

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

“Uso de técnicas espectroanalíticas na avaliação de amostras de placas de circuito impresso de lixo eletrônico”

Jozemir Miranda dos Santos*

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

Orientador: Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho

*** CAPES/EMBRAPA**

**São Carlos - SP
2015**

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S237u Santos, Jozemir Miranda dos
Uso de técnicas espectroanalíticas na avaliação de amostras de placas de circuito impresso de lixo eletrônico / Jozemir Miranda dos Santos. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
120 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

1. Lixo eletrônico. 2. Espectroanalítica. 3. LIBS. 4. Quimiometria. I. Título.

Folha de Aprovação

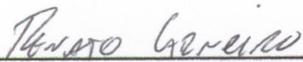
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Jozemir Miranda dos Santos, realizada em 26/11/2015:



Prof. Dr. Edener Rodrigues Pereira Filho
UFSCar



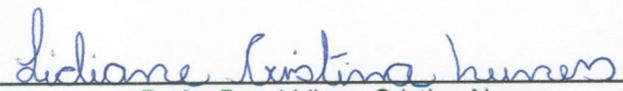
Profa. Dra. Mirian Cristina dos Santos
UNESP



Prof. Dr. Renato Lajarim Carneiro
UFSCar



Prof. Dr. Pedro Sergio Fadini
UFSCar



Profa. Dra. Lidiane Cristina Nunes
CENA/USP

Dedicatória

A minha família, em especial a os meus pais,
Raimundo Miranda e Maria dos Remédios Miranda

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus pela saúde, força e tranquilidade durante o período de execução deste trabalho.

À minha família, meus pais Raimundo Miranda dos Santos e Maria dos Remédios Miranda dos Santos e meus irmãos James Miranda e Joilma Miranda, pelo apoio e confiança depositados em mim.

À minha noiva, Fabiana Aparecida Marques, pelo amor, companheirismo, dedicação e críticas que desde o início deste trabalho tem contribuído enormemente com meu desenvolvimento humano e profissional.

Ao meu orientador Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho, pela disposição em me orientar durante a realização deste trabalho, pelos ensinamentos, conselhos, paciência e disposição em ajudar sempre que possível nos mais variados assuntos.

À família Budaruiche (Dr. Jonas, Dr. José, Dra. Elizabeth e Dra. Zilda) e Dona Raimunda, pelo apoio e confiança depositados.

Aos amigos Jardel Meneses, Márcia Valéria e Sâmya Danielle, pelo incentivo e apoio, importantes no meu retorno aos estudos.

Ao professor Dr. José Milton Elias de Matos do DQ-UFPI, por ter se disposto a aplicar a prova do exame de seleção para Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar em Teresina, possibilitando que eu pudesse concorrer uma das vagas neste programa.

Ao amigo Francisco Wendel pelos ensinamentos, conselhos, colaborações e conversas divertidas nos momentos de dificuldade.

Aos amigos e colegas do Grupo de Análise Instrumental Aplicada, pelos ensinamentos e convivência durante o período de execução deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária pela concessão da bolsa de estudos.

À Universidade Federal de São Carlos e o Programa de Pós-Graduação em Química pela estrutura e oportunidade de realização deste trabalho.

Lista de Acrônimos

AAS	Espectroscopia de Absorção Atômica
C-SPA-MLR	Algoritmo de Projeções Sucessivas - Regressão Linear Múltipla
CV-AFS	Espectrometria de Fluorescência Atômica com Vapor Frio
DRC-ICP-MS	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado com Célula Dinâmica de Reação
FAAS	Espectroscopia de Absorção Atômica em Chama
FI-CVG-ICP-MS	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado com Injeção em Fluxo e Geração de Vapor Químico
FT-IR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GA	Algoritmo Genético
GFAAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite
HGAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos
HP-MAWD	Digestão Assistida por Microondas a Alta Pressão
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado
ICP-MS	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado
IEC	Cromatografia de Troca Iônica
KNN	Método do K vizinho mais próximo
LDA	Análise Discriminante Linear
LIBS	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser
MLR	Regressão Linear Múltipla
NIR	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho Próximo
PBDE	Eteres Difenil Polibromados
PC	Componente Principal
PCA	Análise de Componente Principal

PCI	Placa de circuito impresso
PCI's	Placas de circuitos impressos
PCR	Regressão por Componentes Principais
PLS	Regressão por Mínimos Quadrados Parciais
PLS-DA	Regressão por Mínimos Quadrados Parciais – Análise Discriminate
PNEUMA	Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
PPB	Bifenil Polibromados
PRESS	Soma dos Quadrados dos Resíduos dos Erros de Predição
RMSEC	Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático da Calibração
RMSEP	Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático de Previsão
RoHS	Restrição de Determinadas Substâncias Perigosas
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
SEP	Erro Padrão de Previsão
SIMCA	Método de Modelagem Independente e Flexível por Analogia de Classes
SPA	Algoritmo de Projeções Sucessivas
SPA-LDA.	Algoritmo de Projeções Sucessivas – Análise Discriminante Linear
StEP	Iniciativa Step – Resolvendo o pProblema do Lixo de Equipamentos Eletroeletrônicos
UV-Vis	Espectroscopia no Ultravioleta-Visível
WEEE	Lixo de Equipamentos Eletroeletrônicos
XRF	Fluorescência de Raios-X

Lista de Tabelas

TABELA 1.1 - Composição média do lixo eletrônico (NNOROM, I.C, 2009).....	19
TABELA 1.2 - Componente eletrônico, sua função dentro da placa e elementos químicos presentes (GERBASE & OLIVEIRA, 2012).....	21
TABELA 1.3 - Limites máximos (mg/kg) de substâncias perigosas permitidos pelo RoHS (EUROPEAN UNION, 2003).	23
TABELA 1.4 - Composição média de uma placa de circuito impresso em termo de elementos químicos (GERBASE & OLIVEIRA, 2012).	25
TABELA 1.5 - Características gerais das amostras catalogadas.	34
TABELA 1.6 - Comprimentos de onda utilizados nas determinações por ICP OES.....	37
TABELA 1.7 - Parâmetros utilizados para determinação dos elementos de interesse por ICP OES.....	38
TABELA 1.8 - Parâmetros utilizados na determinação de Ag por FAAS.....	38
TABELA 1.9 - Resultados do teste de adição e recuperação realizado (n = 3).....	41
TABELA 2.10 - Descrição das 18 amostras inteiras utilizadas na análise com LIBS.	73
TABELA 2.11 - Descrição das 10 amostras moídas utilizadas na análise com LIBS.	74
TABELA 2.12 - Parâmetros utilizados no equipamento LIBS para obtenção dos espectros.....	75
TABELA 3.13 - Comprimentos de onda das linhas de emissão LIBS mais intensas identificadas nos espectros obtidos de amostras de PCI.	102
TABELA 3.14 - Tabela ANOVA para o modelo de calibração proposto para previsão da concentração de Ba (parâmetros de área) em amostras PCI a partir de partes inteiras.	109
TABELA 3.15 - Tabela ANOVA para o modelo de calibração gerado para previsão da concentração de Ba em PCI a partir de amostras de moídas.	115

Lista de Figuras

FIGURA 1.1 - Maiores produtores de lixo eletrônico no ano de 2012 (Initiative StEP)...	17
FIGURA 1.2 - Produção de lixo eletrônico per capita/ano em alguns países selecionados em 2012 (RECEVSKA et al., 2014).	18
FIGURA 1.3 - Parte de uma PCI retirada de um notebook.	36
FIGURA 1.4 - Concentrações obtidas para o elemento As e seus respectivos desvios padrão (n = 3).....	42
FIGURA 1.5 - Concentrações obtidas para o Cd e seus respectivos desvios padrão...43	
FIGURA 1.6 - Concentrações obtidas para o elemento Cr e seus respectivos desvios padrão (n=3).....	44
FIGURA 1.7 - Concentrações obtidas para o elemento Sb e seus respectivos desvios padrão (n=3).....	45
FIGURA 1.8 - Concentrações obtidas para o Ba e seus respectivos desvios padrão....	46
FIGURA 1.9 - Concentrações obtidas para o elemento Cu e seus respectivos desvios padrão.	47
FIGURA 1.10 - Concentrações obtidas para o elemento Fe e seus respectivos desvios padrão (n=3).....	48
FIGURA 1.11 - Concentrações obtidas para o elemento Ni e seus respectivos desvios padrão (n=3).....	49
FIGURA 1.12 - Concentrações obtidas para o elemento Pb e seus respectivos desvios padrão (n=3).....	50
FIGURA 1.13 - Concentrações obtidas para o elemento Sn e seus respectivos desvios padrão (n=3).....	51
FIGURA 1.14 - Concentrações obtidas para o elemento Ag e seus respectivos desvios padrão (n=3).....	52
FIGURA 1.15 - Representação da matriz de dados para PCA.....	53

FIGURA 1.16 - Variância explicada versus componentes principais da PCA realizada com os dados de concentrações dos elementos de interesse determinados por FAAS e ICP OES.....	54
FIGURA 1.17 - Valores de scores para PC1 versus PC2 da PCA realizada com dados de concentrações dos elementos de interesse determinadas por FAAS e ICP OES.....	55
FIGURA 1.18 - Valores de loadings para PC1 versus PC2 da PCA realizada com dados de concentrações dos elementos de interesse determinadas por FAAS e ICP OES.....	56
FIGURA 2.19 - Espectro de emissão obtido por LIBS de uma amostra de obtido PCI moída na forma de pastilha.....	62
FIGURA 2.20 - Configuração típica de um Espectrômetro LIBS montado em laboratório. Adaptado de (SANTOS <i>et al</i> , 2006).	64
FIGURA 2.21 - Espectro de emissão médio (média de 2000 espectros) da amostra 19 (para os quadrantes inteiros).....	77
FIGURA 2.22 - Variância explicada versus componentes principais da PCA realizada com dados das médias das 18 amostras analisadas inteiras.....	78
FIGURA 2.23 - Valores de scores de PC1 versus PC2 da PCA para 18 amostras de PCI inteiras.....	79
FIGURA 2.24 - Valores de scores de PC1 versus PC3 da PCA para 18 amostras de PCI inteiras.....	81
FIGURA 2.25 - Valores de scores de PC2 versus PC3 da PCA para 18 amostras de PCI inteiras.....	82
FIGURA 2.26 - Principais linhas de emissão observadas em função dos valores de loadings de PC1 versus comprimento de onda. PCA realizada com os dados dos espectros das 18 amostras de PCI inteiras (Fonte: NIST).	83
FIGURA 2.27 - Principais linhas de emissão observadas em função dos valores de loadings de PC2 versus comprimento de onda. PCA realizada com os dados dos espectros das 18 amostras de PCI inteiras (Fonte: NIST).	84
FIGURA 2.28 - Principais linhas de emissão observadas em função dos valores de loadings de PC3 versus comprimento de onda. PCA realizada com os dados dos espectros das 18 amostras de PCI inteiras (Fonte: NIST).	85
FIGURA 2.29 - Espectro de emissão médio da amostra 8 obtido a partir da amostra pastilhada após etapa de moagem.	86

FIGURA 2.30 - Variância explicada versus componente principal da PCA realizada com dados das amostras pastilhadas.	87
FIGURA 2.31 - Valores de scores de PC1 versus PC2 da PCA para 10 amostras de PCI pastilhadas.	88
FIGURA 2.32 - Valores de scores de PC1 versus PC3 da PCA para 10 amostras de PCI pastilhadas.	89
FIGURA 2.33 - Valores de scores de PC2 versus PC3 da PCA para 10 amostras de PCI pastilhadas.	90
FIGURA 2.34 - Valores de loadings de PC1 versus comprimento de onda da PCA para 10 amostras de PCI pastilhadas.	91
FIGURA 2.35 - Valores de loadings de PC2 versus comprimento de onda da PCA para 10 amostras de PCI pastilhadas.	92
FIGURA 2.36 - Valores de loadings de PC3 versus comprimento de onda da PCA para 10 amostras de PCI pastilhadas.	93
FIGURA 3.37 - Linhas de emissão selecionadas no espectro de emissão LIBS da amostra 30 para espécie Ba II que apresentaram melhor razão sinal/ruído.	105
FIGURA 3.38 - Linhas de emissão identificadas com melhor relação sinal/ruído para Cd no espectro de emissão da amostra 30.	106
FIGURA 3.39 - Concentração de Ba prevista pelo modelo versus concentração determinada por ICP OES (mg/kg).	108
FIGURA 3.40 - Linhas de emissão selecionadas no espectro de emissão LIBS da amostra 30 para espécie Ba II que apresentaram melhor razão sinal/ruído.	111
FIGURA 3.41 - Linhas de emissão identificadas com melhor relação sinal/ruído para espécie Cd II no espectro de emissão LIBS da amostra 30.	112
FIGURA 3.42 - Concentração de Ba prevista pelo modelo versus concentração determinada por ICP OES (mg/kg).	114

Resumo

USO DE TÉCNICAS ESPECTROANALÍTICAS NA AVALIAÇÃO DE AMOSTRAS DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO DE LIXO ELETRÔNICO - O aumento no consumo de equipamentos eletroeletrônicos, em especial os celulares têm despertado o interesse acadêmico e da sociedade em geral. Tais equipamentos quando obsoletos passam a compor o denominado lixo eletrônico. Entre os componentes desse tipo de lixo, estão as placas de circuito impresso (PCI). A concentração de elementos tóxicos, como por exemplo, Cd, Cr e Pb nestas PCI's tem se mostrado elevadas. Devido a esse panorama torna-se importante o desenvolvimento de metodologias analíticas para avaliação desses elementos perigosos em PCI. Entre as técnicas analíticas disponíveis, a mais utilizada na determinação desses elementos tem sido a ICP OES. A avaliação de amostras de PCI por ICP OES realizada neste trabalho, revelou que além dos elementos mencionados pela RoHS (Cd, Cr e Pb), estão presentes em quantidades elevadas, os elementos Ba (até 2% m/m) e As (até 400 mg/kg). O elemento Cu foi o que apresentou os maiores teores de concentração, em algumas amostras atingiu os 35% (m/m). O uso de uma análise multivariada, como a PCA, revelou a correlação entre alguns elementos determinados nas PCI's. Isso é observado para os elementos Ba e Ni, e ainda para os elementos As, Cr e Fe. Alternativamente ao uso de técnicas que necessitam de um pré-tratamento das amostras, surge a LIBS. Os espectros de emissão obtidos forneceram informações importantes sobre a composição dessas PCI's. Uma análise dos espectros obtidos revelou a presença de linhas de emissão de elementos, como por exemplo, Ba, Cd, Pb, Ni, Cu, Fe, Sb, dentre outros. Os elementos que forneceram as linhas de emissão mais intensas foram o Cu e o Ba. A partir das concentrações de referência obtidas por ICP OES e dos valores da área e intensidade obtidas dos espectros, foi proposto a construção de modelos de calibração multivariada. Empregando Regressão Linear Múltipla (MLR) foi possível construir os modelos de calibração multivariada para os elementos de interesse. Entretanto, devido a falta de correção verificada, entre os parâmetros área, intensidade máxima e concentrações de referência, os modelos propostos são considerados não confiáveis. Contudo, a utilização da LIBS para fins de caracterização de amostras quanto a presença de um determinado elemento, mostrou-se viável e aplicável do ponto de vista qualitativo.

Abstract

TECHNIQUES ESPECTROANALÍTICAS USE THE BOARDS SAMPLES ASSESSMENT OF PRINTED CIRCUIT ELECTRONIC WASTE - The increase in the consumer electronics equipment, especially, the cell has aroused the academia and society in general interest. Such equipment when obsolete became part of the so-called junk mail. Among the components of this type of waste, are the printed circuit boards (PCB's). The concentration of toxic elements such as Cd, Cr and Pb these PCB has proved high. Because of this situation becomes important to develop analytical methodologies for evaluation of these dangerous elements in PCB. Among the analytical techniques available, the most used in the determination of these elements has been the ICP OES. The evaluation of samples PCB by ICP OES performed in this study revealed that in addition to the regulated elements by RoHS (Cd, Cr and Pb), are present in high quantities, the elements Ba (2% w/w) and As (400 mg/kg). The Cu element was the one with the highest levels of concentration in some samples amounted to 35% (m/m). The use of a multivariate analysis such as PCA, showed some correlation between certain elements of the PCB. This is observed for the elements Ba and Ni, and also to the As, Cr and Fe. Alternatively to the use of techniques that require a pretreatment of the samples comes LIBS. The obtained emission spectra provided important information about the composition of these PCB's. An analysis of the spectra reveals the presence of emission lines of elements such as Ba, Cd, Pb, Ni, Cu, Fe, Sb, among others. The elements that provide the most intense emission lines were Cu and Ba. Based on the obtained reference concentration by ICP OES and the values of the area and intensity of the spectra obtained, the construction of multivariate calibration models has been proposed. Employing MLR was possible to build the multivariate calibration models for elements of interest. However, due to lack of verified correction, among the area parameters, maximum intensity and reference concentrations, the proposed models are considered viable. However, the use of LIBS for characterization purposes samples for the presence of an element, shown to be feasible from a qualitative point of view.

Sumário

1- CAPÍTULO 1	15
Avaliação de amostras de placas de circuito impresso oriundas de lixo eletrônico empregando a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES).	
	15
1.1- Introdução	16
1.1.1- Revisão Bibliográfica	26
1.2 – Objetivo	32
1.3 - Parte Experimental.....	33
1.3.1- Reagentes e Soluções	33
1.3.2- Equipamentos, Materiais e Softwares	33
1.3.3 - Métodos	33
1.3.3.1- Amostras	33
1.3.3.2 - Preparo das amostras	35
1.3.3.3- Determinação das concentrações dos elementos As, Ag, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb e Sn.....	37
1.3.3.3.1- Elementos determinados por ICP OES	37
1.3.3.3.2- Determinação da Ag por FAAS	38
1.3.3.4- Teste de adição e recuperação	39
1.4- Resultados e Discussão.....	40
1.4.1- Determinação das concentrações de As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb e Sn.	40

1.4.1.1- Solubilização das amostras por lixiviação	40
1.4.1.2- Teste de adição e recuperação	40
1.4.1.3- Concentrações dos elementos As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb e Sn determinados nas amostras de PCI	42
1.4.1.4- Determinação da Ag.....	51
1.4.2 - Análise de Componentes Principais (PCA) aplicada aos dados de concentração obtidos para os elementos de interesse	52
1.5- Conclusões Parciais.....	58
2- CAPÍTULO 2	59
Avaliação de amostras de placas de circuito impresso de lixo eletrônico empregando a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS).....	59
2.1- Introdução	60
2.2- Objetivo	71
2.3- Parte Experimental.....	72
2.3.1 Materiais e Equipamentos	72
2.3.2- Métodos	72
2.3.2.1- Preparo das Amostras.....	72
2.3.2.1.1 Amostras inteiras	72
2.3.2.1.2 Amostras partilhadas.....	73
2.3.2.2- Procedimento	74
2.3.2.2.1- Aquisição dos espectros de emissão nas amostras inteiras	74

2.3.1.2.2- Aquisição dos espectros de emissão nas amostras pastilhadas.....	75
2.3.1.3- Tratamento aplicado aos espectros de emissão	76
2.3.1.3.1- Pré-tratamento dos dados para realização da PCA	76
2.4- Resultados e Discussão.....	77
2.4.1- PCA das amostras inteiras.....	77
2.4.2- PCA das amostras pastilhadas	86
2.5- Conclusões Parciais.....	94
3- CAPÍTULO 3	95
Proposta de modelos de calibração multivariada na previsão de concentrações dos elementos Ag, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb e Sn empregando dados de ICP OES e LIBS.	95
3.1- Introdução	96
3.2. Objetivo	100
3.3- Parte Experimental.....	101
3.3.1- Tratamentos aplicados aos dados de espectros de emissão LIBS adquiridos em amostras inteiras e pastilhadas	101
3.4- Resultados e Discussão.....	104
3.4.1- Amostras Inteiras	104
3.4.2- Amostras Pastilhadas.....	110
3.5- Conclusões Finais.....	117
3.6- Referências Bibliográficas.....	118

1- CAPÍTULO 1

Avaliação de amostras de placas de circuito impresso oriundas de lixo eletrônico empregando a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES).

1.1- Introdução

O avanço tecnológico tem proporcionado modificações significativas na maneira de viver do homem em sociedade ao longo dos séculos. Essas modificações têm contribuído com a melhora na qualidade de vida (HADI *et al.*, 2015).

A disseminação de equipamentos eletroeletrônicos em lares de famílias modificou de maneira irreversível o modo de viver e de se relacionar do homem. Entretanto, essa expansão no uso de equipamentos eletroeletrônicos trouxe consigo, algumas implicações, dentre as quais a mais preocupante é aquela de ordem ambiental (HADI *et al.*, 2015).

Um equipamento eletroeletrônico ao tornar-se inutilizado (danificado) ou obsoleto (modelo ultrapassado) ao ser descartado é classificado como lixo eletrônico. Esse tipo de lixo compreende equipamentos, tais como aparelhos de TV, computadores, aparelhos de telefonia fixa ou móvel, entre outros. As Nações Unidas estimam que no ano de 2012 foram produzidas entre 40-50 milhões de toneladas de lixo eletrônico no mundo (MENAD *et al.*, 2013).

Em 2012 um grupo de pesquisadores da “Initiative Step – Solving the E-waste Problem (StEP)”, instituição que visa promover ações de conscientização e programas práticos no sentido de reduzir o desperdício e o descarte incorreto de equipamentos eletroeletrônicos, realizou um mapeamento da produção mundial (2012) de lixo eletrônico. O estudo revelou que em termos de produção total, os Estados Unidos são os maiores produtores deste tipo de lixo. Sua produção anual é estimada em 9,4 milhões de toneladas. Dados atuais revelam que atualmente os Estados Unidos alcançaram a marca de 9,8 milhões de toneladas de lixo eletrônico por ano. Em segundo lugar está a China com produção na ordem de 7,3 milhões de toneladas. O Brasil aparece com uma produção de 1,4 milhões de toneladas (StEP, 2015).

Somente no ano de 2012, foram descartados 120 milhões de aparelhos de telefonia móvel nos Estados Unidos. Esse aumento na produção de lixo eletrônico é

notado em todos os países pesquisados. A Figura 1 ilustra graficamente os resultados do levantamento realizado pela StEP (StEP, 2015).

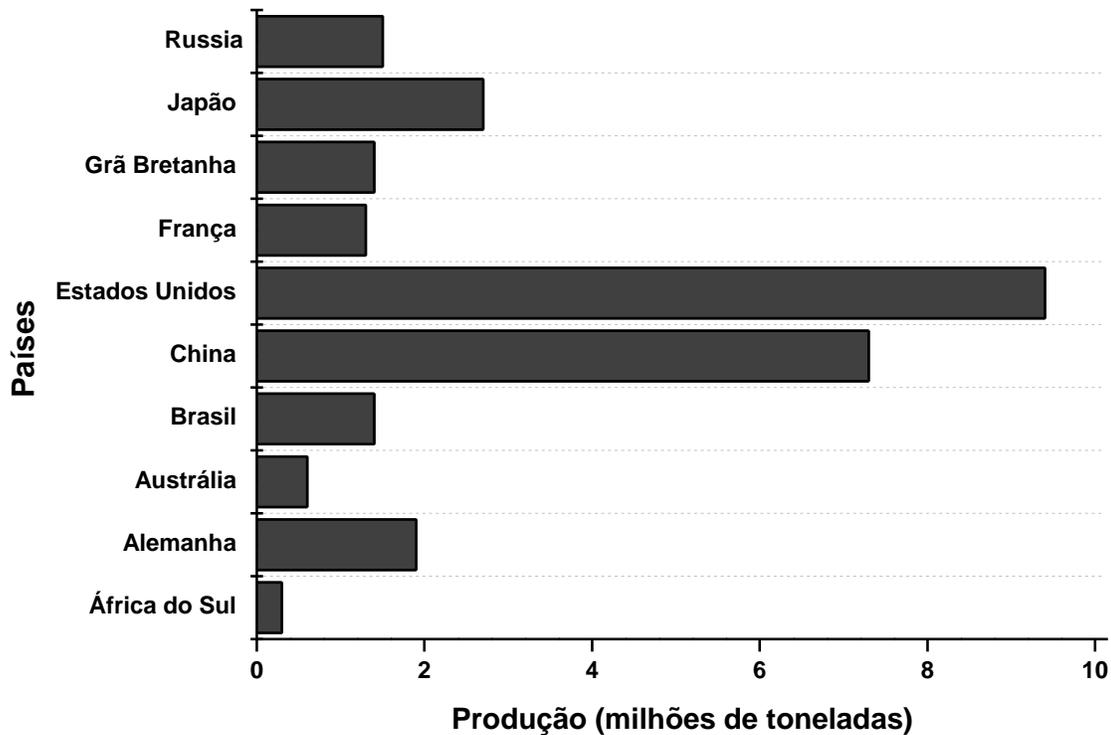


FIGURA 1.1 - Maiores produtores de lixo eletrônico no ano de 2012 (Initiative StEP).

Quando o foco da pesquisa foi a produção por habitante/ano, novamente os Estados Unidos se colocaram em 1º lugar, com 28,9 kg/habitante/ano. Países europeus como Noruega, Suíça, Alemanha, Grã-Bretanha e França também apresentaram uma alta produção per capita/ano de lixo eletrônico. A Figura 2 retrata esses dados. Devido ao seu grande número de habitantes, a China apresenta uma produção anual de apenas 5,4 kg/habitante/ano (RECEVSKA *et al.*, 2014).

Essa quantidade de lixo eletrônico produzida em todo o mundo é avaliada em valores atuais em mais de R\$ 65 bilhões. Aproximadamente 90% desse material é comercializado de forma ilegal ou descartados de maneira irregular. Dados do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNEUMA) apontam para uma produção, já no ano de 2017, superior as 50 milhões de toneladas (RECEVSKA *et al.*, 2014).

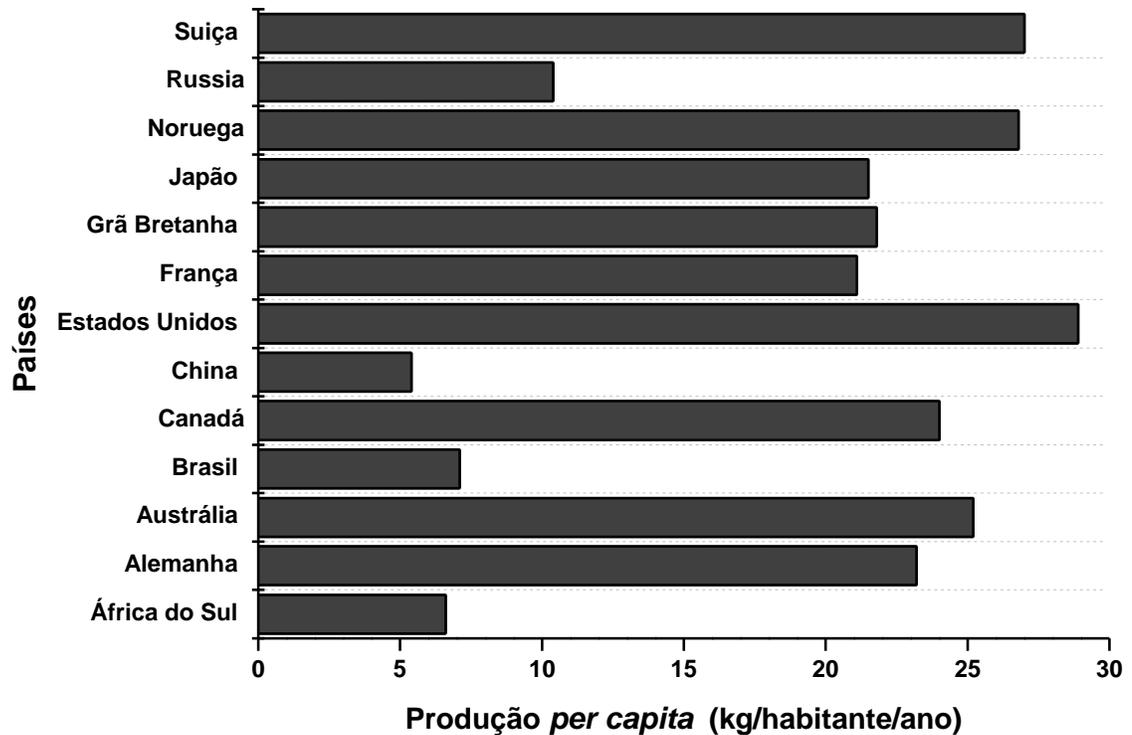


FIGURA 1.2 - Produção de lixo eletrônico per capita/ano em alguns países selecionados em 2012 (RECEVSKA *et al.*, 2014).

O Brasil apresenta uma produção per capita anual de 7,1 kg/habitante/ano. Isso nos coloca como o maior produtor per capita/ano na América Latina (StEP, 2015). Dados da Secretaria de Desenvolvimento da Produção do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (SDP/MDIC) e da Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI), apontam que em 2012, o Brasil produziu mais de 1,4 milhões de toneladas de lixo eletrônico e que apenas 150 municípios nas Regiões Sul e Sudeste do país, foram responsáveis pela produção de dois terços desse montante (ABDI, 2013).

A matriz que compõe o lixo eletrônico pode ser dividida em três frações principais: Uma fração metálica, uma fração polimérica e outra fração composta por materiais cerâmicos (NNOROM, I.C, 2009).

Considerando uma divisão mais restrita da composição do lixo eletrônico é possível verificar uma constituição muito variada, indo além da mencionada anteriormente. A Tabela 1 mostra em detalhes essa composição mais específica.

TABELA 1.1 - Composição média do lixo eletrônico (NNOROM, I.C, 2009).

Material	Porcentagem estimada do material (%)
Plásticos	20,6
Ferro/Aço	47,9
Metais não ferrosos	12,7
Vidro	5,4
Placas de circuito impresso	3,1
Madeira	2,6
outros	7,7

Devido a essa variedade de materiais presentes em sua composição, o lixo eletrônico apresenta várias substâncias e elementos químicos. A maior parte desses elementos são metais e estão presente majoritariamente na fração metálica desse material. Essa fração é composta principalmente pelas placas de circuito impresso (PCI) (NNOROM, I.C, 2009).

Uma PCI consiste de um processo industrial ou artesanal de imprimir um desenho contendo ligações elétricas entre os componentes de um determinado circuito eletrônico, sobre uma resina resistente recoberta por uma fina camada de cobre. Essas placas de circuito impresso são produzidas por dois processos principais: (1) O

processo subtrativo, onde se utiliza uma base (resina) recoberta em uma ou em ambas as faces por uma fina camada de cobre, sob as quais é transferida a imagem do circuito. Essa transferência pode ser por serigrafia, laminação de filmes ou ainda por corrosão química. (2) No processo aditivo a base não possui cobertura e a deposição do cobre é realizada quimicamente, formando as linhas de condução e ilhas (KAN *et al*, 2015).

As PCI's podem ser classificadas quanto ao: Número de faces e tipo de material-base. Considerando o número de faces, as PCI são classificadas em (GERBASE & OLIVEIRA, 2012):

1. **Simples** – Possui cobre em apenas uma das faces.
2. **Dupla** – Ambas as faces são recobertas por cobre.
3. **Multi-Camadas ou Multi-Layer** – A cobertura de cobre está presente tanto na face interna quanto na face externa. Esse tipo de placa é impresso em multicamadas, onde cada camada se comporta como um circuito independente eletricamente.

