strategic elements required by the modern technology.

Extractive metallurgy has been performed all over the world to obtain the elements from their ores, and comprises two main routes: pyrometallurgy and hydrometallurgy.⁵⁻⁸ As an ancient process, pyrometallurgy involves the reduction of the metal ores with carbon or sacrificial elements, such as aluminum, in large furnaces. The process demands rich metal ores and high energy consumption, generating large

amounts of scoria while releasing huge quantities of carbon dioxide into the atmosphere. For this reason, the process is being criticized for its poor Green Chemistry performance.⁵

Hydrometallurgy, on the other hand, is considered a relatively greener alternative. It starts from the treatment of the metal ores with acids, alkali or bacteria,⁹ in order to release the metal ions. In this way, it is possible to exploit metal oxide and carbonate ores which usually exhibit a low metal content, instead of the rich sulfide ores employed in pyrometallurgy. Metal sulfide ores can also be employed in hydrometallurgy, but only after a suitable chemical or biological treatment.¹⁰⁻¹³ In conventional hydrometallurgy, the aqueous effluents containing the metal ions are collected in huge reservoirs and treated with complexing agents such as organic oximes, in order to capture the dissolved metal ions. Then, metal-organic complexes are extracted by solvents such as tributylphosphate, di-2-ethylhexylphosphate and kerosene.¹⁴ After releasing the metal ions using acid-base treatment, their electrowinning is conducted in large electrochemical cells, where the pure elements are deposited, by electrolysis, onto suitable metal cathodes.¹⁴

Hydrometallurgy has been successfully applied to the production of strategic elements such as aluminum, cobalt, copper, gold, molybdenum, nickel, platinum, selenium, silver, tellurium, tungsten, uranium, zirconium and rare earths.¹⁵ It leads to high purity metals in contrast with pyrometallurgy, and can be conducted at room temperature, encompassing a rational engineering design which allows the recovery of most of the chemical reagents and solvents.¹⁶⁻²⁵ However, hydrometallurgy cannot be performed without

*e-mail: henetoma@iq.usp.br

This paper is part of the PubliSBQ Special Issue "IUPAC-2017" (<http://publi.s bq.org.br/>).

using huge amounts of organic solvents and intensive chemical processing in the complexation and extraction steps, as well as in the metal release with acid treatment, also employed for recycling of the complexing agents.

Nowadays, the accumulation of electronic wastes is becoming another point of environmental concern, already impacting the urban life. It should be noticed that electronic products contain expressive amounts of valuable elements, as exemplified by copper, silver, gold and palladium.^{26,27} This fact is leading to urban mining; a real enterprise for recycling the precious elements, cleaning the environment and preventing negative consequences of the mineral exploration, sometimes of catastrophic proportions. Urban mining is already very important in the recycling of elements such aluminum, iron, copper and zinc. Very soon, lanthanides from commercial magnets and catalysts will also be found in high amounts in industrial urban wastes. Lithium, from the electronic batteries, is another important candidate.

In contrast with the classical pyrometallurgical and hydrometallurgical processes, urban mining can be conducted in small scale, and is open to new investments, novel technologies and ideas. In this regard, this review article will focus on a new, emerging technology called magnetic nanohydrometallurgy, or simply NHM.²⁸ The process was developed in our laboratory²⁹ and is based on the use of superparamagnetic nanoparticles functionalized with complexing agents, for extracting, concentrating and separating the metal elements, under the influence of applied magnetic field, and in some cases, to perform the electrowinning process after magnetically confining the metal ions onto the appropriate cathode surface.

NHM has been successfully applied to the extraction and recovery of metals such as Cu, Hg and Ag ions, as we recently reported in the literature.^{28,30-33} As an extension, we here report on our recent advances, extending the NHM technology to a challenging area of the rare earth (RE) elements, particularly the lanthanides. This group of elements is normally found in the trivalent state, and is very important in modern technology because of their applications in catalysis,³⁴ metallurgy, ceramics, medicine,³⁵⁻³⁸ electronics and energy.^{39,40} The major lanthanide ores consist of monazite, bastnäsite and xenotime.⁴¹ Monazite is a phosphate mineral of thorium and light rare earth elements such as Ce (45%), La (23%) and Nd (17%). These elements are actually most relevant, comprising about 95% RE consumption in the industries. Minor amounts of Pr, Sm, Gd and Y are also present in monazite. Bastnäsite, a fluorocarbonate mineral, is another important source of light rare earths, while xenotime, is a phosphate mineral containing mainly heavy rare earth elements.

Brazil and India were the first lanthanide producers about five decades ago. Nowadays, the production is dominated by China, which also possesses one of the largest reserve (25%) of the RE elements in the world.⁴² However, recent discoveries in Brazil are ranking the country in a leading position among the many countries.⁴⁰ But Brazilian production remains yet quite modest or insignificant up to the present time. Although a Brazilian Initiative in Rare Earths Technology has been launched by the government in 2013,⁴³ the unfavorable economic situation has, unfortunately, severely limited the progress in this area.

Extraction of neodymium from monazite is particularly of great relevance, because of its application in commercial supermagnets, such as those based on Nd₂Fe₁₄B alloys.⁴⁰ In mineral processing, after the removal of thorium phosphate and insoluble CeO₂ products from monazite, a concentrate is obtained containing mainly La³⁺ and Nd³⁺ ions, with smaller amounts of the other elements. Such concentrates are usually processed by rather elaborate solvent extraction methods and ionic exchange.⁴⁴⁻⁵⁰ However, it should be mentioned that lanthanide ions separation is far from trivial, since the elements exhibit very similar chemical properties, and the only possibility of success relies on the exploitation of the so called lanthanide contraction accompanying the increase of the atomic number. Such radial contraction determines the relative trends of the stability constants of the complexes, allowing some discrimination between the elements, which can be employed for separation purposes.

2. High Performance Superparamagnetic Nanoparticles

For industrial purposes, the capture and processing of strategic metal elements using the NHM process require very efficient superparamagnetic nanoparticles, exhibiting, for instance:

- (i) strong magnetic cores displaying little or no hysteresis at room temperature;
- (ii) great stability in aqueous solution under normal conditions, e.g., in the presence of oxygen (air), high stirring rates and variable pH;
- (iii) large surface area and great mobility in solution;
- (iv) a protecting coating for preserving the magnetic core from the chemical environment;
- (v) an additional functional coating encompassing effective complexing agents;
- (vi) a large concentration of the complexing agents at the surface;
- (vii) a good chemical reversibility for exchanging complexed metal ions with protons in the processing steps;

(viii) high magnetic recovery rates for effective recycling;

(ix) low toxicity, offering minor risks for the environment;

(x) low cost, allowing production in large scale.

