

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

**Emprego de Imagens Hiperespectrais e Espectrometria de
Emissão em Plasma Induzido por Laser na Análise Direta de
Amostras de Lixo Eletrônico**

RODRIGO RODRIGUES VICTOR DE CARVALHO*

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
MESTRE EM QUÍMICA, área de con-
centração: QUÍMICA ANALÍTICA.

Orientador: Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho

***Bolsista: CNPq**

São Carlos-SP
2015

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

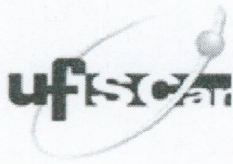
C331ei

Carvalho, Rodrigo Rodrigues Victor de.
Emprego de imagens hiperspectrais e espectrometria de
emissão em plasma introduzido por laser na análise direta
de amostras de lixo eletrônico / Rodrigo Rodrigues Victor de
Carvalho. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
71 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2015.

1. Química analítica. 2. Espectrometria de emissão óptica
com plasma induzido por laser. 3. Quimiometria. I. Título.

CDD: 543 (20^a)

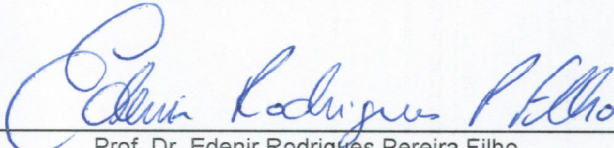


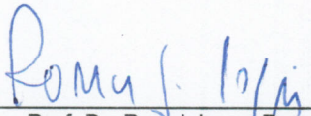
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

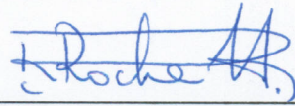
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Rodrigo Rodrigues Victor de Carvalho, realizada em 27/02/2015:


Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho
UFSCar


Prof. Dr. Ronei Jesus Poppi
UNICAMP


Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho
UFSCar

“Não temas porque eu sou contigo, não te assombres porque eu sou teu Deus, te sustento e te ajudo com a destra da minha justiça”

Isaias 41:10

“Nossa maior fraqueza está em desistir. O caminho mais certo de vencer é tentar mais uma vez.”

Thomas Edison

Dedico este trabalho a minha família, aos meus Sogros e a minha
noiva Leidaiany.

Obrigado pelo carinho de todos vocês.

,

Agradeço primeiramente a Deus, por não me desamparar nos momentos difíceis e me dar forças para que pudesse concluir esta etapa em minha vida.

À minha mãe Maria, ao meu Pai Luiz Dório, às minhas irmãs, Carolina e Camila por me ensinarem a nunca desistir dos meus sonhos.

À minha noiva Leidaiany, pelo companheirismo, amor, carinho e paciência, por sempre estar ao meu lado nos momentos de dificuldade.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho, pela orientação, sugestões e por contribuir para o meu crescimento profissional.

Ao Professor Renato Lajarim Carneiro, pelas rotinas cedidas e sugestões para o trabalho.

Ao movimento universidades renovadas (MUR) por me mostrarem que nunca é tarde para se voltar a Deus.

A todos os membros do Grupo de Análise Instrumental Aplicada (GAIA). Em especial, ao Jozemir, Wendel e Jomarc, pela amizade, pelas conversas agradáveis e divertidas, pelas importantes sugestões e contribuições para o desenvolvimento deste trabalho.

À Raquel, pela longa amizade desde a graduação, conselhos e contribuições para meu crescimento pessoal e profissional.

À Dr^a. Lucimar Fialho, pela ajuda nos contra-tempos.

Ao Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos pela oportunidade de realizar o mestrado acadêmico e dar continuidade aos meus estudos. Às secretárias do Programa de Pós-Graduação, Ariane e Cristina, pelo suporte e auxílio.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela bolsa concedida, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo financiamento do LIBS (projeto 2012/01769-3), e à Applied Spectra pelas medidas com LA-ICP-MS

Muito Obrigado!!!

LISTA DE ABREVIATURAS

ABINNE – Associação Brasileira da Indústria Eletroeletrônica

FAAS - *Flame Atomic Absorption Spectrometry*

ICP OES - *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

LA-ICP-MS - *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer*

LIBS - *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*

PBDE - Polibromato dimetil éter

PCA - *Principal Component Analysis*

PCIs – Placas de circuito impresso

PIB – Produto Interno Bruto

PNRS – Política Nacional dos Resíduos Sólidos

RoHS - *restriction of certain hazardous substances*

SEM-EDS - *Scanning Electron Microscopy with X-ray Microanalysis*

SVD – *Singular Value Decomposition*

TBBPA – Tetrabromobisfenol-A

WEEE - *waste electrical and electronic equipment*

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Parâmetros de operação do LIBS	25
Tabela 4.2 -Parâmetros de operação do ICP OES empregado na determinação de Cr e Pb	26
Tabela 5.1 – Linhas de emissão dos elementos segregados, obtidas através do software Aurora (Applied Spectra).....	39
Tabela 5.2 - Linhas de emissão do elemento Pb obtidas através do software Aurora (Applied Spectra) para espectros da solda de PCI da amostra de mouse51	
Tabela 5.3 - Elementos encontrados por LIBS e LA-ICP-MS.....	59
Tabela 5.4 – Figuras de mérito obtidos por ICP OES para Cr e Pb no pente de memória	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Etapas do processo de reciclagem de WEEE.....	9
Figura 3.2 - Esquema de um sistema LIBS.....	12
Figura 3.3 - Decomposição da matriz X em escores e loadings pela PCA. E corresponde à matriz de erros.....	16
Figura 3.4 - Sistema RGB: Cada pixel possui uma cor que varia de uma intensidade de 0 a 255, as cores vermelho, verde e azul correspondem a um total de três matrizes neste sistema de cores	19
Figura 3.5 – Sistema de Imagens Hiperespectrais: Neste caso, cada pixel corresponde a um espectro e cada matriz é associada a um comprimento de onda.	19
Figura 3.6 - Desdobramento dos dados e obtenção dos mapas de escores. É importante destacar que essa operação não altera a estrutura dos dados.....	20
Figura 4.1 - Amostra de PCI de celular	22
Figura 4.2 - Amostra de PCI de mouse.....	23
Figura 4.3 - Amostra de pente de memória.....	23
Figura 4.4 - Amostra de PCI de celular: os pontos vermelhos indicam os locais onde os pulsos foram efetuados.....	27
Figura 4.5 - Etapas empregadas na análise da PCI de celular.	28
Figura 5.1 - Superfície com mesma composição química e diferentes perfis espectrais.....	32
Figura 5.2 - Cálculo das normas para as replicadas	32
Figura 5.3 - Cálculo das normas individuais.....	33
Figura 5.4 - Espectro de emissão típico obtido da PCI de celular	34
Figura 5.5 - Espectro de emissão normalizado da amostra de PCI.....	35
Figura 5.6 - Mapa de escores referente a PC2 (14%) do 5º pulso.....	36
Figura 5.7 - Valores de loadings referentes a PC2 (14%) do 5º pulso.....	37

Figura 5.8 - Elementos identificados pelo SEM-EDS na superfície (setas com linha sólida) e nas crateras (setas com linhas pontilhadas).....	41
Figura 5.9 - Micrografias de regiões da placa de celular.....	42
Figura 5.10 - Normalização pela intensidade relativa	44
Figura 5.11 - Linhas de emissão do espectro normalizado.....	45
Figura 5.12 - Espectro normalizado pela intensidade relativa.....	46
Figura 5.13 – Mapa de escores correspondente ao 1º pulso	47
Figura 5.14 – Mapa de escores correspondente ao 10º pulso	48
Figura 5.15 - Espectros da solda com elemento chumbo (normalizada).....	52
Figura 5.16 - Espectros da solda com elemento chumbo (normalizada pela intensidade relativa)	52
Figura 5.17 – Mapa de escores da área delimitada com solda e gráfico de loadings, para PCI de amostra de mouse	54
Figura 5.18 – Mapas de escores oriundos dos dados do LA-ICP-MS e LIBS ..	57
Figura 5.19 – Mapa de escores e gráfico de loadings indicando a presença de Pb e Cr detectados por LA-ICP-MS em placa de memória.	62

RESUMO

EMPREGO DE IMAGENS HIPERESPECTRAIS E ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO EM PLAMA INDUZIDO POR LASER NA ANÁLISE DIRETA DE AMOSTRAS DE LIXO ELETRÔNICO.

A espectrometria de emissão em plasma induzido por laser foi combinada com ferramentas quimiométricas para estudar a composição química de lixo eletrônico. Três amostras de placas de circuito impresso foram escolhidas para análise: amostras de PCIs de celular, mouse e pente de memória. A primeira amostra com uma área de 30 mm x 40 mm foi analisada por LIBS. Pulsos de lasers foram efetuados em 1200 pontos gerando um total de 12000 espectros. Normalizando-se os dados, foi realizada uma análise exploratória quando 18 linhas de emissão foram separadas: Al, Au, Ba, Ca, Co, Cu, Fe K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Sb, Si, Sn, Ti e Zn. Informações semiquantitativas foram adquiridas com microscópio eletrônico de varredura com energia dispersiva de raios x. Em uma segunda etapa, os dados foram normalizados pela intensidade relativa e auto-escalados, e uma nova PCA foi executada. Mapas de escores foram gerados com PC1 contendo 19 e 16% de variância explicada para os pulsos 1 e 10, respectivamente. Na amostra de mouse, uma pequena área de 5 mm x 15 mm foi analisada, sendo investigada a presença do elemento Pb e as cinco linhas de emissão mais intensas foram separadas. Os dados foram normalizados pela intensidade relativa e auto escalados, PCA foi empregada e mapas de escores foram gerados, com PC1 contendo 88% de variância explicada. O elemento Pb foi quantificado por espectrometria de absorção atômica em chama, encontrando-se uma concentração de 25% (m/m). Pequenas áreas de 10 mm x 10 mm foram analisadas no pente de memória utilizando espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado com ablação por laser, os dados foram normalizados e mapas de escores foram gerados, sendo que os elementos Cr e Pb foram identificados e quantificados por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado, apresentando teores de 7 e 70 ppm, respectivamente.

ABSTRACT

EMPLOYMENT OF HYPERESPECTRAL IMAGING AND LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY IN DIRECT ANALYSIS OF WASTE ELECTRICAL AND ELECTRONIC EQUIPMENT.

In this study, laser induced breakdown spectroscopy was combined with chemometric tools to study the chemical composition of WEEE discarded. For this, three samples of printed circuit board were chosen for analysis: PCBs samples of mobile phone, mouse and memory stick. The first sample with an area of 30 x 40 mm was forwarded to the LIBS, laser pulses were made in 1200 points generating a total of 12,000 spectra. Normalizing the data, initial exploratory analysis was conducted in which 18 emission lines were separated corresponding to Al, Au, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Sb, Si, Sn Ti and Zn. Semi quantitative information were acquired with scanning electron microscopy with X-ray microanalysis. In a second step, the data were normalized by the relative intensity and self-scaled, where principal component analysis was performed. Scores maps were generated with PC1 containing 19 and 16% of variance explained by the pulses 1 and 10. In the mouse sample, a small area containing 5 x 15 mm was analyzed, and investigated the presence of Pb, the five more intense emission lines of Pb were separated. Data were normalized by the relative intensity and self scaled, PCA was used and scores of maps were generated, with PC1 containing 88% of the explained variance. The Pb element was quantified by Flame Atomic Absorption Spectrometry finding a concentration of 25% (w/w). Small areas of 10 x 10 mm were analyzed in the memory stick using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometer. Data were normalized, scores were generated and maps the elements Cr and Pb were identified and quantified by Inductively coupled plasma optical emission spectrometry, with concentrations of 7 and 70 mg/kg, respectively

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	2
2- OBJETIVOS.....	5
3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1. Lixo eletrônico	7
3.2. <i>Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)</i>	11
3.3. Quimiometria e Imagens Hiperespectrais	14
3.3.1. Análise de Componentes Principais (PCA).....	14
3.3.2. Espectroscopia de imagens	17
4- PARTE EXPERIMENTAL	22
4.1. Amostras	22
4.2 Reagentes e Soluções	24
4.3 Equipamentos e Acessórios	24
4.4.Tratamento dos dados.....	26
4.5. Procedimento Experimental.....	26
4.5.1 Análise de amostra de celular	26
4.5.2. Análise de amostra de mouse.....	28
4.5.3. Análise de amostra de pente de memória.....	29
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1. Análise de amostra de celular	31

5.1.1. Pré-tratamento dos dados.....	31
5.1.2. Análise exploratória inicial utilizando todo o perfil espectral	33
5.1.3. Caracterização via SEM-EDS.....	40
5.1.4. Caracterização da PCI <i>via</i> imagens hiperespectrais.....	43
5.2. Análise de amostra de mouse.....	51
5.3. Análise de amostra pente de memória (LA-ICP-MS e LIBS)	55
5.4. Possíveis aplicações em reciclagem.....	64
CONCLUSÕES	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68

Capítulo 1

Introdução

1- Introdução

Dispositivos eletrônicos como notebooks, telefones celulares, televisores de tela plana, câmeras fotográficas, máquinas filmadoras são de suma importância no que tange à tecnologia moderna, sendo utilizados pelas pessoas para suprir suas necessidades pessoais de consumo e comunicação. Entretanto, devido ao maior nível de exigência dos consumidores e ao desejo de adquirir aparelhos eletrônicos cada vez mais sofisticados e com mais recursos tecnológicos, a vida útil dos mesmos é cada vez mais reduzida pelos seus fabricantes. Esse processo tem provocado o descarte desses aparelhos em um intervalo de tempo cada vez mais reduzido. Esses materiais descartados são denominados *waste electrical and electronic equipment* (WEEE) ou lixo eletrônico¹.

Placas de circuito impresso (PCIs) se encontram entre os eletroeletrônicos descartados, sendo compostas por polímeros e diversos elementos químicos. Os riscos associados ao descarte inadequado de equipamentos eletroeletrônicos são devido a estes materiais conterem vasto número de substâncias perigosas. Estas substâncias podem ser retardantes de chama à base de bromo (polibromato dimetil éteres (PBDE), tetrabromobisfenol-A (TBBPA), pentabromofenol, entre outros, e elementos tóxicos (Ba, Cd, Hg, Pb, Sb). Quando descartados de forma inadequada, estas espécies químicas podem oferecer riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Devido à presença destas espécies químicas, a reciclagem de lixo eletrônico torna-se difícil. No caso das lâmpadas fluorescentes, por exemplo, a desmontagem manual pode oferecer riscos aos trabalhadores devido à presença de mercúrio metálico¹.

Na reciclagem destes materiais, o maior exemplo é o da fundição, que visa a recuperação de ligas metálicas derivadas de lixo eletrônico, onde os riscos se encontram na vaporização de metais que possuem baixos pontos de fusão como Cd e Pb, que podem ser nocivos aos organismos vivos por serem potenci-

almente cancerígenos^{1,2}. Entretanto, a caracterização de PCIs pode ser útil no desenvolvimento de melhores processos de reciclagem para recuperação de metais preciosos, tais como Au e Ag. A variação do tamanho das PCIs, expõe um problema adicional, por exemplo, telefones celulares e computadores contêm pequenas e grandes PCIs, respectivamente. Este fato provoca dificuldades na obtenção de amostras representativas, para seu preparo com precisão em procedimentos de lixiviação e digestão³.

Por outro lado, é importante caracterizar estes materiais durante seu estágio inicial, pós sua fabricação, especificamente quando o foco da caracterização é o controle de qualidade de certos componentes, em observação a qualquer norma relacionada à saúde pública e ao meio ambiente. Levando estes pontos em consideração, é importante combinar estratégias para análises rápidas e seguras com pouco ou nenhum preparo de amostra. A Espectrometria de Emissão em Plasma Induzido por Laser (LIBS; *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*) pode preencher esta necessidade e, quando combinada com estratégias quimiométricas como análise de componentes principais (PCA; *Principal Component Analysis*), esta abordagem pode resolver muitos dos problemas relacionados à caracterização de amostras neste campo⁴⁻⁸. Além disso, pode ser empregado mapeamento composicional através das imagens hiperespectrais⁹.

Capítulo 2

Objetivos

2- Objetivos

O uso das imagens hiperespectrais permite a observação simultânea da distribuição química de múltiplos elementos em uma dada amostra. Em uma imagem hiperespectral cada pixel (elemento de imagem) é composto por um espectro, no caso do LIBS cada pixel é composto por um espectro de emissão. Sendo assim, o objetivo deste trabalho é demonstrar o uso da LIBS para caracterização de PCIs combinado com imagens hiperespectrais e mapas de escores obtidos da PCA. Considerando que o uso do LIBS pode apresentar a composição química de setores específicos das amostras, existe a proposta de novas rotas de reciclagem de PCIs empregando esta técnica com a espectroscopia de imagens.

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

3- Revisão Bibliográfica

3.1. Lixo eletrônico

Os produtos eletroeletrônicos descartados conhecidos como WEEE, possuem fluxo de geração crescente, sendo que a velocidade de geração de lixo eletrônico é de três a cinco vezes maior que o de lixo urbano¹⁰. Riscos surgem com a rápida produção de produtos eletroeletrônicos, como o elevado consumo de recursos naturais e o descarte inadequado desses materiais.

Lixo eletrônico contém uma composição química variada de substâncias orgânicas e inorgânicas, dependendo em grande parte do tipo de fabricante e idade do equipamento. WEEE pode conter até 61% de metais e 21% de plásticos (polietileno, polipropileno, poliésteres e policarbonatos são exemplos típicos de plásticos). Nos produtos eletroeletrônicos descartados, pode-se encontrar metais de grande viabilidade econômica, por exemplo, PCIs de computadores contém um teor de 200 Kg/t em Cu e de 0,025% em Au. Isso equivale a um valor de 25 a 250 vezes maior que em minérios de Au (1 a 10 g/t de Au) e 20 a 40 vezes maior que em minérios de Cu (0,5 a 1% em Cu)¹¹.

Para recuperação de metais valiosos em WEEE, procedimentos de reciclagem podem ser empregados. Atualmente, a reciclagem de lixo eletrônico pode ser dividida em três etapas¹¹:

A - Desmontagem: desmontagem seletiva que visa destacar componentes valiosos para tratamento especial, sendo realizada manualmente, neste estágio, certos componentes como cabos, baterias e PCIs, tubos de raios catódicos são separados.

