

atribuído à redução química de íons de ouro a Au^0 por fotorredução ou pelos grupos funcionais, e precipitação de íons de ouro com os adsorventes.

Esses adsorventes de ouro exibem uma alta capacidade de extração de ouro em uma concentração de ouro de 500 ppm a 3000 ppm^{12–22}, mas essa capacidade diminui para menos de 250 mg/g em uma faixa de concentração de ouro relevante para a reciclagem de lixo eletrônico, especificamente, do nível de ppb a dezenas de ppm^{4,12,19}. Além disso, como o lixo eletrônico contém elementos metálicos coexistentes complexos, o processo prático de extração de ouro frequentemente requer uma boa seletividade de extração para o ouro, de modo que a separação dos elementos coexistentes do ouro extraído possa ser evitada, alcançando uma alta eficiência de recursos e energia para a reciclagem de ouro. Os novos adsorventes de ouro existentes demonstraram boa seletividade para o ouro, mas sua adsorção aos elementos metálicos coexistentes ainda não é desprezível^{4,12,15,16,19}. Portanto, o desenvolvimento de materiais com alta capacidade de extração de ouro para teores vestigiais de ouro, seletividade precisa para o ouro e viabilidade econômica continua sendo uma lacuna.

Aqui, relatamos uma capacidade excepcionalmente alta de extração de ouro por óxido de grafeno quimicamente reduzido (rGO), atingindo 1850 mg/g e 9059 mg/g ao extrair ouro de sua solução a 10 ppm a 25 °C e 60 °C, respectivamente, combinada com a capacidade de extrair ouro em concentrações ínfimas, de até partes por trilhão, e com alta seletividade. Durante a extração, o rGO reduz >95% dos íons de ouro a ouro metálico, evitando a eluição e a precipitação necessárias no processamento pós-adsorção. Além disso, a extração de ouro pode ser feita de forma seletiva, sem a adsorção dos outros 14 elementos normalmente presentes em resíduos eletrônicos. Isso, por sua vez, viabiliza a reciclagem do cobre, o segundo metal mais valioso nos resíduos eletrônicos. Por fim, demonstramos um processo de fluxo contínuo altamente eficiente para a extração de ouro usando membranas de rGO. Nossos achados apontam um caminho promissor para enfrentar os desafios globais dos resíduos eletrônicos e a escassez de ouro.

Resultados e Discussão

Extração de ouro altamente eficiente por rGO

O rGO foi obtido por redução química de nanofolhas de óxido de grafeno (GO) comerciais, produzidas em massa, utilizando ácido ascórbico como redutor (Métodos). As nanofolhas de rGO resultantes foram repetidamente lavadas com água deionizada, até que um coloide estável fosse formado, e então a suspensão de rGO foi adicionada diretamente a soluções contendo íons de ouro (Fig. 1a). Considerando que o processo hidroquímico é um método flexível, de baixo custo e sustentável para a reciclagem de resíduos eletrônicos^{23,24}, e que $[\text{AuCl}_4]^-$ é um complexo de ouro comum observado em um processo hidroquímico^{4,7,12}, escolhemos soluções de KAuCl_4 preparadas em diferentes concentrações (C) para examinar a capacidade de extração de ouro do rGO (Fig. 1a, b); de forma semelhante ao comportamento observado para outros adsorventes^{4,13,14}, a extração

a capacidade aumentou com o aumento de C e atingiu um patamar acima de 10 ppm (Fig. 1b). Especificamente, 1 g de rGO pode extrair ~ 690, 1180 e 1850 mg de ouro a partir de soluções de ouro de 0,1, 1 e 10 ppm, respectivamente. Essa capacidade de extração superou as de novos adsorventes nanoporosos nas mesmas concentrações e, de forma importante, se estende a soluções contendo apenas 1 ppb de ouro (Nota Suplementar 1; Fig. Suplementar 1 e Tabela Suplementar 1). Embora não tenha sido possível quantificar a capacidade de extração para valores ainda menores de C (nossos métodos quantitativos atingiram seu limite de detecção), ainda observamos uma extração significativa de ouro em níveis tão baixos quanto 10 ppt (Fig. Suplementar 1). Isso torna a técnica de rGO relacionada particularmente interessante porque águas residuais e água doce frequentemente contêm ouro com C abaixo de 10 ppb, e sua recuperação eficiente é desafiadora¹².