In order to achieve such goals, an elaborate nanoparticles design is necessary. First, high quality magnetic nanoparticles are required to form the cores, and their magnetization profile should be monitored, e.g., by using vibrating magnetometers or superconducting quantum interference device (SQUID) equipment. A convenient nanomaterial for most purposes is magnetite, Fe_3O_4 , because of its large magnetization response in a magnetic field, and relatively simple preparation. Magnetite is a black solid exhibiting an inverted spinel structure of the type $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$, where the iron(II) ions occupy octahedral sites and the iron(III) ions are equally distributed in octahedral and tetrahedral sites.⁵¹ Because of the geometrical disposition, the iron(III) ions are antiferromagnetically coupled, so that only the iron(II) ions contribute for the net magnetization behavior of magnetite. In the nanocrystalline form (Figure 1) its saturation magnetization is usually found in the range of 90–98 emu g^{-1} at room temperature.⁵¹ Another useful magnetic material is maghemite, or $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, which is composed exclusively by iron(III) ions. It is a brown solid, usually obtained by the air oxidation of magnetite, exhibiting a slightly smaller saturation magnetization, e.g., 76–81 emu g^{-1} , but a greater stability in air, in relation to magnetite.

Figure 1. High resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) image of magnetite nanoparticles showing the internal crystalline structure, with the characteristic interplanar distances.

Hysteresis is another important aspect to be considered in the magnetic behavior, and is responsible for the memory effect observed in large, multidomain particles. Its absence is characteristic of the superparamagnetic behavior exhibited by typical nanoparticles. Thanks to this property, the nanoparticles stay randomly dispersed, exhibiting little mutual interaction in the absence of a magnetic field.

However, by applying a magnetic field, the nanoparticles are strongly attracted to the poles, as a consequence of the induced magnetization response.

The nanoparticles stability in solution can be described by the theory proposed by Derjaguin, Landau, Vervy and Overbeck,^{52,53} also known as DLVO, encompassing the electrostatic repulsion from the surface charges, and the steric repulsion from the adsorbed molecular chains. The electrostatic repulsion increases with the presence of ionized groups at the surface, such as the negatively charged carboxylate ligands. The metal ions captured can also impart a net positive charge to the particles, promoting their stabilization. On the other hand, the ligands at the surface can also be protonated, decreasing the net negative charge, and competing with the binding of the metal ions.

For long term use, the coating of the nanoparticles core with a protecting shell, e.g., of silica (Figure 2), is particularly important, in order to prevent the leaching of the exposed surface ions and preclude their interference in the measurements, particularly in the presence of complexing agents, including buffer ions such as phosphate and acetate. The coating also offers protection against air oxidation which gradually converts magnetite into maghemite, provoking some decay in the magnetization properties. The protecting shell should also provide a suitable surface for anchoring the complexing agents. In the case of silica, the coating is usually performed by applying organosilanes, such as $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, by means of their controlled hydrolysis as in the Stöber method.⁵⁴ The silica coating is suitable for further treatment with functionalized organosilanes, such as amino-, mercapto- or carboxy- propylsilane, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3(\text{C}_3\text{H}_6)\text{R}$ ($\text{R} = -\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{COOH}$), namely aminopropylsilane (APTS), mercaptopropylsilane (MPS) and carboxypropylsilane (CPS). For a short term use, a molecular coating can be directly applied to the magnetic core, e.g., with oleic or stearic acid, or soluble polymers. The use of fatty acids is particularly interesting for adsorbing the particles in carbon materials, providing a new class of magnetic carbon for adsorption purposes. Carbon materials, such as carbon black, graphite, glassy carbon and pyrolytic carbon provide low cost and relatively inert electrodes,^{55,56} with large surface areas for adsorption and separation processes, particularly in industry and water treatment.^{57,58}

3. Magnetic Nanohydrometallurgy Applied to Lanthanide Elements

In the case of lanthanide separation, a suitable nanoparticle has been obtained by attaching a strongly complexing agent such as ethylenediaminetetraacetic (EDTA) or diethylenediaminepentaacetic acids (DTPA),

Figure 2. Typical functionalized superparamagnetic nanoparticles for NHM applications, encompassing activated carbon (for general applications), thiols and amines (for transition metal ions), and diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) (for representative, lanthanide and transition metals).

using ethylenediaminepropyltriethoxysilane (EAPS) as the anchoring group (Figure 1). $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(\text{EAPS})$ nanoparticles exhibiting an average solvodynamic radius of 20 nm have been employed for anchoring of the DTPA agents. The process involves the direct reaction of the amine groups with DTPA anhydride, and leads to stabilized nanoparticles of average solvodynamic radius around 25 nm. As shown in Figure 3, the starting $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(\text{EAPS})$ nanoparticles exhibit a positive charge in aqueous solution, below pH 8, due to the protonation of the amino groups. After the binding of DTPA, the charges are exchanged above pH 5, due to the ionized carboxylate groups. In general, zeta potentials above ± 30 mV can keep the charged nanoparticles suspended in solution, preventing their agglomeration by means of the electrostatic repulsion.

For the sake of clarity, the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(\text{EAPS})\text{DTPA}$ nanoparticles will be simply expressed as NP@DTPA . The functionalized nanoparticles have been employed in the capture of lanthanide ions, and a selection of the La^{3+} ($5f^0$), Nd^{3+} ($5f^3$) and Dy^{3+} ($5f^9$) ions will be specially focused because of their contrasting magnetic behavior and relatively distinct ionic radii. It has been shown⁵⁹ that the capture of the lanthanide ions (Ln^{3+}) by NP@DTPA proceeds according to the equilibrium:

expressed by:

$$K = \frac{[\text{NP@DTPA-Ln}]}{[\text{NP@DTPA}][\text{Ln}^{3+}]} \quad (2)$$

Figure 3. Solvodynamic radius distribution of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(\text{EAPS})$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2(\text{EAPS})\text{DTPA}$ nanoparticles in aqueous solution (left), and their corresponding zeta potentials as a function of pH (right).

It should be noted that in the Langmuir approach, the binding or adsorption process involves equivalent sites distributed at the nanoparticles surface, forming just a single monolayer of adsorbates. However, in the systems reported here, the reaction was found to proceed very slowly, requiring a constant stirring and a long time for achieving equilibrium. A typical reaction time of 300 min has been employed in the experiments, in order to ensure completeness. From this observation, it is plausible that the binding of the metal ions to complexing agents such as DTPA involves a large number of competing groups in the binding sites, leading to several intermediate coordination and conformational structures at the nanoparticles surface. Such species, in dynamic equilibrium, would demand a long time to convert to the final stable species.