Quanto ao material-base para placa (laminado) existem três tipos principais de materiais que podem ser utilizados:

- a) **Fenolite** – Composta por papel celulose impregnada com resina fenólica.
- b) **Composite** – Mistura de resina fenólica e fibra de vidro.
- c) **Cerâmicos** – Composta por materiais cerâmicos.

Cada equipamento eletroeletrônico possui uma ou mais PCI's responsáveis por seu funcionamento e diferentes componentes eletrônicos estão presentes. As funções do equipamento controladas por determinada PCI dependem dos componentes presentes e da sua localização na superfície da PCI. Com isso cada PCI pode ser montada para executar uma função específica. Entretanto, alguns desses componentes são comuns a maioria das PCI's produzidas (GERBASE & OLIVEIRA, 2012).

Dentre esses componentes têm-se os resistores, diodos, transistores, coletores, transformadores, o relé e a chave. A composição química desses componentes é bastante variada. Devido a essa diversidade, a sucata originada desse

tipo de material é potencialmente rentável, em termos de reciclagem, mas ao mesmo tempo também perigosa, quando se avalia os riscos ao meio ambiente, caso esse tipo de lixo seja descartado de maneira inadequada. A Tabela 2 mostra os componentes, suas funções principais na placa e os elementos químicos presentes em sua composição (GERBASE & OLIVEIRA, 2012).

TABELA 1.2 - Componente eletrônico, sua função dentro da placa e elementos químicos presentes (GERBASE & OLIVEIRA, 2012).

Componente eletrônico	Função	Principais elementos constituintes
Resistor	Limitar o fluxo de corrente elétrica para os demais componentes.	Cu, Ni, Al, Bi, Ni-Cr
Diodo	Atua na conversão de corrente alternada em corrente contínua.	Si, Ge, C
Transistor e Coletor	Amplificar o sinal elétrico	Si, Ge, Cd, As
Transformador	Elevar ou reduzir a tensão elétrica.	Fe, Pb, Ni, Cu, Zn
Relé	Funciona como um interruptor.	Ni, Cu
Chave	Contatos momentâneos.	Ni, Cu, Hg
Contatos	Interligar componentes.	Fe, Ni, Cu, Au, Ag
Placa	Montagem dos circuitos.	Ba, Br, Cr
Solda	Unir os componentes à placa.	Sn, Pb, Sb

Uma destinação adequada ao lixo eletrônico gerado pelo descarte de equipamentos eletroeletrônicos torna-se importante devido à presença de elementos químicos que oferecem risco ao meio ambiente e à saúde, tais como As, Cd, Ba, Pb, Sb, Cu, Fe, Ni, Ag, Au, entre outros (GAMBERINI *et al*, 2010).

Em virtude desse panorama, em diversos países foram propostos diferentes documentos, como por exemplo, iniciativas, recomendações e diretivas no sentido de gerenciar a reutilização, a reciclagem e o descarte desses equipamentos, e ainda a proibição da presença de alguns elementos e substâncias na produção e fabricação de equipamentos eletroeletrônicos (GAMBERINI *et al*, 2010).

A União Europeia possui uma legislação específica para a produção, fabricação e cuidados no pós-uso (reutilização, reciclagem e descarte) de equipamentos eletroeletrônicos. Essa legislação se mostrou tão ampla, contemplando as principais questões referentes aos riscos oferecidos por alguns elementos e substâncias presentes nos eletroeletrônicos, que se tornou uma base, para elaboração de outros documentos em diversos países. As duas diretivas RoHS/2002/95 e WEEE/2002/96, propostas pelo Parlamento Europeu são descritas a seguir (GAMBERINI *et al*, 2010).

A primeira diretiva proposta foi a Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE). Essa diretiva abrange o tratamento e a reciclagem de equipamentos eletroeletrônicos. Aprovada em 27 de janeiro de 2002, essa diretiva foi elaborada para estimular a reutilização e reciclagem de WEEE, além de reduzir a quantidade desse material que vinha sendo descartada de maneira inadequada.

Essa diretiva exige que os fabricantes custeiem na íntegra, a coleta de seus produtos no fim de seu período de uso, estabelecendo pontos centrais de recebimento desse descarte e cumprindo metas de reutilização, reciclagem e de recuperação. Esses materiais se reciclados de maneira adequada, tornam-se fonte de matérias-primas secundárias, agregando alto valor financeiro (GAMBERINI *et al*, 2010).

A segunda diretiva proposta foi a Restriction of certain Hazardous Substances (RoHS). A RoHS (Diretiva 2002/95/EC de 27 de janeiro de 2003) trata da

restrição do uso de substâncias nocivas na produção e fabricação de equipamentos eletroeletrônicos. Por meio dessa diretiva é proibido o uso de substâncias como, chumbo, mercúrio, cádmio, cromo hexavalente, PPB (bifenil polibrominados) e PBDE (éter difenil polibrominado), na produção e fabricação desse tipo de equipamento. Essa diretriz determinou que produtos contendo as substâncias sob restrição deveriam ser remodelados em sua produção, ou removidos do mercado até julho do ano de 2006 (GAMBERINI *et al*, 2010).

Na Tabela 3 são apresentados os limites permitidos para essas substâncias perigosas em equipamentos eletroeletrônicos. Os valores de concentração estão expressos em mg/kg. As determinações desses elementos e/ou substância são realizadas por Fluorescência de Raios-X (XRF) (EUROPEAN UNION, 2003).

TABELA 1.3 - Limites máximos (mg/kg) de substâncias perigosas permitidos pelo RoHS (EUROPEAN UNION, 2003).

Substância	Max	Aprovado	Inconclusivo	Reprovado
Cádmio (Cd)	100	$0 < \text{Cd} < 70$	$70 < \text{Cd} < 130$	$\text{Cd} > 130$
Chumbo (Pb)	1000	$0 < \text{Pb} < 700$	$700 < \text{Pb} < 1300$	$\text{Pb} > 1300$
Mecúrio (Hg)	1000	$0 < \text{Hg} < 700$	$700 < \text{Hg} < 1300$	$\text{Hg} > 1300$
Cromo (Cr VI)	1000	$0 < \text{Cr}_{\text{TOTAL}} < 700$	$700 < \text{Cr}_{\text{TOTAL}} < 1300$	$\text{Cr}_{\text{TOTAL}} > 1300$
PBB e PBDE (Br)	1000	$0 < \text{Br}_{\text{TOTAL}} < 700$	$700 < \text{Br}_{\text{TOTAL}} < 1300$	$\text{Br}_{\text{TOTAL}} > 1300$

A gestão do lixo eletrônico no Brasil é tratada no Plano Nacional de Resíduos Sólidos, que é apresentado na forma da lei nº 12.302, de 2 de agosto de 2010. Essa lei institui o Plano Nacional de Resíduos Sólidos altera a lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998 e dá outras providências. O lixo eletrônico é inserido nesta lei no

contexto de “resíduo sólido” não havendo uma diretriz especificamente dedicada a ele (BRASIL, 2010).

Entretanto, a gestão desse resíduo está baseada em uma “logística reversa”. Esse instrumento de desenvolvimento econômico e social é caracterizado por um conjunto de ações, procedimentos, e práticas, destinados a tornar viável a coleta e restituição de resíduos sólidos (com foco em equipamentos eletroeletrônicos) ao setor empresarial, a fim de reaproveitamento, em seu ciclo produtivo ou outros ciclos de produção, ou ainda a uma destinação ambientalmente adequada (BRASIL, 2010).

Um dos caminhos a serem seguidos no sentido de se contornar os problemas relacionados à grande quantidade de lixo eletrônico que está sendo gerada atualmente é a reciclagem parcial ou total dos materiais que o compõem. A reciclagem de lixo eletrônico tem atraído atenção de vários segmentos industriais, isso ocorre devido ao grande valor econômico agregado a esse resíduo, devido a presença de elementos, como, por exemplo, Ag e Au (CHACEREL & ROTTER, 2009).

Existem diferentes processos de reciclagem para lixo eletrônico atualmente. Todos esses processos são divididos em etapas. Na primeira etapa observada em todos os processos existentes ocorre a desmontagem e separação dos componentes que podem ser diretamente reciclados. A partir da segunda etapa, cada processo utilizado segue uma determinada via de reciclagem (CHACEREL & ROTTER, 2009).

Na segunda etapa são processados os multicomponentes, tais como as placas de circuito impresso e displays. As técnicas mais empregadas no processamento desses multicomponentes envolvem uma etapa de moagem/trituração, seguida de uma separação que emprega processos físicos, como, por exemplo, a separação por densidade e ainda a separação magnética. Na separação que emprega processos químicos, em geral é utilizada uma dissolução em meio ácido e posterior fracionamento dos elementos solubilizados. Outros processos utilizados na reciclagem de lixo eletrônico, sobretudo em PCI's são a eletrometalurgia, pirometalurgia, hidrometalurgia e a biometalurgia (CHACEREL & ROTTER, 2009).

Contudo, o segmento de reciclagem de lixo eletrônico ainda está se consolidando em vários países. Um dos países mais avançados nesta questão é China. Os chineses ocupam a primeira posição entre os países que mais reciclam lixo eletrônico. Além de reciclar parte do lixo eletrônico que produzem, eles ainda importam milhões de toneladas de lixo eletrônico anualmente. Isso explica o fato de possuírem as maiores e mais rentáveis indústrias de reciclagem de lixo eletrônico (CHACEREL & ROTTER, 2009).

O Brasil se destaca entre os países latino-americanos na produção de lixo eletrônico, neste ano de 2015, deve atingir a marcar de 7,1 kg/habitante. Entretanto, ainda não está se destacando na questão da reciclagem desse material (CHACEREL & ROTTER, 2009).

A maioria dos elementos que agregam valor econômico no resíduo de lixo eletrônico está presente nas PCI's. A Tabela 4 mostra uma estimativa da distribuição de alguns elementos em placas de circuito impresso (CHACEREL & ROTTER, 2009).

TABELA 1.4 - Composição média de uma placa de circuito impresso em termo de elementos químicos (GERBASE & OLIVEIRA, 2012).

Elemento	Porcentagem média (%)
Cu	14
Fe	6
Ni	2
Zn	2
Sn	2
Ag	0,3
Au	0,04
Pd	0,02
Br	4

Com a reciclagem desses resíduos evita-se que elementos nocivos possam contaminar o meio ambiente e comprometer a saúde de comunidades próximas ao ambiente de descarte desses equipamentos. A indústria de reciclagem de lixo eletrônico, geralmente está direcionada na recuperação de elementos com alto valor agregado, como por exemplo, Ag e Au. Entretanto, trabalhos listados na literatura têm mostrado que há muitos elementos tóxicos presentes na composição dessas placas de circuito impresso. Na literatura estão relatadas algumas técnicas e métodos analíticos, para a determinação de elementos químicos nocivos em PCI's.

1.1.1- Revisão Bibliográfica

YAMANE *et al*, 2011 realizaram um estudo da composição química de placas de circuito impresso provenientes de microcomputadores e aparelhos de telefonia móvel. Neste trabalho os autores segregaram os materiais magnéticos e não magnéticos. Os componentes da fração magnética foram então triturados em moinho de martelo e em seguida separados por tamanho de partícula. Realizada está segregação, a fração com menor tamanho de partícula foi então submetida a uma análise de perda de massa por ignição. Os elementos metálicos foram determinados por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), onde como processo de preparo da amostra, foi utilizada uma lixiviação com uma mistura de HCl:HNO₃ (3:1) à temperatura ambiente.

A fração não magnética foi submetida a uma separação eletrostática. Desta separação surgiram três outras frações: Uma com boa condutividade, fração não condutora e outra com baixa condutividade. Após essa segregação foi realizada, assim como na fração magnética, uma etapa de diminuição do tamanho de partícula e posterior separação por esse critério.

Em seguida a fração com menor tamanho de partícula foi submetida a uma análise de perda de massa por ignição. Para determinar os elementos químicos desta fração, o tratamento das amostras foi o mesmo utilizado na fração magnética e a obtenção das concentrações foi realizada por ICP OES.

Os dados das concentrações dos elementos determinados na fração metálica das PCI's de celulares e microcomputadores revelaram que há altas porcentagens de Fe (10 e 7,9 %, respectivamente) e principalmente cobre (18 e 25 %, respectivamente). Outros elementos determinados foram: Pd, Ni, Zn, Au, Ti e Al (YAMANE *et al*, 2011).

WIENOLD *et al*, 2011 determinaram Cd, Pb, Hg, em amostras de circuito impresso recém produzidas destinados para fabricação de microcomputadores pessoais. Esses elementos foram escolhidos pelo fato de estarem presentes na diretiva RoHS. O objetivo do estudo foi avaliar a influência do preparo da amostra na precisão e reprodutibilidade dos resultados.

Antes da determinação dos elementos, as amostras foram trituradas e segregadas pelo tamanho de partícula e morfologia das partículas. A determinação dos elementos foi realizada por XRF, ICP OES e Espectrometria de Fluorescência Atômica com Vapor Frio (CV-AFS), o tamanho de partícula e morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) (WIENOLD *et al*, 2011).

Na digestão das amostras foram utilizados cinco procedimentos. O primeiro foi composto por uma extração com solução de HCl:HNO₃ (3:1) em frasco aberto, a temperatura ambiente seguindo o método EN 13657 da União Europeia. Nos outros quatro procedimentos foram empregados programas de digestão em forno micro-ondas pressurizado com diferentes misturas de ácidos (HCl e HNO₃) e peróxido de hidrogênio (WIENOLD *et al*, 2011).

Os resultados apresentados pelos autores revelaram que para o Pb há uma boa correlação entre os métodos de digestão da amostra utilizados e baixos valores de desvio padrão. No caso do Cd também foi observada uma boa correlação, entretanto, o menor valor de desvio padrão é verificado quando se utiliza a mistura HCl + HNO₃ + H₂O₂, com 2 mL, 5 mL e 2 mL, respectivamente para 0,1 g de amostra. Já para o Hg houve grande variação nas concentrações encontradas.

O procedimento que empregou uma mistura de HNO₃+HBF₄+H₂O₂+H₂O_{destilada}+HCl, com 4 mL, 2 mL, 1 mL, 1 mL e 4 mL,

respectivamente para 0,3 g de amostra, se mostrou o menos indicado (WIENOLD *et al*, 2011).

OGUCHI *et al*, 2012 determinaram 55 elementos (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Eu, Fe, Ga, Ge, Hf, In, Ir, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Pb, Pd, Pt, Rb, Rh, Ru, Sb, Sc, Se, Si, Sn, Sr, Ta, Te, Ti, Tl, V, W, Y, Zn, e Zr) em amostras de lixo eletrônico tratadas em centros de reciclagem.

O objetivo dos autores foi avaliar se os componentes liberados para descarte em aterros sanitários estavam livres de alguns elementos nocivos. Antes de ser liberado para descarte, o material reciclado passava por uma etapa de moagem. Após essa etapa era realizada uma separação magnética. As frações com menor tamanho de partículas eram então liberadas para o aterro (OGUCHI *et al*, 2012).

Na digestão das amostras foi utilizada a metodologia IEC 62321 da International Electrotechnical Commission. A determinação dos analitos foi realizada empregando Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), ICP OES, Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) e Espectrofotometria no Ultravioleta Visível (UV-Vis) (OGUCHI *et al*, 2012).

Dentre os resultados apresentados pelos autores, destaca-se que para os elementos Au, Cu e Al, 70% da sua massa estava presente na fração reciclada que apresenta menor tamanho de partícula. As faixas de concentração observadas para os elementos avaliados variaram de $\mu\text{g.m}^3$ à ng.m^3 . Os elementos Al, B, Ca, Fe, Hg, K e Na, foram determinados na ordem de $\mu\text{g.m}^3$. O Si foi o elemento que apresentou maior concentração, $78 \mu\text{g.m}^3$. Os demais elementos apresentaram concentrações da ordem de ng.m^3 (OGUCHI *et al*, 2012).

MELLO *et al*, 2015 realizaram um estudo sistemático para avaliar a determinação de contaminantes inorgânicos (As, Br, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, e Zn) em amostras de polímeros originados de lixo eletrônico. Os autores empregaram dois sistemas de digestão das amostras.

O primeiro testado pelos autores empregou combustão induzida por micro-ondas (MIC), em ambiente fechado. Neste sistema foram utilizados os seguintes programas: (1) 6 mL de HNO_3 14,5 mol.L⁻¹, (2) 5 mL de HNO_3 14,5 mol.L⁻¹ + 1 mL de HCl 12 mol.L⁻¹, (3) 6 mL de H_2O e (4) 6 mL de NH_4OH 250 mmol.L⁻¹ (MELLO *et al*, 2015).

O segundo sistema utilizou digestão assistida por micro-ondas a alta pressão (HP-MAWD). Neste sistema foram empregados os seguintes programas: (1) 6mL de HNO_3 14,5 mol.L⁻¹, (2) 5 mL de HNO_3 14,5 mol.L⁻¹ + 1 mL de HCl 12 mol.L⁻¹. Os autores compararam os dois métodos propostos, com um método de referência que consistiu na utilização de 3 mL de HNO_3 + 1,5 mL de H_2O_2 + 1,5 mL de H_2SO_4 e uma análise de material de referência certificado para polímeros (EC680k-Polietileno de baixa densidade) (MELLO *et al*, 2015).

Nas determinações dos elementos foram empregadas a ICP OES e a ICP-MS. Na determinação dos elementos As e Hg foi utilizada a Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado, hifenada a Geração de Vapor Químico por Injeção em Fluxo (FI-CVG-ICP-MS) e para determinação do elemento Cr foi empregada a Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado, hifenado a uma Célula de Reação Dinâmica (DRC-ICP-MS) (MELLO *et al*, 2015).

Os autores observaram que independente do método utilizado para digestão da amostra (HP-MAWD ou MIC), os melhores resultados eram observados quando a mistura HNO_3 + HCl , era utilizada. Isso se repetiu também para o material de referência certificado utilizado.

Empregando a digestão por MIC os autores utilizaram até 400 mg de amostra, enquanto que utilizando HP-MAWD, o máximo utilizado foi de 250 mg e mesmo empregando massas maiores de amostra a digestão por MIC apresentou os melhores resultados para carbono residual. (MELLO *et al*, 2015).

DIMITRAKAKIS *et al*, 2009 avaliaram a composição de amostras de plásticos originadas de lixo eletrônico para os elementos Pb, Cr, Cd, Cu, Zn, Cl, Br, Hg e Ni. As amostras de plásticos foram primeiramente submetidas a uma etapa de

redução do tamanho de partícula, a fração que apresentou tamanho de partícula inferior a 2 mm foi utilizada na decomposição da amostra para determinação dos elementos de interesse. Para determinar os elementos Pb, Cr, Cd, Cu, Zn e Ni, foram utilizadas a XRF, Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS) e a Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite (GFAAS). O Hg foi determinado por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos (HGAAS). Já para a determinação dos halogênios Cl e Br foi empregada a Cromatografia de Troca Iônica (IEC).

Para as determinações empregando XRF as amostras foram apenas trituradas até que se obtivesse uma fração com tamanho de partícula menor que 2 mm. Nas determinações com FAAS e GFAAS foi utilizado um sistema fechado de digestão assistida por micro-ondas, empregando uma mistura de HNO₃ (65% m/v) e H₂O₂ (30% v/v). Para determinação de Cl e Br por IEC, foi utilizada uma bomba de combustão de oxigênio (DIMITRAKAKIS *et al*, 2009).

Com base nos valores de concentração dos elementos Cd, Pb, Cr e Br presentes na diretiva RoHS, os autores observaram que em apenas 2% das amostras analisadas, a concentração dos elementos citados está acima do valor permitido. (DIMITRAKAKIS *et al*, 2009).

STENVALL *et al*, 2013 determinaram a composição orgânica e os contaminantes inorgânicos presentes em amostras de plástico oriundos de diferentes equipamentos caracterizados como lixo eletrônico. A fração orgânica foi avaliada por Espectrometria de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR). Já os contaminantes inorgânicos foram determinados por ICP OES.

Os resultados da análise por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) demonstraram que as amostras dos plásticos avaliadas apresentaram majoritariamente três compostos, o poliestireno (42%), um copolímero de acetonitrila-butadieno-stireno, ABS (38%) e polipropileno (10%). Para determinação dos contaminantes inorgânicos as amostras passaram por um processo de lixiviação com diferentes ácidos. A primeira etapa da lixiviação foi

efetuada com $C_6H_8O_7$ (ácido cítrico) $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, a segunda com HNO_3 $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e a terceira com HNO_3 $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (STENVALL *et al*, 2013).

Dentre os ácidos testados o HNO_3 $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ foi o que apresentou melhores resultados. O processo de lixiviação dos elementos ocorreu em fracos aberto à temperatura ambiente por 20 horas. Considerando o estudo realizado com o tempo de lixiviação, os autores observaram que a partir de 20 horas de lixiviação, as concentrações dos analitos não variavam significativamente e que para os elementos Cu e Mg não era observada variação alguma na concentração (STENVALL *et al*, 2013).

1.2 – Objetivo

Neste primeiro capítulo desta tese de doutorado o objetivo foi realizar uma avaliação quanto a presença dos elementos Ag, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb, Sn em amostras de PCI's, com especial atenção aos elementos (Cd, Cr e Pb) presentes na RoHS. Os demais elementos foram determinados por serem assim com os elementos presentes na RoHS, tóxicos (As e Ba) e por estarem presentes em grandes quantidades nas PCI's (Cu, Fe, Ni, Sb e Sn). Com exceção da Ag, que foi determinada utilizando-se a FAAS, todos os demais elementos foram determinados por ICP OES. Para uma melhor visualização dos dados de concentrações obtidos, foi empregada uma Análise de Componentes Principais (PCA), ferramenta quimiométrica que permite observar possíveis agrupamentos das amostras.

1.3 - Parte Experimental

1.3.1- Reagentes e Soluções

Os seguintes reagentes e soluções foram utilizados durante a execução deste trabalho: Ácido clorídrico (HCl) P.A Synth, ácido nítrico (HNO₃) P.A, soluções padrão dos elementos Ag, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb e Sn Sigma-Aldrich.

1.3.2- Equipamentos, Materiais e Softwares

Os seguintes equipamentos e materiais foram utilizados durante a realização deste trabalho: Moinho de Facas da Analytica A11-IKA, peneira Bertel ($\varnothing = 500 \mu\text{m}$), balança analítica BEL ENGINEERING Mark 210^a Classe I, papel de filtro quantitativo com diâmetro de 125 mm Unifil e porosidade de 2,0 micras, Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado iCAP 6000 Duo Series Thermo Scientific e Espectrômetro de Absorção Atômica em Chama iCE 3500 AAS Thermo Scientific. No tratamento dos dados obtidos foi empregado o Software Octave 4.0.0.

1.3.3 - Métodos

1.3.3.1- Amostras

Para realização deste trabalho foram catalogados 79 exemplares de equipamentos eletroeletrônicos. Cada um desses equipamentos foi devidamente desmontado e suas PCI's retiradas e catalogadas. Entretanto, para determinação dos elementos de interesse foram selecionadas aleatoriamente 40 exemplares que tiveram suas PCI's retiradas. Neste conjunto de amostras encontram-se PCI's oriundas de seis tipos diferentes de equipamentos eletroeletrônicos, de seis países diferentes. Os equipamentos foram adquiridos por meio de doações realizadas por lojas de comercialização de aparelhos de telefonia móvel, empresa de reciclagem de lixo eletrônico e por particulares.

As PCI's apresentam uma grande diversidade de componentes. No processo de fabricação dessas PCI's são utilizados diferentes componentes,

importados, muitas vezes de diferentes empresas, de vários países. Em virtude disso, uma classificação desses PCI's, em função da origem é uma tarefa difícil de ser elaborada. Entretanto, considerando-se o informativo de “fabricado em” é possível ser feita uma classificação quanto ao local onde o equipamento foi fabricado ou montado. A Tabela 5 apresenta um resumo das características gerais das amostras catalogadas.

As amostras utilizadas neste trabalho são oriundas de quatro países diferentes. Em alguns casos não foi possível a identificação devido a ausência de informações no equipamento. Dos 40 equipamentos selecionados para essa avaliação, em apenas dez deles não foi possível realizar a identificação do ano de fabricação.

TABELA 1.5 - Características gerais das amostras catalogadas.

Equipamento	Quantidade	Fabricante	Fabricação	País
Celular	30	AceLabs, AIKO-Evadim, Ericsson, Eyo, LG, Motorola, Nórdia, Qualcomm, SAMSUNG, Siemens, Sony Ericsson ZTE CORPORATION	2003, 2004, 2006, 2008, 2009,	Brasil, China, Coréia do Sul, México
Carregador de notebook	2	Meind	Não identificado	China
Receptor de TV	1	HICOM	Não identificado	Brasil
Telefone fixo	2	Motorola	Não identificado	China
Notebook	1	Acer	2006	China
Inversor de energia	4	Siemens	Não identificado	China

Outra informação importante a ser destacada sobre a variedade de amostras catalogadas é o ano de fabricação. Assim como na identificação do país de origem, a identificação precisa do ano de fabricação não é trivial. Isso novamente é decorrente da variedade de componentes que compõem a placa. Não é possível afirmar se todos esses componentes foram produzidos no mesmo período em que ocorreu a montagem da PCI.

Em virtude desta imprecisão, a classificação dos equipamentos catalogados quanto ao ano de fabricação, apresentados na Tabela 5, tomou por base o ano de fabricação reportado pelo fabricante.

1.3.3.2 - Preparo das amostras

Para determinação dos elementos de interesse nas PCI's os equipamentos foram desmontados e catalogados. As informações catalogadas foram: fabricante, modelo, ano de fabricação e país de origem (montagem).

Em seguida as PCI's foram vistoriadas quanto ao seu estado de conservação e presença de partículas de poeira. Alguns componentes de dureza elevada foram retirados da superfície da PCI com objetivo de facilitar a etapa de moagem. Em todas a PCI's avaliadas teve-se a atenção de se remover os mesmos componentes.

Esse procedimento foi necessário em virtude de tais componentes estarem fixados à placa, na condição de componentes do circuito e não da composição original da PCI. Retirados estes componentes a PCI passa a apresentar uma configuração mais uniforme em termos de distribuição dos pontos de solda e de alguns componentes comuns a uma configuração básica de uma PCI, em sua superfície. Com isso foi possível subdividir a PCI em quatro quadrantes no plano cartesiano. Essa estratégia busca investigar se tomados um desses quadrantes para determinação dos elementos de interesse, seria possível a partir dessa parte, obter informações que pudessem ser extrapoladas para as outras três porções que compõem essa PCI.

A Figura 3 mostra uma placa de circuito impresso, ainda com os seus componentes soldados em sua superfície. Após a retirada desses componentes é observada uma distribuição menos heterogênea dos pontos de solda na placa.



FIGURA 1.3 - Parte de uma PCI retirada de um notebook.

Após essa divisão duas partes da PCI foram selecionadas para determinação dos elementos químicos de interesse por ICP OES, enquanto as outras duas partes são armazenadas para avaliação por uma segunda técnica, a Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). As duas partes da PCI selecionadas para análise por ICP OES passaram por uma etapa de moagem utilizando um moinho de facas. Cada amostra foi moída por 10 minutos, com intervalos de cinco minutos, sem resfriamento contínuo. Depois de moídas as amostras foram peneiradas em peneira de aço inoxidável ($\varnothing = 500 \mu\text{m}$). Obtido o sólido, esse material foi então submetido a um processo de lixiviação. Para cada amostra foram obtidas três réplicas.

Para a lixiviação uma massa de 200 mg foi pesada em um béquer de 10 mL. A lixiviação foi realizada à temperatura ambiente, por um período de 24 horas. Neste processo foram empregados 4 mL de uma mistura oxidante concentrada dos ácidos HCl e HNO₃ na proporção de 3:1 (v/v), respectivamente (água régia). Após o período de 24 horas, as amostras foram filtradas em papel de filtro quantitativo 125 mm e porosidade de 2,0 micras Unifil. Em seguida foram diluídas à 100 mL e armazenadas em tubo falcon a temperatura ambiente para análise (YAMANE *et al*, 2011).

1.3.3.3- Determinação das concentrações dos elementos As, Ag, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb e Sn

1.3.3.3.1- Elementos determinados por ICP OES

A determinação das concentrações foi realizada no modo de aquisição axial. Na Tabela 6 estão presentes os comprimentos de onda de emissão utilizados.

TABELA 1.6 - Comprimentos de onda utilizados nas determinações por ICP OES.

Elemento	Comprimento de onda (λ , nm)
As	189,042
Ba	233,527
Cd	283,999
Cr	267,716
Cu	324,754
Fe	238,204
Ni	216,556
Pb	220,353
Sb	206,833
Sn	283,999

A Tabela 7 apresenta as condições operacionais do equipamento. Esses parâmetros foram previamente otimizados pelo grupo.

TABELA 1.7 - Parâmetros utilizados para determinação dos elementos de interesse por ICP OES.

Parâmetro	Condição
Tempo para estabilização da medida	5 s
Potência da radiofrequência	1,2 MHz
Vazão do gás auxiliar	0,5 L·min ⁻¹
Vazão do gás de nebulização	0,83 L·min ⁻¹
Vazão do gás de resfriamento	12,0 L·min ⁻¹

1.3.3.3.2- Determinação da Ag por FAAS

Os parâmetros utilizados para determinação da Ag estão descritos na tabela 8.

TABELA 1.8 - Parâmetros utilizados na determinação de Ag por FAAS.

Parâmetro	Condição adotada
Comprimento de onda	328,1 nm
Tipo de chama	Ar-Acetileno
Largura de fenda	0,5 nm
Vazão do combustível (acetileno)	0,9 L·min ⁻¹

1.3.3.4- Teste de adição e recuperação

Para avaliar as possíveis interferências da matriz foi realizado um estudo de adição e recuperação dos elementos de interesse. Neste estudo apenas o elemento Cu não foi avaliado. A avaliação deste elemento não foi realizada devido a sua alta concentração nas PCI's, uma vez que essas placas possuem uma fina lâmina de cobre abaixo da resina. Determinações iniciais das concentrações dos elementos de interesse revelaram que há diferenças significativas nas concentrações desses elementos nas PCI's. Em virtude disso, foi necessária uma subdivisão desses elementos em grupos. Em cada grupo estão agrupados elementos que apresentaram concentrações em valores semelhantes. O primeiro grupo foi formado pelos elementos Cr, Fe, Ni e Pb. No teste de adição e recuperação desse grupo foram selecionadas as amostras 3, 37 e 38. O segundo grupo foi formado por As, Cd e Sb. Para avaliar esses elementos foram selecionadas as amostras 14, 34 e 40. O último grupo foi formado pelos elementos Ba e Sn. No teste de adição e recuperação desses elementos foram selecionadas as amostras 7, 38 e 40.

1.4- Resultados e Discussão

Na determinação dos elementos de interesse foram utilizadas FAAS, na determinação da Ag e a ICP OES para os demais elementos.

1.4.1- Determinação das concentrações de As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb e Sn.

