

Título da redação: PROCESSOS QUÍMICOS ENVOLVIDOS NA RECUPERAÇÃO DE OURO DO LIXO ELETRÔNICO

As placas de circuito impresso (PCIs) estão presentes em basicamente todos os equipamentos eletrônicos, uma vez que servem de peças bases para a construção de seus circuitos ^[1]. Um elemento químico de grande valor comercial utilizado em sua fabricação é o ouro, já que, por ser pouco suscetível a oxidação (visto que é um metal nobre, e não reage com o oxigênio), protege o equipamento contra a corrosão e garante seu bom funcionamento ^[2], além de ser bom condutor – devido à quantidade de elétrons livres e em movimento na camada de valência. Ademais, sob o prisma mundial, as PCIs chegam a representar 30% de todo o produto fabricado pelas indústrias tecnológicas, o que acarreta a necessidade de encontrar meios para a reciclagem dos metais pesados que a compõem ^[3].

Devido à obsolescência, ou seja, o curto período de vida útil dos equipamentos, de maneira planejada pelos fabricantes, para que o público tenha que comprar novos produtos de maneira frequente, a quantidade de lixo eletrônico produzido no mundo vem se tornando cada vez maior. Apenas no Brasil, estima-se que 0,5 kg *per capita* dessa categoria de rejeitos seja produzido anualmente de acordo com o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA), o que o coloca como um dos maiores produtores de lixo eletrônico do mundo. Outrossim, o país não apresenta nenhuma política nacional destinada a tratar as placas após o uso, apenas leis e projetos regionais ^[3]. Tal descuido contribui para o descarte inapropriado, o que traz prejuízos ao meio ambiente, como a contaminação do solo e dos lençóis freáticos por mercúrio, chumbo, alumínio, arsênico e outros elementos químicos, que, caso ingeridos, prejudicam o funcionamento adequado dos sistemas digestivo e neurológico ^[4].

Outro problema a ser levado em consideração é a extração de ouro e a liberação de gás carbônico (devido às fontes de energia, já que muita eletricidade é gasta pelas máquinas mineradoras ^[5]). Segundo o relatório anual de 2009 da United Nations Environmental Programme Sustainable, 5,1 milhões de toneladas desse gás são lançadas na atmosfera todo ano. O processo também envolve a potencial contaminação do ambiente por meio de mercúrio e arsênio ^[6], cujas consequências de sua alta toxicidade já foram descritas no parágrafo anterior.

Ao levar em conta os danos consequentes do descarte inadequado do lixo eletrônico e da mineração, fica evidente a necessidade da utilização de técnicas para a reciclagem dos equipamentos tecnológicos, sendo um dos focos a obtenção desse precioso metal. A hipótese torna-se ainda mais atrativa ao considerar que a concentração de ouro nas placas de circuito impresso é superior às encontradas em fontes naturais. ^[7]

Por conseguinte, para a separação dos metais pesados das PCIs, podem-se utilizar diferentes técnicas e processos químicos, tais como a hidrometalurgia. Acerca do tema, essa etapa baseia-se na dissolução do material, isto é, na reação dos metais com soluções lixiviantes (extração de colóides pela ação lenta de um líquido filtrante), sendo elas ácidas ou alcalinas. A posteriori, o produto é submetido ao processo de filtragem, destilação e precipitação, com o intuito de promover a separação dos metais dissolvidos por meio de sua precipitação. Ademais, é importante ressaltar que o excesso de ácidos e bases são neutralizados antes de seu descarte, sendo o bicarbonato de sódio um neutralizador eficiente para ambos os tipos de soluções ^[8].

A partir da análise do processo descrito, pode-se concluir que a metodologia mencionada é vantajosa devido à baixa poluição ambiental e à economia de energia, quando em comparação com outros métodos utilizados para a separação de metais pesados ^[9]. No entanto, é importante também considerar a existência de desvantagens, como o maior tempo requerido para que as reações químicas ocorram se comparado a outras técnicas ^[10].

Um dos métodos empregados pela hidrometalurgia consiste na utilização da água régia (mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico na proporção 1:3), com foco na recuperação do ouro, devido ao seu alto interesse de mercado, visto que ele se caracteriza como uma commodity, minério com alto valor de mercado para o comércio internacional e aplicações industriais, como as supracitadas.

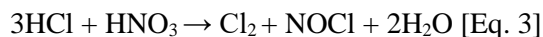
Primeiramente, as PCIs são submetidas a três estágios para que a lixiviação ocorra: de início, há a preparação de um sistema com ácido nítrico e água, na proporção 1:2, respectivamente, com características

específicas, sendo uma delas a temperatura a 70°C. A posteriori, ocorre a separação dos chips de computadores das PCIs, os quais são submetidos em pequenas quantidades na solução durante uma hora. Um aspecto importante analisado é que para cada grama de sólido inserido no meio, deve haver 3ml de solução. Nesse processo, a agitação da solução é natural sob vapor de óxido de nitrogênio.