Calling θ the fraction of adsorption sites occupied by the Ln^{3+} ions, the corresponding fraction of unattached sites is $(1 - \theta)$. Therefore,

$$\frac{\text{NP@DTPA} - \text{Ln}}{[\text{NP@DTPA}]} = \frac{\theta}{(1 - \theta)} \quad (3)$$

At equilibrium, the concentration of the lanthanide ions, $[\text{Ln}^{3+}]$, can be taken as C_{eq} , and the equilibrium constant becomes:

$$K = \frac{\theta}{C_{\text{eq}}(1 - \theta)} \quad (4)$$

or,

$$\theta = \frac{KC_{\text{eq}}}{1 + KC_{\text{eq}}} \quad (5)$$

The adsorbed amount of lanthanide ions at equilibrium concentration is equal the difference of the initial and equilibrium Ln^{3+} concentrations, C_0 and C_{eq} , respectively. One can define q_{eq} as the adsorbed amount lanthanide ions at equilibrium concentration *per* adsorbent mass (m), magnetic nanoparticles (MagNP), in a given volume V ,

$$q_{\text{eq}} = \frac{(C_0 - C_{\text{eq}})V}{m} \quad (6)$$

Since

$$\theta = \frac{q_{\text{eq}}}{q_{\text{max}}} \quad (7)$$

it follows

$$q_{\text{eq}} = \frac{KC_{\text{eq}} q_{\text{max}}}{(1 + KC_{\text{eq}})} \quad (8)$$

The plot of q_{eq} versus C_{eq} allows to trace the Langmuir isotherm, and normally exhibits a characteristic curvature, approaching a saturation point at higher concentrations of the lanthanides, corresponding to q_{max} . The corresponding plot for La^{3+} ions can be seen in Figure 4.

Figure 4. Adsorption isotherm of NP@DTPA in La^{3+} solutions at 298 K. Inset, linear plot of the Langmuir adsorption isotherm (reproduced with permission from reference 59).

It is also convenient to express equation 8 in the linearized form:

$$\frac{C_{\text{eq}}}{q_{\text{eq}}} = \frac{1}{q_{\text{max}} K} + \frac{C_{\text{eq}}}{q_{\text{max}}} \quad (9)$$

and the corresponding plot is shown in Figure 4 (inset).

From the slope and intercept of the linear plot, the maximum amount of attached La^{3+} ions (q_{max}) and their corresponding equilibrium constant, K , can be evaluated.

There are several other methodologies for analyzing the adsorption of species at the nanoparticles surface, such as the Freundlich treatment,⁶⁰ which is particularly suitable for multilayered adsorption and more complex processes. We preferred the Langmuir isotherm, because it preserves the analogy with the conventional equilibrium processes occurring in homogeneous systems, and seems particularly appropriate for describing the capture of metal ions by the complexing nanoparticles. Although it is also possible to express the equilibrium in terms of mol instead of mass, the lack of an acceptable molecular weight for the MagNPs turns such option less adequate. Nanoparticles can exhibit different shapes and sizes, and any attempt to evaluate the number of active sites would be rather speculative. For this

reason, the Langmuir isotherms are usually expressed in terms of the mass of adsorbates to the mass of nanoparticles.

Typical equilibrium constants reported for La^{3+} , Nd^{3+} and Dy^{3+} ions were 2.92×10^{-4} , 4.22×10^{-4} and $2.57 \times 10^{-3} \text{ g(MagNP) L}^{-1}$, respectively.^{59,61} This data reflects the normal trends in the stability constants for the lanthanide DTPA and related complexes,⁶² guided by the lanthanide contraction along the series. The maximum amount of captured Ln^{3+} ions were typically 60 mg(Ln^{3+}) per g(MagNP), or 6% m/m.

4. Magnetophoretic Study of the Capture of Lanthanide Ions by NP@DTPA

The metal capture by the DTPA functionalized superparamagnetic nanoparticles was found to proceed according to a slow kinetics in aqueous solution, and can be monitored by taking samples at different times and analyzing the elemental composition using conventional spectrophotometric or X-ray fluorescence techniques. The analytical procedures require the magnetic separation of the nanoparticles from the solution, and the overall study becomes cumbersome because of the many repetitive assays and validation tests, depending on the experimental variables associated with the samples (time, mass, volume, stirring, nanoparticles size) and the instrumental setup.

It should be noted that the capture of metal ions can change the solvodynamic radii and magnetization of the superparamagnetic nanoparticles, and in this way, it can have some influence on their migration rates in the presence of an applied magnetic field.⁶¹ The subject is related to magnetophoresis, an emerging area of investigation, aiming the use of superparamagnetic nanoparticles in separation processes, by analogy to electrophoresis. However, magnetophoresis is not completely understood yet, and has been the subject of many recent studies,⁶⁴⁻⁶⁸ particularly focusing on theoretical aspects.

Because of their small size, the magnetic nanoparticles can follow complex pathways directed by the applied magnetic fields, being perturbed by the non-homogeneous field distribution and by the influence of the thermal energy and the counteracting viscous drag forces.⁶⁹ The high complexity of the analytical solutions dealing with inhomogeneous magnetic fields, imposes a big challenge in the theoretical treatment of magnetophoresis.

In the simplest theoretical approach,⁷⁰ isolated nanoparticles of radius R and magnetic moment m exposed to the magnetic field gradient of an applied field H , are attracted by a force (F_{mag}) expressed by:

$$F_{\text{mag}} = m(H)\mu_0 \left[\frac{\partial H}{\partial r} \right] \quad (10)$$

where μ_0 is the magnetic constant (equal 1 in cgs unit).

In most typical situations, the magnetic particles are relatively distant from the magnet and the gradients are smaller than 100 T m^{-1} , corresponding to a low field magnetophoretic regime.^{65,71} In this case, the moment is proportional to H , ($m = \chi H$), and equation 10 becomes:

$$F_{\text{mag}} = \chi \mu_0 H \left[\frac{\partial H}{\partial r} \right] \quad (11)$$

The displacement of the magnetic nanoparticles should oppose the viscous drag force (F_{vis}) exerted by the solvent.

$$F_{\text{vis}} = 6\pi\eta Rv \quad (12)$$

where η is the viscosity, and v = velocity. From the balance of such forces, one can extract the magnetophoretic velocity v ,

$$v = \frac{1}{6\pi\eta R} \chi \mu_0 H \left[\frac{\partial H}{\partial r} \right] \quad (13)$$

Therefore, the migration of the isolated nanoparticles of magnetic moment χH is proportional to the magnetic field H and to the magnetic field gradient ($\partial H/\partial r$), and inversely proportional to the solvent viscosity and the solvodynamic radius.

In the high field limit, such as when the particles are very close to the magnet, the magnetic moment (m) approaches saturation, becoming almost insensitive to changes in the field. In this case, its contribution to the measurements is practically negligible, since the nanoparticles would be practically at the end point of their trajectory.

There are many different experimental designs for monitoring magnetophoresis. We have already proposed a rather simple and didactic approach, based on external weighing in the presence of a magnetic field, using an analytical balance,^{61,63} and a versatile LEGO[®] toy setup. The typical arrangement involved a non magnetic assembly positioned on the balance plate, using a diamagnetic cantilever (nuclear magnetic resonance, NMR, or electron paramagnetic resonance, EPR, tube) to support the sample tube, as shown in Figure 5. A small neodymium magnet ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) can be employed, but it should be precisely positioned at the bottom of the sample tube arrangement. It is important to note that, because of the large magnetization of the Fe_3O_4 nanoparticles (typically 92 emu g^{-1}), the weight increase measured in the analytical balance can be hundred times higher than the original weight of the nanoparticles. For this reason, a counterpoise is required to equilibrate the balance plate arrangement.