B - Realização: processamento mecânico e / ou processamento metalúrgico são empregados para atualizar o conteúdo de materiais desejáveis (fração metálica do lixo eletrônico é separada do plástico).

C - Refino: purificação dos materiais usando processos metalúrgicos (hidrometalurgia ou pirometalurgia).

Processos mecânicos são utilizados durante a fase de atualização quando vários metais e materiais em WEEE são separados por algum processo de redução de tamanho (trituração ou esmagamento). A seguir, os materiais são classificados em frações baseadas em suas características físicas tais como massa, forma, tamanho, densidade, características elétricas e magnéticas. Processos como a separação da fração ferrosa do WEEE empregando magnetismo e o uso de uma corrente parasita para separação eletrostática da fração não ferrosa².

Na etapa de refino, pirometalurgia ou hidro metalurgia podem ser empregados. A pirometalurgia é um processo tradicional de recuperação da fração não ferrosa ou de metais preciosos de WEEE; ela se baseia na fundição dos metais que são concentrados em uma fase metálica. Esta fase metálica passa por um processo de eletrorefinamento para recuperação de metais valiosos¹¹.

Em comparação com a pirometalurgia, processos hidrometalúrgicos são mais exatos, precisos, e facilmente controlados. As principais etapas em hidrometalurgia consistem em uma série de lixiviações do material sólido usando soluções ácidas ou básicas. As soluções são então submetidas a procedimentos de separação e purificação, tais como precipitação de impurezas, extração solvente-solvente e cromatografia de troca iônica para isolar os metais de interesse¹². A Figura 3.1 mostra um resumo do processo empregado para reciclagem de WEEE.

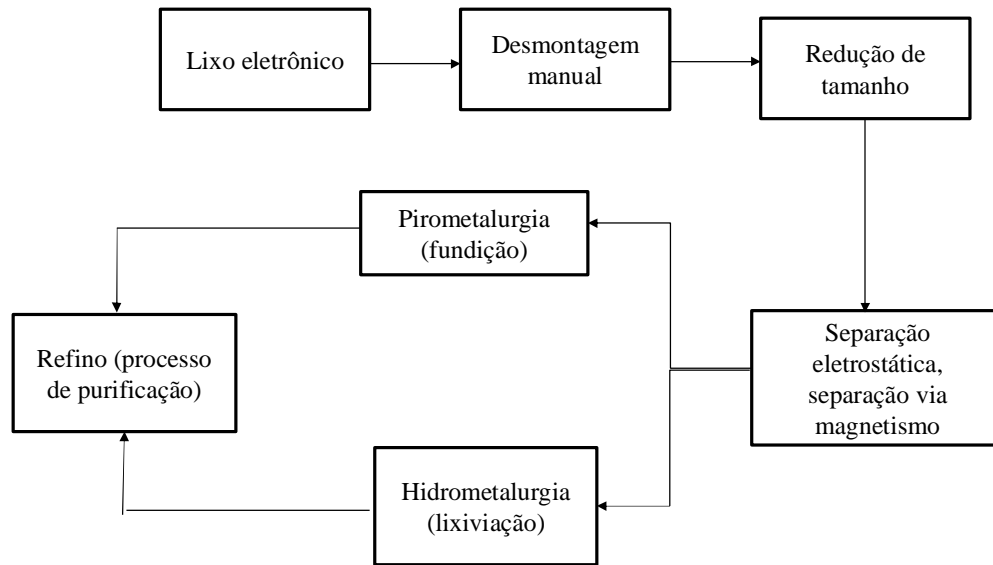


Figura 3.1 - Etapas do processo de reciclagem de WEEE

Entretanto, os problemas relacionados à reciclagem de WEEE são as inúmeras substâncias perigosas presentes. Por exemplo, frações de WEEE oriundas de baterias podem conter Pb, o que leva à geração de gases tóxicos, ocasionando problemas durante o processo pirometalúrgico. Além disso, as frações poliméricas em PCIs contêm retardantes de chama à base de bromo, que levam à formação de dioxinas e furanos. Na hidrometalurgia, existe grande dificuldade de tratamento de soluções com espécies perigosas lixiviadas, tornando-se difícil o tratamento destes resíduos.

Em virtude dos danos que podem provocar, diversos países têm procurado estabelecer normas para uso, manuseio e descarte de lixo eletrônico. Na Europa, a União Europeia, por meio da Diretiva 2002/96/EC do Parlamento Europeu e do Conselho de 27 de janeiro de 2003, estabelece que produtores de equipamentos eletroeletrônicos devem realizar a fabricação destes equipamentos, levando em conta sua futura facilidade de reparação, reutilização, desmontagem e reciclagem. Os produtores devem também estabelecer políticas de conscientização para os consumidores e a instalação por parte das empresas e dos estados-membros de postos públicos de coleta¹³.

Já a restrição do uso de certas substâncias perigosas (RoHS; *Restriction of Certain Hazardous Substances*), estabelecida através da Diretiva 2002/95/EC, prevê a proibição do uso de certos elementos tóxicos para a produção de novos eletroeletrônicos como Cd, Cr, Hg, e de retardantes de chama a base de bromo (PBDE e outros)¹⁴.

No Brasil, a lei 12305 de 2010, conhecida como Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS) é direcionada ao combate de problemas ambientais, sociais e econômicos provocados pelo manejo inadequado de resíduos sólidos. Os produtores devem direcionar planos para reaproveitamento e redução de resíduos sólidos que se encontram em aterros, incluindo eletroeletrônicos¹⁵

Apesar dos esforços, esses países têm encontrado sérias dificuldades com relação à fiscalização referente ao comércio ilegal e a evasiva destes materiais. Estima-se que na união europeia sejam gerados cerca de 6,5 milhões de toneladas de WEEE todos os anos. Há uma previsão de crescimento de 16 a 28% durante os próximos 5 anos, sendo que espera-se que em 2015 ocorra um descarte anual de 12 milhões de toneladas de lixo eletrônico¹⁶. No Reino Unido, por exemplo, observa-se que a cada ano são descartados mais de 1 milhão de aparelhos eletrônicos e domésticos, incluindo geladeiras, secadores de cabelo e televisão¹⁶.

Nos países asiáticos como a China verificou-se que computadores, impressoras, geladeiras e telefones celulares foram responsáveis pela geração de mais de 2,2 milhões de toneladas de lixo eletrônico durante o ano de 2007. Em função de serem os maiores exportadores de produtos eletrônicos, os países asiáticos são também os maiores receptores de WEEE gerados globalmente. Cerca de 80% desses materiais são exportados para a Ásia e 90% destes são direcionados para a China. Entretanto, as leis ambientais pouco rigorosas e os processos de reciclagem simplificados na China e outros países em desenvolvimento oferecem sérios riscos à saúde das pessoas e ocasionam poluição ambiental¹⁶.

No Brasil, equipamentos eletroeletrônicos compreendem cerca de 4,1% do produto interno bruto (PIB). De acordo com a Associação Brasileira da

Indústria Elétrica e Eletrônica (ABINNE), apesar dos graves efeitos da crise econômica de 2009, houve um crescimento de 23% no setor eletroeletrônico entre os anos de 2007 a 2010¹⁵. Durante esse período as taxas de importação destes produtos aumentaram em 45%, contudo houve aumento na geração de lixo eletrônico. A geração de lixo eletrônico se encontra na média de 679.000 toneladas por ano, provenientes de telefones celulares, televisores, computadores, freezers e máquinas de lavar ¹⁵.

3.2. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

Para investigação da constituição química de WEEE, pode-se usar a LIBS. Esta técnica espectroanalítica se baseia no uso de pulsos de laser, os quais irão incidir sobre a superfície de uma amostra, realizando uma microamostragem por ablação que promoverá a formação de um plasma de temperaturas da ordem de 10000 K. A radiação emitida por íons, átomos e fragmentos de moléculas presentes no plasma será recolhida por um sistema óptico e encaminhada para o sistema de detecção¹⁷.

O espectro gerado é registrado e conterá informações qualitativas e quantitativas que posteriormente são relacionadas com a identidade da amostra ou empregada na quantificação de seus constituintes. Um sistema LIBS é composto por uma fonte de energia, lentes para focalização do laser (sistema óptico), um espectrômetro para detecção e um computador usado para configuração dos parâmetros do laser e geração dos dados, como pode ser verificado na Figura 3.2^{18,19}.

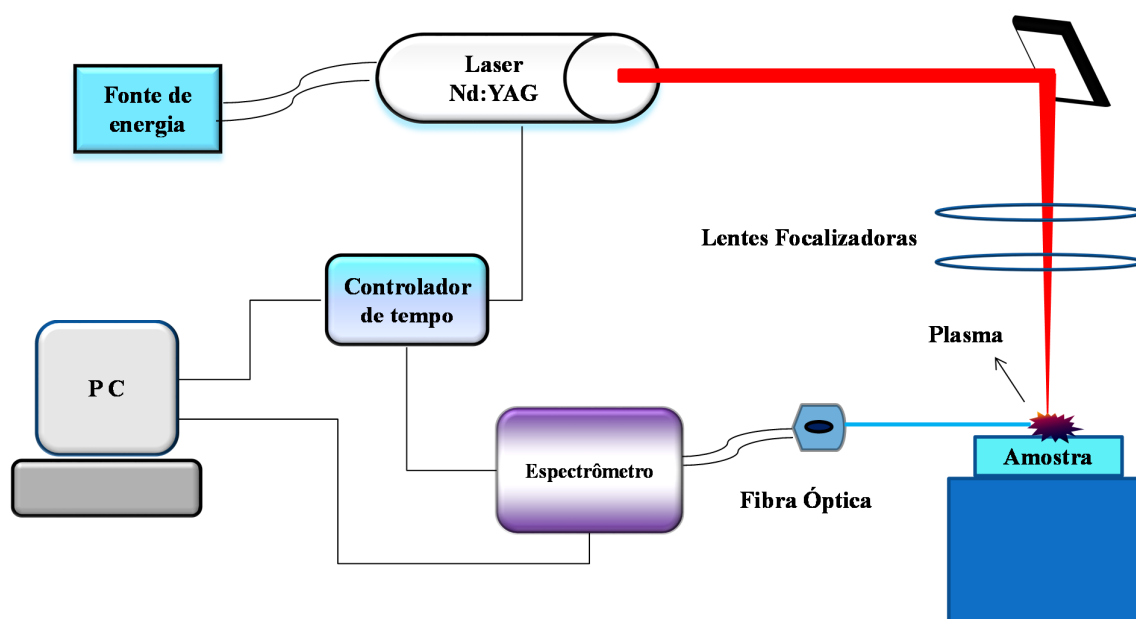


Figura 3.2 - Esquema de um sistema LIBS

A expressão “breakdown” se refere à quebra dielétrica das ligações químicas antes da formação do plasma, quando propriedades da amostra como compressibilidade e elasticidade determinam o modo como a energia é dissipada²⁰. Basicamente, o tempo de vida do plasma é dividido em três fases. A primeira fase é a ignição, sendo que este processo inclui quebra de ligações e blindagem do plasma durante os pulsos de laser. Se um laser de femtosegundos for escolhido, por exemplo, processos não térmicos irão predominar durante a ionização e o intervalo de tempo entre os pulsos é muito curto para induzir efeitos térmicos²¹. Como consequência os pulsos terão uma quantidade enorme de energia e efeitos como a ionização multifotônica serão predominantes, havendo ocorrência de fotoemissão. Já os lasers de nanosegundos podem provocar a ionização termo-iônica, neste caso efeitos térmicos irão dominar o processo de ionização.

Quando a última parte do laser interage com o plasma, ela pode ser absorvida ou refletida, este é o chamado efeito de blindagem do plasma, que ocasiona menor ionização do material amostrado por ablação²¹. Posteriormente, após a fase de ignição, o plasma passará por uma fase de crescimento promovida pela absorção do laser, se expandindo de maneira adiabática. No último estágio de vida

do plasma, as partículas são vaporizadas e removidas²¹. Existem dois parâmetros importantes na realização de uma análise por LIBS, o primeiro é o *gate delay* ou tempo de atraso. Tempo de atraso é definido como o intervalo de tempo necessário para redução da radiação de fundo ou contínuo para que a janela espectral seja aberta para captura da energia emitida e registro do espectro. O segundo é o *gate width* ou tempo de integração que é o intervalo de tempo que a janela espectral permanece aberta para registro do espectro²¹.

O mapeamento composicional pode oferecer de maneira qualitativa e quantitativa informações químicas importantes sobre camadas da superfície de um material sólido. Técnicas como a microscopia eletrônica com energia dispersiva de raios x (SEM-EDS; *Scanning Electron Microscopy with X-ray Microanalysis*) oferecem essa possibilidade de maneira usual. Entretanto, SEM-EDS apresenta sensibilidade limitada; devido a fraca emissão de raios x, elementos de baixo número atômico também não podem ser detectados. Como alternativa, a técnica LIBS pode ser usada para mapeamento⁵.

A técnica LIBS oferece vantagens como a realização de análises rápidas, aplicável para amostras de gases, líquidos e sólidos. Dispensa total ou parcialmente o preparo de amostra, podendo-se trabalhar com matrizes de difícil dissolução. Entretanto, a principal vantagem da LIBS em comparação com técnicas tradicionais de análise é que a informação química pode ser relacionada com o setor específico de uma amostra.

Na análise espacial de amostras é possível a geração de mapas químicos em 2D e 3D, podendo-se ainda realizar estudos dos perfis de cada camada ou profundidade²². A literatura contém alguns trabalhos empregando a técnica LIBS para mapeamento composicional químico, os quais serão descritos nos parágrafos que se seguem.

Lopez-Quintas et al.²² relatam o uso do LIBS para mapeamento e investigação da composição química de uma válvula de motor composta por diferentes ligas de aço. Selecionou-se linhas de emissão dos elementos Cr (I) 520,84

nm, Fe (I) 404,58 nm, Mn (I) 403,31 nm e Ni (I) 341,45 nm, os sinais foram normalizados e mapas em 3D foram gerados para cada elemento. A identificação (I) refere-se à linha atômica.

Motto-Ros et al.²³ empregaram LIBS para mapeamento de tecidos biológicos em ratos. Os animais sofreram uma injeção intravenosa de nanopartículas de Gd/Si e após 24 horas seus rins foram retirados para análise. Linhas de emissão de Ca (II) 317,993 nm, Fe (II) 296,690 nm, Gd (II) 306,864 nm e Si (I) 288,158 nm foram selecionadas, e foram obtidos mapas em 2D correspondentes a cada elemento. A identificação (II) refere-se à linha iônica.

Boué-Bigne²⁴ empregou LIBS para avaliação do teor de pureza de ligas de aço, o autor realizou mapeamento do elemento C, para controle de qualidade das ligas. Diversas áreas com 4 mm x 1 mm das amostras de ligas foram investigadas e mapas químicos foram obtidos, obtendo-se melhores detalhes espaciais da distribuição de C.

Nos trabalhos citados, os autores se limitaram a gerar imagens espectrais correspondentes a cada elemento presente em uma amostra. Com o auxílio de ferramentas quimiométricas, é possível obter uma única imagem com toda a informação química da amostra de interesse. Esse aspecto será discutido na próxima sessão

3.3. Quimiometria e Imagens Hiperespectrais

3.3.1. Análise de Componentes Principais (PCA)

Quimiometria realiza o uso de metodologia estatística, matemática e computacional para investigação, classificação e interpretação de grupos de dados de interesse químico²⁵. Ela é dividida em diversas subáreas, como o planejamento de experimentos, o reconhecimento de padrões e a calibração multivariada. O mé-

todo quimiométrico utilizado com base em reconhecimento de padrões e calibração multivariada é a análise de componentes principais (PCA; *Principal Component Analysis*)²⁶. PCA é um método quimiométrico utilizado na redução da dimensão dos dados, sendo organizados em uma matriz \mathbf{X} construída por n linhas e m colunas²⁷. As linhas correspondem às informações químicas das amostras e as colunas correspondem as medições realizadas no sistema em estudo²⁸. As variáveis individuais das linhas ($i = 1, 2, 3, \dots, I$) e colunas ($j = 1, 2, 3, \dots, J$), são todos vetores em um espaço bidimensional, sendo que a combinação linear destes vetores da matriz \mathbf{X} pode ser escrita como:

$$t = p_1 \times x_1 + p_2 \times x_2 + \dots + p_j \times x_j \quad (\text{Equação 3.1})$$

Onde t é um novo vetor no espaço formado pela combinação linear das variáveis, \mathbf{X} se refere a matriz de dados e \mathbf{P} a matriz de transformação linear dos dados²⁹. Cada novo vetor formado ocorre em combinação das variáveis presentes no conjunto de dados, esses novos vetores formados se encontram em um espaço e são chamados de componentes principais (PCs; *Principal Components*)³⁰.

Cada PC é responsável por um determinado percentual de variância explicada dos dados, assim a primeira PC conterá maior percentual de informações que a segunda que conterá maior percentual de informações que a terceira e etc. As PCs originarão dois novos conjuntos de dados, chamados escores (T) e loadings (P); os escores são vetores que contém informações sobre as amostras e os loadings contém informações sobre as variáveis²⁷. De acordo com a Figura 3.3, a matriz de dados \mathbf{X} pode ser explicada em função dos escores e loadings.

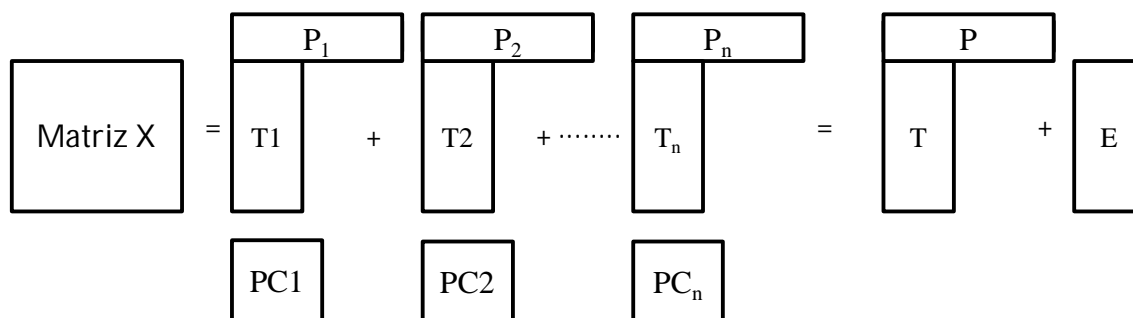


Figura 3.3 - Decomposição da matriz X em escores e loadings pela PCA. E corresponde à matriz de erros.

