



Doctoral Thesis

## Magnetic metallic nanoparticles for water treatment

**Author(s):**

Rossier, Michaël

**Publication Date:**

2012

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-007333120> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 20277

# **Magnetic metallic nanoparticles for water treatment**

A dissertation submitted to

**ETH ZURICH**

for the degree of

**DOCTOR OF SCIENCES**

presented by

**MICHAEL ROSSIER**

MSc ETH Chem. Bio. Eng.

born on August 29<sup>th</sup> 1982  
citizen of La Brillaz, Switzerland

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Wendelin J. Stark, examiner  
Prof. Dr. Detlef Günther, co-examiner

Zurich, 2012

## Zusammenfassung

Die vorliegende Doktorarbeit behandelt die Anwendung magnetischer metallischer Nanopartikel zur Wasseraufreinigung. Sie beschreibt zwei verschiedene Mechanismen, die angewendet werden können um Metallionen aus dem Wasser zu entfernen, zum einen Elektropotentialdifferenz und zum anderen Chelatbildung. Zusätzlich wird der Prototyp einer Anlage beschrieben, welche Wasser unter Einsatz magnetischer Nanopartikel bei hohen Flussgeschwindigkeiten ( $> 24 \text{ cm s}^{-1}$ ) mittels magnetischer Auftrennung reinigt.

Kapitel 1 gibt einen allgemeinen Überblick über die heutige Wasseraufbereitung und die damit einhergehenden Probleme. Nach einigen allgemeinen Überlegungen zum Thema Wasser und dessen Verwendung, beschreibt es die Schwierigkeiten, die durch Wasserverschmutzung ausgelöst werden, und kommentiert die derzeit verwendeten Lösungsansätze. Insbesondere enthält dieses Kapitel eine Darstellung der heute betriebenen Kläranlagen und ihrer Grenzen. Im Hinblick auf den experimentellen Teil der Doktorarbeit wird die Abtrennung von Metallen im Spezifischen betrachtet. Die Gründe der zunehmenden Verwendung von Metallen in unserer Gesellschaft und die Auswirkungen dieser Zunahme auf die Wasserqualität werden untersucht und mit Beispielen unterlegt. Die beiden meistgebrauchten Metalltrennverfahren, die Flüssig-Flüssig-Extraktion und die Ionenaustauschharze, werden bezüglich ihrer Vor- und Nachteile erläutert. In Bezug auf die beschränkte Anwendbarkeit dieser Methoden und die aufkommenden Herausforderungen im Bereich der Wasseraufbereitung, sind einige der gewünschten Eigenschaften eines zukünftigen Trennverfahrens zusammengefasst.

Die magnetische Trennmethode ist eines der aufstrebenden Wasseraufbereitungsverfahren und möglicherweise als Methode geeignet, wenn die Aktuellen unzureichend sind. Die Konzepte der magnetischen Abtrennung mittels der häufig verwendeten Eisenoxidnanopartikel werden vorgestellt, inklusive ihrer Anwendbarkeit und deren Einschränkungen. Die Nachteile dieser Partikel werden durch die Verwendung neu entwickelter kohlenstoffbeschichteter Metallnanopartikel teilweise überwunden, da diese eine höhere magnetische Sättigung als Metalloxidnanopartikel aufweisen. Die Möglichkeiten, die das neuartige Material bietet, werden als Einleitung zu den folgenden Kapiteln illustriert.

Die Kohlenstoffbeschichtung, welche zum einen den metallischen Kern der Nanopartikel schützt, kann außerdem unter bestimmten Bedingungen als eine semipermeable Membran eingesetzt werden. Kapitel 2 schildert die Anwendung unfunktionalisierter kohlenstoffbeschichteter Metallnanopartikel, um Gold, welches im ppb-Konzentrationsbereich vorliegt, aus einer sauren Lösung zu entfernen. Die Elektropotentialdifferenz zwischen den in der Lösung vorhandenen Goldionen und dem metallischen Kern der Nanopartikel wird als treibende Kraft für die Adsorption verwendet. Die Kobaltatome können langsam durch die dünne Kohlenstoffschicht diffundieren. Am Rand der Schicht, werden sie durch die Goldionen der Lösung oxidiert und die Goldionen werden unverzüglich an der Kohlenstoffoberfläche der magnetischen Nanopartikel reduziert. Dieser Mechanismus erlaubt eine schnelle Extraktion, bei der weniger als 1 ppb Gold zurückbleibt und dies ohne Funktionalisierung der Partikel.

