



## ACELERAÇÃO DA SEPARAÇÃO DE FASES AQUOSO/ORGÂNICO EM EXTRAÇÃO POR SOLVENTES MEDIANTE USO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

LOBATO, N.C.C.<sup>1</sup>, FERREIRA, A.M.<sup>2</sup>, MANSUR, M.B.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas; Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI). email: natalia.candian@yahoo.com.br

<sup>2</sup>Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), Departamento de Química. email: angelamello@des.cefetmg.br

<sup>3</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. email: marcelo.mansur@metalmat.ufrj.br

### RESUMO

A extração por solventes é um método de separação eficiente e seletivo aplicado a diversos sistemas hidrometalúrgicos. A depender do sistema metal-extratante empregado e das condições de operação, a separação gravitacional das fases aquosa e orgânica pode ser suficientemente lenta a ponto de prejudicar a operação. Sendo assim, tem-se buscado aplicar nanopartículas magnéticas hidrofóbicas dispersas na fase orgânica, de forma que a separação das fases seja acelerada pela aplicação de um campo magnético. Neste trabalho, uma composição nova de nanopartículas magnéticas hidrofóbicas e mais resistentes quimicamente foi caracterizada e testada quanto ao tempo de separação das fases. Os ensaios de tempo de separação foram realizados aplicando fases orgânicas de variadas concentrações de nanopartículas (0, 10, 20 e 30 g/L). Os resultados obtidos revelaram que o novo sistema de nanopartículas alcançou um tempo de separação de fases de 17,5 a 22,1 vezes em média mais rápido que o sistema tradicional, sem nanopartículas, e entre 4,4 e 5,4 vezes mais rápida que a composição original com nanopartículas funcionalizadas com ácido oleico, apresentada em estudos prévios.

**PALAVRAS-CHAVE:** Extração por Solventes, Nanopartículas Magnéticas, Ferrofluidos, Funcionalização, Separação Magnética.

### ABSTRACT

The solvent extraction is an efficient and selective separation method applied to several hydrometallurgical systems. Depending on the metal-extractant system and operating conditions, the gravitational separation of the aqueous and organic phases may be slow enough to harm the operation. Thus, it has been sought to apply dispersed hydrophobic magnetic nanoparticles in the organic phase, so that the separation of the phases is accelerated by the application of a magnetic field. In this paper, a novel composition of hydrophobic and more resistant magnetic nanoparticles was synthesized, which were characterized and tested for the phase separation time at changing concentration of nanoparticles (0, 10, 20 and 30 g/L). The results obtained show the new nanoparticle system achieved a phase separation time of 17.5 to 22.1 times faster than the traditional system, and between 4.4 to 5.4 times faster than the original nanoparticles system.

**KEYWORDS:** Solvent Extraction, Magnetic Nanoparticles, Ferrofluids, Functionalization, Magnetic Separation.

## 1. INTRODUÇÃO

O uso de nanopartículas magnéticas para desenvolver e/ou aprimorar técnicas de separação tem sido amplamente estudado nos últimos anos. De modo geral, os métodos de separação que aplicam nanopartículas magnéticas junto com um campo magnético têm se mostrado rápidos, facilmente automatizáveis, seletivos e com altos níveis de eficiência (Lobato, Ferreira, e Mansur 2016; Wang et al. 2011; Franzreb et al. 2006).

A extração por solventes é um método de separação eficiente e seletivo aplicado em larga escala a diversos sistemas hidrometalúrgicos, como urânio, cobalto, níquel, cobre e zinco. Industrialmente, a operação é comumente realizada em misturadores-decantadores, nos quais as fases aquosa e orgânica são primeiramente misturadas mecanicamente no compartimento do misturador, de forma a promover a transferência dos íons metálicos entre as fases, e em seguida, a mistura é submetida à separação de fases no compartimento do decantador, por ação das forças de gravidade. No entanto, a depender do sistema metal-extratante empregado e das condições de operação, a separação gravitacional das fases aquosa e orgânica pode ser lenta, o que aumenta os custos de investimento e de operação (Ritcey e Ashbrook 1984; Rydberg et al. 2004).

