

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

“Monitoramento de um processo de lixiviação de cobre em placas de circuito impresso por meio da análise direta de sólidos e uso de Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)”

José Augusto Garcia

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA

Orientador(a): Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho

São Carlos - SP
2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato José Augusto Garcia, realizada em 03/12/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho (UFSCar)

Prof. Dr. Daniel Majuste (UFMG)

Prof. Dr. Jader de Souza Cabral (UFU)

Profa. Dra. Maria das Graças Andrade Korn (UFBA)

Prof. Dr. Carlos Henrique Hoff Brait (Labexata)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

“Mesmo que a vida pareça difícil, há sempre algo que você pode fazer para ter sucesso nela”

Stephen Hawking

Dedico este trabalho à minha esposa Vivian e aos meus filhos Pedro e Gustavo por todo amor, carinho e paciência em todos os projetos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo que tem feito em minha vida.

À minha esposa Vivian e aos meus filhos Pedro e Gustavo, por sempre entenderem e apoiarem os meus projetos.

Aos meus pais, Elizabeth e José e aos meus irmãos Jorge e João por todo e apoio neste e em outros projetos.

Ao professor Edenir, orientador e amigo. Obrigado pela amizade, por cada conselho, pela paciência, por compartilhar seus conhecimentos e pelo belo trabalho que vem realizando com cada um de seus orientandos.

Aos professores Joaquim e Ana Rita, pelas colaborações, ensinamentos e conselhos.

A todos os colegas do GAIA, pela ajuda e amizade.

Ao CTI Renato Archer e todos os colegas do projeto REMATRONIC por cederem os equipamentos, as amostras e principalmente os conhecimentos, os quais foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

À UFSCar e a todos os funcionários do DQ (Departamento de Química) e PPGQ (Programa de Pós-Graduação em Química) por toda ajuda e colaboração.

Aos membros da banca pela disponibilidade, sugestões e contribuições.

A editora Elsevier pela autorização de uso do artigo publicado referente a essa tese.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

A todos que de alguma forma contribuíram para o trabalho.

OBRIGADO!

LISTA DE ACRÔNIMOS

ABS - Acrilonitrila-Butadieno-Estireno
BRF – do inglês *Brominated Flame Retardants*
CMOS – do inglês *Complementary Metal-Oxide Semiconductor*
COP - Custo Operacional do Processo
CTI – Centro de Tecnologia da Informação
D – desejabilidade global
di – desejabilidade individual
EEE – Equipamento Elétrico e Eletrônico
EPA – do inglês *Environmental Protection Agency*
HEPA – do inglês *High Efficiency Particulate Arrestance*
ICP OES – do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*
LIBS – do inglês *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*
LME – do inglês *London Metal Exchange*
MIR - do Inglês *Mid-Infrared Spectroscopy*
Nd:YAG – do inglês *Neodymium-Doped Yttrium Aluminium Garnet*
NIR – do inglês *Near Infrared Spectroscopy*
PA - Poliamida
PAC – do inglês *Process Analytical Chemistry*
PAT do inglês *Process Analytical Technology*
PBDEs – do inglês *Polybrominated Diphenyl Ethers*
PC - Policarbonato
PCA – do inglês *Principal Component Analysis*
PCBs - do inglês *Printed Circuit Boards*
PCR – do Inglês *Principal Component Regression*
PE – Polietileno
PLS – do inglês *Partial Least-Squares*
PP - Polipropileno
PS – Poliestireno
UV-Vis – do inglês *Ultraviolet-Visible Spectroscopy*
WEEEs – do inglês *Waste Electrical And Electronic Equipaments*
XRF - do inglês *X-Ray Fluorescence*

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - Composições típicas de alguns tipos de WEEEs, divididos em metais não preciosos e preciosos, adaptado de HSU et al ⁵	7
TABELA 2.2 - Potenciais valores monetários dos metais preciosos e não preciosos presentes em 100 kg de resíduos de PCBs.	8
TABELA 2.3 - Resumo dos trabalhos que utilizam métodos quimiométricos para otimizar processos hidrometalúrgicos com o objetivo de recuperar metais de WEEEs.	18
TABELA 4.1 – Concentração dos elementos metálicos presentes na fração não condutora das PCBs.....	30
TABELA 4.2 - Relações entre os contrastes de um planejamento de experimentos fracionário 2 ⁵⁻¹ (adaptado de BARROS NETO et al ⁶³).....	38
TABELA 4.3 - Variáveis e níveis utilizados no planejamento de experimentos	39
TABELA 4.4 – Resultados dos fatores de conversão dos metais Cu e Au.....	46
TABELA 4.5 – Resultados do custo operacional, massa de Cu extraído e custo operacional por quilograma de Cu extraído (COP _{Cu}).....	48
TABELA 4.6 – Desejabilidades individuais para cada resposta do planejamento fatorial	50
TABELA 4.7 - Matriz do planejamento fatorial fracionário e a resposta como desejabilidade global (D).	51
TABELA 4.8 – Valores dos contrastes calculados a partir da resposta desejabilidade global (D).....	52
TABELA 5.1 - Parâmetros da LIBS que foram utilizados para a aquisição dos espectros.....	65

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 4.1 - Fluxo do processamento mecânico utilizado para simular um processo industrial de recuperação de Cu em PCBs descartadas.	29
FIGURA 4.2 – Reator com controle de temperatura e agitação (TE-2007-E15, Tecnal, Brasil)	31
FIGURA 4.3 - Descrição esquemática da lixiviação de Cu por solução de amônia (adaptado de SUN et al ³⁶).	32
FIGURA 4.4 - Diagrama representando o balanço de massas do processo de lixiviação do Cu.....	33
FIGURA 4.5 – Diagrama demonstrativo de uma forma aproximada de uma pilha cônica (a) e de um exemplo de quarteamento com este tipo de pilha (b).....	35
FIGURA 4.6 – Diagrama demonstrativo com um exemplo de quarteamento com uma pilha longitudinal, onde a numeração de 1 a 10 representa as frações da pilha.	35
FIGURA 4.7 – Representação gráfica da função de desejabilidade individual da resposta X_{Cu}	41
FIGURA 4.8 - Representação gráfica da função de desejabilidade individual da resposta X_{Au}	42
FIGURA 4.9 - Representação gráfica da função de desejabilidade individual da resposta COP_{Cu}	44
FIGURA 4.10 – Gráfico de porcentagem dos contrastes para a resposta desejabilidade global (D)	53
FIGURA 4.11 - Gráfico de probabilidade dos contrastes para a resposta desejabilidade global (D)	54
FIGURA 5.1 - Esquema típico de um sistema LIBS.	60
FIGURA 5.2 – Exemplos dos moldes para metalografia que foram utilizados para imobilização das amostras sólidas: a) molde fabricado em silicone, b) molde bipartido fabricado em polipropileno.....	63
FIGURA 5.3 - Representação esquemática do método de lixamento com mudança de direção da amostra em cada tipo de lixa.	64

FIGURA 5.4 - Amostra imobilizada em resina epóxi após a etapa de lixamento e polimento da superfície.....	64
FIGURA 5.5 – Esquema mostrando o padrão de aquisição dos espectros de LIBS na amostra imobilizada.....	66
FIGURA 5.6 - Esquema ilustrando as etapas da rotina computacional <code>libs_par2.m</code> , desenvolvida pelo Grupo de Análises Instrumentais Aplicadas (GAIA) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)	67
FIGURA 5.7 - Esquema que sumariza os processos para a avaliação da presença de Cu nas amostras dos sólidos remanescentes dos experimentos.	69
FIGURA 5.8 - Gráfico de contorno para mapear a intensidade de Cu na superfície da amostra antes dos testes de lixiviação (amostra de referência).	70
FIGURA 5.9 - Gráficos de contorno para mapear a intensidade de Cu na superfície da amostra: experimento 3 ($X_{Cu} = 0,21$).	71
FIGURA 5.10 - Gráficos de contorno para mapear a intensidade de Cu na superfície da amostra: experimento 9 ($X_{Cu} = 0,98$).	72
FIGURA 5.11 - Gráficos de contorno para mapear a intensidade de Cu na superfície da amostra: experimento 15 ($X_{Cu} = 0,89$).	72
FIGURA 5.12 - Gráficos da média dos 256 espectros obtidos na LIBS, compreendidos na região espectral entre 322,018 e 326,028 nm, para a amostra de referência e para as amostras dos experimentos 3, 9 e 15.....	75
FIGURA 5.13 - Gráficos de contorno para mapear a intensidade de Au nas superfícies da amostra de referência (antes do processo de lixiviação) e das amostras dos experimentos 9 e 15.	77

RESUMO

MONITORAMENTO DE UM PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO DE COBRE EM PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO POR MEIO DA ANÁLISE DIRETA DE SÓLIDOS E USO DE LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS). Esta tese de doutorado foi desenvolvida no CTI Renato Archer (Campinas-SP), com a proposição de um processo hidrometalúrgico em escala industrial e aplicado para a lixiviação de metais em placas de circuito impresso (PCBs). Os objetivos foram a otimização e o monitoramento de uma etapa específica do processo hidrometalúrgico (lixiviação do Cu). Na primeira etapa dos estudos foi realizado um planejamento fatorial fracionário (2^{5-1}), resultando em 16 experimentos para avaliar e otimizar o processo de lixiviação do Cu. As variáveis estudadas foram: i) concentração de NH_4OH (mol.L^{-1}); ii) concentração de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (mol.L^{-1}); iii) fluxo de O_2 (L.h^{-1}); iv) tempo de lixiviação (h); v) relação sólido com líquido (kg.L^{-1}). Para as respostas do planejamento foram utilizados os conceitos de balanço de massas e calculado os fatores de conversão dos metais Cu e Au do estado sólido para uma solução (X_m). Por se tratar da otimização de um processo em escala industrial, foi avaliado o custo operacional do processo para a extração do Cu (COP_{Cu}). Com a utilização das ferramentas quimiométricas concluiu-se, portanto, que o sistema químico proposto pode apresentar uma extração de Cu com aproximadamente 89% de eficiência, alta seletividade e um custo operacional aceitável se forem obedecidos os seguintes parâmetros do processo: i) $[\text{NH}_4\text{OH}] = 6,5 \text{ mol.L}^{-1}$; ii) $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$; iii) fluxo de $\text{O}_2 = 240 \text{ L.h}^{-1}$; iv) tempo de lixiviação = 3 horas; v) relação sólido com líquido = $0,1 \text{ kg.L}^{-1}$. Em outra etapa do trabalho foi avaliado um método analítico alternativo para controlar a etapa de lixiviação do Cu em PCBs, empregando a técnica LIBS. Após a análise por LIBS e o tratamento adequado dos dados obtidos, foram gerados gráficos de contorno com os valores de intensidade do sinal espectral de Cu ($324,754 \text{ nm}$), para cada ponto de amostragem, possibilitando o mapeamento da superfície da amostra analisada com base na presença de Cu. A combinação da LIBS com ferramentas quimiométricas para tratamento dos dados espectrais e a utilização de mapas de intensidade de sinal para comparar diferentes condições de extração de Cu mostrou rapidez e eficiência para a avaliação do processo de lixiviação, com a vantagem de requerer um preparo de amostra relativamente menos complexo quando comparado com as determinações realizadas no ICP OES.

ABSTRACT

MONITORING A COPPER LEACHING PROCESS ON PRINTED CIRCUIT BOARDS THROUGH DIRECT ANALYSIS OF SOLIDS AND USE OF LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS). This PhD thesis was developed at CTI Renato Archer, Campinas-SP and was based on a hydrometallurgical process, on an industrial scale, applied to the recovery of metals in discarded printed circuit boards (PCBs). The objectives of this work were the optimization and monitoring of a specific step of the hydrometallurgical process, that is, the leaching step of Cu present in PCBs. In the first stage of the studies, a fractional factorial design of experiments (2^{5-1}) was carried out, resulting in 16 experiments with the objective of evaluating and optimizing the copper leaching process. The variables studied were: i) concentration of NH_4OH (mol.L^{-1}); ii) concentration of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (mol.L^{-1}); iii) flow of O_2 (L.h^{-1}); iv) leaching time (h); v) solid/liquid ratio (kg.L^{-1}). In the factorial design of experiments responses, the concepts of mass balance were used and the conversion factors of solid state metals to a solution (X_m) were calculated. In this way, the X_m of Cu and Au present in the 'discarded PCBs were calculated, in addition, because it is an optimization of an industrial scale process, another answer evaluated was the operational cost of the process for Cu extraction (OCP_{Cu}). With the use of chemometric tools, it is concluded, therefore, that the proposed chemical system can present a Cu extraction with approximately 89% efficiency, high selectivity and an acceptable operating cost if the following process parameters are obeyed: i) $[\text{NH}_4\text{OH}] = 6,5 \text{ mol.L}^{-1}$; ii) $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$; iii) flow of $\text{O}_2 = 240 \text{ L.h}^{-1}$; iv) leaching time = 3 horas; v) solid/liquid ratio = $0,1 \text{ kg.L}^{-1}$. In another stage of the work, an alternative analytical method to control the copper leaching step in PCBs was evaluated, using LIBS. After analyzing the LIBS and properly processing the data obtained, contour graphs were generated with the intensity values of the Cu spectral signal, at 324,754 nm, for each sampling point (laser pulse), enabling the mapping of the surface of the sample analyzed based on the presence of Cu. It is concluded that the combination of LIBS with chemometric tools for the treatment of spectral data and the use of signal intensity maps to compare different Cu extraction conditions proved to be a fast and efficient method for the evaluation of the leaching process, with the advantage of requiring a relatively less complex sample preparation compared to determinations performed at ICP OES.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	2
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1	Visão geral sobre a reciclagem de resíduos eletroeletrônicos.....	6
2.2	Reciclagem de Placas de Circuito Impresso (<i>printed circuit board</i> , PCB)10	
2.2.1	Visão geral sobre os processos hidrometalúrgicos para a recuperação de Cu e metais preciosos em PCBs	12
2.2.2	Processos hidrometalúrgico para a recuperação de metais preciosos (Au, Ag e Pd) em PCBs utilizando outros lixiviantes como alternativa ao cianeto (CN)...	13
2.2.3	Processos hidrometalúrgico para a recuperação de Cu em PCBs utilizando lixiviantes em meio básico como alternativa aos lixiviantes em meio ácido	15
2.3	Otimização de processos para a recuperação de metais em WEEEs utilizando quimiometria	16
2.4	Química analítica para controle de processos químicos.....	19
2.4.1	Utilização de métodos espectrométricos e quimiometria para o controle de processos químicos (PAC)	19
2.4.2	Aplicação de métodos espectrométricos e quimiometria para o controle de processos de recuperação de materiais em WEEEs.....	20
2.4.3	Utilização da LIBS para a avaliação da recuperação de materiais em de WEEEs	21
3	OBJETIVOS.....	24
3.1	Objetivo geral.....	24
3.2	Objetivos específicos.....	24
4	UTILIZAÇÃO DE FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS DE DELINEAMENTO DE EXPERIMENTOS PARA AVALIAR E OTIMIZAR UM PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO DE CU EM PCBS DESCARTADAS	26
4.1	Introdução.....	26

4.2	Materiais e métodos	28
4.2.1	Simulação de um processo hidrometalúrgico em escala industrial para a lixiviação de Cu em PCBs descartadas.....	28
4.2.2	Sistema químico utilizado no processo de lixiviação do Cu.....	31
4.2.3	Balanço de massas para avaliar a eficiência do processo hidrometalúrgico para a lixiviação de Cu em PCBs descartadas.....	33
4.2.4	Determinação das concentrações de Cu para avaliar o processo hidrometalúrgico via ICP OES.....	34
4.2.5	Planejamento fatorial de experimentos para avaliar e otimizar o processo hidrometalúrgico para a lixiviação de Cu em PCBs descartadas	36
4.3	Resultados e discussão.....	45
4.3.1	Avaliação e otimização do processo hidrometalúrgico para a extração de Cu em PCBs descartadas	45
4.4	Conclusões preliminares	56
5	AVALIAÇÃO DA LIBS NA PROPOSIÇÃO DE UM MÉTODO ANALÍTICO ALTERNATIVO PARA CONTROLAR UM PROCESSO INDUSTRIAL DE LIXIVIAÇÃO DE CU EM PCBs DESCARTADAS	59
5.1	Introdução.....	59
5.2	Materiais e métodos	62
5.2.1	Preparo das amostras sólidas, provenientes do processo hidrometalúrgico de lixiviação, para a determinação de Cu via LIBS	62
5.2.2	Aquisição dos espectros via LIBS.....	64
5.2.3	Tratamento dos dados espectrais gerados na LIBS para a avaliação do processo de lixiviação de Cu em PCBs.....	66
5.3	Resultados e discussões	68
5.3.1	Avaliação da LIBS como técnica analítica para o controle do processo de lixiviação do Cu	68
5.3.2	Avaliação da capacidade da LIBS em verificar a extração de Au durante o processo de lixiviação do Cu	76

5.4	Conclusões preliminares	78
6	CONCLUSÕES FINAIS	81
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

Capítulo 1

Introdução

1 Introdução

Atualmente a geração de resíduos eletroeletrônicos (*waste electrical and electronic equipments* – WEEEs), que em sua macro composição é formado majoritariamente por ferro, aço, plásticos, metais não ferrosos, vidro e placas de circuito impresso (*printed circuit boards*, PCBs)¹, cresce aproximadamente três vezes mais rápido do que qualquer outro resíduo sólido². Enquanto nos últimos 50 anos a população mundial duplicou, no período de 2000 a 2020 a taxa de geração dos WEEEs apresentou um crescimento exponencial com uma projeção de produção de 50 milhões de toneladas métricas para o ano de 2021²⁻⁵.

Tamanho volume gerado e a complexa composição dos WEEEs já denotam que a gestão destes materiais não é uma tarefa trivial. Entretanto, o correto e eficiente manejo deste tipo de material é ainda mais desafiador em virtude de fatores adicionais como: i) a presença simultânea de substâncias nocivas ao homem e ao meio ambiente como os elementos químicos Cd, Cr, Hg, Pb, Sb e compostos retardadores de chama à base de bromo (*brominated flame retardants*, BRF)^{2-4,6-8} e elementos químicos de elevado valor econômico e estratégicos como Au, Ag, Pt, Pd, Ni e Co na sua composição^{3,4,6-9}, ii) desafios logísticos e dificuldades na implementação de processos de reciclagem, tecnologicamente e economicamente viáveis, principalmente para os países em desenvolvimento^{2,4}.

As PCBs são um dos principais componentes da grande maioria dos equipamentos elétricos e eletrônicos (EEEs). Geralmente, as PCBs constituem de 4 a 7% da massa total dos EEEs e, dependendo da aplicação a qual se destina o EEE, possuem em sua composição elementos economicamente estratégicos, como Cu, Sn, Au, Ag e Pd¹⁰. Desta forma, várias tecnologias estão sendo desenvolvidas para a recuperação dos elementos de interesse econômico a partir das PCBs.

De uma maneira geral, a reciclagem de PCBs começa com um pré-tratamento direcionado à remoção dos componentes das placas por processos físicos e manuais. Após o desmantelamento são realizadas operações físico-mecânicas com o objetivo de reduzir o tamanho das placas (trituração e moagem), seguido por processos de separação das frações não metálica, metálica magnética e metálica condutora, visando concentrar os metais de interesse no resíduo a ser tratado. Para extração, recuperação e purificação dos metais de interesse são utilizados,

normalmente, dois tipos de processos metalúrgicos: a rota hidrometalúrgica, incluindo a exploração de métodos biológicos, e a pirometalúrgica¹¹⁻¹⁴.

Além dos estudos relacionados ao desenvolvimento de rotas e procedimentos em escala industrial para a recuperação dos elementos de interesse econômico das PCBs, seria importante também o estudo e o desenvolvimento de novos métodos analíticos, baseados nos princípios da química verde, na rapidez e precisão dos resultados, para controlar e realizar previsões do processo. Normalmente, o controle analítico do processo é realizado por meio da técnica ICP OES, a qual tem como uma das principais características a incapacidade de analisar amostras sólidas diretamente, sendo necessário a solubilização do sólido em um meio aquoso. Dependendo do tipo de material, esta solubilização pode ser um procedimento complexo e demorado, além de que, na maioria dos casos, há a necessidade de utilizar ácidos como reagentes para promover a desmineralização do sólido.

Desta forma, esta tese de doutorado foi desenvolvida dentro do escopo da temática de resíduos eletroeletrônicos, sendo que, toda a parte experimental foi desenvolvida no CTI Renato Archer, Campinas-SP e utilizou-se como base uma etapa do processo hidrometalúrgico para a lixiviação de metais a partir PCBs descartadas. Mais especificamente foram utilizadas técnicas de química analítica e quimiometria para otimizar a etapa de lixiviação hidrometalúrgica do Cu em PCBs e para desenvolver um método de controle de processo, para a mesma etapa de lixiviação, utilizando a LIBS (*laser-induced breakdown spectroscopy*) como principal técnica analítica.

Com o desenvolvimento dos trabalhos, concluiu-se que a utilização de ferramentas quimiométricas, como o planejamento fatorial fracionário, apresentaram capacidade para avaliar e otimizar os parâmetros operacionais da etapa de lixiviação do Cu. Além disso, concluiu-se também que a utilização das combinação da LIBS com as ferramentas quimiométricas para tratamento dos dados espectrais e a utilização de mapas de intensidade de sinal para comparar diferentes condições de extração de Cu se mostrou um método rápido e eficiente para a avaliação do processo de lixiviação, com a vantagem de requerer um preparo de amostra relativamente menos complexo em comparação com as determinações realizadas por ICP OES.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2 Revisão bibliográfica

2.1 Visão geral sobre a reciclagem de resíduos eletroeletrônicos

Os WEEEs são um dos segmentos de resíduos que mais cresce no mundo. Atualmente, metade da população mundial está *on-line*: das 7,4 bilhões de pessoas no mundo, aproximadamente 3,6 bilhões estão conectadas a rede internacional de computadores. O número de computadores, telefones e outros aparelhos eletrônicos descartados no mundo, dobrou entre 2009 e 2014 para 41,8 milhões de toneladas e atingiu 44,7 milhões de toneladas por ano em 2016. Com base em projeções, a quantidade total de WEEEs no mundo pode exceder 50 milhões de toneladas em 2021²⁻⁵.

ANDRADE et al¹⁶ realizaram uma análise bibliométrica para avaliar as tendências históricas e recentes de pesquisa em relação aos estudos de WEEEs entre os anos de 1998 a 2018. Os autores concluíram que o número de publicações relacionadas aos WEEEs aumentou substancialmente nos últimos 20 anos, especialmente na categoria de ciências ambientais, sendo que, mais de um terço das publicações foram produzidas na China.

A agência de proteção ambiental dos Estados Unidos da América (*U.S. Environmental Protection Agency*, EPA) estima que apenas de 15 a 20% dos WEEEs são reciclados, sendo que o restante é direcionado para aterros sanitários e incineradores⁵. O descarte e a regulamentação inadequados são as duas preocupações principais com relação ao gerenciamento dos WEEEs, já que a maioria deste resíduo é transportada para países pobres em desenvolvimento, como Índia e alguns países do continente Africano¹⁷. Segundo HSU et al⁵, os países do continente Africano que recebem este tipo de resíduo têm poucas ou nenhuma legislação sobre os WEEEs, e a China e a Índia têm regulamentações ineficientes e inconsistentes. Desta forma, o grande volume e fluxo de WEEEs podem claramente levar a consequências graves, se não forem tratados em um futuro próximo. Assim, tem havido um aumento constante no desenvolvimento de técnicas eficientes de

reciclagem para os WEEEs, especialmente no que diz respeito aos componentes metálicos destes resíduos.

Os WEEEs são uma mistura complexa, compostos principalmente de metais, polímeros e vidros. Embora haja dificuldades para viabilizar economicamente a reciclagem deste tipo de material, o alto valor econômico de metais preciosos, como Au, Ag e Pd presentes nos WEEEs continua a impulsionar pesquisas para a viabilização da reciclagem deste tipo de resíduo. A TABELA 2.1 foi adaptada de HSU et al⁵ e lista as composições típicas de alguns WEEEs, divididas em metais não preciosos e preciosos.

TABELA 2.1 - Composições típicas de alguns tipos de WEEEs, divididos em metais não preciosos e preciosos, adaptado de HSU et al⁵

Tipo de WEEE	Metais não preciosos (% m/m)					Metais preciosos (mg.kg ⁻¹)		
	Cu	Fe	Al	Ni	Pb	Ag	Au	Pd
PCBs	20	6	4	1	2,5	1.000	250	90
Telefone celular	13	5	1	0,1	0,3	1.400	350	210
Aparelhos de TV	10	28	10	0,3	1	300	20	10
Aparelhos de som portáteis	21	23	1	0,03	0,14	150	10	4
Aparelhos de DVD	5	62	2	0,05	0,3	115	15	4
Calculadoras	3	4	5	0,5	0,1	260	50	5

As PCBs e telefones celulares descartados são os WEEEs que contêm as maiores concentrações de metais preciosos e, conseqüentemente, são os materiais de maior interesse para os processos de reciclagem. Na TABELA 2.2 são mostrados os potenciais valores monetários dos metais preciosos e não preciosos presentes nos resíduos de PCBs com base na composição apresentada na TABELA 2.1. Os valores monetários dos metais são oficiais da bolsa de metais de Londres (*London Metal Exchange*, LME) para liquidação e venda à vista em 26 de março de 2021.

TABELA 2.2 - Potenciais valores monetários dos metais preciosos e não preciosos presentes em 100 kg de resíduos de PCBs.

Metal	Valor do metal na LME (US\$.kg ⁻¹)	Valor em 100 kg de PCBs (US\$)
Au	58.794,03	1.469,85
Pd	67.420,07	606,78
Cu	10,00	200,00
Ag	803,77	80,38
Ni	19,40	19,40
Al	2,60	10,40
Pb	2,40	6,00
Fe	0,50	3,00

Conforme mostrado na TABELA 2.2 os maiores valores monetários são provenientes dos metais preciosos, principalmente Au e Pd. Observa-se também que o Cu tem o terceiro maior valor monetário, não por causa de seu valor intrínseco, mas sim devido à alta concentração deste metal nas PCBs. Desta forma, CHARLES et al¹⁸

citam que a força motriz que movimenta o mercado de reciclagem de WEEEs, é atribuída principalmente a recuperação de metais preciosos e Cu.

Além do potencial valor monetário dos metais, outro ponto de destaque, discutido por muitos autores que defendem a viabilidade econômica dos processos de reciclagem destes materiais, tem sido o fato de que os teores de metais que compõem os WEEEs serem maiores do que aqueles observados em minérios (fonte primária). Por exemplo, HSU et al⁵ citam que 1 tonelada de PCBs contém entre 40 a 800 vezes a quantidade de Au e 30 a 40 vezes a quantidade de Cu extraídos de 1 tonelada de minérios provenientes de minas nos Estados Unidos da América. CHARLES et al¹⁸ também citam em seu trabalho que alguns WEEEs contêm concentrações de Au 200 vezes maiores do que em minérios típicos deste metal e citam, como exemplo, que resíduos de telefones celulares podem conter até 400 gramas de Au por tonelada de material, já a mina de TauTona na África do Sul, o maior depósito de Au conhecido do mundo, contém 28 gramas por tonelada de minério.

Yang et al¹⁹ utilizaram modelos matemáticos para estimar as receitas e custos da reciclagem de WEEEs, mais especificamente de resíduos de telefones celulares e notebooks, em três regiões e países (Europa, América do Norte e China) e concluíram que, de maneira geral, os lucros do desmantelamento manual de 1 tonelada de lixo eletrônico variaram amplamente. Com base nos lucros estimados os autores também calcularam as oportunidades de emprego potenciais que podem ser geradas pela reciclagem dos WEEEs em cada região estudada e concluíram que na América do Norte e na China podem ser gerados 465 mil e 2,03 milhões de empregos por ano, respectivamente.

Sendo assim, o crescente volume e fluxo de WEEEs podem causar graves consequências ambientais e humanas se não forem tratados em um futuro próximo. À medida que os WEEEs não são descartados de uma maneira responsável, podendo ser incinerados ou disponibilizados em aterros sanitários, a possibilidade de recuperar os elementos desta fonte secundária, principalmente os metais, diminui. Este fato compromete o ciclo natural dos equipamentos eletroeletrônicos e minimiza, desta forma, os potenciais ganhos ambientais e sociais que a reciclagem deste tipo de resíduo podem gerar^{3-5,18,19}.

2.2 Reciclagem de Placas de Circuito Impresso (*printed circuit board, PCB*)

As PCBs são componentes comuns na maioria dos equipamentos eletroeletrônicos, sendo que, a sua função é conectar eletricamente e apoiar mecanicamente outros componentes eletrônicos. As PCBs podem ser classificadas como: *single-sided*, *double-sided*, ou *multi-layered*, dependendo da complexidade do circuito eletrônico que será gravado ou impresso na placa. O suporte mecânico de uma PCB é fabricado de um material isolante, geralmente resina epóxi e fibra de vidro. Os circuitos condutores são impressos ou gravados em folhas de Cu, e materiais resistentes à corrosão, como Au, Ni e Sn, são usados para proteger o Cu, além disso, os demais componentes eletrônicos são geralmente presos às PCBs por uma solda, a qual pode ser de uma liga de Pb e Sn e em alguns casos de Ag, Ni e Sn^{14,20}.

Para suprir o desenvolvimento e inovações nas indústrias eletrônicas, houve, nos últimos anos, um crescimento das indústrias de fabricação de PCBs. Segundo GHOSH et al²¹ entre os anos de 1980 a 2016 houve um aumento da ordem de 600% dos investimentos nas indústrias de PCBs em todo o mundo. A partir dessa tendência, pode-se supor que nos próximos anos haverá um aumento considerável na produção de PCBs e, eventualmente, isso levará a uma enorme geração deste tipo de resíduo.

As PCBs representam, aproximadamente, 3% da massa total dos WEEEs coletados no mundo. Somente na China, considerando o total de WEEEs gerados e importados de outros países, mais de 500 mil toneladas de resíduos de PCBs precisam ser tratados em um único ano e a quantidade está crescendo a cada ano devido à redução da vida útil dos equipamentos eletroeletrônicos^{21,22}.

Segundo CUI e ZHANG¹³, as tecnologias que atualmente estão sendo desenvolvidas para a reciclagem de PCBs envolvem, normalmente, três etapas: i) desmantelamento manual, ii) processamento mecânico e iii) processamento metalúrgico. O desmantelamento é uma das etapas mais importantes no processo de reciclagem de PCBs, pois, além de selecionar os componentes de interesse para o processo, evita que componentes perigosos, como baterias e capacitores, entrem na rota de recuperação. Na etapa de processamento mecânico, os principais objetivos são: a) liberar os elementos de interesse que estão oclusos em material polimérico ou

cerâmico, b) separar os elementos com baixo valor econômico, como Fe e Al e c) pré-concentrar os elementos de interesse econômico, sendo assim, as técnicas de processamento mecânico, normalmente utilizadas para reciclagem de PCBs são: trituração, moagem, peneiramento, separação magnética e separação eletrostática^{12-15, 21}.

Com relação aos processos metalúrgicos aplicados à reciclagem de PCBs, atualmente, a pirometalurgia é a tecnologia utilizada de forma comercial, sendo que, mais de 70% dos resíduos de PCBs são tratados por esta técnica. A principal vantagem da pirometalurgia é a capacidade de aceitar no processo qualquer forma de resíduo e não somente os WEEEs^{12,13,23}. No entanto, o processamento pirometalúrgico apresenta algumas limitações quando aplicado a recuperação de metais em PCBs, como, por exemplo: a) dificuldades em recuperar o Al e Fe na forma metálica; b) pode haver a formação de dioxinas durante o processo devido a presença de retardantes de chamas na composição das PCBs; c) alto consumo de energia; d) o processo se limita somente na separação parcial dos metais de interesse, sendo necessário, posteriormente, a utilização de técnicas hidrometalúrgicas e/ou um processamento eletroquímico¹³.

Desta forma, as rotas hidrometalúrgicas tem sido muito estudadas como alternativa à pirometalurgia, sendo que, as principais vantagens desta tecnologia são a maior seletividade para os elementos de interesse e uma maior facilidade em controlar e prever o processo^{13,21,23}. Normalmente, uma rota de processamento hidrometalúrgico para a recuperação de metais em PCBs começa com uma série de lixiviações ácidas ou básicas. Após as lixiviações, a solução é submetida a procedimentos de separação e purificação, como, por exemplo, precipitação, extração por solvente e adsorção, com o objetivo de isolar e concentrar os metais de interesse. Para a recuperação do metal as soluções são tratadas por processos de eletroquímicos, redução química ou cristalização^{13,23}.

Outra área estudada para recuperação de metais a partir de PCBs é a biometalurgia que utiliza microorganismos para recuperar os metais preciosos. Combinado com a hidrometalurgia, a bio-lixiviação pode reduzir os custos de investimento e de operação em comparação com os processos hidrometalúrgicos convencionais. Também é muitas vezes vista como um processo ambientalmente

correto, uma vez que são reduzidos o uso de produtos químicos, energia e as condições agressivas de alguns reagentes. No entanto, atualmente os processos de biolixiviação não apresentam altas taxas de conversão dos metais, ou seja, são demorados quando comparados com a hidrometalurgia e a pirometalurgia, o que não os tornam atrativos para uma aplicação comercial^{13,24}.

2.2.1 Visão geral sobre os processos hidrometalúrgicos para a recuperação de Cu e metais preciosos em PCBs

Os processos hidrometalúrgicos foram propostos para a recuperação de metais em PCBs como alternativa aos pirometalúrgicos em relação aos custos operacionais e por serem menos agressivos ao meio ambiente¹⁵. A hidrometalurgia consiste em uma série de etapas usando soluções aquosas para separar os metais de interesse de um substrato. Os principais passos do processo são: (i) realizar lixiviação com ácidos ou bases para remover os metais de interesse e (ii) separar, concentrar e purificar metais²³.

A lixiviação é o primeiro passo do processo e pode ser considerada a etapa mais importante, pois determina e, em alguns casos, limita a escolha das técnicas que serão utilizadas nas etapas seguintes (separação, concentração e purificação). A lixiviação também é determinada dependendo do tipo de metal que deve ser extraído do substrato de interesse^{13,23}.

A revisão bibliográfica indicou que a maioria dos estudos relacionados à reciclagem de PCBs por meio de rotas hidrometalúrgicas tem como principal objetivo a lixiviação de Cu devido à alta concentração deste metal nas PCBs (aproximadamente 20% em massa de PCB), seguida pela lixiviação dos metais preciosos como Au, Ag e Pd, por estes possuírem maior valor de venda no mercado. Segundo HSU et al⁵ a lixiviação em meio ácido é atualmente o método mais utilizado para a extração de Cu e metais preciosos e possui algumas vantagens, incluindo a alta taxa de lixiviação e cinética rápida, sendo que, as principais desvantagens são os riscos potenciais do processo e os desgastes nos equipamentos devido à corrosão.

Desta forma, QUINET et al²⁵, otimizaram um processo hidrometalúrgico para recuperar Au, Ag, Pd e Cu das PCBs, sendo que os autores dividem o processo

em três etapas: (i) lixiviação com uma solução de ácido sulfúrico para solubilizar o Cu e a Ag; (ii) lixiviação oxidativa utilizando o Cl^- para solubilizar o restante do Cu e o Pd; (iii) cianetação para recuperar os elementos Au, Ag e Pd restantes das etapas anteriores. Os autores concluíram que, com o processo proposto, houve uma recuperação de 95% de Au, 93% de Ag e 99% de Pd, mostrando a capacidade da hidrometalurgia para recuperar seletivamente os metais preciosos presentes nas PCBs descartadas

DORIN e WOODS²⁶ fizeram um estudo eletroquímico para determinar as taxas de lixiviação de alguns metais preciosos usando cianeto. Os autores observaram que os elementos Au, Ag, Pd e Pt podem ser lixiviados pelo cianeto e atingir a dissolução máxima a pH 10.

Devido à sua alta eficiência e baixo custo, o cianeto foi consolidado como a principal lixiviante para lixiviação de Au em minerais e foi estudado para a mesma aplicação em fontes secundárias deste metal. O Au geralmente está disposto nas PCBs no estado elementar (Au^0) e a dissolução do metal requer a combinação de um agente oxidante com um complexante, capaz de estabilizar os íons formados durante a oxidação em solução aquosa, de modo que o cianeto atua com o agente complexante. Entretanto vários acidentes ambientais em minas de Au e envolvendo contaminação de rios e águas subterrâneas, associados à alta toxicidade do cianeto motivou diversas pesquisas para desenvolver alternativas à lixiviação de cianetos²⁷.