Figure 5. Capture of Dy^{3+} ions by NP@DTPA monitored by the magnetophoretic rates using an analytical balance.⁶³

The mentioned device has proved versatile and adequate for probing the magnetophoretic migration in fluids, by measuring the relative weight increase accompanying the attraction of the particles by the magnet as long as they move to the bottom. The contribution of gravity and of the magnetic attraction on the paramagnetic ions in solution is completely negligible in relation to the relative weight increase observed experimentally. In this way, by monitoring the weight as a function of time one can obtain the magnetophoretic deposition rates, from which it is possible to evaluate the corresponding kinetics, and determine the velocity constants. The observed response actually reflects an average profile, because of the convective fluid motion induced by the different magnetophoretic velocities at the top and bottom of the system.⁶⁴ By changing the distance from the magnet, the kinetics and the relative weight at the equilibration point are strongly affected by the magnetic field as predicted by equation 13, the magnetophoretic rates decrease at longer distances from the magnet.⁶¹

Magnetophoresis has been successfully applied⁶¹ to the capture of Dy^{3+} ions by the NP@DTPA nanoparticles (Figure 5).

It should be noted that although the Dy^{3+} solution (0.1 mol L^{-1}) exhibits a typical paramagnetic behavior, under normal conditions, its contribution to the weight increase during the magnetophoresis experiments is completely negligible, in relation to magnetic response of the

nanoparticles. In this way, after the addition of NP@DTPA to the Dy^{3+} solution, the magnetophoretic response results similar to that observed in pure water, indicating that the capture of the metal ions proceeds rather slowly. In order to monitor the kinetics, the mixture was kept under constant stirring in a microtube, and after a time interval, e.g., of 25 min the sample was submitted to magnetophoresis monitored by the analytical balance. Instead of the expected weight increase due to the capture of the Dy^{3+} ions, the opposite result has been observed, and proceeded up to the equilibrium point after 300 min as illustrated in Figure 6.

Figure 6. Magnetophoretic response of the MagNP@DTPA-Dy system (adapted, with permission, from references 61 and 63).

After the binding of the Dy^{3+} ions, the decrease of magnetism corresponded to 5.9% of the initial magnetization value. This result indicated that the paramagnetic Dy^{3+} ions decrease the overall magnetism of the nanoparticles, implying in a dipolar anti-ferromagnetic coupling between the lanthanide and magnetic core spins. The magnetophoretic velocity also slightly decreased after the binding of Dy^{3+} ions, consistent with the decrease of the magnetization of the nanoparticles and with the increase of the hydrodynamic radii due to the presence of the captured metal ions.

Scanning transmission electronic microscopy (STEM) equipped with a high-angle annular dark field (HAADF) detection and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analysis has allowed to probe the element distribution around the MagNP@DTPA-Dy particles, as illustrated in Figure 7, where the elements are discriminated by their corresponding colors, e.g., Dy (red), Fe (blue), C (yellow) and Si (green) at the surface.⁶¹ An important observation is that the red spots representing the dysprosium ions are located over the yellow stain, comprising the DTPA ligand, as expected from the capture of the lanthanide ion by the complexing agent.

Considering the nucleus magnetic core, one can see that the Dy^{3+} ions are located in a region of negative field

Figure 7. (left) Pictorial representation of the interaction between MagNP@DTPA and dysprosium ions, indicating an antiferromagnetic coupling; (right) HAADF image of a MagNP@DTPA-Dy nanoparticle showing the elemental map distribution obtained by EDS, represented by corresponding colors.

gradients, thus allowing for the observed anti-ferromagnetic dipolar interactions between the lanthanide and the magnetic core spins. The anti-ferromagnetic coupling has also been probed and confirmed using the vibration magnetometer equipment, as reported in the literature.⁶¹

5. Lanthanide Separation

The magnetophoretic results revealed that the capture of the Dy^{3+} ions by the MagNP@DTPA nanoparticles involves a slow Dy^{3+} diffusion controlled adsorption kinetics, calling the attention for the time required for equilibration (> 200 min) under stirring in the absence of magnetic field.

Based on the distinct affinity of DTPA for the lanthanide ions, a new method has been designed for separating the elements using magnetic nanohydrometallurgy. The principle explores the gradual enrichment of the successive fractions by the heavy elements, promoted by their favorable binding constants, which vary according to the lanthanide contraction series. After each complexation step, the particles containing the chelated ions are magnetically confined and treated with an acidic solution (pH < 2) in order to release the lanthanides. In the case of a mixture of La^{3+} and Nd^{3+} ions, the process can be represented as:

By starting with an equimolar mixture of La^{3+} and Nd^{3+} ions, 50:50, the first extraction process lead to enrichment of the heavy (Nd) element by 66:33. After confining and releasing the elements in acidic solutions, the simple adjustment of pH to 6, is enough to promote the recapturing of the lanthanides from the enriched solution. In the second extraction, the Nd:La composition led to a 94:6 distribution, and in the third process, the Nd content was higher and 99%, as illustrated in Figure 8.

Figure 8. Fractionation of La:Nd mixtures by NHM using MagNP@DTPA, starting from an equimolar solution of the lanthanides, with an enrichment to 63:33, 94:6 and 100% observed in the successive cycles (reproduced with permission from reference 59).

The proposed method explores the gradual enrichment of the fractions, resembling the fractional distillation process, where each step correspond to a theoretical plates in the separation process. Our process, however, is essentially based on the affinity constants of the complexes, where the phase separation is carried out magnetically, and the elements are released by changing the pH.

The method has proved successful even for rather similar elements, such as La^{3+} and Nd^{3+} , as exemplified in Figure 8, and can be applied to ternary and even more complex mixtures, after a suitable planning.

6. Magnetic Nanohydrometallurgy Applied to Urban Wastes and Natural Resources

Modern technology is making extensive use of strategic elements such as copper, silver, gold, palladium and lanthanides; and the accumulation of the industrial products

is already imposing a challenging task for the society, as exemplified by the increasing amounts of electric and electronic wastes. For this reason, the expression "urban mining" is becoming rather frequent in the literature. As a matter of fact, urban wastes can have a high content of such precious elements to be explored commercially. Several companies in the world are already exploring urban mining, showing the importance of recycling the elements for achieving sustainability. Exploration of urban mining can compete and minimize the abusive extraction of minerals from the natural resources. In this way, it can decrease the environmental problems, generally of large scale, arising from the depletion of native forests and clean water resources. In addition, it can also contribute for cleaning the urban environment from the electronic waste products and contaminants, while stimulating new jobs and technologies.