Sendo assim, o uso de nanopartículas magnéticas no processo de extração por solventes visa magnetizar a solução orgânica para tornar a separação entre as fases aquosa e orgânica rápida e eficiente quando na presença de um campo magnético. Para tornar a solução orgânica magnetizada, basta dispersar nanopartículas magnéticas hidrofóbicas na fase orgânica, juntamente com o extratante. Assim, após o contato entre as duas fases, um campo magnético é aplicado para acelerar a separação das mesmas (Hwang 1991; Lobato, Ferreira, e Mansur 2016; Palyska e Chmielewski 1993; Vatta, Koch, e Sole 2008; Wang et al. 2011). De fato, os resultados já obtidos da separação das fases com nanopartículas magnéticas no processo de extração por solventes mostraram um sistema eficiente, porém os valores variaram significativamente dependendo das condições de operação e outras especificações do sistema, como o tipo e a concentração do extratante, composição da fase aquosa, concentração das nanopartículas. De acordo com Palyska e Chmielewski (Palyska e Chmielewski 1993), o uso da separação magnética na extração por solventes pode atingir uma taxa de separação 160 vezes mais rápida do que usando apenas o campo gravitacional. Vatta, Koch e Sole (Vatta, Koch, e Sole 2008) relataram que a separação de fases ao usar o sistema magnético está entre 48% e 86% quando comparado ao tempo tradicional do sistema; e Lobato, Ferreira e Mansur (Lobato, Ferreira, e Mansur 2016) verificaram que a separação magnética é de 3 a 5 vezes mais rápida. Em todos estes estudos, utilizou-se fluido magnético com nanopartículas funcionalizadas com ácido oleico, que possui resistência química limitada a  $\text{pH} > 2$ , o que restringe consideravelmente o uso das nanopartículas magnéticas em extração por solventes para sistemas hidrometalúrgicos específicos como, por exemplo, extração de vanádio e molibdênio com extratantes a base de aminas (Lobato, Ferreira, e Mansur 2016; Lobato, Mansur, e Ferreira 2017).

Recentemente foram sintetizadas nanopartículas magnéticas e hidrofóbicas inéditas para este fim, mais resistentes quimicamente (até 2 M, conforme Lobato et al. 2019), o que permite incluir sistemas hidrometalúrgicos base como cobre, cobalto, níquel, zinco, dentre outros. Tais nanopartículas possuem um núcleo magnético obtido pelo método de coprecipitação alcalina, um recobrimento de filme fino de sílica utilizando o composto

ortossilicato de tetraetila - TEOS ( $C_8H_{20}O_4Si$ ) como precursor, através do processo sol-gel, e por fim, a funcionalização com o composto octadeciltriclorosilano (OTS), responsável por fornecer a característica de hidrofobicidade às nanopartículas. Assim, no presente trabalho, tais nanopartículas foram caracterizadas e avaliadas quanto ao tempo de separação das fases orgânica e aquosa.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1. SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS**

As nanopartículas magnéticas foram sintetizadas pelo método de coprecipitação em meio alcalino e funcionalizadas com ácido oleico seguindo procedimento análogo ao descrito na literatura (Hwang 1991; Vatta, Koch, e Sole 2008; Palyska e Chmielewski 1993; Lobato, Ferreira, e Mansur 2016; Lobato, Mansur, e Ferreira 2017), denominada NANO+AO. Então, 0,70 g de nanopartículas funcionalizadas com ácido oleico foram dispersas em 160 mL de álcool etílico puro e a solução foi agitada (600 rpm) à temperatura ambiente (25°C). Foram adicionados 40 mL de água Milli-Q, 5 mL de  $NH_4OH$  e 50  $\mu L$  de ortossilicato de tetraetila (TEOS). A solução ficou sob agitação (600 rpm) durante 5 horas. Após esse período, as nanopartículas foram lavadas e dispersas em 100 mL de álcool etílico puro. Sob agitação (600 rpm), 35  $\mu L$  de octadeciltriclorosilano (OTS) foram adicionados à solução e a agitação continuou durante 18 horas. Em sequência, as nanopartículas foram lavadas. Estas nanopartículas revestidas com sílica e funcionalizadas com OTS, são hidrofóbicas e, portanto, adequadas para serem dispersas em um líquido orgânico, sendo denominadas NANO+SILICA+OTS.