2.2.2 Processos hidrometalúrgico para a recuperação de metais preciosos (Au, Ag e Pd) em PCBs utilizando outros lixiviantes como alternativa ao cianeto (CN)

Todos os halogenetos, exceto o flúor e o astato, foram estudados para extrair o Au de fontes primárias e secundárias, no entanto, apenas o cloro foi utilizado em escala industrial. Uma vez que, para obter elevadas taxas de dissolução de metal são necessárias alta concentração de íons Cl^- , aumento da temperatura, substratos com alta área superficial e baixo pH. Embora vários estudos tenham demonstrado a eficiência do cloro como alternativa ao cianeto, a alta acidez, necessária para aumentar as taxas de lixiviação e a liberação de gases tóxicos durante a reação com

o metal, tornam este processo não econômico e nocivo para os operadores e ao meio ambiente¹³

A água régia, uma mistura de três partes de ácido clorídrico com uma parte de ácido nítrico, tem sido utilizada como alternativa para lixiviar os metais preciosos. Um método que utilizava água régia como lixiviante para recuperar metais com alta pureza em PCB foi proposto por PARK e FRAY²⁸. Os autores concluíram que a água régia é eficaz na lixiviação de Au, Ag e Pd, podendo obter, após processos específicos de purificação, metais com 96% (m/m) de pureza.

A mistura de amônia (NH_3), tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) e Cu(II) foi mostrada como uma possível substituição dos cianetos na lixiviação de metais preciosos. O tiosulfato atua como um agente complexante para estabilizar o Au na solução e a mistura de amônia e Cu(II) aceleram a lixiviação, porém o íon de tiosulfato é metaestável, podendo reagir com outros íons metálicos dissolvidos na solução e gases atmosféricos, tornando muito complexo o controle químico do processo²⁹.

HA et al³⁰ apresentaram um estudo que foi utilizado no sistema tiosulfato-Cu-amônia para a lixiviação de Au em PCB, de modo que foram estudados vários parâmetros do processo, como as concentrações de tiosulfato, amônia e Cu e tempo de lixiviação. Os autores concluíram que o rendimento da lixiviação de Au depende das concentrações de tiosulfato, Cu e amônia utilizados no sistema, por exemplo, quando o conteúdo de Cu foi reduzido de 20 mmol.L^{-1} para 15 mmol.L^{-1} a lixiviação do Au também diminuiu.

Segundo GROSSE et al³¹, as vantagens do tiosulfato em relação ao cianeto são a menor toxicidade e o custo desse reagente, no entanto, os mecanismos termodinâmicos envolvendo a reação do tiosulfato com metais são muito complexos e pouco estudados.

A pesquisa sobre o uso de tioureia (CSN_2H_4) mostrou que este reagente pode ser muito eficiente na lixiviação de Au em WEEEs. A tioureia em meio ácido reage com Au para formar um complexo de metal solúvel em meio aquoso¹³, no entanto, para que a reação ocorra é necessário adicionar um agente oxidante. De acordo com LI e MILLER³², o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ é um oxidante que apresenta uma cinética de dissolução eficiente para o Au no sistema de tioureia.

Um processo para a lixiviação seletiva de Cu, Ag, Au e Pd de sucata de PCB foi proposto por BEHNAMFARD et al³³. Os autores realizaram uma primeira lixiviação com uma mistura de H₂SO₄ e H₂O₂ e recuperaram 99% de Cu. Na sequência o resíduo sólido da primeira lixiviação foi tratado com o sistema tioureia - sulfato férrico, sendo possível a dissolução de 86 % de Au e 71 % Ag.

BIRLOAGA et al³⁴ realizaram um estudo para a recuperação de metais preciosos usando tioureia como lixiviante, e um dos objetivos do trabalho foi avaliar a viabilidade econômica deste reagente. Os autores observaram, com base na recuperação de Au e Ag, que é possível reduzir o consumo de tioureia no sistema proposto, tornando o processo economicamente viável.

Segundo CUI e ZHANG¹³, as desvantagens da tioureia em relação ao cianeto são: (i) o custo, pois o cianeto possui um valor comercial menor do que a tioureia; (ii) o alto consumo de tioureia no processo; (iii) as etapas de separação. Por fim, a concentração e purificação de metais preciosos, realizadas após a etapa de lixiviação, não estão consolidadas para a tioureia e requerem um maior desenvolvimento tecnológico para serem implementados em escala industrial.

2.2.3 Processos hidrometalúrgico para a recuperação de Cu em PCBs utilizando lixiviantes em meio básico como alternativa aos lixiviantes em meio ácido

Conforme citado por RUDNIK et al³⁵, a recuperação do Cu por rota hidrometalúrgica a partir de WEEEs pode ser realizada por lixiviação em meio ácido sob condições oxidativas ou em soluções amoniacais. Os autores também citam que as soluções alcalinas, principalmente o sistema amônia/sal de amônio, apresentam algumas vantagens na lixiviação de materiais polimetálicos, como as PCBs, uma vez que a dissolução do Cu é seletiva neste meio. Além disso, e considerando que o Fe é um contaminante nos processos de recuperação do Cu, os sistemas com amônia/sal de amônio possibilitam a remoção do Fe, o qual pode ser co-lixiviado, da solução por precipitação de óxidos hidratados de Fe (III)³⁵.

Desta forma, YANG et al³⁶ utilizaram um sistema amônia/sulfato de amônio para recuperar o Cu dos componentes metálicos de PCBs. Os autores

relataram no trabalho que 96,7% do Cu pode ser recuperado por este sistema, sendo que, os parâmetros utilizados foram: temperatura de 35 °C, tempo de lixiviação de 2 horas, concentração do sulfato de amônio de 2 mol.L⁻¹, concentração de amônia de 2 mol.L⁻¹, razão sólido-líquido de 1:10 g/cm³.

SUN et al³⁷, também conduziram uma pesquisa utilizando um sistema amônia/carbonato de amônio e utilizando o ar atmosférico como oxidante. Com o objetivo de compreender o processo de extração de Cu e os mecanismos de reação, os autores monitoraram vários parâmetros durante o processo de lixiviação, como a concentração de amônia, a temperatura de lixiviação, a concentração de carbonato de amônio, a relação líquido-sólido, as vazões de ar e a velocidade da agitação mecânica. Segundo os autores foi possível obter neste processo uma alta lixiviação e seletividade do Cu, sendo que a lixiviação foi maior que 90% e a seletividade de extração em torno de 98%.

2.3 Otimização de processos para a recuperação de metais em WEEEs utilizando quimiometria

A revisão da literatura apontou alguns trabalhos científicos que utilizaram métodos quimiométricos para otimizar os processos de recuperação de metais em WEEEs. Entre eles podemos destacar o trabalho de SOMASUNDARAM et al³⁸, onde os autores utilizaram a metodologia de superfície de resposta para modelar e otimizar um processo de recuperação de Cu em PCBs por métodos hidrometalúrgicos.

HA et al³⁰ desenvolveram um processo para recuperar Au de PCBs de telefones celulares através de métodos hidrometalúrgicos. Os parâmetros do processo de lixiviação do Au foram otimizados utilizando a metodologia de superfície de resposta com base em um planejamento composto central.

NASERI JODA e RASHCHI³⁹ publicaram um trabalho onde recuperaram grãos ultrafinos de Ag e Cu a partir de placas eletrônicas descartadas, os autores utilizaram métodos hidrometalúrgicos para recuperar os metais e otimizaram o processo de lixiviação utilizando metodologias de superfície de respostas.

A TABELA 2.3 resume os trabalhos citados acima, mostrando os metais recuperados, as características dos processos hidrometalúrgicos utilizados, os parâmetros otimizados e o método quimiométrico empregado.

TABELA 2.3 - Resumo dos trabalhos que utilizam métodos quimiométricos para otimizar processos hidrometalúrgicos com o objetivo de recuperar metais de WEEEs.

Autores	Título	Metais Recuperados	Processos Hidrometalúrgicos	Parâmetros Otimizados	Método Quimiométrico
SOMASUNDARAM et al ³⁸	Recovery of copper from scrap printed circuit board: Modelling and optimization using response surface methodology	Cu, Sn, Pb e Ni	<ol style="list-style-type: none"> i. Lixiviação do Sn ii. Lixiviação do Cu, Pb e Ni iii. Precipitação do Pb iv. Eletrodeposição do Cu 	<ul style="list-style-type: none"> • Densidade de Corrente • Relação $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ • Concentração de HCl • Tempo <p><i>Foi otimizado somente o processo de eletrodeposição do Cu</i></p>	Superfície de Resposta (Planejamento Box-Behnken)
HA et al ³⁰	Optimizing the thiosulphate leaching of gold from printed circuit boards of discarded mobile phone	Au	Lixiviação do Au	<ul style="list-style-type: none"> • Concentração de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ • Concentração de Cu^{2+} • Concentração de NH_3 	Superfície de Resposta (Planejamento Composto Central)
NASERI JODA e RASHCHI ³⁹	Recovery of ultra-fine grained silver and copper from PC board scraps	Cu e Ag	<ol style="list-style-type: none"> i. Lixiviação do Cu e da Ag ii. Precipitação da Ag (AgCl) iii. Solubilização do AgCl iv. Precipitação da Ag (Ag_2O) v. Eletrodeposição do Cu 	<ul style="list-style-type: none"> • Tempo • Temperatura • Densidade de Poupá • Concentração do Lixiviante <p><i>Foi otimizado somente o processo de lixiviação do Cu e da Ag</i></p>	Superfície de Resposta (Planejamento Composto Central)

2.4 Química analítica para controle de processos químicos

Conforme WORKMAN et al⁴⁰, a utilização de técnicas analíticas para controle de processos químicos, denominadas PAC (*Process Analytical Chemistry*) ou PAT (*Process Analytical Technology*), foram documentadas há mais de 70 anos. De uma forma geral, o PAC é usado para caracterizar um sistema químico em um ambiente de transformação, incluindo o trabalho de desenvolvimento de processos realizados em laboratórios de pesquisa, bem como os sistemas de análise mais típicos, utilizados na produção comercial de um material. O PAC pode ser realizado em um processo químico das seguintes formas: i) *off-line*, a amostra é coletada na produção e transportada para um laboratório; ii) *at-line*, a amostra é testada nas proximidades da linha de produção; iii) *on-line*, a amostra é automaticamente desviada da linha de produção e analisada; iv) *in-line*, a amostra é analisada diretamente na linha de produção^{40,41}.

2.4.1 Utilização de métodos espectrométricos e quimiometria para o controle de processos químicos (PAC)

Atualmente a grande maioria das aplicações de PAC *on-line* e *in-line* são utilizadas para controlar parâmetros físico-químicos do processo, como, por exemplo, temperatura, pH, condutividade e viscosidade. No entanto, os métodos ópticos provaram ser eficientes para determinar constituintes inorgânicos e orgânicos em determinados processos industriais, sendo que uma grande vantagem dos métodos ópticos é a capacidade de multiplexação, ou seja, é possível realizar medidas em diferentes posições da amostra utilizando apenas um espectrômetro⁴¹.

Entre as técnicas espectrométricas que podem ser utilizados em PAC podemos destacar: *X-ray fluorescence (XRF)*, *laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)*, *near infrared spectroscopy (NIR)*, *ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis)*, *mid-infrared spectroscopy (MIR)*, *Raman spectroscopy* e *Terahertz spectroscopy*. WORKMAN et al⁴⁰ publicaram uma revisão, na qual são citadas as vantagens e desvantagens da maioria das técnicas descritas anteriormente, e mencionam ainda alguns processos químicos para o qual as técnicas são utilizadas como ferramentas de controle.

No entanto, os métodos espectrométricos para controle de processos químicos geram vários espectros que constituem um grande conjunto de dados, dos quais devem ser extraídas informações de uma forma rápida, sendo assim, a utilização de ferramentas quimiométricas se faz necessário. Entre os métodos quimiométricos mais utilizados para este fim, podemos destacar: i) *principal component analysis* (PCA), ii) *principal component regression* (PCR) e iii) *partial least-squares* (PLS), sendo estes os mais aceitos pela comunidade científica, devido principalmente à simplicidade e a eficiência na recuperação das informações geradas por estes métodos⁴².

2.4.2 Aplicação de métodos espectrométricos e quimiometria para o controle de processos de recuperação de materiais em WEEEs.

Conforme citado por ANDRADE et al⁴³, o monitoramento *in-line* de processos de reciclagem em conjunto com técnicas analíticas capazes de identificar e classificar materiais complexos podem maximizar o desempenho de processos industriais dedicados à recuperação de materiais em WEEEs. As técnicas analíticas com capacidade de realizar análises direta de sólidos, como, por exemplo NIR, XRF e LIBS, possibilitam gerar dados dos processos de reciclagem de forma rápida e contínua permitindo, desta forma, tomadas de decisões mais eficientes.

Neste contexto, CANDIANI et al⁴⁴ realizaram um trabalho onde foram utilizadas imagens hiperespectrais geradas por NIR para caracterizar, em um processo de reciclagem de WEEEs, misturas compostas por partículas de latão (CuZn), Fe, Cu, Al e Ni e, mesmo os autores declarando que o sistema proposto pode ser melhorado e que os resultados apresentados são preliminares, o método apresentou precisões superiores a 95% na caracterização das misturas quando comparado com um método de referência.

BARNABÉ et al⁴⁵ combinaram duas câmeras hiperespectrais, a primeira variando da região do visível ao infravermelho próximo e a segunda cobrindo o infravermelho de ondas curtas, com o objetivo de caracterizar partículas de ligas metálicas de dimensões milimétricas provenientes da reciclagem de WEEEs e de veículos inutilizados. Neste trabalho, os autores descrevem os parâmetros que devem

ser considerados para uma calibração adequada de um sistema de aquisição hiperespectral no contexto do desenvolvimento de um protótipo para caracterização industrial de ligas metálicas trituradas. Na conclusão final, os autores citam que, embora existam limitações para a utilização das imagens hiperespectrais na região do visível e infravermelho para a separação de ligas metálicas, os resultados dos métodos de classificação estudados por eles são promissores.

2.4.3 Utilização da LIBS para a avaliação da recuperação de materiais em de WEEEs

Segundo GALBACS⁴⁶, a LIBS é uma das técnicas espectroanalíticas que tem se destacado nos últimos anos devido às suas características analíticas vantajosas. A LIBS é uma técnica versátil, rápida, pouca destrutiva e capaz de fornecer informações para praticamente qualquer tipo de amostra com o mínimo de preparo. A instrumentação da LIBS é relativamente simples, robusta, compacta e permite análises remotas, além disso, pode ser implementada em sistemas *on-line* em diversos segmentos da indústria e permite o acoplamento com outras técnicas analíticas⁴⁶⁻⁴⁸.

Mesmo com as vantagens citadas, ainda há diversos pontos específicos que devem ser aprimorados na LIBS, principalmente no que diz respeito ao aumento da sensibilidade (limite de detecção), aumento da repetibilidade (precisão) e efeito de matriz. No entanto, existem diversos grupos de pesquisas ao redor do mundo empenhados em resolver estas limitações, principalmente no desenvolvimento de novas estratégias de calibração menos susceptíveis aos efeitos de matriz, que dificulta o emprego da técnica para análises quantitativas^{46,49}. Neste contexto PEREIRA et al⁵⁰ publicaram em 2021 um e-book com o objetivo de apresentar algumas características da LIBS, como estratégias de calibração, com foco em abordagens univariadas, calibração livre e multivariada. Além disso, os autores apresentam e discutem algumas aplicações da técnica LIBS para a análise direta de amostras sólidas, principalmente as de difícil preparação como vidros, polímeros e WEEEs⁵⁰.

A versatilidade da LIBS permitiu sua aplicação em diversos campos do conhecimento, como, por exemplo, pesquisa e produção farmacêutica, ciências de

alimentos, garantia de qualidade de alimentos, ciências forenses, bioquímica e biomedicina, patrimônio cultural e reciclagem. Com relação a utilização da LIBS na análise química de WEEEs, AGUIRRE et al⁵¹ demonstraram a potencialidade da LIBS combinada com ferramentas quimiométricas na classificação, com base na composição química das partes de poliméricas, de diferentes amostras de telefones celulares fora de uso. Os autores destacam que a combinação de LIBS e estratégias quimiométricas proporcionou uma melhor interpretação e visualização dos dados, além disso, todo o perfil do espectro foi utilizado e não apenas os elementos inorgânicos, mas também os componentes orgânicos auxiliaram na identificação dos fabricantes dos equipamentos.

CARVALHO et al⁵², combinaram a LIBS com imagens hiperespectrais e PCA para realizar a caracterização de PCBs descartadas. Os autores destacaram que o método proposto foi satisfatório na detecção de elementos preciosos e tóxicos, em amostras de WEEEs e que tem o potencial para aumentar a recuperação dos processos de reciclagem.

COSTA et al⁵³ propuseram um método alternativo para a identificação e classificação de seis tipos de polímero mais comumente encontrados em resíduos eletrônicos. Os polímeros estudados foram acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), poliestireno (PS), polietileno (PE), policarbonato (PC), polipropileno (PP) e poliamida (PA). Os autores concluíram que a LIBS combinado com ferramentas quimiométricas é um método simples, barato, preciso e rápido que pode ser usado para a identificação e classificação de polímeros de WEEEs.

Capítulo 3

Objetivos

3 Objetivos

3.1 Objetivo geral

Avaliar o emprego da técnica LIBS e de ferramentas de delineamento de experimentos para controlar e otimizar um processo de lixiviação de cobre (Cu) em resíduos eletroeletrônicos.

3.2 Objetivos específicos

- Emprego de ferramentas quimiométricas para avaliar e otimizar os parâmetros de um processo de lixiviação de Cu em PCBs descartadas.
- Proposição de um método analítico alternativo, utilizando a LIBS como principal técnica analítica, para controlar um processo industrial de lixiviação de Cu em PCBs descartadas

Capítulo 4

**Utilização de ferramentas
quimiométricas de delineamento de
experimentos para avaliar e otimizar
um processo de lixiviação de Cu em
PCBs descartadas**

4 Utilização de ferramentas quimiométricas de delineamento de experimentos para avaliar e otimizar um processo de lixiviação de Cu em PCBs descartadas

4.1 Introdução

As PCBs são os componentes com maior relevância entre os WEEEs por conter em sua composição elementos de alto interesse econômico. Por outro lado, a sua composição complexa dificulta o desenvolvimento de processos de reciclagem, visto que algumas PCBs podem conter mais de 40 tipos de metais e 10 tipos de não metais. Alguns dos metais como Cu, Au, Ag e Pd, possuem teores significativamente mais altos em comparação com aqueles encontrados em recursos primários, indicando que há um potencial na viabilidade financeira na reciclagem destes componentes⁵⁴.

Conforme SILVAS et al⁵⁵ no processo de reciclagem das PCBs, visando a recuperação da fração metálica, várias técnicas de tratamento podem ser aplicadas. No entanto, geralmente são aplicadas 4 etapas básicas:

- I) Pré-tratamento: inclui os processos de desmontagem manual ou mecânica dos componentes eletrônicos
- II) Processamento mecânico: pode incluir processos de fragmentação, classificação granulométrica, separação magnética e eletrostática
- III) Concentração: processamento pirometalúrgico, processamento hidrometalúrgico ou biohidrometalúrgico
- IV) Recuperação/purificação: podem ser usados processos de extração por solvente, precipitação/cementação ou eletrodeposição.

Atualmente o processamento pirometalúrgico é a etapa de concentração mais utilizada em escala industrial por ser uma maneira eficaz de extrair e homogeneizar as frações metálicas, porém o alto consumo de energia, as altas emissões de gases e a necessidade de uma planta de operação em grande escala inviabilizam economicamente o processo de reciclagem de PCBs. Sendo assim, o

desenvolvimento de processos hidrometalúrgicos para as etapas de concentração tem sido difundido no últimos anos por ter como principais características uma maior seletividade para o metal de interesse, baixo consumo de energia e a possibilidade de ser aplicado à um planta de operação relativamente menor em relação ao processamento pirometalúrgico^{13,56}.

O Cu é o metal com a maior concentração nas PCBs, algo em torno de 20% m/m dependendo do tipo de placa, portanto, é um dos elementos de interesse comercial, assim como o Au, Ag e Pd. Desta forma, sistemas químicos para lixiviar o Cu de PCBs em escala industrial tem sido exaustivamente estudados, sendo que a lixiviação ácida é atualmente o método mais popular e tem muitas vantagens, incluindo alta taxa de lixiviação e cinética de reação rápida^{5,34}.

No entanto, sistemas ácidos como a água régia (mistura de 3 partes de HCl com uma parte de HNO₃) e o H₂SO₄ combinado com H₂O₂ são altamente corrosivos, o que impede que sejam aplicados em escala industrial, especialmente quando a exposição humana está envolvida. Portanto, algumas pesquisas propuseram o uso de sistemas de lixiviação alternativos, particularmente a lixiviação amoniacal, que tem maior seletividade em relação ao Cu. Sendo que o Cu forma complexos de amina com amônia e a estabilidade dos grupos amina é ajustada através do pH, potencial de oxidação e concentração de amônia^{54,56,57}

Conforme PEREIRA e PEREIRA-FILHO⁵⁸, a aplicação de ferramentas quimiométricas relacionadas ao planejamento fatorial de experimentos é uma realidade em diversos laboratórios de pesquisa e no setor industrial, pois estas têm contribuído para aprimorar processos de fabricação e de síntese, bem como na proposição rápida de métodos analíticos mais sensíveis e com alta frequência de amostragem. Assim um dos objetivos desta tese é a utilização de ferramentas quimiométricas para avaliar e otimizar os parâmetros de um processo de lixiviação do Cu em PCBs descartadas.

4.2 Materiais e métodos

4.2.1 Simulação de um processo hidrometalúrgico em escala industrial para a lixiviação de Cu em PCBs descartadas.

A simulação do processo hidrometalúrgico foi realizada durante o desenvolvimento do projeto REMATRONIC conduzido no Centro da Tecnologia da Informação (CTI) Renato Archer em Campinas-SP.

A instrumentação utilizada neste trabalho foi composta por:

- Moinho triturador de rolos dentados, marca Fragmaç, modelo FT/150;
- Moinho de martelos, marca Astecma, modelo MMU-350;
- Moinho de discos vibratórios, marca Fritsch, modelo Pulverisette 9;
- Separador magnético de baixa intensidade, marca Inbrás, modelo HF-12x12;
- Separador magnético de alta intensidade, marca Metalmag, modelo 101 6X;
- Separador eletrostático, marca Inbrás, modelo ES 14/01S;
- Peneirador, marca Mavi, modelo Rotopen 550-1G-05-4/V;
- Reator químico com controle de agitação e temperatura, marca Tecnal, modelo TE-2007-E15;
- Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), marca Thermo Scientific, modelo iCAP 7000;
- Sistema de digestão de amostras assistida por radiação micro-ondas, marca Berghof, modelo Speedwave.

Desta forma, um lote contendo aproximadamente 30 kg PCBs descartadas foi britado e moído em moinhos de rolos dentados e de martelo, o produto moído foi classificado e separado conforme as suas características físico-químicas. Para a separação e classificação foram utilizadas peneiras para a classificação granulométrica, separadores magnéticos para a classificação conforme as características magnéticas das ligas e dos metais que compõe as placas e separador eletrostático para separar a parte condutora da não condutora do material. A FIGURA 4.1 ilustra o processamento mecânico, descrito, e que foi utilizado para simular o processo de lixiviação de Cu em PCBs.

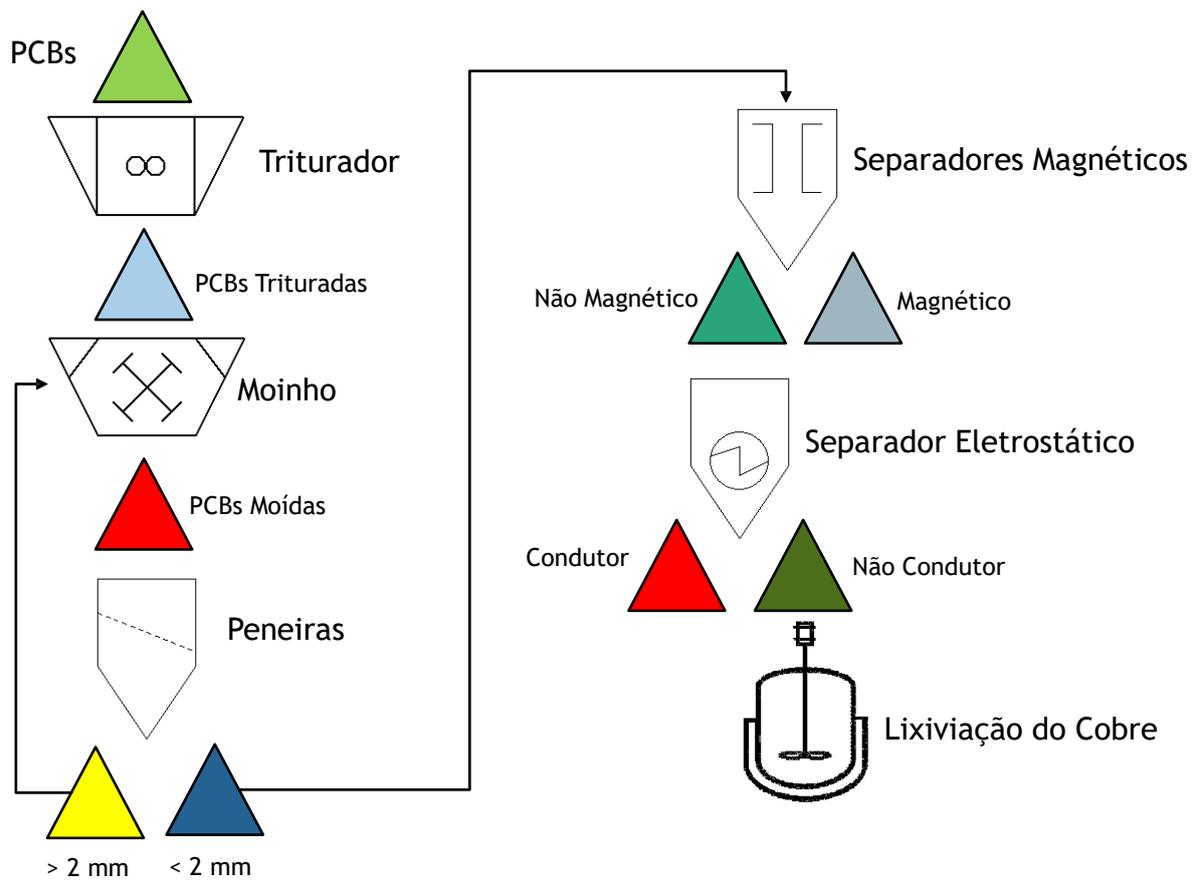


FIGURA 4.1 - Fluxo do processamento mecânico utilizado para simular um processo industrial de lixiviação de Cu em PCBs descartadas.

A fração não condutiva das PCBs (saída do separador eletrostático) foi utilizada como amostra para o processo de lixiviação de Cu, na TABELA 4.1 são mostradas as concentrações dos elementos metálicos presentes na fração não condutiva.

TABELA 4.1 – Concentração dos elementos metálicos presentes na fração não condutora das PCBs.

Elementos	Concentração (% m/m)
Ag	0,033
Al	2,01
Au	0,012
Cu	26
Fe	1,08
Ni	0,42
Pb	1,2
Sn	3,01
Zn	6,6

Conforme mostrado na TABELA 4.1, a fração não condutora apresenta uma concentração de 40 % (m/m) de elementos metálicos, sendo que, os 60% (m/m) restantes da massa da amostra são compostos por elementos não metálicos, principalmente fibra de vidro e polímeros.

Para a lixiviação do Cu, foi utilizado um reator com controle de temperatura e agitação (TE-2007-E15, Tecnal, Brasil), conforme ilustrado na FIGURA 4.2.

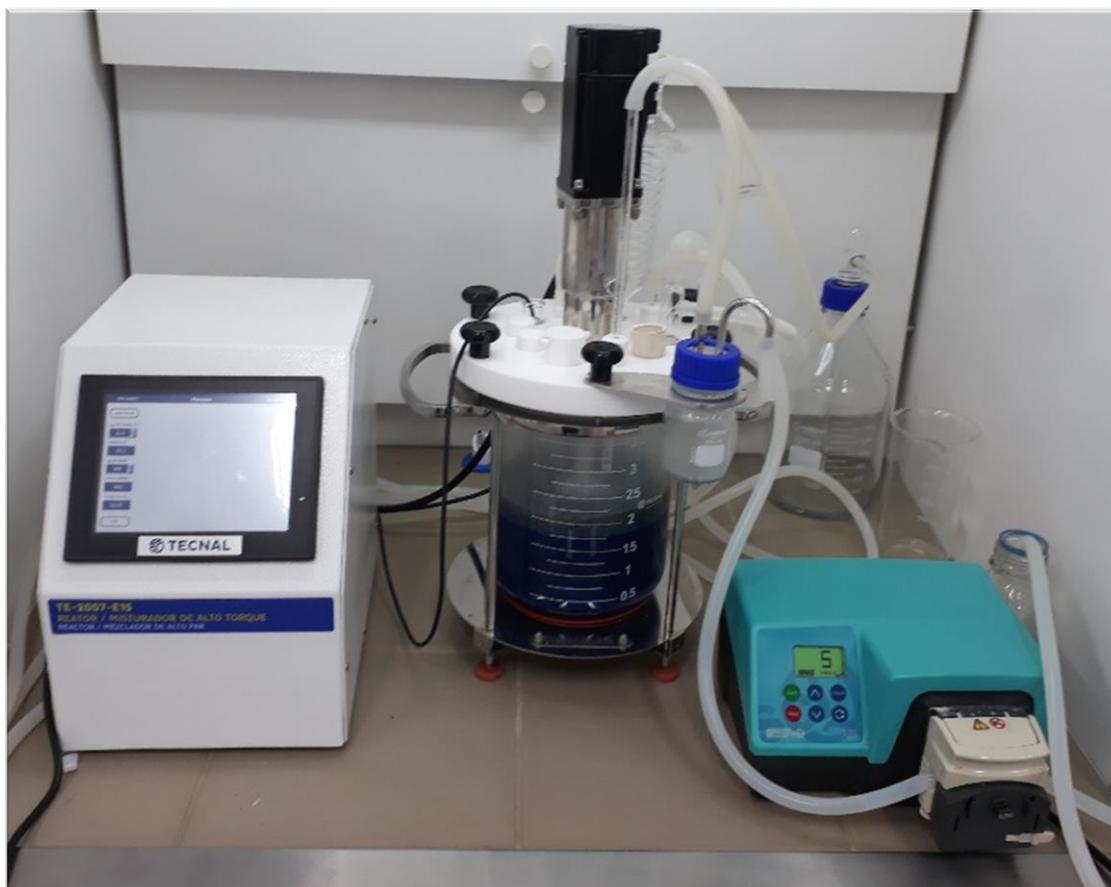
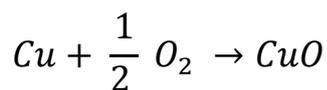


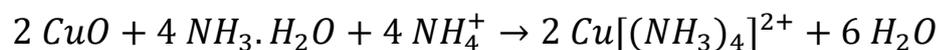
FIGURA 4.2 – Reator com controle de temperatura e agitação (TE-2007-E15, Tecnal, Brasil)

4.2.2 Sistema químico utilizado no processo de lixiviação do Cu

O sistema químico utilizado no processo de lixiviação do Cu foi proposto por XIAO et al⁵⁷, o qual utiliza uma solução de amônia em condições ambientes de temperatura e pressão. Ao borbulhar O_2 simultaneamente na solução de lixiviação, o Cu é oxidado pelo oxigênio dissolvido na superfície do metal (EQUAÇÃO 4.1), o óxido de Cu recém-formado é subsequentemente dissolvido pela solução de lixiviação de amônia (EQUAÇÃO 4.2)



EQUAÇÃO 4.1



EQUAÇÃO 4.2

Segundo SUN et al³⁷ a lixiviação do Cu por uma solução de amônia é um processo combinado de transferência/difusão de massa e reações químicas. Normalmente, considera-se que o Cu é oxidado antes das reações com os íons amônio. Na superfície do Cu, um complexo de amina com número de coordenação baixo é gerado primeiro, o qual se difunde no *bulk* e posteriormente reage com a amônia para formar complexos de amina com número de coordenação mais altos. Uma descrição esquemática da lixiviação de Cu por solução de amônia é mostrada na FIGURA 4.3.

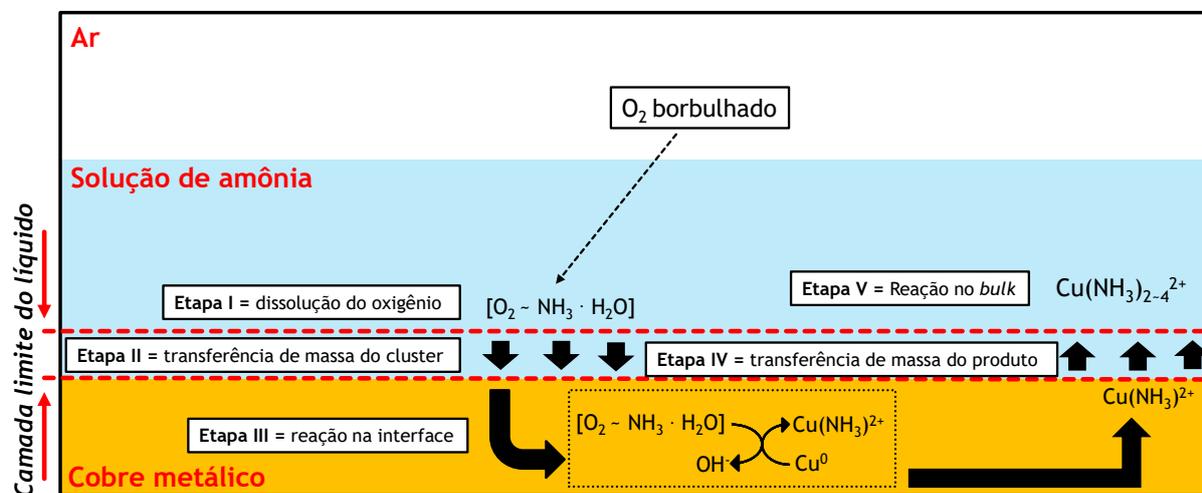


FIGURA 4.3 - Descrição esquemática da lixiviação de Cu por solução de amônia (adaptado de SUN et al³⁶).

4.2.3 Balanço de massas para avaliar a eficiência do processo hidrometalúrgico para a lixiviação de Cu em PCBs descartadas.

Para avaliar a qualidade e a eficiência do processo de lixiviação do Cu foram utilizados os fundamentos de balanço de massas. Sendo o processo deste projeto classificado como em batelada, podemos assumir que no intervalo de tempo entre a alimentação do reator (introdução dos reagentes e da amostra em estudo) e o final do processo (remoção dos produtos), nenhuma massa atravessa a fronteira do sistema. Desta forma, a quantidade de metais introduzida no processo deve ser equivalente a quantidade de metais que é retirada do processo⁵⁹.

A FIGURA 4.4 ilustra o balanço de massas do processo de lixiviação de Cu utilizado nesta tese.

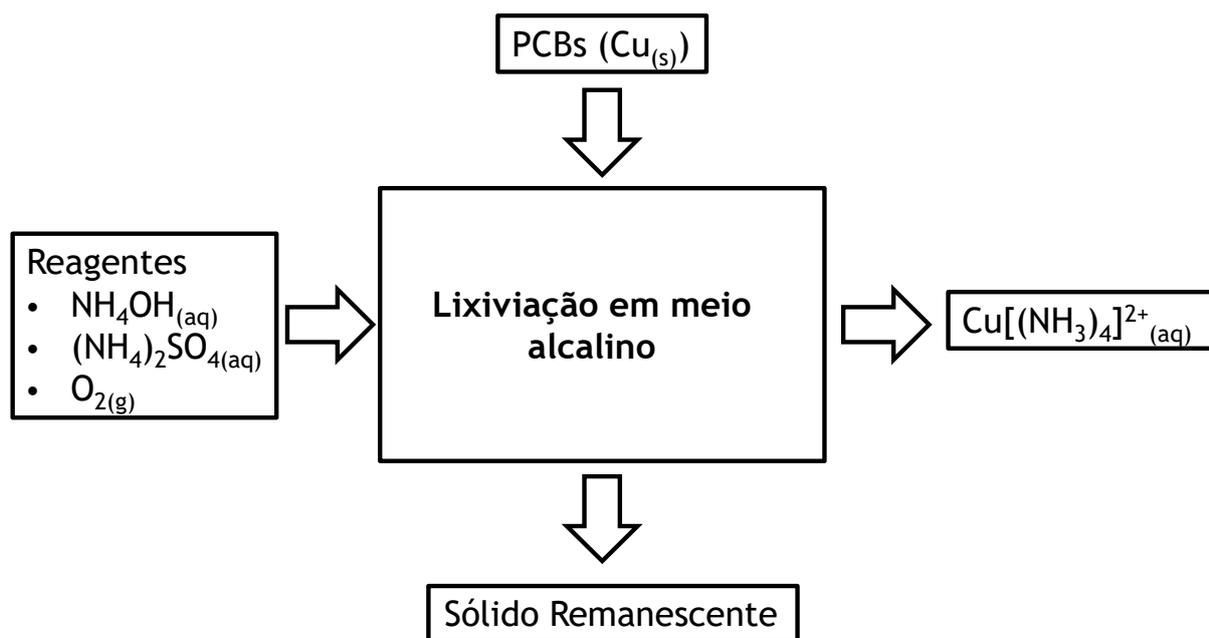


FIGURA 4.4 - Diagrama representando o balanço de massas do processo de lixiviação do Cu.