Para se obter os escores e loadings, pode-se usar a decomposição de valores singulares (SVD; *Singular Value Decomposition*), que é demonstrada através das equações 3.2; 3.3 e 3.4:

$$X = USV^t \quad (\text{Equação 3.2})$$

$$T(\text{escores}) = U \times S \quad (\text{Equação 3.3})$$

$$P(\text{loadings}) = S \quad (\text{Equação 3.4})$$

Sendo:

U e V - matrizes ortogonais

S - matriz diagonal com valores singulares da matriz X .

Muitas vezes é necessário realizar algum tipo de pré-tratamento dos dados antes de se realizar a PCA. Os pré-tratamentos mais usados são o centrado na média (CM) e o auto-escalamento (AS). O CM é empregado quando as variáveis presentes no conjunto de dados contém a mesma grandeza, como no caso de dados de espectroscopia³⁰. Neste caso os dados contidos na coluna são subtraídos pela respectiva média:

$$X_{ij(cm)} = X_{ij} - \bar{X}_j \quad (\text{Equação 3.5})$$

Sendo:

$X_{ij(cm)}$ – Valor centrado da média da coluna j em i

X_{ij} – Valor da variável da coluna j em i

\bar{X} – Média de valores centrados na coluna j

O auto-escalamento é realizado através da CM e do escalamento pela variância, é mais empregado quando se quer dar a mesma importância a todas as variáveis, sendo mais usado em dados de natureza heterogênea²⁷. Os dados terão uma média zero e um desvio padrão igual a um³⁰. Pode-se calcular o AS através da equação 3.6:

$$X_{ij(as)} = \frac{X_{ij} - \bar{X}_j}{S_j} \quad (\text{Equação 3.6})$$

Sendo:

$X_{ij(as)}$ - Valor auto escalado da coluna J

$X_{ij} - \bar{X}_j$ - Valor centrado na média

S_j – Desvio padrão da coluna J

3.3.2. Espectroscopia de imagens

Estímulos luminosos são capturados pelo cérebro humano através da retina do olho sensível à luz, onde sua superfície é composta por terminações nervosas e fotorreceptores³¹. Quando uma cena real é observada, comprimentos de onda são associados com padrões de cores e o cérebro interpreta imagens. A digitalização de uma imagem ocorre de maneira similar³²: a cena real é capturada por

uma lente receptora de luz, que é convertida em um sinal elétrico, que por sua vez é transformado em uma matriz numérica de dados.

A imagem digital formada é composta por pequenas subunidades chamadas *pixel*, que corresponde à menor unidade em um dispositivo de exibição à qual é possível atribuir uma cor³¹. Em uma imagem digital, as cores vermelha, verde e azul correspondem às matrizes de dados R (*Red*), G (*Green*) e B (*Blue*), formando o sistema aditivo de cores RGB. O armazenamento dos dados em cada matriz é de 8 bits, havendo variação entre 0 a 255 níveis de cores ou seja 256 níveis de cores possíveis. Quando as cores das matrizes R, G e B são combinadas, haverá um total de 16 milhões de possibilidades de cores³².

Atráves do sistema RGB, pode-se verificar por exemplo, a variação da concentração de um composto em solução por meio de sua cor, entretanto isso se limita somente a aspectos globais da amostra. A espectroscopia de imagens possibilita obter informações sobre a composição local de uma amostra, adquirindo outras informações como homogeneidade, heterogeneidade e a distribuição dos analitos de interesse³³. Pode-se realizar estudos de monitoramento de alterações da composição química em um setor ou local específicos de uma amostra.

Cada pixel na espectroscopia de imagens ao invés de corresponder a uma cor como no sistema RGB, compreenderá um espectro completo, sendo que seu uso permite estudar os elementos de interesse em um local sem preparo de amostra³³.

A natureza espectroscópica das medições com múltiplos pontos estudados permite obter informações sobre a maior presença ou ausência de um determinado elemento em um local específico. Na espectroscopia de imagens, tem-se o número de matrizes igual ao número de comprimentos de onda em um espectro³⁴.

Imagens com espectros presentes em cada pixel e com comprimentos de onda correspondentes a matrizes é denominada imagem hiperespectral³⁵. As

diferenças entre o sistema RGB e o sistema de imagens hiperespectrais são descritos nas Figuras 3.4 e 3.5.

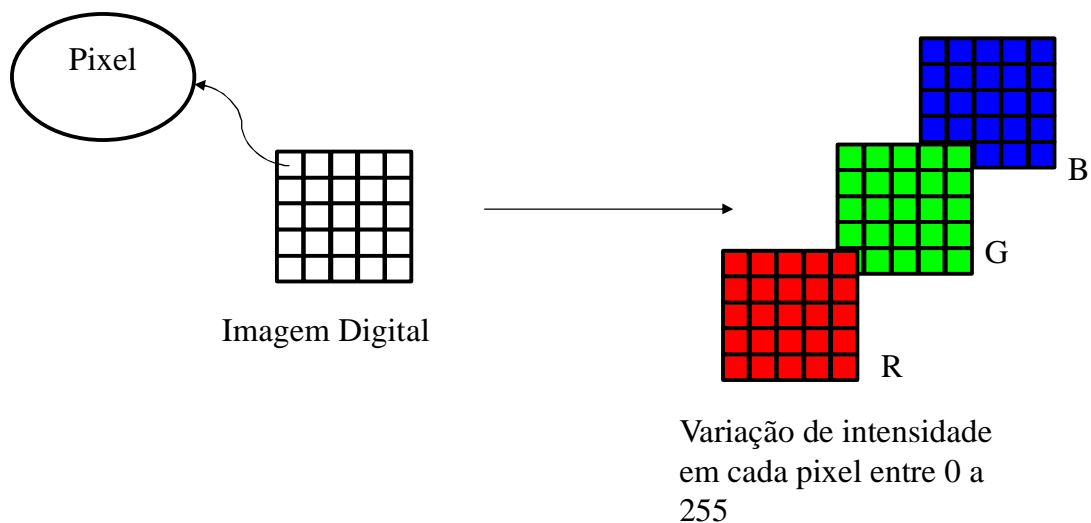


Figura 3.4 - Sistema RGB: Cada pixel possui uma cor que varia de uma intensidade de 0 a 255, as cores vermelho, verde e azul correspondem a um total de três matrizes neste sistema de cores

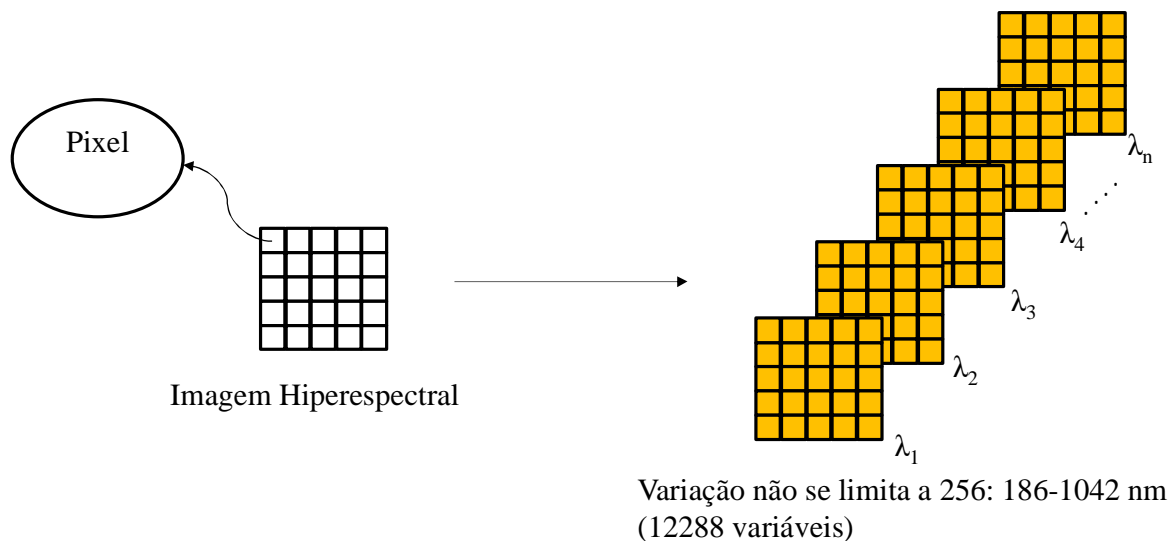


Figura 3.5 – Sistema de Imagens Hiperespectrais: Neste caso, cada pixel corresponde a um espectro e cada matriz é associada a um comprimento de onda.

No caso da técnica LIBS, cada pixel corresponde a um espectro de emissão; nos lasers tipo Nd:Yag, haverão 12288 matrizes ou 122288 comprimentos de onda. A PCA é a principal ferramenta quimiométrica utilizada na redução da dimensionalidade dos dados em imagens hiperespectrais. Cada PC explicará um percentual de variância correspondente a imagem gerada, isso dependerá da composição química de cada pixel da imagem³⁵.

Os dados de espectroscopia de imagens se encontram em um arranjo de dados de dimensões x e y e uma terceira dimensão correspondente à variável em estudo. Este arranjo passará por um processo de desdobraamento, e uma matriz de dados será formada, estes dados sofrerão redução da dimensionalidade pela PCA, gerando os loadings e os mapas de escores. Quando pixels apresentam composição química semelhante, possuirão valores de escores próximos³⁵. Observa-se na Figura 3.6, o esquema de desdobraamento dos dados e geração dos mapas de escores:

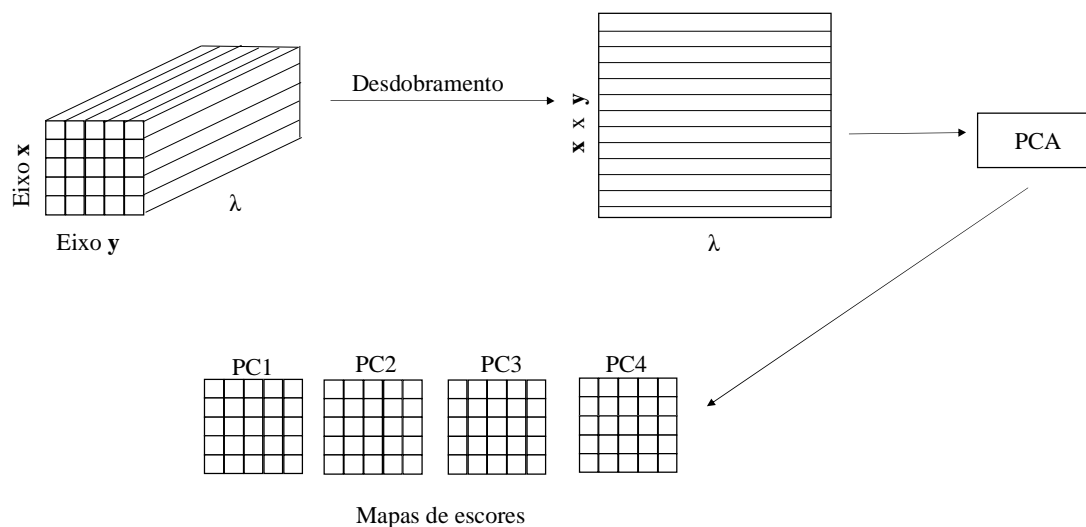


Figura 3.6 - Desdobraamento dos dados e obtenção dos mapas de escores. É importante destacar que essa operação não altera a estrutura dos dados.

Capítulo 4

Parte Experimental

4- Parte Experimental

4.1. Amostras

Telefones celulares, mouses, pentes de memória e placas mãe de computadores, foram adquiridos por meio de doações. Nesta dissertação, Três PCIs obtidas dos eletroeletrônicos foram estudadas:

- (1) Placa de circuito impresso de um telefone celular, do ano de 2011, com uma área de 30 mm x 40 mm (Figura 4.1):

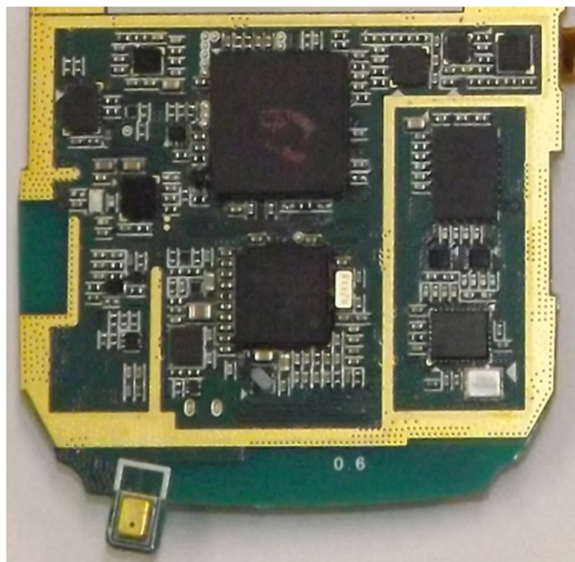


Figura 4.1 - Amostra de PCI de celular

- (2) Placa de circuito impresso de um mouse de origem desconhecida com uma área de 30 mm x 70 mm, apresentando maior desgaste e tempo de uso (Figura 4.2):

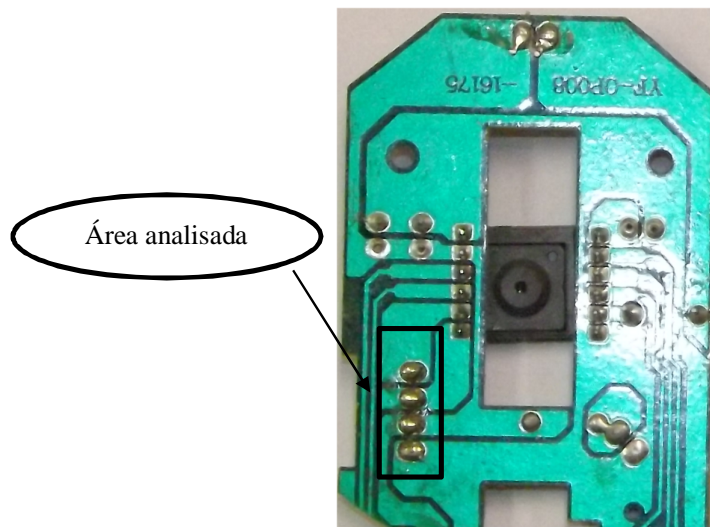


Figura 4.2 - Amostra de PCI de mouse

(3) Placa de circuito impresso de pente de memória de computador com uma área de 20 mm x 50 mm de origem desconhecida (Figura 4.3):

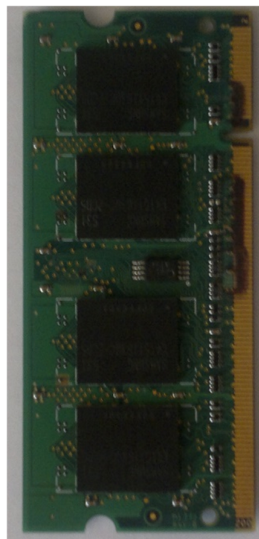


Figura 4.3 - Amostra de pente de memória

4.2 Reagentes e Soluções

Nos experimentos para quantificação dos elementos Cr e Pb, foram empregados reagentes de grau analítico e água deionizada (Milli-Q) para preparo das soluções. Soluções de calibração foram preparadas a partir de soluções padrão de Cr e Pb com concentração de 1000 mg/L (Qhemis). Lixiviação da solda da amostra de mouse e de pequenos fragmentos de pente de memória foi realizada usando água régia com HCl (J.T.Backer) e HNO₃ (Qhemis), sendo usados HCl e HNO₃ na proporção 3:1, respectivamente.

4.3 Equipamentos e Acessórios

Para mapeamento dos elementos nas amostras de PCIs, empregou-se um espectrômetro de emissão em plasma induzido por laser (LIBS, J200 APPLIED SPECTRA, Freemont, EUA), equipado com software Axiom 2.5. Este sistema é equipado com uma câmara de aspiração de ar, com estágio XYZ para controle da posição onde o pulso será efetuado. Além de uma câmera CMOS com resolução de 1280 pixels x 1024 pixels, para observação das amostras dentro da câmara de ablação. Os parâmetros de operação do LIBS são mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Parâmetros de operação do LIBS

Parâmetros	
Tipo de Laser	Nd:YAG
Comprimento de onda (nm)	1064
Potência do Laser (mJ)	100
Frequência do Laser (Hz)	10
Tempo de atraso (μ s)	1
Tempo de integração (ms)	1,05

Para medidas semi-quantitativas dos elementos presentes na amostra de celular, usou-se um microscópio eletrônico de varredura com energia dispersiva de raios x (SEM-EDS, INSPECTF50; FEI Company, Oregon, EUA).

O elemento Pb foi quantificado nas soldas na amostra de PCI de mouse (Figura 4.2) através de um espectrômetro de absorção atômica em chama (FAAS, THERMOS SCIENTIFIC ICE 3000 SERIES, CHINA). Os parâmetros de operação do instrumento foram aquelas recomendadas pelo fabricante. Mapeamento da amostra de pente de memória (Figura 4.3) foi efetuado com 3 agrupamentos diferentes: espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado por ablação por laser (LA-ICP-MS, APPLIED SPECTRA), pelo LIBS J200 laser Nd:YAG (1064 nm) e LIBS J200 laser Nd:YAG (266 nm). A quantificação dos elementos Cr e Pb foi realizada usando espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES, THERMO SCIENTIFIC, ICAP 6600, CHINA) no modo axial. A Tabela 4.1 mostra os parâmetros de operação utilizados nas determinações do ICP OES:

Tabela 4.2 -Parâmetros de operação do ICP OES empregado na determinação de Cr e Pb

Parâmetros	
Potência de rádio-frequência (W)	1150
Vazão do gás do plasma (L/min)	12
Vazão do gás de nebulização (L/min)	0,70
Vazão do gás auxiliar (L/min)	0,5
Linhas de emissão selecionadas (nm)	Cr - 283,5, Pb - 220,3

4.4. Tratamento dos dados

O programa Matlab (versão 2009a, The MathWorks, Natick, USA) foi usado para construção dos mapas de escores e separação das linhas de emissão de interesse dos espectros obtidos pelo LIBS. O programa OriginPro8 foi usado para geração dos espectros das amostras de PCIs.