Die Tauglichkeit des Redoxmechanismus hängt maßgeblich vom Reduktionspotential der Ionen ab, welche abgetrennt werden sollen. Dies führt zu einer Beschränkung der Anwendbarkeit der Methode auf einige wenige Edelmetalle. Um diesen Nachteil zu überwinden, werden Nanopartikel mit einem Chelatbildner funktionalisiert, welcher die Extraktion von fast allen Ionen ermöglicht. In Kapitel 3 wird die Platinadsorption an magnetischen Nanopartikeln mittels einer thioharnstoffähnlichen Modifizierung in einem ungerührten Kessel eruiert. Die vordispersierten Nanopartikel sind in der Lage, während ihrer Sedimentation, das anfänglich in geringen Konzentrationen vorhandene Platin zu adsorbieren. Die Selektivität der modifizierten Nanopartikel für Edelmetalle gegenüber Schwermetallen wird bei der Adsorption, mit einem 3'000-fachen Überschuss an Schwermetallen demonstriert. Trotz dieser hohen Konzentration an Schwermetallen, wird eine Edelmetallextraktionseffizienz von über 80 % erreicht.

Nicht nur Edelmetalle, sondern auch Schwermetalle können mit Hilfe eines Chelatbildners an der Oberfläche der metallischen Nanopartikel adsorbiert werden. Die reversible Adsorption von Arsenat wird in Kapitel 4 untersucht. Diese wird durch Verbindung der Oberfläche der Nanopartikel mit einem Polymer, (polybenzylchlorid) Styrol, ermöglicht. Letzteres wird zudem mit einem Chelatbildner, N-Methyl-D-glucamin, funktionalisiert. Der Zweck des Polymers ist die Erhöhung der Anzahl an Bindungsstellen, welche für den Chelatbildner zur Verfügung stehen. Dadurch steigt die Adsorptionskapazität der Partikel.

Auch wenn das Arsenat nicht vollständig von der ursprünglichen Lösung entfernt wird, erlaubt dieser Vorgang die Aufkonzentrierung des Arsenats. Somit wird die Verwendung einfacher und kostengünstiger analytischer Methoden für die Quantifizierung zugänglich.

Die vorangegangenen Kapitel zeigen, dass die chemische Modifikation der Partikel mit spezifischen Chelatbildnern von fundamentaler Bedeutung für die magnetische Trennung ist. Anschließend an die Machbarkeitstudien, beschreibt Kapitel 5 die Entwicklung einer Anlage, welche die Behandlung größerer Volumina gestattet. Damit das magnetische Trennverfahren Chancen als künftige Wasseraufbereitungsmethode hat, ist es notwendig den Milliliter- bis Literbereich zu verlassen. Dieses Kapitel weist auf die Anforderungen der verschiedenen Elemente der magnetischen Trennvorrichtung (Einspritzung, Adsorption und Trennung) hin. Schließlich werden die mit unserer hausinterngebaute Extraktionsvorrichtung erzielten Ergebnisse gezeigt. Des Weiteren wird die Möglichkeit der effizienten Entfernung der Nanopartikel mittels eines magnetischen Filters, sogar unter schnellen Strömungsbedingungen, dargestellt.

Schlussendlich fasst das letzte Kapitel die verschiedenen Studien und Ergebnisse dieser Arbeit zusammen. Darüber hinaus gibt das Kapitel einen Ausblick auf die bevorstehende Arbeit, welche erforderlich ist, um die magnetische Trennung von einer aufkommenden Trenntechnik zur Methode der Wahl werden zu lassen.

## Résumé

Ce travail de doctorat traite de l'utilisation de nanoparticules métalliques magnétiques pour la purification de l'eau. Deux mécanismes pouvant être utilisés pour extraire les ions métalliques de l'eau y sont décrits, à savoir la réaction redox et la chélation. En outre, un prototype de dispositif permettant la séparation magnétique dans des flux rapides ( $> 24 \text{ cm s}^{-1}$ ) y est proposé.