Conforme a FIGURA 4.4, as entradas do processo de lixiviação são as placas eletrônicas moídas com uma concentração conhecida de Cu ($\text{Cu}_{(s)}$) e os reagentes ($\text{NH}_4\text{OH}_{(aq)}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4_{(aq)}$ e $\text{O}_{2(g)}$). As saídas do processo são uma solução contendo o Cu extraído ($\text{Cu}[\text{NH}_3]_4^{2+}_{(aq)}$) e o sólido remanescente. Desta forma, para medir a eficiência do processo de lixiviação de Cu foi utilizada a EQUAÇÃO 4.3.

$$X_m = M_s / (M_s + M_r)$$

EQUAÇÃO 4.3

Onde:

X_m = fator de conversão de um metal em um reator de batelada;

M_s = quantidade do metal na solução após o processo;

M_r = quantidade do metal no sólido após o processo (resíduo).

4.2.4 Determinação das concentrações de Cu para avaliar o processo hidrometalúrgico via ICP OES.

Para medir a concentração de Cu que entra e sai do processo foi utilizada a técnica ICP OES. Desta forma, a massa total do sólido de entrada (≈ 500 gramas) e do sólido remanescente do processo (≈ 200 gramas) foram homogeneizadas e quarteadas através de pilhas piramidal (FIGURA 4.5) e longitudinal (FIGURA 4.6), para obter-se sub-amostras de aproximadamente 50 gramas.

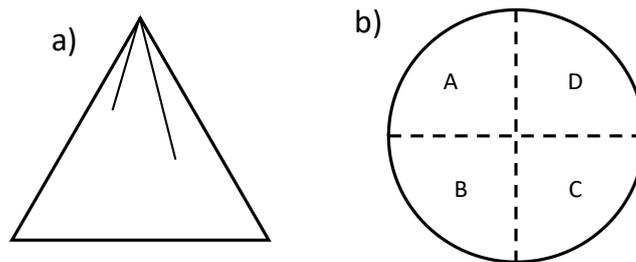


FIGURA 4.5 – Diagrama demonstrativo de uma forma aproximada de uma pilha cônica (a) e de um exemplo de quarteamento com este tipo de pilha (b).

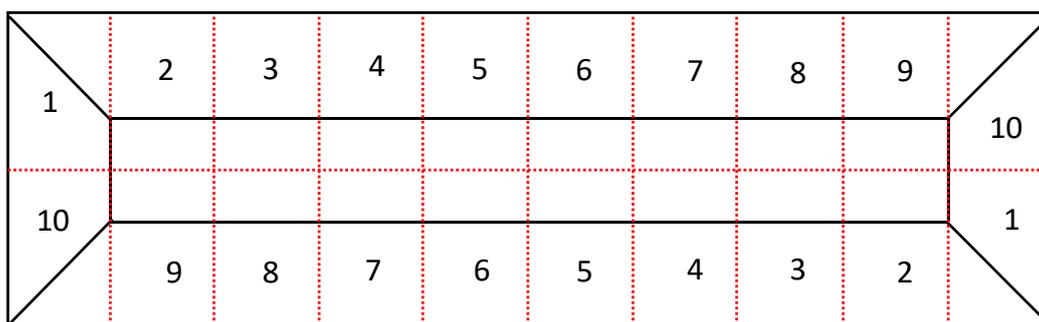


FIGURA 4.6 – Diagrama demonstrativo com um exemplo de quarteamento com uma pilha longitudinal, onde a numeração de 1 a 10 representa as frações da pilha.

As sub-amostras foram pulverizadas em um moinho de discos vibratórios (Fritsch, modelo Pulverisette 9) até atingirem tamanho de partícula menor que 0,15 mm. Os sólidos pulverizados foram digeridos em um sistema assistido por radiação micro-ondas (Berghof, modelo Speedwave) utilizando 10 mL de uma mistura ácida (3 HNO₃:HCl) como reagente. Após a digestão, as soluções foram filtradas e o volume ajustado para 50 mL com água ultrapura.

No caso do líquido de saída do reator, ou seja, a solução de Cu[(NH₃)₄]²⁺, foi realizada somente uma diluição da solução para a determinação do Cu. Para a diluição foi pipetado, com o auxílio de uma micropipeta, 50 µL da solução de saída em um frasco de 50 mL e o volume completado com água ultrapura.

Os parâmetros utilizados no ICP OES (Thermo Scientific, iCAP 7000) foram: a) potência de rádio frequência = 1150 W; b) vazão do gás do plasma = 12 L.min⁻¹; c) vazão do gás de nebulização = 0,70 L.min⁻¹; d) vazão do gás auxiliar = 0,5 L.min⁻¹; e) câmara de nebulização ciclônica; f) nebulizador concêntrico. O

comprimento de onda utilizado para a determinação do Cu foi de 224,7 nm com leitura no modo axial.

4.2.5 Planejamento fatorial de experimentos para avaliar e otimizar o processo hidrometalúrgico para a lixiviação de Cu em PCBs descartadas

4.2.5.1 Fundamentos de planejamento fatorial fracionário

O planejamento fatorial é uma ferramenta estatística que permite observar os efeitos e as interações entre variáveis, por isso é de grande utilidade na otimização de condições instrumentais e de processos. Na otimização univariada não é possível avaliar os efeitos de interações entre as variáveis, pois fixa-se uma variável enquanto a outra é variada, em busca da melhor resposta instrumental. Além disso, o número de experimentos executados é geralmente maior se comparado com aqueles obtidos em um planejamento fatorial, resultando em maior consumo de reagentes e tempo^{60,61}

Conforme TEÓFILO e FERREIRA⁶² um planejamento fatorial completo necessita de 2^k ensaios para sua execução, portanto, sua principal desvantagem é o grande número de ensaios que devem ser realizados a cada fator adicionado ao estudo. Considerando que os efeitos de ordens superiores, principalmente para planejamentos com $k > 4$, geralmente não são significativos, a realização de ensaios para estimar tais efeitos de interação podem ser irrelevantes. Desta maneira, com um número menor de experimentos, é possível obter informações daqueles efeitos mais importantes e obter, na maioria das vezes, as mesmas conclusões caso fosse realizado um fatorial completo. Os planejamentos de experimentos que apresentam estas características são conhecidos como planejamentos fatoriais fracionários^{60,62,63}.

Em um planejamento fatorial fracionário, os efeitos principais são confundidos com os efeitos de interação e esta confusão aumenta entre as interações, quando se aumenta a fração do planejamento^{60,62,63}. Sendo assim, considerando um planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} , onde o objetivo é obter todos os efeitos principais e todos os possíveis efeitos de interação realizando somente 16 experimentos, uma

matriz de planejamento é construída a partir de um planejamento fatorial completo 2^4 e a coluna da quinta variável (5) é obtida pela multiplicação das demais (1234). Desta forma, a fração meia é obtida a partir da igualdade $5 = 1234$, a qual pode ser apresentada como a expressão $I = 12345$ (geratriz ou relação geradora)⁶³.

Segundo BARROS NETO et al⁶³, em um planejamento construído a partir de $I = 12345$, os efeitos principais estão confundidos com as interações de quatro fatores, enquanto a interação de dois fatores se confundem com as de três. Na TABELA 4.2 são mostradas todas as relações entre os contrastes de um planejamento fracionário 2^{5-1} .

TABELA 4.2 - Relações entre os contrastes de um planejamento de experimentos fracionário 2^{5-1} (adaptado de BARROS NETO et al⁶³)

Relação entre as colunas	Contrastes
1 = 2345	$\int_1 = 1 + 2345$
2 = 1345	$\int_2 = 2 + 1345$
3 = 1245	$\int_3 = 3 + 1245$
4 = 1235	$\int_4 = 4 + 1235$
5 = 1234	$\int_5 = 5 + 1234$
12 = 345	$\int_{12} = 12 + 345$
13 = 245	$\int_{13} = 13 + 245$
14 = 235	$\int_{14} = 14 + 235$
15 = 234	$\int_{15} = 15 + 234$
23 = 145	$\int_{23} = 23 + 145$
24 = 135	$\int_{24} = 24 + 135$
25 = 134	$\int_{25} = 25 + 134$
34 = 125	$\int_{34} = 34 + 125$
35 = 124	$\int_{35} = 35 + 124$
45 = 123	$\int_{45} = 45 + 123$
I = 12345	$\int_I \rightarrow \text{média} + \frac{1}{2} (12345)$

Conforme podemos observar na TABELA 4.2, em um planejamento de experimento fracionário 2^{5-1} é possível calcular 15 contrastes e a média. No entanto, supondo-se que os efeitos de interação de três ou mais fatores normalmente são muito baixos, conclui-se que são significativos apenas os efeitos de primeira e segunda ordens.

4.2.5.2 Construção do planejamento fatorial fracionário para avaliar e otimizar o processo hidrometalúrgico para a lixiviação de Cu em PCBs descartadas

Para avaliar e otimizar o processo de extração de Cu no processo de lixiviação de Cu em PCBs descartadas foi realizado um planejamento de experimentos fracionário com dois níveis e cinco variáveis (2^{5-1}) com geratriz igual a 12345, resultando em 16 experimentos e sendo possível calcular 15 contrastes. As variáveis estudadas foram: i) concentração de NH_4OH (mol.L^{-1}); ii) concentração de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (mol.L^{-1}); iii) vazão de O_2 (L.h^{-1}); iv) tempo de lixiviação (h); v) relação sólido/líquido (kg.L^{-1}) e foram escolhidas com base nos dados da literatura. Na TABELA 4.3 estão listados os valores reais dos níveis que foram utilizados no planejamento de experimentos.

TABELA 4.3 - Variáveis e níveis utilizados no planejamento de experimentos

Variáveis	Níveis do Planejamento	
	(-1)	(+1)
$[\text{NH}_4\text{OH}]$	6,5 mol.L^{-1}	13 mol.L^{-1}
$[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$	1 mol.L^{-1}	2 mol.L^{-1}
Vazão de $\text{O}_2(\text{g})$	120 L.h^{-1}	240 L.h^{-1}
Tempo de lixiviação	1 h	3 h
Relação sólido/líquido	0,1 kg.L^{-1}	0,2 kg.L^{-1}

4.2.5.3 Definição das respostas do planejamento fatorial fracionário para avaliar e otimizar o processo hidrometalúrgico para a lixiviação de Cu em PCBs descartadas

Para avaliar as respostas do planejamento foram utilizados os fatores de conversão (X_m) do Cu e do Au presentes nas PCBs descartadas (EQUAÇÃO 4.3). O fator de conversão do Au também foi avaliado pois o objetivo do processo era recuperar o Cu de forma seletiva, ou seja, o Au não deveria ser solubilizado pelo sistema químico e permanecer no sólido remanescente para que seja recuperado em uma etapa posterior.

Por se tratar da otimização de um processo em escala industrial, outra resposta avaliada foi o custo operacional do processo para a extração do Cu (COP_{Cu}). Para este cálculo, foram levados em consideração os custos fixos e variáveis do processo, os quais foram somados e divididos pela quantidade de Cu extraído em kg.

Desta forma, o planejamento de experimento continha 3 respostas distintas e, como o objetivo deste trabalho é determinar as melhores condições de ajustes para todas as respostas, foi utilizado como estratégia o método de desejabilidade global (D). Este método se baseia na definição de uma função de desejabilidade para cada resposta, com valores restritos ao intervalo entre 0 e 1, onde 0 é um valor inaceitável e 1 o valor desejável. Uma vez especificadas as funções de desejabilidade individuais (d_i) para todas as respostas, é calculada a desejabilidade global, que é normalmente obtida pela média geométrica de todas desejabilidades individuais^{60,63}.

Sendo assim, para a resposta fator de conversão de Cu (X_{Cu}) buscava-se maximizar os resultados (maiores extrações de Cu pelo sistema químico), desta forma a EQUAÇÃO 4.4 foi utilizada para representar a desejabilidade individual desta resposta.

$$di(X_{Cu}) = [(y - L)/(1 - L)]^t$$

EQUAÇÃO 4.4

Onde:

$di(X_{Cu})$ = desejabilidade individual da resposta X_{Cu} ;

y = valor da resposta de um ensaio do planejamento de experimentos;

L = menor valor de todas as respostas do planejamento de experimento.

Na FIGURA 4.7 é mostrado o gráfico que representa a EQUAÇÃO 4.4, onde se observa que o objetivo da desejabilidade individual de X_{Cu} é atingido quando os valores de X_{Cu} estiverem próximos de 1, ou seja, próximos de 100% de extração do Cu metálico presente no sólido. No gráfico o objetivo da desejabilidade é representado por T , sendo que o t representa o peso que foi atribuído à equação de desejabilidade.

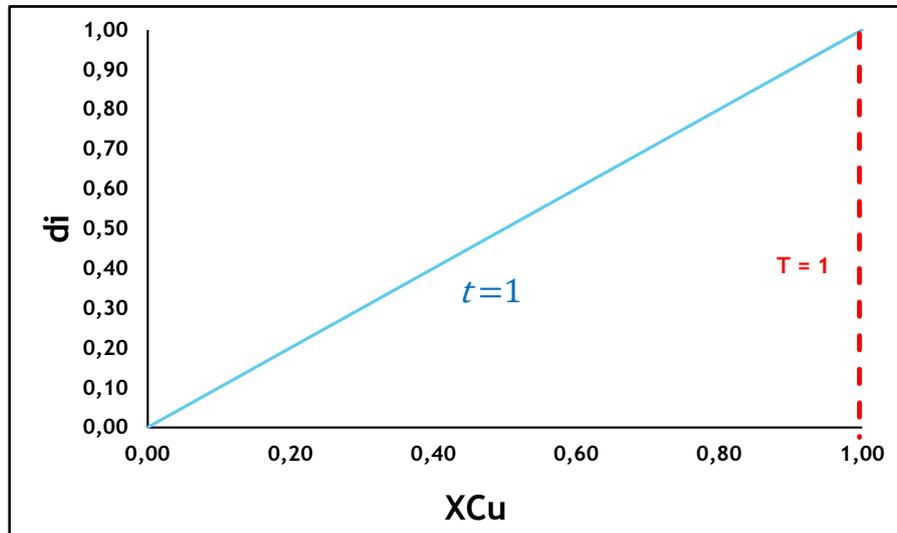


FIGURA 4.7 – Representação gráfica da função de desejabilidade individual da resposta X_{Cu}

Para a resposta fator de conversão de Au (X_{Au}) buscava-se minimizar os resultados (baixas extrações de Au pelo sistema químico), desta forma a EQUAÇÃO 4.5 foi utilizada para representar a desejabilidade individual desta resposta.

$$di(X_{Au}) = [(U - y)/(U - 0)]^3$$

EQUAÇÃO 4.5

Onde:

$di(X_{Au})$ = desejabilidade individual da resposta X_{Au} ;

y = valor da resposta de um ensaio do planejamento de experimentos;

U = maior valor de todas as respostas do planejamento de experimento.

Na FIGURA 4.8 é mostrado o gráfico que representa a EQUAÇÃO 4.5, onde se observa que o objetivo da desejabilidade individual de X_{Au} ($T=0$) é atingido quando os valores de X_{Au} estiverem próximos de 0, ou seja, próximos de 0% de extração do Au metálico presente no sólido. Além disso, foi atribuído um peso igual a três para esta desejabilidade ($t=3$), favorecendo os valores de X_{Au} que estão mais próximos de objetivo ($T=0$). Esta estratégia de pesos foi utilizada para $di(X_{Au})$ pelo motivo de que mesmo pequenas perdas de Au durante a lixiviação de Cu causam um problema na eficiência econômica ao processo devido ao valor monetário deste metal.

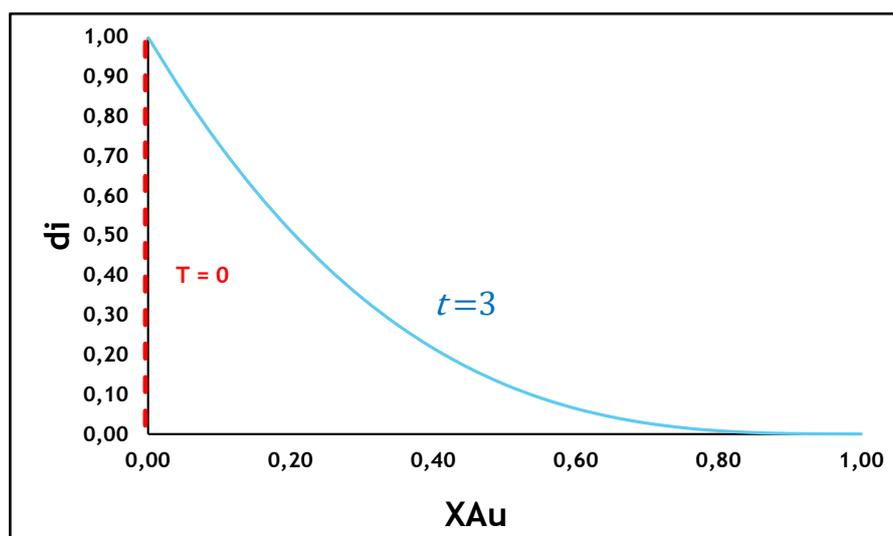


FIGURA 4.8 - Representação gráfica da função de desejabilidade individual da resposta X_{Au}

Para a resposta custo operacional do processo de lixiviação do Cu (COP_{Cu}) buscava-se minimizar os resultados, desta forma EQUAÇÃO 4.6 foi utilizada para representar a desejabilidade individual desta resposta.

$$di(COP_{Cu}) = (U - y)/(U - 26,00)$$

EQUAÇÃO 4.6

Onde:

$di(COP_{Cu})$ = desejabilidade individual da resposta COP_{Cu} ;

y = valor da resposta de um ensaio do planejamento de experimentos;

U = maior valor de todas as respostas do planejamento de experimento;

Antes da avaliação e otimização, o processo de lixiviação do Cu desenvolvido no projeto REMATRONIC apresentava um custo operacional de R\$ 37,26 por quilograma de Cu extraído. Um dos objetivos da otimização era a redução de pelo menos 30% dos custos operacionais originais, desta forma, foi atribuído como alvo do COP_{Cu} o valor de R\$ 26,00 por quilograma de Cu extraído.

Na FIGURA 4.9 é mostrado o gráfico que representa a EQUAÇÃO 4.6, onde se observa que o objetivo da desejabilidade individual de COP_{Cu} ($T = R\$ 26,00$) é atingido quando os valores de COP_{Cu} forem menores ou igual R\$ 26,00 por quilograma de Cu extraído.

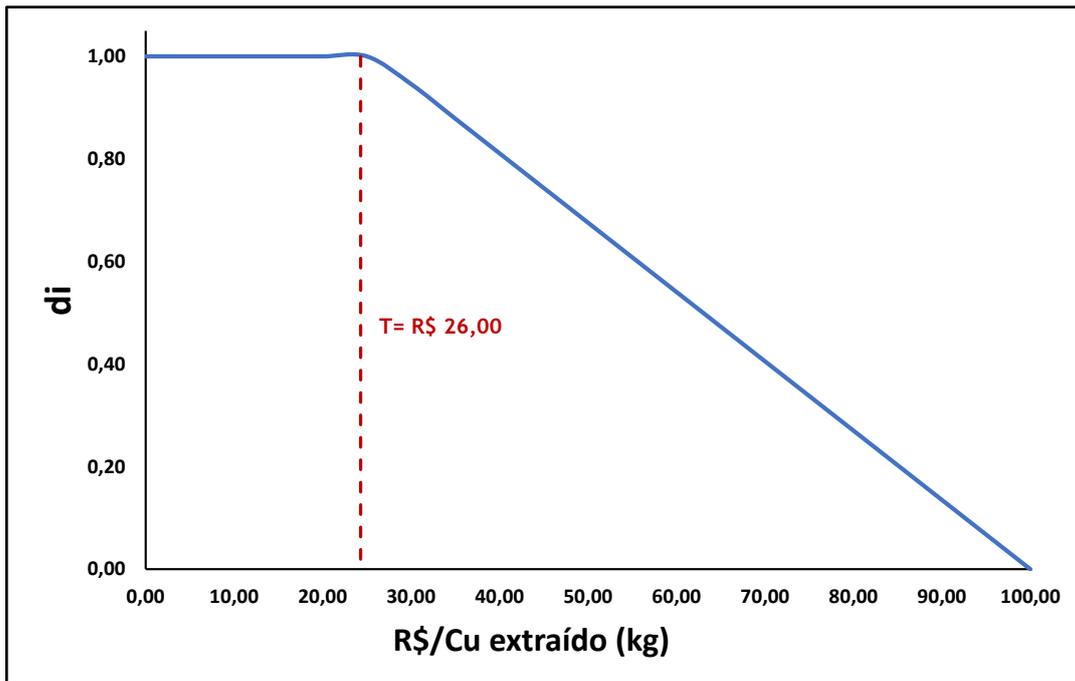


FIGURA 4.9 - Representação gráfica da função de desejabilidade individual da resposta COP_{Cu} .

Após calcular as desejabilidades individuais de cada resposta do planejamento de experimento, foi calculado a desejabilidade global (D) conforme a EQUAÇÃO 4.7

$$D = \sqrt[3]{di(X_{Cu}) * di(X_{Au}) * di(COP_{Cu})}$$

EQUAÇÃO 4.7

Os valores de D foram utilizados para calcular os contrastes do planejamento fatorial fracionário e, desta forma, determinar quais as variáveis que exercem efeito sobre o sistema em estudo.

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Avaliação e otimização do processo hidrometalúrgico para a extração de Cu em PCBs descartadas

As concentrações de Cu e Au nas entradas e saídas do processo foram medidas utilizando a técnica ICP OES, sendo que os teores de Cu e Au determinados na amostra de entrada foi de 26% (m/m) e 0,012% (m/m) respectivamente. Na TABELA 4.4 são mostrados os resultados dos fatores de conversão dos metais Cu e do Au (X_{Cu} e X_{Au}) para os 16 experimentos do planejamento fatorial fracionário, calculados de acordo com a EQUAÇÃO 4.3.

TABELA 4.4 – Resultados dos fatores de conversão dos metais Cu e Au

Experimentos	(X_{Cu})	(X_{Au})
1	0,86	0,27
2	0,76	0,27
3	0,21	0,30
4	0,48	0,32
5	0,80	0,02
6	0,30	0,17
7	0,33	0,00
8	0,40	0,11
9	0,98	0,36
10	0,43	0,00
11	0,80	0,06
12	0,95	0,15
13	0,73	0,00
14	0,84	0,00
15	0,89	0,00
16	0,69	0,00

Observa-se pelos resultados da TABELA 4.4 que os fatores de conversão do Cu (X_{Cu}) variam de 0,21 a 0,98, mostrando que o sistema em estudo pode ser otimizado, pois apresenta resultados diferentes em regiões experimentais distintas. Além disso, alguns experimentos apresentaram altos índices da extração de Cu (acima de 95%), indicando que o sistema químico em estudo possui uma alta eficiência e seletividade para este metal. Com relação a extração do Au, observa-se que há regiões experimentais onde o fator de conversão foi zero, ou seja, não houve a lixiviação do metal precioso, reforçando a conclusão de que o sistema químico apresenta seletividade para a extração do Cu.

Na TABELA 4.5 são mostrados os resultados dos custos operacionais do processo para a extração do Cu (COP_{Cu}) para os 16 experimentos. Para calcular o COP_{Cu} , anteriormente foi calculado o custo operacional individual de cada experimento com base na quantidade de reagentes utilizados e no consumo de energia. Desta forma, o COP_{Cu} é a razão entre o custo operacional em reais (R\$) e a massa de Cu extraída do sólido em quilograma (kg).

TABELA 4.5 – Resultados do custo operacional, massa de Cu extraído e custo operacional por quilograma de Cu extraído (COP_{Cu})

Experimentos	Custo operacional (R\$)	Massa de Cu extraído (kg)	COP_{Cu}
1	0,68	0,044	15,41
2	1,40	0,020	71,32
3	0,43	0,005	78,94
4	0,71	0,025	28,55
5	0,63	0,021	30,59
6	0,68	0,015	44,00
7	0,51	0,017	29,83
8	0,95	0,010	91,92
9	0,63	0,025	25,13
10	0,84	0,022	38,01
11	0,84	0,041	20,29
12	1,12	0,025	45,61
13	0,68	0,038	17,97
14	1,04	0,022	48,07
15	0,68	0,023	29,76
16	1,14	0,036	32,13

O cálculo do COP_{Cu} tem como objetivo demonstrar a eficiência econômica do processo de lixiviação, visto que o mesmo não leva em consideração somente o custo operacional, mas sim a razão entre o custo operacional e a massa de Cu extraído. Desta forma, quando comparamos os valores da TABELA 4.5, observamos que o experimento 7 possui um custo operacional menor que o experimento 15, R\$ 0,51 e R\$ 0,68, respectivamente, no entanto, quando a massa de Cu extraído é levada em consideração, os valores de COP_{Cu} dos experimentos são muito próximas, R\$ 29,83 e R\$ 29,76. Seguindo a mesma estratégia, quando comparamos os custos operacionais dos experimentos 1 e 15 observamos que os valores são iguais, ou seja R\$ 0,68, mas quando comparamos os valores de COP_{Cu} observamos que o experimento 15 apresenta um valor em torno de 90% maior em relação ao valor do experimento 1, mostrando que o experimento 1 tem mais eficiência econômica quando comparado com o experimento 15.

No entanto, conforme citado anteriormente, o objetivo deste trabalho era determinar a melhor condição experimental que satisfaça as três respostas avaliadas (X_{Cu} , X_{Au} e COP_{Cu}) no planejamento fatorial, sendo assim na TABELA 4.6 são mostrados os resultados das desejabilidades individuais (d_i) das respostas para cada experimento e, posteriormente, na TABELA 4.7 são mostrados a matriz do planejamento fatorial fracionário 2^{5-1} e o valores da desejabilidade global (D) para cada experimento.

TABELA 4.6 – Desejabilidades individuais para cada resposta do planejamento fatorial

Desejabilidades individuais			
Experimentos	$d_i(X_{Cu})$	$d_i(X_{Au})$	$d_i(COP_{Cu})$
1	0,82	0,02	1,00
2	0,70	0,01	0,31
3	0,00	0,00	0,20
4	0,35	0,00	0,96
5	0,74	0,83	0,93
6	0,11	0,14	0,73
7	0,15	1,00	0,94
8	0,24	0,33	0,00
9	0,97	0,00	1,00
10	0,28	1,00	0,82
11	0,74	0,60	1,00
12	0,94	0,20	0,70
13	0,66	1,00	1,00
14	0,80	1,00	0,67
15	0,86	1,00	0,94
16	0,61	1,00	0,91

TABELA 4.7 - Matriz do planejamento fatorial fracionário e a resposta como desejabilidade global (D).

Exp.	Variáveis					Resposta
	[NH ₄ OH] (mol.L ⁻¹)	[(NH ₄) ₂ SO ₄] (mol.L ⁻¹)	Vazão de O ₂ (L.h ⁻¹)	Tempo (h)	Sólido/Líquido (kg.L ⁻¹)	D
1	6,5	1	120	1	0,2	0,24
2	13	1	120	1	0,1	0,15
3	6,5	2	120	1	0,1	0,00
4	13	2	120	1	0,2	0,08
5	6,5	1	240	1	0,1	0,83
6	13	1	240	1	0,2	0,23
7	6,5	2	240	1	0,2	0,53
8	13	2	240	1	0,1	0,00
9	6,5	1	120	3	0,1	0,00
10	13	1	120	3	0,2	0,61
11	6,5	2	120	3	0,2	0,76
12	13	2	120	3	0,1	0,51
13	6,5	1	240	3	0,2	0,87
14	13	1	240	3	0,1	0,81
15	6,5	2	240	3	0,1	0,93
16	13	2	240	3	0,2	0,82

Para calcular os contrastes do planejamento fatorial foram utilizadas as estratégias citadas por Pereira e Pereira-Filho⁵⁸. Na TABELA 4.8 são mostrados os valores dos contrastes calculados a partir da resposta desejabilidade global (D).

TABELA 4.8 – Valores dos contrastes calculados a partir da resposta desejabilidade global (D).

Identificação	Valores dos contrastes
1	-0,12
2	-0,01
3	0,33
4	0,41
5	0,11
12	-0,08
13	-0,21
14	0,17
15	-0,05
23	-0,10
24	0,20
25	0,07
34	0,05
35	-0,15
45	0,09

Após os cálculos dos contrastes foi possível plotar o gráfico de porcentagem dos contrastes (FIGURA 4.10) com o objetivo de avaliar qual a contribuição que um determinado contraste tem sobre a resposta (D) do planejamento fatorial. A porcentagem dos contrastes mostra o quanto influência cada contraste no total dos contrastes e foi calculada por meio da EQUAÇÃO 4.8.

$$\text{Porcentagem de um contraste} = \frac{\text{Contraste}_i}{\sum(\text{Contraste}^2)} * 100$$

EQUAÇÃO 4.8

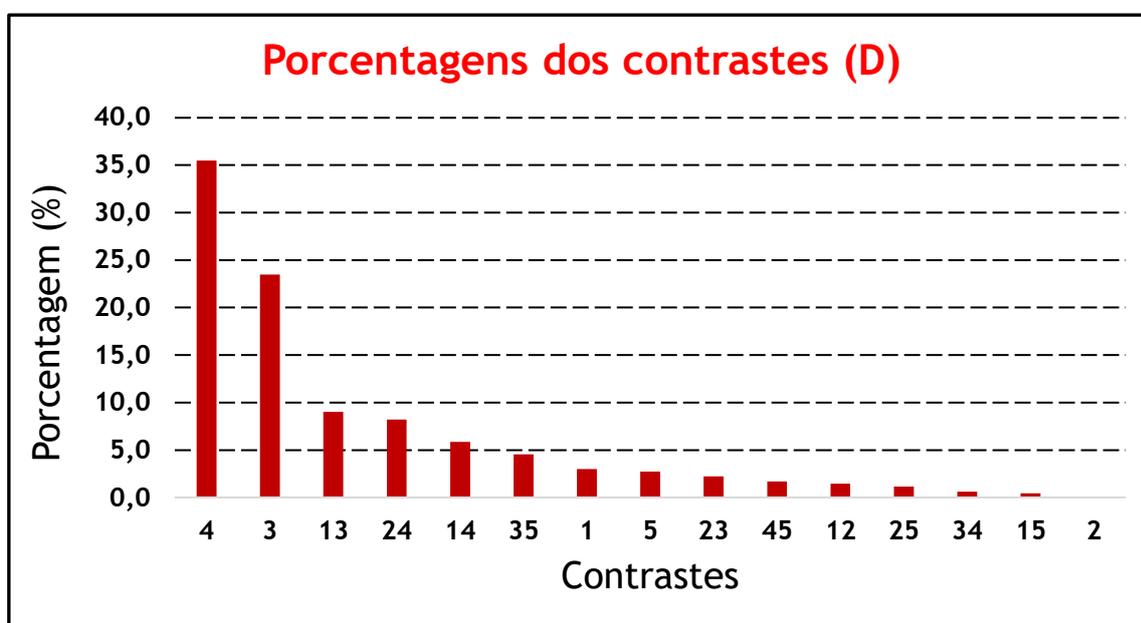


FIGURA 4.10 – Gráfico de porcentagem dos contrastes para a resposta desejabilidade global (D)

No gráfico de porcentagem dos contrastes (FIGURA 4.10) observa-se que a variável tempo de lixiviação (contraste 4) é, proporcionalmente, a que exerce maior efeito sobre a resposta, aproximadamente 35%, seguido do contraste 3 (fluxo de O₂) com porcentagem aproximada de 23%. As variáveis [NH₄OH] (contraste 1), [(NH₄)₂SO₄] (contraste 2), relação sólido/líquido (contraste 5) e todas as interações de segunda ordem, apresentaram baixas porcentagem de contraste, ou seja, não exercem efeito significativo sobre a resposta D.

Além do gráfico de porcentagem dos contrastes, também foi plotado um gráfico de probabilidade (FIGURA 4.11), no qual é possível avaliar quais variáveis e em qual nível (-1 ou 1) devem ser mantidas de modo que sejam significativas para a resposta do planejamento fatorial.

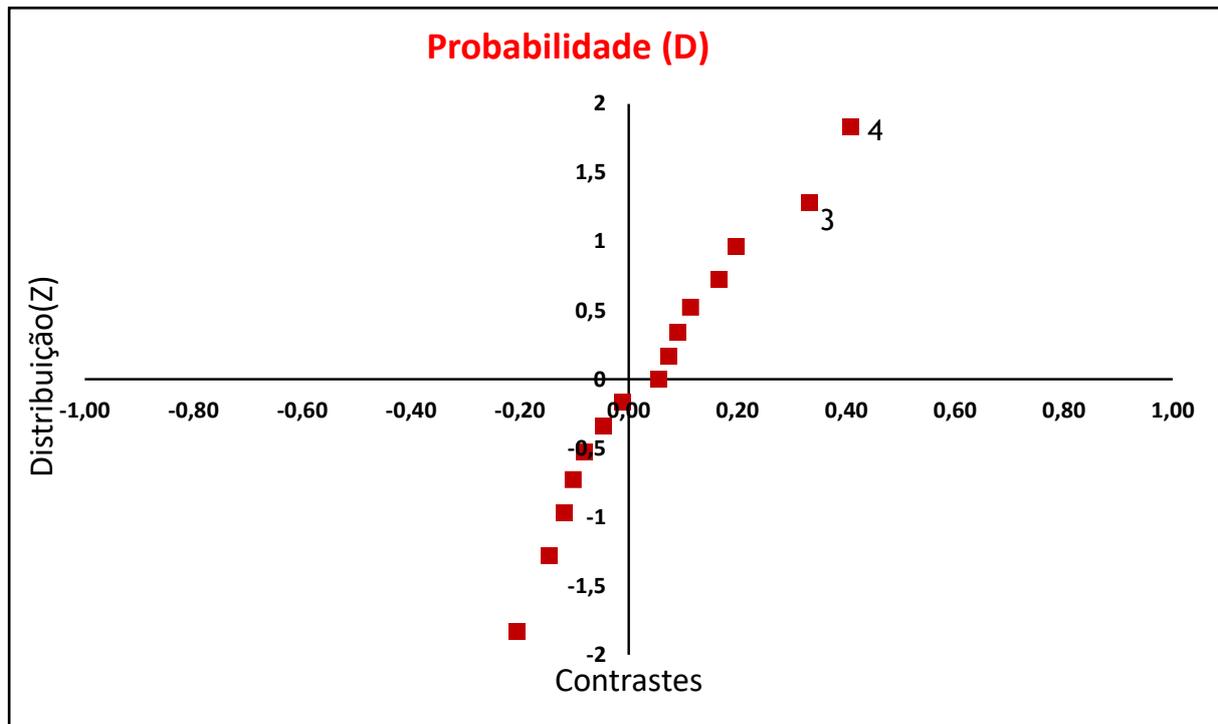


FIGURA 4.11 - Gráfico de probabilidade dos contrastes para a resposta deseabilidade global (D)

De forma a complementar, observa-se no gráfico de probabilidade dos contrastes (FIGURA 4.11) que as variáveis tempo de lixiviação (contraste 4) e fluxo de O_2 (contraste 3) são realmente as mais significativas, pois estão posicionadas a certa distância do zero no eixo das abscissas. Além disso, os contrastes 3 e 4 estão do lado positivo do eixo das abscissas, mostrando que ambas as variáveis devem estar no nível positivo (+1) do planejamento para que haja um aumento na resposta D. Sendo assim, para que a deseabilidade global do sistema aumente é necessário um tempo de lixiviação de 3 horas (nível +1) e uma vazão de O_2 em 240 L.h^{-1} (nível +1).

Avaliando a matriz do planejamento (TABELA 4.7), podemos observar que a região experimental ótima para a resposta desejabilidade global está compreendida entre os experimentos 13 a 16. Desta forma, foi avaliado cada uma das desejabilidades individuais (diX_{Cu} , diX_{Au} e $diCOP_{Cu}$), relacionadas entre os experimentos 13 a 16, para a definição da melhor configuração para o sistema de lixiviação do Cu em PCBs.