4.5. Procedimento Experimental

4.5.1 Análise de amostra de celular

Um celular do ano de 2011 (Figura 4.4) foi selecionado, sendo desmontado e sua PCI foi retirada para estudos. Em uma área de 30 mm x 40 mm, foram efetuados 10 pulsos em cada ponto da amostra. Esse procedimento foi adotado para obter informações da superfície e da profundidade dos locais da amostra.

A distância entre cada ponto foi de 1 mm, obtendo-se 1200 pontos e somando-se um total de 12000 espectros de acordo com a figura 4.4:

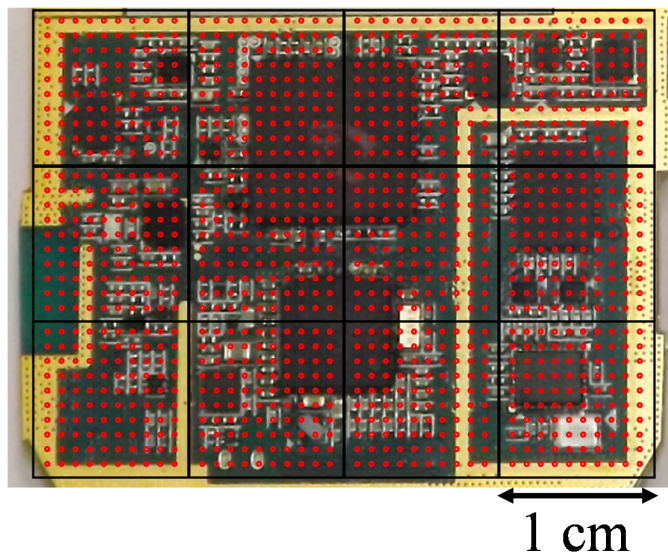


Figura 4.4 - Amostra de PCI de celular: os pontos vermelhos indicam os locais onde os pulsos foram efetuados.

Espectros foram obtidos e os dados foram desdobrados em uma matriz 12000 x 12288, posteriormente os dados foram normalizados pela norma individual e a PCA foi empregada para realizar uma análise exploratória inicial.

Após essa primeira etapa, investigou-se a presença de elementos presentes na PCI, quando suas linhas de emissão mais intensas foram separadas através dos gráficos de loadings: posteriormente a mesma amostra foi analisada usando SEM-EDS. Informações semi-quantitativas foram obtidas a partir da superfície e crateras em diferentes partes representativas da amostra (polímeros, metais e cerâmica). Os elementos identificados nos gráficos de loadings na análise exploratória inicial foram quantificados. Em uma segunda etapa, as intensidades correspondentes às linhas de emissão mais intensas foram divididas por suas respectivas intensidades relativas obtendo a concentração relativa de cada elemento. Os dados foram autoescalados e uma segunda PCA foi efetuada, onde mapas de

escores foram obtidos em conjunto com gráficos de loadings. A Figura 4.5 mostra as etapas empregadas:

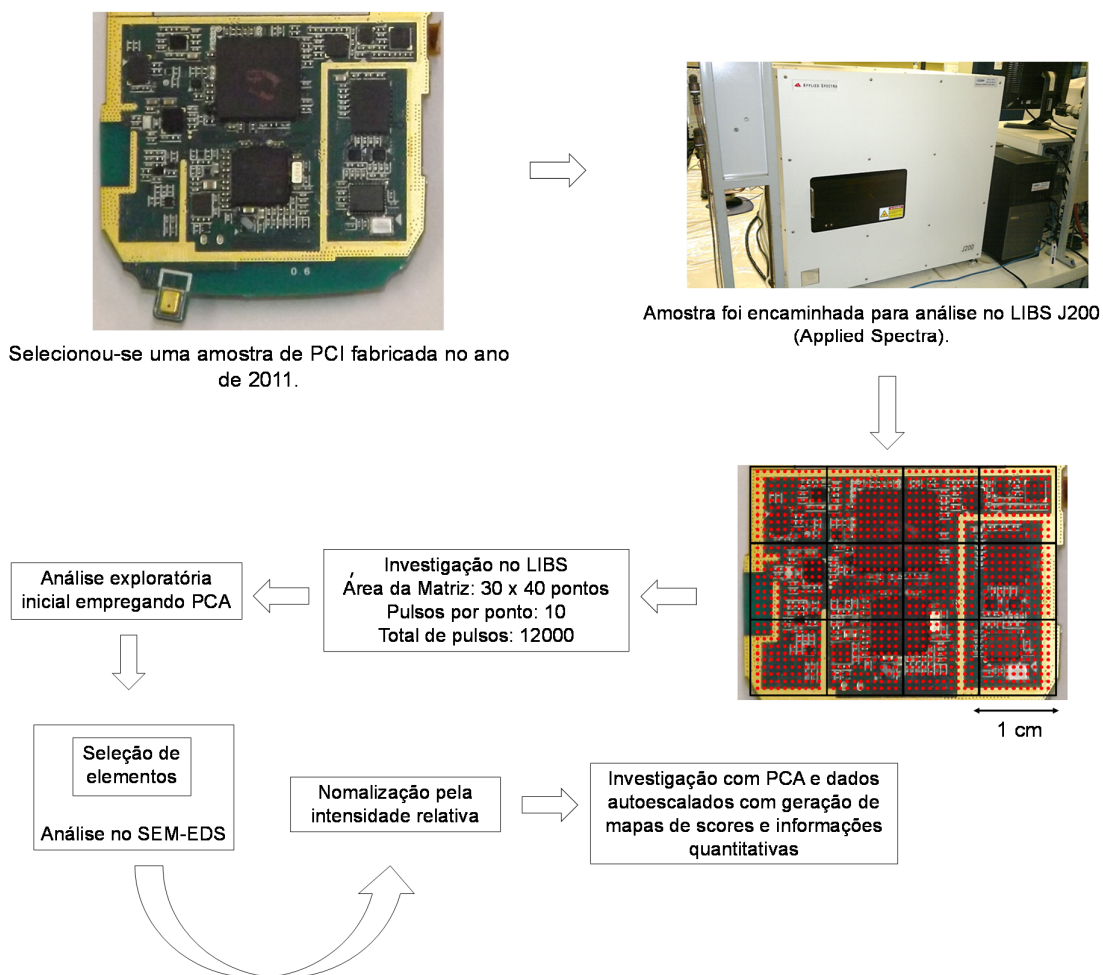


Figura 4.5 - Etapas empregadas na análise da PCI de celular.

4.5.2. Análise de amostra de mouse

Na PCI de mouse (Figura 4.2), uma pequena área com soldas foi analisada, obtendo-se um total de 75 pontos, a distância entre cada ponto foi de 1 mm, apenas um pulso foi efetuado em cada ponto obtendo-se um total de 75 espectros. Os dados foram arranjados em uma matriz 5 mm x 15 mm e o mesmo

procedimento de tratamento foi realizado como na amostra anterior. Os dados foram normalizados pela norma individual, PCA foi empregada para uma análise inicial e as cinco linhas mais intensas do elemento Pb foram separadas. Após isso, empregou-se normalização pela intensidade relativa e os dados foram auto-escalados, PCA foi novamente realizada para geração dos mapas de escores. Para quantificação, a solda foi retirada e deixada 24 horas em água régia para lixiviação, a solução foi encaminhada para análise por FAAS, visando a determinação do Pb.

4.5.3. Análise de amostra de pente de memória

No pente de memória, três pequenas áreas foram analisadas, via LA-ICP-MS, LIBS Nd:Yag (266 nm) e LIBS Nd:Yag (1064 nm). Em cada área havia 1000 pontos, a distância entre cada ponto foi de 0,262 mm e uma matriz de 10 pontos x 10 pontos foi obtida. Na área analisada pelo LA-ICP-MS, foram efetuados 100 pulsos em cada ponto de maneira contínua, ao contrário dos LIBS onde 10 pulsos foram efetuados de maneira sequencial em cada ponto. Os dados foram normalizados, auto-escalados e mapas de escores foram gerados. Para quantificação, as áreas analisadas foram separadas do pente, lixiviadas em água régia durante 24 horas, e as soluções foram encaminhadas para análise por ICP OES, visando a determinação de Cr e Pb.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5- Resultados e Discussão

5.1. Análise de amostra de celular

5.1.1. Pré-tratamento dos dados

Inicialmente os espectros foram normalizados (normalização pela norma) antes da geração dos mapas de scores com PCA. A normalização pela norma é calculada inicialmente com a norma de cada espectro de acordo com a equação 5.1³⁶.

$$norma = \sqrt{signal_1^2 + signal_2^2 + signal_3^2 + \dots + signal_n^2} \text{ (Equação 5.1)}$$

Após esse processo, cada sinal é dividido pela sua respectiva norma. Este procedimento se fez necessário com o intuito de minimizar problemas referentes a heterogeneidade da superfície das amostras de PCIs, que pode acarretar flutuações nos sinais de emissão que foram obtidos. Uma das razões para surgimento de tais flutuações é a deficiente focalização em determinadas regiões da amostra, o que está relacionado ao desajuste de altura da região da amostra a ser incidida pelo laser. Em função de uma maior distância entre a região incidida e a fibra óptica responsável pela captura de energia de emissão, poderá haver perda de sinal dos analitos de interesse.

No exemplo hipotético da Figura 5.1, tem-se uma superfície com a mesma composição química. Entretanto, os espectros obtidos nas regiões incididas pelo laser apresentam diferentes perfis, devido a deformações e variações na superfície que ocasionam flutuações de sinal.

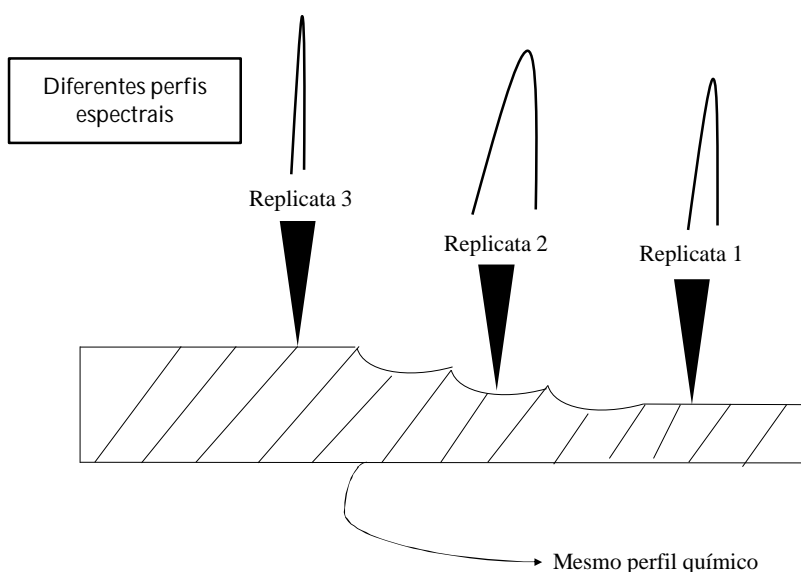
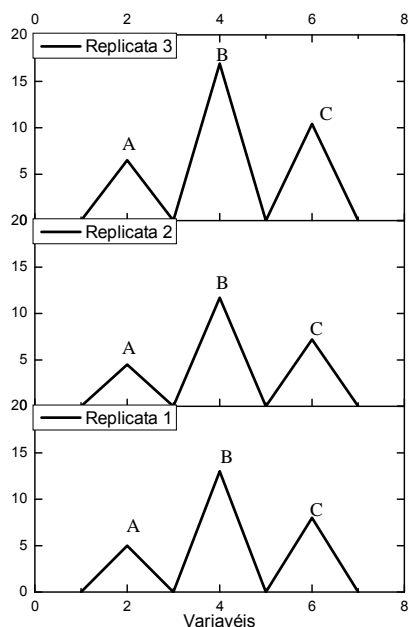


Figura 5.1 - Superfície com mesma composição química e diferentes perfis espectrais

A normalização realiza a atenuação destas variações ou flutuações sem a perda do perfil químico nas áreas, evitando erros de interpretação das imagens geradas das PCIs. No caso do exemplo hipotético na Figura 5.1, dados são normalizados pela norma individual (Figura 5.2) e normas calculadas para as replicatas 1, 2 e 3 apresentam valores distintos.



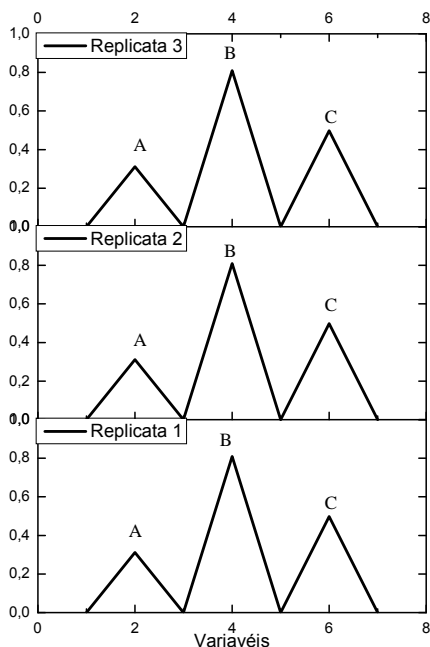
$$norma3 = \sqrt{6,5^2 + 16,9^2 + 10,4^2} = 21$$

$$norma2 = \sqrt{4,5^2 + 11,7^2 + 7,2^2} = 14$$

$$norma1 = \sqrt{5^2 + 13^2 + 8^2} = 16$$

Figura 5.2 - Cálculo das normas para as replicadas

Ao se dividir o valor das intensidades dos elementos A, B e C em cada uma das replicatas pelo valor da norma (Figura 5.3), espectros normalizados são obtidos de forma que a norma final calculada apresentará o mesmo valor (norma = 1). Assim, são minimizados problemas relacionados com imperfeições na superfície da amostra e flutuações nos sinais analíticos.



$$norma3 = \sqrt{0,311^2 + 0,809^2 + 0,498^2} = 1$$

$$norma2 = \sqrt{0,311^2 + 0,809^2 + 0,498^2} = 1$$

$$norma1 = \sqrt{0,311^2 + 0,809^2 + 0,498^2} = 1$$

Figura 5.3 - Cálculo das normas individuais

5.1.2. Análise exploratória inicial utilizando todo o perfil espectral

Espectros de emissão foram adquiridos de diversas áreas da PCI (Figura 5.4), obtendo-se um total de 12000 espectros com 12288 linhas de emissão.

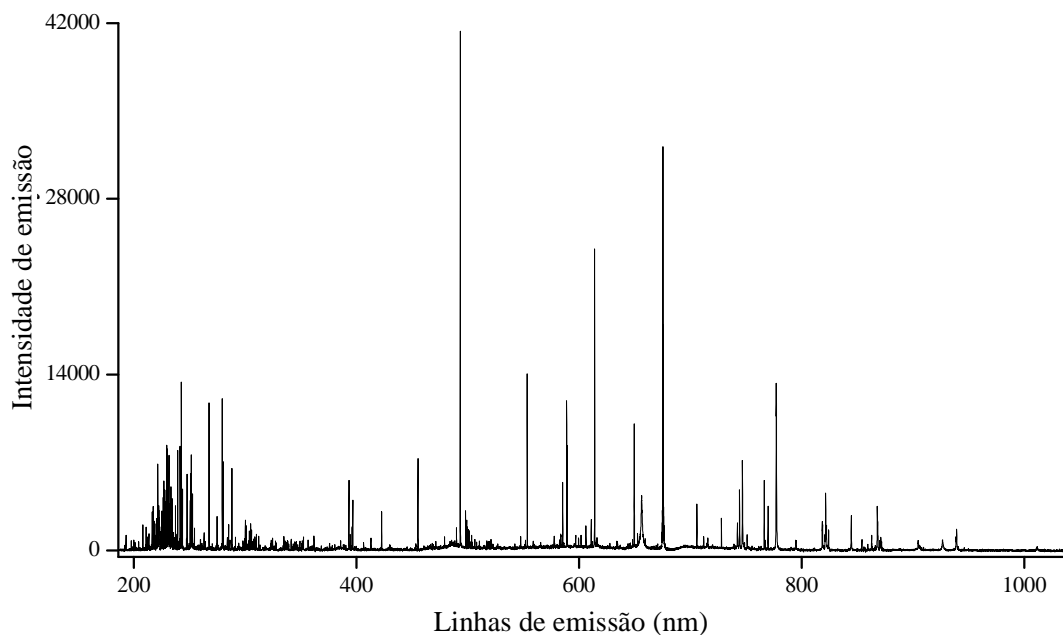


Figura 5.4 - Espectro de emissão típico obtido da PCI de celular

Originalmente, dados de imagens se encontram na forma de um arranjo que possui dimensões x e y e uma terceira dimensão correspondente aos espectros de emissão, sendo preservadas as informações espaciais da amostra de interesse. Este arranjo sofre um desdobraimento e uma matriz é gerada, utiliza-se a normalização pela norma e , com os dados normalizados (Figura 5.5), PCA para análise exploratória inicial é empregada.