1.4.1.1- Solubilização das amostras por lixiviação

Após a lixiviação as amostras apresentaram um teor de sólidos totais dissolvidos de 5% (m/v). Para determinar essa percentagem foi realizado o seguinte cálculo: Inicialmente foi registrada a massa da amostra a ser lixiviada. Antes da filtração é registrada também a massa do papel de filtro utilizado. Após a filtração esse papel de filtro contendo o material não lixiviado é seco e pesado novamente. Depois de medir a massa de material retido no papel de filtro, esse valor é subtraído da massa inicial de amostra. Com isso tem-se a massa de material efetivamente “consumido” durante a lixiviação.

Para que as amostras pudessem apresentar a acidez total dentro do limite adequado para introdução no equipamento, foi necessária uma diluição. Inicialmente as soluções dos lixiviados obtidos apresentavam elevada acidez devido a mistura dos ácidos HCl e HNO₃ (3:1) empregados na lixiviação. O volume inicial de lixiviado coletado foi de 4 mL. Esse lixiviado foi então diluído a 100 mL. O fator de diluição inicial para as amostras lixiviadas foi de 25 vezes. Após a diluição a acidez total observada para as amostras foi de 4%.

1.4.1.2- Teste de adição e recuperação

Na Tabela 9 estão relatados os resultados obtidos para o teste de adição e recuperação realizado. O Fe por estar presente nos contados dos componentes soldados a PCI apresentou um porcentual de recuperação acima de 100%, entretanto abaixo dos observados para outros elementos.

TABELA 1.9 - Resultados do teste de adição e recuperação realizado (n = 3).

Elemento	Concentração adicionada (mg/L)	Recuperação (%) e desvio padrão em parênteses
As	0,60	82,29 (\pm 3,40)
Cd	0,70	97,00 (\pm 0,60)
Cr	0,30	124,59 (\pm 8,29)
Ba	2,00	147,40 (\pm 33,16)
Fe	1,50	103,60 (\pm 9,20)
Ni	6,00	99,93 (\pm 4,64)
Pb	2,00	94,50 (\pm 7,65)
Sb	1,50	59,50 (\pm 7,00)
Sn	6,00	153,02 (\pm 58,66)

Com exceção do Sb, que apresentou uma baixa porcentagem de recuperação, os demais elementos avaliados apresentaram boas recuperações, com destaque para o Cd que foi o elemento que apresentou o menor desvio padrão (0,60). Esse elemento apresentou percentuais de recuperação próximos nas três amostras utilizadas para o estudo de adição e recuperação. Esse resultado pode ser atribuído ao fato das amostras utilizadas neste teste apresentarem uma matriz semelhante e que não interagem de maneira significativa com esse elemento, facilitando sua recuperação.

Após a observação desses resultados, os comprimentos de onda de cada elemento testado (relatados na Tabela 6) foram mantidos durante as demais determinações. A alta recuperação para o Sn pode ser explicada devido a presença deste metal na composição das soldas que são utilizadas na fixação dos componentes

da PCI. O Ba apresentou um alto percentual de recuperação devido a este elemento está presente na composição de resinas utilizadas na confecção das PCI's.

1.4.1.3- Concentrações dos elementos As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb e Sn determinados nas amostras de PCI

Devido aos valores de concentração observados em testes iniciais, os elementos avaliados foram divididos em dois grupos. Os elementos As, Cd, Cr e Sb apresentam valores de concentração abaixo dos demais e por isso tem sua concentração expressa em mg/kg. Os elementos Ba, Cu, Fe, Ni, Pb e Sn por apresentarem valores de concentração maiores têm sua concentração expressa em %m/m. Na Figura 4 são apresentadas na forma de gráficos de barras, as concentrações obtidas para o As e os respectivos desvios padrões apresentados para cada uma das amostras.

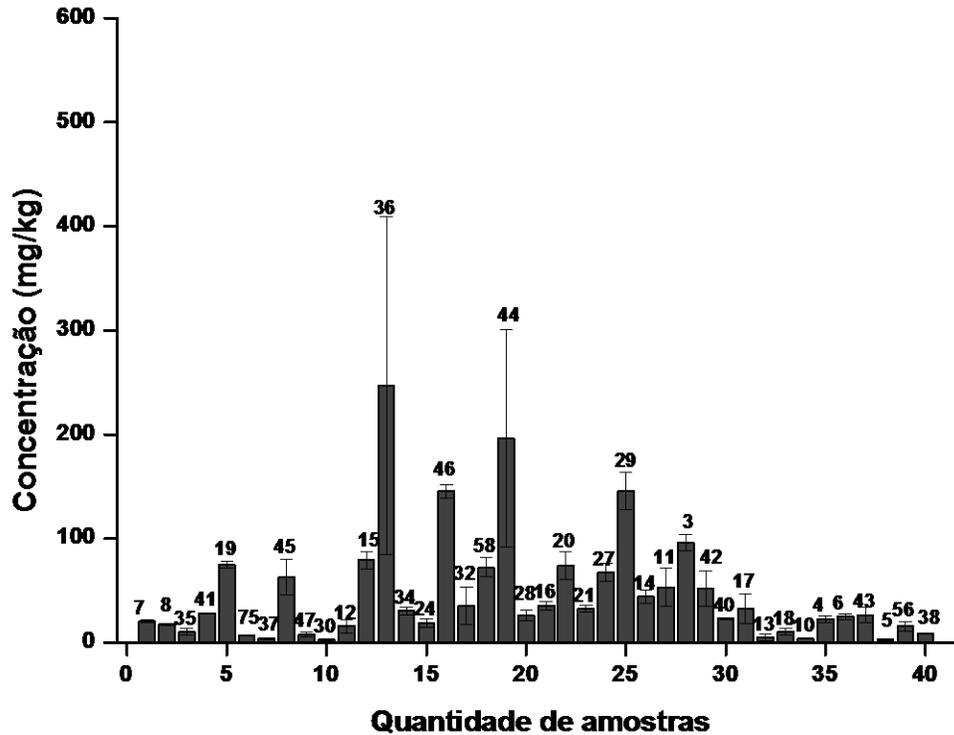


FIGURA 1.4 - Concentrações obtidas para o elemento As e seus respectivos desvios padrão (n = 3).

Mesmo com a alta toxicidade do As (HIBBERT & OGUNSEITAN, 2014), o mesmo não está presente na RoHS e é encontrado em pequenos circuitos integrados entre os componentes maiores das PCI's e em coletores.

Da Figura 5 até a Figura 13 serão apresentadas na também na forma gráficos de barras e os respectivos desvios padrões as concentrações determinadas para os demais elementos de interesse. Na Figura 5 estão relatados os dados de valores de concentração para o elemento Cd presente nas amostras avaliadas.

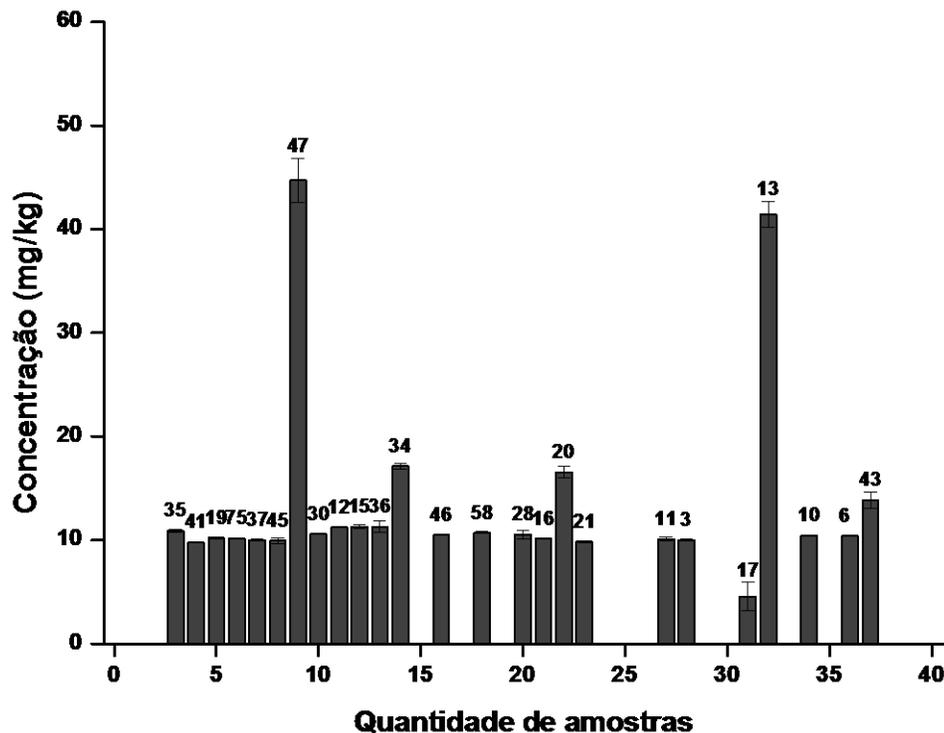


FIGURA 1. 5 - Concentrações obtidas para o Cd e seus respectivos desvios padrão.

O Cd está presente principalmente em transistores e coletores. É um dos elementos que tem sua concentração regulada em equipamentos eletroeletrônicos pela RoHS. O limite permitido desse elemento em equipamentos eletroeletrônicos é de 70 mg/kg no total. Observando os resultados para esse elemento nas amostras avaliadas neste trabalho, verifica-se que todas estão com seus valores de concentração para Cd, dentro do limite permitido. Há ainda algumas amostras que apresentaram concentrações de Cd abaixo do limite de detecção para método utilizado.

A Figura 6 retrata os valores de concentração obtidos para o Cr. O cromo está presente principalmente em ligas compostas por Ni. Estas ligas fazem parte da constituição de resistores. Esse elemento ainda está presente na resina que compõe a placa. Assim como o Cd, a concentração de Cr também é regulada pela RoHS. Entretanto, a referida restrição está restrita à concentração da espécie Cr (VI), não havendo menção a respeito da concentração da espécie Cr (III). Apoiando-se na literatura consultada, optou-se por reportar como resultado apenas os valores Cr total. (HIBBERT & OGUNSEITAN, 2014).

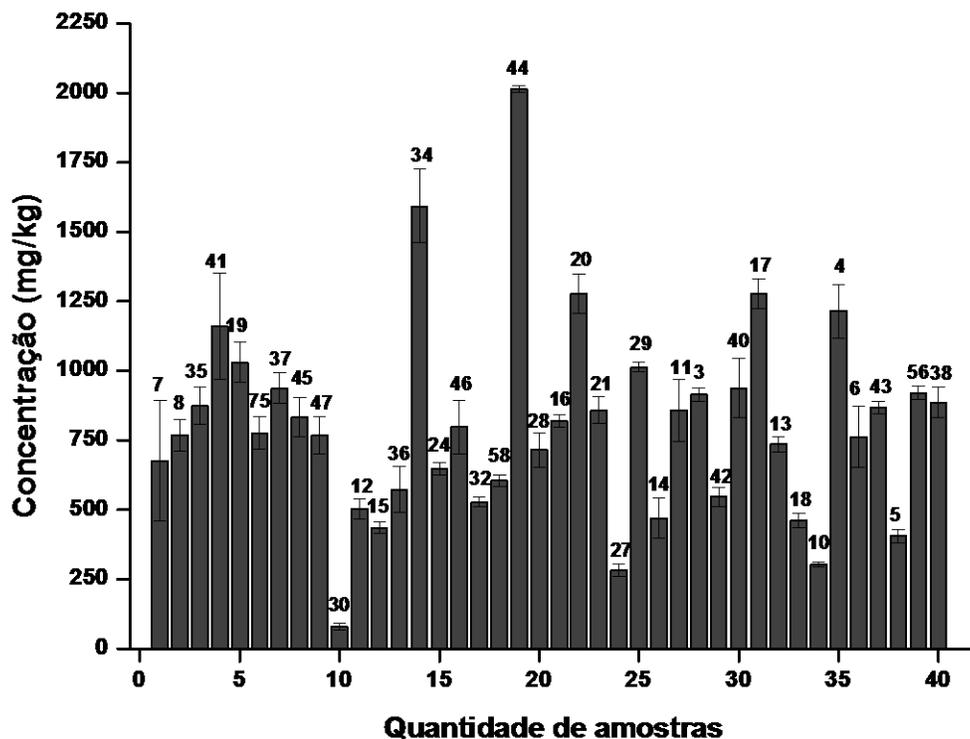


FIGURA 1.6 - Concentrações obtidas para o elemento Cr e seus respectivos desvios padrão (n=3).

Os valores de concentração para o elemento Sb estão retratados na Figura 7. O Sb está presente principalmente na solda. Essa solda está distribuída por toda a superfície da PCI devido sua função de fixar os componentes à placa. Em algumas amostras a concentração de Sb está abaixo do limite de detecção para o método utilizado. O uso de compostos do Sb não está previsto pela RoHS, entretanto,

em 10% das amostras analisadas os valores de concentração obtidos ficaram acima de 500 mg/kg.

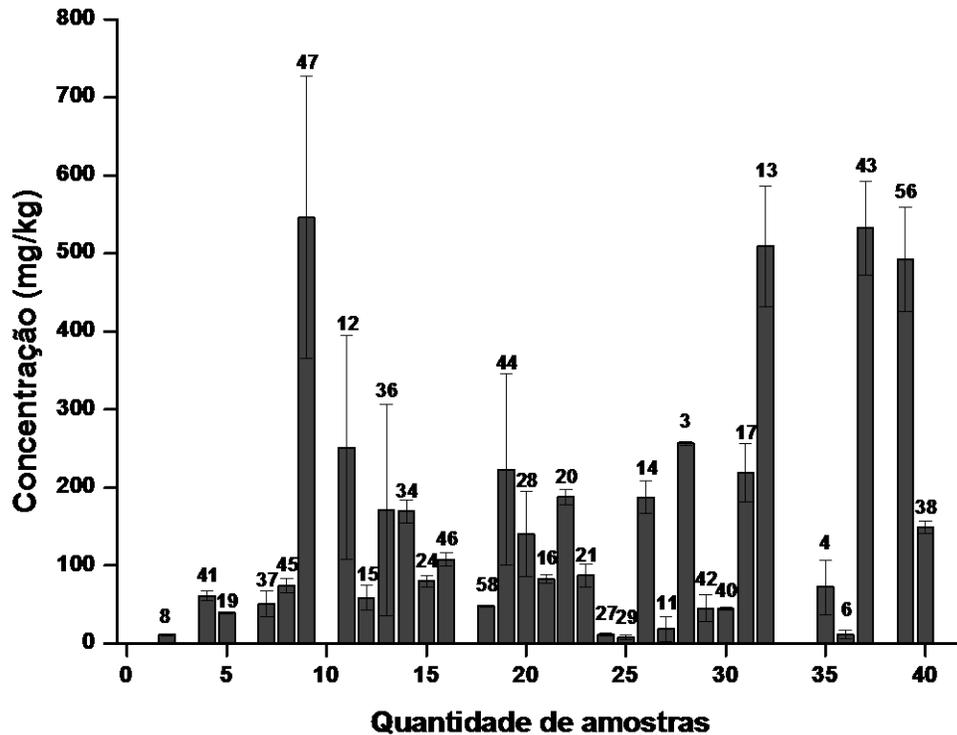


FIGURA 1.7 - Concentrações obtidas para o elemento Sb e seus respectivos desvios padrão (n=3).

A Figura 8 apresenta os dados de concentração para o elemento Ba. As resinas que compõem a PCI possuem sais desse elemento em sua composição. As principais resinas empregadas são as de epóxi e de fenóis. Mesmo sendo um elemento que apresenta uma alta toxicidade, o Ba não está presente na RoHS.

A elevada quantidade de resina presente nas PCI's explica as elevadas concentrações de Ba encontrada nas amostras avaliadas. Dentre as amostras utilizadas no estudo apenas uma não apresentou uma concentração elevada desse elemento. A referida amostra é oriunda de um aparelho de telefonia móvel, de origem sul-coreana.

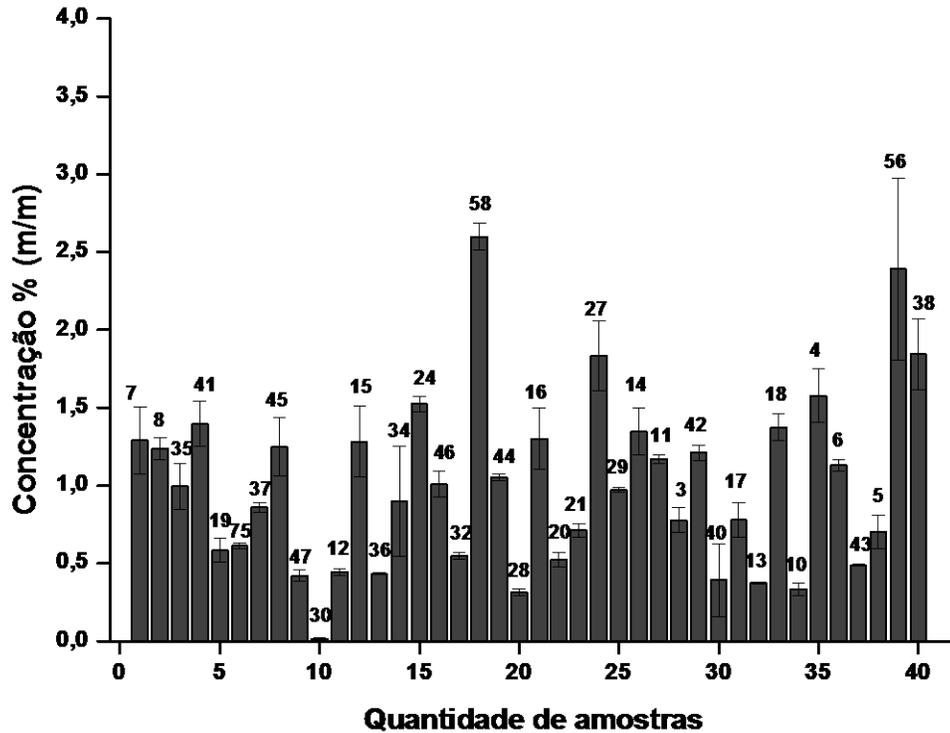


FIGURA 1.8 - Concentrações obtidas para o Ba e seus respectivos desvios padrão.

Na Figura 9 são apresentados os valores de concentração para o Cu. O Cu tem um papel importante em uma PCI. Ele é utilizado como contato elétrico entre os componentes na superfície da PCI. As PCI's geralmente apresentam elevados valores de concentração para o elemento Cu. Esses valores podem chegar até 30% da massa da PCI. Esse elevado teor de Cu pode ser explicado devido a existência de uma fina lâmina deste metal sob a resina. Função desta lâmina é interligar os componentes da PCI. Esta ligação é utilizada como caminho para eletricidade que necessita percorrer toda a PCI (HIBBERT & OGUNSEITAN, 2014).

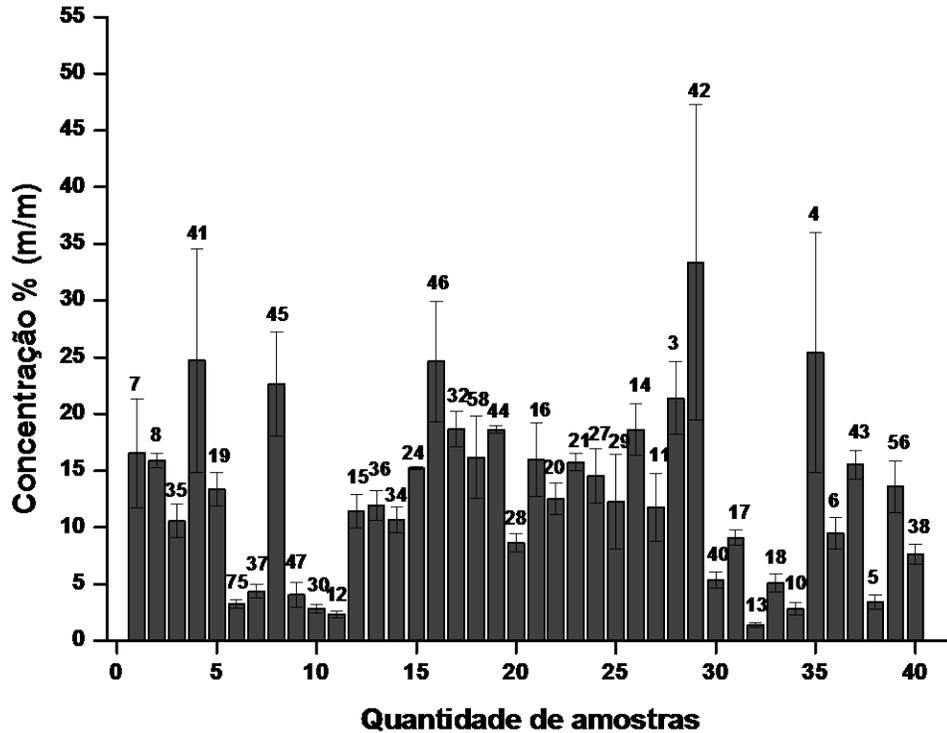


FIGURA 1.9 - Concentrações obtidas para o elemento Cu e seus respectivos desvios padrão.

O Fe está presente nos contatos e transformadores das PCI's. As primeiras PCI's apresentavam contatos contendo apenas o elemento Fe. Devido a necessidade de contatos que proporcionassem maior velocidade de transferência de corrente, os contatos antes constituídos em sua maior parte por Fe, passaram a contar também com pequenas quantidades de Au. A função desse elemento em transformadores está relacionada a situações onde é importante uma elevação da tensão elétrica e ainda em momentos onde o importante é uma redução desta tensão. A Figura 10 apresenta os dados de concentração obtidos para o Fe nas amostras avaliadas (HIBBERT & OGUNSEITAN, 2014).

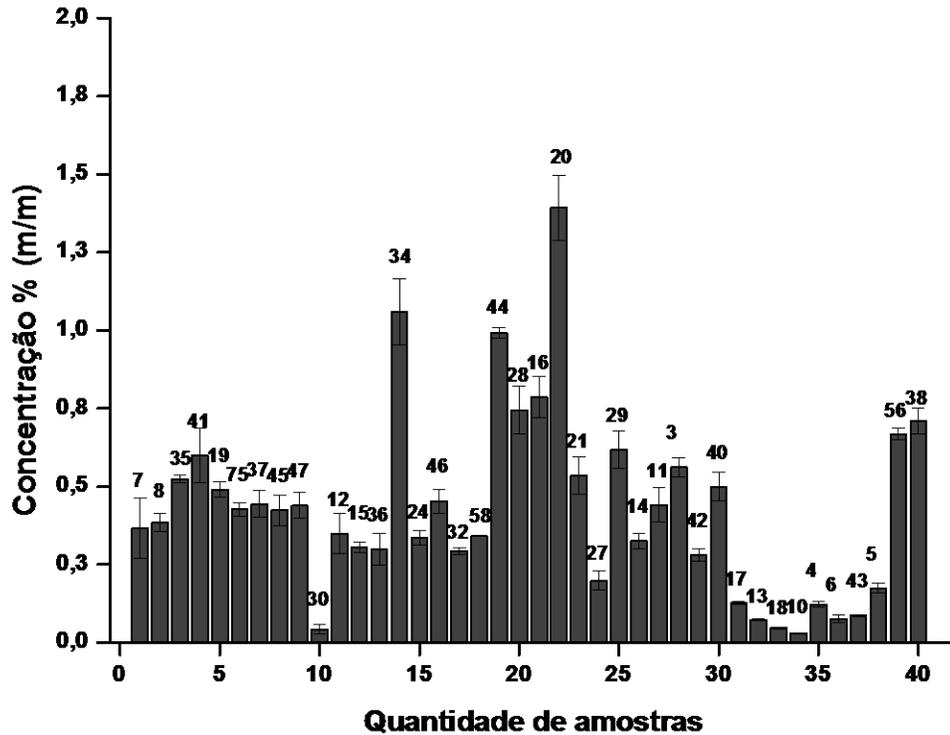


FIGURA 1.10 - Concentrações obtidas para o elemento Fe e seus respectivos desvios padrão (n=3).

O Ni é um dos elementos que está presente em um maior número de componentes de uma PCI. Está presente na forma de liga metálica (Ni-Cr) em (1) resistores, atuando na limitação da passagem de corrente elétrica entre os componentes, (2) em transformadores de corrente, (3) no relé, que pode ser interpretado como um interruptor e em (4) chaves, que atuam como contatos momentâneos e ainda nos contatos permanentes.

Na Figura 11 são apresentados os valores das concentrações de Ni determinadas nas amostras avaliadas. Em apenas uma das amostras estudadas, a concentração de Ni presente é menor que o limite de detecção do método. A referida amostra é oriunda de um aparelho de telefonia móvel, fabricado no Brasil.

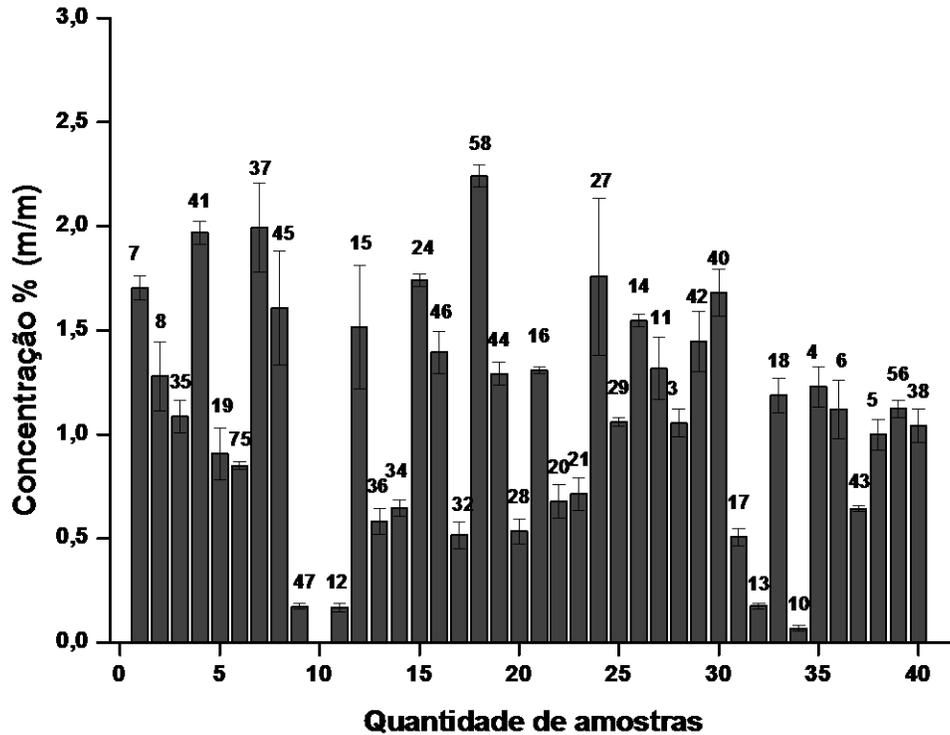


FIGURA 1.11 - Concentrações obtidas para o elemento Ni e seus respectivos desvios padrão (n=3).

A Figura 12 retrata os valores de concentração obtidos para o Pb. Este elemento está presente nas PCI's principalmente na composição das soldas. Entretanto, pode ser também encontrado em transformadores. O Pb está entre os elementos que possuem sua concentração em equipamento eletroeletrônicos regulamentados pela RoHS. Das 40 amostras analisadas, em apenas uma, o limite de concentração de Pb nestes equipamentos não foi superado. O máximo permitido de Pb em equipamentos eletroeletrônicos é 700 mg/kg. A referida amostra compreende um aparelho de telefonia móvel, fabricado no Brasil no ano de 2006. Esta constatação é preocupante, pois nesta tese foi avaliada apenas a concentração lixiviada e não a total (que poder ser bem maior) (HIBBERT & OGUNSEITAN, 2014).

No Brasil a questão do lixo eletrônico é tratada como parte da gestão dos resíduos sólidos. Contudo, atualmente vêm se realizando tentativas de se adequar as normas ambientais europeias WEEE e RoHS. O percentual de 0,04% de amostras avaliadas que apresentam concentração de Pb dentro dos limites impostos pela RoHS

revelam que independente do ano de fabricação, grandes quantidades desse metal ainda estão sendo empregadas na confecção desses equipamentos eletroeletrônicos (HIBBERT & OGUNSEITAN, 2014).

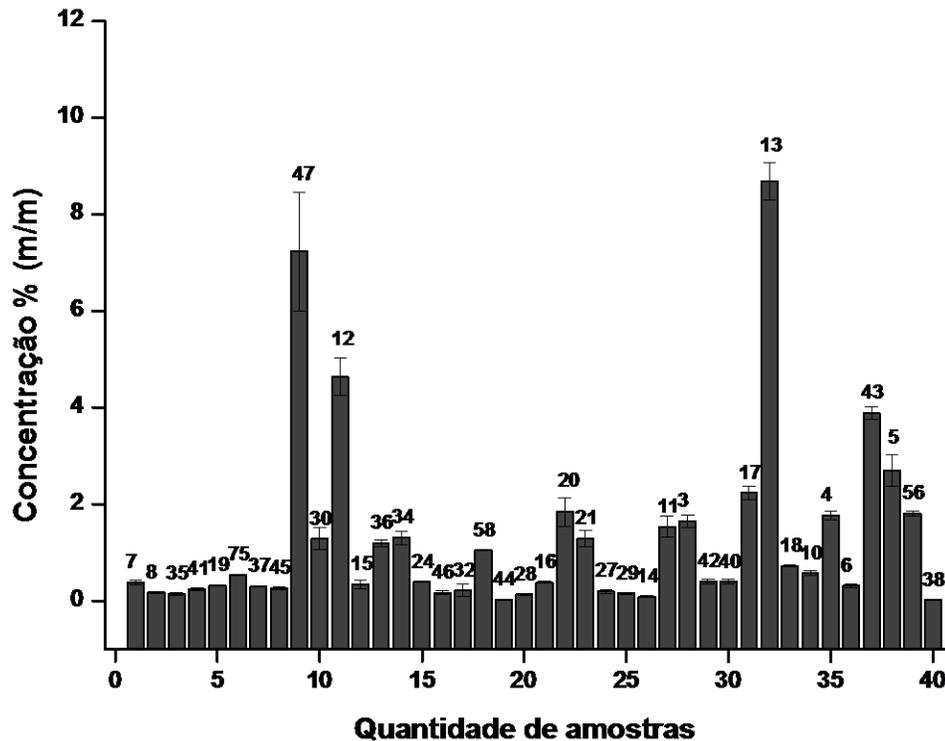


FIGURA 1.12 - Concentrações obtidas para o elemento Pb e seus respectivos desvios padrão (n=3).

Atualmente, no sentido de se aproximar das recomendações presentes na RoHS, alguns fabricantes de solda, têm buscado alternativas no sentido de diminuir a presença do Pb neste material. Contudo, essa redução em alguns casos está associada a um aumento da concentração de Sn. Na Figura 13 são apresentados os valores das concentrações de Sn determinadas.

Alguns elementos estão distribuídos de maneira bastante uniforme nas PCI's. É o caso, por exemplo, do Cu (presente em toda a PCI, na forma de uma fina lâmina), do Ba (presente na composição das resinas que compõe as placas) e há ainda os elementos Sb, Pb e Sn que estão associados a solda responsável pela fixação dos componentes à PCI (HIBBERT & OGUNSEITAN, 2014).