Sendo assim, observando os valores da TABELA 4.6 somente na região entre os experimentos 13 a 16, conclui-se que:

- i) A resposta diX_{Au} é satisfeita em qualquer experimento desta região, pois em todos os quatro experimentos a desejabilidade é igual a 1, indicando que em todas as condições a extração do Au tende a zero.
- ii) Para a resposta diX_{Cu} a melhor condição está no experimento 15 ($di = 0,86$). Sendo que o experimento 15 apresentou extração de Cu de 89%.
- iii) Para a resposta $diCOP_{Cu}$ a melhor condição está no experimento 13 ($di = 1,00$).

Com a avaliação das desejabilidades individuais, foi possível restringir a região de ótimo em duas condições experimentais, ou seja, as condições dos experimentos 13 e 15. Desta forma, com relação à diX_{Cu} , os resultados dos experimentos 13 e 15 são 0,66 e 0,86, respectivamente e, para a resposta $diCOP_{Cu}$ os resultados são 1,00 e 0,94, respectivamente. Conclui-se, portanto, que a melhor condição experimental é a relacionada com o experimento 15, pois, mesmo havendo uma perda na desejabilidade individual do COP_{Cu} , esta seria mais vantajosa que a perda em relação a desejabilidade individual da extração de Cu (diX_{Cu}).

Sendo assim, a melhor condição experimental para extração de Cu em PCBs, utilizando o sistema químico em estudo neste trabalho é: i) $[NH_4OH] = 6,5 \text{ mol.L}^{-1}$; ii) $[NH_4)_2SO_4] = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$; iii) vazão de $O_2 = 240 \text{ L.h}^{-1}$; iv) tempo de lixiviação = 3 horas; v) relação sólido/líquido = $0,1 \text{ kg.L}^{-1}$.

4.4 Conclusões preliminares

A utilização de ferramentas quimiométricas, como o planejamento fatorial fracionário, em conjunto com os conceitos de balanços de massas apresentaram capacidade para avaliar e otimizar os parâmetros operacionais da etapa de lixiviação do Cu. Conclui-se, portanto, que o sistema químico proposto por XIAO et al³⁷ pode apresentar uma alta eficiência para a extração de Cu metálico presente em PCBs descartadas, algo em torno de 89% (m/m), se a seguinte configuração de processo for obedecida:

- i) $[\text{NH}_4\text{OH}] = 6,5 \text{ mol.L}^{-1}$
- ii) $[\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$
- iii) vazão de $\text{O}_2 = 240 \text{ L.h}^{-1}$
- iv) tempo de lixiviação = 3 horas
- v) relação sólido/líquido = $0,1 \text{ kg.L}^{-1}$.

Além de uma extração relativamente alta de Cu, esta configuração apresentou baixa extração de Au, o que demonstra que o sistema possui seletividade para o Cu, e um custo operacional por quilograma de Cu extraído (COP_{Cu}) em torno de R\$ 29,80. Apesar do COP_{Cu} estar acima da meta determinada pelo projeto REMATRONIC (R\$ 26,00), a redução do custo operacional foi da ordem de 20% em relação ao custo original.

Capítulo 5

Avaliação da LIBS na proposição de um método analítico alternativo para controlar um processo industrial de lixiviação de Cu em PCBs descartadas

5 Avaliação da LIBS na proposição de um método analítico alternativo para controlar um processo industrial de lixiviação de Cu em PCBs descartadas

5.1 Introdução

A instrumentação da técnica LIBS é composta por uma fonte de laser que, com o auxílio de lentes focalizadoras, emite pulsos com alta irradiância ($> \text{GW cm}^{-1}$) diretamente sobre a superfície da amostra. Após a incidência do pulso de laser, que pode apresentar uma duração de nano, pico ou femto segundos, a amostra passa pelos processos de aquecimento, derretimento e vaporização em um curto intervalo de tempo. A alta fluência do pulso de laser em uma área bastante reduzida ($\sim 100 \mu\text{m}$) produz um plasma em altas temperaturas (da ordem de 10.000-20.000 K após alguns microssegundos da incidência do pulso). O material vaporizado (átomos, íons e moléculas) é excitado para um nível de maior energia e ao retornar ao de menor energia (emissão espontânea), emite radiação em comprimento de onda específica para cada elemento^{46,47,64}.

A FIGURA 5.1 apresenta um esquema típico de um sistema LIBS, no qual os principais componentes são: fonte de energia, laser, lentes e espelhos para focalizar o pulso de laser na superfície da amostra, suporte da amostra que pode ser montada em uma câmara de ablação, fibra óptica responsável pela coleta da radiação oriunda do plasma, sistema de detecção (espectrômetro/detector) e computador para controle preciso dos eventos temporais, como: disparo do pulso do laser e registro do espectro.

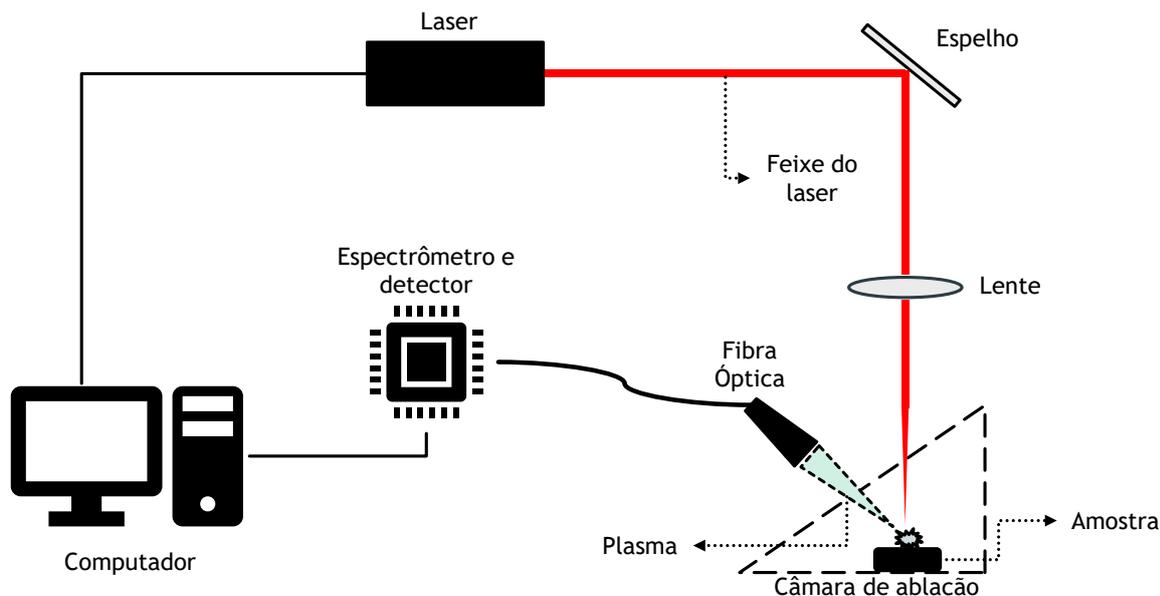


FIGURA 5.1 - Esquema típico de um sistema LIBS.

Conforme citado por GARCIA et al⁶⁵, nos últimos anos, a LIBS tornou-se uma das técnicas espectroanalíticas mais proeminentes devido às suas características analíticas. A LIBS é uma técnica versátil e rápida, que pode fornecer informações para praticamente qualquer tipo de amostra, com o mínimo de preparo. A instrumentação é simples, robusta, compacta, possibilita análises remotas, além disso, pode ser implementada em sistemas *on-line* em diversos segmentos da indústria e permite acoplamento com outras técnicas analíticas.

A informação mais importante em qualquer medição LIBS é o espectro do plasma que contém os dados sobre os elementos e/ou moléculas presentes na composição da amostra ou formados durante o processo de ablação. Essas informações consistem em linhas de emissão localizadas em posições específicas no espectro eletromagnético, a intensidade do sinal, suas intensidades relativas e, em alguns casos, outros dados como a largura de linha ou comportamento temporal⁶⁴.

Desta forma, os espectros LIBS podem ser utilizados para se obter imagens hiperespectrais, objetivando obter um mapa químico multivariado da superfície de uma determinada amostra, sendo um método de abordagem interessante para a análise qualitativa de WEEEs⁶⁴. Por exemplo, as imagens hiperespectrais podem ser usadas para avaliar a localização de grupos de substâncias perigosas, preciosas e elementos estratégicos em PCBs⁵².

As imagens hiperespectrais podem ser obtidas usando ferramentas quimiométricas, como mapas de *scores* provenientes da PCA ou mapeando os valores de intensidade de emissão medidos a partir dos pontos analisados^{65,66}. A possibilidade de usar espectros LIBS para obter imagem hiperespectral foi explorada por CARVALHO et al⁵². KIM et al⁶⁷ utilizaram a LIBS para mapear a distribuição de Cu em PCBs, os autores citam que foi possível obter uma imagem nítida da composição do metal na placa e concluíram que a técnica LIBS apresentou alta sensibilidade, seletividade e versatilidade, quando comparada com outras técnicas analíticas, na execução do trabalho.. Em outro estudo, CABALÍN et al⁶⁸ usaram mapas químicos tridimensionais para identificar as localizações de Cu e Ni em PCBs, os autores concluíram que os resultados obtidos demonstram a capacidade da técnica LIBS em gerar mapas químicos multi-elementares em formatos bidimensionais e tridimensionais a partir de amostras sólidas heterogêneas e concluem também que a simplicidade de operação e rápida aquisição de dados são as principais características da abordagem de geração de mapas químicos utilizando a LIBS.

Conforme mencionado nos capítulos anteriores desta tese, o aumento na geração de WEEEs tem atraído pesquisas com o objetivo de desenvolver métodos de reciclagem dos materiais que compõem esses resíduos. Assim, para aumentar a eficiência dos métodos de reciclagem, é necessário o desenvolvimento de protocolos de caracterização dos WEEEs e para controlar os processos de reciclagem com alta frequência analítica e precisão. Desta forma, para atingir esses objetivos, alguns grupos de pesquisa estão conduzindo estudos para a reciclagem de WEEEs e o desenvolvimento de métodos analíticos rápidos, eficientes e precisos.

Nesse cenário, a técnica LIBS tem se mostrado uma ferramenta atrativa, pois seus benefícios, como a possibilidade de preparo mínimo de amostras, permitiram a realização de análises em tempo real, *in situ*, com alta frequência analítica, baixa destruição da amostra e a possibilidade de realizar microanálise⁶⁹⁻⁷²

5.2 Materiais e métodos

A técnica LIBS foi testada como alternativa para medir a quantidade de Cu extraído no processo de lixiviação, sendo que o método testado compreende três etapas: preparo da amostra, aquisição dos espectros LIBS e tratamento dos dados espectrais.

5.2.1 Preparo das amostras sólidas, provenientes do processo hidrometalúrgico de lixiviação, para a determinação de Cu via LIBS

Na preparação das amostras foram realizados os seguintes procedimentos:

i) a massa total do sólido de entrada (\approx 500 gramas) e do sólido remanescente do processo (\approx 200 gramas) foram homogeneizados e quarteados através de pilhas piramidais (FIGURA 4.5) e longitudinais (FIGURA 4.6), para obter-se subamostras de aproximadamente 50 gramas.

ii) Das subamostras obtidas através do processo de quarteamento, foram pesadas massas de aproximadamente 1,0 grama diretamente em moldes para metalografia. Na FIGURA 5.2 são mostrados dois exemplos de moldes de metalografia que foram utilizados para imobilizar as amostras sólidas utilizadas neste trabalho.

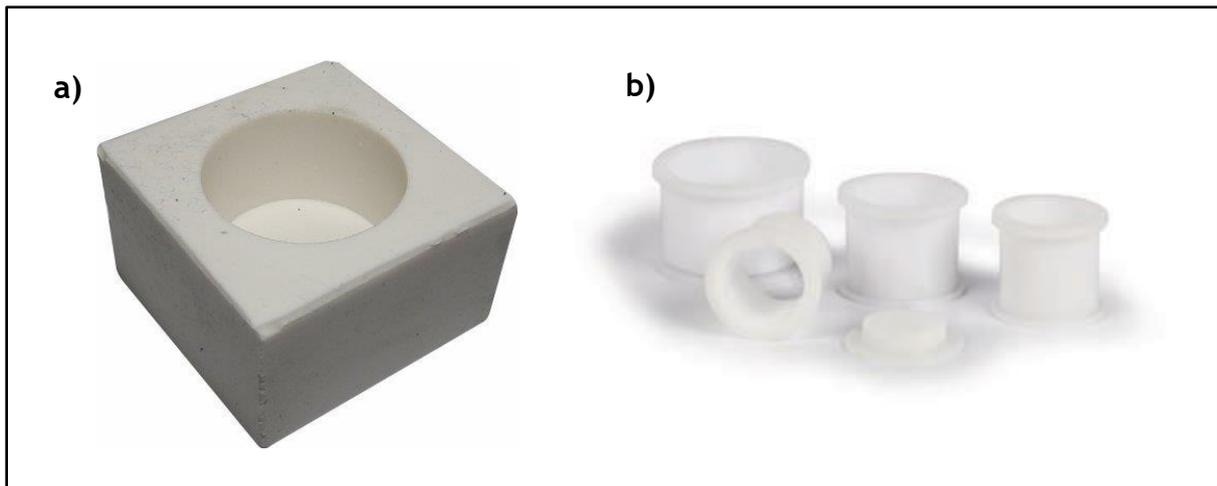


FIGURA 5.2 – Exemplos dos moldes para metalografia que foram utilizados para imobilização das amostras sólidas: a) molde fabricado em silicone, b) molde bipartido fabricado em polipropileno.

iii) Após a adição das amostras sólidas, uma resina epóxi foi vertida no molde contendo o material e aguardou-se aproximadamente 12 horas para que a polimerização da resina estivesse completa.

iv) A amostra imobilizada passou por lixamento e polimento em uma politriz para que houvesse um melhor acabamento da superfície da amostra. Esta etapa teve por objetivo expor mais a amostra e dar um acabamento na superfície do material. Desta forma, a superfície da amostra foi sucessivamente lixada e polida por lixas com granulometria de 100, 220, 320, 400, 600 e 1200, mudando-se de direção (90°) em cada lixa subsequente até desaparecerem os traços da lixa anterior. A FIGURA 5.3 mostra um esquema da técnica de lixamento com mudança de direção de acordo com a lixa que está sendo utilizada.

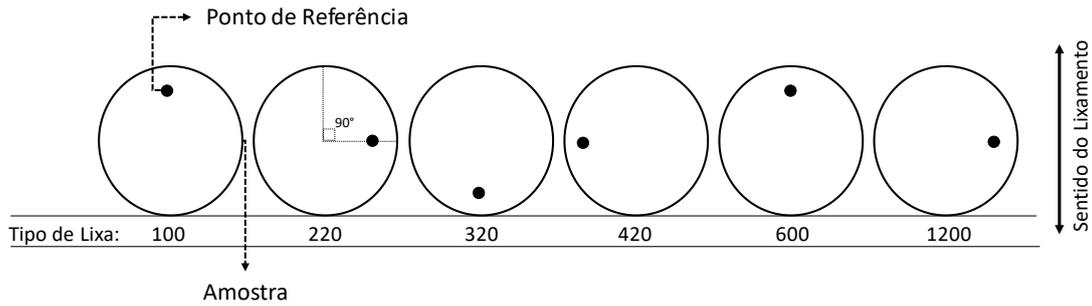


FIGURA 5.3 - Representação esquemática do método de lixamento com mudança de direção da amostra em cada tipo de lixa.

Na FIGURA 5.4 é mostrado, como exemplo, uma amostra utilizada neste trabalho e que foi imobilizada conforme o processo de preparo descrito anteriormente.



FIGURA 5.4 - Amostra imobilizada em resina epóxi após a etapa de lixamento e polimento da superfície.

5.2.2 Aquisição dos espectros via LIBS

Os espectros foram adquiridos utilizando um sistema LIBS comercial (Applied Spectra, modelo J200) gerenciado por um programa computacional (Axiom 2.5). Este instrumento é equipado com uma câmara de ablação com um filtro HEPA para reter as partículas eliminadas durante o processo de ablação e um laser de Nd:YAG de 1.064 nm. A câmara de ablação pode ser movimentada nos eixos XYZ por um sistema automatizado e os pontos de ablação podem ser definidos pelo usuário por um sistema de imagem que utiliza uma câmera de 1280x1024 CMOS. Os parâmetros do sistema LIBS utilizados para aquisição dos espectros neste trabalho estão listados na TABELA 5.1.

TABELA 5.1 - Parâmetros da LIBS que foram utilizados para a aquisição dos espectros.

Parâmetro	Valores
Energia do pulso <i>laser</i>	100 mJ
Diâmetro do feixe na amostra (<i>spot</i>)	100 μm
Tempo de atraso	1 μs
Velocidade da câmara de ablação	10 mm/s
Frequência de ablação	5 Hz
Fluência do pulso <i>laser</i>	1.273 J/cm ²
Irradiância do pulso <i>laser</i>	159,16 GW/cm ²
Potência do pulso <i>laser</i>	12,5 MW

Após os ajustes dos parâmetros do equipamento, a amostra foi colocada na câmara de ablação e teve o foco do laser ajustado com o auxílio do sistema de imagem. O padrão de aquisição dos espectros foi de 16x16 pontos, conforme o esquema mostrado na FIGURA 5.5, com um pulso de laser em cada ponto.

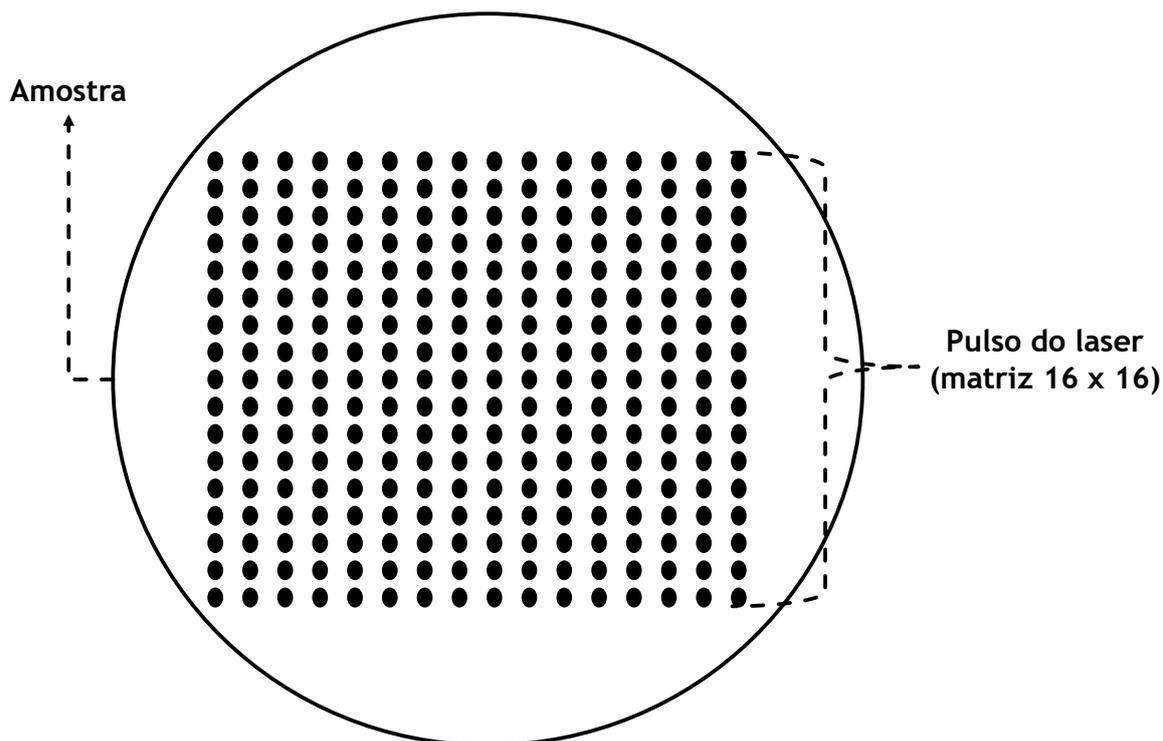


FIGURA 5.5 – Esquema mostrando o padrão de aquisição dos espectros de LIBS na amostra imobilizada.

5.2.3 Tratamento dos dados espectrais gerados na LIBS para a avaliação do processo de lixiviação de Cu em PCBs.

Após a aquisição dos dados espectrais, foi gerado, através de um programa computacional (Matlab[®]), uma matriz de dados com dimensão 256x12.288, onde 256 é o número de pulsos (sinais espectrais) realizados na amostra e 12.288 é a quantidade de linhas de emissão registradas em um intervalo espectral de 186 a 1.042 nm.

Para selecionar os sinais espectrais da linha de emissão do Cu (elemento químico de interesse) utilizou-se uma rotina de cálculos desenvolvida para este objetivo. A rotina utilizada neste trabalho foi desenvolvida pelo Grupo de Análises Instrumentais Aplicadas (GAIA) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e foi denominada *libs_par2.m*.

A rotina *libs_par2.m* gera duas matrizes de saída, sendo que uma delas foi denominada *parametrs* e consiste em uma matriz com 256 linhas e 3 colunas, onde as linhas são os sinais espectrais e as colunas são: 1^a) a relação sinal/sinal de fundo

(*background*); 2ª) a soma (área) de todas as linhas de emissão; 3ª) o valor mais alto (altura do pico) na janela espectral. A FIGURA 5.6 ilustra as etapas da rotina computacional *libs_par2.m*, descrita acima, a qual foi utilizada para selecionar os sinais espectrais da linha de emissão do Cu.

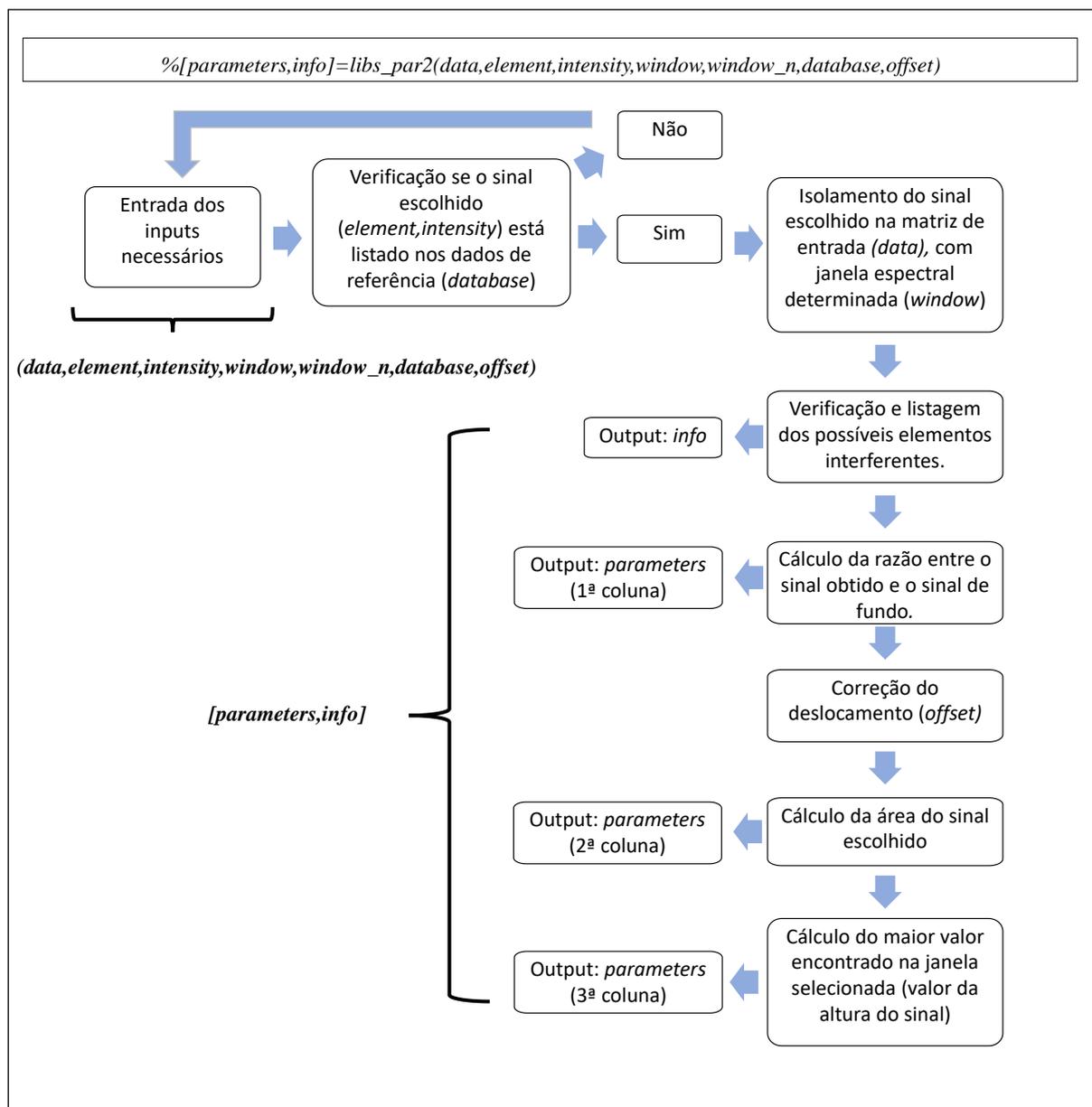


FIGURA 5.6 - Esquema ilustrando as etapas da rotina computacional *libs_par2.m*, desenvolvida pelo Grupo de Análises Instrumentais Aplicadas (GAIA) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

A linha de emissão de Cu selecionada foi a de comprimento de onda igual a 324,754 nm. Desta forma, os 256 valores da 3ª coluna da matriz *parametrs* (FIGURA 5.6) foram divididos pelo valor de 16.256 que corresponde a intensidade relativa da linha de emissão do Cu selecionada (324,754 nm). Ao normalizar o sinal obtido na LIBS pela intensidade relativa do elemento, é possível obter uma visão geral da distribuição das concentrações na superfície da amostra.

Os valores gerados pela divisão foram reagrupados em uma matriz 16x16 e, após o reagrupamento, foi gerado um gráfico de contorno no software OringiPro 8®.

5.3 Resultados e discussões

5.3.1 Avaliação da LIBS como técnica analítica para o controle do processo de lixiviação do Cu

O objetivo desta etapa da pesquisa foi avaliar se a técnica LIBS teria capacidade de identificar a extração de Cu no sólido remanescente do processo, substituindo, portanto, a técnica de ICP OES comumente utilizada para este tipo de identificação. Para realizar esta avaliação foram utilizados os mesmos experimentos descritos na TABELA 4.7 de forma que, a mesma amostra do sólido remanescente de cada experimento, que foi avaliada via ICP OES, fosse analisada pela técnica LIBS.

Após as determinações por LIBS e o tratamento adequado dos dados obtidos, foram gerados os gráficos de contorno com os valores da intensidade do sinal normalizado do Cu em 324,754 nm, para cada ponto de amostragem (pulso do laser), sendo possível, desta forma, mapear a superfície da amostra analisada com base na presença de Cu. A FIGURA 5.7 – resume os processos de aquisição dos espectros por LIBS e tratamento dos dados para a avaliação da presença de Cu nas amostras sólidas remanescentes dos experimentos.

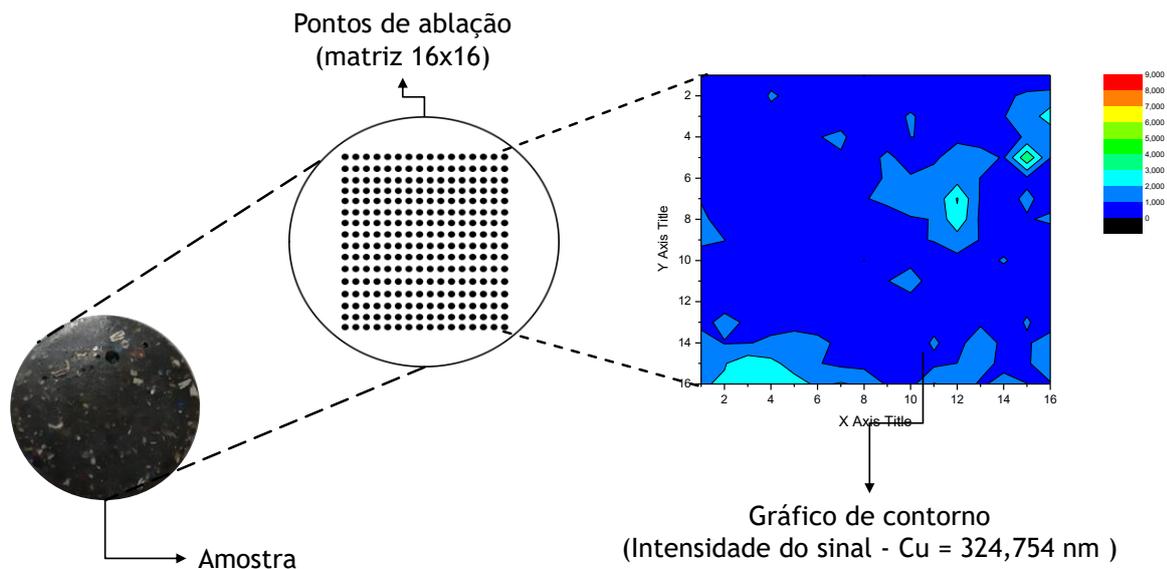


FIGURA 5.7 - Esquema que sumariza os processos para a avaliação da presença de Cu nas amostras dos sólidos remanescentes dos experimentos.

Na FIGURA 5.8 é mostrado o gráfico de contorno para mapear a intensidade de Cu na superfície da amostra antes de ser submetida aos ensaios de lixiviação (amostra de referência) listados na TABELA 4.7.

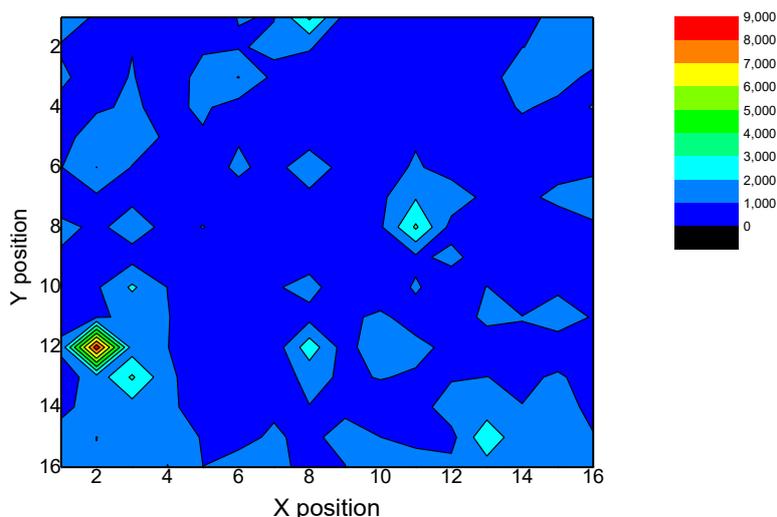


FIGURA 5.8 - Gráfico de contorno para mapear a intensidade de Cu na superfície da amostra antes dos testes de lixiviação (amostra de referência).

O gráfico da FIGURA 5.8 é uma referência e o objetivo principal do trabalho era obter uma imagem sem sinais de Cu, ou seja, verificar se todo o Cu metálico havia sido convertido na solução da lixiviação. Observa-se que as cores em tons de vermelho e azul representam as regiões da amostra com maior e menor intensidade de Cu, respectivamente. Este resultado demonstra que a técnica LIBS, com os parâmetros citados neste estudo, foi capaz de identificar Cu na superfície das amostras. Observa-se também que os eixos X e Y do gráfico variam de 1 a 16, ou seja, formam uma matriz 16x16 de acordo com o padrão de aquisição dos espectros LIBS na amostra.

Para cada experimento do planejamento da TABELA 4.7 foi gerado um gráfico de contorno semelhante ao da FIGURA 5.8. Nas FIGURAS 5.9, 5.10 e 5.11 são mostrados os gráficos de contorno dos experimentos 3, 9 e 15, respectivamente, sendo que, para comparação dos dados obtidos os gráficos estão na mesma escala.

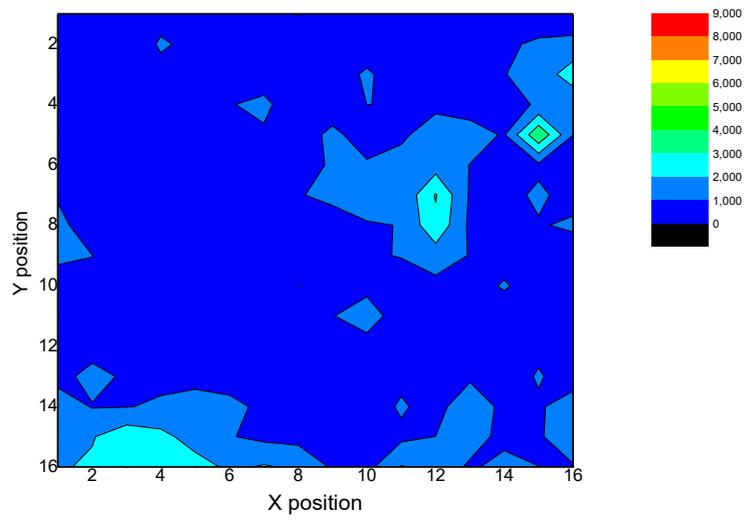


FIGURA 5.9 - Gráficos de contorno para mapear a intensidade de Cu na superfície da amostra: experimento 3 ($X_{Cu} = 0,21$).

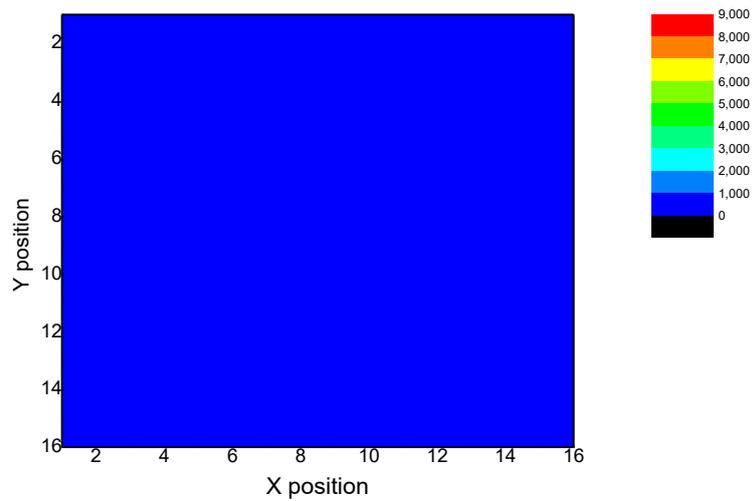


FIGURA 5.10 - Gráficos de contorno para mapear a intensidade de Cu na superfície da amostra: experimento 9 ($X_{Cu} = 0,98$).

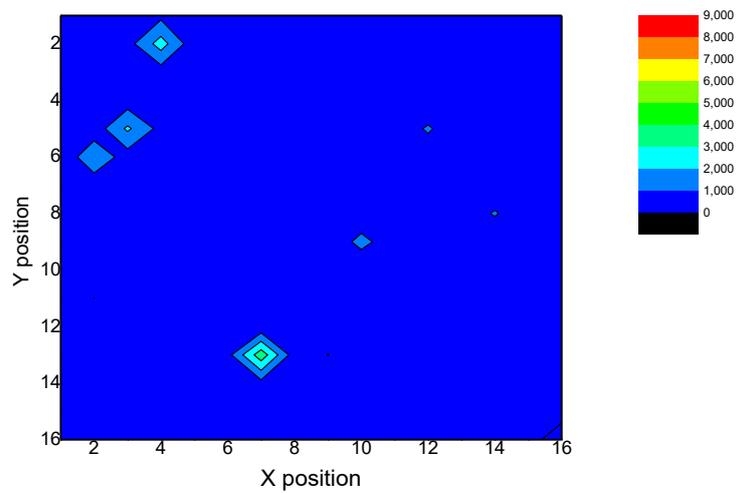


FIGURA 5.11 - Gráficos de contorno para mapear a intensidade de Cu na superfície da amostra: experimento 15 ($X_{Cu} = 0,89$).