Ao medir a capacidade de extração do rGO em diferentes valores de pH de 2 a 11, verificamos que a capacidade de extração variou com o pH , o que não é incomum e é semelhante a muitos adsorventes de ouro^{4,13–16,19–21}. Como mostrado na Fig. Suplementar 2, a captação máxima de ouro foi observada em $pH \approx 4$. Isso é atribuído ao fato de que, em pH mais baixo, o coloide de rGO perde sua estabilidade^{25,26} ao passo que, em pH básico, o rGO sofre desprotonação, torna-se carregado negativamente⁴ e começa a repelir o negativamente carregado $[\text{AuCl}_4]^-$. Ambos os efeitos diminuem a capacidade de extração. É importante notar que as capacidades de extração nas soluções ácida e básica ainda são superiores às capacidades de extração de ouro relatadas anteriormente na mesma C (Figs. Suplementares 1 e 2), e ao aumentar a quantidade de rGO, ~99% dos íons de ouro de sua solução de 10 ppm com o pH de 2–11 podem ser extraídos (Métodos e Fig. 1b). Também investigamos a extração de ouro em função do tempo (Fig. 1c e Fig. Suplementar 3). Em 10 min, 1 g de rGO proporcionou a extração de ~1010 e 325 mg de ouro a partir de soluções de 10 ppm e 100 ppb, respectivamente (Fig. 1c), sugerindo não apenas uma extração eficiente, mas também rápida. Curiosamente, após a extração a 1 ppm de ouro, o rGO mudou sua cor de preto para dourado em questão de horas, sugerindo uma recuperação quase instantânea de Au (Vídeo Suplementar 1).

Estudo do mecanismo do comportamento de extração de ouro do rGO

Para compreender o comportamento de extração de ouro ultraelevada do rGO, começamos com a caracterização do rGO após a extração de ouro. Encontramos nanopartículas sobre as nanofolhas de rGO após 24 h de sua exposição à solução de ouro (Fig. 2a). A difração de raios X (DRX) mostrou que esse material particulado era ouro metálico, sugerindo que $[\text{AuCl}_4]^-$ foi reduzido a Au^0 (Fig. Suplementar 4). Isso foi confirmado por análise de espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS) (Fig. 2b), que mostrou que >95% do material particulado era Au metálico⁰ em vez de $[\text{AuCl}_4]^-$. A análise térmica (Nota Suplementar 2; Fig. Suplementar 4) apresentou boa concordância com os resultados de XPS, uma vez que nenhum pico endotérmico para o

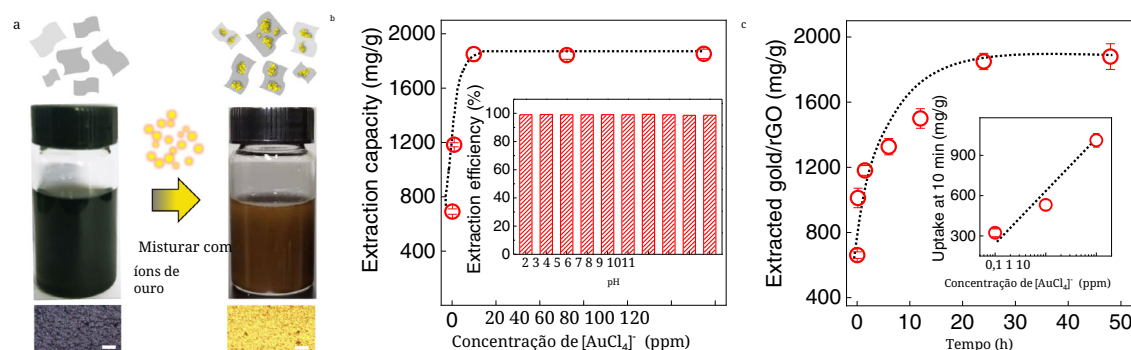


Fig. 1 | Extração de alta eficiência de traços de ouro. **a** Esquema do processo de extração utilizando rGO. Após ser misturada com íons de ouro (10 ppm) por 12 h, a suspensão de rGO mudou gradualmente de cor, de preto para marrom. Os painéis inferiores são as imagens ópticas de filmes de rGO depositados a partir de nanofolhas de rGO antes (preto) e após a extração de ouro (dourado). Barra de escala: 20 μm. **b** Capacidade de extração em função de

concentração de ouro após 24 h. O gráfico inserido mostra a eficiência de extração medida para soluções de 10 ppm em diferentes pH . **c** Capacidade de extração em função do tempo para uma solução de ouro de 10 ppm. Detalhe: Extração a partir de diferentes soluções após 10 min. Linhas tracejadas, guias visuais. Todos os experimentos foram realizados a 25 °C. Todas as barras de erro nesta figura representam o desvio padrão.