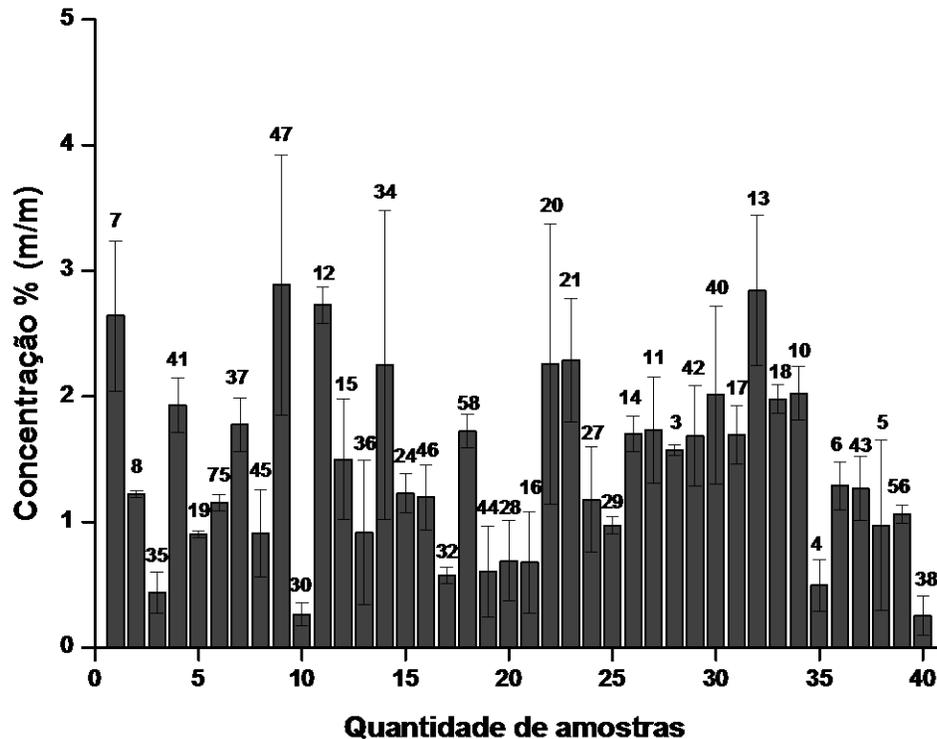


FIGURA 1.13 - Concentrações obtidas para o elemento Sn e seus respectivos desvios padrão (n=3).

1.4.1.4- Determinação da Ag

O uso da Ag em PCI's está associado principalmente aos contatos existentes entre os componentes na PCI. Entretanto, no caso de PCI's oriundas de aparelhos de telefonia móvel, este elemento também tem sua presença associada a uma boa qualidade na recepção do sinal. Devido ao seu alto valor comercial, a Ag é um dos elementos nobres recuperados em processos de reciclagem dessas PCI's (BIGUM *et al*, 2012). Na figura 14 estão representados os valores de concentração para Ag, determinados por FAAS. Em 20% das amostras avaliadas a concentração de Ag apresentou-se maior que 500 mg/kg. Em outros 10% das amostras, a concentração de Ag se mostrou abaixo do limite de detecção obtido para esse elemento empregando o método utilizado.

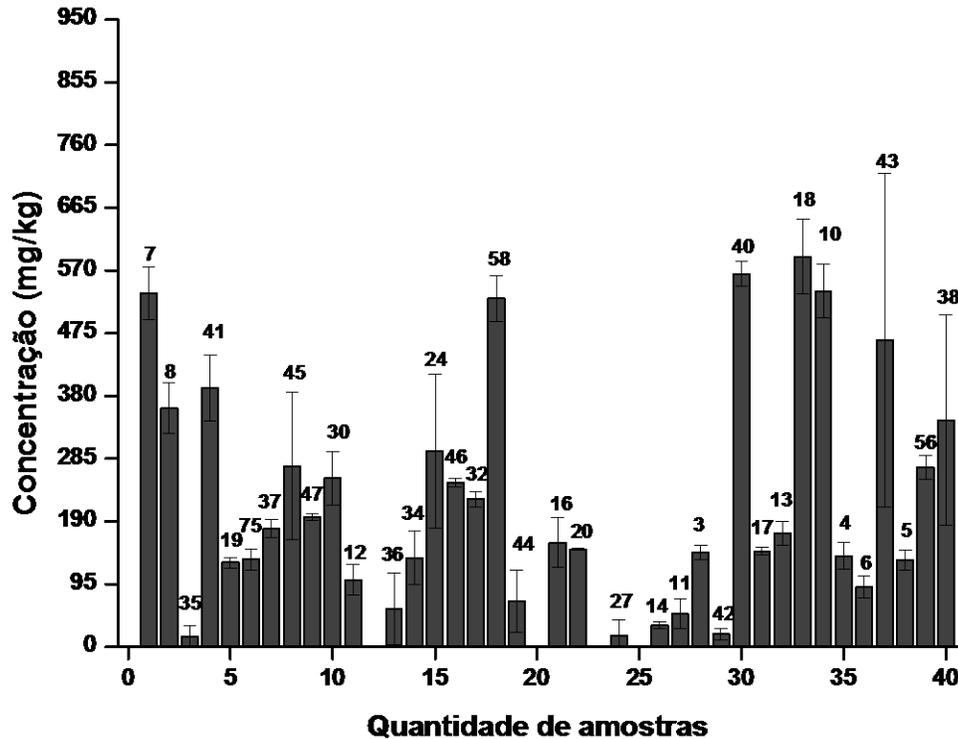


FIGURA 1.14 - Concentrações obtidas para o elemento Ag e seus respectivos desvios padrão (n=3).

1.4.2 - Análise de Componentes Principais (PCA) aplicada aos dados de concentração obtidos para os elementos de interesse

Utilizando uma PCA é possível representar o volume de dados obtidos, em um espaço de dimensão reduzida. Essa redução da dimensionalidade dos dados originais ocorre sem perda de relações entre as amostras ou entre as variáveis. O uso dessa ferramenta quimiométrica favorece a visualização e interpretação de diferenças existentes entre as variáveis do conjunto de dados (FERREIRA, 2015).

O uso de uma PCA proporciona uma separação e amplificação de informações importantes a respeito do conjunto de dados avaliado. Por meio de uma PCA também é possível a visualização de amostras que por algum motivo, se comportem de maneira distinta em relação as demais. Excluídas possíveis fontes de

erros durante a obtenção das concentrações, essas amostras poderão ser classificadas como anômalas (FERREIRA, 2015).

Esse comportamento muitas vezes é potencializado devido a nova projeção dos dados. Uma avaliação das componentes principais (PC's) pode vir a contribuir para o estabelecimento de um comportamento ou característica química específica para cada grupo de amostras (FERREIRA, 2015).

Os valores de concentração para cada réplica (as determinações foram realizadas em triplicata), de cada uma das 40 amostras analisadas, foram dispostos em uma matriz. A matriz originada conta com 120 linhas e 11 colunas (11 elementos determinados). Nas linhas estão dispostas as amostras (representadas por suas réplicas) e nas colunas estão dispostas as variáveis (concentrações de Ag, As, Cd, Cr, Sb, Ba, Cu, Fe, Ni, Pb e Sn). Nas etapas de pré-tratamento necessárias para realização da PCA foi empregado o software Octave 4.0.0. A Figura 15 representa a disposição dos dados na matriz para execução da PCA.

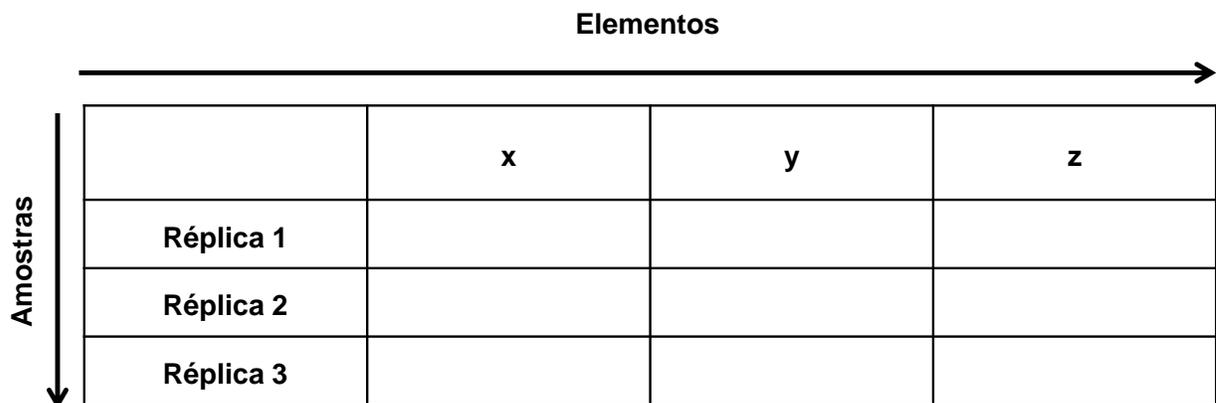


FIGURA 1.15 - Representação da matriz de dados para PCA.

Depois de organizada a matriz de dados os mesmos foram submetidos a um pré-tratamento. A aplicação de uma etapa de pré-tratamento dos dados visa reduzir variações indesejáveis que possam não ter sido retiradas no momento de aquisição dos dados ou ainda não poderão ser excluídas de forma natural, durante o decorrer da análise. O pré-tratamento utilizado foi o autoescalamento dos dados. Autoescalar

significa subtrair de cada elemento presente nas colunas da matriz de dados o valor médio da respectiva coluna e em seguida dividi-lo pelo desvio padrão da referida coluna (FERREIRA, 2015).

Realizada a PCA foi observado que as duas primeiras PCs explicam 50,4% da variância (informação) dos dados. A Figura 16 apresenta o gráfico da variância. Na visualização dos valores de scores e loadings foram utilizadas as duas primeiras componentes principais.

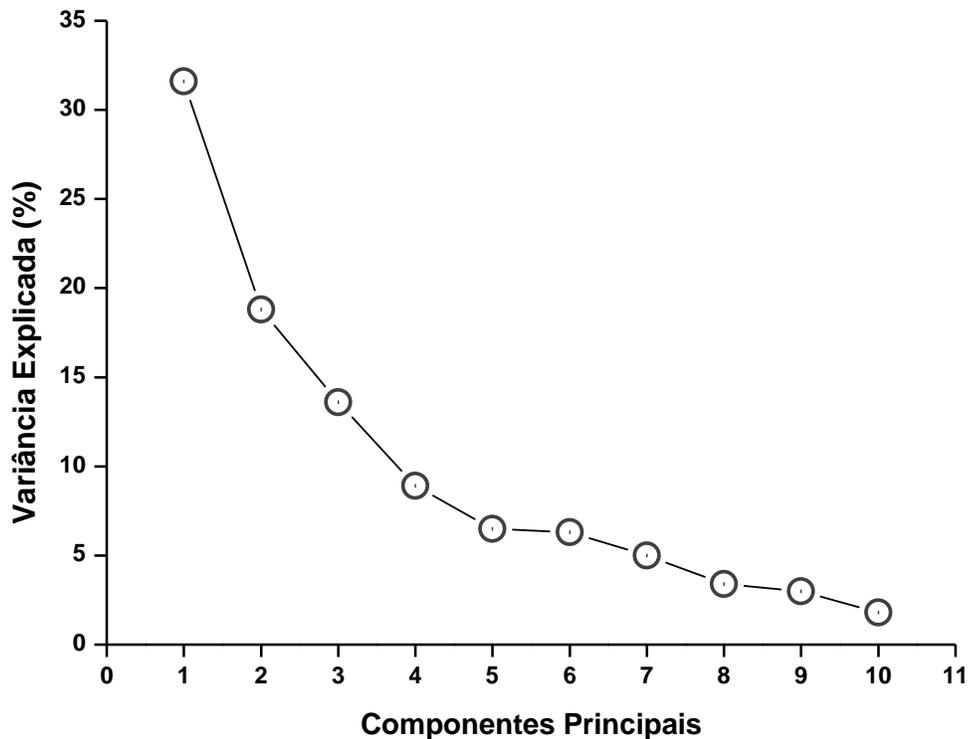


FIGURA 1.16 - Variância explicada versus componentes principais da PCA realizada com os dados de concentrações dos elementos de interesse determinados por FAAS e ICP OES.

Em uma PCA são calculados os vetores “scores” e “loadings”. Os scores permitem conhecer a composição das PCs em relação as amostras do conjunto de dados, apresentando as singularidades existentes entre as amostras do conjunto. Enquanto, os loadings expressam a composição das PCs em função das variáveis do conjunto, apontado a existência ou não de correlações entre essas variáveis.

Devido as PCs serem ortogonais, torna-se possível examinar as relações existentes entre amostras e variáveis dos gráficos dos scores e dos gráficos de loadings. Esse conjunto de valores de scores e loadings permite ainda realizar uma estimativa da influência que cada variável exerce sobre cada amostra.

A Figura 17 apresenta o gráfico de scores gerado após a PCA com a matriz de dados com os valores de concentração encontrados para os elementos de interesse. Como foi mencionado na subseção “Amostras”, foram catalogadas 79 amostras, que receberam como código de identificação uma numeração de iniciada em no algarismo 1 e indo até o número 79. Dessas amostras foram então selecionadas aleatoriamente 40 amostras. Analisando o gráfico de scores é possível observar que há uma alta correlação entre os valores de scores das réplicas dentro de cada amostra. Esse nível de correlação indica que há uma boa precisão dentro do conjunto de réplicas de cada amostra. Esse comportamento já era esperado em virtude dos valores dos desvios padrão obtidos nas determinações dos elementos.

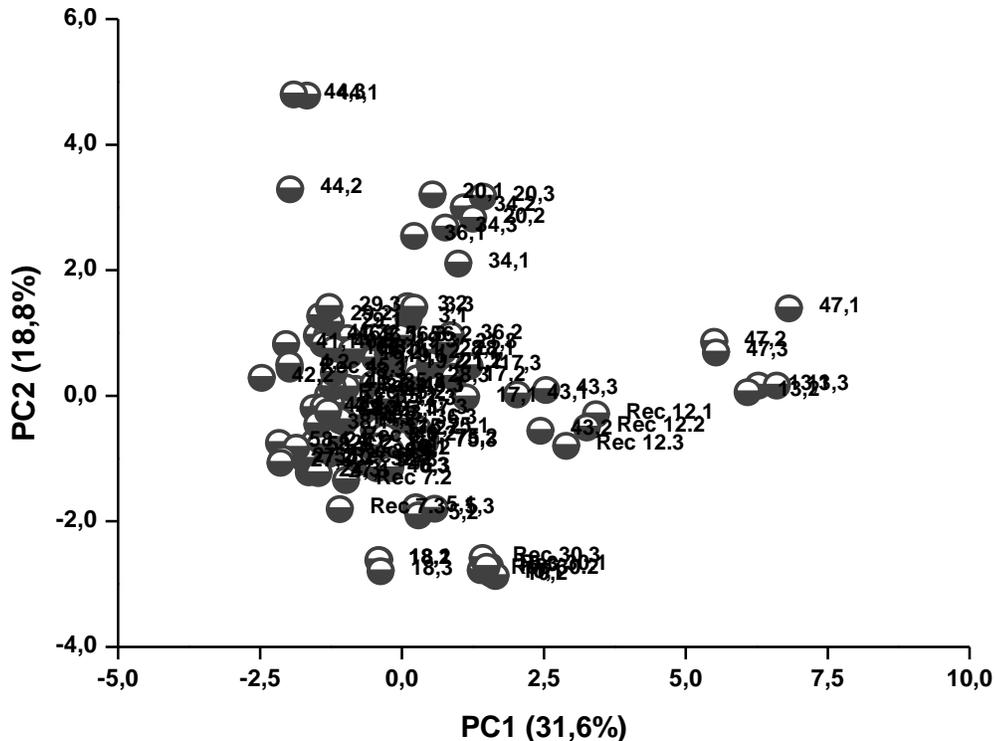


FIGURA 1.17 - Valores de scores para PC1 versus PC2 da PCA realizada com dados de concentrações dos elementos de interesse determinadas por FAAS e ICP OES.

Na Figura 18 estão retratados os valores dos loadings da PCA. Observando o gráfico verifica-se que a Ag apresenta valores de loadings muito próximos de zero em PC1 e negativos em PC2. Esse perfil de loadings da Ag a coloca como um elemento que não se correlaciona com nenhum dos demais.

Os elementos Ba e Ni apresentam valores de loadings negativos em PC1. Isso significa que eles estão muito correlacionados e exercem alta influência em PC1. Em PC2 esses elementos possuem valor zero, significando que eles não são influentes em PC2. Os elementos Cd, Pb, Sb e Sn possuem valores positivos de loadings em PC1 e PC2. Devido a sua localização esses elementos apresentam-se correlacionados entre si. Essa correlação é devida a presença desses elementos na composição das soldas utilizadas para fixar os componentes as PCI's.

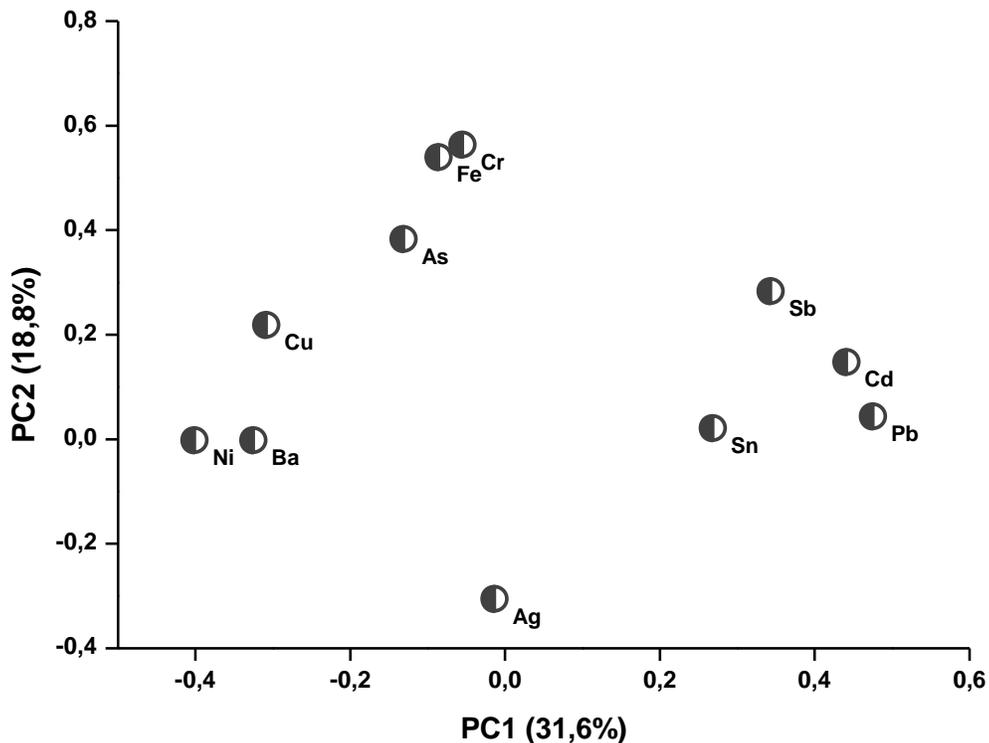


FIGURA 1.18 - Valores de loadings para PC1 versus PC2 da PCA realizada com dados de concentrações dos elementos de interesse determinadas por FAAS e ICP OES.

Considerando apenas PC1, Cd e Pb são os elementos que apresentam maiores valores positivos de loadings, devido a isso, espera-se que eles possuam maior influência na separação dos grupos. Avaliando o gráfico de scores (Figura 17) observa-se a formação de um agrupamento entre as réplicas das amostras 13 e 47. Analisando os dados dos valores de concentração para essas amostras (13 e 47), verifica-se que essas amostras apresentam altos valores de concentração para esses dois elementos.

Os elementos As, Cr e Fe, apresentam valores negativos, próximos ao zero em PC1 (31,6% da variância), apresentando uma alta correção entre si. Devido aos seus valores de loadings próximo a zero em PC1, tais elementos são pouco influentes na formação dos grupos, em termo da PC1. Entretanto, analisando PC2 (18,8% da variância) observa-se que esses elementos possuem valores positivos altos de loadings. Avaliando os dados de concentração para esses elementos na amostra 44, verifica-se uma a existência de tal correlação. Nesta amostra as concentrações determinadas de As, Fe e Cr foram elevadas simultaneamente, o que não ocorre nas demais amostras avaliadas.

1.5- Conclusões Parciais

Analisando os valores de concentração de Cd, Cr e Pb (elementos regulados pela RoHS) determinadas nas amostras analisadas foi possível observar que apenas para o Cd, as concentrações encontradas em todas as amostras estudadas estão dentro do limite permitido pela Diretiva RoHS. No caso do Cr, em mais de 50% das amostras os valores de concentração encontrados ficaram acima do limite estabelecido pela RoHS, considerando a concentração de Cr total. Para o Pb foi observado que em nenhuma das amostras analisadas neste estudo, a concentração desse elemento ficou dentro do estabelecido pela RoHS. Isso demonstra que, independente do período de fabricação do equipamento, do fabricante ou país de origem, ainda se emprega muito Pb na composição de vários componentes presentes nas PCI's. Os elementos As e Ba apresentaram valores de concentrações elevadas, sobretudo o Ba. Mesmo não sendo regulados pela RoHS, a presença de níveis de concentração elevados desses elementos em equipamentos eletroeletrônicos, expõem o quanto ainda deve ser feito no sentido de restringir a presença desses elementos nos equipamentos citados, assim como o descarte incorreto dos equipamentos que os contêm, evitando assim danos ao meio ambiente e a saúde de populações. Analisando o gráfico de scores da PCA realizada observa-se que houve boa precisão entre as réplicas de cada amostra e que ocorre a formação de alguns agrupamentos de amostras. Esses agrupamentos podem ser explicados por meio de uma análise do gráfico de loadings, onde é possível observar que alguns elementos apresentam valores de loadings muito próximos em PC1 e PC2. Caso dos elementos Ba e Ni, do Pb e Cd, e ainda dos elementos As, Cr e Fe.

2- CAPÍTULO 2

Avaliação de amostras de placas de circuito impresso de lixo eletrônico empregando a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS)

2.1- Introdução

Muitas determinações analíticas requerem que a amostra seja submetida a um pré-tratamento, sendo que muitas vezes este procedimento é inerente ao método ou técnica empregados. Uma parcela dos métodos e técnicas analíticas mais utilizados atualmente empregam metodologias analíticas que fazem uso de ácidos, misturas de ácidos, bases e misturas de bases na disponibilização dos analitos de interesse antes da etapa de aquisição das concentrações ou sinais desses analitos pelos equipamentos analíticos empregados (SILVA *et al*, 2009).

Geralmente essa “disponibilização” significa preparar uma solução homogênea ou emulsão que represente significativamente o sólido coletado da amostra a ser analisada. A produção desta solução ou emulsão requer um conjunto de procedimentos, tais operações laboratoriais que necessitam de um controle rigoroso. Esse controle é necessário para reduzir fontes de erros. Um dos desafios de um analista é controlar ao máximo, tais operações. Uma complementação ou alternativa a esses métodos são os que empregam uma análise direta. Empregando análise direta o pré-tratamento da amostra antes necessário, torna-se reduzido ou em alguns casos até desnecessário (SILVA *et al*, 2009).

Existem técnicas que oferecem a possibilidade de uma análise direta de materiais. Entre elas está a Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). A LIBS é baseada na medida da emissão de radiação eletromagnética proveniente de átomos, íons ou moléculas simples excitados presentes no material analisado. A excitação dessas espécies se dá por meio da energia oriunda de um microplasma. Esse microplasma é formado após a ablação de uma porção da amostra por um feixe de laser com energia suficiente para iniciar os processos de formação do microplasma. A composição deste microplasma é influenciada pelos parâmetros adotados no laser. Além de condições de superfície, propriedades térmicas e ópticas da amostra (CHINNI, 2012).

Geralmente é utilizado o tipo de laser empregado é pulsado entre 1 e 10 ns. A taxa de repetição observada é da ordem de 1 a 10 Hz. Ao atingir a superfície da amostra o pulso do laser provoca uma ablação do material. Em seguida é formado um microplasma. No plasma ocorrem os seguintes processos (PASQUINI *et al*, 2007):

- **Dessolvatação** → Perda de água por parte da matriz da amostra.
- **Fusão** → Fusão do material sólido resultante da dessolvatação.
- **Vaporização** → Formação de vapores da matriz da amostra.
- **Dissociação** → Liberação dos átomos neutros presentes na amostra.
- **Ionização** → Perda de elétrons por parte dos átomos neutros formados.
- **Excitação** → Formação de espécies neutras ou cátions excitados.

Dentro do plasma ocorre ainda uma interação entre elétrons livres. Esses elétrons passam a se combinar com íons e liberam energia, dando continuidade a formação do plasma. Durante a liberação de energia, átomos, íons e moléculas presentes no plasma fornecem radiação eletromagnética que é coletada e direcionada a um espectrômetro. Neste componente são coletadas simultaneamente radiações de comprimento de onda do ultravioleta e do visível do espectro eletromagnético, que levam a obtenção de um espectro de linhas de emissão que é característico do material ablado da amostra (PASQUINI *et al*, 2007).

A composição do espectro de emissão do plasma sofre alterações no decorrer do tempo. Essa modificação será importante para observação das linhas de emissão das espécies de interesse. Inicialmente o espectro de emissão obtido é caracterizado por emissão de radiação no contínuo, além de íons no estado excitado. No decorrer do processo de decaimento do plasma, o espectro de emissão passa a apresentar características químicas dos átomos neutros e de moléculas formadas por uma recombinação desses átomos (YAROSHCHYK *et al*, 2006).

Os Espectros de emissão LIBS apresentam linhas atômicas, iônicas e moleculares. As linhas atômicas e iônicas são devido a presença de elementos metálicos e as linhas moleculares devido a presença de pequenas moléculas, tais como C_2 e CN . A Figura 19 apresenta um espectro de emissão LIBS.

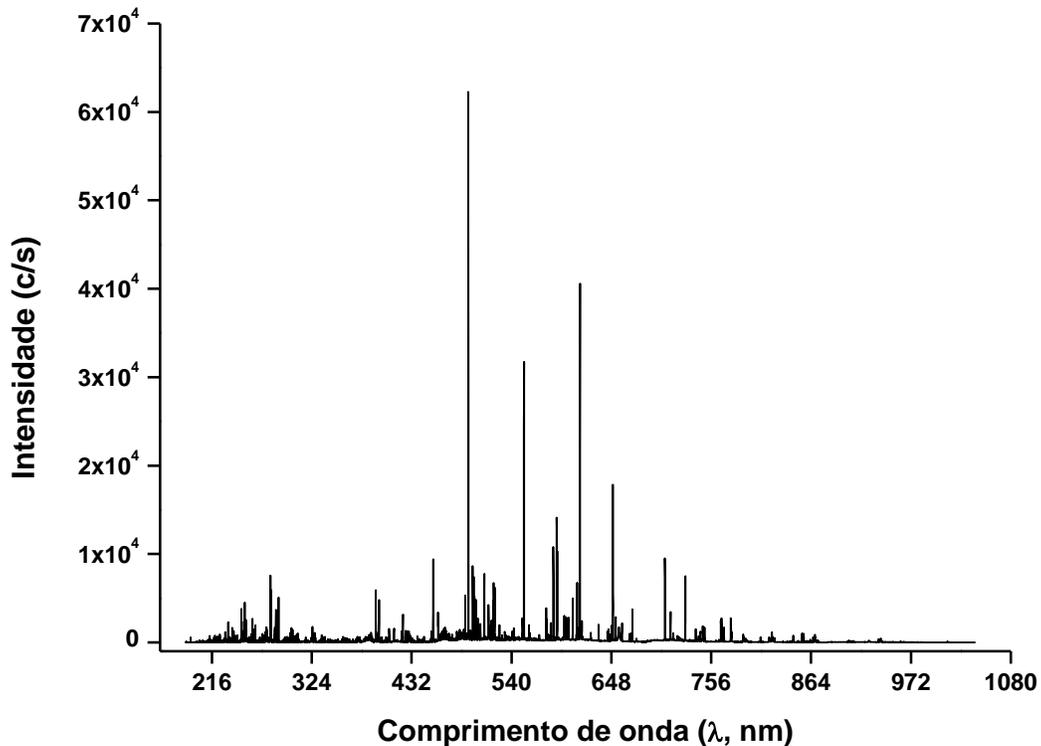


FIGURA 2.19 - Espectro de emissão obtido por LIBS de uma amostra de obtido PCI moída na forma de pastilha.

Um espectrômetro LIBS apresenta componentes que também estão presentes na maioria dos demais equipamentos empregados em instrumentação analítica, tais como ICP OES. A configuração básica de um Sistema LIBS apresenta os seguintes componentes (GONDAL, 2007):

- **Fonte de energia** → Responsável pela formação de um laser pulsado. Esse laser deve apresentar energia suficiente para promover a formação de um microplasma.
- **Laser** → Existe diferentes tipos de laser. Entre os mais utilizados estão os de CO₂, KrF, N₂, XeCl e Nd:YAG. O laser Nd:YAG é o mais comumente utilizado. Esse tipo de laser pulsa em um regime temporal de nanosegundos (ns), emitindo no comprimento de onda de 1064 nm. Sua irradiância está na ordem de GW cm⁻². Ao incidir na superfície da amostra esse laser leva a formação de um microplasma que pode vir a apresentar temperaturas entre 10000 – 20000 K. Há ainda os lasers que pulsam em um regime temporal de femtosegundos.
- **Lentes** → Existem dois conjuntos principais de lentes. O primeiro tem a função de focalizar o pulso do laser na superfície da amostra. Já o segundo coleta a radiação emitida pelos elementos de interesse e em seguida a focaliza na entrada do espectrômetro por meio de uma fibra óptica.
- **Fibra óptica** → Responsável por transportar a radiação coletada pelas lentes e levá-las até a fenda de entrada do espectrômetro.
- **Espectrômetro** → Para análises de radiações na região do UV-Vis, os espectrômetros mais utilizados são os equipados com monocromadores do tipo Czerny-Turner ou Rede de Difração Echelle.
- **Controlador de tempo** → Componente responsável por controlar a janela de tempo na qual a aquisição do sinal analítico será realizada. Devido aos fenômenos que ocorrem no plasma, uma parte da radiação que é emitida não contém informação relevante para a medida e deve ser evitada.
- **Microcomputador** → Responsável por registrar o sinal analítico adquirido.

Devido a variedade de componentes disponíveis para produção de um Sistema LIBS, alguns equipamentos são montados a partir dos componentes mencionados anteriormente, em um ambiente aberto. Entretanto, existem também os equipamentos de arquitetura fechada, que são produzidos em ambiente isolado. A

Figura 20 apresenta um esquema simplificado do arranjo típico de um Sistema LIBS montado.