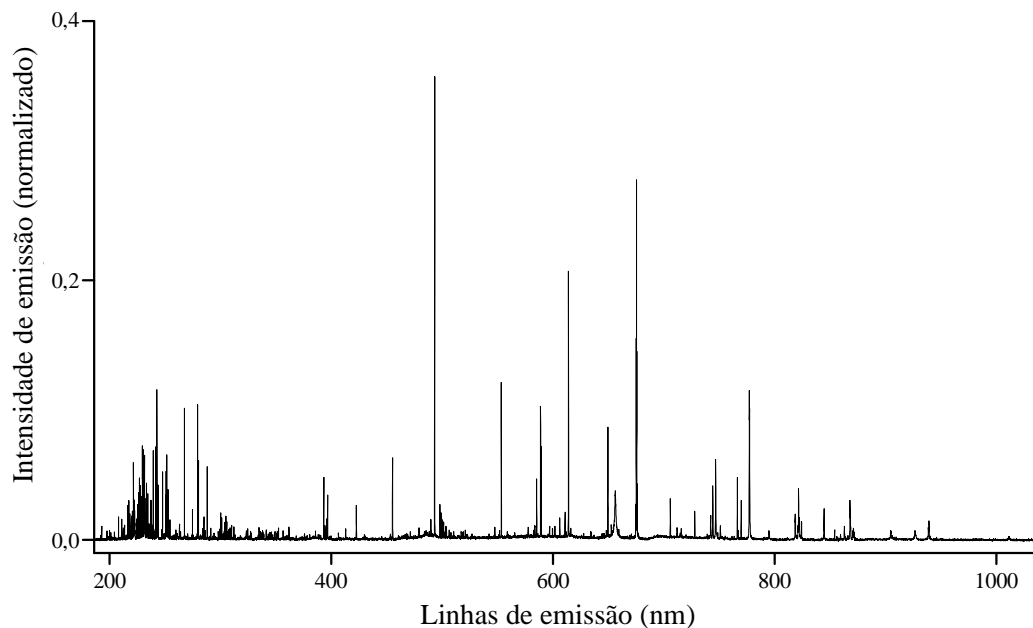


Figura 5.5- Espectro de emissão normalizado da amostra de PCI

Com a PCA da análise exploratória inicial, mapas de escores foram gerados e adquiridas informações qualitativas (Figura 5.6), que podem ser relacionados com seus valores de loadings (Figura 5.7) para localização do elemento químico de interesse. Ao verificar o mapa de escores correspondente ao 5º pulso da PC2 (14% de variância explicada), percebe-se que elementos, como, por exemplo, Ba e Cu possuem elevada distribuição na amostra de celular, assim como Si e Mg. A PC1 contém 49% de variância explicada, entretanto, todos os elementos apresentaram loadings negativos, não sendo possível distinguir neste caso, as regiões em que cada elemento químico se encontra

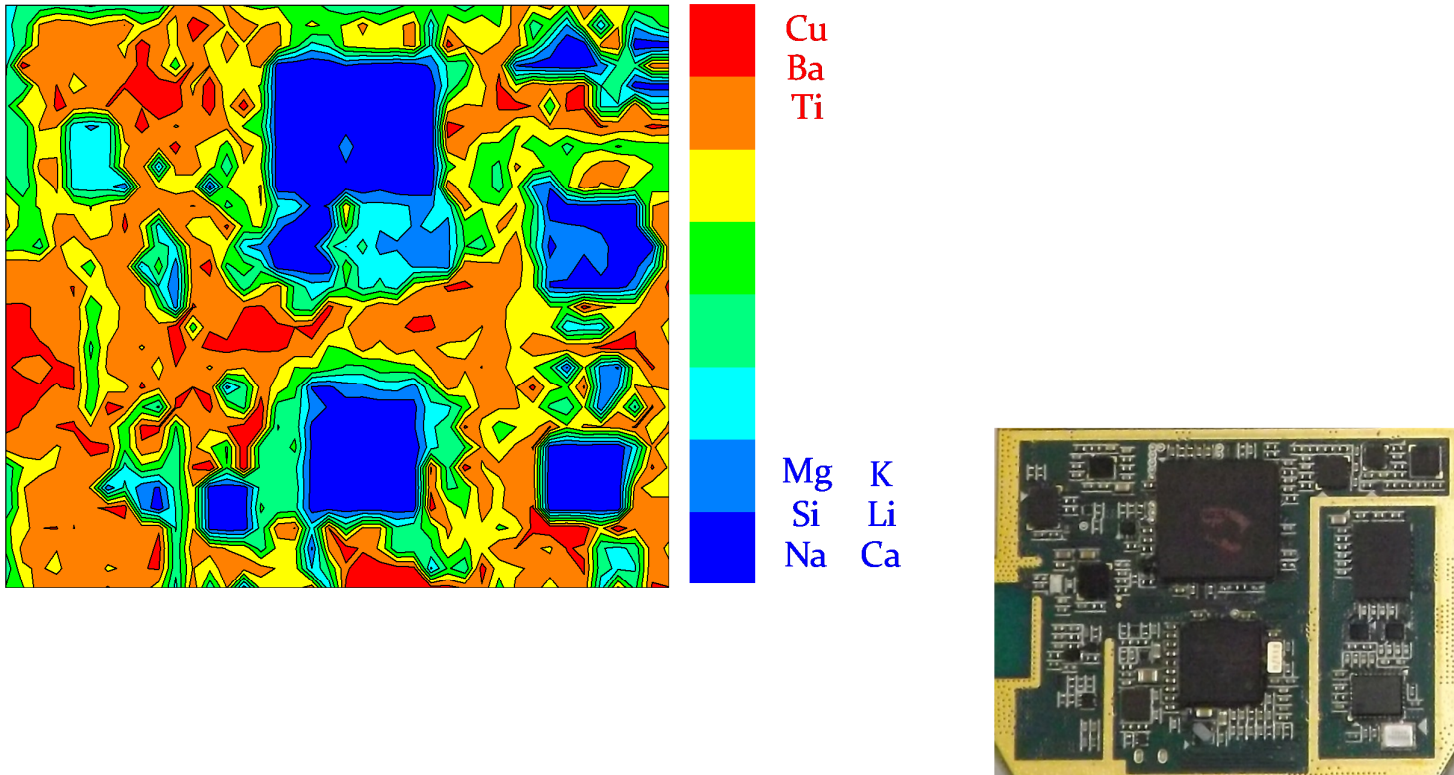


Figura 5.6 - Mapa de escores referente a PC2 (14%) do 5º pulso

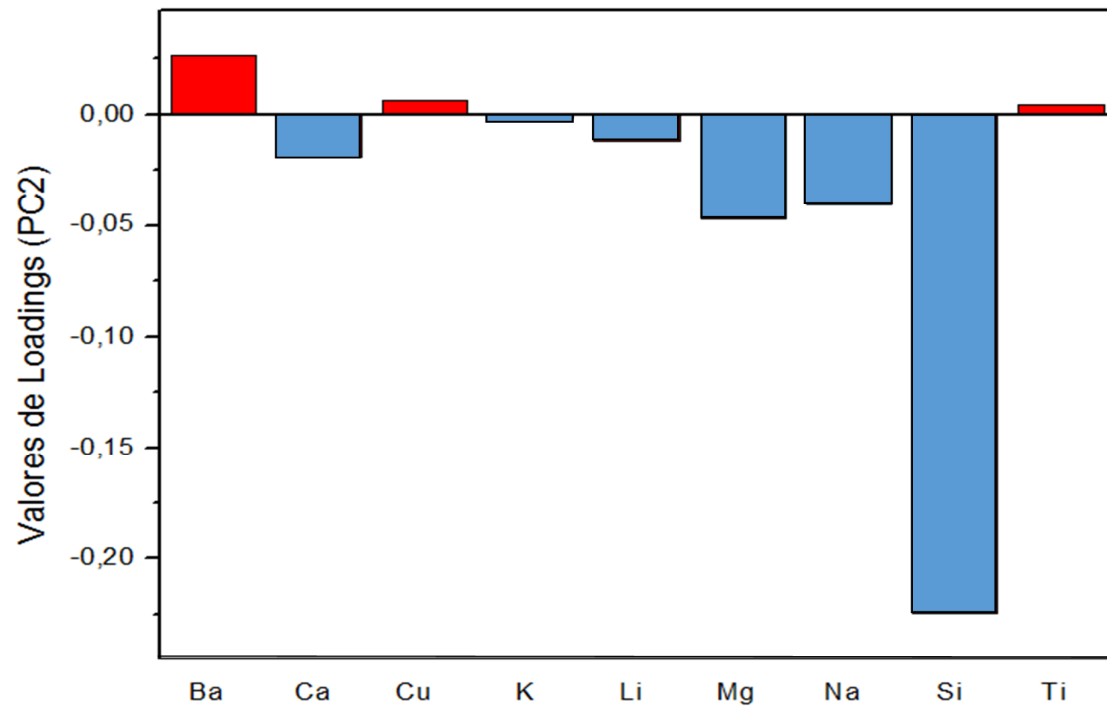


Figura 5.7 - Valores de loadings referentes a PC2 (14%) do 5º pulso.

Os mapas de escores indicam variação da composição química em diferentes regiões da amostra, dependendo do local de incidência do laser. Na Figura 5.6 os elementos Ba, Cu e Ti se encontram nas regiões vermelhas onde há valores de escores positivos. Essas informações são confirmadas através dos gráficos de loadings onde estes elementos apresentam valores de loadings positivos. Os elementos Ca, Li, Mg, Na, Si e K apresentam valores de loadings negativos, o que é correspondente as regiões azuis nos mapas de escores. A PC1 dos mapas de escores gerados para os 10 pulsos na análise exploratória inicial possui variância explicada entre 49 e 67% e a soma das 3 primeiras PCs varia entre 60 e 84%. Quanto maior o número de pixels, menor será a variância explicada dos dados³³. Através dos mapas de escores e valores de loadings, em cada PC, linhas de emissão foram separadas, segregando-se um total de 18 elementos, de acordo com a Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Linhas de emissão dos elementos segregados, obtidas através do software Aurora (Applied Spectra)

Elementos observados	Linhas de emissão (nm)	Intensidade relativa	Elementos observados	Linhas de emissão (nm)	Intensidade relativa
Al (I)	394,400	33214	Si (I)	288,157	14058
Au (I)	242,795	4202	Sn (I)	326,234	8374
Ba (II)	455,403	6239	Ti (II)	308,802	22464
Ca (II)	393,366	37542	Zn (I)	481,053	37862
Co (I)	345,350	13862	Mg (II)	280,270	352473
Cu (I)	324,754	16256	Mn (II)	257,610	4306
Fe (I)	274,648	16103	Na (I)	588,995	10000
K (I)	766,490	3054	Ni (I)	361,939	14900
Li (I)	670,776	10000	Sb (I)	259,805	4002

5.1.3. Caracterização via SEM-EDS

Após a caracterização inicial da amostra de PCI e identificação dos 18 elementos químicos, a mesma foi caracterizada utilizando SEM-EDS. Durante essa análise não foi efetuado nenhum tipo de pré-processamento da amostra. As regiões foram escolhidas com cautela a fim de não se perder informações químicas sobre a amostra. As Figuras 5.8 e 5.9 mostram os resultados obtidos por SEM-EDS, confirmando-se elevada variação da composição química em diversas áreas da amostra de celular.

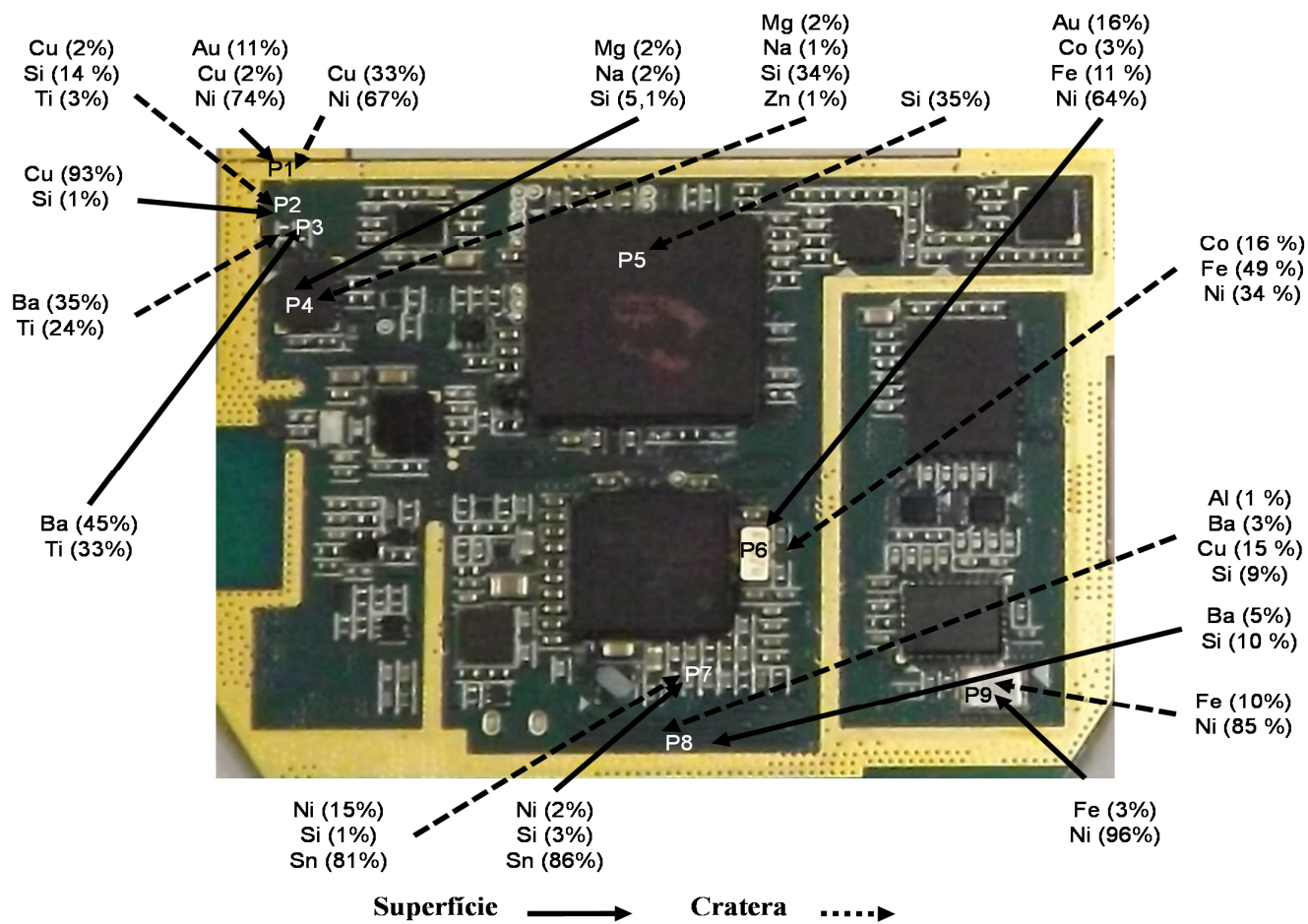


Figura 5.8 - Elementos identificados pelo SEM-EDS na superfície (setas com linha sólida) e nas crateras (setas com linhas pontilhadas)

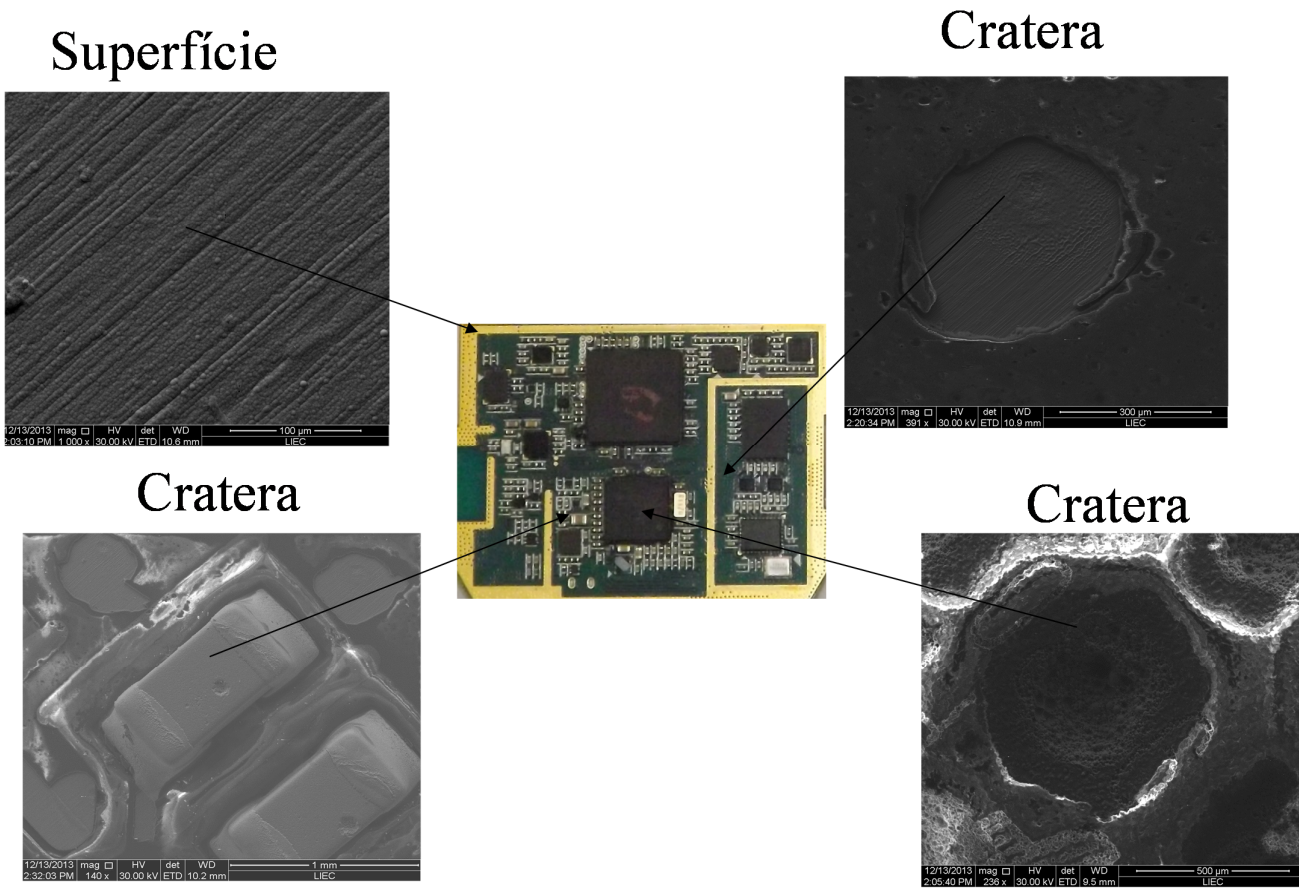


Figura 5.9 - Micrografias de regiões da placa de celular

A exemplo do recobrimento com filme metálico, nas análises foram priorizados locais com configurações diferentes. Dispositivos eletrônicos e peças como resistores, capacitores, soldas, polímeros, cerâmicas possuem composição química variável. Observando-se as crateras (Figura 5.9), é possível ver que depois de 10 pulsos de laser, o diâmetro e a profundidade são em torno de 100 μm e 10 a 20 μm , respectivamente. O aumento nas micrografias variou entre 124 a 1000 vezes devido a superfície irregular da placa de celular, com seus dispositivos eletrônicos presentes. As linhas de raios x do SEM-EDS são baseadas no n° atômico do elemento presente para sua identificação. Espectros de raios x podem ser obtidos, entretanto elementos como Li e K apresentam bandas de baixa energia, não podendo ser detectados por SEM-EDS. De qualquer modo, ambos foram visualizados pelo LIBS, assim como Sb, não detectado pelo SEM-EDS devido a sensibilidade da técnica.