Observa-se nas FIGURAS 5.9 e 5.10 que há uma diferença significativa entre os dois ensaios com relação à intensidade do sinal de Cu na superfície das amostras. Sendo que, na superfície da amostra do ensaio 3 (FIGURA 5.9) é possível identificar regiões com sinais de Cu com intensidades relativamente altas (cores em tons amarelos), o que evidencia a presença do metal no sólido que passou pelo processo de lixiviação. Por outro lado, na amostra do ensaio 9 (FIGURA 5.10) não foi possível identificar regiões com Cu em sua superfície, pois as intensidades dos sinais tendem a zero, conclui-se, portanto, que há uma quantidade relativamente muito baixa do metal no sólido remanescente deste ensaio. Comparativamente, o mapa de intensidade representado na FIGURA 5.11 apresenta algumas regiões com sinais de intensidade de Cu, porém há menos regiões de intensidade quando comparado com o mapa da FIGURA 5.9, evidenciando que a quantidade do metal presente nesta amostra é relativamente menor.

Se compararmos os mapas de intensidade de Cu de cada uma das amostras dos experimentos da TABELA 4.7 com o seu respectivo valor de X_{Cu} é possível identificar um padrão. Quando os valores de X_{Cu} são baixos os mapas de intensidade apresentam regiões com maior intensidade do sinal de Cu na superfície da amostra. Por outro lado, quando os valores de X_{Cu} são altos a intensidade do sinal de Cu tende a zero, não sendo possível identificar regiões na superfície da amostra com este metal. Por exemplo, no experimento 3 o X_{Cu} foi de 0,21, mostrando que somente 21% do Cu presente no sólido foi lixiviado para a solução, conseqüentemente, no mapa referente a este ensaio (FIGURA 5.9) observa-se a presença de Cu no sólido remanescente. Além disso, quando foram comparadas as FIGURA 5.9 e 5.8 (amostra de referência) observou-se uma semelhança entre os gráficos de contorno no que diz respeito às intensidades dos sinais espectrais de Cu. Desta forma é possível concluir que o processo de lixiviação de Cu nas condições do experimento 3 não foi eficiente.

Da mesma forma, quando comparada a FIGURA 5.10 com a FIGURA 5.8 observou-se que os mapas de intensidades são diferentes, pois o mapa do experimento 9 não possui regiões com altas intensidades do sinal espectral de Cu, conclui-se, portanto, que o processo de lixiviação, nas condições do experimento 9, foi capaz de extrair uma quantidade expressiva de Cu do sólido. Esta afirmação é confirmada pelo valor de X_{Cu} do respectivo experimento, o qual foi da ordem de 0,98 ou 98% de extração.

Conforme descrito no capítulo 4 desta tese, o experimento 15 (TABELA 4.7) foi o que apresentou, de forma geral, as melhores condições para a lixiviação do Cu em PCBs, sendo que este experimento apresentou um X_{Cu} de 0,89 (89% de extração). Desta forma, quando o mapa de intensidade do experimento 15 (FIGURA 5.11) é comparado com o mapa da amostra de referência (FIGURA 5.8) observa-se que houve uma diminuição do sinal de intensidade do Cu no sólido remanescente do processo.

Para uma melhor avaliação da capacidade da LIBS em verificar a extração do Cu foram plotados gráficos da média dos 256 espectros obtidos na LIBS, compreendidos na região espectral entre 322,018 e 326,028 nm. Desta forma, na FIGURA 5.12 são mostrados os gráficos da média dos 256 espectros obtidos para a amostra de referência e para as amostras dos experimentos 3, 9 e 15 (TABELA 4.7), sendo que, para comparação dos dados obtidos os gráficos estão na mesma escala.

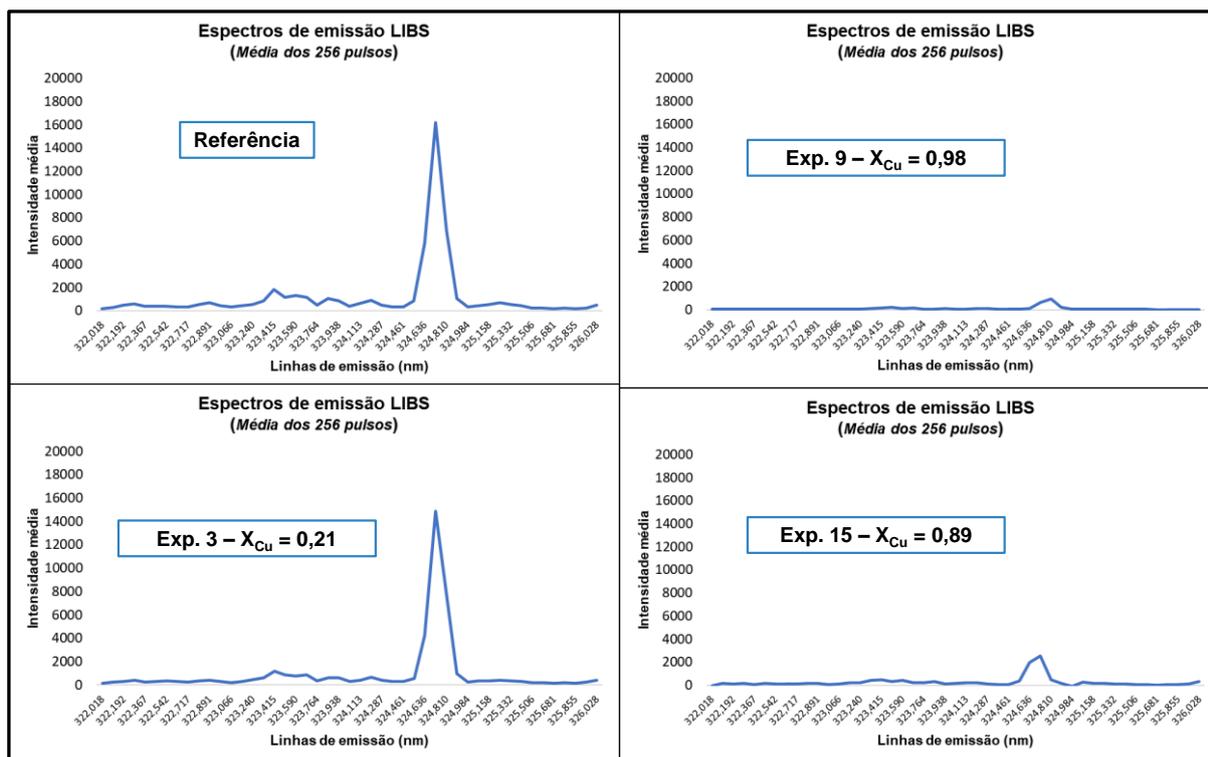


FIGURA 5.12 - Gráficos da média dos 256 espectros obtidos na LIBS, compreendidos na região espectral entre 322,018 e 326,028 nm, para a amostra de referência e para as amostras dos experimentos 3, 9 e 15

Observando os gráficos da FIGURA 5.12, é possível notar que o sinal da linha de emissão de Cu próximo a 324,724 nm apresenta uma variação significativa com relação à quantidade de metal extraído. Sendo que, quando comparados os gráficos da amostra de referência com o gráfico do experimento 3 não são observadas variações significativas na média da intensidade dos 256 espectros. No entanto, para os experimentos 9 e 15, nos quais a porcentagem de extração de Cu foi relativamente mais alta, há uma diminuição significativa do sinal médio da intensidade próximo a região de 324,724 nm.

5.3.2 Avaliação da capacidade da LIBS em verificar a extração de Au durante o processo de lixiviação do Cu

Uma das vantagens da LIBS é ser um técnica multielementar, ou seja, ter a capacidade de obter os dados sobre os elementos e/ou moléculas presentes na composição da amostra ou formados durante o processo de ablação. Desta forma, durante a aquisição dos espectros para a avaliação da lixiviação do Cu nos sólidos remanescentes são obtidos os sinais de todos os demais componentes das amostras, inclusive relacionados ao Au.

De forma análoga ao que foi realizado para a avaliação dos sinais de Cu, para verificar a extração de Au pela LIBS foram utilizados os mesmos experimentos descritos na TABELA 4.7. Assim, a mesma amostra do sólido remanescente de cada experimento, que foi avaliada via ICP OES, foi também analisada pela técnica LIBS.

A linha de emissão de Au selecionada foi a de comprimento de onda igual a 201,200 nm. Desta forma, os 256 valores da 3ª coluna da matriz *parameters* (FIGURA 5.6) foram divididos pelo valor de 11.000 que corresponde a intensidade relativa da linha de emissão do Au selecionada (201,200 nm). Os valores gerados pela divisão foram reagrupados em uma matriz 16x16 e, após o reagrupamento, foi gerado um gráfico de contorno no software OringiPro 8®.

Na FIGURA 5.13 são mostrados os gráficos de contorno para mapear a intensidade de Au nas superfícies da amostra de referência (antes do processo de lixiviação) e das amostras dos experimentos 9 e 15 (TABELA 4.7), sendo que, para comparação dos dados obtidos os gráficos estão na mesma escala.

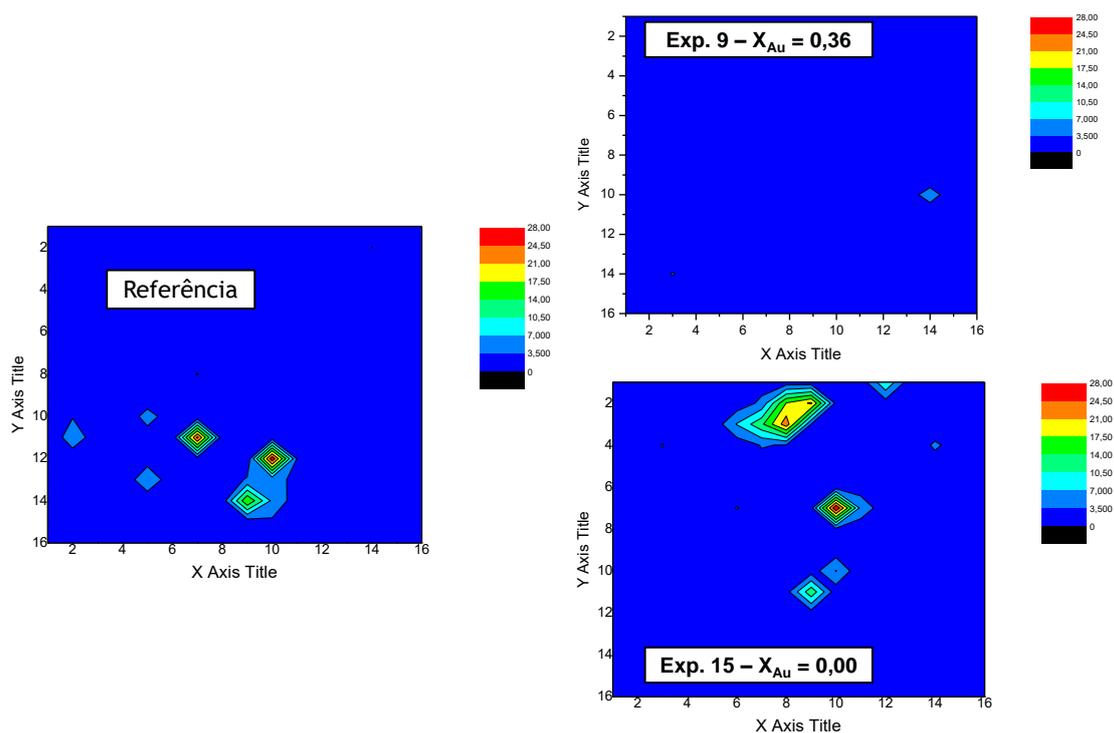


FIGURA 5.13 - Gráficos de contorno para mapear a intensidade de Au nas superfícies da amostra de referência (antes do processo de lixiviação) e das amostras dos experimentos 9 e 15.

Observa-se na FIGURA 5.13 que há uma diferença significativa entre as amostras do experimento 9 e 15 com relação à intensidade do sinal de Au na superfície das amostras. Sendo que, na superfície da amostra do experimento 15 é possível identificar regiões com sinais de Au com intensidades relativamente mais altas, o que evidencia a presença do metal no sólido que passou pelo processo de lixiviação. Por outro lado, na amostra do experimento 9, é possível observar que os sinais de intensidade são relativamente menores, tendendo a zero, conclui-se, portanto, que há uma quantidade relativamente muito baixa do metal no sólido remanescente deste ensaio.

Se compararmos os mapas de intensidade de Au de cada uma das amostras dos experimentos da TABELA 4.7 com o seu respectivo valor de X_{Au} é possível identificar um padrão. Quando os valores de X_{Au} são baixos os mapas de intensidade apresentam regiões com maior intensidade do sinal de Au na superfície da amostra. Por outro lado, quando os valores de X_{Au} são altos a intensidade do sinal de Au tende a zero, não sendo possível identificar regiões na superfície da amostra com este metal. Por exemplo, no experimento 9 o X_{Au} foi de 0,36, mostrando que 36% do Au presente no sólido foi lixiviado para a solução. Levando em consideração que a quantidade de Au presente nas PCBs é muito menor em relação a quantidade de Cu (aproximadamente 600 vezes menor), mesmo uma extração de 36% de Au já é suficiente para que o sinal deste elemento seja próximo de zero.

Para o experimento 15 o valor de X_{Au} é zero, ou seja, nestas condições não houve extração de Au. Da mesma maneira, quando comparamos os gráficos do experimento 15 com o gráfico da amostra de referência, observa-se uma semelhança entre os gráficos de contorno no que diz respeito as intensidades dos sinais espectrais de Au. Desta forma, é possível concluir que a extração de Au nas condições do experimento 15 foi baixa.

5.4 Conclusões preliminares

Uma das características mais atrativas da LIBS é a possibilidade da análise direta de sólidos com o mínimo ou nenhum preparo de amostras. Desta forma, com os resultados apresentados neste trabalho foi possível concluir que a LIBS tem capacidade para avaliar um processo de lixiviação de Cu em PCBs, com a vantagem de que, o método de preparo de amostra utilizado neste trabalho é relativamente mais simples quando comparado com aqueles de preparo de amostras sólidas para determinações em ICP OES. Além disso, a LIBS possui uma instrumentação relativamente simples e que não depende de instalações sofisticadas para operar, por exemplo, não há a necessidade de linhas de gases especiais como argônio, nitrogênio, entre outros. Sendo assim, a instrumentação para a LIBS pode ser instalada diretamente em uma planta de produção, podendo operar de maneira *at-line*, *on-line* ou até mesmo, dependendo do tipo de amostra, de maneira *in-line*.

A utilização de mapas de intensidade de sinal para comparar diferentes condições de extração de Cu também se mostrou um método rápido e eficiente para a avaliação do processo de lixiviação, visto que a interpretação dos resultados, por meio de gráficos de contorno, é simples e intuitiva. Desta forma, o método de análise estudado neste trabalho, o qual combina a LIBS com ferramentas quimiométricas para o tratamento dos dados espectrais e com as estratégias de interpretação rápidas e eficientes de resultados analíticos, como os mapas de intensidade de sinal, apresenta capacidade para ser implementado não somente em processos de lixiviação de metais em WEEEs, mas também em outros processos que envolvam a determinação de elementos químicos em amostras sólidas.

Capítulo 6

Conclusões finais

6 Conclusões finais

Essa tese de doutorado foi desenvolvida dentro do escopo da temática de resíduos eletroeletrônicos, mais especificamente foram utilizadas técnicas de química analítica e quimiometria para otimizar a etapa de lixiviação hidrometalúrgica do Cu em PCBs. A LIBS foi empregada para desenvolver um método de controle de processo, para a mesma etapa de lixiviação.

Na etapa de otimização do processo de lixiviação do Cu em PCBs, foi realizado um planejamento fatorial fracionário de experimentos (2^{5-1}), resultando em 16 experimentos. Para as respostas do planejamento foram utilizados os conceitos de balanço de massas e calculado os fatores de conversão dos metais do estado sólido para uma solução (X_m). Desta forma, foram calculados os X_m do Cu e do Au presentes nas PCBs descartadas, além disso, por se tratar da otimização de um processo em escala industrial, outra resposta avaliada foi o custo operacional para a lixiviação do Cu (COP_{Cu}). Como o objetivo deste trabalho foi determinar as melhores condições de ajustes para todas as respostas obtidas no planejamento de experimentos, foi utilizado como estratégia o método de desejabilidade global (D). Os valores de D foram utilizados para calcular os contrastes do planejamento fatorial fracionário e, desta forma, determinar quais as variáveis que exercem efeito sobre o sistema em estudo. Com a utilização das ferramentas quimiométricas concluiu-se, portanto, que o sistema químico proposto pode apresentar uma extração de Cu com aproximadamente 89% de eficiência, alta seletividade e um custo operacional aceitável se forem obedecidos os seguintes parâmetros do processo: i) $[NH_4OH] = 6,5 \text{ mol.L}^{-1}$; ii) $[(NH_4)_2SO_4] = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$; iii) fluxo de $O_2 = 240 \text{ L.h}^{-1}$; iv) tempo de lixiviação = 3 horas; v) relação sólido com líquido = $0,1 \text{ kg.L}^{-1}$.

Em outra etapa do trabalho foi avaliado um método analítico alternativo para controlar a etapa de lixiviação do Cu em PCBs, utilizando a LIBS como principal técnica analítica. Após a análise na LIBS e o tratamento adequado dos dados obtidos, foram gerados gráficos de contorno com os valores de intensidade do sinal espectral de Cu, a 324,754 nm, para cada ponto de amostragem (pulso de laser), possibilitando o mapeamento da superfície da amostra analisada com base na presença de Cu. Além da presença de Cu foi avaliado também a presença de Au nos sólido remanescentes, sendo que a linha espectral monitorada foi a referente ao comprimento de onda

201,200 nm. Concluiu-se que a combinação da LIBS com as ferramentas quimiométricas para tratamento dos dados espectrais e a utilização de mapas de intensidade de sinal para comparar diferentes condições de extração de Cu se mostrou um método rápido e eficiente para a avaliação do processo de lixiviação, com a vantagem de requerer um preparo de amostra relativamente menos complexo em comparação com as determinações realizadas no ICP OES.

Um manuscrito referente aos resultados deste trabalho foi publicado no periódico *Microchemical Journal*, intitulado “*LIBS as an alternative method to control an industrial hydrometallurgical process for the recovery of Cu in waste from electro-electronic equipment (WEEE)*” e está no anexo I.

Além do manuscrito descrito acima, os resultados desta tese geraram uma solicitação de pedido de patente submetido ao Instituto Nacional de Propriedade Intelectual (INPI) – número do processo: BR1020210072318 – título da patente: “Processo para a determinação de elementos químicos em amostras sólidas utilizando espectroscopia de emissão atômica induzida por laser (libs), visando o controle de qualidade de processos industriais” e está no anexo II.

Capítulo 7

Referências bibliográficas

7 Referências bibliográficas

1. GERBASE, A. E. & OLIVEIRA, C. R. "Reciclagem do lixo de informática: uma oportunidade para a química." *Quim. Nova* **35**, 1486–1492 (2012).
2. HERAT, S. & AGAMUTHU, P. "E-waste: a problem or an opportunity? Review of issues, challenges and solutions in Asian countries." *Waste Manag. Res.* **30**, 1113–1129 (2012).
3. BALDÉ, C. P., WANG, F., KUEHR, R. & HUISMAN, J. *The Global E-Waste Monitor. United Nations University, IAS–SCYCLE, Bonn, Germany. United Nations University, IAS – SCYCLE, Bonn, Germany* (2014).
4. TANSEL, B. "From electronic consumer products to e-wastes: Global outlook, waste quantities, recycling challenges." *Environ. Int.* **98**, 35–45 (2017).
5. HSU, E., BARMAK, K., WEST, A. C. & PARK, A. H. A. "Advancements in the treatment and processing of electronic waste with sustainability: A review of metal extraction and recovery technologies." *Green Chem.* **21**, 919–936 (2019).
6. HIBBERT, K. & OGUNSEITAN, O. A. "Risks of toxic ash from artisanal mining of discarded cellphones." *J. Hazard. Mater.* **278**, 1–7 (2014).
7. KIDDEE, P., NAIDU, R. & WONG, M. H. "Electronic waste management approaches: an overview." *Waste Manag.* **33**, 1237–1250 (2013).
8. BUEKENS, A. & YANG, J. "Recycling of WEEE plastics: A review." *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **16**, 415–434 (2014).
9. ZHANG, L. & XU, Z. A "Review of Current Progress of Recycling Technologies for Metals from Waste Electrical and Electronic Equipment." *J. Clean. Prod.* **127**, 1–18 (2016).
10. STREICHER-PORTE, M., WIDMER, R., JAIN, A., BADER, H., SCHEIDEGGER, R., KYTZIA S. "Key drivers of the e-waste recycling system: Assessing and modelling e-waste processing in the informal sector in Delhi." *Environ. Impact Assess. Rev.* **25**, 472–491 (2005).
11. GUO, J., GUO, J. & XU, Z. "Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review". *J. Hazard. Mater.* **168**, 567–590 (2009).
12. CUI, J. & FORSSBERG, E. "Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: A review." *J. Hazard. Mater.* **99**, 243–263 (2003).
13. CUI, J. & ZHANG, L. "Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review". *J. Hazard. Mater.* **158**, 228–256 (2008).
14. ROCCHETTI, L., AMATO, A. & BEOLCHINI, F. "Printed circuit board recycling: A patent review." *Journal of Cleaner Production* **178**, 814–832 (2018).
15. SYED, S. "Recovery of gold from secondary sources-A review." *Hydrometallurgy* **115–116**, 30–51 (2012).

16. ANDRADE, D. F., ROMANELLI, J. P. & PEREIRA-FILHO, E. R. "Past and emerging topics related to electronic waste management: top countries, trends, and perspectives." *Environ. Sci. Pollut. Res.* **26**, 17135–17151 (2019).
17. PERKINS, D. N., BRUNE DRISSE, M.-N., NXELE, T. & SLY, P. D. "E-Waste : A Global Hazard." *Ann. Glob. Heal.* **80**, 286–295 (2014).
18. CHARLES, R. G., DOUGLAS, P., HALLIN, I. L., MATTHEWS, I. & LIVERSAGE, G. "An investigation of trends in precious metal and copper content of RAM modules in WEEE : Implications for long term recycling potential." *Waste Manag.* **60**, 505–520 (2017).
19. YANG, W., SUN, Q. & NI, H. "Cost-benefit analysis of metal recovery from e-waste : Implications for international policy." *Waste Manag.* **123**, 42–47 (2021).
20. AWASTHI, A. K., ZLAMPARET, G. I., ZENG, X. & LI, J. "Evaluating waste printed circuit boards recycling: Opportunities and challenges, a mini review." *Waste Manag. Res.* **35**, 346–356 (2017).
21. GHOSH, B., GHOSH, M. K., PARHI, P., MUKHERJEE, P. S. & MISHRA, B. K. "Waste Printed Circuit Boards recycling : an extensive assessment of current status." *J. Clean. Prod.* **94**, 5–19 (2015).
22. ZHANG, S., DING, Y., LIU, B. & CHANG, C. "Supply and demand of some critical metals and present status of their recycling in WEEE." *Waste Manag.* **65**, 113–127 (2017).
23. TUNCUK, A., STAZI, V., AKCIL, A., YAZICI, E. Y. & DEVECI, H. "Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling." *Miner. Eng.* **25**, 28–37 (2012).
24. AWASTHI, A. K. & LI, J. "An overview of the potential of eco-friendly hybrid strategy for metal recycling from WEEE." *Resour. Conserv. Recycl.* **126**, 228–239 (2017).
25. QUINET, P., PROOST, J. & VAN LIERDE, A. "Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes." *Miner. Metall. Process.* **22**, 17–22 (2005).
26. DORIN, R. & WOODS, R. "Determination of leaching rates of precious metals by electrochemical techniques." *J. Appl. Electrochem.* **21**, 419–424 (1991).
27. HILSON, G. & MONHEMIUS, J. "Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future?" *J. Clean. Prod.* **14**, 1158–1167 (2006).
28. PARK, Y. J. & FRAY, D. J. "Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards." *J. Hazard. Mater.* **164**, 1152–1158 (2009).
29. KULANDAISAMY, S., RETHINARAJ, J. P., ADAIKKALAM, P., SRINIVASAN, G. N. & RAGHAVAN, M. "The aqueous recovery of gold from electronic scrap." *Jom* **55**, 35–38 (2003).
30. HA, V. H., LEE, J., HUYNH, T. H., JEONG, J. & PANDEY, B. D. "Optimizing the thiosulphate leaching of gold from printed circuit boards of discarded mobile phone." *Hydrometallurgy* **149**, 118–126 (2014).

31. GROSSE, A. C., DICINOSKI, G. W., SHAW, M. J. & HADDAD, P. R. "Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors (a review)." *Hydrometallurgy* **69**, 1–21 (2003).
32. LI, J. & MILLER, J. D. "Reaction kinetics of gold dissolution in acid thiourea solution using ferric sulfate as oxidant." *Hydrometallurgy* **89**, 279–288 (2007).
33. BEHNAMFARD, A., SALARIRAD, M. M. & VEGLIO, F. "Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation." *Waste Manag.* **33**, 2354–2363 (2013).
34. BIRLOAGA, I., COMAN, V., KOPACEK, B. & VEGLIÒ, F. "An advanced study on the hydrometallurgical processing of waste computer printed circuit boards to extract their valuable content of metals." *Waste Manag.* **34**, 2581–2586 (2014).
35. RUDNIK, E., PIERZYNKA, M. & HANDZLIK, P. "Ammoniacal leaching and recovery of copper from alloyed low-grade e-waste." *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **18**, 318–328 (2016).
36. YANG, J. G., WU, Y. T. & LI, J. "Recovery of ultrafine copper particles from metal components of waste printed circuit boards." *Hydrometallurgy* **121–124**, 1–6 (2012).
37. SUN, Z. H. I., XIAO, Y., SIETSMA, J., AGTERHUIS, H., VISSER, G. & YANG, Y. "Selective copper recovery from complex mixtures of end-of-life electronic products with ammonia-based solution." *Hydrometallurgy* **152**, 91–99 (2015).
38. SOMASUNDARAM, M., SARAVANATHAMIZHAN, R., AHMED BASHA, C., NANDAKUMAR, V., NATHIRA BEGUM, S. & KANNADASAN, T. "Recovery of copper from scrap printed circuit board: Modelling and optimization using response surface methodology." *Powder Technol.* **266**, 1–6 (2014).
39. NASERI JODA, N. & RASHCHI, F. "Recovery of ultra fine grained silver and copper from PC board scraps." *Sep. Purif. Technol.* **92**, 36–42 (2012).
40. WORKMAN, J., LAVINE, B., CHRISMAN, R. & KOCH, M. "Process analytical chemistry." *Anal. Chem.* **83**, 4557–4578 (2011).
41. KUEPPERS, S. & HAIDER, M. "Process analytical chemistry-future trends in industry." *Anal. Bioanal. Chem.* **376**, 313–315 (2003).
42. LOURENÇO, N. D., LOPES, J. A., ALMEIDA, C. F., SARRAGUÇA, M. C. & PINHEIRO, H. M. "Bioreactor monitoring with spectroscopy and chemometrics: A review." *Anal. Bioanal. Chem.* **404**, 1211–1237 (2012).
43. ANDRADE, D. F., CASTRO, J. P., GARCIA, J. A., MACHADO, R. C., PEREIRA-FILHO, E. R. & AMARASIRIWARDENA, D. "Analytical and reclamation technologies for identification and recycling of precious materials from waste computer and mobile phones." *Chemosphere* **286**, 131739 (2022).
44. CANDIANI, G., PICONE, N., POMPILIO, L., PEPE, M. & COLLEDANI, M. "Characterization of fine metal particles derived from shredded WEEE using a hyperspectral image system: Preliminary results." *Sensors (Switzerland)* **17**, (2017).

45. BARNABÉ, P., DISLAIRE, G., LEROY, S. & PIRARD, E. "Design and calibration of a two-camera (visible to near-infrared and short-wave infrared) hyperspectral acquisition system for the characterization of metallic alloys from the recycling industry." *J. Electron. Imaging* **24**, 061115 (2015).
46. GALBÁCS, G. "A critical review of recent progress in analytical laser-induced breakdown spectroscopy." *Anal. Bioanal. Chem.* **407**, 7537–7562 (2015).
47. MOTTO-ROS, V., SYVILAY, D., BASSEL, L., NEGRE, E., TRICHARD, F., PELASCINI, F., EL HADDAD, J., HARHIRA, A., MONCAYO, S., PICARD, J., DEVISMES, D. & BOUSQUET, B. "Critical aspects of data analysis for quantification in laser-induced breakdown spectroscopy." *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **140**, 54–64 (2018).
48. CARTER, S., FISHER, A. S., HINDS, M. W. & LANCASTER, S. "Atomic spectrometry update. Industrial analysis: Metals, chemicals and advanced materials." *J. Anal. At. Spectrom.* **27**, 2003–2053 (2012).
49. COSTA, V. C., AUGUSTO, A. S., CASTRO, J. P., MACHADO, R. C., ANDRADE, D. F., BABOS, D. V., SPERANÇA, M. A., GAMELA, R. R. & PEREIRA-FILHO, E. R. "Laser Induced-Breakdown Spectroscopy (Libs): Histórico, Fundamentos, Aplicações E Potencialidades." *Quim. Nova* **42**, 527–545 (2019).
50. PEREIRA, F. M. V., CASTILHO, J. P. C., MACHADO, R. C., DE ARAÚJO, A. S., ANDRADE, D. F., BABOS, D. V., BELETTI, D. R., PEREIRA-FILHO, E. R., DE MELLO, M. L., HILÁRIO, F. F., GARCIA, J. A., SPERANÇA, M. A., GAMELA, R. R. & COSTA, V. C. "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): applications and calibration strategies." (Iberoamericana de Educação, 2021).
51. ÁNGEL AGUIRRE, M., HIDALGO, M., CANALS, A., NÓBREGA, J. A. & PEREIRA-FILHO, E. R. "Analysis of waste electrical and electronic equipment (WEEE) using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) and multivariate analysis." *Talanta* **117**, 419–424 (2013).
52. CARVALHO, R. R. V., COELHO, J. A. O., SANTOS, J. M., AQUINO, F. W. B., CARNEIRO, R. L. & PEREIRA-FILHO, E. R. "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) combined with hyperspectral imaging for the evaluation of printed circuit board composition." *Talanta* **134**, 278–283 (2015).
53. COSTA, V. C., AQUINO, F. W. B., PARANHOS, C. M. & PEREIRA-FILHO, E. R. "Identification and classification of polymer e-waste using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and chemometric tools." *Polym. Test.* **59**, 390–395 (2017).
54. LI, H., ORABY, E. & EKSTEEN, J. "Extraction of copper and the co-leaching behaviour of other metals from waste printed circuit boards using alkaline glycine solutions." *Resour. Conserv. Recycl.* **154**, 104624 (2020).
55. SILVAS, F. P. C., JIMÉNEZ CORREA, M. M., CALDAS, M. P. K., DE MORAES, V. T., ESPINOSA, D. C. R. & TENÓRIO, J. A. S. "Printed circuit board recycling: Physical processing and copper extraction by selective leaching." *Waste Manag.* **46**, 503–510 (2015).

56. LI, H., EKSTEEN, J. & ORABY, E. "Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives – A review." *Resour. Conserv. Recycl.* **139**, 122–139 (2018).
57. XIAO, Y., YANG, Y., VAN DEN BERG, J., SIETSMA, J., AGTERHUIS, H., VISSER, G. & BOL, D. "Hydrometallurgical recovery of copper from complex mixtures of end-of-life shredded ICT products." *Hydrometallurgy* **140**, 128–134 (2013).
58. PEREIRA, F. M. V. & PEREIRA-FILHO, E. R. "Application of free computational program in experimental design: A tutorial." *Quim. Nova* **41**, 1061–1071 (2018).
59. BALDINO JUNIOR, A. C. & CRUZ, A. J. G. "*Fundamentos de Balanços de Massa e Energia: um texto básico para análise de processos químicos.*" (EdUFSCar – Editora da Universidade Federal de São Carlos, 2013).
60. PEREIRA-FILHO, E. R. "*Planejamento fatorial em química.*" (EdUFSCar – Editora da Universidade Federal de São Carlos, 2015).
61. PEREIRA-FILHO, E. R., POPPI, R. J. & ARRUDA, M. A. Z. "Emprego de planejamento fatorial para a otimização das temperaturas de pirólise e atomização de Al, Cd, Mo e Pb por ETAAS." *Quim. Nova* **25**, 246–253 (2002).
62. TEÓFILO, R. F. & FERREIRA, M. M. C. "Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial." *Quim. Nova* **29**, 338–350 (2006).
63. BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S. & BRUNS, R. E. "*Como fazer experimentos.*" (Bookman, 2010).
64. COSTA, V. C., CASTRO, J. P., ANDRADE, D. F., BABOS, D. V., GARCIA, J. A., SPERANÇA, M. A., CATELANI, T. A. & PEREIRA-FILHO, E. R. "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) applications in the chemical analysis of waste electrical and electronic equipment (WEEE)." *TrAC - Trends Anal. Chem.* **1**, 65–73 (2018).
65. GARCIA, J. A., DA SILVA, J. R. A. & PEREIRA-FILHO, E. R. "LIBS as an alternative method to control an industrial hydrometallurgical process for the recovery of Cu in waste from electro-electronic equipment (WEEE)." *Microchem. J.* **164**, (2021).
66. SPERANÇA, M. A., DE AQUINO, F. W. B., FERNANDES, M. A., LOPEZ-CASTILLO, A., CARNEIRO, R. L. & PEREIRA-FILHO, E. R. "Application of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Hyperspectral Images for Direct Evaluation of Chemical Elemental Profiles of Coprolites." *Geostand. Geoanalytical Res.* **41**, 273–282 (2017).
67. KIM, T., LIN, C. T. & YOON, Y. "Compositional mapping by laser-induced breakdown spectroscopy." *J. Phys. Chem. B* **102**, 4284–4287 (1998).
68. CABALÍN, L. M., MATEO, M. P. & LASERNA, J. J. "Chemical maps of patterned samples by microline-imaging laser-induced plasma spectrometry." *Surf. Interface Anal.* **35**, 263–267 (2003).

69. POŘÍZKA, P., KLUS, J., KÉPEŠ, E., PROCHAZKA, D., HAHN, D. W. & KAISER, J. "On the utilization of principal component analysis in laser-induced breakdown spectroscopy data analysis, a review." *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **148**, 65–82 (2018).
70. MEIMA, J. A. & RAMMLAIR, D. "Investigation of compositional variations in chromitite ore with imaging Laser Induced Breakdown Spectroscopy and Spectral Angle Mapper classification algorithm." *Chem. Geol.* **532**, 119376 (2020).
71. DI, W., MENG, L., YANG, L., WANG, J., FU, X., DU, X., LI, S., HE, Y. & HUANG, L. "Feasibility of laser-induced breakdown spectroscopy and hyperspectral imaging for rapid detection of thiophanate-methyl residue on mulberry fruit." *Int. J. Mol. Sci.* **20**, 1–14 (2019).
72. SANGHAPI, H. K., AYYALASOMAYAJULA, K. K., YUEH, F. Y., SINGH, J. P., MCINTYRE, D. L., JAIN, J. C. & NAKANO, J. "Analysis of slags using laser-induced breakdown spectroscopy." *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **115**, 40–45 (2016).

Anexos



LIBS as an alternative method to control an industrial hydrometallurgical process for the recovery of Cu in waste from electro-electronic equipment (WEEE)

José Augusto Garcia^{a,b,c}, José Rocha Andrade da Silva^c, Edenir Rodrigues Pereira-Filho^{a,*}

^a Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905 São Carlos, SP, Brazil

^b SG Soluções Científicas, 13560-660 São Carlos, SP, Brazil

^c Núcleo de Sistemas da Qualidade, Centro da Tecnologia da Informação Renato Archer, 13069-901 Campinas, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Electronic waste
Direct solid sample analysis
Chemometric tools
Printed circuit board
Control chemical processes

ABSTRACT

Many studies in the literature show that waste electrical and electronic equipment (WEEE) is increasing significantly worldwide, so new management methods and technologies for recycling this waste are needed. Similar to the need for new methods and technologies for recycling WEEE, there is a concern about the development of new methods of analysis with the concepts of green chemistry to control chemical processes. Motivated by these important problems, this study had as its main goal the development of an alternative analytical method for the control of a hydrometallurgical Cu recovery process in discarded printed circuit boards using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). The results presented in this work show that LIBS can be used as an alternative technique to control the Cu leaching process. Presenting the advantage of requiring a relatively less complex sample preparation compared to other analytical techniques for determining metals and without the consumption of critical reagents, such as acids and bases.

1. Introduction

The generation of electronic waste, which is mainly composed of iron/steel, plastics, non-ferrous metals, glass and printed circuit boards (PCBs), increase approximately three-fold faster than any other solid waste. While in the last 50 years the world population has doubled, in the last 20 years the generation rate of electronic waste has increase exponentially with a production of 50 million metric tons in 2018 [1].