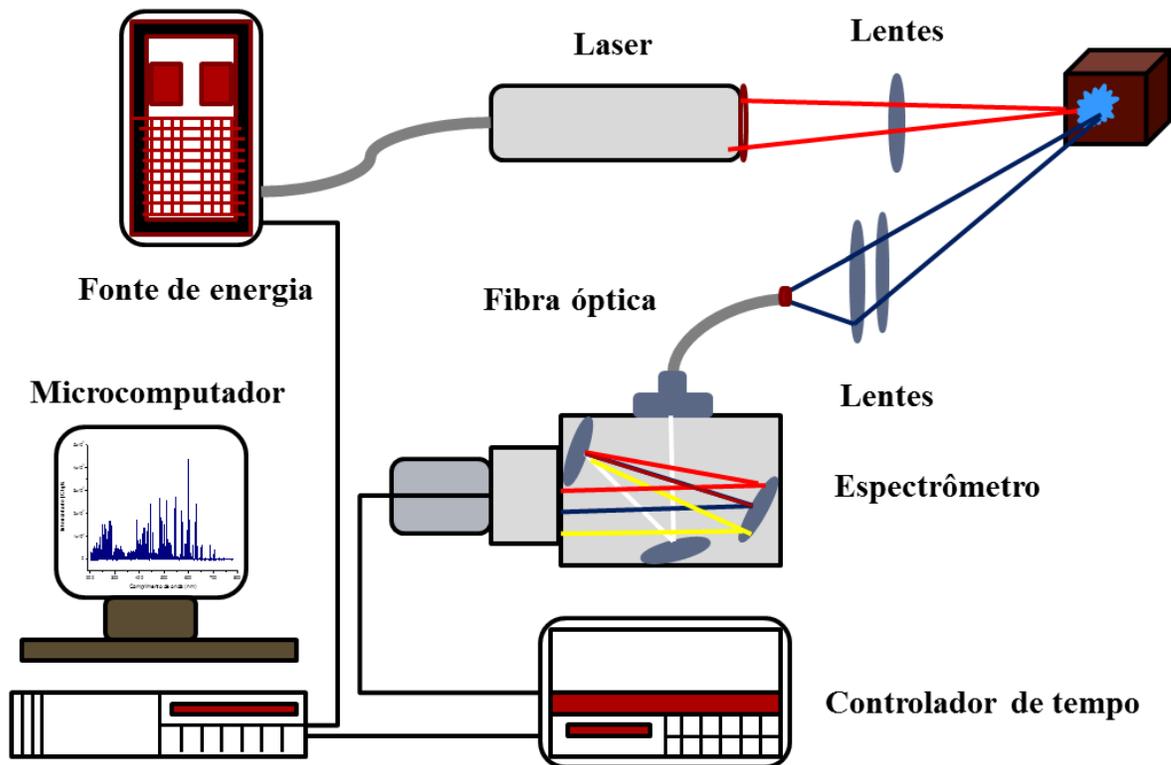


FIGURA 2.20 - Configuração típica de um Espectrômetro LIBS montado em laboratório. Adaptado de (SANTOS *et al*, 2006).

Com relação à análise propriamente dita, a LIBS se caracteriza por possibilitar medidas rápidas, aproximadamente 30 segundos, contribuindo para sua frequência analítica. A massa amostrada é de aproximadamente de 0,1 à 100 μg de amostra, se configurando como uma microamostragem ou ainda em condições extremas de 300 μg (SANTOS *et al*, 2006).

O preparo de amostra é reduzido, uma vez que no caso de pastilhas, é necessário apenas uma etapa de moagem e homogeneização da amostra, seguida da prensagem. O LIBS pode empregado também na análise de amostras líquidas e gasosas (SANTOS *et al*, 2006).

Na literatura são relatados diversos trabalhos que utilizaram o Sistema LIBS em aplicações analíticas. Aliadas a esse sistema diversas Ferramentas Quimiométricas têm sido aplicadas também. A seguir é apresentado o resultado de um breve levantamento bibliográfico a respeito do uso do Sistema LIBS e Ferramentas Quimiométricas em Química Analítica.

WANG *et al*, 2011 propuseram uma nova abordagem para aplicação da Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) em medidas com LIBS. O modelo univariado convencionalmente utilizado considera que a intensidade de um dado elemento está diretamente relacionada a sua concentração. Isso está baseado no fato de que quanto mais espécies do referido elemento estiverem presentes no plasma, mais intensa será sua linha de emissão característica. Entretanto, essa premissa sofre grande influência de variadas fontes de flutuações, como por exemplo, condições experimentais, fatores físicos e efeitos químicos da matriz.

No modelo multivariado a obtenção de informações do analito de interesse é realizada por meio de todas as linhas de emissão do elemento presentes no espectro de emissão. O método utilizado para realização desta abordagem tem sido o PLS. Essa abordagem é construída por meio da correlação estatística entre o espectro medido e as amostras de calibração. Alguns princípios físicos são negligenciados. Em virtude disso, o modelo de calibração gerado perde precisão se a natureza da matriz das amostras utilizadas no conjunto de calibração variar (WANG *et al*, 2011).

Para contornar esse problema os autores propõem incluir nos dados utilizados no PLS informações sobre os fenômenos físicos que ocorrem no plasma. Nessa abordagem a maior parte da informação sobre a concentração do elemento de interesse é obtida a partir da intensidade da linha de emissão característica para o referido elemento. O PLS atua no sentido de minimizar os erros residuais por meio das informações fornecidas sobre os fenômenos físicos que ocorrem no plasma. Aplicando essa abordagem os autores obtiveram valores de RMSEP de 3,80% para o elemento Cu (WANG *et al*, 2011).

AMADOR-HERNÁNDEZ *et al*, 2000 propuseram a determinação dos elementos Au e Ag em uma liga metálica do tipo Au–Ag–Cu, comumente utilizada na confecção de joias, empregando a LIBS em combinação com o PLS. A determinação de metais neste tipo de liga sofre uma severa interferência devido ao efeito de matriz.

A magnitude desse efeito depende das propriedades físico-químicas dos componentes que compõem essa matriz. Uma forma de contornar esse problema é o uso de uma padronização interna. Além da interferência devido ao efeito de matriz, esse tipo de determinação também sofre interferência devido a emissão de radiação no contínuo. Para contornar esse problema, inicialmente o espectro é analisado na região do ultravioleta, com objetivo de determinar o “time delay” (tempo de atraso), “time gate” (tempo de registro) e transições iônicas de interesse (AMADOR-HERNÁNDEZ *et al*, 2000).

A partir dessas informações utilizando o PLS, os autores propuseram modelos de calibração e previsão para obtenção dos parâmetros, “time integration” (tempo de integração) e “time-resolved spectra” (espectros resolvidos no tempo). Com esses parâmetros avaliados é possível corrigir a interferência da radiação no contínuo. Os autores avaliaram ainda o melhor tratamento (autoescalar ou centrar na média) dos dados utilizados na construção dos modelos. Os menores valores de SEP e SEV foram obtidos para os modelos que utilizaram os dados centrados na média (AMADOR-HERNÁNDEZ *et al*, 2000).

Os resultados de previsão para esses modelos revelaram ser uma estratégia viável o uso do PLS na previsão do time-integrated e do time-resolved, como etapa anterior a análise da liga metálica (AMADOR-HERNÁNDEZ *et al*, 2000).

DOUCET *et al.*, 2008 realizaram a primeira análise quantitativa de moléculas utilizando a LIBS combinada a ferramentas quimiométricas. Essa determinação tornou-se possível devido a obtenção de bandas de emissão moleculares. As amostras utilizadas foram formulações farmacêuticas.

Para que essas bandas de emissão possam ser percebidas é necessário que as formulações estudadas tenham quantidades sensíveis dos elementos Cl, F, Br, S e P. Essas espécies auxiliam na determinação dos compostos moleculares e para que possam atuar devem estar presentes em quantidade mínima a fim de interagirem com as moléculas de interesse (DOUCET *et al.*, 2008).

O conceito básico de uma análise molecular por LIBS está na emissão de radiação por pequenos fragmentos moleculares no plasma e que esses fragmentos tenham características fortes das moléculas que lhes deram origem por fenômenos de fragmentação. Dois dos fragmentos moleculares mais comuns no plasma são C_2 e CN. A calibração foi feita utilizando pastilhas confeccionadas com as formulações de interesse. Cada pastilha foi preparada com 320mg de formulação. As ferramentas quimiométricas utilizadas foram a Regressão por Componentes Principais (PCR) e o PLS (DOUCET *et al.*, 2008).

Foram analisadas quatro formulações farmacêuticas (Furosemida, Lactose, Avicel e Estearato de Mg). Os menores valores de RMSEC e RMSEP foram obtidos para a formulação MgSt, 0,50 e 0,53, respectivamente (DOUCET *et al.*, 2008).

PONTES *et al.*, 2009, empregando LIBS combinada com ferramentas quimiométricas realizaram uma classificação de solos brasileiros. Para a realização desta classificação é necessário uma etapa de seleção de variáveis. Neste trabalho os autores utilizaram três diferentes algoritmos. O Algoritmo de Projeções Sucessivas (SPA), o Algoritmo Passo à Passo (SW) e o Algoritmo Genético (GA).

Foram analisadas amostras de Argissolos, Latossolos e Nitossolos. De cada amostra foi obtido um total de 30 espectros. Após a aquisição dos espectros, estes passaram por um pré-tratamento, sendo então submetidos a uma PCA. O gráfico de scores de PC1 versus PC2 revela uma separação dos grupos, principalmente entre os Argissolos e Latossolos.

A classificação dos solos foi realizada utilizando Soft Independent Modelling by Class Analogy (SIMCA) e os modelos gerados foram comparados com aqueles obtidos por Linear Discriminant Analysis (LDA). O modelo que apresentou os melhores resultados foi o SPA-LDA.

AGUIRRE *et al.*, 2013 empregaram LIBS e análise multivariada na avaliação de amostras lixo eletrônico. Neste estudo os autores utilizaram as carcaças de sete aparelhos de telefonia móvel, de diferentes cores e fabricantes. O objetivo dos autores foi avaliar a presença de elementos químicos metálicos ou não, presentes na composição dos polímeros que compõem essas carcaças.

O sistema LIBS utilizado possuía laser de Nd:YAG em 1064 nm. Os espectros de emissão foram obtidos em diferentes regiões da superfície do material. Nestas diferentes regiões foram adquiridos espectros de emissão desde a superfície, até o interior do material (AGUIRRE *et al.*, 2013).

De posse dos espectros os autores aplicaram duas estratégias de pré-tratamento desses dados. Na primeira foi calculada a primeira derivada e em seguida foram centrados na média. Na segunda estratégia, foi aplicado o logaritmo de base dez e em seguida novamente os dados foram centrados na média. Após esses pré-processamentos os dados foram submetidos a uma PCA.

Analisando os scores de PC1 versus PC2 foi possível verificar a separação das amostras em grupos e que essa separação ocorreu em virtude da cor do material analisado. Avaliando os scores de PC1 versus PC2 versus PC3 observa-se novamente uma separação de grupos, entretanto, agora devido ao aparelho de telefonia móvel estudado (AGUIRRE *et al.*, 2013).

Os valores de loadings para as seis amostras que apresentam polímero na cor preta proporcionaram a formação de agrupamentos. Essa separação ocorre em valores de loadings correspondentes de emissão de espécies neutras e iônicas, tais como Na, Ca, C₂, N, O e K (AGUIRRE *et al.*, 2013).

AQUINO & PEREIRA-FILHO, 2015 empregaram LIBS combinada a ferramentas quimiométricas para geração de modelos de classificação de polímeros presentes nas carcaças de aparelhos de telefonia móvel. Neste trabalho os autores realizaram a análise direta do material sem a necessidade de pré-tratamento da amostra. Analisando a PCA realizada os autores verificaram uma separação de grupos em virtude da presença de revestimentos no polímero.

No gráfico de scores foi visível a formação de agrupamentos em função da cor do revestimento e da ausência do mesmo. No gráfico de loadings estão presentes linhas de emissão de elementos como Ag, Si, K, Ti e Fe. Valores de loadings muito negativos para Ag indicaram a presença de teores elevados deste elemento (AQUINO & PEREIRA-FILHO, 2015).

Na proposição dos modelos de classificação os autores dividiram os polímeros em brancos e pretos. Os algoritmos utilizados foram: Soft Independent Modelling of Class Analogy (SIMCA), K-nearest neighbor (KNN) e Partial Least Squares for Discriminant Analysis (PLS-DA). Os modelos propostos foram divididos ainda em: modelos para fabricante e modelos para país de origem. Comparando os algoritmos utilizados os que apresentaram melhores valores corretos de classificação, tanto para fabricante quanto para país de origem, foram o SIMCA e o KNN (valores próximos ou iguais a 100%) (AQUINO & PEREIRA-FILHO, 2015).

AQUINO *et al*, 2015 avaliaram os elementos Au e Ag em amostras de sucata de computadores e na blindagem eletromagnética de aparelhos de telefonia móvel empregando análise direta por LIBS. Em cada ponto de incidência do laser foi obtido um total de 30 espectros de emissão (um espectro por pulso) (AQUINO *et al*, 2015).

Depois de coletados os espectros de emissão os mesmos passaram por uma etapa de pré-tratamento para em seguida serem submetidos a uma PCA. Os espectros foram inicialmente normalizados e em seguida centrados na média. Os dados de scores para o elemento Ag proporcionam uma separação do primeiro pulso em relação aos demais. Comportamento semelhante é observado para os valores de scores do elemento Au (AQUINO *et al*, 2015).

Avaliando o gráfico com os valores de loadings verifica-se que os dois elementos (Ag e Au) apresentaram predominantemente valores negativos deste componente. No caso da Ag, entretanto, há valores de loadings positivos observados. Isso indica que o elemento Ag pode estar distribuído de maneira menos disforme no material analisado (AQUINO *et al*, 2015).

2.2- Objetivo

O segundo capítulo desta tese de doutorado tem por objetivo demonstrar que a LIBS pode ser empregada na análise dos elementos Ag, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb e Sn em amostras de PCI's. Obter as linhas de emissão com melhor razão sinal/ruído para cada um dos elementos. A análise realizada neste trabalho tem um perfil qualitativo, entretanto, a identificação de elementos como Cd, Cr e Pb (restringidos pela RoHS) por meio de uma técnica de resposta simples e rápida, como a LIBS contribui para um controle maior desse material.

2.3- Parte Experimental

2.3.1 Materiais e Equipamentos

No preparo das pastilhas foi utilizada uma Prensa Peronti. Para aquisição dos espectros de emissão foi empregado um LIBS Modelo J200 (Applied Spectra) com laser pulsado em um regime temporal de nanosegundos (ns), com fonte de Nd:YAG, onde a energia envolvida é de 100 mJ emitindo no comprimento de onda de 1064 nm e frequência de 10Hz.

2.3.2- Métodos

2.3.2.1- Preparo das Amostras

2.3.2.1.1 Amostras inteiras

Após serem catalogadas e desmontadas as amostras (PCI's) passaram por uma etapa de limpeza com ar comprimido para eliminar partículas de poeira presentes. Foram selecionadas para realização desta etapa um total de 18 amostras, dentre as já catalogadas para o estudo realizado no capítulo 1. A Tabela 10 apresenta as amostras utilizadas e seus respectivos códigos. Nesta etapa foram utilizadas as duas partes das PCI's não empregadas durante a determinação das concentrações dos elementos de interesse por ICP OES.

TABELA 2.10 - Descrição das 18 amostras inteiras utilizadas na análise com LIBS.

Código da amostra	Equipamento
3	Celular
11	Celular
13	Celular
15	Celular
16	Celular
17	Celular
19	Celular
21	Celular
24	Celular
29	Celular
30	Receptor de TV a cabo
32	Celular
35	Celular
41	Celular
42	Celular
43	Celular
45	Celular
56	Celular

2.3.2.1.2 Amostras partilhadas

Nesta etapa foram seleccionadas 10 amostras dentre às já catalogadas para avaliação por ICP OES no capítulo 1. A Tabela 11 mostra as amostras utilizadas e seus respectivos códigos. As duas porções não utilizadas no procedimento descrito no

capítulo 1 foram moídas e pastilhadas. O processo de moagem foi aplicado por 10 minutos, com intervalos de cinco minutos, sem resfriamento contínuo.

Após esse procedimento, as amostras foram peneiradas obtendo-se tamanho de partícula de 32 mesh ($\varnothing = 500 \mu\text{m}$). Para confecção das pastilhas foi empregada uma massa de 500mg de amostra. Cada pastilha produzida foi prensada submetida à seis toneladas de força, por período de 10 minutos.

TABELA 2.11 - Descrição das 10 amostras moídas utilizadas na análise com LIBS.

Código da amostra	Equipamento
8	Celular
11	Celular
19	Celular
21	Celular
30	Receptor de TV a cabo
36	Celular
40	Inversor de energia
46	Celular
56	Celular
75	Inversor de energia

2.3.2.2- Procedimento

2.3.2.2.1- Aquisição dos espectros de emissão nas amostras inteiras

Para realização desta etapa do trabalho, foram utilizadas as duas partes (quadrantes) das PCI's não empregadas na avaliação realizada por ICP OES e FAAS. Cada um dos dois quadrantes foi segmentado em 100 pontos distribuídos de maneira

uniforme pela superfície da PCI. Em cada um desses pontos foram incididos 10 pulsos do laser. Cada pulso do laser originou um espectro de emissão.

No final foram obtidos um total de 1000 espectros de emissão por quadrante e um total de 2000 espectros por amostra. A Tabela 12 apresenta os parâmetros utilizados no equipamento. Estes parâmetros foram otimizados previamente.

TABELA 2.12 - Parâmetros utilizados no equipamento LIBS para obtenção dos espectros.

Parâmetro	Condição utilizada
Potência do laser	75 mJ
Tempo de integração	1,05 ms
Tempo de atraso	1 μ s

2.3.1.2.2- Aquisição dos espectros de emissão nas amostras pastilhadas

As pastilhas utilizadas nesta etapa do trabalho foram preparadas a partir dos dois quadrantes de PCI empregados na aquisição de espectros em amostras inteiras. A moagem desses quadrantes foi realizada empregando um moinho de facas Analytica A11-IKA. No preparo das pastilhas foram utilizadas 500 mg de amostra, prensadas sob 6 toneladas (Prensa Peronti), por 10 minutos. Para cada amostra foi produzida uma pastilha. Cada uma das faces de cada pastilha foi segmentada em 100 pontos. Em cada ponto foram incididos 10 pulsos. Cada pulso origina um espectro de emissão. No total em cada face, de cada pastilha foram obtidos 1000 espectros. Dessa forma obteve-se 2000 espectros de emissão por amostra.

2.3.1.3- Tratamento aplicado aos espectros de emissão

2.3.1.3.1- Pré-tratamento dos dados para realização da PCA

Para visualizar a formação de possíveis agrupamentos de amostras foi realizada uma PCA com o conjunto de dados de espectros de emissão das 18 amostras inteiras e outra com o conjunto de espectros de emissão das 10 amostras pastilhadas. Os procedimentos de pré-tratamento dos dados aplicados aos dados de espectros de emissão obtidos nas amostras inteiras foram repetidos nos dados de espectros das amostras pastilhadas.

Para realização da PCA inicialmente foi feita uma média dos 2000 espectros obtidos para cada amostra analisada (inteira e pastilhada). Os espectros de emissão resultantes foram então convertidos em uma matriz de dados, com i linhas e j colunas. Essa matriz de dados foi então submetida a técnicas de pré-tratamento de dados. Esse pré-tratamento é dividido em dois tipos: A transformação, aplicada as amostras (linhas da matriz) e o pré-processamento, aplicado às variáveis (colunas da matriz).

A transformação aplicada as amostras do conjunto de dados foi a normalização pela norma. Na normalização, os valores obtidos para cada variável de uma determinada amostra são divididos pela norma. Esse fator de normalização pode ser, por exemplo, a norma dessa matriz. O pré-processamento aplicado foi a centragem dos dados na média (FERREIRA, 2015).

Para realizar esse procedimento é necessário inicialmente, calcular o valor médio de cada coluna da matriz de dados e posteriormente subtrair desse valor, os valores observados da respectiva coluna. Após a execução das etapas de pré-tratamento os dados foram submetidos a uma PCA (FERREIRA, 2015).

2.4- Resultados e Discussão

2.4.1- PCA das amostras inteiras

Depois de realizada a varredura da superfície da PCI com os pulsos do laser e adquirido os espectros de emissão, foi realizada uma pesagem dos quadrantes da PCI com objetivo de se avaliar se houve perda significativa de massa. Como esperado, observou-se que a perda de massa devido a incidência dos pulsos do laser não foi significativa. Uma inspeção inicial dos espectros médios obtidos das 18 amostras selecionadas revelou a existência de linhas de emissão iônicas de Fe I (327,259; 412,946; 455,254; 521,738 e 649,646 nm), Fe II (233,472; 247,857 e 553,489 nm), Ba I (705,994 nm), Ba II (493,407; 585,367 e 614,171 nm) e Al II (760,904 nm). A Figura 21 apresenta o espectro de emissão da amostra 19.

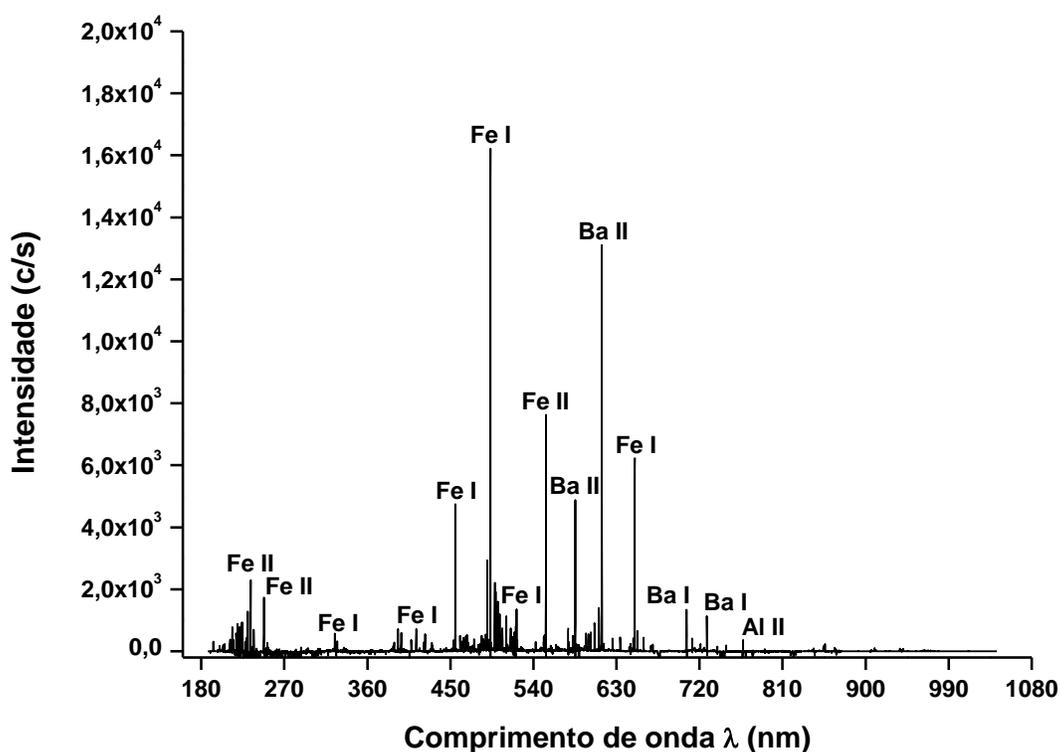


FIGURA 2.21 - Espectro de emissão médio (média de 2000 espectros) da amostra 19 (para os quadrantes inteiros).

Para realização de uma PCA, os 18 espectros médios correspondentes as 18 amostras foram organizados em uma matriz de dados. Essa matriz é composta por 18 colunas e 12287 linhas. Aplicando uma PCA é possível, por meio de funções matemáticas vinculadas às variáveis originais, obter o máximo possível da variância presente nos dados, permitindo descrever e reduzir essas variáveis (espectros).

A PCA realizada mostrou que 78,9% das informações dos espectros médios avaliados são explicados pela PC1. As demais PC's explicam somente 21,1% das informações. A Figura 22 apresenta os valores de variância explicada para cada uma das PC's.

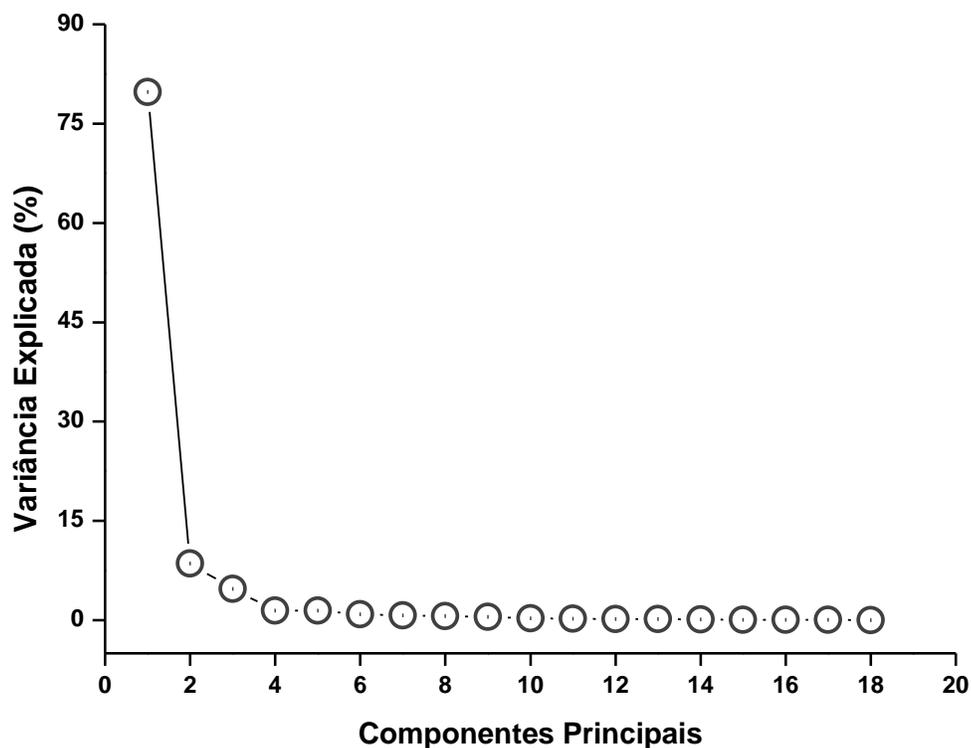


FIGURA 2.22 - Variância explicada versus componentes principais da PCA realizada com dados das médias das 18 amostras analisadas inteiras.

Com a realização da PCA ocorreu uma redução das variáveis no conjunto de dados. Para visualizar o novo espaço das amostras (espaço das PC's) foram utilizadas as duas primeiras componentes principais (PC1 e PC2) inicialmente. Posteriormente, utilizou-se também PC3, uma vez que essa PC, explica uma

quantidade de informação semelhante a PC2. A análise desse novo conjunto de dados é realizada em função dos valores de scores dessas componentes.

Os scores podem ser interpretados como sendo a nova localização de cada uma das amostras, no novo espaço de dados, sendo denominado de “espaço das PC’s”. A visualização desses scores é realizada em gráficos bi ou tri dimensionais. Essa nova distribuição das variáveis do conjunto de dados será realizada em função dos valores dos scores. Nesse espaço das PC’s, amostras que apresentarem variáveis químicas semelhantes (concentrações dos elementos químicos determinados), apresentaram valores de escores também semelhantes.

Essa correlação, entre os valores de scores leva a formação de agrupamentos entre PC’s de amostras quimicamente semelhantes. Na Figura 23 está representado o novo espaço das PC’s gerado entre as PC1 e PC2, para os valores de scores.

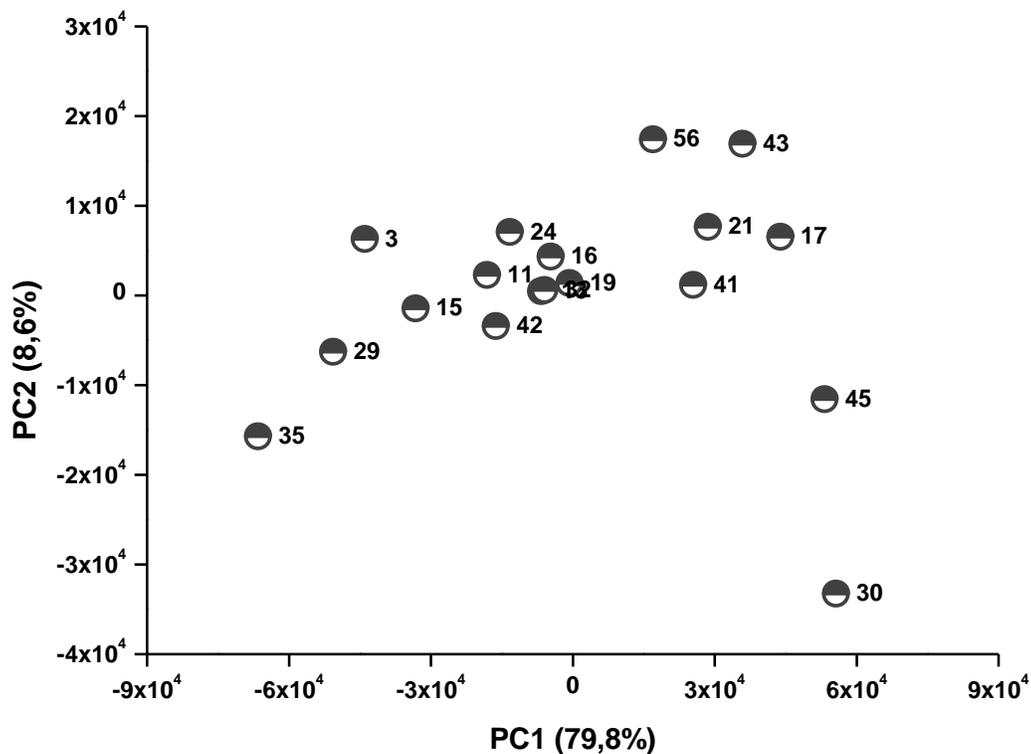


FIGURA 2.23 - Valores de scores de PC1 versus PC2 da PCA para 18 amostras de PCI inteiras.

Avaliando o gráfico de scores de PC1 versus PC2 é possível verificar que as amostras 30 e 45 apresentam valores positivos e elevados para scores em PC1. Na avaliação realizada por ICP OES e FAAS foi verificado que para essas duas amostras as concentrações de Ag e Cd são semelhantes, fato que não ocorre entre as demais amostras. Ainda com relação a amostra 30 observa-se que seus valores de scores em PC2 possuem valores mais significativos que a amostra 45. Observando novamente os dados das concentrações obtidas por ICP OES, torna-se possível associar tal comportamento ao fato desta amostra ser a única amostra, onde a concentração para o Ni apresentou-se abaixo do limite de quantificação atingido pelo método utilizado. Outra característica que colabora com essa separação da amostra 30 em relação as demais é o fato desta, apresentar a menor concentração do Sn dentre todo o conjunto de amostras.

Observando a distribuição dos demais valores de scores no espaço das PC's é possível observar um agrupamento de algumas amostras (11, 15, 16, 19, 22, 24 e 42). Esse comportamento aponta para uma distribuição uniforme dos elementos determinados entre as amostras que apresentam os referidos valores de scores. A projeção dos valores de scores de PC1 versus PC3 reafirma algumas interpretações mencionadas anteriormente para a projeção de PC1 versus PC2, mesmo apresentando uma menor porcentagem da variância (84,50%). Entretanto, como as informações contidas em PC3, não se repetem em PC1 ou PC2, há informações relevantes em PC3 também.