5.1.4. Caracterização da PCI *via* imagens hiperespectrais

Os 18 elementos separados na análise exploratória inicial e com presença confirmada pelo SEM-EDS em diversas regiões da amostra foram selecionados. A normalização dos dados se realizou pela norma individual e pela intensidade relativa. Ao se recordar o exemplo hipotético da seção 5.1.1, aparentemente o elemento B possui maior concentração relativa que o elemento C; a normalização pela intensidade relativa foi realizada. Sinais de emissão normalizados dos elementos A, B e C foram divididos por suas respectivas intensidades relativas ($A = 10$, $B = 100$, $C = 5$). Entretanto, a razão entre os sinais de emissão e a intensidade relativa mostra que o sinal de B decai (Figura 5.10). Estima-se desta maneira que a concentração relativa do elemento B é maior que a do elemento C.

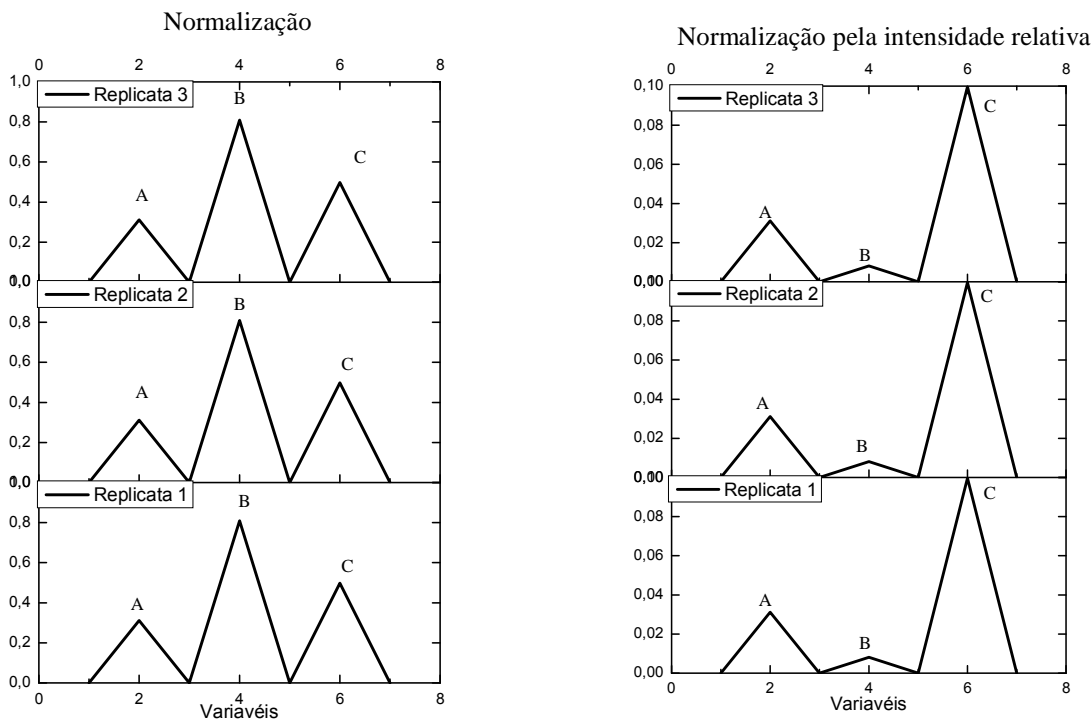


Figura 5.10- Normalização pela intensidade relativa

A distribuição dos diferentes componentes eletrônicos da amostra influenciam diretamente nas informações químicas fornecidas pelas imagens. Linhas de emissão foram separadas nos espectros normalizados, sendo que sinais de emissão de elementos como Au, Cu, Mg, Si, Ca aparentemente indicam que eles se encontram em maior concentração relativa. Magnésio, por exemplo, apresenta maior sinal que a maioria dos outros elementos presentes (Figura 5.11).

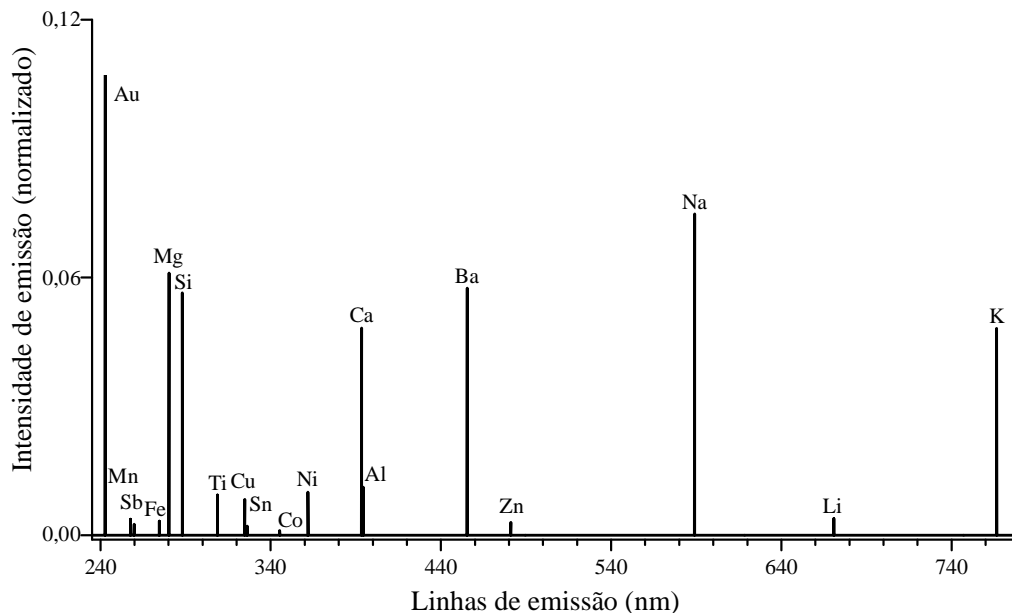


Figura 5.11 - Linhas de emissão do espectro normalizado

Entretanto o sinal de Mg diminui, ao se dividir a intensidade pela intensidade relativa, sendo que este elemento se encontra em baixa concentração na amostra, ao contrário do Si, com maior sinal (Figura 5.12).

Sódio e Ba também apresentaram diminuição de sinal; ao se comparar estes dois elementos, poderia-se concluir que Na (0,07 de sinal normalizado, Figura 5.11) apresenta maior concentração que o Ba (0,06 de sinal normalizado, Figura 5.11). Contudo, através da normalização pela intensidade relativa, percebe-se que a concentração relativa de Ba ($0,06/6239=9,6 \times 10^{-6}$), é provavelmente maior que a de Na ($0,07/10000=7,0 \times 10^{-6}$).

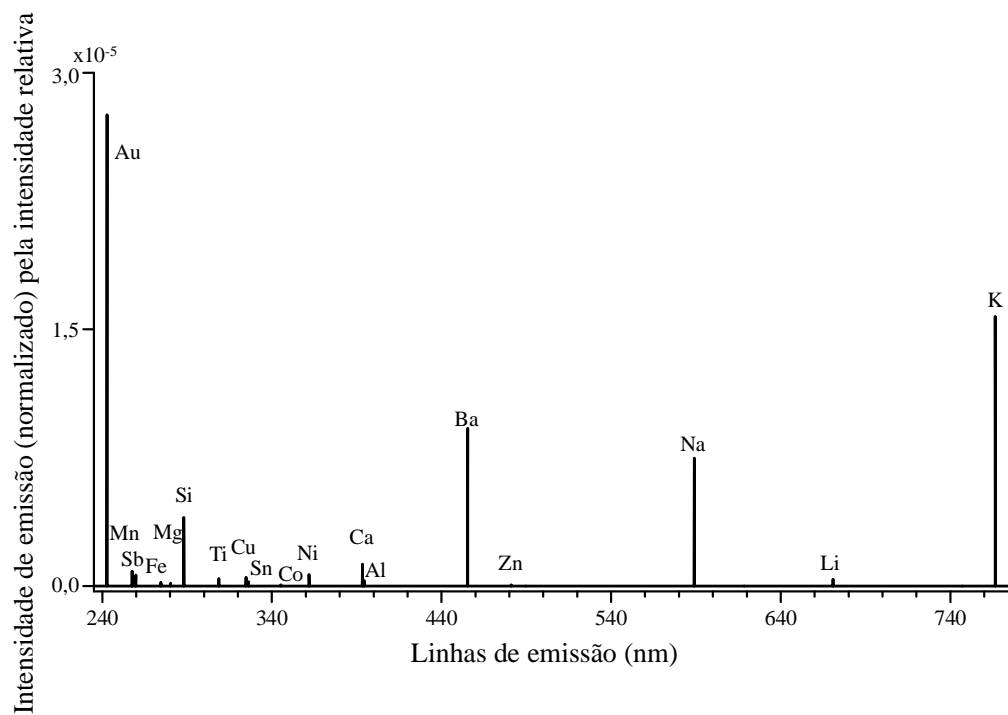


Figura 5.12 - Espectro normalizado pela intensidade relativa

Os dados foram auto-escalados, e a segunda PCA foi realizada para cada um dos dez pulsos, e mapas de escores (Figuras 5.13 e 5.14) foram construídos.

Mapas de escores para PC1 (19%) e pulso 1

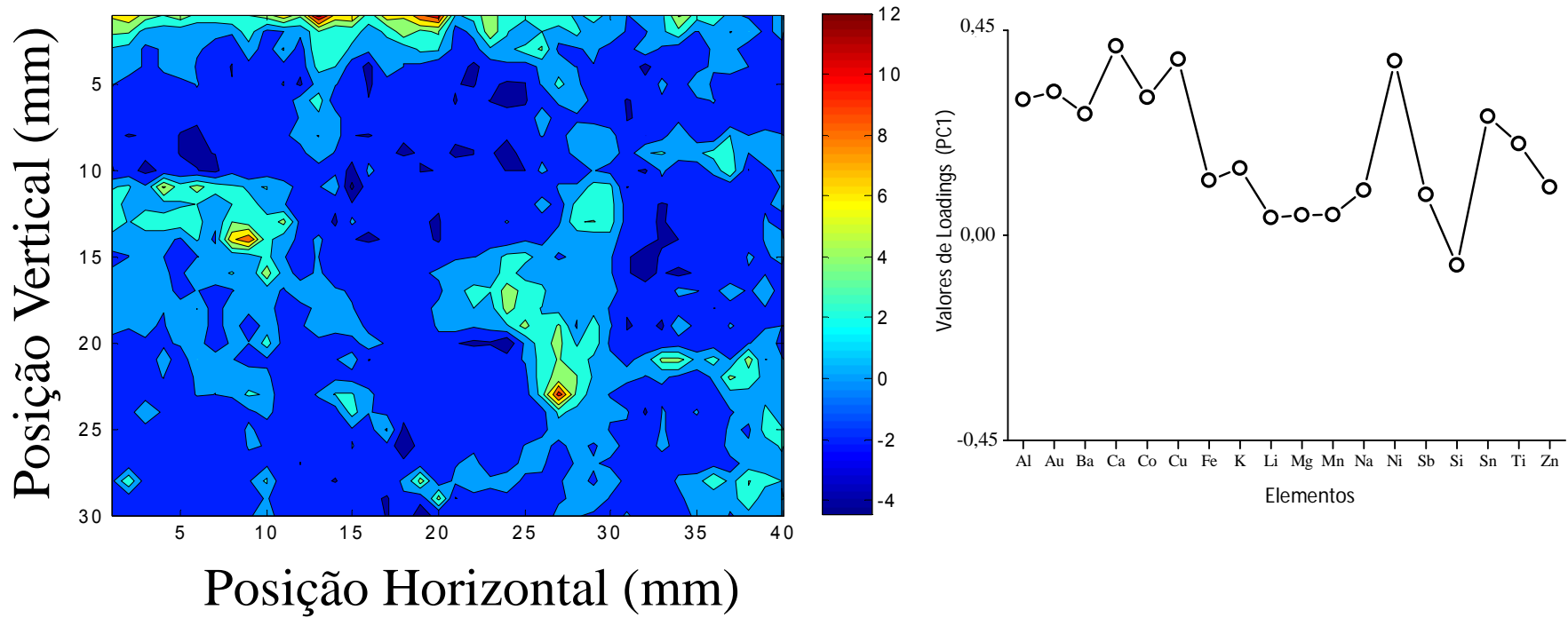


Figura 5.13 – Mapa de escores correspondente ao 1º pulso

Mapas de escores para PC1 (16%) e pulso 10

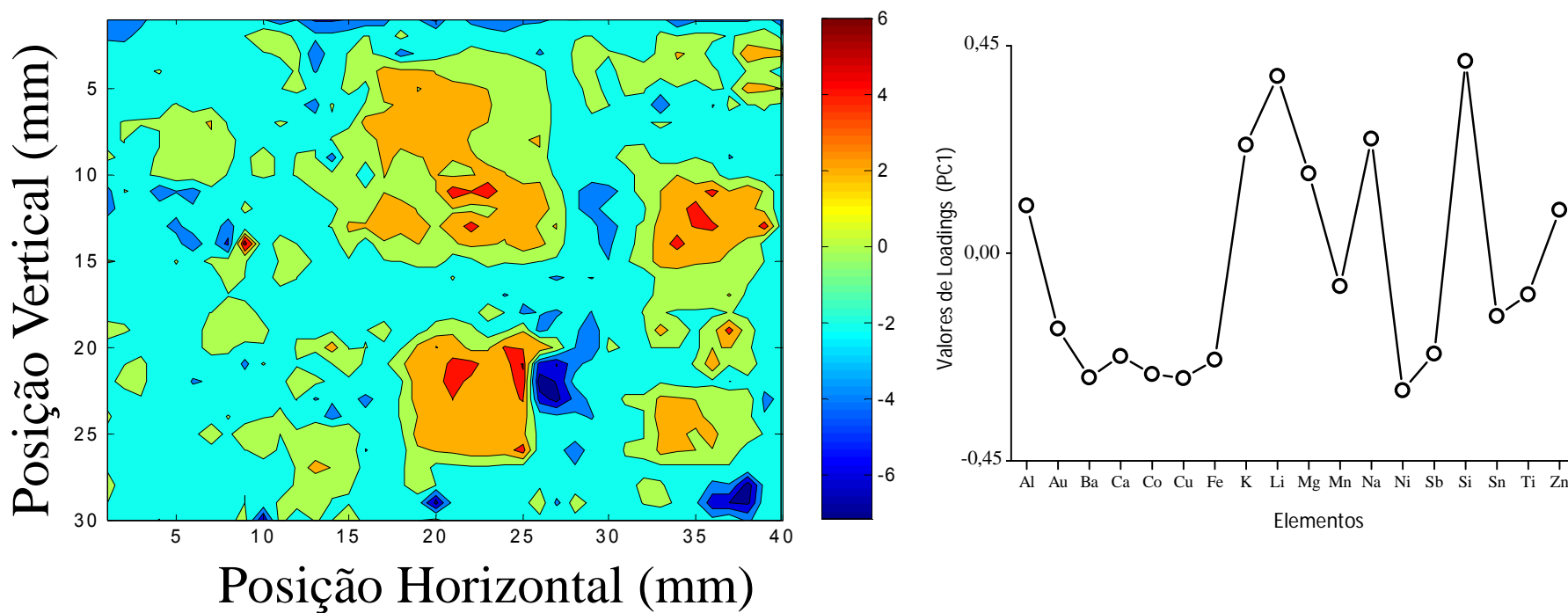


Figura 5.14 – Mapa de escores correspondente ao 10º pulso

A PCA foi realizada para cada pulso, os escores foram organizados para construção de mapas e relacionados com os valores de loadings. Em estudos comparativos dos resultados fornecidos pelo SEM-EDS com as imagens, verifica-se que possíveis inversões de valores dos loadings e escores não influenciam na localização dos analitos presentes na amostra de celular. Esta é uma consideração importante, porque mostra como a redução da variância explicada não leva a perda de informações dos analitos previamente detectados nas áreas da amostra de PCI de celular.

Os valores de loadings mostram as informações sobre as variáveis estudadas. Na Figura 5.13, Ni representa valores de loadings positivos e este elemento é apresentado na região positiva do mapa de escores (ver coloração vermelha). Por outro lado, Si apresenta valores de loadings negativos e está localizado na região negativa dos mapas de escores (ver coloração azul). É importante ressaltar que Ni e Si estão inversamente correlacionados. Quando o sinal de Ni aumenta, o sinal de Si diminui. Além disso, os elementos que apresentam valores de loadings positivos se encontram correlacionados na mesma área no mapa de escores, a mesma tendência ocorre com elementos com valores de loadings negativos.

A primeira componente principal explica 19% e 16% de variância dos dados para imagens dos pulsos 1 (Figura 5.13) e 10 (Figura 5.14), respectivamente. No mapa de escores para o primeiro pulso, Si com valores de loading negativos foi o constituinte predominante, como observado nas regiões negativas do mapa de escores (coloração azul). Os outros elementos apresentados com valores de loadings positivos estão relacionados com regiões positivas do mapa de escores. A Figura 5.8 mostra que os elementos Au, Ni e Cu, apresentam concentrações de 11, 2 e 74 % (m/m), respectivamente, na parte superior esquerda na superfície da amostra. Esta interpretação está de acordo com o observado no mapa de escores, (Figura 5.13), devido a Au, Co, Fe e Ni apresentarem valores de loadings

positivos. Entre as linhas 20 e 25 e colunas 25 e 30 (Figura 5.13), observa-se regiões positivas no mapa de escores (coloração vermelha). Esta área apresenta Au (16%), Co (3%), Fe (11%) e Ni (64% m/m) na superfície (P6, Figura 5.8). Esses resultados são consistentes com o que foi verificado nos loadings positivos para o primeiro pulso.