Because of its green nanotechnological characteristics, magnetic nanohydrometallurgy is particularly suitable for urban mining processes, demanding more compact reactors, low energy resources and also allowing the recycling of the superparamagnetic nanoparticles. It is efficient not only for capturing and processing the elements, but can also clean the effluents. Research from our laboratory has already demonstrated the possibility of recovering copper and silver elements from urban wastes, and for cleaning polluted effluents, particularly contaminated with mercury ions. Their good performance has also stimulated the teaching of green strategies and sustainability concepts in chemical education.⁷²

Copper has been initially chosen for demonstrating the NHM process in the laboratory,⁷⁸ since it is already produced by conventional hydrometallurgy processes, and is a strategic element in the economy, because of its involvement in construction, energy and agriculture, as well as in electric, electronic and domestic products. The element can be processed with superparamagnetic nanoparticles functionalized with diethylenetriaminedipropyltriethoxysilane (MagNP@EAPS) as complexing agents, as represented by:

In our experiments, the initial amounts of copper in solution were in large excess in relation to the magnetic nanoparticles, and the MagNP@EAPS became saturated with copper(II) ions (encompassing about 8% from the global mass). After magnetically confining at the electrode, the metal electrodeposition was performed by applying 1.2 V potential. According to the observed voltammograms, the electrochemical process involved is rather fast, and all the confined metal ions can be deposited in a single

step, resembling a reverse stripping analysis. After this step, the nanoparticles were released again from the electrodes, and allowed to interact with the remaining copper(II) ions in solution, in order to start another cycle. The great advantages of this process are associated with the fact that the nanoparticles are very effective carriers and good electrochemical mediators. In addition, they can be magnetically manipulated and recycled, being useful even at highly diluted solutions, where conventional hydrometallurgy is no longer feasible.

Silver is an important metal in houseware and jewelry, exhibiting the highest electrical and thermal conductivity of all elements. For this reason, it is specially used in electronics. Its high reflectivity has also been explored in mirrors. New applications are now appearing because of the recent boom of antibacterial products.^{73,74} For this reason, its presence as contaminant species in the environment is expected to increase, and its widespread use stimulates the interest for recovering in urban wastes.⁷⁵

For the recovery of silver, an alternative low cost material for NHM, based on superparamagnetic carbon particles has been employed in our laboratory. Carbon has already been successfully employed for the adsorption of metal ions⁷⁶ including gold and silver from gold-plant solutions.⁷⁶ Our strategy explored the adsorption properties and the large surface area of carbon, in conjunction with the superparamagnetic properties of magnetite nanoparticles, for collecting Ag^+ ions from solution and to promote their rapid confinement at the working electrode surface, using an external magnet.

A typical scanning electron microscopy (SEM), image of carbon coated with magnetic nanoparticles (Cmag) can be seen in Figure 9. The material contains nanoparticles of about 7.0 nm dispersed all over the surface.

The initial surface area and total pore volume of Cmag obtained by N_2 adsorption/desorption measurements showed a small decrease from $713 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $0.606 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ in the original particles, to $572 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $0.473 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, in the magnetic material, reflecting a decrease of 20% in the surface area and porosity of the carbon material.

The adsorption isotherm of silver ions onto Cmag can be better described by the Langmuir model, leading to a value of 61.5 mg g^{-1} for the adsorptive capacity at 298 K. In comparison with the results reported for activated carbon,⁵⁸ the efficiencies are rather similar, in spite of the slight reduction of the surface area by the coating of magnetic nanoparticles. However, the great advantage of Cmag is the possibility of performing efficient electrodeposition, in relation to the conventional processes, because of the preconcentration effect at the electrode, and the possibility of recycling the nanoparticles.

Figure 9. SEM image of carbon containing superparamagnetic nanoparticles (left), and an expanded view (right).

It has been shown that the conductivity of carbon materials depends upon the compactness of the films generated at the interface. When the carbon films are pressed, as in the case of the carbon paste electrodes, they become conducting and the electrodeposition of the adsorbed Ag^+ ions can occur directly over the magnetic film. In our case, however, because of the relatively small saturation magnetization value of CMag, the films collected at the electrode surface with the use of a magnet are not compact enough to exhibit intrinsic electric/electronic conductivity. Actually, they behave like a sponge, allowing the ions in equilibrium, from adsorption process, to migrate through the channel network in order to reach the electrode. As a matter of fact, ionic migration has been demonstrated by the detection of the silver deposit at the electrode surface based on EDX measurements.

As a proof of concept, an automated system was specially designed for performing successive batch cycles, encompassing the capture, transport, confinement, electrodeposition of silver, and recycling of the magnetic carbon particles from the electrode. The recovery process was successfully demonstrated by processing discarded X-ray photographic films. After a treatment of the photographic films with a nitric acid solution, the pH was adjusted to 5 and the solution transferred to the automated reactor, and treated with CMag under stirring. In the sequence, the external magnet was positioned at the back of the electrode and the Ag^+/CMag coated electrode was submitted to -0.5 V , for performing the silver metal deposition. The automated process allows to operate the reactor sequentially, until the complete depletion of the silver ions from the solution.

The NHM process was also applied to the electrochemical detection and removal of mercury ions from the solution,³³ using superparamagnetic nanoparticles functionalized with 3-mercaptopropyltriethoxysilane.

For analytical purposes this system is rather interesting,

because of the high affinity of the thiol groups for the Hg^{2+} ions, enhancing the electrochemical signals by means of the magnetic preconcentration effects on the electrode. It can also be applied to the capture of Hg^{2+} ions from oil, allowing its magnetic removal and processing. Crude oil exhibits variable content of mercury ions depending on the geographic region in the world, ranging from 1 to 58,000 ppb.⁷⁷ It is a critical problem in petrochemical industries and for the environment, deserving special technologies, such as NHM, for its suitable management.

7. Conclusions

NHM can be feasible for the extraction, recovery and production of metallic elements, from natural sources and urban mining. By using superparamagnetic nanoparticles encompassing suitable complexing agents, the main advantage of NHM is its operation under mild, environmental conditions, at room temperature, allowing the magnetic recycling of the active agents, in an efficient and selective way. In addition, the magnetic preconcentration of the elements on the electrode surface, facilitates the electrowinning process under diluted conditions, as demonstrated for the copper and silver elements. NHM also allows to discriminate the elements by their characteristic affinities to the immobilized complexing agents, opening wide perspectives for magnetic separation in solution, as exemplified by the fractioning of the rare earth elements. Further advances in NHM will involve the development of magnetophoresis for application in analytical separations, in a similar way as it has been done in electrophoresis. Finally, NHM can be of very useful in environmental remediation, removing hazardous elements from the urban and industrial effluents, contributing for a better and sustainable world.

Acknowledgments

The support from FAPESP (2013/27425-4) and CNPq (404301/2013-8) is gratefully acknowledged.