### **2.2. CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS**

As nanopartículas magnéticas foram caracterizadas via microscopia eletrônica de transmissão - MET (Tecnai G2-20 SuperTwin FEI-200 kV), difração de raio-X - DRX (Bruker D8 Advance diffractometer) e magnetômetro de amostra vibrante (Lakeshore, 7404).

### **2.3. ENSAIO DO TEMPO DE SEPARAÇÃO DAS FASES**

Para o ensaio do tempo de separação de fases, 20 mL da solução aquosa ( $[Co] = 1$  g/L, pH = 1,5) e 20 mL da fase orgânica ( $[Cyanex\ 272] = 10\%$  v/v,  $[nanopartículas] = 0, 10, 20$  e 30 g/L, dissolvidos em Exxsol D80) foram agitados mecanicamente durante 4 minutos. Após a agitação, a mistura foi transferida imediatamente para um cilindro graduado de vidro, o qual foi colocado próximo de um ímã (Ímãtec, 0,3 T) para observar o tempo de separação das fases.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise das imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) revelou que as nanopartículas têm uma forma aproximadamente esférica e distribuição de tamanho homogêneo (vide Fig. 1). As nanopartículas funcionalizadas com ácido oleico (NANO+AO) possuem diâmetro entre 7 e 18 nm, enquanto as nanopartículas recobertas com sílica e funcionalizadas com OTS (NANO+SILICA+OTS) apresentam diâmetro na faixa de 5 e 20 nm.