Para o pulso 10 (Figura 5.14), percebe-se que frações de polímeros pretos contém alto teor de Si (valores de loadings positivos). A região analisada apresentou concentração de 35% m/m de Si nas crateras (P5, Figura 5.8), os outros constituintes presentes são C e O. O elemento Au não se encontra nas crateras de acordo com os mapas de escores do pulso 10, possuindo presença somente na superfície da amostra (P1 e P6, Figura 5.8). Outros elementos, tais como K, Li e Sb, foram detectados pelo LIBS, embora estes elementos não tenham sido observados por SEM-EDS.

Lítio foi previamente observado nas regiões de coloração vermelha (escores positivos) do pulso 10. Bário, Sn e Ti foram também observados em vários pontos da amostra (P3, P7 e P8, Figura 5.8), sendo encontrados na superfície e na cratera.

A presença de Sb, que foi imediatamente observada nas regiões da PCI revestida com verniz (área verde), pode ser explicada com relação a sua função: Sb melhora a ação dos retardantes de chama a base de bromo em materiais. Este é um resultado interessante para o trabalho, particularmente em vista das dificuldades da determinação de bromo, quando se usa LIBS ou SEM-EDS. O elemento Pb não foi encontrado nesta amostra, possivelmente por ser de um ano mais recente (2011), já se encontrando de acordo com as normas estabelecidas pelas diretivas^{13,14}.

5.2. Análise de amostra de mouse

Em PCI, imagens hiperspectrais podem ser usadas para se observar a localização de elementos perigosos. No caso da amostra de mouse, verificou-se em espectros oriundos da solda, a presença do elemento Pb por meio de suas cinco linhas mais intensas (Tabela 5.2).

Tabela 5.2 - Linhas de emissão do elemento Pb obtidas através do software Aurora (Applied Spectra) para espectros da solda de PCI da amostra de mouse

Elementos Observados	Linhas de emissão (nm)	Intensidade relativa
Pb (I)	357,273	16587
Pb (I)	363,956	15086
Pb (I)	368,346	16954
Pb (I)	373,946	15589
Pb (I)	405,780	25593

A presença deste elemento faz com que a amostra se encontre em desacordo com as normas estabelecidas pela RoHS. Os espectros da solda foram tratados como os da amostra de celular, sendo normalizados pela norma individual (Figura 5.15) e pela intensidade relativa (Figura 5.16).

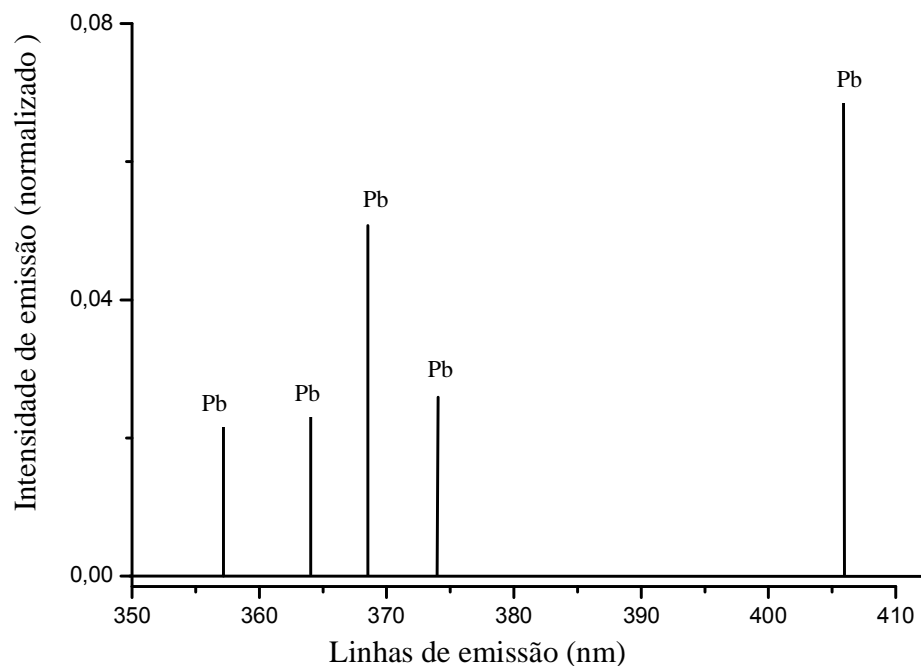


Figura 5.15 - Espectros da solda com elemento chumbo (normalizada).

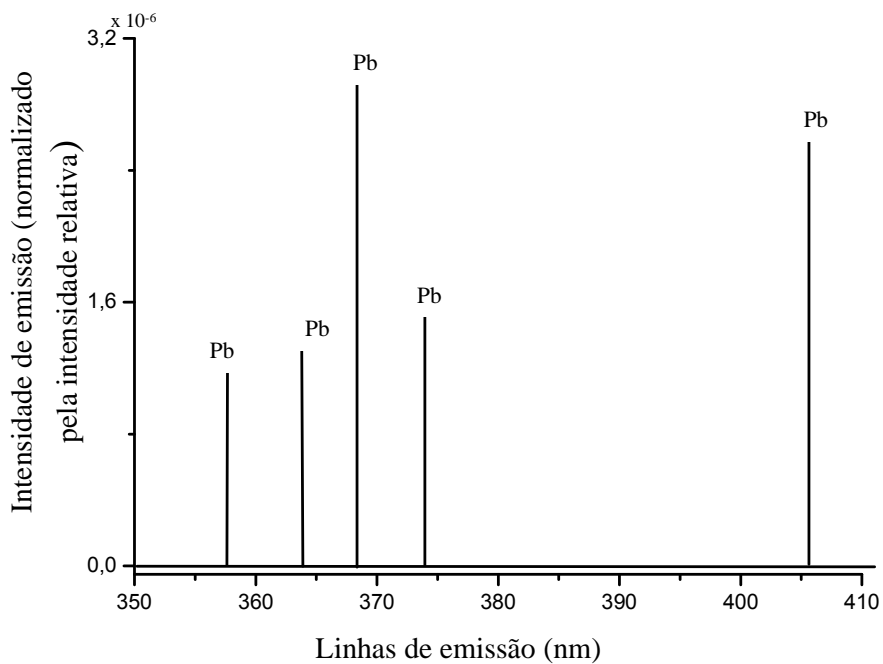


Figura 5.16 - Espectros da solda com elemento chumbo (normalizada pela intensidade relativa)

Imagens hiperespectrais foram geradas com a área delimitada da solda (Figura 5.17) obtidas de uma matriz 5 x 15 (um pulso por ponto); especificamente, 88% da variância explicada foi obtido pela PC1. Regiões positivas nos mapas de escores apresentam valores de loadings positivos, referentes ao elemento Pb. Nas regiões negativas dos mapas de escores com loadings negativos, outros elementos tais como Ba foram visualizados. As determinações por FAAS mostraram um teor de 25% (m/m) de Pb nas soldas. Estas informações são relevantes, pois os resultados obtidos, da primeira PCI, indicaram que a solda não possuía Pb, devido a amostra ser de um ano de fabricação mais recente (2011), geralmente, novas PCIs utilizadas na fabricação de eletroeletrônicos não contêm Pb em sua composição .

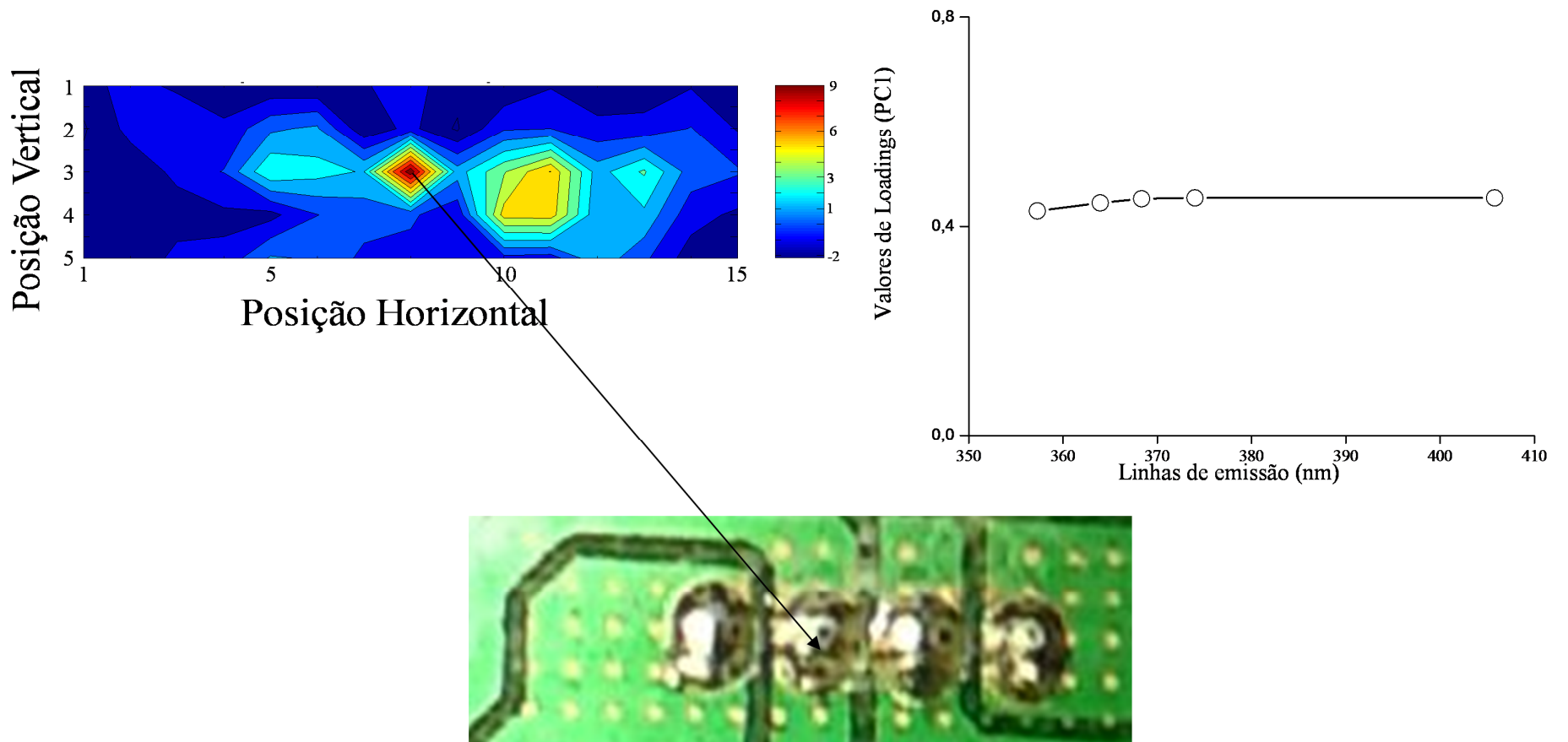


Figura 5.17 – Mapa de escores da área delimitada com solda e gráfico de loadings, para PCI de amostra de mouse

O processamento de imagens, surge como uma ferramenta alternativa para auxiliar na segregação de porções de materiais que contenham elementos perigosos. Atualmente o processo mais empregado é o magnetismo, que pode separar metais para recuperação empregando processo hidrometalúrgico ou pirometalúrgico.

Muitas indústrias realizam recuperação de metais valiosos em processos de reciclagem de PCIs baseado em seus constituintes presentes em diferentes porções, principalmente para formação de ligas metálicas. Muitas PCIs, como no caso da amostra de mouse, são utilizadas e estas ligas não podem apresentar constituição química que se encontra em desacordo com as diretivas. LIBS e imagens hiperespectrais, podem ser usados no controle de qualidade para avaliar a pureza destes materiais.

5.3. Análise de amostra pente de memória (LA-ICP-MS e LIBS)

As regiões analisadas do pente de memória por LA-ICP-MS e LIBS apresentaram imagens com diferentes perfis (Figura 5.18). Observa-se que a imagem gerada a partir dos dados do LA-ICP-MS referente à PC1 (62% de variância explicada) apresenta maior riqueza de detalhes do que as imagens geradas pelos dados do LIBS com 266 nm e 1064 nm (59 a 60% de variância explicada para o primeiro pulso); os dados foram normalizados pela intensidade relativa e auto-escalados. Um dos fatores que contribuem para isso é o intervalo de pulsação entre os pulsos de laser, onde no caso do LA-ICP-MS é de femtosegundos e no LIBS de nanosegundos. Quando o intervalo de tempo entre os pulsos de laser é de nanosegundos, ocorrerá a formação da chamada zona afetada termicamente na superfície da amostra. Em decorrência disto, toda a área que se encontra ao redor do local do pulso do laser é afetada, de forma que as camadas que se encontram nas

crateras formadas se fundam. Isso no final irá afetar a resolução da imagem hiperespectral; outro fator que influencia diretamente é a sensibilidade do ICP-MS, em comparação com o LIBS.

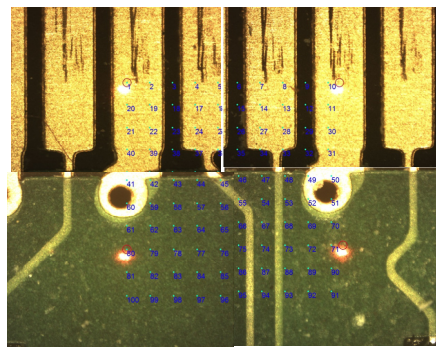
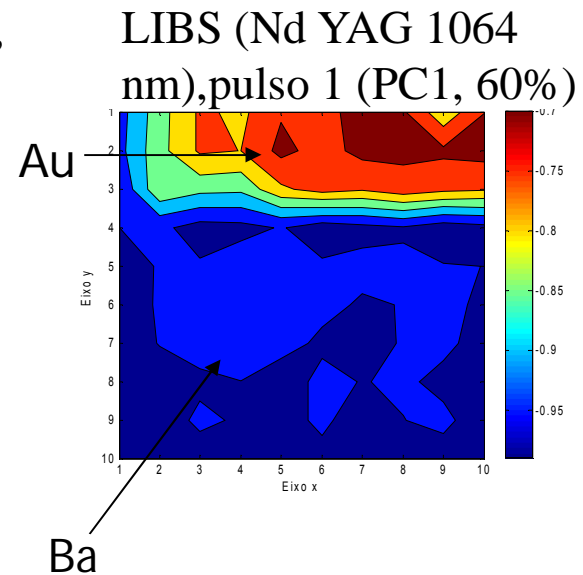
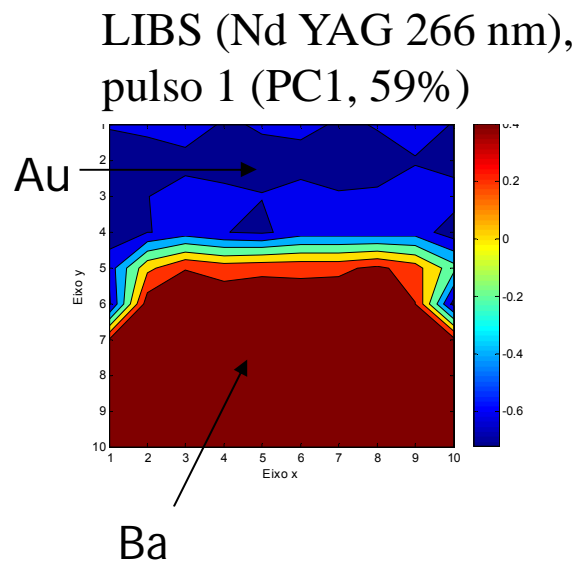
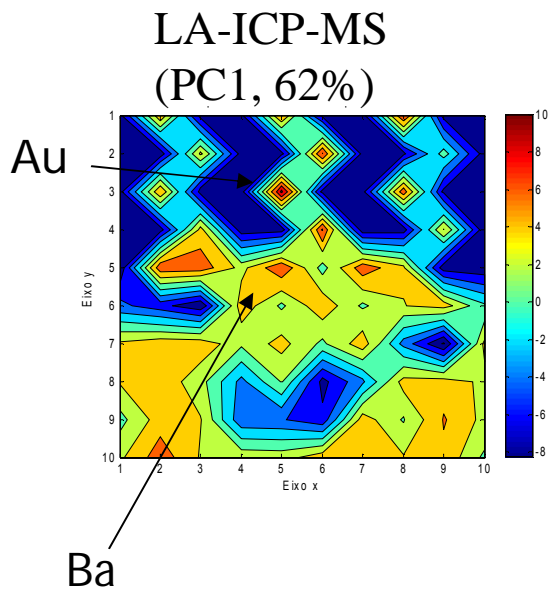


Figura 5.18 – Mapas de escores oriundos dos dados do LA-ICP-MS e LIBS

As imagens foram geradas em uma área delimitada por uma matriz de 10 pontos x 10 pontos, no LA-ICP-MS e LIBS. A PC1 dos dados obtidos do pente de memória (59 a 60%) é similar ao da PC1 dos dados da amostra de celular (67%); isso ocorre devido ao menor número de pixels presentes nas imagens do pente de memória, pois quanto menor o número de pixels maior será a percentagem de variância explicada.

Deve-se verificar que embora LA-ICP-MS apresenta melhoria da resolução das imagens, não permite estudo por camadas; a imagem hiperespectral gerada referente à PC1, por exemplo, corresponde aos 100 pulsos dados em cada ponto, ao contrário das imagens fornecidas pelos LIBS de 266 nm e 1064 nm, que fornecem imagens hiperespectrais correspondentes a cada pulso. Isso significa que as informações obtidas por LIBS e LA-ICP-MS podem se complementar, O elemento Au que se encontra na superfície não seria identificado na primeira camada pelo LA-ICP-MS porém foi observado com as imagens originadas dos dados do primeiro pulso do LIBS. Além disso não se poderia identificar elementos como Cu que se encontram nas camadas mais internas das amostras de PCIs, assim como Ba e Si.

A Tabela 5.3 mostra a relação dos elementos identificados utilizando LA-ICP-MS e LIBS.