Observando os valores de scores para amostra 35, verifica-se que assim como a amostra 30, ela também se distancia das demais amostras no espaço das PC's. Essa amostra apresenta em uma das suas réplicas, uma concentração de Ag abaixo do limite de quantificação do método (ICP OES) ($4,7 \times 10^{-2}$ mg/kg). A referida amostra é oriunda de um aparelho de telefonia móvel, fabricado no Brasil. A Figura 24 apresenta o gráfico de scores de PC1 versus PC3.

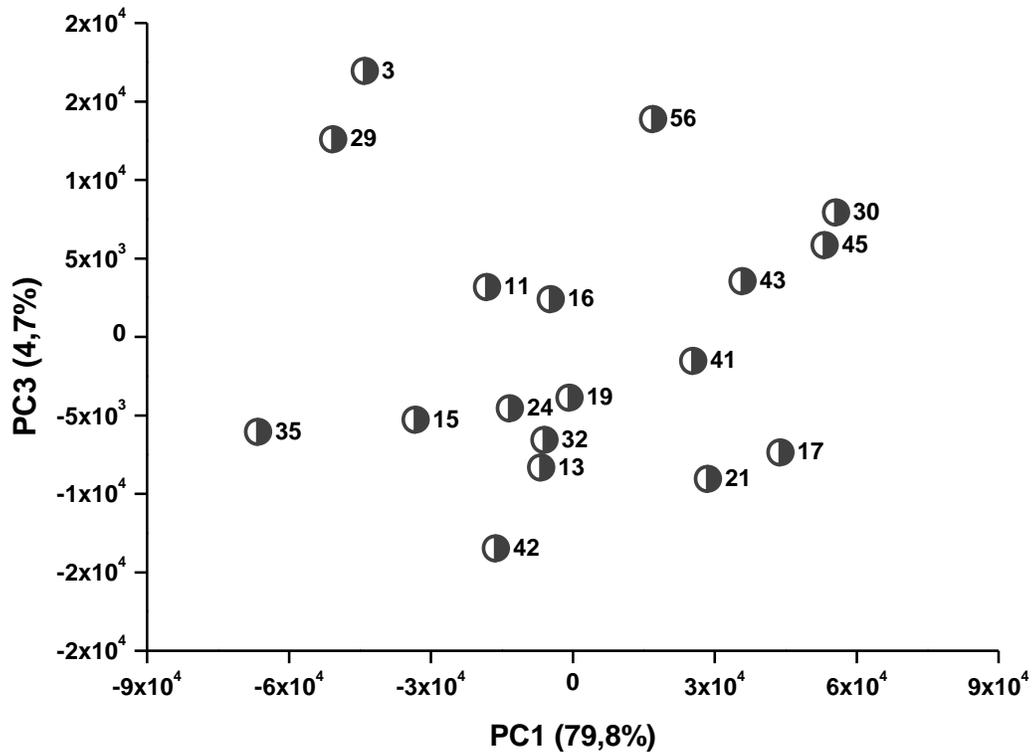


FIGURA 2.24 - Valores de scores de PC1 versus PC3 da PCA para 18 amostras de PCI inteiras.

A variância explicada por PC2 e PC3 é de apenas 13,3%. Entretanto, avaliando a projeção dos valores de scores destas PC's observa-se que as informações mais relevantes, levantadas em PC1, também são verificadas. Caso do distanciamento das amostras 30 e 35 dentro do espaço das PC's, entre si e entre as demais. A Figura 25 retrata a projeção destes valores de scores.

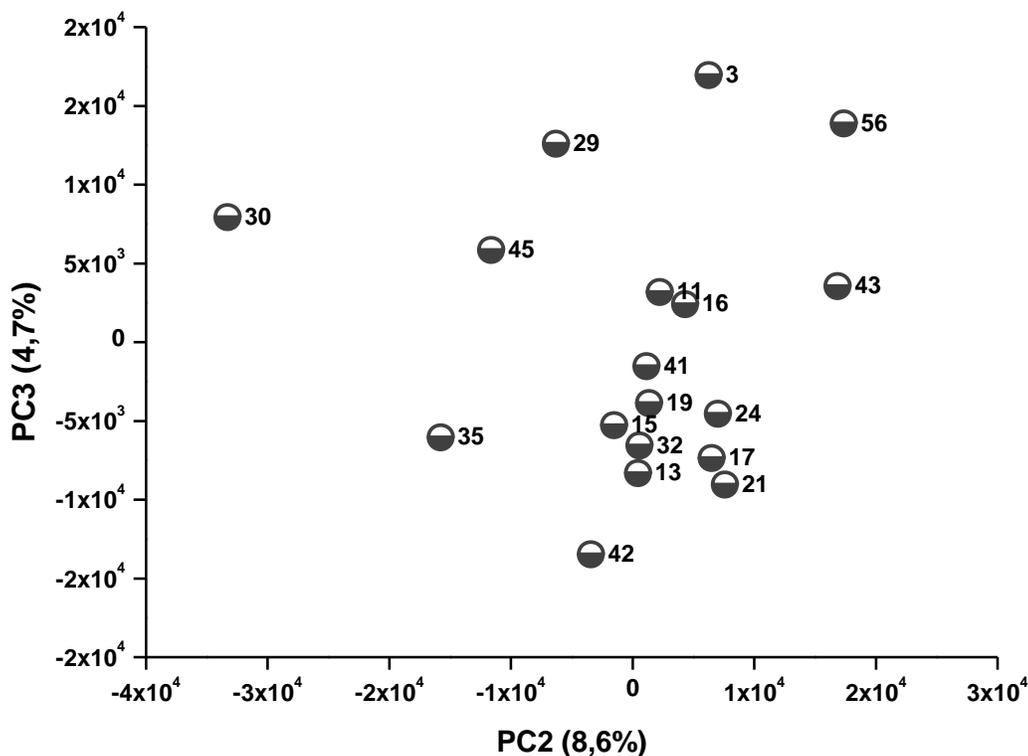


FIGURA 2.25 - Valores de scores de PC2 versus PC3 da PCA para 18 amostras de PCI inteiras.

Com os valores de scores tornou-se possível obter informações sobre as amostras. Tais informações estão relacionadas a composição química (concentrações dos elementos determinados) das PCI's. Para avaliar como esses elementos determinados (variáveis) se correlacionam é preciso verificar os valores dos loadings. Esses valores nos informam quais as variáveis estão correlacionadas. Essas correlações são importantes pois são decisivas na formação dos agrupamentos observados nos gráficos de scores.

Utilizando os softwares LIBS++ (livre), Aurora (Applied Spectra) e dados da base do NIST (Instituto Nacional de Padrões e Medidas – EUA) foi possível verificar a presença de linhas de emissão (atômica I e iônica II) dos elementos Ba, Fe, Pb e Ti em PC1. A Figura 26 apresenta a projeção dos loadings para PC1 versus comprimentos de onda.

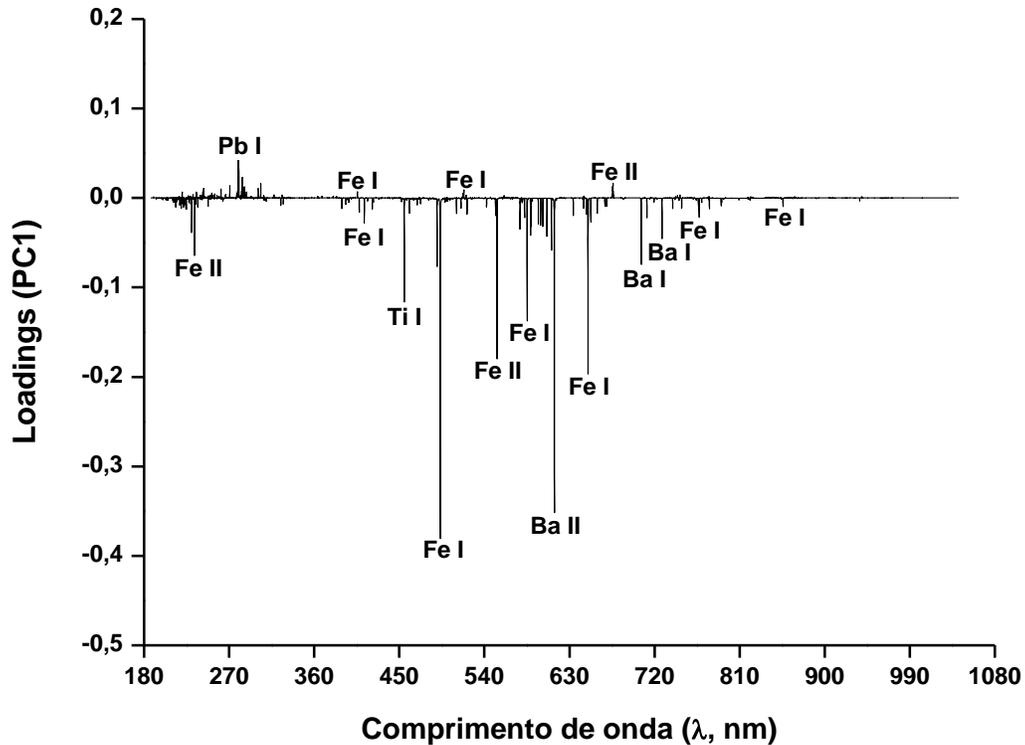


FIGURA 2.26 - Principais linhas de emissão observadas em função dos valores de loadings de PC1 versus comprimento de onda. PCA realizada com os dados dos espectros das 18 amostras de PCI inteiras (Fonte: NIST).

Na projeção dos loadings em PC1 da Figura 26 verifica-se que os valores mais significativos (valores negativos) são atribuídos as linhas de emissão características de Fe I em 493,319 nm e Ba II em 614,171 nm. São ainda observados valores de loadings relacionados as linhas de emissão para Fe I em 410,073; 412,946; 523,538; 585,221; 649,646; 774, 659 e 848,061 nm. Para o Fe II são identificados três valores de loadings relacionados as linhas de emissão em 233,370; 553,489 e 675,716 nm. Para o Ba I são ainda encontrados valores de loadings relacionados a duas linhas de emissão em 705,994 e 728,029 nm. São ainda observados valores de loadings relacionados a linha de emissão de Pb I em 280,199 nm. Esse elemento é importante devido a sua regulamentação pela RoHS. A outra linha de emissão é devida ao Ti I, esse elemento tem sua importância devido ao seu alto valor agregado em ações de reciclagem e recuperação.

Essa grande quantidade e alta intensidade (valores de loadings significativos) dos elementos Fe e Ba, seja Fe I, Fe II, Ba I ou Ba II, revela que essas espécies têm importante papel na separação das amostras observada nos gráficos de scores.

Na Figura 27 são apresentadas as projeções dos valores de loadings relacionados as linhas de emissão das espécies Ag II em 224,641 nm; Fe I em 324,648; 493,387; 521,739 e 613,986 nm; Fe II 231,651 e 251,573 nm; Pb I em 283,305 e 405,780 nm; Ba I em 553,548; 705,994 e 728,029 nm; Ba II em 614,171; Ti I em 588,857 nm; Ti II em 493,267 nm; Cr em 455,395; 458,408 e 675,649 nm; C I em 553,425 nm; Mg I em 706,041 nm e Ca II em 777,714 nm observados em PC2.

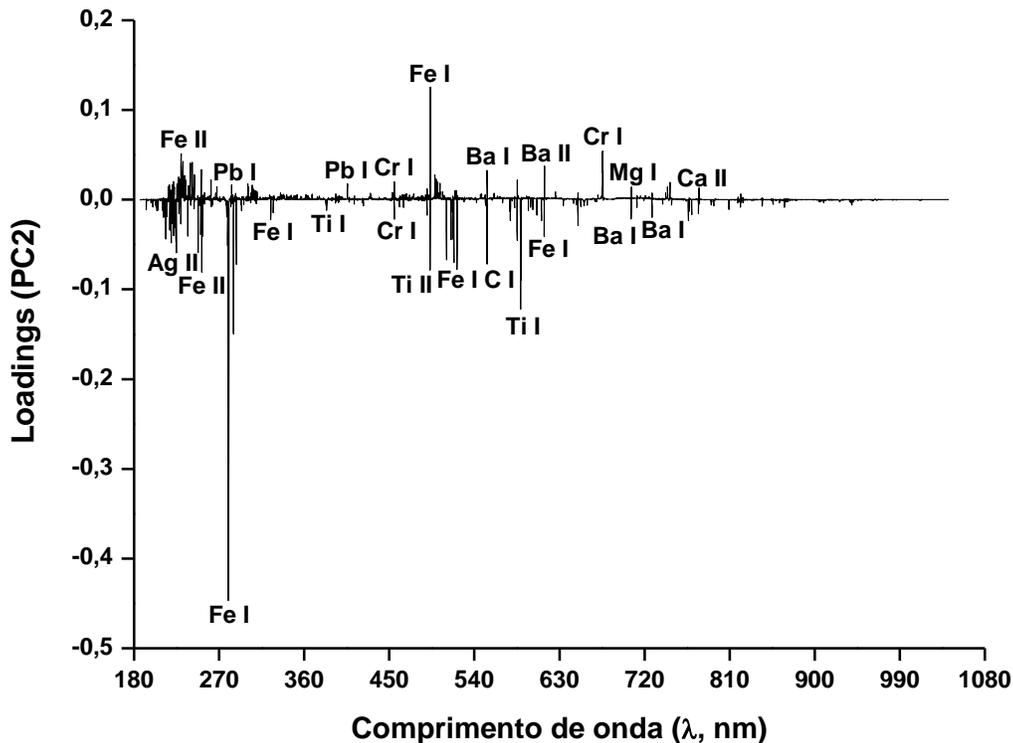


FIGURA 2.27 - Principais linhas de emissão observadas em função dos valores de loadings de PC2 versus comprimento de onda. PCA realizada com os dados dos espectros das 18 amostras de PCI inteiras (Fonte: NIST).

Essa PC explica somente 8,6% das informações, entretanto, avaliando a projeção dos seus loadings é possível reafirmar algumas observações realizadas em

PC1 e fazer novas correlações entre os valores de loadings e as linhas de emissão correspondentes a espécies como C I, Mg I, Ca II, Ag II e Cr I.

A PC3 explica apenas 4,7% da variância dos dados. Entretanto, essa porcentagem é importante devido a observação de valores de loadings correlacionados as linhas de emissão das espécies Co II em 279,561 e 930,000 nm; e Mn II em 844,845 nm. Espécies que ainda não haviam sido identificadas em PC1 e PC2.

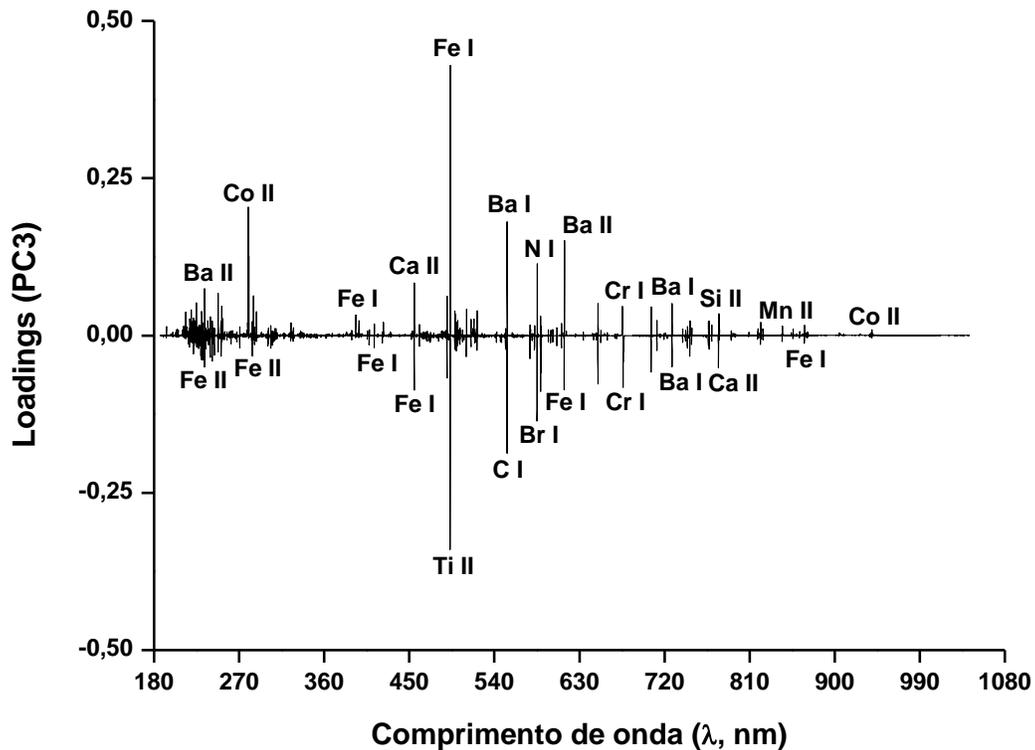


FIGURA 2.28 - Principais linhas de emissão observadas em função dos valores de loadings de PC3 versus comprimento de onda. PCA realizada com os dados dos espectros das 18 amostras de PCI inteiras (Fonte: NIST).

Outras espécies como Fe I em 396,796; 412,946; 455,165; 493,387; 613,986 e 867,963 nm; Fe II em 233,432 e 283,951 nm; Ca II em 455,329 e 777,714 nm; Ti II em 493,267 nm; C I em 553,425 nm; Ba I em 553,548 e 728,029 nm; Ba II em 233,526 e 614,171 nm; Br I 585,208 nm; e Cr I em 675,649 e 676,214 nm identificadas também em PC1 e PC2.

2.4.2- PCA das amostras pastilhadas

Durante a aquisição dos espectros de emissão foi observado que a integridade das pastilhas analisadas foi preservada, havendo uma perda de massa não significativa. A quantidade ablada mostrou-se visualmente semelhante a quantidade ablada nas amostras analisadas inteiras. A Figura 29 apresenta um espectro médio da amostra 8 analisada na forma de pastilha.

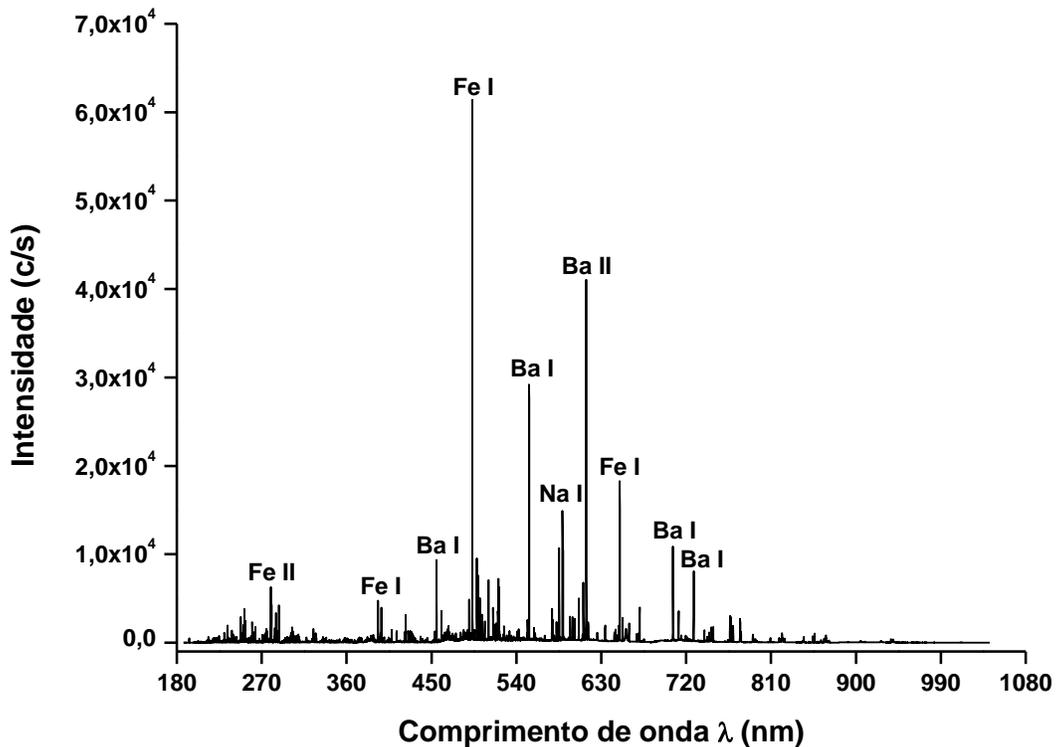


FIGURA 2.29 - Espectro de emissão médio da amostra 8 obtido a partir da amostra pastilhada após etapa de moagem.

O espectro de emissão LIBS da Figura 29 apresenta linhas de emissão na região de 180 a 1000 nm. A intensidade máxima observada é da ordem de $6,0 \times 10^4$ contagens/segundo (c/s). Depois de normalizados os dados foram submetidos a uma PCA. Realizada a PCA verificou-se que as três primeiras PC's explicam 85,5% da variância dos dados. A Figura 30 apresenta o gráfico de variância explicada versus componente principal.

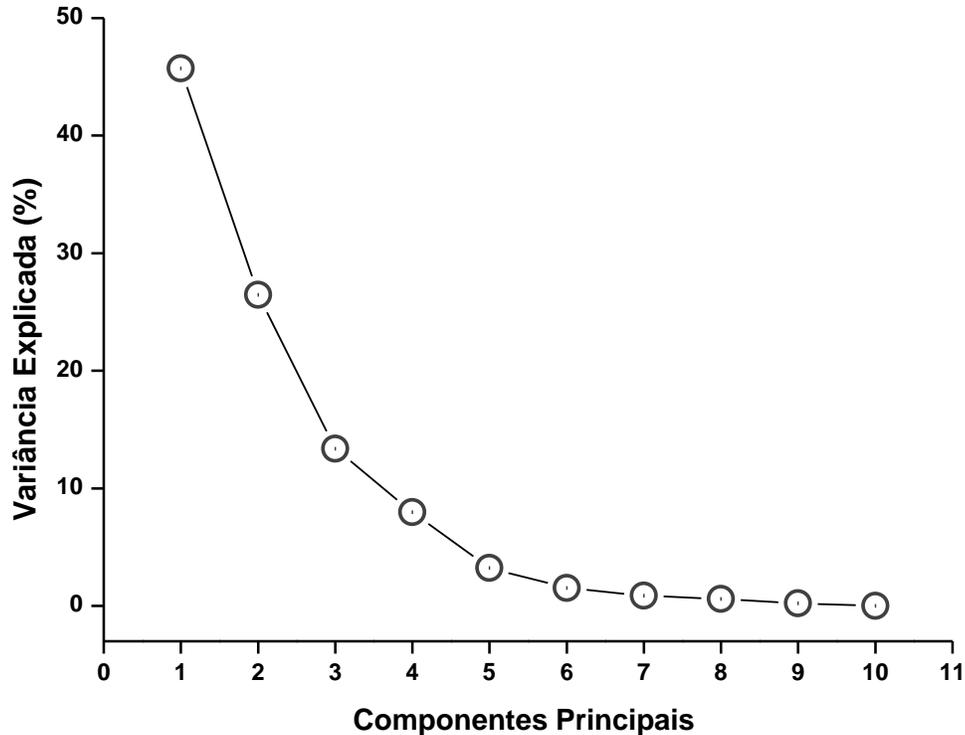


FIGURA 2.30 - Variância explicada versus componente principal da PCA realizada com dados das amostras pastilhadas.

Observa-se que diferentemente do que ocorreu para a PCA dos espectros de emissão obtidos em amostras inteiras, onde PC1 explica 79,8% variância explicada, na PCA dos espectros obtidos em amostras moídas e pastilhadas, a variância explicada em PC1 foi de apenas 45,7%. Isso indica uma distribuição mais uniforme das informações entre as amostras moídas e pastilhadas. Isso é decorrente de uma maior homogeneização dos analitos nas amostras analisadas.

A Figura 31 apresenta o gráfico de scores para PC1 versus PC2. Avaliando o gráfico de scores de PC1 versus PC2 observa-se que, assim como ocorreu na PCA com os dados de espectros obtidos a partir de amostras inteiras, nesta PCA a amostra 30 apresentou valores de scores (associados as suas características químicas) acentuadamente diferentes dos observados para as demais amostras, apresentando valores positivos elevados em PC1. Em virtude disso essa amostra novamente apresentou-se isolada em relação as demais no novo espaço das PC's.

Esse isolamento da amostra 30 no espaço das PC's se mostrou mais acentuado comparado ao apresentado por essa mesma amostra na PCA realizada com os dados de espectros obtidos com as amostras inteiras. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato da concentração de Ni presente nesta amostra está abaixo do limite de quantificação método utilizado (ICP OES) para determinação deste elemento neste trabalho. Os dados das concentrações obtidas por ICP OES indicam que a amostra 8 apresenta uma alta concentração de Ag, superior a 350 mg/kg de amostra, superior a maioria das demais amostras, contribuindo para sua localização no espaço das PC's.

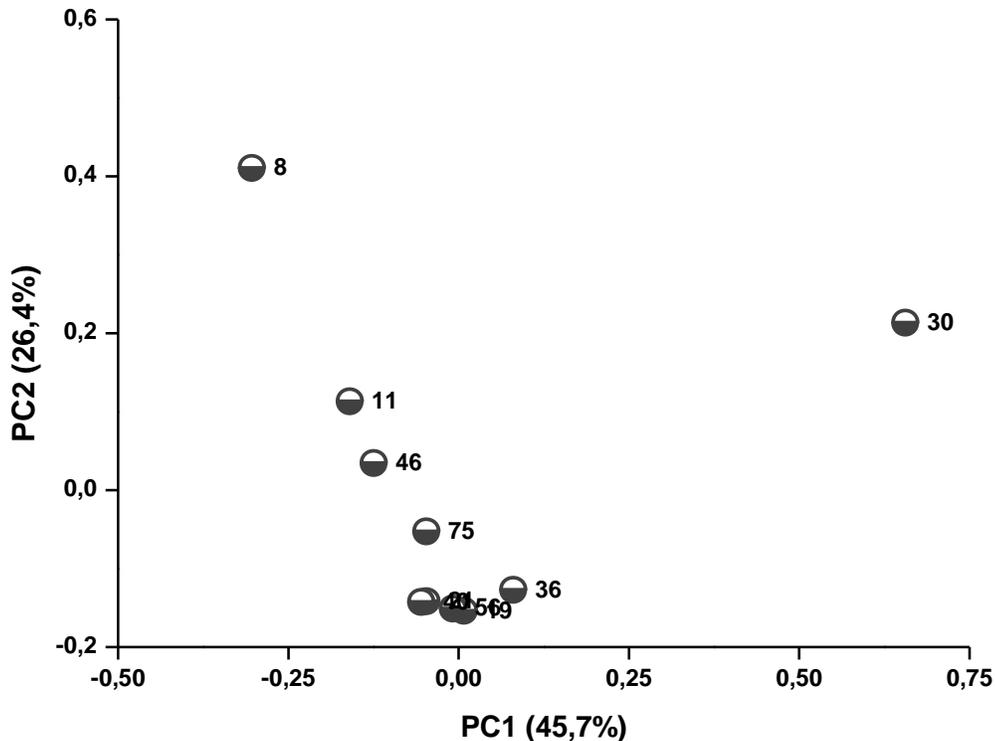


FIGURA 2.31 - Valores de scores de PC1 versus PC2 da PCA para 10 amostras de PCI pastilhadas.

Outra particularidade da amostra 30 é que com exceção da Ag, todos os outros elementos avaliados apresentam concentrações em valores menores que as demais amostras analisadas. As demais amostras possuem valores de scores semelhantes e agrupam-se em torno do valor zero em PC1.

Analisando a projeção dos valores de scores em PC1 versus PC3, que perfazem 59,10% da variância explicada, verifica-se que novamente as amostras 8 e 30 se apresentam isoladas das demais amostras no espaço das PC's. Entretanto, nesta situação ocorre um distanciamento acentuado também da amostra 21. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato da amostra em questão ser a única do conjunto a não ter sua concentração de Ag determinada, pois a mesma está abaixo do limite de quantificação do método empregado ($4,7 \times 10^{-2}$ mg/kg). A Figura 32 apresenta a projeção dos valores de scores para PC1 versus PC3.

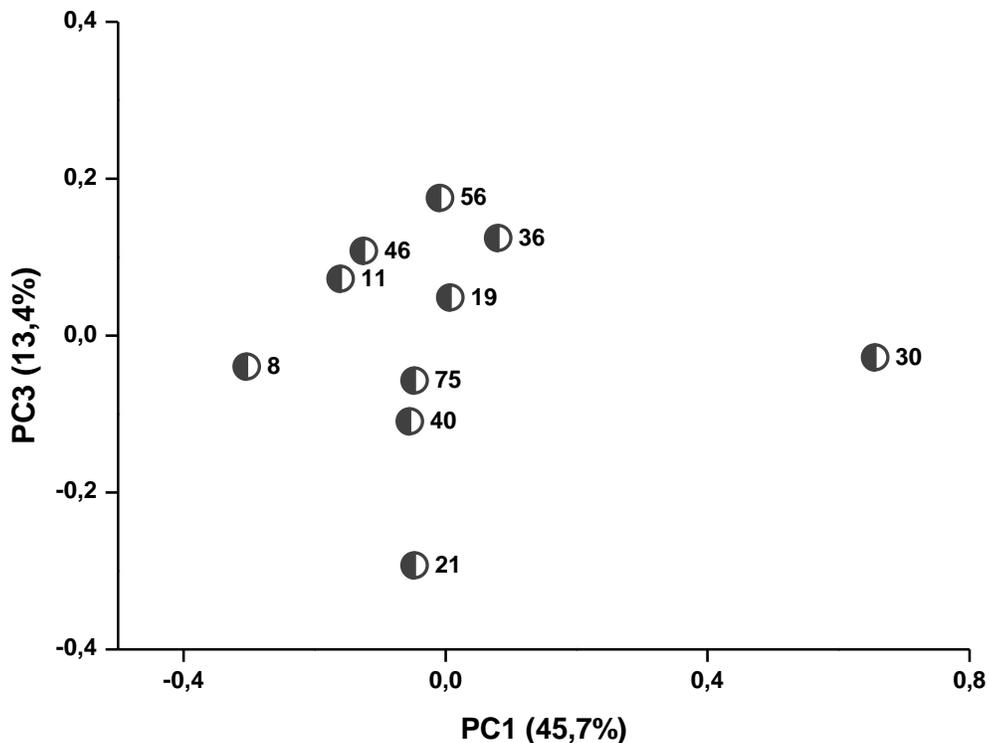


FIGURA 2.32 - Valores de scores de PC1 versus PC3 da PCA para 10 amostras de PCI pastilhadas.

A variância explicada atribuída a PC2 e PC3 é de 39,8%, um valor significativo, tendo em vista que PC1 explica menos de 50% das informações contidas nos dados. Plotando-se os valores de scores para PC2 versus PC3 verifica-se que há uma reprodução das distribuições desses scores no espaço das PC's das situações já mencionadas, com as amostras 8, 21 e 30 distanciando-se das demais e entre si,

apresentando valores negativos de scores em PC3. A Figura 33 apresenta o gráfico de scores para PC2 versus PC3.