Após o aquecimento, os produtos são resfriados, filtrados e lavados em água destilada, em temperatura ambiente. Tais caminhos são essenciais para evitar, no futuro, a contaminação de ouro pela prata, quando a água régia for inserida no sistema. Antes de adicionar o ser vivo em questão, urge que o tamanho da área de contato do minério com os microrganismos potencialize o resultado da extração, tornando-a rentável, já que exige uma menor quantidade da solução para que obtenham-se os mesmos resultados. Assim, os chips dos computadores são esmagados mecanicamente, junto com resina epóxi que está coagulada. Deste modo, permite-se que ocorra a liberação dos metais que estão encapsulados.

Logo, ocorre a parte central do experimento: adiciona-se o material em água régia, com uma mistura de 50 ml de ácidos em um béquer de 200ml. Novamente, há o aquecimento do sistema, porém para 90°C. Posteriormente, adicionam-se os chips que foram esmagados, em uma proporção de uma grama para cada 2 ml de solução. Como resultado, obteve-se a liberação do ouro, majoritariamente, no tamanho de 425 µm, após 30 minutos imersos na solução.

As etapas químicas descritas acima estão exemplificadas nas reações a baixo:



Ademais, foi testado o mesmo procedimento, porém, não realizando a primeira etapa, que consiste na submissão dos metais básicos em meio ácido. O resultado obtido foi inferior, visto que cobre, chumbo, níquel, estanho, alumínio e zinco consomem o ácido, e, portanto, não são retirados da matéria sólida. Este fato precipitado é motivo para o encarecimento do procedimento. Tais dados foram plausíveis de comparação, pois o material resultante foi analisado pela microscopia de absorção eletrônica, que resulta em uma ampliação de até um milhão de vezes, devido à interação do feixe de elétrons com a amostra.

Convém enaltecer que a deposição do ouro ainda pode ser realizada por métodos tradicionais no ramo da Química, por exemplo, pela precipitação de sulfato ferroso (FeSO_4). Todavia, esses estarão impuros por conta de outros metais que continuam presente nos chips de computadores, além do íon sulfato. Contudo, caso queira maior purificação do ouro, é possível repetir o processo de adição da água régia no elemento, ou ainda submete-lo novamente na forma do precipitado.

Uma variação no procedimento ainda foi realizada: as amostras da terceira etapa da recuperação do ouro foram medidas em diferentes temperaturas, durante 3 horas, para visualizar os efeitos decorrentes. Os resultados obtidos podem ser vistos no gráfico a baixo:

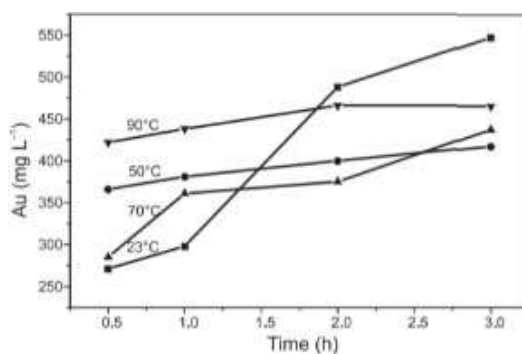


Imagem 01.: efeitos da recuperação do ouro (em mg.L^{-1}) em diferentes temperaturas durante 3 horas

Fonte: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/downloaddoi=10.1.1.969.3189&rep=rep1&type=pdf>

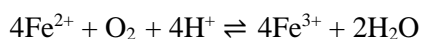
Como observado, afirma-se que a extração do ouro se mostra mais eficaz quando imersa na solução com ácido em temperatura ambiente (23°C), após 3 horas de procedimento. Em contrapartida, quando analisado o mesmo período de tempo, a solução a 50°C se mostrou menos eficaz. Porém, no período de uma hora, considerado nas conclusões finais da pesquisa, a amostra a 90°C se mostrou com os melhores dados para a recuperação aurífica. ^[11]

Todavia, para a recuperação dos compostos em pauta, ainda pode-se realizar processos bioquímicos, que se acoplam na técnica da biometalurgia. Para tal, utilizam-se microrganismos para realizar a lixiviação (biolixiviação). O emprego dessa técnica promove uma aceleração na oxidação de sulfetos metálicos, retirando as impurezas minerais.

Dessa forma, uma outra opção ainda em estudo é a combinação da arqueia *Acidiplasma sp.* com a lixiviação por meio da tioureia (CSN₂H₄ ou (NH₂)₂CS), analisada pelos pesquisadores Intan Nurul Rizki, Yu Tanaka e Naoko Okibe^[12]. No processo de separação do ouro das placas de circuitos impressos, o meio ácido (pH entre 1 e 2) dissolve o ouro para formar o complexo ouro-tioureia (também representado como AuTU²⁺), como pode ser visto na equação 1, a partir de uma solução de concentração de 10 mM (10⁻²mol/L) tioureia. Ao mesmo tempo, a tioureia é rapidamente oxidada, o que forma dissulfeto de formamidina (FDS), processo demonstrado na equação 2.