Tabela 5.3 - Elementos encontrados por LIBS e LA-ICP-MS

Elementos encontrados	Linhas de emissão (nm)	Razão massa carga (m/z)	Encontrados por LIBS	Encontrados por LA- ICP-MS
Li	670,776	7	Sim	Sim
Na	588,995	23	Sim	Sim
Mg	280,270	24	Não	Sim
Al	394,400	27	Sim	Sim
Si	288,157	29	Não	Sim
K	766,490	39	Sim	Sim
Ca	393,366	44	Sim	Sim
Ti	308,802	47	Não	Sim
Cr	283,563	52	Não	Sim
Fe	374,648	57	Não	Sim
Co	345,350	59	Sim	Sim
Ni	361,939	60	Sim	Sim
Cu	324,754	65	Sim	Sim
Zn	481,453	66	Sim	Sim
Sr	460,733	88	Não	Sim
Ag	224,344	107	Não	Sim
Sn	326,234	118	Não	Sim

Essa tabela continua na próxima página.

Ba	455,403	137	Sim	Sim
Au	242,795	197	Sim	Sim
Pb	405,780	207	Não	Sim

Verifica-se que embora não permita identificação por camadas, LA-ICP-MS auxilia na detecção de elementos em baixas concentrações. Neste caso, os elementos que não estão de acordo com as normas estabelecidas pelas diretivas se encontram presentes nas amostras (Pb e Cr), de acordo com as imagens fornecidas pela figura 5.19.

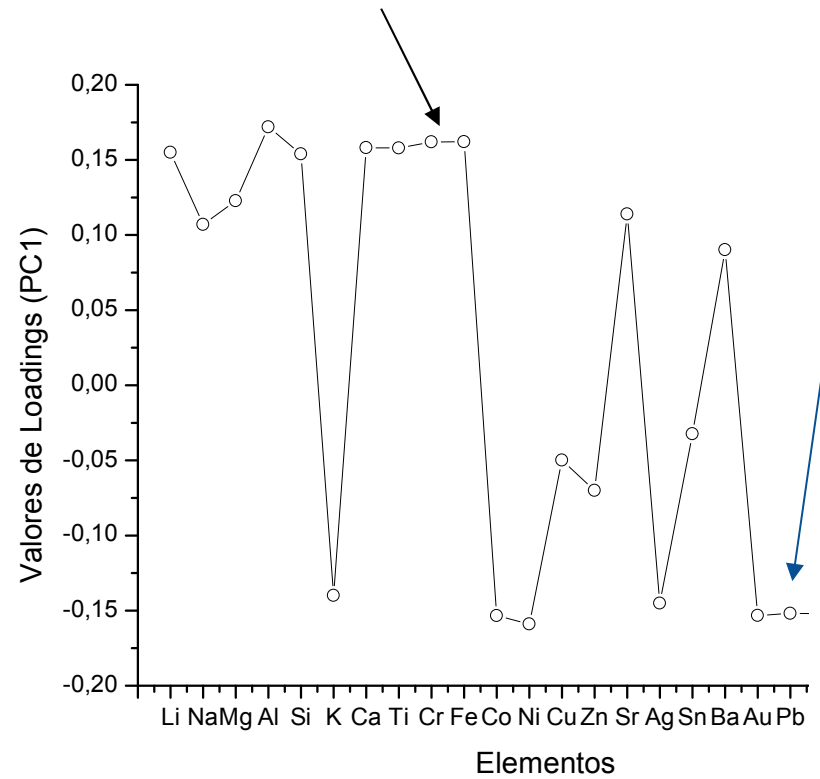
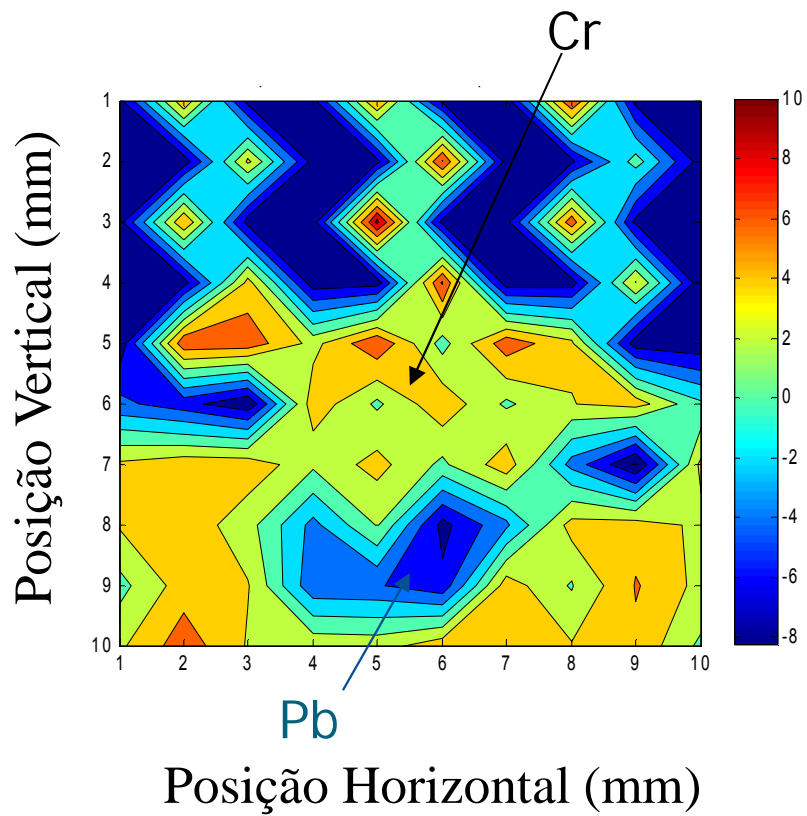


Figura 5.19 – Mapa de escores e gráfico de loadings indicando a presença de Pb e Cr detectados por LA-ICP-MS em placa de memória.

Os elementos Pb e Cr foram detectados só por LA-ICP-MS, o que se indicou a suspeita que estes elementos se encontrassem abaixo do limite de detecção fornecido pelos LIBS de 266 nm e 1064 nm. Estes elementos foram quantificados utilizando a técnica ICP OES e a Tabela 5.4 mostra algumas figuras de mérito obtidas.

Tabela 5.4 – Figuras de mérito obtidos por ICP OES para Cr e Pb no pente de memória

Parâmetros	Cr	Pb
Equação da reta	$y = 10,74 x - 3,168$	$y = 0,5629 x + 12,29$
Coefficiente de regressão (r)	0,999	0,999
Faixa de trabalho (ppm)	0,010-1	1 – 10
Limite de detecção (ppm)	0,003	0,006
Limite de quantificação (ppm)	0,011	0,021

Estima-se que a concentração de Cr e Pb no pente de memória seja de 7 e 70 ppm respectivamente. Não foi possível realizar uma análise em triplicada, pois para isso seriam necessários mais dois pentes de memória oriundos da mesma marca, modelo e ano de fabricação. Embora esses teores sejam relativamente altos, ambos se encontram abaixo do limite de detecção dos LIBS. Na literatura, verifica-se que em trabalhos envolvendo LIBS e detecção de metais em ligas metálicas, as quais podem ser oriundas de material eletrônico que o limite de detecção se encontra acima de 100 ppm, no caso de lasers com potência próxima a 100 mJ³⁷.

5.4. Possíveis aplicações em reciclagem

É possível verificar que LIBS e imagens hiperespectrais podem ser utilizados em rotas de reciclagem, funcionando como uma etapa a mais de segregação de materiais, apresentando vantagens como detecção de ampla gama de analitos, podendo ser usado em escala industrial, permitindo análises e recolhimento de dados em linhas de processo, não se limitando a não-detecção de elementos com baixo número atômico como no caso do SEM-EDS. LIBS e imagens podem ser utilizados para avaliação de controle industrial referente a produção de ligas metálicas oriundas de lixo eletrônico reaproveitado por piro metalurgia ou hidro metalurgia. Além disso, podendo ser usado a grandes distâncias sem a necessidade de se realizar análises em laboratório.

Capítulo 6

Conclusões

Conclusões

Os resultados dos estudos realizados pela combinação de LIBS e ferramentas quimiométricas como PCA em análises de PCIs de WEEE mostram-se promissores. Mapas de escores gerados em conjunto com os valores de loadings permitiram determinar a composição química das três amostras analisadas. Na PCI de celular, um total de 18 elementos foram identificados, suas respectivas concentrações relativas puderam ser averiguadas pela intensidade relativa. A técnica LIBS possibilitou, mesmo de modo semi-quantitativo realizar uma estimativa da maior ou menor presença dos elementos químicos presentes sem a necessidade de preparo de amostra. Na segunda PCI de mouse, verificou-se a presença de Pb, elemento que se encontra em desacordo com as diretivas, o que não foi verificado na primeira amostra, assim LIBS possibilita a segregação de frações ou porções de WEEE com e sem a presença de elementos tóxicos. A técnica pode ser aplicada em processos de reciclagem, as condições empregadas no laboratório não são ideais mas é válido lembrar que a baixa frequência usada pelo laser (10 Hz) aumenta o tempo de análise. Lembrando-se que lasers de femtosegundos reduziram este tempo consideravelmente. Na terceira amostra verificou-se que LA-ICP-MS e LIBS podem ser combinados para melhor avaliação da composição química do pente de memória. LA-ICP-MS possibilitou análise química de cada região ablada pelo laser de maneira mais detalhada. Uma vez que as zonas afetadas termicamente não foram formadas e devido a sua elevada sensibilidade, enquanto LIBS possibilitou obter informações químicas de cada camada da amostra. A técnica LIBS é promissora e realiza análise em setores e locais específicos da amostra ao contrário de técnicas convencionais que realizam apenas análises globais da composição química de amostras.¹

¹ . Parte dos resultados dessa dissertação foram publicados na revista Talanta (134,1, 2015, 278-283)

Capítulo 7

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas

1. LIM, S.R.; SCHOENUNG, J.M. "Toxicity potentials from waste cellular phones, and a waste management policy integrating consumer, corporate, and government responsibilities". *Waste Manage.*, 30(8-9): 1653, 2010.
2. TSYDENOVA, O.; BENGTSSON, M. "Chemical hazards associated with treatment of waste electrical and electronic equipment". *Waste Manage.*, 31(1): 45, 2011.
3. FLORES, E.M.; BARIN, J.S.; PANIZ, J.N.; MEDEIROS, J.A.; KNAPP, G. "Microwave-assisted sample combustion: a technique for sample preparation in trace element determination". *Anal. Chem.*, 76(13): 3525, 2004.
4. AQUINO, F.W.B.; PEREIRA-FILHO, E.R. "Analysis of the polymeric fractions of scrap from mobile phones using laser-induced breakdown spectroscopy: Chemometric applications for better data interpretation". *Talanta*, **134**: 65, 2015.
5. KIM, T.; LIN, C.T.; YOON, Y. "Compositional Mapping by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy". *J. Phys. Chem. B.*, 102(22): 4284, 1998.
6. NOLL, R.; FRICKE-BEGEMANN, C.; BRUNK, M.; CONNEMANN, S.; MEINHARDT, C.; SCHARUN, M.; STURM, V.; MAKOWE, J.; GEHLEN, C. "Laser-induced breakdown spectroscopy expands into industrial applications". *Spectrochim. Acta, Part B.*, **93**: 41, 2014.
7. NOLL, R.; STURM, V.; AYDIN, Ü.; EILERS, D.; GEHLEN, C.; HÖHNE, M.; LAMOTT, A.; MAKOWE, J.; VRENEGOR, J. "Laser-induced breakdown spectroscopy—From research to industry, new frontiers for process control". *Spectrochim. Acta, Part A.*, 63(10): 1159, 2008.
8. RUSSO, R.E.; MAO, X.; GONZALEZ, J.J.; ZORBA, V.; YOO, J. "Laser ablation in analytical chemistry". *Anal Chem.*, 85(13): 6162, 2013.
9. CARNEIRO, R.L.; POPPI, R.J. "Infrared imaging spectroscopy and chemometric tools for in situ analysis of an imiquimod pharmaceutical preparation presented as cream". *Spectrochim. Acta, Part A.*, **118**: 215, 2014.

10. HENRIQUE JÚNIOR, S.D.S.; MOURA, F.P.D.; CORREA, R.D.S.; AFONSO, J.C.; VIANNA, C.A.; MANTOVANO, J.L. "Processamento de placas de circuito impresso de equipamentos eletroeletrônicos de pequeno porte". *Quim. Nova.*, **36**: 570, 2013.
11. TUNCUK, A.; STAZI, V.; AKCIL, A.; YAZICI, E.Y.; DEVECI, H. "Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling". *Miner. Eng.*, 25(1): 28, 2012.
12. CUI, J.; ZHANG, L. "Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review". *J. Hazard. Mater.*, 158(2-3): 228, 2008.
13. UNION, T.E.P.A.O.T.C.O.T.E. "Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE)", 2003
14. UNION, T.E.P.A.O.T.C.O.T.E. "Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment", 2003
15. ARAUJO, M.G.; MAGRINI, A.; MAHLER, C.F.; BILITEWSKI, B., "A model for estimation of potential generation of waste electrical and electronic equipment in Brazil". *Waste Manage.*, 32(2): 335, 2012.
16. ONGONDO, F.O.; WILLIAMS, I.D.; CHERRETT, T.J. "How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes". *Waste Manage.*, 31(4): 714, 2011.
17. PASQUINI, C.; CORTEZ, J.; SILVA, L.M.C.; GONZAGA, F.B. "Laser Induced Breakdown Spectroscopy". *J. Braz. Chem.*, **18**: 463, 2007.
18. SILVA, R.M.; MILORI, D. M. B. P.; FERREIRA, E. C.; FERREIRA, E. J.; MARTIN-NETO, L. "Aplicação da espectroscopia de emissão ótica com plasma induzido por laser (LIBS) na quantificação de carbono em amostras de solo intacto". *Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento(Embrapa)*.**23** 2009.
19. SILVA, R.M., Estudo de uma Metodologia para Estimar a Quantidade de Carbono em Amostras de Solo Utilizando Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2008, Dissertação de mestrado, 73 p.

20. JUNIOR, D.S.K.F.J.; MILLOR, D.P.; NETO, L.M.; JUNIOR, N. D. V.; TARELHO, L.V.G. "Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) - fundamentos, aplicações e perspectivas". *Revist. Anal.*, **24**: 10, 2006.
21. ANABITARTE, F.; COBO, A.; LOPEZ-HIGUERA, J.M. "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges". *ISRN Spectrosc.*, **2012**: 12, 2012.
22. LOPEZ-QUINTAS, I.; MATEO, M.P.; PIÑON, V.; YAÑEZ, A.; NICOLAS, G. "Mapping of mechanical specimens by laser induced breakdown spectroscopy method: Application to an engine valve". *Spectrochim. Acta, Part B.*, 74–75(1): 109, 2012.
23. MOTTO-ROS, V.; SANCEY, L.; WANG, X.C.; MA, Q.L.; LUX, F.; BAI, X.S.; PANCZER, G.; TILLEMENT, O.; YU, J. "Mapping nanoparticles injected into a biological tissue using laser-induced breakdown spectroscopy". *Spectrochim. Acta, Part B.*, **87**: 168, 2013.
24. BOUÉ-BIGNE, F. "Laser-induced breakdown spectroscopy applications in the steel industry: Rapid analysis of segregation and decarburization". *Spectrochim. Acta, Part B.*, 63(10): 1122, 2008.
25. SOUZA, A.M.D.; POPPI, R.J. "Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I". *Quim. Nova.*, **35**: 223, 2012.
26. MATOS, G.D.; PEREIRA-FILHO, E.R.; POPPI, R.J.; ARRUDA, M.A.Z. "Análise exploratória em química analítica com emprego de quimiometria: pca e pca de imagens". *Revist. Anal.* (6): 10, 2003.
27. WOLD, S.; ESBENSEN, K.; GELADI, P. "Principal component analysis". *Chemometr. Intell. Lab.*, 2(1–3): 37, 1987.
28. BRO, R.; SMILDE, A.K. "Principal component analysis". *Anal. Method.*, 6(9): 2812, 2014.
29. PARREIRA, T.F., Utilização de Métodos Químimétricos em Dados de Natureza Multivariada. Campinas. Programa de Pós-Graduação em Química Unicamp, 1997, Dissertação de mestrado, 106p

30. SILVA, W., Espectrometria de Emissão em Chama Baseada em Imagens Digitais. Programa de Pós-Graduação em Química- UFPB, 2008, Dissertação de mestrado, 106p.
31. GOMES, M.S.; TREVIZAN, L.C.; NÓBREGA, J.A.; KAMOGAWA, M.Y. "Uso de scanner em espectrofotometria de absorção molecular: aplicação em experimento didático enfocando a determinação de ácido ascórbico". *Quim. Nova.*, **31**: 1577, 2008.
32. JUAN, A.D.; TAULER, R.; DYSON, R.; MARCOLLI, C.; RAULT, M.; MAEDER, M. "Spectroscopic imaging and chemometrics: a powerful combination for global and local sample analysis". *TrAC Trend. Anal. Chem.*, 23(1): 70, 2004.
33. CARNEIRO, R.L. Métodos Quimiométricos Aplicados à Análise de Medicamentos por Espectroscopia de Imagens. Campinas. Programa de Pós-Graduação em Química- Unicamp, 2010, Tese de doutorado, 110 p
34. PRATS-MONTALBÁN, J.M.; DE JUAN, A.; FERRER, A. "Multivariate image analysis: A review with applications". *Chemometr. Intell. Labo.*, 107(1): 1, 2011.
35. BURGER, J.; GOWEN, A. "Data handling in hyperspectral image analysis". *Chemometr. Intell. Labo.*, 108(1): 13, 2011.
36. 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**(1): 278, 2015.
37. LEGNAIOLI, S.; LORENZETTI, G.; PARDINI, L.; PALLESCHI, V.; PACE, D.M.D.; GARCIA, F.A.; GRASSI, R.; SORRENTINO, F.; CARELLI, G.; FRANCESCONI, M.; FRANCESCONI, F.; BORGOGNI, R. "Laser-induced breakdown spectroscopy application to control of the process of precious metal recovery and recycling". *Spectrochim. Acta, Part B*. **71-72**: 123, 2012.