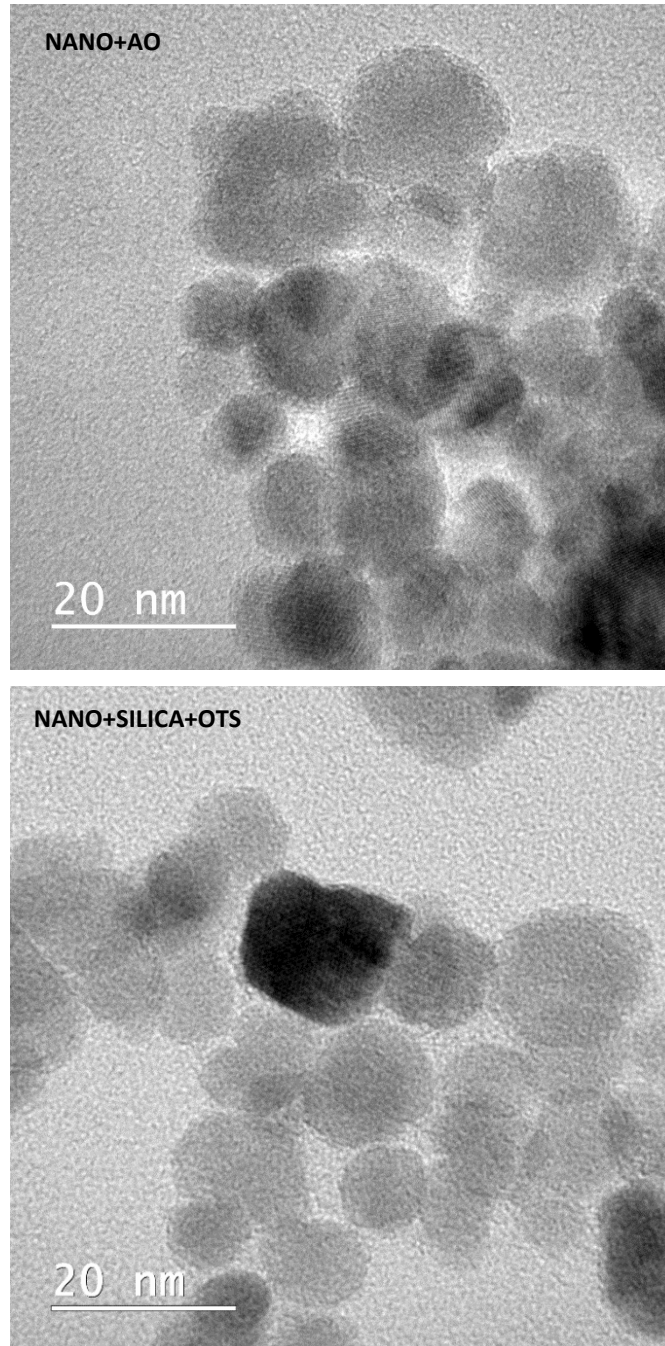


Figura 1. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas magnéticas.

Para uma melhor análise da distribuição de tamanho, 350 amostras diferentes de cada uma das composições destas nanopartículas foram medidas quanto ao seu diâmetro usando as micrografias obtidas por MET e o programa Image J. Os histogramas da distribuição do tamanho das nanopartículas podem ser observadas em conjunto com o perfil de distribuição (Fig. 2). O diâmetro médio das nanopartículas NANO+AO é de 11,0 nm e das nanopartículas NANO+SILICA+OTS é de 10,4 nm. Ambos perfis de distribuição seguem a função log-normal, como observado em trabalhos anteriores também com nanopartículas magnéticas, mas de funcionalização diferentes (Lobato, Mansur, e Ferreira 2017; Letti 2013; Ferreira 2009).

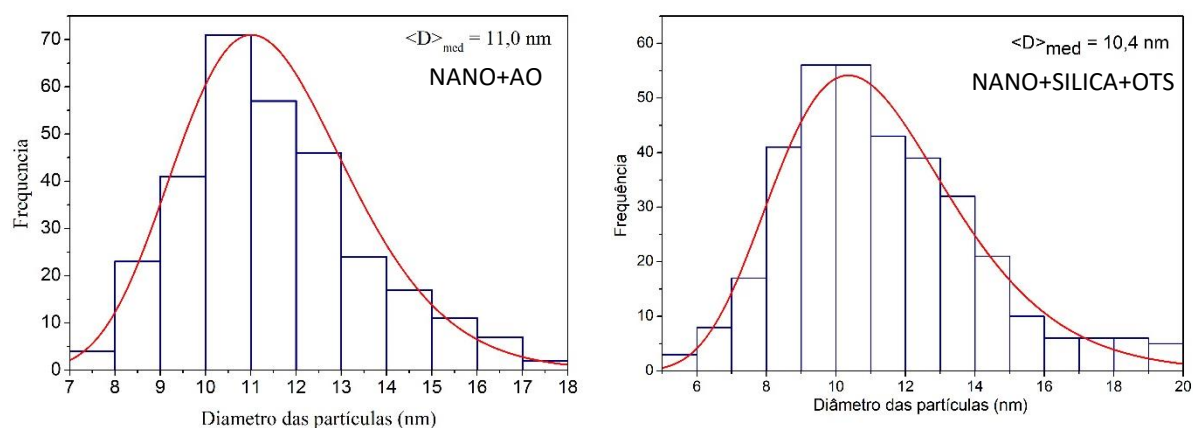


Figura 2. Histogramas de distribuição de tamanho de nanopartículas magnéticas.

A estrutura cristalina das nanopartículas foi caracterizada por difração de raios X (Fig. 3). A estrutura cúbica inversa tipo espinélio, característica tanto de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) quanto da maghemita ( $\gamma-Fe_2O_3$ ), foi revelado através dos picos identificados - (220), (311), (400), (422), (511), (440) e (533) - presentes em ambos difratogramas de raios-X.