Because of the amount of waste and the complexity of its composition, the management of this material is not a trivial task. Correct and efficient handling is even more challenging due to additional factors as:

- i) Presence of harmful substances, such as Cd, Cr, Hg, Pb and Sb, bromine-based flame retardants (Brominated Flame Retardants,

BRF) [2–7], and chemical elements of high economic and strategic value as Au, Ag, Pt, Pd, Ni and Co [3–8];

- ii) Logistical challenges and difficulties in the implementation of technologically and economically viable recycling processes, mainly for developing countries [2,4].

PCB (printed circuit board) is assembled with several integrated circuits and other electronic parts, being a fundamental component in WEEE and is used in several products, such as computers and cell phones. As it normally plays a complex role, this component has elements of high economical value, as Au, Ag and Pd [9]. A PCB typically has epoxy resin, fiberglass and Cu in its composition, and BRFs are added to the resin. The integrated circuits and other components that are mounted on the PCB are mainly manufactured with resins, polymers, ceramic materials and metals (Au, Ag, Fe, Al, among others) and are

List of Acronym: LIBS, Laser-induced breakdown spectroscopy; WEEE, Waste electrical and electronic equipment; PCB, Printed circuit board; BRF, Brominated flame retardants; PAC, Process analytical chemistry; PAT, Process analytical technology; XRF, X-ray fluorescence; NIR, Near infrared spectroscopy; UV–vis, Ultra-violet–visible spectroscopy; MIR, Mid-infrared spectroscopy; PCA, Principal component analysis; PCR, Principal component regression; PLS, Partial least squares; ICP OES, Inductively coupled plasma optical emission spectrometry; HEPA, High efficiency particulate arrestance; Nd:YAG, Neodymium-doped yttrium aluminium garnet.

* Corresponding author.

E-mail address: erpf@ufscar.br (E.R. Pereira-Filho).

<https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106007>

Received 3 November 2020; Received in revised form 26 January 2021; Accepted 27 January 2021

Available online 2 February 2021

0026-265X/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

normally fixed to the board with a Sn/Pb weld [10]. Several technologies are being evaluated or developed for the recycling or treatment of PCBs, especially with focus on the recovery of metals, mainly Cu, Au and Ag or the removal of toxic elements, as Pb. Alternatives for recycling non-metallic content are available in the literature, as reviewed by Guo et al [11].

Hydrometallurgical processes have been proposed for the recovery of metals in PCBs as an alternative to pyrometallurgical processes in relation to operating costs and are less aggressive to the environment [12]. Hydrometallurgy consists of a series of steps using aqueous solutions to separate metals of interest from a substrate. The main steps of the process are:

- i) Leaching process with acids or bases to remove the metals of interest and;
- ii) Separation, concentration and purification of the recovered metals [13].

Leaching is the first step in the process and can be considered the most important, as it determines and, in some cases, prevents the choice of techniques that will be used in the subsequent steps: separation, concentration and purification. Leaching is also selected based on the type of metal that must be extracted from the substrate of interest. Most studies have as their main goal Cu leaching due to the high concentration of this metal in PCBs (ranging from 19 to 95% w/w), followed by Au, Ag and Pd, as these elements have higher sales value in the Market [14–18].

The use of analytical techniques to control chemical processes is called PAC (Process Analytical Chemistry) or PAT (Process Analytical Technology). In general, PAC is used to characterize a chemical system in a transformation environment, including the study of development of processes carried out in research laboratories, as well as the most typical analysis systems used in the commercial production of a material. PAC can be performed in:

- i) Off-line chemical process, the sample is collected in production and transported to a laboratory;
- ii) At-line, a sample is tested in the proximity to the production line;
- iii) On-line, a sample is automatically diverted from the production line and analyzed or;
- iv) In-line, the sample is analyzed directly on the production line [19,20].

Currently, the vast majority of on-line and in-line PAC applications are used to control physical–chemical parameters of the process, such as, for example temperature, pH, conductivity and viscosity. However, optical methods have proven to be efficient for determining inorganic and organic constituents in certain industrial processes, and a great advantage of these methods is the ability to multiplex, that is, it is possible to perform measurements at different positions and locations of the sample using only one spectrometer [21]. Among the spectrometric techniques that can be used in PAC are X-ray fluorescence (XRF), laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), near infrared spectroscopy (NIR), ultraviolet–visible spectroscopy (UV–vis), Mid-infrared spectroscopy (MIR), Raman spectroscopy and Terahertz spectroscopy. Workman et al published in 2011 a review, in which the advantages and disadvantages of most of these techniques were discussed, and also describe some chemical processes for which these techniques are used as control tools [19].

In recent years, LIBS became one of the most prominent spectroanalytical techniques due its attractive set of advantageous analytical characteristics [22]. LIBS is a versatile and fast technique, which can provide information for practically any type of sample, with minimal preparation. The instrumentation is simple, robust, compact, enables remote analysis, in addition, can be implemented in on-line systems in several segments of the industry and allows coupling with other

analytical techniques [23,24]. These advantages combined with the simplicity, make LIBS one of the most versatile technique already developed, and its consolidation can be observed in the applications in several fields. [25–32].

According to Carter et al, it is likely that LIBS will become more frequently used for quality control and process analysis, although there are still issues (real and perceived) associated with making this technique sufficiently quantitative and reliable [33]. However, LIBS generate several spectra that constitute a large set of data, from which information must be efficiently extracted, therefore, the use of chemometric tools is mandatory. Among the most used chemometric methods for this purpose, are:

- i) Principal component analysis (PCA),
- ii) Principal component regression (PCR) and
- iii) Partial least squares (PLS), which are the most accepted by the scientific community, mainly due to the simplicity and efficiency in retrieving the information generated [34,35].

This study proposes an alternative analytical method to control a hydrometallurgical process for the recovery of Cu in discarded PCBs. Thus, a LIBS system was used to evaluate the extraction of Cu in the remaining solid of the process, replacing Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP OES) technique commonly used for this type of control.

2. Material and methods

2.1. Simulation of an industrial hydrometallurgical process for the Cu recovery in discarded PCBs.

A batch of approximately 30 kg of electronic boards was crushed and ground in mills. The ground product was classified and separated according to its physical–chemical characteristics. Sieves were used for granulometric classification, magnetic separators for classification according to the magnetic characteristics of the alloys and metals presented in the PCB and electrostatic separator to separate the conductive and non-conductive parts of the material. Fig. 1 shows a pictorial description of the mechanical processing which was used to simulate the Cu recovery process in PCBs.

For the leaching of Cu, a reactor with temperature control and agitation (TE-2007-E15, Tecnal, Brazil) was used. The non-conductive fraction of the ground electronic boards (output of the electrostatic separator) was used as sample for Cu leaching process due to their physicochemical characteristics.

The chemical system used in the Cu leaching process was proposed by Xiao et al (2013), which uses an ammonia solution under ambient conditions of temperature and pressure. This system has demonstrated significant selectivity for Cu recovery. By simultaneously bubbling O₂ in the leach solution, Cu is oxidized by the dissolved oxygen in the metal surface, the newly formed copper oxide is subsequently dissolved by the ammonia leach solution [17].

2.2. Design of experiments for the evaluation and optimization of the hydrometallurgical process.

To evaluate and optimize the extraction of Cu in the leaching process, a fractional factorial design was carried out (2⁵⁻¹), resulting in 16 experiments. The studied variables were: i) NH₄OH concentration (mol.L⁻¹); ii) (NH₄)₂SO₄ concentration (mol.L⁻¹); iii) O₂ flow (L.h⁻¹); iv) leaching time (h); v) concentration of solid in the liquid extraction process (kg.L⁻¹). To measure the efficiency of the experiments, the concepts of mass balance were used, thus, the input and output mass fractions of Cu in the process were measured using ICP OES technique. For the inputs of each of the 16 experiments, the same sample was used, with the initial amount of Cu present in the original sample being

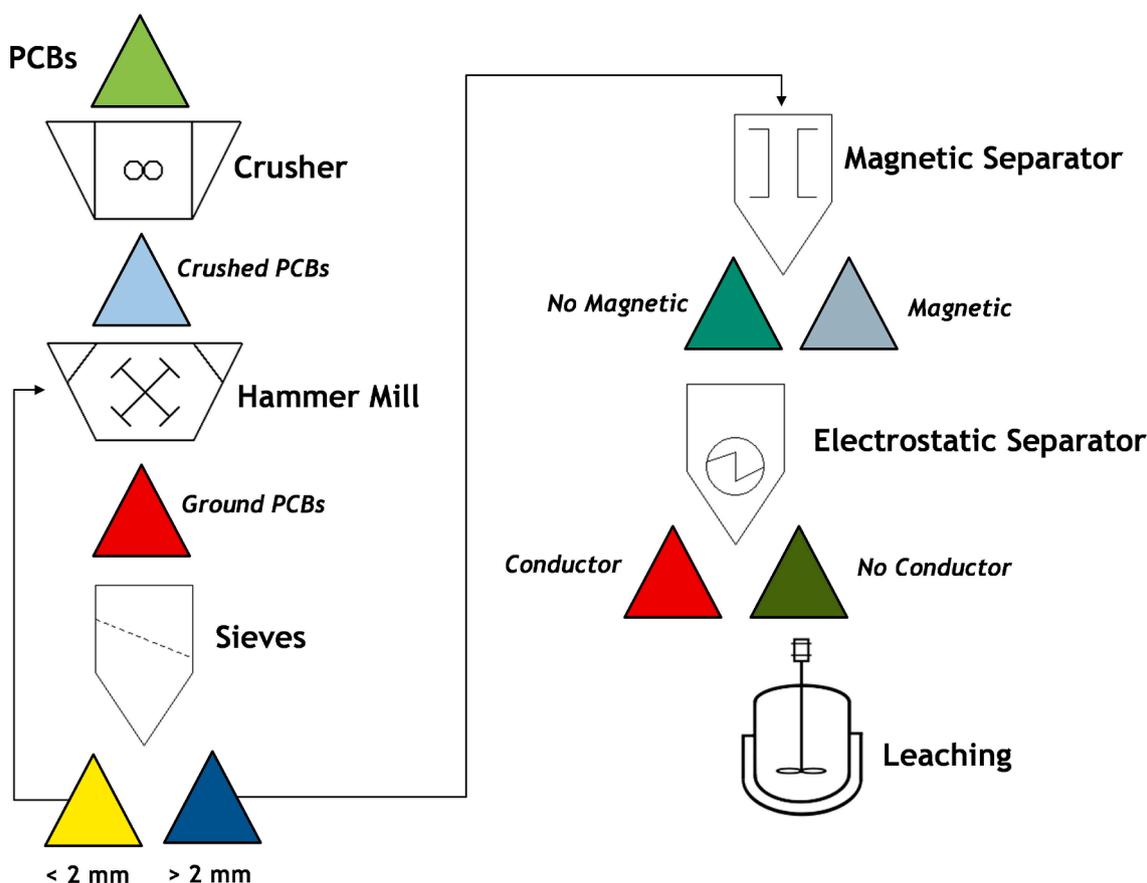


Fig. 1. Pictorial description of the mechanical processing used to simulate the Cu recovery process in discarded PCBs.

25.8% (w/w).

2.3. Cu determination by ICP OES (reference method)

To measure the amount of mass (in mol) of Cu before and after of the process, ICP OES technique was used. In this way, the total mass of the incoming solid (≈ 500 g) and the remaining solid of the process (≈ 200 g) were homogenized and quartered to obtain sub-samples of approximately 50 g. The sub-samples were pulverized in a vibrating disk mill (Pulverisette model 9, Fritsch, Germany) until they reach particle size smaller than 0.15 mm. The pulverized solids were digested on a system assisted by microwave radiation (Speedwave, Berghof, Germany) using 10 mL of an acid mixture (3 HNO₃: HCl) as reagent. After digestion, the solutions were filtered, and the final volume adjusted to 50 mL with ultrapure water. In the case of the reactor outlet liquid, that is, the Cu [(NH₃)₄]²⁺ solution, only a dilution of the solution was performed to determine the recovered Cu. For dilution, 50 μ L of the obtained solution in a 50 mL flask was pipetted and the final volume adjusted with ultrapure water.

The parameters used on ICP OES (iCAP 7000, Thermo Fisher Scientific, USA) were: i) radio frequency power = 1150 W; ii) flow of plasma gas = 12 L.min⁻¹; iii) flow of the nebulization gas = 0.70 L.min⁻¹; iv) flow of auxiliary gas = 0.5 L.min⁻¹; v) cyclonic nebulization chamber; vi) concentric nebulizer. The wavelength used to determine Cu was 224.7 nm with an axial view. In all cases, argon was used as plasma, nebulizer and auxiliary gas.

2.4. Alternative analytical method to control Cu recovery process

To prepare the samples for analysis via LIBS, the following procedure was performed: i) total mass of the incoming solid (≈ 500 g) and the

remaining process solid (≈ 200 g) were homogenized and quartered to obtain sub-samples of approximately 50 g; ii) of the sub-samples, masses of approximately 1.0 g were weighed directly in molds used in metallography; iii) an epoxy resin was poured into the mold containing the material allowing approximately 12 h for the polymerization of the resin to be complete; iv) the immobilized sample was sanded and polished to obtain a better finish on the sample surface.

The spectra were acquired using a commercial LIBS system (J200, Applied Spectra, USA) managed by a computer program. This instrument is equipped with an ablation chamber with a HEPA (high efficiency particulate arrestance) filter to retain the particles eliminated during the ablation process and an Nd:YAG (neodymium-doped yttrium aluminium garnet) laser. The ablation chamber can be moved on the XYZ axes by an automated system and the operator using an imaging system can define the ablation points. The parameters of the LIBS system used to acquire the spectra in this study are listed in Table 1.

After adjusting the instrument parameters, the sample was placed in the ablation chamber and the laser focus was adjusted with the aid of the image system. The spectrum acquisition pattern was 16x16 points, with

Table 1
Setup of experimental parameters used for the acquisition of spectra with LIBS.

Instrumental parameter	Setup
Laser pulse energy	100 mJ
Spot size	100 μ m
Delay time	1 μ s
Ablation chamber speed	10 mm/s
Ablation frequency	5 Hz
Laser pulse fluence	1.3 J/cm ²
Laser pulse irradiance	159 GW/cm ²
Laser pulse power	13 MW

a pulse at each point. With the spectral data, a matrix with a 256x12,288 dimension was generated, where 256 is the number of pulses (spectral signals) performed in the sample and 12,288 is the number of emission lines recorded in a spectral range from 186 to 1,042 nm. To select the spectral signals of the Cu emission line, a calculation routine called *libs_par2* was used, which was developed by GAIA (Group of Applied Instrumental Analytics) at the Federal University of São Carlos (UFSCar) [36].

The *libs_par2* calculation routine generates one output matrix with 256 lines and 3 columns, where the lines are the analyzed points on the sample surface and the columns are: i) the ratio between the signal and the background signal; ii) the sum of all emission lines (signal area); iii) the highest value measured in the spectral window (signal height). In this way, the 256 values of the column 3 were divided by the value of the relative intensity of the Cu emission line at 324.754 nm. The values generated by the division were regrouped in a 16x16 matrix and, after regrouping, a contour graph was generated to evaluate the Cu signal in the sample.

3. Results and discussion

3.1. Evaluation and optimization of the hydrometallurgical process

The quality and efficiency of the Cu leaching process were evaluated according to the basics of mass balance. The process simulated in this study is classified as a batch process, therefore, we can assume that in the time interval between the reactor supply (introduction of the reagents and the ground PCBs) and the end of the process (removal of the products), no mass goes through the system boundary, that is, the amount of metals introduced in the process must be equal to the amount of metals leaving the process [37].

Therefore, the inputs to the leaching process are PCBs ground to a known mass fraction of copper ($\text{Cu}_{(s)}$) and reagents ($\text{NH}_4\text{OH}_{(aq)}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4(aq)}$ and $\text{O}_{2(g)}$). The process outputs are a solution containing the Cu extracted from the PCBs ($\text{Cu}[\text{NH}_3]_4^{2+}_{(aq)}$) and the remaining solid. To calculate the efficiency of the process, equation (1) was used.

$$X_{Cu} = M_s / (M_s + M_r) \quad (1)$$

Where:

X_{Cu} = conversion factor of Cu in a batch reactor;

M_s = mole amount of Cu in the solution after the process;

M_r = mole amount of Cu in the solid after the process (residue)

Table 2 shows the design matrix of experiments that was used in this study and the results of the X_{Cu} response. The goal is to obtain a high X_{Cu} value. To calculate the contrasts of fractional factorial design, the

Table 2

Matrix with the design of experiments (2^{5-1}) and the results of the X_{Cu} response.

Experiments	Variables V1 = $[\text{NH}_4\text{OH}]$ (mol.L^{-1})	V2 = $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ (mol.L^{-1})	V3 = O_2 Flow (L.h^{-1})	V4 = Leaching Time (h)	V5 = Concentration of solid(kg.L^{-1})	X_{Cu}
1	6.5	1	120	1	0.2	0.86
2	13	1	120	1	0.1	0.76
3	6.5	2	120	1	0.1	0.21
4	13	2	120	1	0.2	0.48
5	6.5	1	240	1	0.1	0.80
6	13	1	240	1	0.2	0.30
7	6.5	2	240	1	0.2	0.33
8	13	2	240	1	0.1	0.40
9	6.5	1	120	3	0.1	0.98
10	13	1	120	3	0.2	0.43
11	6.5	2	120	3	0.2	0.80
12	13	2	120	3	0.1	0.95
13	6.5	1	240	3	0.2	0.73
14	13	1	240	3	0.1	0.84
15	6.5	2	240	3	0.1	0.89
16	13	2	240	3	0.2	0.69

X_{Cu} was calculated according to Equation (1).

strategies mentioned by Pereira and Pereira-Filho (2018) [38] were used. The variables that presented the highest contrasts were V4 (leaching time). This variable presented a positive contrast suggesting longer time may extract more Cu (higher X_{Cu} value). The contrast of V4 accounted for 39% of the total of calculated contrasts. The other contrasts presented percentages of 22% (V5), 17% (V2), 13% (V1) and 9% (V3). These last 4 variables presented negative contrasts hence the variable leaching time (V4) must be at the high level of the design and the other variables must be at the low level, so that there is an increase in the X_{Cu} response. Thus, the best conditions for the simulated leaching process in this study are: i) $[\text{NH}_4\text{OH}] = 6.5 \text{ mol.L}^{-1}$ (-1); ii) $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ (-1); iii) O_2 flow = 120 L.h^{-1} (-1); iv) leaching time = 3 h (+1); v) concentration of solid in the liquid extraction process = 0.1 kg.L^{-1} (-1).

3.2. LIBS as an alternative to control the Cu recovery process.

The goal of this step was to evaluate if LIBS technique would be able to identify Cu extraction in the remaining solid of the process, replacing, therefore, the ICP OES technique commonly used for this type of identification. To perform this evaluation, the same experiments described in Table 2 were used, so that the same sample of the remaining solid from each experiment, which was evaluated via ICP OES, was analyzed using the LIBS technique.

For this, the samples of the remaining solid from each experiment were immobilized in an epoxy resin. The result of the immobilized sample (material and epoxy resin) for analysis in LIBS is shown in Fig. 2. The piece (immobilized sample) was approximately 25 mm in diameter and 20 mm high and its surface was sanded and polished. Fig. 1S (see Supplementary Material) shows the average ($n = 256$) emission spectra for original sample (before extraction process), experiments 3 and 9, that presented the lowest and the highest X_{Cu} value, respectively. Analyzing Fig. 1S it is difficult to observe a difference among samples and a slight reduction in the number of signals around 306 and 426 nm can be noted when compared the original sample and that obtained in experiment 9 ($X_{Cu} = 0.98$, see Table 2).

Fig. 3 shows the average spectral region from 322 to 326 nm and it is clearly observed that the signal from the Cu emission line 324.724 nm decreased when original sample and Experiment 9 are compared.

After the LIBS analysis and the appropriate treatment of the obtained data, the contour plots were generated with the Cu normalized spectral signal intensity values, at 324.754 nm, for each sampling point (laser pulse), making it possible to map the surface of the sample analyzed based on the presence of Cu

Fig. 4 shows the contour plot for analyzing the sample surface before



Fig. 2. Sample immobilized in epoxy resin after the sanding and polishing step. Each piece was approximately 25 and 20 mm in diameter and high, respectively.

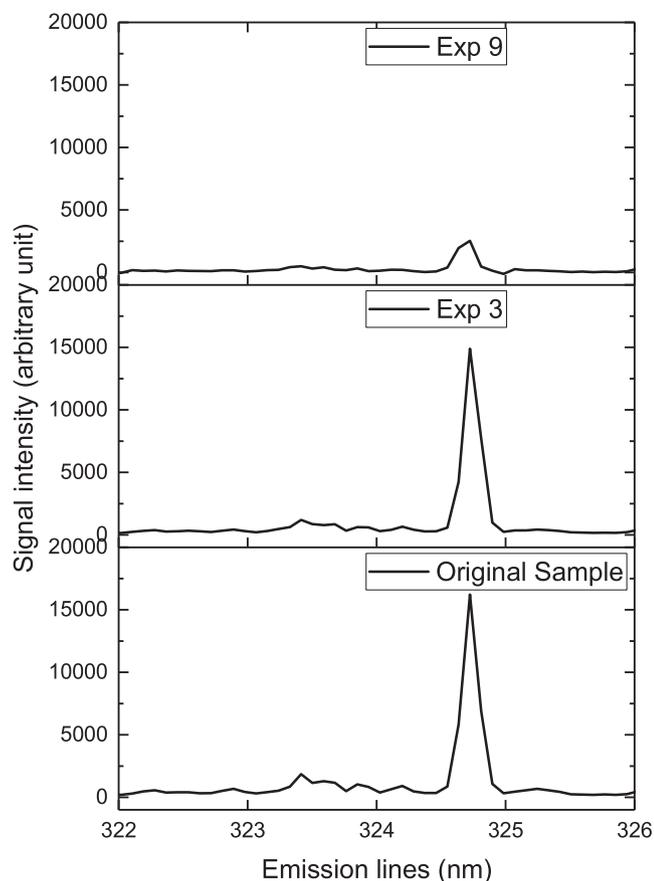


Fig. 3. Average emission spectra (Arbitrary units) for original sample, experiments 3 and 9, considering the emission line range from 322 to 326 nm.

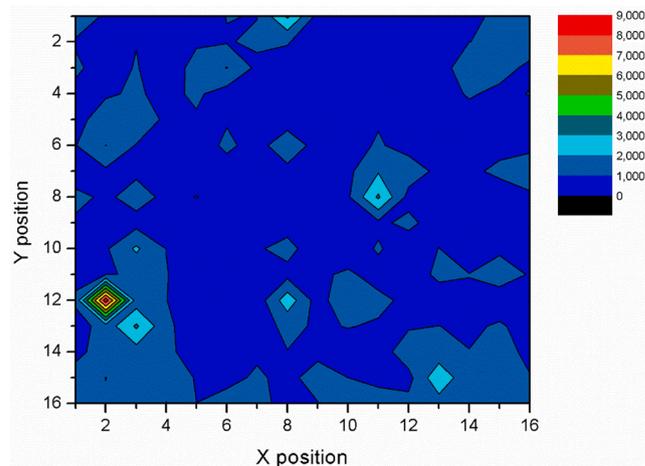


Fig. 4. Contour plot for mapping the Cu intensity (Arbitrary Units) on the sample surface before the leaching tests (reference sample).

being subjected to leaching tests listed in Table 2. This image is a reference and the main goal is to obtain an image without Cu signals, i.e. all Cu is in the liquid and was extracted. It is observed that the colors in red and blue tones represent the regions of the sample with the highest and the lowest intensity of Cu, respectively. This result demonstrate that LIBS technique, with the parameters mentioned in this study, was able to identify Cu on the surface of the samples of ground printed circuit boards.

It is also observed that the x and y axes of the graph vary from 1 to 16, that is, they form a 16x16 matrix according to the pattern of acquisition of the LIBS spectra in the sample. For each design experiment in Table 2, a contour graph similar to that of Fig. 4 was generated. Thus, in Fig. 5 the contour graphs of experiments 3 (Fig. 5a) and 9 (Fig. 5b) are shown.

By comparing the Cu intensity maps for each of experiments with their respective X_{Cu} value, it is possible to identify a pattern. When the X_{Cu} values are low, the intensity maps show regions with a higher intensity of the Cu signal on the sample surface. On the other hand, when the X_{Cu} values are high, the Cu signal intensity tends to zero, and it is not possible to identify regions on the sample surface with the presence of this metal. For example, in experiment 3 the X_{Cu} was 0.21, showing that only 21% of the Cu present in the solid was leached into the solution, consequently, in the map referring to this test (Fig. 5a) regions with the presence of Cu in the remaining solid. In addition, when Fig. 5a was compared to Fig. 4 (original sample before the leaching process), a similarity between the maps was observed with respect to the intensities of the spectral signals. Thus, it is possible to conclude that the Cu leaching process under the conditions of experiment 3 was not efficient.

On the other hand, when comparing Fig. 5b with Fig. 4, it was observed that the intensity maps are different, since the map of experiment 9 does not have regions with high intensities of the Cu spectral signal. It is concluded, therefore, that the leaching process, under the conditions of experiment 9, was able to extract a significant amount of Cu from the solid. This statement is confirmed by the X_{Cu} value of the respective experiment, which presented a value of 0.98.

We calculated a linear model considering the X_{Cu} as y signal and the average Cu signal (Cu_{signal}) from the contour plots as x axis and Equation (2) was obtained:

$$X_{Cu} = (1.01 \pm 0.29) - (0.63Cu_{signal} \pm 0.42) \tag{2}$$

As can be noted it is possible to correlate the Cu_{signal} obtained by LIBS with the X_{Cu} resulting in an expeditious method for Cu monitoring in the recovery process.

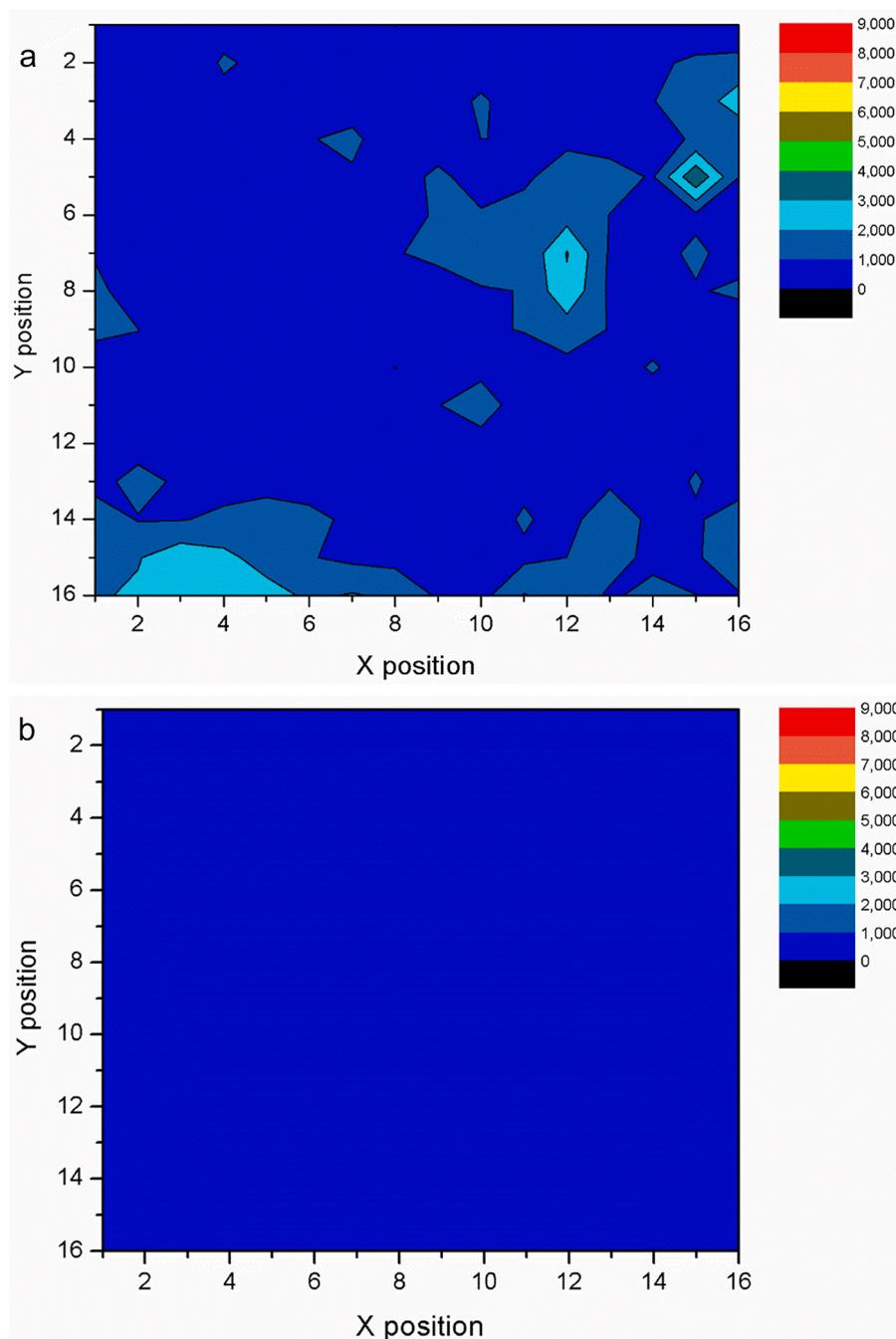


Fig. 5. Contour plots for mapping the Cu intensity (Arbitrary Units) on the sample surface: a) experiment 3 ($X_{Cu} = 0.21$) and b) experiment 9 ($X_{Cu} = 0.98$).

4. Conclusions

Many studies in the literature show that WEEE are increasing significantly worldwide, so new management methods and technologies for recycling these wastes are needed. Therefore, one of the goals of this study was to evaluate and optimize a Cu leaching process on an industrial scale. It is concluded, therefore, that the chemical system proposed by Xiao et al (2013) may present a high efficiency (98%) for the extraction of Cu present in PCBs if the following process parameters are obeyed: i) $[NH_4OH] = 6.5 \text{ mol.L}^{-1}$; ii) $[(NH_4)_2SO_4] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$; iii) O_2 flow = 120 L.h^{-1} ; iv) leaching time = 3 h; v) concentration of solid in the liquid extraction process = 0.1 kg.L^{-1} .

Similar to the need for new methods and technologies for recycling WEEE is the need to develop new methods of analysis with the concepts of green chemistry, thus, another goal of this study was the development

of a method to control a Cu leaching process using LIBS. Thus, with the results presented it was possible to conclude that LIBS can be used as an alternative technique to control the Cu leaching process. Presenting the advantage of requiring a relatively less complex sample preparation when compared to the determinations performed in ICP OES and without the consumption of critical reagents (such as acids, for example).

CRediT authorship contribution statement

José Augusto Garcia: Data curation, Formal analysis, Investigation, Methodology, Writing - original draft, Writing - review & editing. **José Rocha Andrade da Silva:** Visualization. **Edenir Rodrigues Pereira-Filho:** Conceptualization, Funding acquisition, Project administration, Resources, Software, Supervision, Validation.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors are grateful to the Centro da Tecnologia da Informação Renato Archer - Campinas - SP - Brazil for providing the REMATRONIC laboratory. The author Garcia, J. A. is grateful to the Programa de Pós-Graduação at UFSCar - São Carlos - SP - Brazil for the opportunity to pursue his PhD. This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001. The authors are also grateful to Fapesp (process 2019/24223-5), and to the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Brazil, grant 302719/2020-2).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106007>.

References

- [1] D.F. Andrade, J.P. Romanelli, E.R. Pereira-Filho, Past and emerging topics related to electronic waste management: top countries, trends, and perspectives, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (17) (2019) 17135–17151, <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05089-y>.
- [2] S. Herat, P. Agamuthu, E-waste: a problem or an opportunity? Review of issues, challenges and solutions in Asian countries, *Waste Manag. Res.* 30 (11) (2012) 1113–1129, <https://doi.org/10.1177/0734242X12453378>.
- [3] C.P. Baldé, F. Wang, R. Kuehr, J. Huisman, *The Global E-Waste Monitor*, United Nations University, IAS-SCYCLE, Bonn, Germany, 2014.
- [4] B. Tansel, From electronic consumer products to e-wastes: Global outlook, waste quantities, recycling challenges, *Environ. Int.* 98 (2017) 35–45, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.10.002>.
- [5] K. Hibbert, O.A. Ogunseitan, Risks of toxic ash from artisanal mining of discarded cellphones, *J. Hazard. Mater.* 278 (2014) 1–7, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.089>.
- [6] P. Kiddee, R. Naidu, M.H. Wong, Electronic waste management approaches: an overview, *Waste Manag.* 33 (5) (2013) 1237–1250, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.01.006>.
- [7] A. Buekens, J. Yang, Recycling of WEEE plastics: A review, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 16 (3) (2014) 415–434, <https://doi.org/10.1007/s10163-014-0241-2>.
- [8] L. Zhang, Z. Xu, A Review of Current Progress of Recycling Technologies for Metals from Waste Electrical and Electronic Equipment, *J. Clean. Prod.* 127 (2016) 1–18, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.004>.
- [9] A.K. Awasthi, G.I. Zlamparet, X. Zeng, J. Li, Evaluating waste printed circuit boards recycling: Opportunities and challenges, a mini review, *Waste Manag. Res.* 35 (2017) 346–356, <https://doi.org/10.1177/0734242X16682607>.
- [10] C. LEE, C. CHANG, K. FAN, T. CHANG, An overview of recycling and treatment of scrap computers, *J. Hazard. Mater.* 114 (1-3) (2004) 93–100, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.07.013>.
- [11] J. Guo, J. Guo, Z. Xu, Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review, *J. Hazard. Mater.* 168 (2-3) (2009) 567–590, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.104>.
- [12] S. Syed, Recovery of gold from secondary sources-A review, *Hydrometallurgy.* 115–116 (2012) 30–51, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.12.012>.
- [13] J. Cui, L. Zhang, Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review, *J. Hazard. Mater.* 158 (2-3) (2008) 228–256, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.001>.
- [14] Y. Lu, Z. Xu, Precious metals recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspective, *Resour. Conserv. Recycl.* 113 (2016) 28–39, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.05.007>.
- [15] A. Tuncuk, V. Stazi, A. Akcil, E.Y. Yazici, H. Deveci, Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling, *Miner. Eng.* 25 (1) (2012) 28–37, <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.09.019>.
- [16] A. Behnamfar, M.M. Salarirad, F. Veglio, Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation, *Waste Manag.* 33 (11) (2013) 2354–2363, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.07.017>.
- [17] Y. Xiao, Y. Yang, J. Van Den Berg, J. Sietsma, H. Agterhuis, G. Visser, D. Bol, Hydrometallurgical recovery of copper from complex mixtures of end-of-life shredded ICT products, *Hydrometallurgy.* 140 (2013) 128–134, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.09.012>.
- [18] Z.H.I. Sun, Y. Xiao, J. Sietsma, H. Agterhuis, G. Visser, Y. Yang, Selective copper recovery from complex mixtures of end-of-life electronic products with ammonia-based solution, *Hydrometallurgy.* 152 (2015) 91–99, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.12.013>.
- [19] J. Workman, B. Lavine, R. Chrisman, M. Koch, Process analytical chemistry, *Anal. Chem.* 83 (12) (2011) 4557–4578, <https://doi.org/10.1021/ac200974w>.
- [20] S. Kueppers, M. Haider, Process analytical chemistry-future trends in industry, *Anal. Bioanal. Chem.* 376 (3) (2003) 313–315, <https://doi.org/10.1007/s00216-003-1907-0>.
- [21] C.C. Nascentes, M. das, G.A. Korn, M.V. Boldrin, Química Analítica no Brasil: atualidades, tendências e desafios, *Quim. Nova.* 29 (2017) 1401–1406, <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170080>.
- [22] Gábor Galbács, A critical review of recent progress in analytical laser-induced breakdown spectroscopy, *Anal. Ytical Bioanal. Chem.* 407 (25) (2015) 7537–7562, <https://doi.org/10.1007/s00216-015-8855-3>.
- [23] J. Klus, P. Po, D. Prochazka, J. Novotný, K. Novotný, J. Kaiser, Effect of experimental parameters and resulting analytical signal statistics in laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B J.* 126 (2016) 6–10, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.10.002>.
- [24] Daming Dong, Leizi Jiao, Xiaofan Du, Chunjiang Zhao, Ultrasensitive nanoparticle enhanced laser-induced breakdown spectroscopy using a super-hydrophobic substrate coupled with magnetic confinement, *ChemComm.* 53 (33) (2017) 4546–4549, <https://doi.org/10.1039/C6CC09695F>.
- [25] V.C. Costa, J.P. Castro, D.F. Andrade, J.A. Garcia, M.A. Sperança, T.A. Catelani, D. V. Babos, E.R. Pereira-Filho, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) applications in the chemical analysis of waste electrical and electronic equipment (WEEE), *TrAC - Trends Anal. Chem.* 108 (2018) 65–73, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.08.003>.
- [26] J. Wang, M. Shi, P. Zheng, S. Xue, R. Peng, Quantitative analysis of Ca, Mg, and K in the roots of *Angelica pubescens* f. *biserrata* by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy combined with artificial neural networks, *J. Appl. Spectrosc.* 85 (2018) 190–196, <https://doi.org/10.1007/s10812-018-0631-7>.
- [27] H.K. Sanghapi, K.K. Ayyalasomayajula, F.Y. Yueh, J.P. Singh, D.L. McIntyre, J. C. Jain, J. Nakano, Analysis of slags using laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 115 (2016) 40–45, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2015.10.009>.
- [28] D.F. Andrade, F.M. Fortunato, E.R. Pereira-Filho, Calibration strategies for determination of the In content in discarded liquid crystal displays (LCD) from mobile phones using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), *Anal. Chim. Acta.* 1061 (2019) 42–49, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.02.038>.
- [29] M. Markiewicz-keszycka, X. Cama-moncunill, M.P. Casado-gavalda, Y. Dixit, R. Cama-moncunill, P.J. Cullen, C. Sullivan, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for food analysis: A review, *Trends Food Sci. Technol.* 65 (2017) 80–93, <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.05.005>.
- [30] G.P. Gupta, B.M. Suri, A. Verma, M. Sundararaman, V.K. Unnikrishnan, K. Alti, V. B. Kartha, C. Santhosh, Quantitative elemental analysis of nickel alloys using calibration-based laser-induced breakdown spectroscopy, *J. Alloys Compd.* 509 (9) (2011) 3740–3745, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.189>.
- [31] G. Bilge, I.H. Boyaci, K.E. Eseller, U. Tamer, S. Çakir, Analysis of bakery products by laser-induced breakdown spectroscopy, *Food Chem.* 181 (2015) 186–190, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.02.090>.
- [32] C.P. de Moraes, A.I. Barros, D. Santos Jr., C.A. Ribeiro, M.S. Crespi, G.S. Senesi, J. A. Gomes Neto, E.C. Ferreira, Calcium determination in biochar-based fertilizers by laser-induced breakdown spectroscopy using sodium as internal standard, *Microchem. J.* 134 (2017) 370–373, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.07.005>.
- [33] S. Carter, A.S. Fisher, M.W. Hinds, S. Lancaster, Atomic spectrometry update. Industrial analysis: metals, chemicals and advanced materials, *J. Anal. At. Spectrom.* 27 (2012) 2003–2053, <https://doi.org/10.1039/c2ja90058k>.
- [34] N.D. Lourenço, J.A. Lopes, C.F. Almeida, M.C. Sarragaça, H.M. Pinheiro, Bioreactor monitoring with spectroscopy and chemometrics: A review, *Anal. Bioanal. Chem.* 404 (4) (2012) 1211–1237, <https://doi.org/10.1007/s00216-012-6073-9>.
- [35] P. Po, J. Klus, E. Képe, D. Prochazka, D.W. Hahn, J. Kaiser, On the utilization of principal component analysis in laser-induced breakdown spectroscopy data analysis, a review, *Spectrochim. Acta Part B J.* 148 (2018) 65–82, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.05.030>.
- [36] M.A. Sperança, D.F. Andrade, J.P. Castro, E.R. Pereira-Filho, Univariate and multivariate calibration strategies in combination with laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) to determine Ti on sunscreen: A different sample preparation procedure, *Opt. Laser Technol.* 109 (2019) 648–653, <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.08.056>.
- [37] A.C. Baldino Junior, A.J.G. Cruz, Fundamentos de Balanços de Massa e Energia: um texto básico para análise de processos químicos, 2a, EdUFSCar – Editora da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.
- [38] F.M.V. Pereira, E.R. Pereira-Filho, *Quim. Nova.* 41 (2018) 1061–1071, <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170254>.



Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2021 007231 8

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 45358058000140

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

Endereço: Rodovia Washington Luiz, Km 235, 13565-905, Monjolinho

Cidade: São Carlos

Estado: SP

CEP: 13565-905

País: Brasil

Telefone: 16 3351-9040

Fax:

Email: inovacao@ufscar.br

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): PROCESSO PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS EM AMOSTRAS SÓLIDAS UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ATÔMICA INDUZIDA POR LASER (LIBS), VISANDO O CONTROLE DE QUALIDADE DE PROCESSOS INDUSTRIAIS

Resumo: A presente invenção pertence ao campo da química, engenharia de materiais e campo de saúde, mais especificamente a área de bioengenharia, oncologia e ortopedia. A invenção propõe um compósito formado por uma matriz de biovidro F18, contendo partículas de manganita de lantânio dopada com estrôncio (LSM) em seu interior. Este compósito magnético de matriz vítrea é um novo material que foi otimizado de modo que o ajuste de suas propriedades possibilite a sua aplicação como enxerto ósseo local, e, simultaneamente, atue na terapia de hipertermia de câncer ósseo.

Figura a publicar: 7

Dados do Inventor (72)

Inventor 1 de 5

Nome: JOSÉ AUGUSTO GARCIA

CPF: 29683828884

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Estudante de Pós Graduação

Endereço: Rod. Washington Luís, km 235

Cidade: São Carlos

Estado: SP

CEP: 13565-905

País: BRASIL

Telefone: (16) 335 19040

Fax:

Email: inovacao@ufscar.br

Inventor 2 de 5

Nome: MARCO AURELIO SPERANÇA

CPF: 36172578871

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Estudante de Pós Graduação

Endereço: Rod. Washington Luís, km 235

Cidade: São Carlos

Estado: SP

CEP: 13565-905

País: BRASIL

Telefone: (16) 335 19040

Fax:

Email: inovacao@ufscar.br

Inventor 3 de 5

Nome: FELIPE FERRI HILARIO

CPF: 43105841873

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Estudante de Graduação

Endereço: Rod. Washington Luís, km 235

Cidade: São Carlos

Estado: SP

CEP: 13565-905

País: BRASIL

Telefone: (16) 335 19040

Fax:

Email: inovacao@ufscar.br

Inventor 4 de 5

Nome: EDENIR RODRIGUES PEREIRA FILHO

CPF: 92107125600

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Professor do ensino superior

Endereço: Rod. Washington Luís, km 235

Cidade: São Carlos

Estado: SP

CEP: 13565-905

País: BRASIL

Telefone: (16) 335 19040

Fax:

Email: inovacao@ufscar.br

Inventor 5 de 5

Nome: JOSÉ ROCHA ANDRADE DA SILVA

CPF: 77837924800

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Pesquisador

Endereço: Rod. Washington Luís, km 235

Cidade: São Carlos

Estado: SP

CEP: 13565-905

País: BRASIL

Telefone: (16) 335 19040

Fax:

Email: inovacao@ufscar.br

Documentos anexados

Tipo Anexo	Nome
Relatório Descritivo	Relatorio Descritivo.pdf
Reivindicação	Reivindicacoes.pdf
Resumo	Resumo.pdf
Desenho	Desenhos.pdf
Comprovante de pagamento de GRU 200	GRU200_2019-025.pdf

Acesso ao Patrimônio Genético

- Declaração Negativa de Acesso - Declaro que o objeto do presente pedido de patente de invenção não foi obtido em decorrência de acesso à amostra de componente do Patrimônio Genético Brasileiro, o acesso foi realizado antes de 30 de junho de 2000, ou não se aplica.

Declaração de veracidade

- Declaro, sob as penas da lei, que todas as informações acima prestadas são completas e verdadeiras.

Relatório descritivo para a patente de invenção: "**PROCESSO PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS EM AMOSTRAS SÓLIDAS UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ATÔMICA INDUZIDA POR LASER (LIBS), VISANDO O CONTROLE DE QUALIDADE DE PROCESSOS INDUSTRIAIS**".

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção pertence ao campo da química, com foco em processo de análise de amostras sólidas. A presente invenção tem como principal objetivo substituir os métodos de controle de processos onde se faz necessário a solubilização total de uma amostra sólida em um meio aquoso como, por exemplo, espectrometria de absorção atômica por chama ou forno de grafite, espectrometria de emissão óptica com plasma, entre outras. A invenção é composta por uma sequência de etapas que viabilizam a identificação de elementos químicos presentes em amostras sólidas provenientes de processos industriais utilizando a espectroscopia de emissão atômica induzida por laser (LIBS).

DESCRIÇÃO DO ESTADO DA TÉCNICA

[002] Atualmente a grande maioria das aplicações de PAC on-line e in-line são utilizadas para controlar parâmetros físico-químicos do processo, como, por exemplo, temperatura, pH, condutividade e viscosidade. No entanto, os métodos ópticos provaram ser eficientes para determinar

constituíntes inorgânicos e orgânicos em determinados processos industriais, sendo que uma grande vantagem desses métodos é a capacidade de multiplexação, ou seja, é possível realizar medidas em diferentes posições e locais da amostra utilizando apenas um espectrômetro.

[003] Entre as técnicas espectrométricas que podem ser utilizados em PAC podemos destacar: *X-ray fluorescence* (XRF), *laser-induced breakdown spectroscopy* (LIBS), *near infrared spectroscopy* (NIR), *ultraviolet-visible spectroscopy* (UV-vis), *Mid-infrared spectroscopy* (MIR), *Raman spectroscopy* e *Terahertz spectroscopy*. Workman et al. publicaram em 2011 uma revisão, na qual são mencionadas as vantagens e desvantagens da maioria das técnicas descritas acima, e mencionam ainda alguns processos químicos para o qual as técnicas são utilizadas como ferramentas de controle

[004] No entanto, os métodos espectrométricos para controle de processos químicos geram vários espectros que constituem um grande conjunto de dados, dos quais devem ser extraídos informações de uma forma rápida, sendo assim, a utilização de ferramentas quimiométricas se faz necessário. Entre os métodos quimiométricos mais utilizados para este fim, podemos destacar: i) *principal component analysis* (PCA), ii) *principal component regression* (PCR) e iii) *partial least-squares* (PLS), sendo estes os mais aceitos pela comunidade científica, devido principalmente à simplicidade e a eficiência na recuperação das informações geradas.

[005] A patente US5751416 se refere a um método analítico

usando espectroscopia de ruptura induzida por laser. Essa invenção trata de um sistema LIBS, um sistema versátil que supera a maioria das deficiências de outros sistemas conhecidos no estado da técnica, como o uso de um espelho dicróico em um sistema de laser/espectrômetro e uso de sistema de múltiplas lentes (*multilens*). A sonda óptica LIBS possui um design exclusivo para aplicação prática. Uma única lente é usada para focalizar o feixe de laser e para coletar o sinal LIBS. Este sistema LIBS é adequado para ambientes industriais com acesso limitado à área de medição. O procedimento proposto na presente patente conta com a imobilização da amostra sólida em algum tipo de substrato. Adicionalmente, a patente US5751416 não propõe métodos quimiométricos para a análise e interpretação dos dados obtidos.

[006] A patente US20150346103 apresenta um aparelho de espectroscopia de ruptura induzida por laser (LIBS) e método para a realização de imagens espectrais de uma superfície de amostra. Um laser pulsado de alta taxa de repetição é empregado para produzir um conjunto de pulsos de laser. O feixe de laser é então varrido por um mecanismo de varredura sobre uma superfície da amostra em questão. Cada pulso do laser produz um sinal LIBS a partir de uma posição específica da superfície da amostra, que é então medida por um dispositivo espectrômetro para obter um espectro LIBS. A posição do feixe de laser é registrada e correlacionada com o espectro LIBS correspondente. Um mapeamento bidimensional (2-D) da superfície da amostra para seus espectros LIBS é adquirido dessa maneira para construir uma imagem espectral

LIBS da superfície da amostra. O procedimento proposto na presente patente conta com a imobilização da amostra sólida em algum tipo de substrato. Adicionalmente, a patente US20150346103 não propõe métodos quimiométricos para a análise e interpretação dos dados obtidos.

[007] A patente US9063085 refere-se a um método para analisar uma amostra de material. O método inclui (a) converter uma porção da amostra em plasma várias vezes; (b) registrar um espectro de radiação eletromagnética emitida em resposta a cada uma das conversões de amostra para definir uma sequência de espectros para a amostra, na qual cada membro da sequência corresponde ao espectro registrado em resposta a um diferente das conversões de amostra; (c) usar um processador eletrônico para comparar a sequência de espectros para a amostra com uma sequência de espectros para cada um de pelo menos uma amostra de referência em uma biblioteca de referência; e (d) usar o processador eletrônico para determinar as informações sobre a amostra com base na comparação com as amostras de referência na biblioteca. A patente US9063085 utiliza quimiometria para analisar similaridade entre espectros de emissão atômica obtidos pela técnica LIBS. Já a presente invenção utiliza estas ferramentas para gerar uma imagem química multivariada da superfície das amostras. Adicionalmente, o procedimento proposto na presente patente conta com a imobilização da amostra sólida em algum tipo de substrato, o que não é apresentado em US9063085.

[008] O documento US6763322 fornece métodos e um aparelho para a análise rápida de dados de métodos de imagem,

espectroscópico, sonda de varredura ou sensor. Pela aplicação de análises matemáticas de transformação, como algoritmos de transformação *wavelet*, a um ou conjuntos de dados de várias ordens obtidos de amostras individuais ou matrizes de amostras, os recursos analíticos dos dados são preservados enquanto o ruído indesejado é removido, reduzindo o tempo de integração em mais de 10-dobra em medições subsequentes. A redução no tempo de integração permite a medição de alta produtividade de bibliotecas combinatórias e processos dinâmicos rápidos, enquanto ainda fornece um nível de sinal-ruído adequado para uma medição confiável. A patente US6763322 protege alguns métodos quimiométricos para a análise de dados de espectros de diferentes técnicas, inclusive LIBS. A principal diferença é que, a presente patente, integra o processo de preparo de amostra, a obtenção do espectro por LIBS e a utilização de métodos quimiométricos para a geração de um mapa da superfície da amostra.

[009] O documento US7663749 apresenta sistema e método para melhorar a precisão da medida do(s) elemento(s) constituinte(s) em uma amostra contendo domínios potencialmente incluindo o(s) elemento(s) constituinte(s). Para cada domínio, o volume do domínio é estimado e a concentração do(s) elemento(s) constituinte(s) no domínio é determinada usando LIBS. Quando todos os domínios foram analisados, a concentração volumétrica dos domínios é somada e dividida pelo volume total da amostra. Por conseguinte, limitando a análise de concentração a domínios separados, é possível melhorar a precisão da análise de concentração. A

patente US7663749 protege um método e sistema para a determinação de elementos em amostras heterogêneas, no entanto, a patente está embasada no arranjo dos componentes do equipamento, o que não é o foco da presente patente. A patente US7663749 também não protege uma forma de imobilizar o sólido e não propõe métodos quimiométricos para a análise e interpretação dos dados obtidos.

[010] O documento CN106769311 divulga um método de preparação de um filme de resina MLA que serve como uma amostra de pó de minério. O método de preparação compreende as seguintes etapas: pré-tratamento da amostra, primeira aplicação a frio, segunda aplicação a frio e retificação e polimento. De acordo com o método de preparação divulgado pela invenção, adotando-se um processo de pré-tratamento da amostra, a primeira aplicação a frio, a segunda vez a frio e a retificação e polimento e duas aplicações da amostra de pó em sequência, alta representatividade e alto grau de dispersão dos grânulos da amostra são garantidos; de acordo com as proporções de resina e um agente de cura, tempo de operação suficiente pode ser garantido; enquanto isso, o tempo de permanência e cura de uma amostra de resina é reduzido; todo o fluxo tem as vantagens de um fluxo curto de processo, efeito óbvio, alta praticidade e baixo custo. A patente CN106769311 protege um método de preparo de amostras utilizando resinas para imobilizar os sólidos. No entanto, o método não utiliza a técnica LIBS como método de determinação de metais e não utiliza métodos quimiométricos para a análise e interpretação dos dados obtidos.

[011] O documento CN107525797 fornece um método de análise por espectroscopia de ruptura induzida por laser (LIBS) de um microelemento em uma massa de pó com dimensão em micron. O método compreende a preparação de uma amostra, a otimização de um dispositivo de teste, a seleção dos parâmetros do dispositivo de teste e o esquema específico de um experimento de teste. Um teste experimental dos inventores mostra que o método, comparado com um método convencional para realizar a medição LIBS por torta prensada em pó, tem as seguintes vantagens: 1) a amostra é facilmente preparada e uma prensa torta pesada e alguns adesivos necessários para o bolo prensado em pó não é necessário com base em uma amostra de pó; 2) o efeito da matriz inerente da análise LIBS de uma amostra de pó grosseiro é enfraquecido em grande parte e até removido; 3) a sensibilidade de uma técnica LIBS é mantida. O método fornecido pela invenção é aplicável a várias massas em pó (os diâmetros das partículas são de 35 microns ou menos) e a quaisquer massas sólidas que possam ser esmagadas nas massas em pó através de um triturador mecânico e o método pode ser aplicado, mas não limitado aos campos de indústria, materiais, proteção ambiental, alimentos, medicamentos, cosméticos e similares. A patente CN107525797 protege um método de determinação de elementos traços em amostras sólidas utilizando a técnica LIBS, no entanto, os autores citam que a amostra analisada deve ser um pó com tamanho de partícula igual ou menor que 35 μm . O método da presente patente abrange uma gama maior de tamanho de partículas. Adicionalmente, são utilizados métodos quimiométricos para a análise e interpretação dos dados obtidos

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[012] A presente invenção reivindica o processo de análise e identificação de elementos químicos presentes em amostras sólidas, sendo o método composto pelas etapas de amostragem; homogeneização das amostras; imobilização das amostras; aquisição de espectros através da técnica de emissão atômica induzida por laser (LIBS); tratamento dos dados para análise; e análise dos dados obtidos e tratados.

[013] O processo da presente invenção contempla o os métodos de amostragem estática e dinâmica, sendo que:

o método de amostragem do material sólido é realizado com o sólido estático, podendo estar armazenado em recipientes ou disposto em pilhas; e

o método de amostragem do material sólido é realizado com o sólido em fluxo em um processo, estando disposto em esteiras ou meios similares de transporte de cargas.

[014] O processo de amostragem da presente invenção, quando feito com o sólido estático, é composto pelas etapas de seleção do tipo de amostrador, seleção do recipiente da amostra e seleção do ponto de amostragem, em que

o amostrador é um dentre amostrador Tier, Pá e Trado, sendo o amostrador selecionado de acordo com o material sólido; e

o recipiente da amostra é compatível e não reagente com o sólido amostrado.

[015] O processo de amostragem da presente invenção, quando

feito com o sólido dinâmico, é composto pelas etapas de seleção do tipo de amostrador, seleção do recipiente da amostra e seleção do ponto de amostragem, em que

o amostrador é do tipo automático e instalado ao longo da linha de produção, se movendo perpendicularmente ao eixo do fluxo de produção, com velocidade constante, sendo do tipo de trajetória uma dentre retilínea e curva; e

o recipiente da amostra é compatível e não reagente com o sólido amostrado.

[016] Em uma modalidade da presente invenção, o amostrador com trajetória retilínea tem arestas retas, paralelas, dispostas simetricamente em relação ao eixo do amostrador, e de espessura constante, sendo que a distância D entre as arestas do amostrador com trajetória retilínea é maior que D_0 , em que D_0 é três vezes o diâmetro da maior partícula em mm, para particulados de diâmetro superior a 3 mm, e D_0 é igual a 10 mm, para particulados de diâmetro menor ou igual a 3 mm. Adicionalmente, a velocidade v do amostrador é menor do que $400D/\sqrt{D_0}$.

[017] Em uma modalidade da presente invenção, o amostrador com trajetória circular tem aberturas radiais que cortam o fluxo do sólido a ser amostrado, coletando um incremento para a composição da amostra.

[018] A massa M_i do incremento que compõe a amostra da presente patente é dada pela relação VD/\sqrt{V} , onde V é a vazão

do fluxo em unidade de massa/segundo, e a amostra coletada é homogeneizada utilizando a técnica de quarteamento. A etapa de homogeneização e quarteamento é realizada por meio de uma técnica dentre pilha cônica, pilha longitudinal e quarteador tipo Jones.

[019] O método de imobilização da presente patente é composto pelas etapas de adição de material polimérico ou substância similar que seja coesa após secagem; lixamento da superfície; e polimento da superfície.

[020] Em uma modalidade da presente invenção, o processo de análise e amostragem utiliza a técnica LIBS para a aquisição dos espectros de emissão atômica.

[021] Em uma modalidade da presente invenção, o método de análise por espectrofotometria de amostra sólida, utilizando a técnica LIBS, consiste nas etapas de sujeitar pelo menos um local de uma amostra a uma pluralidade de disparos sucessivos de medição de luz a laser, com cada disparo de medição vaporizando parcialmente pelo menos e transformando uma porção da referida amostra em plasma para causar emissão espectral; detectar a referida emissão espectral após cada tiro de medição com pelo menos um detector de espectro; pré-processamento de dados coletados do detector de espectro para alterar os dados para um formato adequado para análise; e analisar os dados, brutos ou pré-processados, para determinar pelo menos um parâmetro químico.

[022] Em uma modalidade da presente invenção, os dados

coletados pela técnica LIBS são tratados por meio de software gráfico, esse tratamento compreendendo gerar, através de um programa computacional apropriado, uma matriz de dados com dimensão $256 \times N$, onde 256 é o número de pulsos (sinais espectrais) realizados na amostra e N é a quantidade de linhas de emissão registradas em um espaço espectral de 186 a 1042 nm; e selecionar os sinais espectrais de uma determinada linha de emissão (elemento químico de interesse) utilizando uma rotina de cálculos desenvolvida para este objetivo. A rotina utilizada constitui pelo menos as etapas 1) de verificação se o sinal escolhido (*element, intensity*) está listado nos dados de referência (*database*); 2) isolamento do sinal escolhido na matriz $M \times N$ de dados de entrada (*data*), com janela espectral determinada (*window*); 3) verificação e listagem dos possíveis elementos interferentes; 4) cálculo da razão entre o sinal obtido e o sinal de fundo; 5) cálculo da área do sinal escolhido; e 6) cálculo do maior valor encontrado na janela selecionada, para determinação da altura do sinal.

[023] Os resultados do processo desta invenção são gráficos de contorno contendo informações sobre a distribuição de um determinado elemento químico presente na amostra sólida que está sendo analisada.

OBJETIVOS DA INVENÇÃO

[024] A presente invenção tem como principal objetivo substituir os métodos de controle de processos onde se faz necessário a solubilização total de uma amostra sólida em um

meio aquoso como, por exemplo, espectrometria de absorção atômica por chama ou forno de grafite, espectrometria de emissão óptica com plasma, entre outras.

[025] A invenção é composta por uma sequência de etapas que viabilizam a identificação de elementos químicos presentes em amostras sólidas provenientes de processos industriais utilizando a espectroscopia de emissão atômica induzida por laser (LIBS). Esta sequência de etapas pode ser facilmente implementada em um processo industrial para identificar o consumo ou a formação de determinados elementos químicos no sólido (produto ou resíduo) e assim gerar dados para um controle eficaz.

[026] Outro diferencial importante desta invenção está relacionado com a técnica analítica utilizada, sendo que os componentes da LIBS não utilizam nenhum tipo de gás e podem ser facilmente instalados em um ambiente menos controlado que um laboratório convencional, como, por exemplo, em uma linha de produção.

[027] Portanto as principais vantagens desta invenção são a economia com o tempo de preparo da amostra, tempo de determinação e com o consumo de reagentes. Além disso, esta invenção oferece um menor risco a saúde do operador e ao meio ambiente, visto que a maioria dos métodos de solubilização utilizam ácidos e/ou substâncias oxidantes, as quais demandam um maior cuidado durante o processo de solubilização e no descarte de seus resíduos.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[028] Figura 1 - A Figura 1 traz um fluxograma do processo para a determinação de metais em amostras sólidas heterogêneas utilizando a técnica LIBS (7).

[029] Figura 2 - A Figura 2 apresenta diagramas com forma aproximada de uma pilha cônica (21) e o método de quarteamento da pilha cônica (22).

[030] Figura 3 - A Figura 3 traz um diagrama com um exemplo de quarteamento com pilha longitudinal (3).

[031] Figura 4 - A Figura 4 apresenta dois exemplos de moldes utilizados para imobilização: molde fabricado em silicone (41) e molde bipartido fabricado em polipropileno (42).

[032] Figura 5 - A Figura 5 traz a representação esquemática do método de lixamento com mudança de direção da amostra (79).

[033] Figura 6 - A Figura 6 mostra, como exemplo, uma amostra de placas de circuito impresso triturada que foi imobilizada conforme o processo descrito neste documento.

[034] Figura 7 - A Figura 7 apresenta um esquema típico de um sistema LIBS (7), com os principais componentes da técnica.

[035] Figura 8 - A Figura 8 apresenta o padrão de aquisição

de XXY pontos (8) dos espectros de LIBS em cada amostra (79).

[036] Figura 9 - A Figura 9 mostra um exemplo do resultado da análise da distribuição de cobre (Cu) em amostras de placas de circuito impresso trituradas.

[037] Figura 10 - A Figura 10 apresenta um exemplo do processo de análise descrito neste documento, na análise de um processo de lixiviação química para recuperar Cu em placas de circuito impresso. São apresentados três gráficos de contorno da incidência do Cu em amostras com diferentes tempos de lixiviação. Observa-se que, no sólido antes do processo (tempo 0 de lixiviação) há uma grande incidência do sinal de Cu (101), depois de uma hora de lixiviação é observado uma menor incidência do sinal de Cu (102), e com 3 horas de lixiviação a incidência de Cu tende a zero (103).

[038] Figura 11 - A Figura 11 apresenta as etapas do método de cálculo (11) utilizado para análise dos dados coletados por espectrofotometria.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[039] A invenção é composta por uma sequência de etapas que viabilizam a identificação de elementos químicos presentes em amostras sólidas. Tais amostras são provenientes de processos industriais e a identificação é efetuada utilizando espectroscopia de emissão atômica induzida por

laser (LIBS).

[040] Esta sequência de etapas pode ser facilmente implementada em um processo industrial, desde que o processo gere como produto e/ou resíduo um material sólido. Desta forma, o principal objetivo desta invenção é identificar o consumo ou a formação de determinados elementos químicos no sólido (produto ou resíduo) proveniente de um processo e assim gerar dados para um controle eficaz.

[041] Esta invenção visa substituir métodos de controle onde se faz necessário a solubilização total do sólido em um meio aquoso como, por exemplo espectrometria de absorção atômica por chama ou forno de grafite, espectrometria de emissão óptica com plasma, entre outras. Portanto as principais vantagens desta invenção são a economia com o tempo de preparo da amostra, tempo de determinação e com o consumo de reagentes. Além disso, esta invenção oferece um menor risco a saúde do operador e ao meio ambiente, visto que a maioria dos métodos de solubilização utilizam ácidos e/ou substâncias oxidantes, as quais demandam um maior cuidado durante o processo de solubilização e no descarte de seus resíduos.

[042] Outra vantagem importante desta invenção está relacionada a técnica analítica utilizada, sendo que os componentes da LIBS não utilizam nenhum tipo de gás e podem ser facilmente instalados em um ambiente menos controlado que um laboratório convencional como, por exemplo, em uma linha de produção. Estas características também contribuem

para que a invenção proposta seja economicamente mais viável que os métodos descritos anteriormente.

[043] O método da presente invenção se inicia com a amostragem do sólido a ser analisado por meios quimiométricos. O objetivo da etapa de amostragem é obter frações (sub lotes) que mantenham as características do lote original. Esta etapa deve ser realizada seguindo preferencialmente o método descrito neste documento, no entanto, caso o material a ser analisado tenha alguma característica específica e/ou exija cuidados especiais, o operador poderá optar por um método diferente.

[044] A amostragem do material sólido proveniente de um processo industrial poderá ser realizada de duas formas: a) com o sólido estático, ou seja, armazenado em recipientes ou dispostos em montes ou em pilhas, b) com o sólido em fluxo em um processo (por exemplo, em uma esteira).

[045] No caso de sólidos estáticos o operador deverá seguir o seguinte método: 1) Seleção do tipo de amostrador; 2) Seleção do recipiente da amostra; e 3) Ponto de amostragem. Para a escolha dos materiais da confecção do amostrador, estes devem atender os princípios de não reatividade com o material a ser coletado. Caso o amostrador não seja descartável, o material da confecção deve permitir a descontaminação total do equipamento para posterior utilização. A Tabela 1 apresenta os amostradores recomendados para a coleta de materiais sólidos.

Amostrador	Limitações/ Recomendações
Amostrador "Tier"	Não é recomendado para materiais muito secos
Pá	Não utilizar em recipientes, montes e pilhas com profundidades maiores que 20 cm
Trado	Recomendado para recipientes, montes e pilhas com profundidades maiores que 20 cm

Tabela 1: Amostradores recomendados conforme a forma e disposição do sólido que será coletado

[046] Os aspectos mais importantes a serem considerados na escolha de um frasco de amostragem são compatibilidade do material do frasco e da sua tampa com o sólido, resistência, volume e facilidade de manuseio. Normalmente, para sólidos, devem ser utilizados frascos descartáveis de polietileno ou embalagens descartáveis, também de polietileno.

[047] O ponto de amostragem é o local onde será coletada a amostra. A Tabela 2 apresenta os pontos de amostragem em função da disposição do sólido.

Disposição do sólido	Ponto de amostragem
Tambor, contêiner, barril, embalagens ou recipientes similares	Retirar a amostra pela parte superior do recipiente. No caso de embalagens do tipo saco plástico, evitar fazer furos adicionais por onde o material possa vazar. Coletar as amostras de toda a seção vertical, em pontos

	opostos e em diagonal, passando pelo centro do recipiente.
Montes ou pilhas	Retirar as amostras de pelo menos três seções (do topo, do meio e da base). Em cada seção devem ser coletadas quatro alíquotas, equidistantes. O amostrador deve penetrar obliquamente nos montes ou pilhas.

Tabela 2: Pontos de amostragem em função da disposição do sólido

[048] No caso de sólidos dinâmicos ou em fluxo, o operador deverá seguir o seguinte método: 1) Seleção do tipo de amostrador; 2) Seleção do recipiente da amostra. A coleta de incrementos do sólido em fluxo deverá ser realizada em intervalos iguais de tempo, quando a vazão e o parâmetro de interesse são constantes. Caso a vazão não seja constante, o incremento deverá ser coletado em função de uma certa quantidade de massa acumulada ao longo do tempo, e é efetivada aleatoriamente quando há variações periódicas de vazão e do parâmetro de interesse. Na coleta de incrementos do sólido em fluxo, deverão ser instalados amostradores automáticos na linha de produção, os quais são classificados segundo sua trajetória, retilínea ou circular

[049] Os amostradores com trajetória retilínea devem ter arestas retas, paralelas, simétricas em relação ao seu eixo e de espessura constante. Para a confecção de um amostrador com trajetória retilínea, os seguintes parâmetros devem ser respeitados:

A distância D , em milímetros, entre as arestas deve ser sempre maior que D_0 sendo

$D_0 = 3d$, quando $d > 3\text{mm}$ (d =diâmetro da maior partícula em mm) ;

$D_0 = 10\text{mm}$, quando $d \leq 3\text{mm}$ (d =diâmetro da maior partícula em mm) .

A velocidade v (em mm/s) do amostrador deve ser menor que a relação $400D/\sqrt{D_0}$.

A massa M_i do incremento que compõe a amostra pode ser calculada pela expressão VD/\sqrt{V} , sendo V a vazão do fluxo em unidade de massa/segundo.

[050] Os amostradores com trajetória circular devem possuir aberturas radiais que cortam o fluxo do sólido, coletando um incremento para a composição de uma amostra. Tanto os amostradores com trajetória retilínea como circular, deverão mover-se perpendicularmente ao eixo do fluxo, através da seção total do fluxo com velocidade constante, e ter um volume pelo menos três vezes maior que o volume do incremento da amostra, para evitar derramamento.

[051] Os aspectos mais importantes a serem considerados na escolha de um frasco de amostragem são compatibilidade do material do frasco e da sua tampa com o sólido, resistência, volume e facilidade de manuseio. Normalmente, para sólidos, devem ser utilizados frascos descartáveis de polietileno ou embalagens descartáveis, também de polietileno.

[052] A amostra primária é a quantidade de material resultante

da etapa de amostragem a qual será homogeneizada e quarteada nas etapas seguintes do processo. O tamanho da amostra primária deve ser determinado estabelecendo-se, inicialmente, a dimensão do incremento e o número de incrementos a serem retirados, sendo que incremento é a quantidade modular de material retirado de um lote para a composição de uma amostra.

[053] A dimensão do incremento de amostragem é definida pelo tipo de ferramenta utilizada para a retirada da amostra primária e pela granulometria do material. Definida a técnica de amostragem, faz-se necessário estimar a variabilidade do material caso esta não seja conhecida através de testes exploratórios. Nesse caso, um número pré-definido de incrementos são retirados para teste, sendo individualmente preparados e analisados quanto ao parâmetro de interesse.

[054] Supondo-se que os erros provenientes das etapas de preparação e análise não são significativos, a estimativa da variabilidade do material, pode ser obtida por $S_t = \sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2 / (n_t - 1)}$, onde S_t é a estimativa de variabilidade do material a partir de n_t testes exploratórios, expressa como desvio padrão; x_i é o valor atribuído ao parâmetro de interesse no incremento individual; \bar{x} é a média de x_i ; e n_t é o número de incrementos selecionados para teste. Se for retirada uma amostra primária composta por n incrementos, o limite de confiança para a média \bar{x} é dado por $E_s = tS_t / \sqrt{n}$, onde E_s é o erro de amostragem expresso como limite de confiança; t é t-Student para $(n_t - 1)$ graus de liberdade e um

dado nível de confiança; e n é o número de incrementos retirados para compor a amostra primária.

[055] O objetivo da etapa de homogeneização é garantir que todas as partículas do sólido se distribuam de forma homogênea na amostra primária. O quarteamento é uma técnica para reduzir a massa da amostra primária em uma fração menor. Esta etapa deve ser realizada seguindo preferencialmente o método descrito neste documento, no entanto, caso o material a ser analisado tenha alguma característica específica e/ou requeira algum cuidado especial, o operador poderá optar por um método diferente.

[056] A etapa de homogeneização e quarteamento pode ser dividido em diferentes processos manuais e mecânicos para obtenção da amostra final. O determinante para definir qual método de homogeneização e quarteamento serão utilizados está relacionado com o tamanho e peso da amostra primária que foi obtida na amostragem. As técnicas de homogeneização e quarteamento que podem ser utilizados são a) pilha cônica; b) pilha longitudinal; e c) quarteador tipo Jones.

[057] A pilha cônica deve ser usada em caso de uma amostragem com um pequeno ou reduzido volume de material. Desta forma, o operador deve seguir os seguintes passos:

- 1-Limpar e forrar a mesa, bancada ou área onde será formada a pilha. Utilizar papel pardo para forrar a mesa ou lona se realizada no piso do local;
- 2-Depositar a amostra formando uma pilha cônica sobre a mesa ou piso numa das laterais (21);

- 3-Com uma pá, retirar o material da pilha de acima para abaixo, sempre recolhendo a mesma quantidade do material e sem colocar muita massa na pá, e despejar o material formando uma nova pilha do lado da pilha original;
- 4-Repetir o procedimento anterior até terminar de distribuir a massa da primeira pilha na pilha que está sendo formada;
- 5-Refazer a pilha ao menos 2 vezes para garantir a homogeneização;
- 6-Dividir a pilha em quatro setores iguais (22);
- 7-Formar duas novas pilhas juntando as seções A e C e B e D;
- 8-Se a massa final for atingida escolher uma das pilhas e segregar a outra;
- 9-Se necessário, repetir as etapas 6, 7 e 8, até atingir a massa final da amostra.