No entanto, o uso apenas da tioureia não é empregado com frequência devido ao alto consumo de reagentes e aos longos períodos necessários até que se tenha obtido uma quantidade significativa do metal. Para solucionar o problema do gasto de reagentes, criou-se um pré-tratamento para as placas. Nele, as PCI's passaram pela lixiviação com ácido sulfúrico a 70 °C em uma concentração de 1 mol/L para que a maioria do cobre fosse retirado. Essa etapa mostra-se vantajosa uma vez que elimina o elemento químico responsável por gastar grande parte dos reagentes antes que sejam capazes de atuar no ouro. Já para a questão do tempo, foi utilizada a arqueia *Acidiplasma sp.*, cujo papel é regenerar o íon Fe³⁺ capaz de acelerar a lixiviação, já que faz com que o ouro seja dissolvido de maneira contínua. A reposição desse oxidante está descrita na equação abaixo.



Com essas duas novas etapas, o melhor resultado encontrado pelos cientistas foi o da retirada de 98% do ouro das placas.

Enfim, devido à alta demanda mundial por tecnologia, as PCIs continuaram a ser um produto de alta produção no mercado, o que preocupa especialistas da área por conta de sua composição tóxica e produção nociva a natureza. Logo, a necessidade pelo emprego de recuperação de metais pesados do ambiente é urgente, com técnicas sustentáveis e com baixo custo produtivo. Sob esse panorama, algumas soluções encontradas foram o uso da biolixiviação, com a implementação de microrganismos como arqueas, e da hidrometalurgia por meio da água régia, ambas demonstrando bons resultados finais na recuperação do ouro – metal de alto valor agregado.

Portanto, faz-se mister que ocorra uma união entre três esferas do mundo contemporâneo para a alteração da problemática: a indústria eletrônica, o comportamento social, e as ações governamentais. Assim, para evitar maiores impactos ambientais daqueles já causados no ecossistema global, é necessária uma alteração cultural da sociedade hodierna, diminuindo o elevado consumo per capita atual. Aliado a esse fator, urge que o bloco industrial desenvolva mecanismos sustentáveis para a produção de eletrônicos, mas que também realizem um descarte correto dos resíduos e tratem o lixo de maneira segura e preservativa (através da biolixiviação, por exemplo). Simultaneamente, o Estado entra como um agente no procedimento de melhoria dos processos químicos ao incentivar empresas que contribuam com o meio-ambiente e que sejam intolerantes com o descarte inadequado do lixo eletrônico.

FONTES:

- [1] <https://ri.cesmac.edu.br/bitstream/tede/961/1/Desenvolvimento%20de%20um%20aplicativo%20para%20conscientiza%C3%A7%C3%A3o%20ambiental%20no%20descarte%20de%20placas%20de%20circuito%20impresso%20e%20seus%20componentes%20eletr%C3%B4nicos.pdf>
- [2] <https://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=novos-compostos-dissolvem-ouro-minerios-lixo-eletronico&id=010125190528#.YhE0vejMLIV>
- [3] <https://pantheon.ufrj.br/bitstream/11422/9717/1/monopoli10007207.pdf>
- [4] https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/39235/3/2018_tcc_mnvsousa.pdf
- [5] <https://www.udop.com.br/noticia/2021/10/26/base-da-economia-carbono-zero-mineracao-enfrenta-desafio-de-aumentar-producao-sem-causar-danos-ambientais.html>
- [6] https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/216162/panchera_kc_tcc_rcla.pdf?sequence=6
- [7] <https://www.scielo.br/j/qn/a/yFF93gvdWsDNXg3pnTYWdhc/?lang=pt>
- [8] <https://ehs.princeton.edu/laboratory-research/chemical-safety/chemical-specific-protocols/aqua-regia>
- [9] <https://www.scielo.br/j/qn/a/KSRbFmmLnnrkxcrKY37QS9m/?lang=pt#>
- [10] <https://www.scielo.br/j/qn/a/KSRbFmmLnnrkxcrKY37QS9m/?lang=pt#>
- [11] <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/downloaddoi=10.1.1.969.3189&rep=rep1&type=pdf> - **P.P. Sheng, T.H. Etsell. Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia. Waste Manage. Res. 25 (4) (2007) 380–383.**
- [12] https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X18306858?casa_token=qOPtE7bfQv8AAA:AA:XKT8VNU_oIQ17x9QvUSEguSjZ3MpxJytFMo3pysiis3xIALnYZIBlY1oi6bBLexDsYCKJcQU - **I. N. Rizki, T. Yu, O. Naoko. Thiourea bioleaching for gold recycling from e-waste**