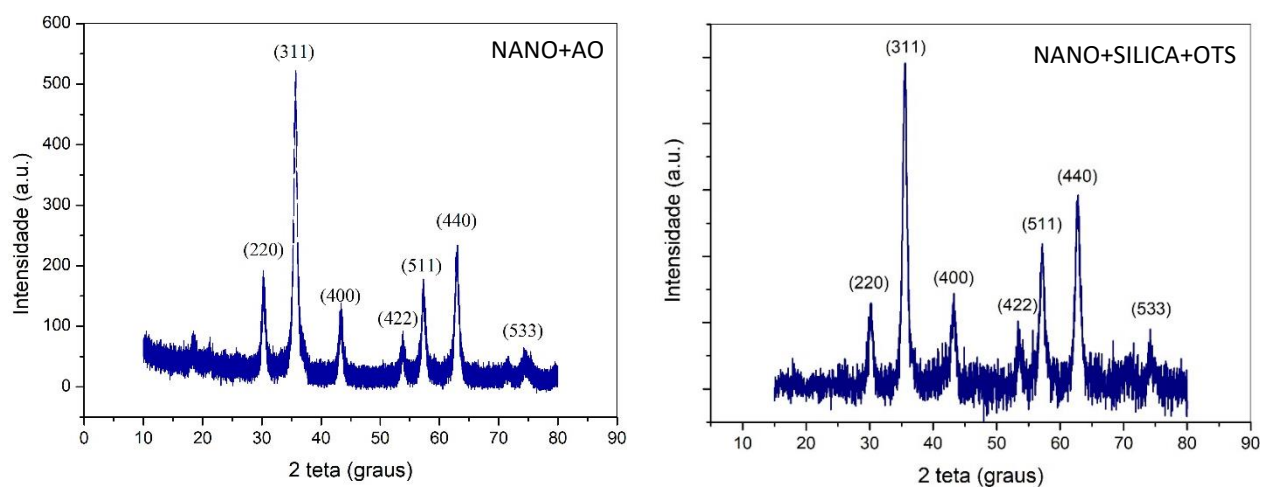
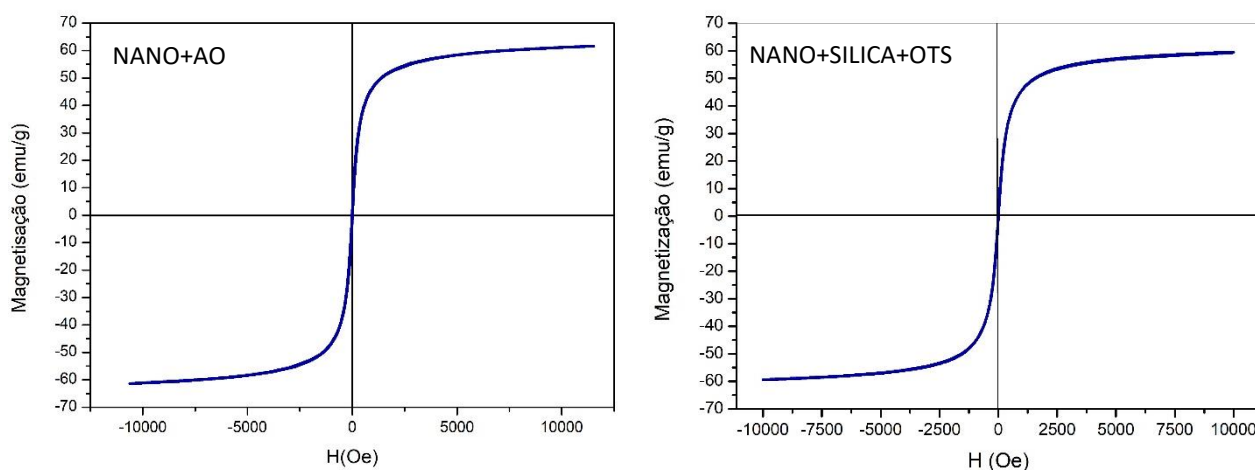


Figura 3. Difratogramas de raio-X das nanopartículas magnéticas.