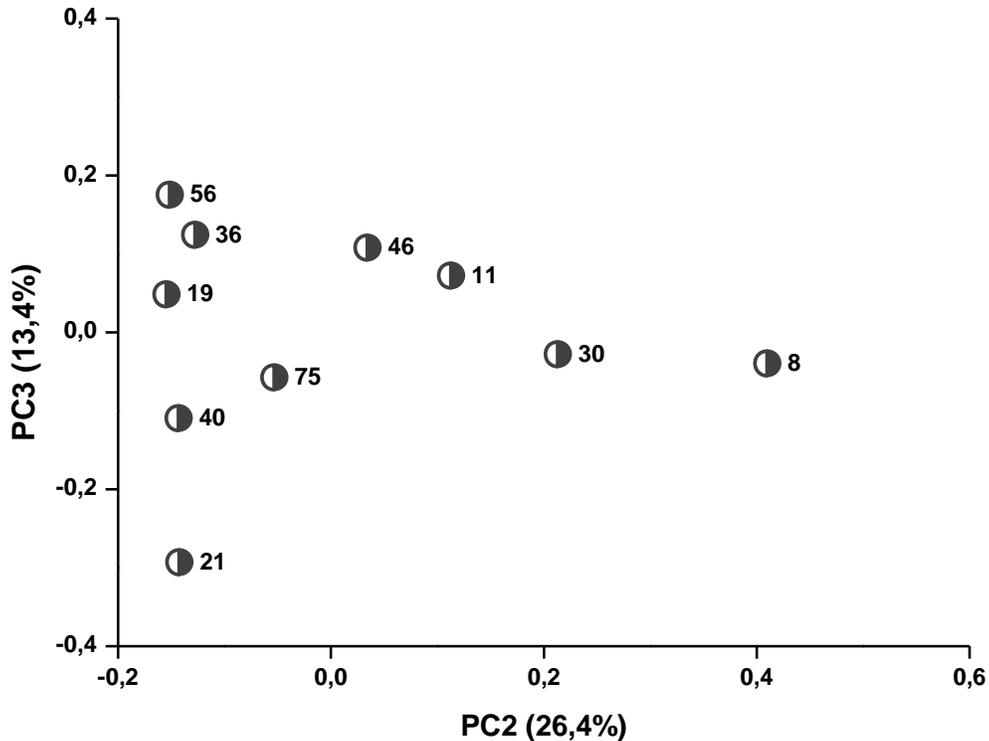


FIGURA 2.33 - Valores de scores de PC2 versus PC3 da PCA para 10 amostras de PCI pastilhadas.

Analisando os valores de loadings é possível indicar quais as variáveis que contribuem de maneira mais significativa para separação observada nos grupos e a sua importância para o conjunto de dados em estudo. A Figura 34 apresenta o gráfico de loadings da PC1 em função dos comprimentos de onda de emissão de espectros de emissão LIBS.

São identificados valores de loadings relacionados a linhas de emissão atômica e iônica de várias espécies químicas. São observados valores de loadings relacionados a Sn I em 195,212 nm; Co II em 247,829 nm; Fe I em 279,500; 498,053; 520,859; 585,314; 649,646 e 774,659 nm; Ag II em 368,334 nm; Cr I em 396,974 nm; Cu I em 405,638 nm; Ca II em 455,329 nm; Ba II em 493,407 e 614,171 nm; Fe II em

518,348; 553,489; 656,111 e 867,856 nm; Ti II em 588,889 nm; Mg I em 706,040 nm; Ba I em 728,029 nm; N I em 746,831; 821,634 e 939,279 nm; e O I em 777,417 nm.

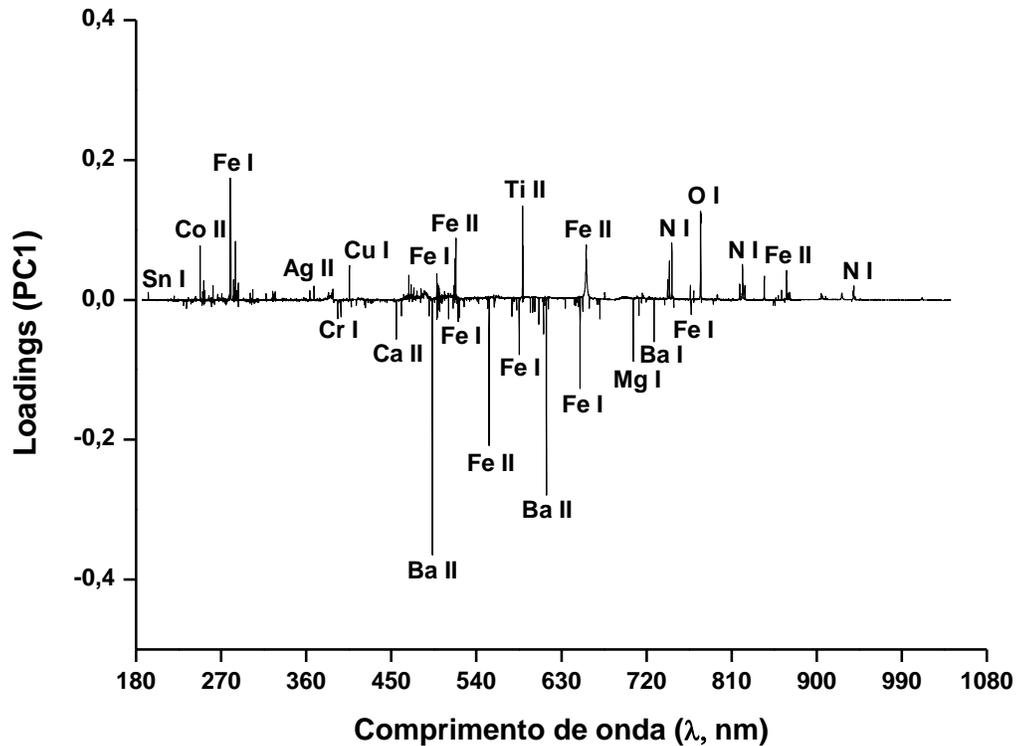


FIGURA 2.34 - Valores de loadings de PC1 versus comprimento de onda da PCA para 10 amostras de PCI pastilhadas.

Na Figura 35 estão plotados os valores de loadings para PC2. Essa PC explica 26,4% da variância explicada dos dados. Analisando e relacionando os valores de scores com o espectro de emissão LIBS foi possível observar que parte das linhas atômica e iônica presentes em PC1 reapareceram em PC2. Entretanto, como as informações em explicadas por PC1, PC2 e PC3 são independentes, obteve-se linhas de emissão importantes relacionadas também a valores de loadings em PC2 e PC3.

As linhas de emissão de espécies químicas relacionadas aos valores de loadings em PC2 são: O Fe I em 252,429; 396,606; 520,793; dois valores de loadings significativos em 649,646 e 774,659 nm; Co II em 279,651 nm; Ca II em 396,847 nm; Fe II em 458,126 e dois valores de loadings significativos em 553,489 nm; N I em

460,716 e 824,239 nm; dois valores de loadings para Ba II em 493,407 e mais dois valores de Ba II em 614,171 nm; Cu I em 510,554 nm; Ti II em 588,889 nm; Ti I em 589,929 nm; dois valores de loadings relacionados a linhas de emissão do Mg I em 706,040 nm e O I em 777,417 nm.

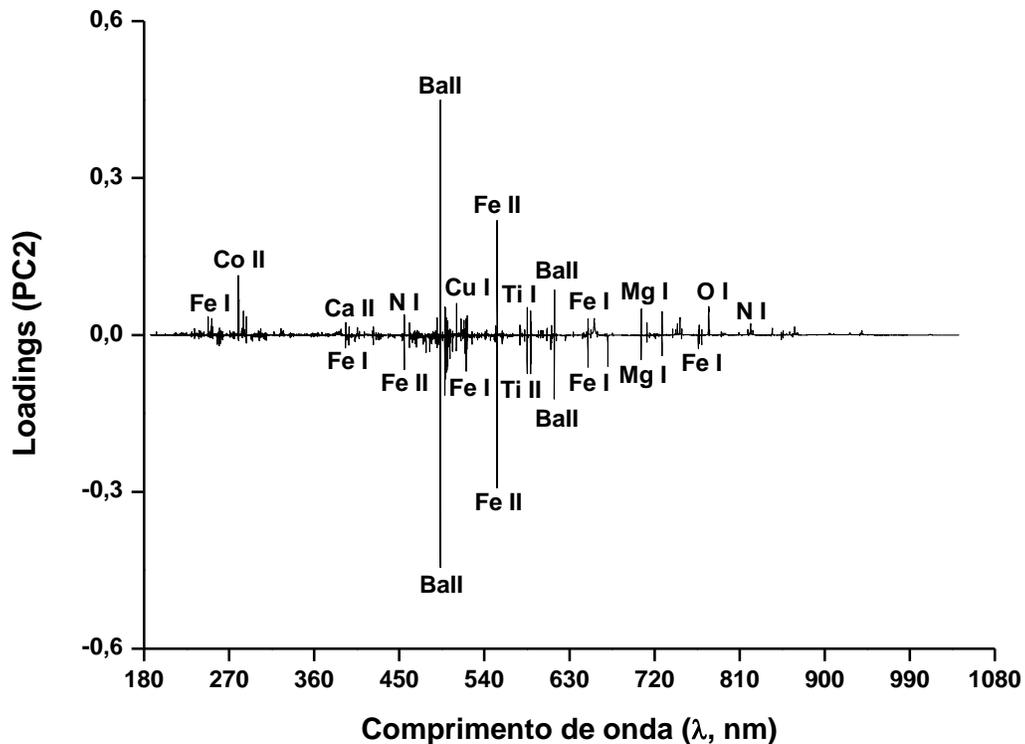


FIGURA 2.35 - Valores de loadings de PC2 versus comprimento de onda da PCA para 10 amostras de PCI pastilhadas.

Analisando os valores de loadings associados a linhas de emissão para espécies químicas presentes nas PCI's em PC3 (Figura 36), observa-se que a variedade de linhas de emissão se mantém, entretanto, sua quantidade apresenta uma redução, comparada as linhas observadas em PC1 e PC2. São encontrados valores de loadings relacionados a linhas de emissão das espécies: Fe II em 251,575 nm; Si I em 288,157 nm; Co II em 279,561 nm; Fe I em 396,742; 429,923; dois valores de loadings relacionados a linha de emissão em 520,793 e 670,743 nm; Ba II em 493,407 nm; Ni I em 498,016 nm; Ti I em 589,929 nm; dois valores de loadings relacionados a linha de emissão em 610,256 nm e Cu II em 777,873 nm.

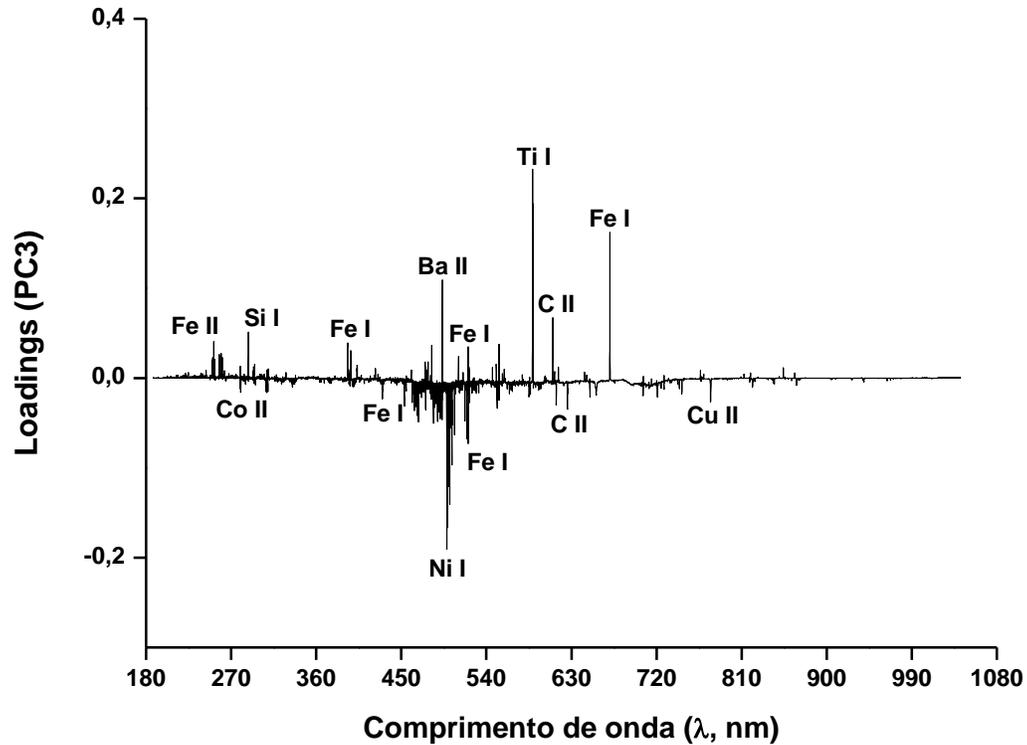


FIGURA 2.36 - Valores de loadings de PC3 versus comprimento de onda da PCA para 10 amostras de PCI pastilhadas.

Comparando a diversidade e quantidade de linhas de emissão de espécies químicas observadas em função dos valores de loadings em PC1, PC2 e PC3, verifica-se que há uma redução gradual da diversidade e quantidade de linhas de emissão de PC1 para PC2 e para PC3. Esse comportamento já era esperado, uma vez que cada uma dessas componentes principais explica uma quantidade diferente de informações dos dados.

2.5- Conclusões Parciais

A utilização da LIBS na análise qualitativa dos elementos Ag, Cd, Cr, Cu, Ba, Fe, Ni, Pb, Sb e Sn, listados nos objetivos, inicialmente reportados nesta parte do trabalho, apresentou desempenho satisfatório. Elementos como Ca, Mg, Ti e Co que não estavam presentes nos objetivos iniciais, também puderam ser analisados qualitativamente. Os espectros de emissão obtidos pela LIBS forneceram linhas de emissão atômicas (I) e iônicas (II) das seguintes espécies químicas: Ag I, Cd I, Cr I, Cu I, Cu II, Ba I, Ba II, Fe I, Fe II, Ni I, Pb I, Sb I, Sn II, Ca I, Ca II, Mg I, Ti I, Ti II, Co I e Co II. Dos elementos de interesse inicialmente listados, apenas o As não pôde ser analisado. As espécies Fe I, Fe II, Ba I e Ba II foram as que apresentaram linhas de emissão mais intensas nos espectros. O Ba não está presente na RoHS, entretanto, por ser um elemento tóxico, a grande quantidade de linhas de emissão de espécies químicas desse elemento observadas nas amostras inteiras e pastilhadas, evidenciam um risco rela ao meio ambiente e a saúde de populações. O Cu apresentou poucas linhas de emissão. Por estar presente nas em grande quantidade nas PCI's (devido a lâmina deste metal presente sob a resina) esperava-se uma maior quantidade de linhas de emissão e maiores intensidades das mesmas. As duas metodologias (analisar as PCI's utilizando as partes de inteiras ou pastilhas produzidas a partir das amostras) aplicadas na aquisição dos espectros de emissão LIBS mostraram-se satisfatórias. A PCA realizada com os dados de espectros de emissão obtidos a partir de amostras inteiras apresentou valores de scores em PC1 (79,8% da variância explicada) e PC2 (8,6% da variância explicada) que demonstraram a formação de um agrupamento entre as amostras 3, 11, 13, 15, 16, 17, 19, 21, 24, 29, 32, 41, 42, 43 e 56. As amostras 30, 35 e 45 se apresentaram isoladas do agrupamento formado e entre si. Os valores de scores para PC1, PC2 e PC3 da PCA realizada com os dados de espectros obtidos a partir de pastilhas revelaram a formação de um agrupamento entre as amostras 19, 21, 36, 40, 56 e 75. As amostras 8 e 30 se mostraram isoladas em relação às demais e entre si. As espécies Fe I, Fe II, Ba I e Ba II foram as que apresentaram valores de loadings mais significativos em PC1, PC2 e PC3 relacionados as suas respectivas linhas de emissão. Essa observação indica que essas espécies são importantes para a separação das amostras observadas nas projeções dos valores de scores.

3- CAPÍTULO 3

Proposta de modelos de calibração multivariada na previsão de concentrações dos elementos Ag, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb e Sn empregando dados de ICP OES e LIBS.

3.1- Introdução

Atualmente na literatura são listados diferentes métodos para determinação de vários elementos químicos em amostras de lixo eletrônico. Dentre esses métodos podem ser citados a FAAS, GFAAS, ICP OES e ICP-MS. Contudo, tais métodos carecem de etapas de elevada importância e potenciais fontes de erro na medida. Entre essas etapas duas se destacam, o preparo da amostra e a calibração do método. Na primeira a amostra necessita de um pré-tratamento (digestão). Em geral, esse procedimento envolve a digestão da amostra por meio de ácidos, misturas de ácidos ou ainda bases fortes. Na segunda é necessária a existência de uma correlação, entre as medidas instrumentais e os valores para uma determinada propriedade de interesse ou concentração de um analito (WIENOLD, J *et al*, 2011).

Para minimizar ou evitar uma etapa de pré-tratamento da amostra, surgem os métodos de análise direta. A LIBS é método de análise direta que tem obtido resultados significativos na quantificação de algumas espécies químicas. Entretanto, o uso da LIBS em uma análise quantitativa ainda sofre algumas limitações, principalmente em virtude da escassez de oferta de padrões para calibração (Materiais de Referência Certificados – CRM) para uma gama de materiais (PASQUINI, C *et al*, 2007).

Essa limitação é evidenciada no caso de amostras de PCI. A obtenção de padrões de calibração em LIBS para amostras de PCI's é hoje considerada inviável. Isso se deve ao fato da complexa matriz apresentada. Diante desta dificuldade surge a possibilidade de empregar dados de outra técnica como, por exemplo, a ICP OES, como valores de referência para a construção de modelos de calibração multivariada.

Um modelo de calibração constitui-se de uma função matemática que busca relacionar dois grupos de variáveis. Um grupo de variáveis é dito dependente (Y) e o outro independente (X). Essa relação entre variáveis dependentes e independentes em um modelo de calibração multivariado é expressa segundo a equação 1 (FERREIRA, 2015).

$$Y = f(x) = Xb \quad \text{Equação 1}$$

Onde b representa os coeficientes de regressão do modelo. Na realização de uma calibração multivariada estão envolvidas três etapas. Na primeira, denominada de calibração (modelagem), o modelo é obtido a partir da relação entre a matriz de dados das variáveis medidas, a matriz X , com os dados das propriedades de interesse da matriz (Y). A etapa seguinte é a validação. Nesta etapa utiliza-se um segundo conjunto de amostras, chamado conjunto de validação. Deste conjunto são obtidas novas variáveis independentes que serão relacionadas com os coeficientes de regressão do modelo, no cálculo dos valores previstos para a variável dependente. Os valores da variável dependente do conjunto de calibração são conhecidos e a partir desses valores e daqueles previstos pelo modelo é realizada uma avaliação da eficiência do modelo proposto (FERREIRA, 2015).

A terceira e última etapa é a previsão. Nesta etapa o modelo é aplicado a amostras que apresentam variável dependente totalmente desconhecida. A validação de um modelo pode ser realizada de duas maneiras. Na primeira, denominada validação cruzada (Cross-Validation) ou interna, as amostras de calibração são utilizadas como conjunto de validação. O segundo método envolve um conjunto de amostras distinto, porém com variável dependente conhecida (FERREIRA, 2015).

Os modelos de calibração mais utilizados em dados de Química Analítica são os que utilizam ajuste linear entre as variáveis. Os três mais empregados são baseados em métodos de regressão. São eles, a Regressão Linear Múltipla (MLR), a Regressão por Componentes Principais (PCR) e a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) (FERREIRA, 2015).

A MLR (método de regressão utilizado neste trabalho) é baseada na resolução de sistemas de equações lineares. Esse modelo busca formular uma relação linear entre uma variável independente X (por exemplo, linhas de emissão) e uma variável dependente Y (por exemplo, concentrações) por meio do método dos mínimos quadrados. Na construção deste modelo é utilizada uma matriz X para respostas instrumentais. Esta matriz apresenta dimensões $(i \times j)$, com i representando o número

de amostras e j representando o número de variáveis (que para espectros significa, comprimentos de onda). A outra matriz utilizada Y , é composta por um vetor y com dimensões ($z \times 1$). Neste vetor estão contidos dados, por exemplo, de concentrações determinadas por um método de referência (FERREIRA, 2015).

A variável dependente Y pode ser expressa por meio de uma combinação linear das variáveis (por exemplo, linhas de emissão) independentes contidas na matriz X . A expressão que correlaciona essas duas variáveis, fornecendo os valores de b (coeficientes de regressão) é baseada na equação representada a seguir (FERREIRA, 2015).

$$b = (X^T X)^{-1} X^T Y \quad \text{Equação 2}$$

Apesar da praticidade e simplicidade, a MLR apresenta duas limitações. A primeira diz respeito ao número de amostras, que necessita ser igual ou maior que o número de variáveis. A segunda limitação está no fato de que quando existe uma alta correção entre as variáveis, não ser possível obter a matriz $(X^T X)^{-1}$. No entanto, mesmo com essas limitações há uma gama de trabalhos na literatura que utilizam com sucesso esse método de calibração multivariada (FERREIRA, 2015).

LIU *et al*, 2015 propuseram em seu trabalho um novo método para seleção de variáveis para aplicação da MLR na análise de espectros de infravermelho próximo (NIR) de amostras de milho e diesel. O método mais utilizado neste tipo de problema é o algoritmo de projeções sucessivas (SPA). Essa seleção visa evitar que o número de variáveis seja superior ao número de amostras. Entretanto, é possível que parte das informações importantes para o modelo sejam perdidas. O novo método de seleção de variáveis proposto pelos autores, contempla a construção de modelos com diferentes subconjuntos de variáveis restantes, que devem ser selecionadas de modo iterativo, após uma etapa de seleção por SPA.

O modelo proposto é uma combinação do modelo gerado por SPA + modelo gerado pelos subconjuntos das variáveis restante (C-SPA-MLR). Com isso os modelos finais gerados contam com informações de todo o espectro, sem ultrapassar o limite de variáveis imposto pelo número de amostras (LIU *et al*, 2015).

Os resultados desse modelo foram comparados com resultados de MLR utilizando apenas o SPA e modelos com PLS, que utilizam o espectro completo. Os resultados para o C-SPA-MLR apresentaram melhor desempenho que os demais modelos aplicados (LIU *et al*, 2015).

CHONG *et al*, 2015 compararam a eficiência de diferentes fibras ópticas utilizadas na previsão da concentração de diferentes corantes artificiais presentes em águas residuais. Neste trabalho os autores utilizaram dois métodos de otimização de condições experimentais para previsão das concentrações. O método de calibração multivariada utilizada foi a MLR. Os métodos de otimização comparados foram o Planejamento Experimental com Ponto Central e Sistema de Inferência Neuro-fuzzy Adaptativo, baseado em sistemas de redes neurais. Avaliando os resultados reportados pelos autores observou-se que, dos modelos testados aqueles baseados em condições previstas pelo planejamento experimental com ponto central e os que utilizaram previsões do método com redes neurais apresentaram boa correlação.

FRAGKAKI *et al*, 2012 compararam os modelos de calibração multivariada gerados por MLR, PLS e Redes Neurais na previsão de tempos de retenção relativos para a análise de esteroides anabolizantes, por cromatografia gasosa. Os autores avaliaram o tempo de retenção de 52 amostras diferentes de esteroides anabolizantes. Os melhores resultados foram observados para os modelos baseados no uso de Redes Neurais, isso é explicado devido a complexidade da matriz. Entretanto, os resultados para MLR se destacam em virtude deste modelo, necessariamente, realizar uma seleção da região de maior importância para sua modelagem. Essa seleção, mesmo que realizada sob todas as condições controladas, ainda são passíveis de perda de informação.

3.2. Objetivo

Neste último capítulo desta tese de doutorado o objetivo foi propor modelos de calibração multivariada empregando a Regressão Linear Múltipla ao tratamento de dados de espectros de emissão LIBS obtidos a partir de partes de PCI's inteiras ou pastilhadas após moagem, aliados a dados de concentrações dos elementos Ag, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb e Sn obtidas por FAAS e ICP OES, na perspectiva de previsão das concentrações desses elementos em amostras de PCI's. Assim como avaliar quantidade e diversidade de linhas de emissão dos elementos de interesse obtidas em amostras de PCI's inteiras ou pastilhadas após moagem.

3.3- Parte Experimental

3.3.1- Tratamentos aplicados aos dados de espectros de emissão LIBS adquiridos em amostras inteiras e pastilhadas

Os procedimentos adotados para tratar os dados de espectros de emissão LIBS foram aplicados tanto nos dados adquiridos em amostras inteiras, quanto em amostras moídas e pastilhadas.

Para avaliar a viabilidade da proposição de modelos de calibração multivariada, os dados dos espectros de emissão LIBS foram submetidos a um conjunto de procedimentos para extrair informações referentes à área e intensidade máxima das linhas de emissão para cada um dos elementos de interesse.

No tratamento desses dados foram empregados os softwares Microsoft Excel 2010 e Octave 4.0.0. Inicialmente foi obtido um espectro médio (média dos 2000 espectros obtidos por amostra) de cada uma das 18 amostras, no caso das amostras inteiras e da mesma maneira para cada uma das 10 amostras moídas e pastilhadas.

Posteriormente os espectros médios foram normalizados pela norma. Em seguida foi realizada uma inspeção visual de cada espectro de emissão médio, em cada uma das amostras dos dois conjuntos obtidos. Essa inspeção foi realizada com auxílio dos softwares LIBS++ (livre), Aurora (Applied Spectra) e consulta ao banco de dados do NIST. Durante essa inspeção foram identificadas as linhas de emissão mais intensas e seus respectivos comprimentos de onda das espécies químicas observadas. Apenas para o As não foi possível identificar linhas de emissão (fato já reportado no Capítulo 2). A tabela 13 apresenta os comprimentos de onda das linhas de emissão identificadas para cada elemento.

TABELA 3.13 - Comprimentos de onda das linhas de emissão LIBS mais intensas identificadas nos espectros obtidos de amostras de PCI.

Elemento	λ (nm)						
Ba	455,403	Fe	274,648	Cr	205,552	Sb	261,231
	493,409		274,948		302,156		252,852
	614,172		275,573		428,972		247,804
	649,690		259,940		396,975		217,919
Cd	270,700	Ni	361,939	Cu	324,754	Sn	326,234
	308,259		341,476		327,396		284,000
	643,847		352,454		521,820		317,505
	262,898		216,555		515,324		303,412
Ag	546,550	Pb	405,780				
	328,068		239,960				
			722,897				

A estratégia utilizada na construção dos modelos de calibração multivariada está baseada na correlação entre as linhas de emissão identificadas para cada elemento, em cada uma das amostras, e as concentrações (referência) de cada elemento determinadas por FAAS e ICP OES. Essa correlação foi avaliada com base na área e na intensidade máxima observada em cada uma das linhas de emissão presentes.

Os modelos construídos são baseados no método de regressão linear MLR. Nos modelos propostos, a matriz de variáveis independentes X é composta pelos valores obtidos de área e intensidade máxima para cada elemento, em todas as amostras analisadas. Assim, foram calculados modelos separados para a área e a

intensidade do sinal. A matriz de variáveis dependentes Y é composta pelos valores de concentração (referência) determinados por ICP OES.

Na construção dos modelos de calibração para as amostras inteiras foram utilizadas nove amostras no conjunto de calibração e novamente nove, no conjunto de validação. Nos modelos de calibração para as amostras pastilhadas foram utilizadas cinco amostras no conjunto de calibração e cinco amostras no conjunto de validação. Na avaliação da eficácia dos modelos construídos foram utilizados os parâmetros Soma dos Quadrados dos Resíduos dos Erros de Predição (PRESS) representado pela Equação 3 e o Erro Padrão de Previsão (SEP) representado pela Equação 4.

$$\text{PRESS} = \sum_i^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad \text{Equação 3}$$

$$\text{SEP} = \sqrt{\frac{\sum_i^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

- \hat{y} – Corresponde ao valor previsto para amostra i empregado no modelo.
- y_i – Valor medido para amostra i.
- n – número de amostras utilizado no conjunto de calibração.

3.4- Resultados e Discussão

Como mencionado na parte experimental, o tratamento aplicado aos dados de espectros de emissão obtidos a partir de amostras inteiras e de amostras moídas e pastilhadas foi o mesmo.

3.4.1- Amostras Inteiras

Após adquirir os espectros de emissão LIBS, estes foram convertidos em matrizes de dados. Em seguida os sinais que compõem as linhas de emissão mais intensas para cada uma das espécies identificadas foram selecionados. A relação sinal da espécie química e ruído (S/R) desses sinais é de grande importância para construção do modelo. Espera-se que quanto maior a S/R, mais informações sobre o elemento estão presentes e melhor poderá ser sua relação com a concentração do referido elemento e a sua concentração na amostra.

Dentre as linhas de emissão identificadas nos espectros LIBS, as que correspondem as espécies Fe I, Fe II, Ba I e Ba II foram as a que se apresentaram em maior quantidade e intensidade. Como o Ba possuem uma distribuição uniforme por toda a PCI (devido sua presença na composição das resinas que constituem sua base) esse elemento foi utilizado como teste inicial na proposição dos modelos de calibração. Na Figura 37, são apresentadas as linhas de emissão para Ba II identificadas nas amostras. As linhas de emissão observadas correspondem aos comprimentos de onda 455,403; 493,409; 614,171 e 649,690 nm, respectivamente.

Das espécies identificadas o Ba II (juntamente com o Ba I) foi a que apresentou melhor relação sinal/ruído e também por essa característica foi escolhido para um teste inicial na construção dos modelos. Outras espécies químicas que apresentaram boa relação sinal/ruído foram o Fe I e o Fe II. O Fe também apresenta uma distribuição uniforme pela superfície da PCI em virtude da sua presença nas extremidades de muitos contados soldados aos componentes da PCI.

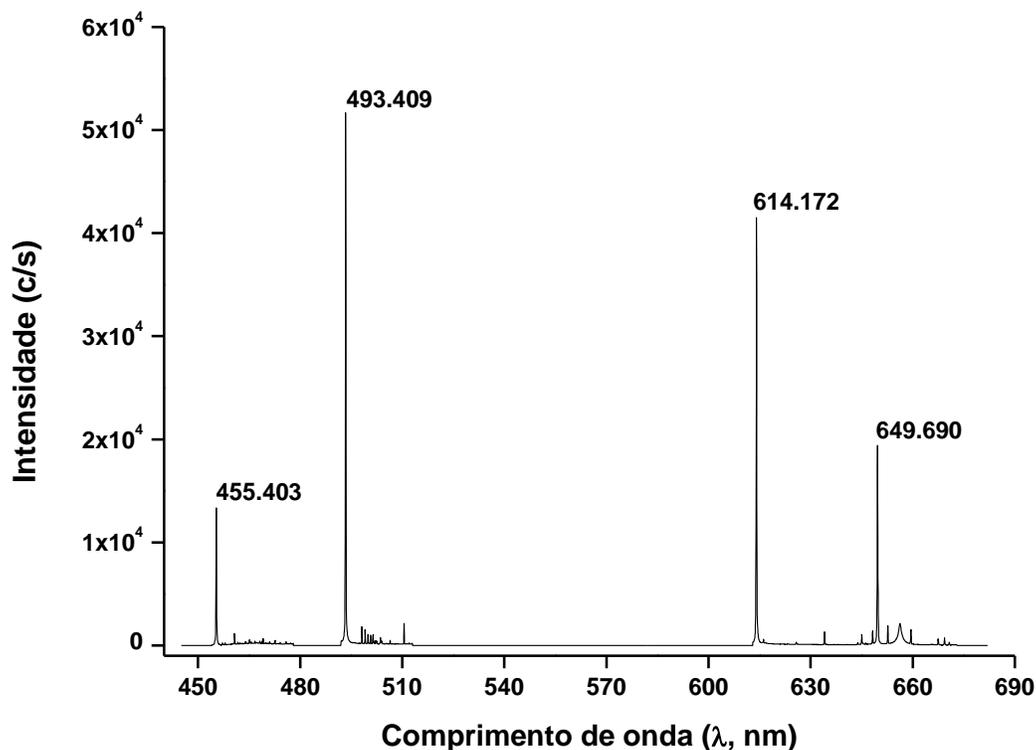


FIGURA 3.37 - Linhas de emissão selecionadas no espectro de emissão LIBS da amostra 30 para espécie Ba II que apresentaram melhor razão sinal/ruído.