38. Shokrollahi, H.; *Mater. Sci. Eng., C* **2013**, *33*, 4485.
39. Coey, J. M. D.; *IEEE Trans. Magn.* **2011**, *47*, 4671.
40. Silva Jr., A. F.; de Campos, M. F.; *Holos* **2016**, *32*, 350.
41. Migaszewski, Z. M.; Galuszka, A.; *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2015**, *45*, 429.
42. Gambogi, J.; *Rare Earths-Mineral Commodity Summaries*; USGS: USA, 2017.
43. MCT/CNPq/CT-Mineral; *Chamada 76/2013-Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico de Terras Raras*; DOU 16.09.2013.
44. de Jong, N.; Draye, M.; Favre-Reguillon A.; LeBuzit, G.; Cote, G.; Foos, J.; *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *291*, 303.
45. Hidayah, N. N.; Abidin, S. Z.; *Miner. Eng.* **2017**, *112*, 103.
46. Boubals, N.; Wagner, C.; Dumas, T.; Chaneac, L.; Manic, G.; Kaufholz, P.; Marie, C.; Panak, P. J.; Modolo, G.; Geist, A.; Guilbaud, P.; *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 7861.
47. Gras, M.; Papaiconomou, N.; Chainet, E.; Tedjar, F.; Billard, I.; *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *178*, 169.
48. Yamin, D.; Xiangguang, G.; Yanliang, W.; Zeyuan, Z.; Chao, H.; Xiaoli, S.; *J. Rare Earths* **2017**, *35*, 290.
49. Sun, T.; Xu, C.; Chen, J.; Duan, W.; *Solvent Extr. Ion Exch.* **2017**, *35*, 199.
50. Larsson, K.; Cullen, T. D.; Mezyk, S. P.; McDowell, R. G.; Martin, L. R.; *RSC Adv.* **2017**, *7*, 26507.
51. Mathew, D. S.; Juang, R. S.; *Chem. Eng. J.* **2007**, *129*, 51.
52. Verwey, E. J.; Overbeek, J. T. G.; *The Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*; Dover: New York, 2000.
53. Toma, H. E.; Zamarion, V. M.; Toma, S. H.; Araki, K.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 1158.
54. Stober, W.; Fink, A.; Bohn, E.; *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62.
55. Svancara, I.; Vytras, K.; Kalcher, K.; Walcarious, A.; Wang, J.; *Electroanalysis* **2009**, *21*, 7.
56. Moreno-Castilla, C.; Dawidziuk, M. B.; Carrasco-Marín, F.; Morallon, E.; *Carbon* **2012**, *50*, 3324.
57. Davidson, R. J.; Veronese, V.; Nkosi, M. V.; *J. South. Afr. Inst. Min. Metall.* **1979**, *79*, 281.
58. Omri, A.; Benza, M.; *Desalin. Water Treat.* **2013**, *51*, 2317.
59. Almeida, S. N.; Toma, H. E.; *Hydrometallurgy* **2016**, *161*, 22.
60. Limousin, G.; Gaudet, J. P.; Charlet, L.; Szenknect, S.; Barthès, V.; Krimissa, M.; *Appl. Geochem.* **2007**, *22*, 249.
61. de Melo, F. M.; Almeida, N.; Uezu, N. S.; Alberto, C.; Ramirez, O.; Domingues, A.; Toma, H. E.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2018**, *18*, 4155.
62. Toma, H.; *Química de Coordenação, Organometálica e Catalise*, 2ª ed.; Blucher: São Paulo, 2016.
63. de Melo, F. M.; Almeida, N.; Domingues, A.; Toma, H. E.; *NanoWorld J.* **2017**, *3*, 38.
64. Leong, S. S.; Ahmad, Z.; Lim, J.; *Soft Matter* **2015**, *11*, 6968.
65. Benelmekki, M.; Martínez, L. M.; Andreu, J. S.; Camacho, J.; Faraudo, J.; *Soft Matter* **2012**, *8*, 6039.
66. Andreu, J. S.; Camacho, J.; Faraudo, J.; Benelmekki, M.; Rebollo, C.; Martínez, L. M.; *Phys. Rev. E* **2011**, *84*, 1.
67. Faraudo, J.; Andreu, J. S.; Camacho, J.; *Soft Matter* **2013**, *9*, 6654.
68. Friedman, G.; Yellen, B.; *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2005**, *10*, 158.
69. Lim, J.; Lanni, C.; Everts, E. R.; Lanni, F.; Tilton, R. D.; Majetich, S. A.; *ACS Nano* **2011**, *5*, 217.
70. Andreu, J. S.; Barbero, P.; Camacho, J.; Faraudo, J.; *J. Nanomater.* **2012**, 678581.
71. Schaller, V.; Kraling, U.; Rusu, C.; Petersson, K.; Wipenmyr, J.; Krozer, A.; Wahnstrom, G.; Sanz-Velasco, A.; Enoksson, P.; Johansson, C.; Kråling, U.; Wahnström, G.; *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 93918.
72. da Silva, D. G.; de Melo, F. M.; Silveira Jr., A. T.; da Cruz, B. C.; Pestana Prado, C. C.; de Vasconcelos, L. C.; Sanches Lucas, V. A.; Toma, H. E.; *J. Chem. Educ.* **2016**, *93*, 1929.
73. Levard, C.; Hotze, E. M.; Lowry, G. V.; Brown Jr., G. E.; *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 6900.
74. Sen, I. K.; Mandal, A. K.; Chakraborty, S.; Dey, B.; Chakraborty, R.; Islam, S. S.; *Int. J. Biol. Macromol.* **2013**, *62*, 439.
75. Ratte, H. T.; *Environ. Toxicol. Chem.* **1999**, *18*, 89.
76. Dias, J. M.; Alvim-Ferraz, M. C. M.; Almeida, M. F.; Rivera-Utrilla, J.; Sanchez-Polo, M.; *J. Environ. Manage.* **2007**, *85*, 833.
77. Wilhelm, S. M.; *Mercury Technology Services*; US Environment Protection Agency: Washington, DC, 20460, 2001.

Submitted: October 10, 2017

Published online: January 22, 2018

Ulisses Condomitti holds a PhD in Chemistry from the University of São Paulo. His major interests are nanotechnology, magnetoelectrochemistry and nanohydrometallurgy.

Sabrina da Nóbrega Almeida is pursuing her PhD in Chemistry at the University of São Paulo. Her major interests are nanohydrometallurgy and rare-earth recovery using superparamagnetic nanoparticles.

Alceu Totti Silveira Jr. holds a PhD in Chemistry from the University of São Paulo. His major interests are Green Chemistry and Nanotechnological strategies for water treatment based on magnetic nanoparticles.

Fernando Menegatti de Melo is pursuing his PhD in Chemistry at the University of São Paulo. His major interests are on magnetic nanoparticles and quantum dots for industrial applications.

Henrique Eisi Toma holds a PhD in Chemistry and is Professor at the University of São Paulo. He is Guggenheim Fellow, Member of the Brazilian Academy of Sciences, TWAS and Grã-Cruz of the National Science Order. His major interests are Inorganic, Bioinorganic, Supramolecular Chemistry and Molecular Nanotechnology.