[058] A pilha longitudinal deve ser utilizada para amostras com grande quantidade de sólidos, em que são feitas inúmeras divisões até formar uma pilha cônica. Desta forma, o operador deve seguir os seguintes passos:

- 1-Limpar e forrar a mesa, bancada ou área onde será formada a pilha. Utilizar papel pardo para forrar a mesa ou lona se realizada no piso do local;
- 2-Forma-se a seguir uma pilha distribuindo sucessivas porções do sólido utilizando uma pá ou equipamento adequado, num dado sentido e no sentido oposto;
- 3-Divide-se a pilha (3) ao meio no sentido longitudinal (31) e, posteriormente, em partes iguais em seu sentido

transversal (32). A espessura de cada seção transversal deve estar relacionada com a largura da pá ou instrumento que será utilizado para a remoção do material (incremento);

4-O quarteamento é feito formando-se duas pilhas cônicas, tomando-se para uma, as porções de índices ímpares e para outra, as de índices pares;

5-Se a massa final for atingida escolher uma das pilhas e segregar a outra;

6-Se necessário, repetir as etapas 2, 3 e 4 com uma das pilhas cônicas, até atingir a massa final da amostra;

[059] O quarteador tipo Jones é constituído por várias calhas inclinadas que devem ter o tamanho, no mínimo, três vezes maior que o tamanho do fragmento. Quanto maior o número de calhas, mais confiáveis são as amostras obtidas. As calhas devem ser de aço inoxidável, com uma inclinação $>45^\circ$. O operador deve colocar a amostra a ser quarteada sobre o quarteador, de maneira lenta e contínua para evitar a obstrução das calhas e a emissão de partículas. Isso pode ser executado com uma pá cuja dimensão seja a mesma da seção longitudinal do quarteador ou com um terceiro recipiente coletor da amostra. É necessário que a amostra a ser quarteada esteja praticamente seca. Para obtenção de amostras de menor massa, repetir a operação com o material contido em um dos recipientes coletores.

[060] A imobilização consiste em envolver a amostra com um material adequado, formando um corpo único. Este procedimento é realizado para: a) facilitar a introdução da

amostra na câmara de ablação do instrumento LIBS, b) tornar a amostra resistente e coesa para suportar a onda de choque formada pela ablação. Esta etapa deve ser realizada seguindo preferencialmente o método descrito neste documento, no entanto, caso o material a ser analisado tenha alguma característica específica e/ou requeira cuidados especiais, o operador poderá optar por um método diferente.

[061] O método de imobilização é subdividido em três etapas: a) adição de material polimérico ou substância similar que após secagem torne-se coesa, b) lixamento da superfície e c) polimento. Para realizar a etapa de imobilização o operador deve seguir os passos descritos em cada uma das etapas citadas.

[062] Na etapa de adição de substância para imobilização, deve-se seguir os passos de

- 1-Pesar, em uma balança adequada, uma massa entre 0,50 e 2,00 gramas da amostra devidamente homogeneizada e quarteada;
- 2-Transferir a amostra para um molde de imobilização e adicionar uma substância que faça a imobilização da amostra (por exemplo: resina epóxi);
- 3-Realizar a desmoldagem manualmente.

[063] Os moldes (41, 42) utilizados nesta etapa devem ter 30 ± 5 mm de diâmetro e podem ser fabricados de qualquer material, desde que o material escolhido não contamine a amostra e seja compatível com a substância de imobilização utilizada.

[064] A etapa de lixamento tem por objetivo expor mais a amostra e dar um acabamento na superfície, preparando-a para o polimento. Este procedimento poderá ser realizado de forma manual ou com um equipamento específico (por exemplo uma politriz). A técnica de lixamento consiste em lixar a superfície da amostra sucessivamente com lixas de granulometria cada vez menor, mudando-se de direção (90°) em cada lixa subsequente até desaparecerem os traços da lixa anterior (5). A sequência mais adequada de lixas para o trabalho é 100, 220, 320, 400, 600 e 1200, mas poderá haver variações de acordo com a amostra. Desta forma, devem ser seguidos os seguintes passos:

- 1-Verificar se há todas as lixas necessárias para realizar o procedimento;
- 2-Fazer um ponto de referência na amostra;
- 3-Começar o lixamento de desbaste;
- 4-Lixar até que só restem os riscos da última lixa;
- 5-Girar a amostra 90° e prosseguir para a próxima lixa;
- 6-Repetir os passos 5 e 6 até alcançar a lixa de granulometria 1200.

[065] A operação pós lixamento visa um acabamento superficial polido isento de marcas. Para este fim, são utilizados materiais abrasivos como pasta de diamante ou alumina. O processo de polimento poderá ser realizado através de uma politriz ou de forma manual. O agente para o polimento mais utilizado é o diamante devido as suas características de granulometria, dureza, forma dos grãos e poder de desbaste, porém, a alumina também é um ótimo agente polidor sendo

utilizada com concentração de 10% em várias granulometrias; dependendo do tipo de agente polidor selecionado será escolhido o pano de polimento.

[066] O operador deverá seguir os seguintes passos:

- 1-Verificar se o pano de polimento está limpo;
- 2-Se for polir com alumina, coloque a mesma sobre o pano de polimento e faça um pouco de água fluir entre a amostra e o pano de polimento para a lubrificação e eliminação de impurezas, se for polir com pasta de diamante, espalhe a mesma sobre o pano e lubrifique com álcool;
- 3-Segurar a amostra levemente em cima do pano de polimento. É recomendado movimentar a amostra no sentido inverso ao do movimento do pano.

[067] O objetivo da etapa de aquisição dos espectros de emissão pela técnica LIBS (7) é obter espectros de emissão atômica que serão tratados por métodos quimiométricos nas etapas posteriores. Os principais componentes da técnica LIBS são: fonte de energia (71), laser (72), lentes (73) e espelhos (74) para focalizar o pulso de laser na superfície da amostra, suporte da amostra (79) que pode ser montada em uma câmara de ablação (75), fibra óptica (76) responsável pela coleta da radiação oriunda do plasma (78), sistema de detecção (espectrômetro/detector) (77) e computador (70) para controle preciso dos eventos temporais, como: disparo do pulso do laser e registro do espectro. A LIBS consiste em uma fonte de laser (71, 72) que, com o auxílio de lentes focalizadoras (73, 74), emite pulsos com alta irradiância (

>GW cm⁻¹) diretamente sobre a superfície da amostra (79). Após a incidência do pulso de laser (72), que pode apresentar uma duração de nano, pico ou femto segundos, a amostra (79) passa pelos processos de aquecimento, derretimento e vaporização em um curto intervalo de tempo. A alta fluência do pulso de laser (72) em uma área bastante reduzida (~100 µm) produz um plasma (78) em altas temperaturas (da ordem de 10.000-20.000 K após poucos ms da incidência do pulso). O material vaporizado (átomos, íons e moléculas) é excitado para um nível de maior energia e ao retornar ao de menor energia (emissão espontânea), emite radiação em comprimento de onda específica para cada elemento.

[068] Os parâmetros recomendados para a aquisição dos sinais são:

- 1-Energia do pulso de laser: 100 mJ
- 2-Diâmetro do feixe (spot size): 100 µm
- 3-Tempo de atraso (delay time): 1 µs
- 4-Velocidade da câmara de ablação: 10 mm/s
- 5-Frequência de ablação: 5 Hz
- 6-Fluência do pulso de laser: 1273 mJ/cm²
- 7-Irradiância do laser: 159,16 GW/cm²
- 8-Potência do pulso de laser: 12,5 MW

[069] A amostra (79) deve ser colocada na câmara de ablação (75) do equipamento LIBS (7), deve-se verificar e ajustar o foco do laser (72) para cada amostra (79) e o padrão de aquisição sugerido para os sinais é uma distribuição matricial de XXY pontos (8), com um pulso em cada ponto. Como exemplo, sugerimos uma aquisição de 16x16 pontos (8).

[070] Para realizar o tratamento dos dados espectrais deverão ser utilizados programas computacionais capazes de realizar cálculos complexos, como, por exemplo Matlab®. O objetivo desta etapa é facilitar ao operador a interpretação dos resultados obtidos na aquisição dos espectros LIBS, pois, devido a alguns fatores relacionados ao ruído do sinal espectral, como: flutuações da energia do pulso do laser, taxa de ablação, acoplamento laser-plasma e as características do plasma, os espectros LIBS são muito complexos para serem interpretados sem nenhum tipo de tratamento prévio.

[071] Após a etapa de aquisição dos espectros, devem ser seguidos os seguintes passos:

- 1-Gerar, através de um programa computacional apropriado, uma matriz de dados com dimensão $M \times N$, onde M é o número de pulsos (sinais espectrais) realizados na amostra e N é a quantidade de linhas de emissão registradas em um espaço espectral de 186 a 1042 nm.
- 2-Selecionar os sinais espectrais de uma determinada linha de emissão (elemento químico de interesse) utilizando uma rotina de cálculos desenvolvida para este objetivo. A rotina de cálculos (11) utilizada neste trabalho foi desenvolvida pelo Grupo de Análises Instrumentais Aplicadas (GAIA) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

[072] A rotina (11) gera duas matrizes de saída, sendo os

"parameters" uma matriz com M linhas e 3 colunas, onde as linhas são os sinais espectrais e as colunas são: 1ª) a relação sinal/sinal de fundo (background); 2ª) a soma (área) de todas as linhas de emissão; 3ª) o valor mais alto (altura do sinal) na janela espectral.

3-Após a seleção do sinal espectral de interesse, o operador deverá dividir os M valores da 3ª coluna da matriz *parameters* com o valor da intensidade relativa da linha de emissão do elemento de estudo (escolhida no item 2).

4-Os valores gerados pela divisão descrita no item 3 devem ser reagrupados em uma matriz XXY , em que $XXY=M$, e, após o reagrupamento, deve ser gerado um gráfico de contorno (9) em programas computacionais apropriados para este fim.

[073] Os resultados do processo desta invenção são gráficos de contorno (9) contendo informações sobre a distribuição de um determinado elemento químico presente na amostra sólida (79) que está sendo analisada.

[074] Sendo o principal objetivo desta invenção identificar o consumo ou a formação de determinados elementos químicos no sólido (produto ou resíduo) proveniente de um processo industrial, a interpretação dos resultados da análise deverá ser de forma comparativa. Portanto, comparando os gráficos de contorno de amostras em diferentes tempos do processo (101, 102, 103), deve-se observar a incidência do sinal do elemento que está sendo controlado e, desta forma, avaliar se o elemento está sendo consumido ou retido no sólido.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de análise e identificação de elementos químicos presentes em amostras sólidas, com etapas de amostragem, análise e tratamento dos dados, **caracterizado pelo** fato de que o processo compreende as etapas de:

amostragem;

homogeneização das amostras;

imobilização das amostras;

aquisição de espectros através da técnica de emissão atômica induzida por laser (LIBS);

tratamento dos dados coletados; e

análise dos dados coletados e tratados.

2. Processo de análise e identificação de elementos químicos presentes em amostras sólidas, com etapas de amostragem, análise e tratamento dos dados, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que o método de amostragem do material sólido é realizado com o sólido estático, podendo estar armazenado em recipientes ou disposto em pilhas.

3. Processo de análise e identificação de elementos químicos presentes em amostras sólidas, com etapas de amostragem, análise e tratamento dos dados, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que o método de amostragem do material sólido é realizado com o sólido em fluxo em um processo, estando disposto em esteiras ou meios similares de transporte de cargas.

4. Processo de análise e identificação de elementos

químicos presentes em amostras sólidas, com etapas de amostragem, análise e tratamento dos dados, de acordo com as reivindicações 1 e 2, **caracterizado pelo** fato de que o método de amostragem é composto pelas etapas de seleção do tipo de amostrador, seleção do recipiente da amostra e seleção do ponto de amostragem, em que

o amostrador é um dentre amostrador Tier, Pá e Trado, sendo o amostrador selecionado de acordo com o material sólido; e

o recipiente da amostra é compatível e não reagente com o sólido amostrado.

5. Processo de análise e identificação de elementos químicos presentes em amostras sólidas, com etapas de amostragem, análise e tratamento dos dados, de acordo com as reivindicações 1 e 3, **caracterizado pelo** fato de que o método de amostragem é composto pelas etapas de seleção do tipo de amostrador, seleção do recipiente da amostra e seleção do ponto de amostragem, em que

o amostrador é do tipo automático e instalado ao longo da linha de produção, se movendo perpendicularmente ao eixo do fluxo de produção, com velocidade constante, sendo do tipo de trajetória uma dentre retilínea e curva; e

o recipiente da amostra é compatível e não reagente com o sólido amostrado.

6. Processo de análise e identificação de elementos químicos presentes em amostras sólidas, com etapas de amostragem, análise e tratamento dos dados, de acordo com a

reivindicação 5, **caracterizado pelo** fato de que o amostrador com trajetória retilínea tem arestas retas, paralelas, dispostas simetricamente em relação ao eixo do amostrador, e de espessura constante.

7. Processo de análise e identificação de elementos químicos presentes em amostras sólidas, com etapas de amostragem, análise e tratamento dos dados, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado pelo** fato de que:

a distância D entre as arestas do amostrador com trajetória retilínea é maior que D_0 , em que

D_0 é três vezes o diâmetro da maior partícula em mm, para particulados de diâmetro superior a 3 mm;

D_0 é igual a 10 mm, para particulados de diâmetro menor ou igual a 3 mm; e

a velocidade v do amostrador é menor do que $400D/\sqrt{D_0}$.

8. Processo de análise e identificação de elementos químicos presentes em amostras sólidas, com etapas de amostragem, análise e tratamento dos dados, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado pelo** fato de que o amostrador com trajetória circular tem aberturas radiais que cortam o fluxo do sólido a ser amostrado, coletando um incremento para a composição da amostra.

9. Processo de análise e identificação de elementos químicos presentes em amostras sólidas, com etapas de amostragem, análise e tratamento dos dados, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado pelo** fato de que a massa M_i do incremento que compõe a amostra é dada pela relação VD/\sqrt{V} ,

onde V é a vazão do fluxo em unidade de massa/segundo.

10. Processo de análise e identificação de elementos químicos presentes em amostras sólidas, com etapas de amostragem, análise e tratamento dos dados, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que a amostra coletada é homogeneizada utilizando a técnica de quarteamento.

11. Processo de análise e identificação de elementos químicos presentes em amostras sólidas, com etapas de amostragem, análise e tratamento dos dados, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado pelo** fato de que a etapa de homogeneização e quarteamento é realizada por meio de, mas não restrito a, uma técnica dentre pilha cônica, pilha longitudinal e quarteador tipo Jones.

12. Processo de análise e identificação de elementos químicos presentes em amostras sólidas, com etapas de amostragem, análise e tratamento dos dados, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que o método de imobilização é composto pelas etapas de:

adição de material polimérico ou substância similar que seja coesa após secagem;

lixamento da superfície; e

polimento da superfície.

13. Processo de análise e identificação de elementos químicos presentes em amostras sólidas, com etapas de amostragem, análise e tratamento dos dados, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que a aquisição dos espectros de emissão atômica é realizada pela técnica

LIBS.

14. Método para analisar uma amostra sólida por espectrofotometria, **caracterizado pelo** fato de que compreende:

sujeitar pelo menos um local de uma amostra a uma pluralidade de disparos sucessivos de medição de luz a laser, com cada disparo de medição vaporizando parcialmente pelo menos e transformando uma porção da referida amostra em plasma para causar emissão espectral;

detectar a referida emissão espectral após cada tiro de medição com pelo menos um detector de espectro;

pré-processamento de dados coletados do detector de espectro para alterar os dados para um formato adequado para análise; e

analisar os dados pré-processados para determinar pelo menos um parâmetro químico.

15. Método para análise de dados de uma amostra sólida coletados por espectrofotometria, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado pelo** fato de que os dados coletados são tratados por meio de software gráfico, esse tratamento compreendendo:

gerar, através de um programa computacional apropriado, uma matriz de dados com dimensão $M \times N$, onde M é o número de pulsos (sinais espectrais) realizados na amostra e N é a quantidade de linhas de emissão registradas em um espaço espectral de 186 a 1042 nm; e

selecionar os sinais espectrais de uma determinada

linha de emissão (elemento químico de interesse) utilizando uma rotina de cálculos desenvolvida para este objetivo.

16. Método para análise de dados de uma amostra sólida coletados por espectrofotometria, de acordo com as reivindicações 14 e 15, **caracterizado pelo** fato de que a rotina de cálculos envolve pelo menos as etapas de:

verificação se o sinal escolhido (*element, intensity*) está listado nos dados de referência (*database*);

isolamento do sinal escolhido na matriz M×N de dados de entrada (*data*), com janela espectral determinada (*window*);

verificação e listagem dos possíveis elementos interferentes;

cálculo da razão entre o sinal obtido e o sinal de fundo;

cálculo da área do sinal escolhido; e

determinação da altura do sinal.

17. Método para análise de dados de uma amostra sólida coletados por espectrofotometria, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado pelo** fato de que os resultados do processo desta invenção são gráficos de contorno contendo informações sobre a distribuição de um determinado elemento químico presente na amostra sólida que está sendo analisada.

RESUMO

“PROCESSO PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS EM AMOSTRAS SÓLIDAS UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ATÔMICA INDUZIDA POR LASER (LIBS), VISANDO O CONTROLE DE QUALIDADE DE PROCESSOS INDUSTRIAIS”

A presente invenção pertence ao campo da química, com foco em processo de análise de amostras sólidas. A presente invenção tem como principal objetivo substituir os métodos de controle de processos em que se faz necessária a solubilização total de uma amostra sólida em um meio aquoso como, por exemplo, espectrometria de absorção atômica por chama ou forno de grafite, espectrometria de emissão óptica com plasma, entre outras. A invenção é composta por uma sequência de etapas que viabilizam a identificação de elementos químicos presentes em amostras sólidas provenientes de processos industriais utilizando a espectroscopia de emissão atômica induzida por laser (LIBS).



Figura 1

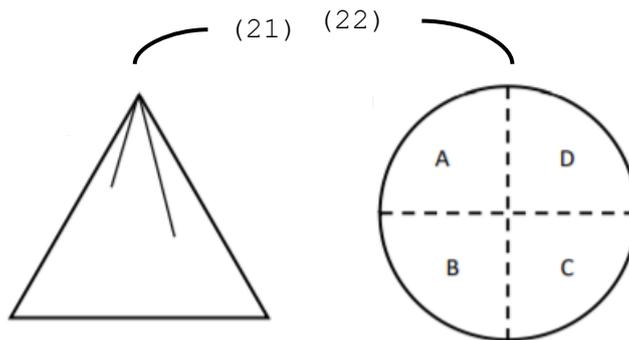


Figura 2

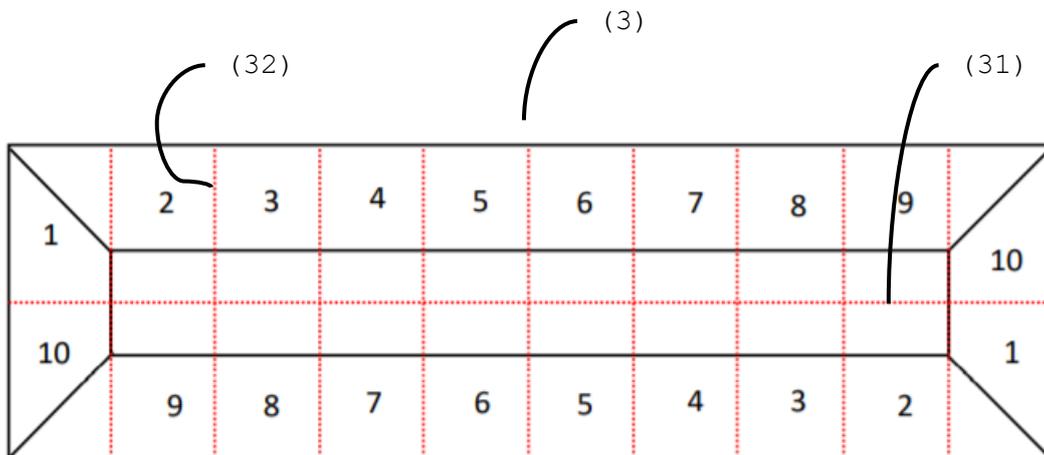


Figura 3

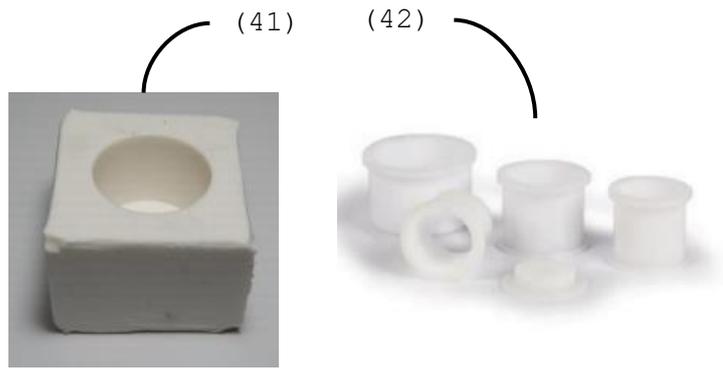


Figura 4

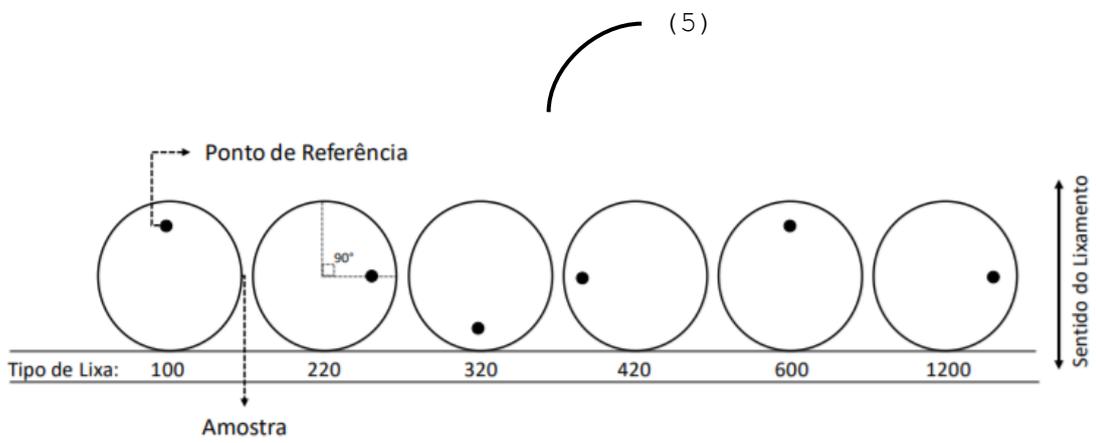


Figura 5



Figura 6

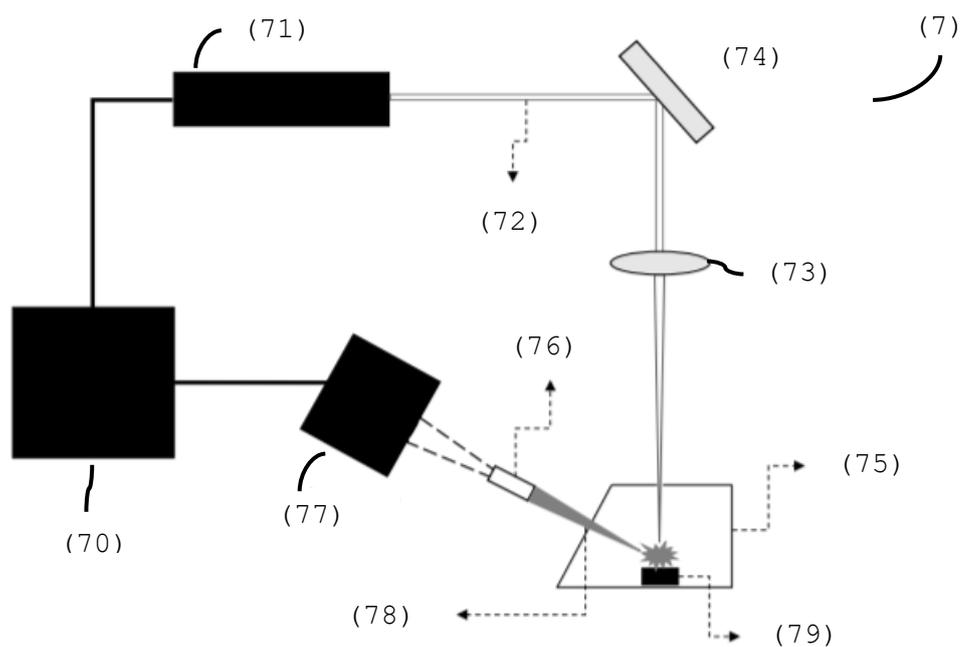


Figura 7

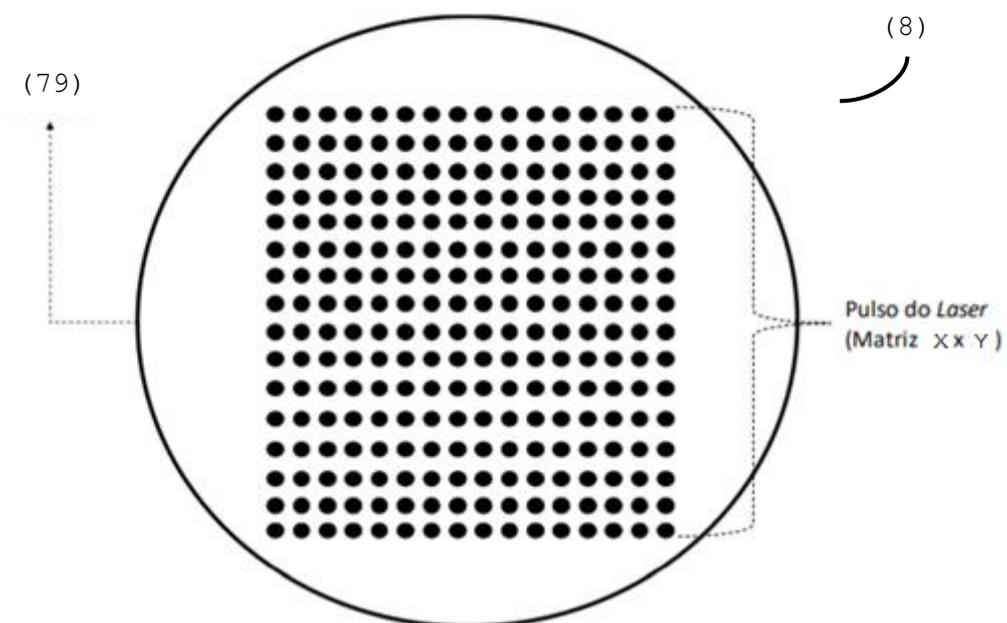


Figura 8

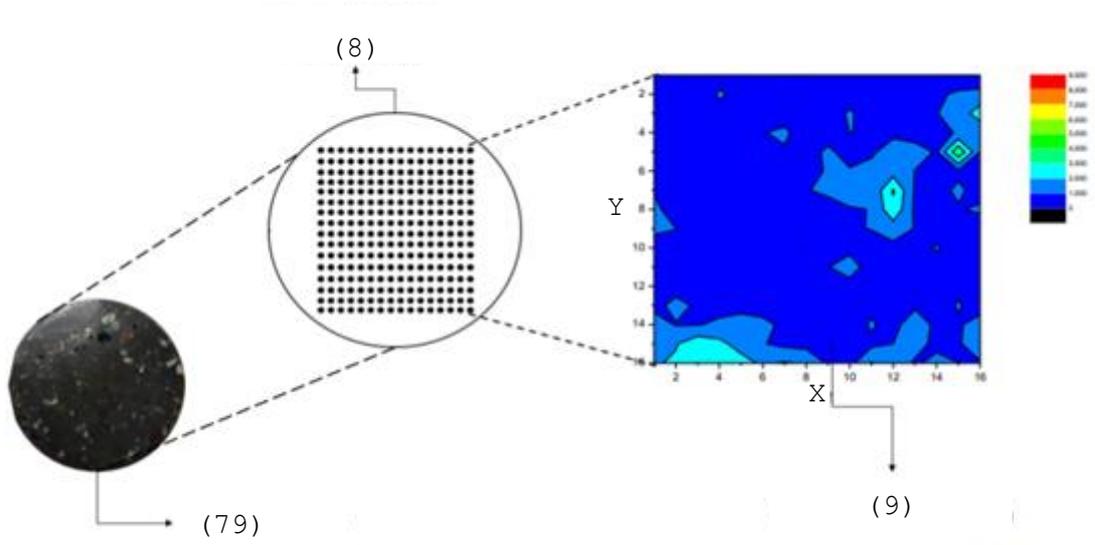


Figura 9

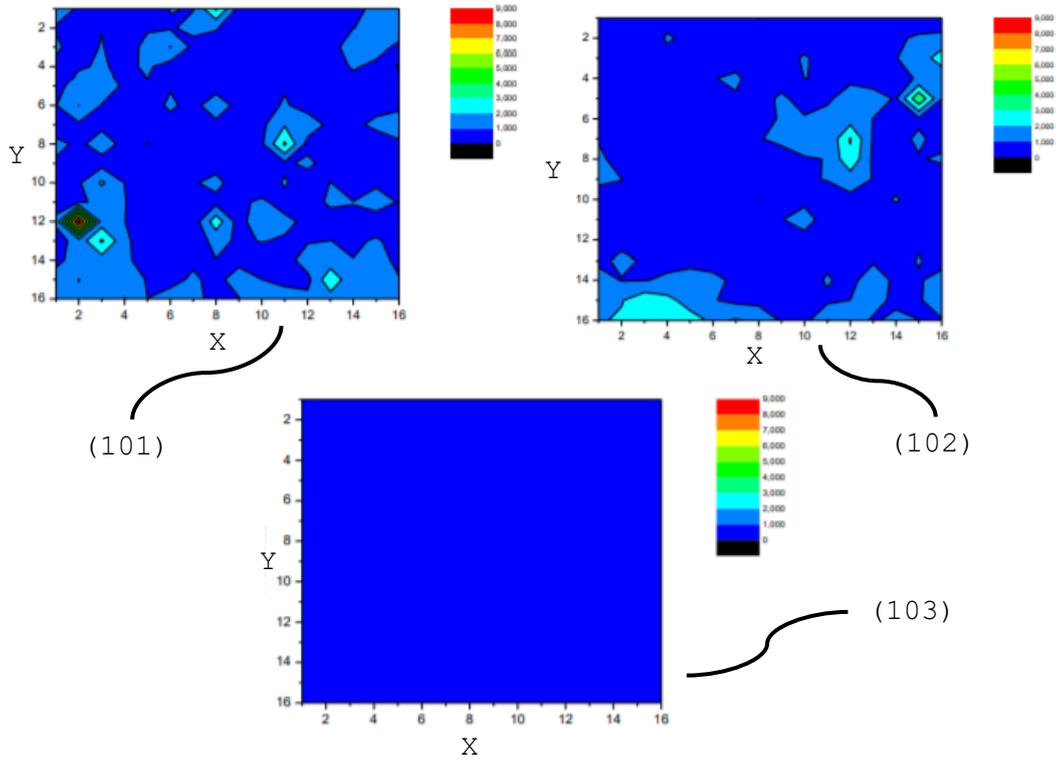


Figura 10

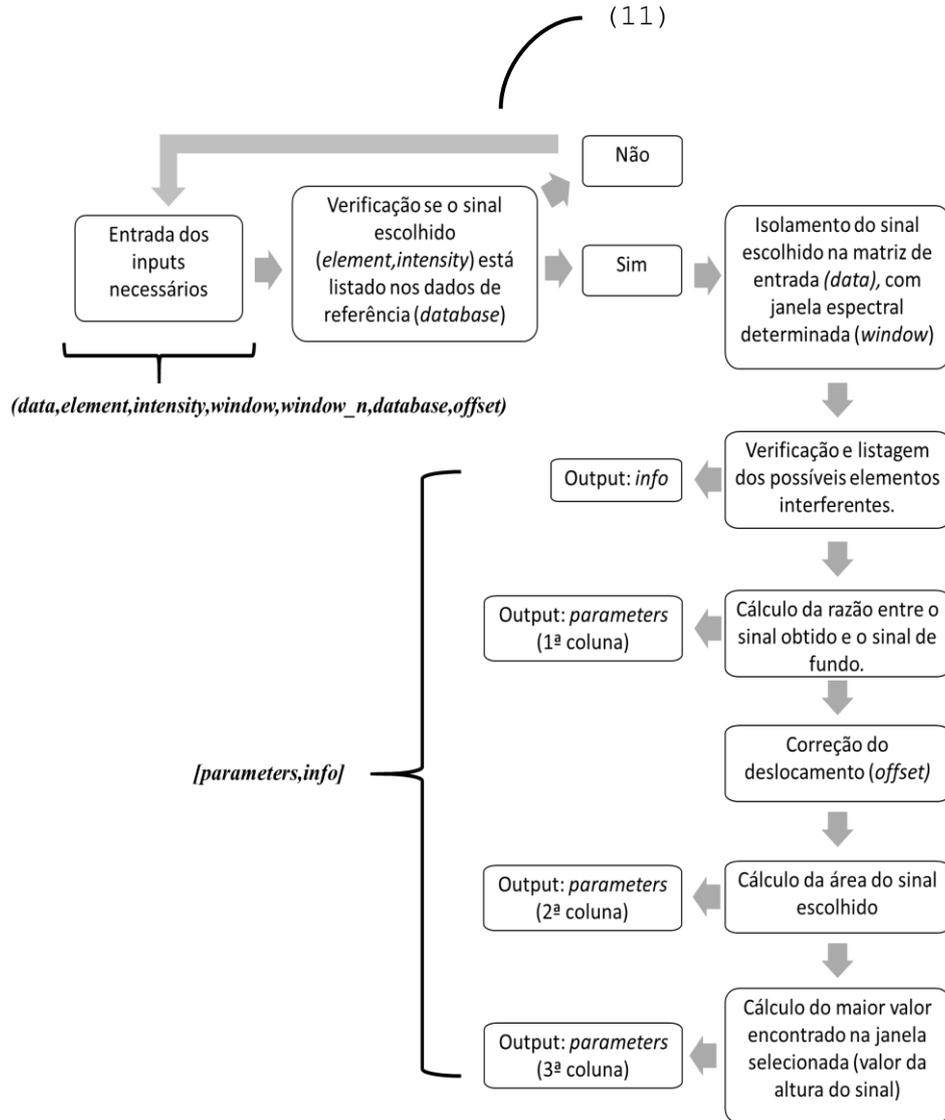


Figura 11

INSTRUÇÕES:

A data de vencimento não prevalece sobre o prazo legal. O pagamento deve ser efetuado antes do protocolo. Órgãos públicos que utilizam o sistema SIAFI devem utilizar o número da GRU no campo Número de Referência na emissão do pagamento. Serviço: 200-Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

[Clique aqui e pague este boleto através do Auto Atendimento Pessoa Física.](#)

[Clique aqui e pague este boleto através do Auto Atendimento Pessoa Jurídica.](#)

Recibo do Pagador

BANCO DO BRASIL | 001-9 | 00190.00009 02940.916196 33277.180171 3 85990000007000

Nome do Pagador/CPF/CNPJ/Endereço				
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS CPF/CNPJ: 45358058000140				
RODOVIA WASHINGTON LUIZ KM 235 13565 905 MONJOLINHO, SÃO CARLOS -SP CEP:13565905				
Sacador/Avalista				
Noosso-Número	Nr. Documento	Data de Vencimento	Valor do Documento	(=) Valor Pago
29409161933277180	29409161933277180	23/04/2021	70,00	
Nome do Beneficiário/CPF/CNPJ/Endereço				
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUST CPF/CNPJ: 42.521.088/0001-37				
RUA MAYRINK VEIGA 9 24 ANDAR ED WHITE MARTINS, RIO DE JANEIRO - RJ CEP: 20090910				
Agência/Código do Beneficiário			Autenticação Mecânica	
2234-9 / 333028-1				

BANCO DO BRASIL | 001-9 | 00190.00009 02940.916196 33277.180171 3 85990000007000

Local de Pagamento					Data de Vencimento	
PAGÁVEL EM QUALQUER BANCO ATÉ O VENCIMENTO					23/04/2021	
Nome do Beneficiário/CPF/CNPJ					Agência/Código do Beneficiário	
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUST CPF/CNPJ: 42.521.088/0001-37					2234-9 / 333028-1	
Data do Documento	Nr. Documento	Espécie DOC	Aceite	Data do Processamento	Nosso-Número	
25/03/2021	29409161933277180	DS	N	25/03/2021	29409161933277180	
Uso do Banco	Carteira	Espécie	Quantidade	xValor	(=) Valor do Documento	
29409161933277180	17	R\$			70,00	
Informações de Responsabilidade do Beneficiário					(-) Desconto/Abatimento	
A data de vencimento não prevalece sobre o prazo legal.						
O pagamento deve ser efetuado antes do protocolo.						
Órgãos públicos que utilizam o sistema SIAFI devem utilizar o número da GRU n					(+ Juros/Multa	
o campo Número de Referência na emissão do pagamento.						
Serviço: 200-Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de						
Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT					(-) Valor Cobrado	

Nome do Pagador/CPF/CNPJ/Endereço					Código de Baixa	
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS CPF/CNPJ: 45358058000140					Autenticação Mecânica -	
RODOVIA WASHINGTON LUIZ KM 235 13565 905 MONJOLINHO,					Ficha de Compensação	
SAO CARLOS-SP CEP:13565905						
Sacador/Avalista						