As propriedades magnéticas das nanopartículas foram analisadas usando um magnetômetro em temperatura ambiente. Os resultados são apresentados na Fig. 4. As curvas de histerese de nanopartículas magnéticas mostram curvas de magnetização sem a presença de um ciclo, isto é, sem a presença de histerese. O valor de coercividade calculado para a amostra NANO+AO foi de 4,7 Oe, e para amostra NANO+SILICA+OTS foi de 0,2 Oe. Como o valor de coercividade é muito pequeno para ambas as amostras, e a curva apresentada visualmente não mostra histerese, conclui-se que a maioria das partículas estão no estado superparamagnético. O valor de magnetização da amostra foi de 52 emu/g e 56 emu/g para as amostras NANO+AO e NANO+SILICA+OTS, respectivamente. Os resultados obtidos são relevantes para a aplicação desejada. Como as partículas possuem um alto valor de magnetização e um baixo valor de coercividade, isso significa que elas respondem rapidamente ao campo magnético aplicado, no entanto, após o fim da aplicação do campo magnético, as partículas são facilmente dispersas no meio líquido, não ocorrendo a aglomeração das mesmas.



**Figura 4. Propriedades magnéticas de nanopartículas magnéticas.**

Quanto ao ensaio de tempo de separação das fases aquosa e orgânica, ao observar os resultados apresentados na Tab. 1, nota-se que a eficiência da separação dos fluidos contendo as nanopartículas magnéticas sintetizadas foi relevante. Enquanto o sistema sem a presença das nanopartículas tem um tempo de separação de fases dentro de 54,7 s, os sistemas utilizando uma fase orgânica magnética com concentração de nanopartículas NANO+SILICA+OTS de 10 e 20 g/L apresentaram um tempo de separação de 3,1 s, respectivamente, e o sistema com concentração de 30 g/L apresentou um tempo de separação das fases de 2,5 s. Isso significa que, nestas condições, o sistema com nanopartículas com silanos é em média entre 17,5 e 22,1 vezes mais rápida que o sistema tradicional de extração por solventes. Observa-se que a nova composição foi inclusive mais eficaz que a composição original NANO+AO (entre 4,4 e 5,4 vezes mais rápida), empregada nos estudos disponíveis na literatura (Hwang 1991; Vatta, Koch, e Sole 2008; Palyska e Chmielewski 1993; Lobato, Ferreira, e Mansur 2016; Lobato, Mansur, e Ferreira 2017).

**Tabela 1. Tempo de separação das fases para diferentes concentrações de nanopartículas magnéticas.**

Concentração de nanopartículas	Tempo final da separação das fases (s)	
	NANO+AO	NANO+SILICA+OTS
0 g/L	54,7 ± 3,1	54,7 ± 3,1
10 g/L	17 ± 9	3,1 ± 0,7
20 g/L	17 ± 8	3,1 ± 0,6
30 g/L	11 ± 3	2,5 ± 0,5

O princípio da separação magnética utilizando fluidos magnéticos consiste na presença de um campo magnético externo que influencia as gotas do fluido contendo nanopartículas, de forma a levar a migração dessas gotículas em direção ao ímã. Esse fenômeno acarreta no processo de coalescência, inicialmente gota a gota (coalescência binária), seguida pela coalescência de interface (coalescência interfacial). Então, à medida que as gotículas coalescem, elas aumentam de tamanho e se movem mais rápido em direção ao ímã, acarretando, portanto, em uma rápida separação de fases (Wikström et al. 1987; Ritcey e Ashbrook 1984; Godfrey e Slater 1994; Fischer et al. 2013).

Segundo a literatura, uma mudança importante gerada pela presença das nanopartículas em um fluido orgânico é o aumento da viscosidade do líquido, o que resulta em uma maior tensão superficial. Consequentemente, com o aumento da tensão superficial, a imiscibilidade dos líquidos é elevada, resultando em uma separação mais fácil e rápida, independentemente da presença do campo magnético (Tanvir e Qiao 2012; Dababneh et al. 1993).