Dans le premier chapitre, nous décrivons des considérations générales sur l'eau et ses utilisations ainsi que les problèmes causés par la pollution. Les solutions utilisées actuellement pour remédier aux principaux problèmes y sont présentées. Ce chapitre comporte une courte description des stations d'épuration des eaux et expose leurs limitations. Les raisons d'une augmentation de l'utilisation de métaux dans notre société sont détaillées et les conséquences de cette augmentation sur la qualité de l'eau sont étudiées et illustrées par des exemples. Dans ce chapitre les deux méthodes les plus populaires pour la séparation de métaux sont exposées, à savoir l'extraction liquide-liquide et la résine échangeuse d'ions. Leurs avantages et désavantages y sont commentés. Nous concluons cette partie par résumer les défis à relever en matière de purification d'eau et par énumérer les caractéristiques souhaitées pour une future méthode de séparation.

La séparation magnétique est une nouvelle méthode de séparation potentiellement adaptée à ces exigences. Une description précise du concept de séparation magnétique est présentée incluant l'applicabilité et les limitations des nanoparticules d'oxyde de fer communément utilisées. Les nanoparticules métalliques couvertes de carbone que nous avons développé surmontent certains de ces désavantages grâce à une saturation magnétique supérieure. Nous discutons les possibilités offertes par ce nouveau matériau en guise d'introduction pour les chapitres à suivre.

La couche de carbone qui protège le cœur métallique des nanoparticules peut être utilisée comme membrane semi-perméable sous certaines conditions. Le deuxième chapitre décrit l'utilisation de nanoparticules métalliques non-fonctionnalisées couvertes de carbone pour extraire l'or dissout dans des solutions acides à des concentrations de l'ordre du ppb. La différence de potentiel électrochimique entre les ions d'or présents dans la solution et le

cobalt qui compose le cœur métallique des particules sert de force motrice à l'adsorption de l'or sur les particules. Les atomes de cobalt diffusent lentement à travers la fine couche de carbone. Une fois la surface atteinte, ils sont oxydés par les ions d'or de la solution qui s'en retrouvent réduits sur la surface de carbone des nanoparticules magnétiques. Ce mécanisme permet l'extraction rapide et efficace de l'or (moins de 1ppb d'or restant après extraction) sans modification préalable des particules.

L'efficacité du mécanisme redox dépend principalement du potentiel d'oxydo-réduction des ions cible, ce qui limite la technique à quelques métaux précieux seulement. La fonctionnalisation des nanoparticules avec un agent chélateur rend possible l'extraction de quasiment tous les ions métalliques. Dans le chapitre 3 nous décrivons l'adsorption d'ions de platine sur des nanoparticules magnétiques modifiées avec un dérivé de la thiourée dans une cuve non-agitée. Les nanoparticules pré-dispersées sont capable d'adsorber le platine présent en solution en concentrations minimales durant leur sédimentation. La préférence des nanoparticules modifiées pour les métaux précieux par rapport aux métaux lourds est également démontrée dans ce chapitre. En effet, plus de 80 % des métaux précieux sont adsorbés en présence de métaux lourds 3'000 fois plus concentrés.

En changeant l'agent chélateur utilisé pour fonctionnaliser les nanoparticules, il devient possible d'adsorber efficacement les métaux lourds. L'adsorption réversible de l'arséniate est étudiée dans le chapitre 4. Dans ce cas, les nanoparticules sont modifiées à l'aide d'un polymère ((poylbenzylchloride)styrene) qui est ensuite fonctionnalisé par un agent chélateur spécifique, la N-méthyl-D-glucamine. Le rôle du polymère est d'augmenter le nombre de sites d'attachement disponibles pour l'agent chélateur et donc la capacité d'adsorption des particules. L'arséniate étant toxique à de très faibles concentrations, les méthodes analytiques permettant sa quantification sont chères et compliquées. Grâce au changement du pouvoir chélatant avec le pH, il est possible de désorber quantitativement l'arséniate des nanoparticules modifiées à la N-méthyl-D-glucamine. Ceci permet donc l'enrichissement de l'arséniate en solution et donc l'utilisation de méthodes simples et peu coûteuses pour sa quantification.

La modification chimique des particules par des agents chélateurs spécifiques est essentielle pour la séparation magnétique d'ions métalliques en solution. Après la validation du concept, le développement d'une installation permettant la purification de grands volumes

---

est nécessaire pour confirmer la séparation magnétique comme potentielle méthode de traitement des eaux. Le chapitre 5 traite du développement d'un prototype de dispositif de séparation magnétique. Il attire l'attention sur les besoins des différents composants d'un tel appareil (injection, adsorption et séparation) et comment ils sont abordés. Les résultats obtenus avec notre appareil fait maison sont présentés et prouvent l'efficacité des nanoparticules magnétiques dans des flux rapides.