References

- Hunt, A.; Matharu, A.; King, A.; Clark, J.; *Green Chem.* **2015**, *17*, 1949.
- Toma, H. E.; *Green Chem.* **2015**, *17*, 2027.
- Jenck, J. P.; Aggarberg, F.; Droscher, M. J.; *Green Chem.* **2004**, *6*, 544.
- Ayres, R. U.; *Resour. Conserv. Recycl.* **1997**, *21*, 145.
- Habashi, F.; *J. Min. Metall., Sect. B* **2009**, *45*, 1.
- Ilan, K. N.; *Metall. Mater. Trans. B* **2003**, *34*, 757.
- Rotuska, K.; Chmielewski, T.; *Physicochem. Probl. Miner. Process.* **2008**, *42*, 29.
- Watling, H. R.; *Hydrometallurgy* **2013**, *140*, 163.
- Watling, H. R.; *Minerals* **2015**, *5*, 1.
- Olson, G. J.; Brierley, J. A.; Brierley, C. L.; *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2003**, *63*, 249.
- Rohwerder, T.; Gehrke, T.; Kinzler, K.; Sand, W.; *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2003**, *63*, 239.
- Malcy, M.; van Bronswijk, W.; Watling, H. R.; *Hydrometallurgy* **2009**, *98*, 73.
- Watling, H. R.; Johnson, J. J.; Shiers, D. W.; Gibson, J. A. E.; Nichols, P. D.; Franzmann, P. D.; Plumb, J. J.; *Hydrometallurgy* **2016**, *164*, 189.
- Davenport, W. G.; King, M.; Schlessinger, M.; Biswas, A. K.; *Extractive Metallurgy of Copper*, 4th ed.; Pergamon: The Netherlands, 2002.
- Belova, V. V.; *Theor. Found. Chem. Eng.* **2017**, *51*, 599.
- Petersen, J.; *Hydrometallurgy* **2016**, *165*, 206.
- Ahmadi, A.; Schaffie, M.; Petersen, J.; Schippers, A.; Ranjbar, M.; *Hydrometallurgy* **2011**, *106*, 84.
- Veit, H. M.; Bernardes, A. M.; Ferreira, J. Z.; Tenorio, J. A. S.; Malfatti, C. F.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, *137*, 1704.
- Scott, K.; Chen, X.; Atkinson, J. W.; Todd, M.; Armstrong, R. D.; *Resour. Conserv. Recycl.* **1997**, *20*, 43.
- Gouvea, L. R.; Morais, C. A.; *Miner. Eng.* **2010**, *23*, 492.
- Habashi, F.; *J. Min. Metall., Sect. B* **2009**, *45*, 1.
- Fornari, P.; Abbruzzese, C.; *Hydrometallurgy* **1999**, *52*, 209.
- Lemos, F. A.; Sobral, L. G. S.; Dutra, A. J. B.; *Miner. Eng.* **2006**, *19*, 388.
- Dutra, A. J. B.; Rocha, G. P.; Pombo, F. R.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, *152*, 648.
- Panda, B.; Das, S. C.; *Hydrometallurgy* **2001**, *59*, 55.
- Zhang, L.; Xu, Z.; *J. Cleaner Prod.* **2016**, *127*, 19.
- Ning, C.; Lin, C. S. K.; Hui, D. C. W.; McKay, G.; *Top. Curr. Chem.* **2017**, *375*, 43.
- Condomitti, U.; Zuin, A.; Silveira, A. T.; Araki, K.; Toma, H. E.; *Hydrometallurgy* **2012**, *125-126*, 148.
- Araki, K.; Toma, H.; Silveira, A.; Zuin, A.; Epamino, U. C.; *BR2011-5235-A2 Derwent 2014-F55013*, **2013**.
- Condomitti, U.; Silveira, A. T.; Condomitti, G. W.; Toma, S. H.; Araki, K.; Toma, H. E.; *Hydrometallurgy* **2014**, *147-148*, 241.
- Condomitti, U.; Zuin, A.; Novak, M. A.; Araki, K.; Toma, H. E.; *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 72.
- Condomitti, U.; Zuin, A.; Silveira, A. T.; Araki, K.; Toma, H. E.; *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *661*, 72.
- Condomitti, U.; Zuin, A.; Silveira, A. T.; Toma, S. H.; Araki, K.; Toma, H. E.; *Electroanalysis* **2011**, *23*, 2569.
- Fidemann, F.; *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2515.
- Wang, Q.; Nono, K. N.; Syrjanpää, M.; Charbonniere, L. J.; Hovinen, J.; Harma, H.; *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8461.
- Pihlasalo, S.; Kulmala, A.; Rozwandowicz-Jansen, A.; Hanninen, P.; Harma, H.; *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 1386.
- Teo, R. D.; Termini, J.; Gray, H. B.; *J. Med. Chem.* **2016**, *59*, 6012.

Capítulo X

Súmula Curricular

Sabrina da Nóbrega Almeida

Endereço: Rua Laureano, 708

Santo André – SP - Cep: 09230-610

Telefone: (11) 94864-3194 / e-mail: sabrina_nobrega@hotmail.com

Formação Acadêmica

Universidade Presbiteriana Mackenzie – Graduação em Química com Atribuições Tecnológicas - concluído - 2ºsem/2012.

Universidade de São Paulo – Doutorado em Química Nanotecnológica e Supramolecular – conclusão: 09/2018.

Qualificações Profissionais

- Pesquisa em nanotecnologia, uso de nanopartículas para remoção de metais no meio ambiente e mineração, com foco em metais pesados e terras raras.
- Pesquisa com compostos de coordenação – interação de metais de transição com flavonóides.
- Aplicações e conhecimentos em garantia de qualidade e organização laboratorial.
- Conhecimentos em espectrofotometria UV visível e infravermelho, análise por dispersão de raio x por reflexão parcial e total e cromatografia por coluna e camada delgada.
- Bom relacionamento interpessoal para atuar em equipe.
- Curso de Inglês – CNA (Cultural Norte Americana) – nível avançado
- Curso de informática – SOS Computadores – Pacote Office, Linux, internet e web design – concluído
- Curso de francês – E.E. Pantoja - concluído

Trajetória Profissional

- 02/2011 a 06/2012 – Museu Catavento Cultural e Educacional .

Função: Monitora da seção matéria.

- 03/2007 a 07/2008 – Distribuidora de Bananas Eduardo LTDA.

Função: Auxiliar Administrativa.

Atribuições: área de administração em geral e contabilidade.

Atividades e Cursos Extra Curriculares

- **Monitoria:**

02/2010 a 06/2010 – Química Geral II

08/2010 a 06/2012 – Química Inorgânica II

02/2013 a 06/2015 – Química de Coordenação

- 09/2008 a 06/2012 – Pesquisa na Universidade Presbiteriana Mackenzie .

Função: Iniciação Científica.