#### 4. CONCLUSÕES

As nanopartículas magnéticas apresentaram diâmetro médio em torno de 10 nm; composição mineralógica de magnetita e maghemita e um excelente comportamento magnético devido ao baixo valor de coercividade e alto valor da magnetização de saturação. A aplicação de tais nanopartículas magnéticas nos ensaios de tempo de separação das fases do processo de extração por solventes com o uso de um campo magnético mostrou-se eficaz. O novo sistema com nanopartículas recobertas com sílica e funcionalizadas com OTS alcançou um tempo de separação de fases entre 17,5 e 22,1 vezes mais rápido que o sistema tradicional. Assim, pode-se concluir que as nanopartículas revestidas com sílica e funcionalizadas com OTS são eficientes quanto a aplicação no processo de separação de fases aquosa e orgânica, como nos processos de extração com solventes.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES-PROEX, FAPEMIG e Erasmus Mundus Program pelo apoio financeiro, ao Instituto de Tecnologia de Karlsruhe (KIT) ([www.kit.edu](http://www.kit.edu)), na Alemanha, pelo acolhimento no período do Doutorado Sanduíche e pela parceria no projeto desenvolvido, ao Centro de Microscopia da UFMG ([www.microscopia.ufmg.br](http://www.microscopia.ufmg.br)) pelo apoio na realização das imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET), ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) ([www.cdtm.br](http://www.cdtm.br)) pelo suporte na análise magnética do material.

## 6. REFERÊNCIAS

- Dababneh MS, Ayoub NY, Odeh I, Laham NM. Viscosity, resistivity and surface tension measurements of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ferrofluid. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1993; 125 (1–2): 34–38.
- Ferreira RV. Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas funcionalizadas com núcleo magnético de magnetita. [Tese de doutorado]. Universidade Federal de Minas Gerais; 2009.
- Fischer I, Hsu C, Gärtner M, Müller C, Overton TW, Thomas ORT, Franzreb M. Continuous protein purification using functionalized magnetic nanoparticles in aqueous micellar two-phase systems. *Journal of Chromatography A*. 2013, 1305: 7–16.
- Franzreb M, Siemann-Herzber M, Hobley TJ, Thomas ORT. Protein purification using magnetic adsorbent particles. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2006; 70 (5): 505–16.
- Godfrey JC, Slater MJ. Liquid-liquid extraction equipment. John Wiley and Sons. 1994.
- Hwang JY. Magnetic solvent extraction. USPTO: US 5,043,070, 1991.
- Letti CJ. Estudo de nanocompósitos formados por partículas de óxidos de ferro e polímeros por meio da espectroscopia RAMAN. Universidade de Brasília; 2013
- Lobato NCC, Ferreira AM, Mansur MB. Evaluation of magnetic nanoparticles coated by oleic acid applied to solvent extraction processes. *Separation and Purification Technology*. 2016; 168: 93–100.
- Lobato NCC, Mansur MB, Ferreira AM. Characterization and chemical stability of hydrophilic and hydrophobic magnetic nanoparticles. *Materials Research*. 2017; 20 (3): 736–46.
- Lobato NCC, Ferreira AM, Weidler PG, Franzreb M, Mansur MB. Improvement of magnetic solvent extraction using functionalized silica-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Separation and Purification Technology*. 2019; 229 (dezembro): 115839.
- Palyska W, Chmielewski AG. Solvent extraction and emulsion separation in magnetic fields. *Separation Science and Technology*. 1993; 28 (1–3): 127–38.
- Ritcey GM, Ashbrook AW. Solvent extraction: principles and applications to process metallurgy - Part I. Elsevier B.V. 1984.
- Rydberg J, Cox M, Musikas C, Choppin GR. Solvent extraction principles and practice. Marcel Dekker. 2004.
- Tanvir S., Qiao L. Surface tension of Nanofluid-type fuels containing suspended nanomaterials. *Nanoscale Research Letters*. 2012; 7 (1): 226.
- Vatta LL, Koch KR, Sole KC. The potential use of hydrocarbon magnetic liquids in solvent extraction. In *Proceedings of ISEC - International Solvent Extraction Conference*; 2008; 1513–18.
- Wang Q, Guan Y, Ren X, Cha G, Yang M. Rapid extraction of low concentration heavy metal ions by magnetic fluids in high gradient magnetic separator. *Separation and Purification Technology*. 2011; 82: 185–89.
- Wikström P, Flygare S, Gröndalen A, Larsson P. Magnetic aqueous two-phase separation: A new technique to increase rate of phase-separation, using dextran-ferrofluid or larger iron oxide particles. *Analytical Biochemistry*. 1987; 167 (2): 331–39.