Le dernier chapitre résume les différentes études réalisées dans cette dissertation et dénombre les expériences nécessaires dans le futur pour affirmer la séparation magnétique comme méthode de choix pour la purification des eaux.



## Summary

The here presented work deals with the application of metallic magnetic nanoparticles in water purification. It describes two different mechanisms which can be used to remove metal ions from water, namely redox reaction and chelation. Additionally, it describes a prototype of a magnetic separation device which could apply magnetic separation in fast flows,  $> 24 \text{ cm s}^{-1}$ .

Chapter 1 gives a general overview on water treatment and its issues. Beginning with general considerations about water and its uses, it describes the problems caused by water pollution and pictures the presently used solutions to remedy these problems. The chapter includes a short description of sewage plants and their limitations. With regard to the experimental part of this thesis a closer look at the separation of metals is carried out in the following. The reason of the increasing use of metals in our society and the effect of this increase on water quality are described and illustrated with examples. The two most popular metal separation methods, liquid-liquid extraction and ion exchange resins are explained and their main advantages and disadvantages are commented. Regarding the limited applicability of the latter methods and the arising challenges concerning water purification, some of the desired characteristics of a future separation method are summarized.

Magnetic separation is one of the emerging separation methods and possibly suited to encounter these requests. The concepts of the magnetic separation are presented including the applicability and the limitations of the commonly used iron oxide nanoparticles. The recently developed carbon coated metal nanoparticles that have a higher magnetic saturation overcome some of these drawbacks. The opportunities offered by the new material are discussed as an introduction to the following chapters.

The carbon coating that protects the metallic core of the nanoparticles can also be used as a semi-permeable membrane under certain conditions. Chapter 2 describes the use of non-functionalized carbon coated metal nanoparticles to remove gold from an acidic solution in the range of ppb concentrations. The difference in electropotential between the gold ions present in the solution and the metallic core of the particles is used as driving force for the adsorption. The cobalt atoms slowly diffuse through the thin carbon layer and once at its border, they are oxidized by the gold ions of the solution. The gold ions are immediately

reduced on the carbon surface of the magnetic nanoparticles. This mechanism allows a fast extraction, leaving less than 1 ppb gold, without any modification of the particles.

The efficiency of the redox mechanism depends mainly on the reduction potential of the targeted ions which limits the technique to some noble metals. The functionalization of the nanoparticles with a chelating agent renders the extraction of almost all ions available. In chapter 3, the adsorption of platinum by thiourea-like modified magnetic nanoparticles in a non-agitated tank is depicted. The pre-dispersed nanoparticles are able to adsorb the platinum initially present in minute concentrations during their sedimentation. The selectivity of the modified nanoparticles for noble metals compared to heavy metals is also demonstrated by adsorption, with an excess of 3'000 times of heavy metals, revealing a noble metal extraction efficiency over 80 %.

Not only noble metals but also heavy metals can be adsorbed by addition of a chelating agent on the surface. The reversible adsorption of arsenate is studied in chapter 4. This is enabled by the attachment of a polymer, (polybenzylchloride)styrene, on the surface of the nanoparticles. The polymer is further functionalized by a specific chelating agent, N-methyl-D-glucamine. The role of the polymer is to increase the number of binding sites available for the chelating agent and thus the adsorption capacity of the particles. Even if the arsenate was not fully removed from the initial solution, its quantitative desorption allows its enrichment and thus the use of simpler and cheaper analytical methods for its quantification.

The chemical modification of the particles with specific chelating agents is essential for magnetic separation. After the proof of concept, the development of a device allowing the treatment of volumes larger than just a few milliliters or liters is necessary to place the magnetic separation as a potential future water treatment method. Chapter 5 deals with the development of a prototype of the magnetic separation device. It points out the requirements of the different parts of such an apparatus (injection, adsorption and separation) and how they are fulfilled. Finally, the results obtained with our in-house made extraction device are shown and they demonstrate the possibility of efficiently collecting the nanoparticles with a magnetic filter, even in fast flowing streams.

To conclude, the last chapter sums up the different studies and results elucidated in this dissertation and provides an outlook on the future work necessary to lift magnetic separation from a status of emerging separation technique up to being the method of choice.