Artigos publicados

MELO, FERNANDO MENEGATTI DE ; ALMEIDA, SABRINA DA NOBREGA ; UEZU, NOEMI SAORI ; RAMIREZ, CARLOS ALBERTO OSPINA ; SANTOS, ANTONIO DOMINGUES DOS ; Toma, Henrique Eisi . Extraction of Dysprosium Ions with DTPA Functionalized Superparamagnetic Nanoparticles Probed by Energy Dispersive X-ray Fluorescence and TEM/High-Angle Annular Dark Field Imaging. JOURNAL OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY, v. 18, p. 4155-4159, 2018

Condomitti, Ulisses ; ALMEIDA, SABRINA ; SILVEIRA, ALCEU ; DE MELO, FERNANDO ; TOMA, HENRIQUE Green Processing of Strategic Elements Based on Magnetic Nanohydrometallurgy. JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY, v. 19, p. 948-959, 2018

DE MELO, FERNANDO MENEGATTI ; ALMEIDA, SABRINA DA NOBREGA ; SANTOS, ANTONIO DOMINGUES DOS ; TOMA, HENRIQUE EISI . Magnetophoresis of Superparamagnetic Nanoparticles Applied to the Extraction of Lanthanide Ions in the Presence of Magnetic Field. NanoWorld Journal, v. 03, p. 38-43, 2017

ALEXIOU, ANAMARIA D. P. ; DECANDIO, CARLA C. ; ALMEIDA, SABRINA DA N. ; FERREIRA, MARCELO J. P. ; ROMOFF, PAULETE ; ROCHA, REGINALDO C. . Metal-ligand coordination and antiradical activity of a trichromium(III) complex

with the flavonoid naringenin. JOURNAL OF COORDINATION CHEMISTRY, v. 70, p. 2148-2160, 2017

ALMEIDA, SABRINA DA N.; TOMA, HENRIQUE E. . Neodymium(III) and lanthanum(III) separation by magnetic nanohydrometallurgy using DTPA functionalized magnetite nanoparticles. HYDROMETALLURGY, v. 161, p. 22-28, 2016

ALEXIOU, ANAMARIA ; DECANDIO, CARLA ; ALMEIDA, SABRINA ; FERREIRA, MARCELO ; ROMOFF, PAULETE ; ROCHA, REGINALDO . A Trinuclear Oxo-Chromium(III) Complex Containing the Natural Flavonoid Primuletin: Synthesis, Characterization, and Antiradical Properties. MOLECULES, v. 20, p. 6310-6318, 2015

Trabalhos apresentados em Congressos

SHINOHARA, J.S.; GRASSESCHI, D.; ALMEIDA, S. N. ; TOMA, H. E. The colours of pentacyanidoiron pigments. In 40^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2017, São Paulo. 40^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2017.

ALMEIDA, S. N.; TOMA, H. E. . Rare earth separation from monazite elements by magnetic nanohydrometallurgy. In: 39^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2016, Goiânia. 39^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2016.

MELO, F. M. ; ALMEIDA, S. N. ; RAMIREZ, C. ; SANTOS, A. D. ; TOMA, H. E. . Probing the SPION magnetization with an analytical balance, and the intriguing interaction of superparamagnetic nanoparticles with paramagnetic ions. Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), Campinas , São Paulo, 2016.

ALMEIDA, S. N.; MELO, F. M. ; TOMA, H. E. . A novel rare earth separation from monazite elements by magnetic nanohydrometallurgy. In: XVIII BMIC - Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry and 7^o Brazilian Meeting on Rare Earth, 2016, São Pedro. XVIII BMIC - Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry and 7^o Brazilian Meeting on Rare Earth, 2016.

ALMEIDA, S. N.; TOMA, H. E. . Neodymium Enrichment from Light Rare Earth Concentrates by Magnetic Nanohydrometallurgy. In: Third International Conference on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials, 2015, Namur. Third International Conference on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials, 2015.

ALMEIDA, S. N.; MELO, F. M. ; CONDOMITTI, U. ; TOTTI, A. S. ; NAKAMURA, M. ; TOMA, H. E. . Nanohidrometalurgia magnética aplicada ao processamento de terras raras. In: 6º Encontro Nacional Sobre Terras Raras, 2014, Recife. 6º Encontro Nacional Sobre Terras Raras, 2014.

PEREIRA, M. L. O. ; GRASSESCHI, D. ; ALMEIDA, S. N. ; TOTTI, A. S. ; TOMA, H. E. . ADSORPTION AND CATALYTIC OXIDATION OF ASPHALTENES ONTO MAGNP. In: XVII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2014, Araxá. XVII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2014.

ALMEIDA, S. N.; GRASSESCHI, D. ; TOMA, H. E. . Raman spot tests para íons metálicos baseados no cromóforo (4-cianopiridina)pentacianidoferrato(II). In: 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013, Águas de Lindóia. 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013.

SANTOS, A. L. D. ; SOBRAL, E. S. ; ALMEIDA, S. N. ; ROMOFF, P. ; FERREIRA, M. J. P. ; A.D.P. Alexiou . Avaliação da atividade antirradicalar dos complexos $[\text{Cr}(\text{Q})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Cr}(\text{Q})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$ (Q = quercetina)'. In: 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013, Águas de Lindóia. 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013.

ALMEIDA, S. N.; GRASSESCHI, D. ; TOMA, H. E. . Raman spot tests para íons metálicos baseados no cromóforo (4-cianopiridina)pentacianidoferrato(II). In: Workshop do Núcleo de Apoio à Pesquisa em Nanotecnologia e Nanociência, 2013, São Paulo. Workshop do Núcleo de Apoio à Pesquisa em Nanotecnologia e Nanociência, 2013

ALMEIDA, S. N.; TOYAMA, D. O. ; M.J.Pena Ferreira ; P.Romoff ; A.D.P. Alexiou . Avaliação da atividade antinociceptiva de um complexo de crômio com quercetina. In: 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia. 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012.

Carla Cristina Decandio ; ALMEIDA, S. N. ; M.J.Pena Ferreira ; P.Romoff ; A.D.P. Alexiou . Síntese e caracterização de um cluster de crômio(III) com o flavonóide naringenina, $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. In: 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia. 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012.

ALMEIDA, S. N.; ALVES, V. L. ; FERREIRA, M. J. P. ; ROMOFF, P. ; RIBEIRO, M. O. ; A.D.P. Alexiou . Study of the effect of the chromium(III) complex with quercetin in biological parameters of obese mice. In: XVI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry - BMIC, 2012, Florianópolis. XVI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry - BMIC, 2012.

ALMEIDA, S. N.; M.J.Pena Ferreira ; P.Romoff ; A.D.P. Alexiou . Síntese, caracterização e fotoestabilidade de um complexo de crômio(III) com o flavonóide apigenina. In: 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis. 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011.

A.D.P. Alexiou ; ALMEIDA, S. N. ; M.J.Pena Ferreira ; P.Romoff . Síntese e caracterização de um novo complexo de crômio(III) com quercetina. In: 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia. Programa da 33^a Reunião Anual da SBQ, 2010.

COSTA, M. R. L. ; ALMEIDA, S. N. ; A.D.P. Alexiou . Estudo da complexação entre apigenina e crômio(III). In: 10^o Congresso Nacional de Iniciação Científica - CONIC-SEMESP, 2010, São Paulo. 10^o Congresso Nacional de Iniciação Científica - CONIC-SEMESP, 2010.

ALMEIDA, S. N.; M.J.Pena Ferreira ; A.D.P. Alexiou ; P.Romoff . Comparative Study of Photoreactivity of Quercetin and its complex with chromium(III). In: XV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2010, Angra dos Reis/ RJ. XV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2010.

D.D.E.Silva ; JARMENDIA, E. T. S. ; ALMEIDA, S. N. ; P.Romoff ; M.J.Pena Ferreira ; A.D.P. Alexiou . Estudo do efeito do íon crômio(III) nas propriedades eletrônicas e antioxidantes do flavonóide quercetina. In: 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza/CE. Programa da 32^a Reunião Anual da SBQ, 2009.