Dos elementos determinados por FAAS e ICP OES, o Cd foi o que apresentou linhas de emissão menos intensas. Ainda com correção ao Cd observou-se que este elemento apresentou as menores concentrações dentre todos os elementos determinados por FAAS e ICP OES. A identificação de linhas de emissão deste elemento é importante, pois, ele está presente na diretiva RoHS. A Figura 38 apresenta as linhas de emissão observadas para espécies de Cd II em 262,898; 270,700; 308,259 e 643,847 nm, respectivamente no espectro de emissão LIBS na amostra 30.

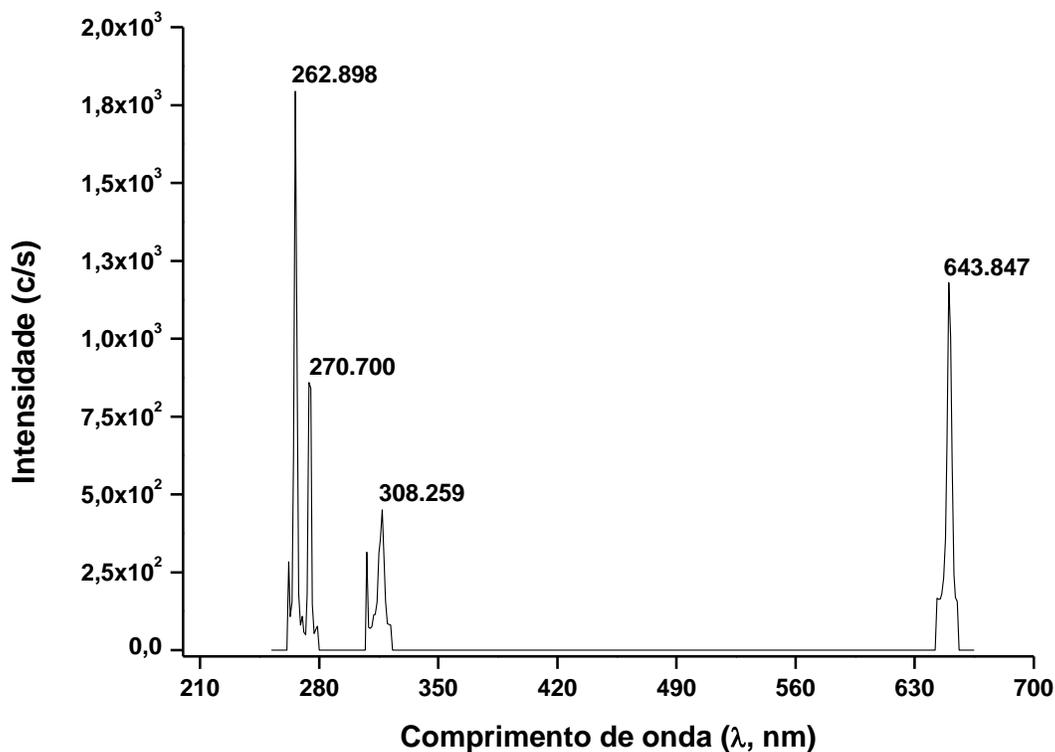


FIGURA 3.38 - Linhas de emissão identificadas com melhor relação sinal/ruído para Cd no espectro de emissão da amostra 30.

Como no geral, a espécie Ba II foi a que apresentou maior quantidade de sinais de emissão, maior intensidade e melhor razão sinal/ruído, esta espécie foi utilizada nos testes iniciais de construção dos modelos de calibração. Na obtenção dos espectros de emissão LIBS foram incididos 10 pulsos por cratera no total de 100 crateras distribuídas de maneira uniforme pela superfície da PCI. Na primeira tentativa de construção desses modelos de calibração, foram utilizados a média de todos os 10 pulsos sequenciais. Em seguida foram propostos modelos de calibração que utilizaram apenas o primeiro pulso, posteriormente somente o quinto pulso e finalmente apenas o décimo pulso. Para construção dos modelos, inicialmente foi considerada que haveria uma correlação direta entre os parâmetros área e intensidade, dos sinais de emissão LIBS e a concentração dos elementos determinada por FAAS e ICP OES. Essa correlação residiria na premissa onde, quanto mais intensa e melhor relação sinal/ruído, maior seria a concentração do referido elemento. Entretanto, essa alta correlação não foi de fato observada.

Essa falta de correlação está associada a efeitos de matriz. As medidas realizadas por FAAS e ICP OES, foram realizadas na ausência da matriz (decomposta em grande parte pela lixiviação realizada), enquanto a aquisição dos espectros de emissão LIBS é realizada na presença da matriz (análise direta). Há ainda a questão da microamostragem realizada pelo LIBS. Na amostra inteira os pulsos chegam a uma determinada profundidade na PCI. Enquanto que na lixiviação realizada a região interna da amostra é exposta devido a etapa de moagem e homogeneização.

Apesar da aplicação de 10 pulsos de laser à 70 mJ de potência, a profundidade alcançada na amostra não está sendo suficiente para atingir um ambiente com maior homogeneidade da PCI que possa conter os elementos de interesse. Outro fator a ser considerado diz respeito aos comprimentos de onda selecionados para medidas no FAAS e ICP OES, serem em muitos casos diferentes dos observados nos espectros de emissão LIBS. Essa diferença proporciona uma diferença de energia. A Figura 39 apresenta a correlação obtida para concentração de Ba obtida por ICP OES e a concentração prevista pelo modelo (construído a partir de sinais obtidos de linha de emissão da espécie Ba II) proposto a partir de dados das áreas calculadas para as quatro linhas de emissão selecionadas para a espécie Ba II. Esse modelo é descrito matematicamente na forma da equação 5 a seguir.

$$[\text{Ba}] = 1,9 + 28,9\lambda_1 - 2,7\lambda_2 + 20,6\lambda_3 - 42,2\lambda_4 \quad \text{Equação 5}$$

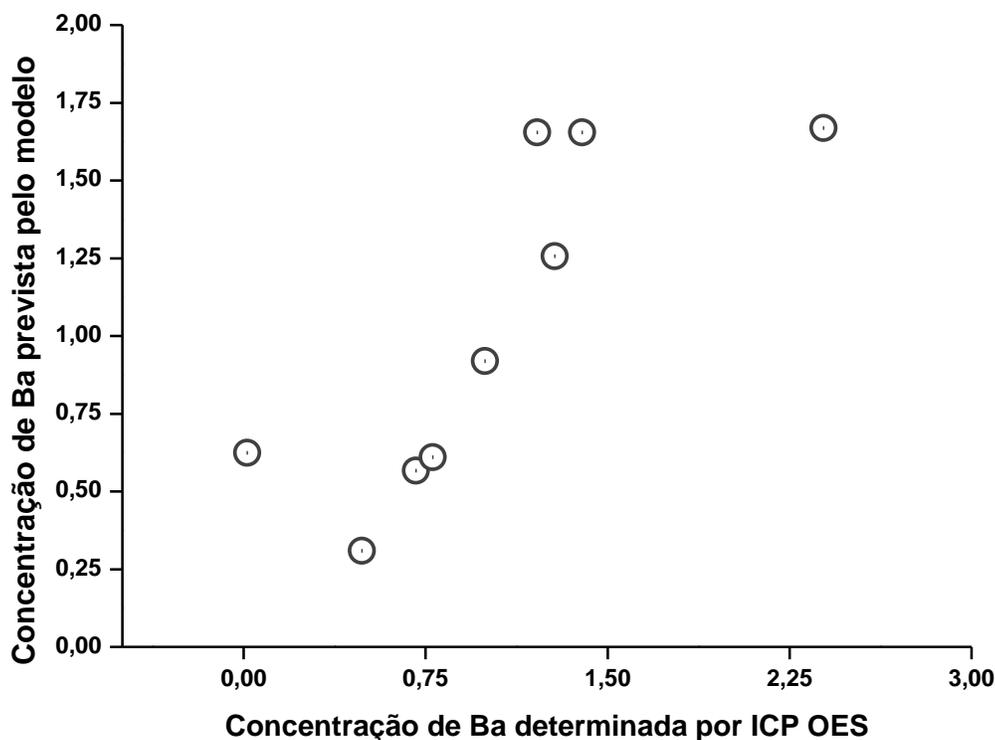


FIGURA 3.39 - Concentração de Ba prevista pelo modelo versus concentração determinada por ICP OES (mg/kg).

A Tabela ANOVA para determinação de Ba empregando o parâmetro área é descrita na Tabela 14. Nela são descritos entre outros parâmetros estatístico o PRESS e o SEP. Os dados de concentração para Ba estão expressos em % (m/m). Apesar da correlação observadas entre as concentrações previstas e determinadas em algumas amostras, avaliando a magnitude das somas quadráticas do resíduo (R) e de regressão (r), aliados aos valores de PRESS e SEP é correto afirmar que não houve uma correlação satisfatória entre os valores das áreas das quatro linhas de emissão mais intensas e as concentrações de referência para esse elemento. De maneira que para o parâmetro área, o modelo proposto para previsão da concentração de Ba não é pode ser considerado aplicável.

O modelo construído a partir dos sinais obtidos das respectivas alturas máximas das quatro linhas de emissão selecionadas do Ba II também foi testado e apresentou-se menos aplicável que o proposto com dados das áreas das linhas de

emissão. Seus dados não serão reportados por não acrescentarem maiores detalhes a discussão realizada até este ponto.

Foram ainda construídos modelos para Ag, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb e Sn utilizando os sinais obtidos a partir de dados de área e também de altura. Assim com os observados para o Ba, esses modelos não apresentaram desempenho satisfatório na previsão das concentrações dos seus respectivos elementos. Em virtude dos fatores que podem ser atribuídos como justificativa para essa falta de correlação já terem sido discutidos para os modelos propostos para o Ba, tais modelos (dos demais elementos) não serão descritos.

TABELA 3.14 - Tabela ANOVA para o modelo de calibração proposto para previsão da concentração de Ba (parâmetros de área) em amostras PCI a partir de partes inteiras.

Tabela ANOVA					
	SQ	G.L.	MQ	F cal	F tab
R	2,38	4	0,59	0,86	5,19
r	3,45	5	0,69		
T	5,83	9			
R²	0,40				
PRESS	3,45				
SEP	0,19				

Contudo, a abordagem (subdivisão das PCI's em quadrantes e lixiviação com água-régia a temperatura ambiente) empregada neste trabalho para obtenção das concentrações de referência dos elementos de interesse mostrou-se satisfatória. Isso é comprovado quando se compara os resultados obtidos com essa metodologia aos

relatados na literatura como, por exemplo, os obtidos por YAMANE *et al*, 2011, para os elementos Cu, Fe, Ni e Pb.

No referido trabalho, para o Cu, por exemplo, os autores encontraram até 30% desse elemento em amostra inteiras de PCI. Aplicando a metodologia descrita no capítulo 1 desta tese, obteve-se teores de Cu de até 35% em algumas amostras. Resultados semelhantes foram observados para os demais elementos avaliados, em comparação com os dados da literatura.

3.4.2- Amostras Pastilhadas

Em virtude dos modelos propostos com dados de espectros de emissão LIBS, adquiridos com amostras inteiras não oferecerem uma boa previsão para as concentrações dos elementos de interesse, foi proposta uma nova estratégia para aquisição dos espectros de emissão LIBS, seguida dos mesmos passos de modelagem aplicados para os dados de espectros de emissão obtidos a partir de amostras inteiras.

Nesta nova proposta as partes das amostras não empregadas no estudo por ICP OES foram moídas e em seguida pastilhadas. Depois de pastilhadas, em cada amostra foram obtidos 2000 espectros de emissão LIBS. Assim como nos modelos propostos, onde a aquisição dos espectros foi realizada em amostras inteiras, o primeiro passo na construção dos modelos para amostras moídas e pastilhadas foi a identificação das linhas de emissão com melhor relação sinal/ruído.

Na etapa de construção do modelo novamente será aplicada a estratégia que busca correlacionar área e altura das linhas de emissão, com as concentrações de referência obtidas para cada um dos elementos de interesse. Assim como observado nos espectros de emissão obtidos para amostras inteiras, nos espectros de amostras moídas e pastilhadas, as espécies que apresentaram maior quantidade e melhor relação sinal/ruído foram o Fe I, Fe II, Ba I e Ba II. Entretanto, para esses espectros foi observado também uma maior diversidade de linhas de emissão para vários elementos. Como, por exemplo, Mg I, O I, N I e Ti I, que não haviam sido identificadas nos espectros das amostras analisadas inteiras.

A Figura 40 apresenta as linhas de emissão selecionadas para a espécie química Ba II obtidas do espectro de emissão LIBS da amostra 30. Comparando as linhas de emissão das espécies Ba II e Cd II obtidas do espectro de emissão de uma amostra moída e pastilhada, com as linhas de emissão obtidas de um espectro de emissão de uma amostra inteira, verifica-se que as linhas de emissão identificadas em uma amostra moída e pastilhada apresentam maior intensidade de emissão nos comprimentos de onda observados. Esses maiores valores de intensidade estão relacionados a maior homogeneidade da amostra na forma de pastilha. As linhas de emissão para espécie química Ba II correspondem aos comprimentos de onda 455,403; 493,409; 614,171 e 649,690 nm, respectivamente, assim como foi observado para o espectro obtido a partir de amostras inteiras.

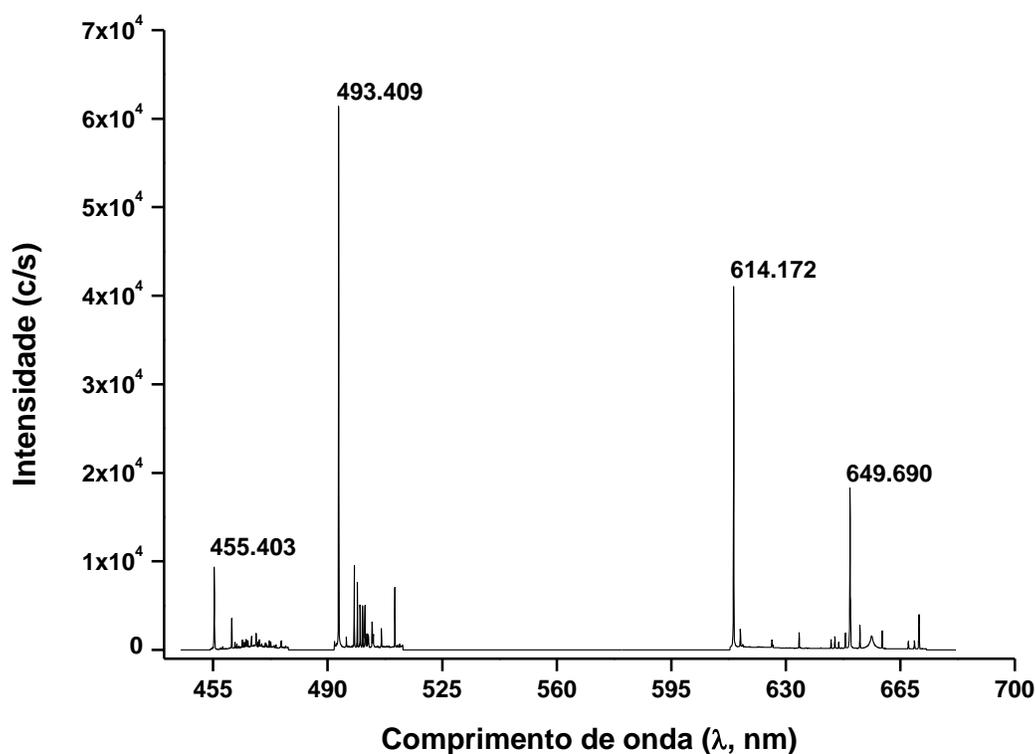


FIGURA 3.40 - Linhas de emissão selecionadas no espectro de emissão LIBS da amostra 30 para espécie Ba II que apresentaram melhor razão sinal/ruído.

Assim como ocorreu com a espécie Ba II, o Cd II também apresentou uma melhor relação sinal/ruído e maior intensidade de emissão para as linhas selecionadas nos espectros de emissão LIBS oriundos de amostras moídas e pastilhadas. A Figura

41 apresenta as linhas de emissão selecionadas no espectro de emissão da amostra 30 para a espécie Cd II. Essas linhas são observadas nos comprimentos de onda 262,898; 270,700; 308,259 e 643,847 nm, respectivamente. Comparando as linhas de emissão mais intensas observadas nos dois espectros de emissão LIBS obtidos para mesma amostra (amostra 30), entretanto, com módulos de aquisição diferentes (amostra inteira e amostra moída e pastilhada), porém o mesmo número de espectro de emissão obtidos, verifica-se que ocorreu uma inversão no comprimento de onda de emissão da espécie Cd II que apresenta a maior intensidade. No espectro obtido a partir da amostra inteira, a linha de emissão mais intensa era observada no comprimento de onda 262,898 nm. Já no espectro de emissão obtido com a amostra moída e pastilhada, a linha de emissão mais intensa que se apresenta é a do comprimento de onda 643,847 nm. Esse comportamento pode ser atribuído ao efeito de matriz (ausente ou presente) observado nos dois diferentes modos de agregação da matéria que compõe a matriz da amostra.

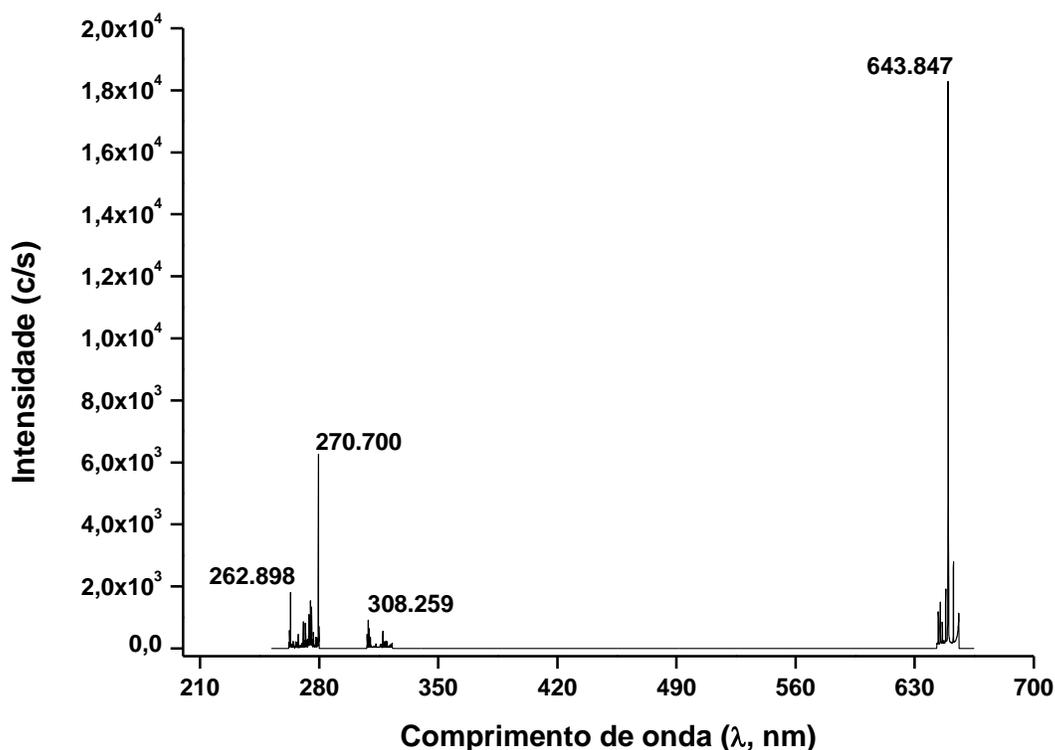


FIGURA 3.41 - Linhas de emissão identificadas com melhor relação sinal/ruído para espécie Cd II no espectro de emissão LIBS da amostra 30.

Assim como ocorreu nos espectros de emissão obtidos a partir de amostras inteiras, a espécie Ba II foi utilizada como teste na proposição dos modelos de calibração. Novamente, justifica-se a escolha da espécie Ba II devido a distribuição mais homogênea desse elemento na PCI (com a etapa de moagem e homogeneização essa melhor distribuição deve ter se acentuado). Foram construídos quatro modelos diferentes. Cada modelo foi baseado em um número de pulsos de laser. No primeiro foi utilizado apenas o primeiro pulso, no segundo foi utilizado o quinto pulso, no terceiro modelo foi empregado o décimo pulso e no quarto modelo proposto foi utilizada a média dos 10 pulsos aplicados.

A mesma dificuldade encontrada na construção dos modelos a partir de espectros de emissão oriundos de amostras inteiras, se repetiu com os modelos propostos a partir de espectros oriundos de amostras moídas e pastilhadas. Apesar das linhas de emissão para a espécie Ba II ter se mostrado mais intensas nas amostras pastilhadas, novamente não foi observada uma correlação satisfatória entre as concentrações de Ba determinadas por ICP OES e as linhas de emissão selecionadas do espectro de emissão LIBS. A Figura 42 apresenta a correlação obtida para concentração de Ba obtida por ICP OES e a concentração prevista pelo modelo (construído a partir de sinais obtidos de linha de emissão da espécie Ba II) proposto a partir de dados das áreas calculadas para as quatro linhas de emissão selecionadas para a espécie Ba II.

Assim como ocorreu com os modelos propostos a partir de sinais da espécie Ba II selecionados a partir de linhas de emissão oriundas dos espectros obtidos de amostras inteiras, os modelos propostos a partir de linhas de emissão selecionadas de espectros de emissão coletados de amostras moídas e pastilhadas não se mostraram confiáveis. A correlação observada se apresentou insatisfatória, assim como nos modelos para amostras inteiras. Da mesma forma que nos modelos para amostras inteiras, esse insucesso nos modelos para amostras moídas, pode ser justificado devido aos diferentes ambientes onde as concentrações do Ba foram adquiridas (ausência de matriz devida a lixiviação com água-régia) e o ambiente onde os sinais das linhas de emissão da espécie Ba II oriundas de espectros de emissão LIBS foram coletados (presença da matriz, devido a análise direta). Esse efeito de matriz novamente se

apresentou como a mais provável justificativa, em conjunto mais uma vez com a diferença entre comprimentos de onda utilizados nas determinações por ICP OES e aquisição de espectros de emissão LIBS, gerando novamente uma diferença de energia que pode ter sido determinante para essa falta de correção observada em ambos os casos (modelos gerados a partir de amostras inteiras e modelos gerados a partir de amostras moídas e pastilhadas). A Figura 42 apresenta a correlação entre as concentrações prevista pelo modelo proposto e as concentrações determinadas por ICP OES. Esse modelo é descrito matematicamente na forma da equação 6 a seguir.

$$[\text{Ba}] = -6,9 - 238,9\lambda_1 + 57,3\lambda_2 - 151,2\lambda_3 - 225,1\lambda_4 \quad \text{Equação 6}$$

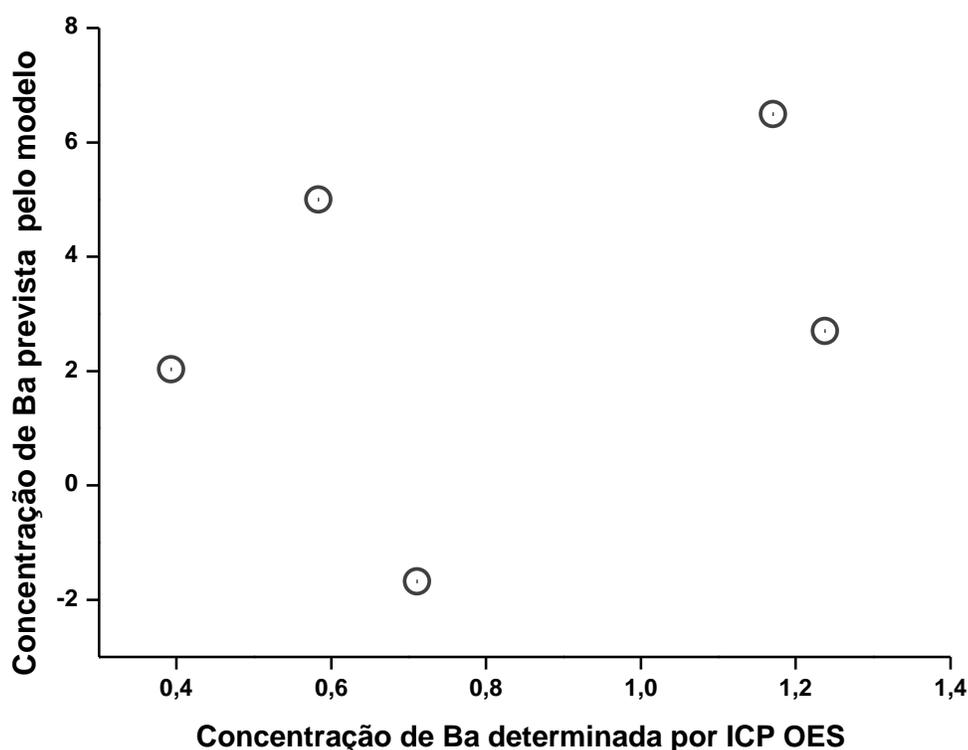


FIGURA 3.42 - Concentração de Ba prevista pelo modelo versus concentração determinada por ICP OES (mg/kg).

A Tabela 15 apresenta a Tabela ANOVA com os parâmetros estatísticos calculados. Uma análise de alguns desses parâmetros como, por exemplo, PRESS e SEP demonstram estatisticamente também, que esse modelo não é capaz de fornecer resultados de previsão de concentrações confiáveis.

TABELA 3.15 - Tabela ANOVA para o modelo de calibração gerado para previsão da concentração de Ba em PCI a partir de amostras de moídas.

Tabela ANOVA						
	SQ	G.L.	MQ	F cal	F tab	
R	60,95	4	15,23	1,30	5,19	
r	58,40	5	11,68			
T	119,30	9				
R²	0,51					
PRESS	58,40					
SEP	5,84					

Da mesma maneira que ocorreu com os modelos construídos para os demais elementos (Ag, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb e Sn), a partir de sinais de linhas de emissão oriundos de espectros de emissão adquiridos de amostras inteiras, que acabaram se mostrando também ineficientes, a tentativa de obtenção de modelos para os demais elementos a partir de sinais oriundos de espectros de emissão coletados de amostras moídas e pastilhadas, também se mostrou inviável. Todos os modelos construídos apresentaram problema na etapa de validação. Os valores encontrados para os parâmetros PRESS e SEP, para todos os modelos construídos se mostraram fora da faixa considerada satisfatória. Isso os torna, assim como, nos casos dos modelos construídos a partir de espectros obtidos de amostras inteiras, modelos não confiáveis.

Na tentativa de contornar a falta de correlação entre os parâmetros área e altura, das linhas de emissão das espécies químicas identificadas nos espectros de emissão LIBS, adquiridos seja a partir de amostras inteiras ou a partir de amostras moídas e pastilhadas com as concentrações obtidas por FAAS e ICP OES, foi

empregada uma etapa de padronização interna das linhas de emissão selecionadas dos espectros de emissão LIBS dos elementos de interesse, empregando como padrão interno linhas de emissão das espécies C I, C II, Si I, Si II, Si III e Si IV identificadas nos seguintes comprimentos de onda 247,856; 711,992; 213,640; 288,157; 413,089 e 580,047 nm respectivamente.

Essa padronização interna foi realizada tanto para o parâmetro área quanto para a altura das linhas de emissão de todas as espécies químicas identificadas, para todos os elementos de interesse. Essa padronização consiste na obtenção da razão entre a área do sinal de uma determinada espécie química como, por exemplo, o Ba II e a área de uma espécie como o Si II ($\text{ÁREA Ba II}/\text{ÁREA Si II}$). Entretanto, apesar dessa estratégia os resultados para os modelos de calibração gerados se mantiveram semelhantes aos modelos construídos sem essa padronização.

3.5- Conclusões Finais

A proposta de construção de modelos de calibração multivariada empregando como variáveis independentes valores de área ou altura das linhas de emissão obtidas a partir de espectros de emissão LIBS para Ag, Ba, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb e Sn, e como variável dependente as concentrações de referência desses elementos obtidas por FAAS e ICP OES, não se mostrou viável, mesmo adquirindo os espectros a partir de amostras moídas e pastilhadas. Contudo, várias conclusões importantes podem ser levantadas. A principal delas é que o efeito de matriz foi determinante para os resultados obtidos. A correlação de dados (espectros de emissão) adquiridos em um ambiente na presença da matriz, com outros adquiridos na ausência dessa matriz (concentrações dos elementos após lixiviação), se mostrou inviável. Outra importante conclusão é a de que as diferenças entre os comprimentos de onda utilizados nas determinações dos elementos e os comprimentos de onda observados e selecionados nos espectros de emissão LIBS também influenciaram na falta de correção observada entre as concentrações dos elementos e seus respectivos sinais de emissão, em um espectro de emissão LIBS. Outra conclusão que deve ser mencionada é o fato dos espectros de emissão adquiridos a partir de amostras de PCI's moídas e pastilhas, apresentarem uma maior quantidade e variedade de linhas de emissão de várias espécies químicas derivadas dos elementos de interesse, (a exceção foi o As) e de outros elementos, tais como Ca, Co, Mg, N, O e Ti.

3.6- Referências Bibliográficas

- ABDI. “Logística Reversa de Equipamentos Eletroeletrônicos – Análise de Viabilidade Técnica e Econômica”. 178, 2013.
- AGUIRRE, M, A.; HIDALGO, M.; CANALS, A.; NÓBREGA, J. A, PERREIRA-FILHO, E. R. “Analysis of waste electrical and electronic equipment (WEEE) using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) and multivariate analysis”. *Talanta*, 117:419, 2013.
- AMADOR-HERNÁNDEZ, J.; GARCÍA-AYUSO, L.E.; FERNÁNDEZ-ROMERO, J. M.; CASTRO, M. D. L. “Partial least squares regression for problem solving in precious metal analysis by laser induced breakdown spectrometry”. *J Anal Atom Spectrom*, 15:587, 2000.
- AQUINO, F. W. B.; SANTOS, J. M.; CARVALHO, R. R. V.; COELHO, J. A. O.; PEREIRA-FILHO. “Obtaining information about valuable metals in computer and mobile phone scraps using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)”. *RCS. Adv*, 5:67001, 2015.
- 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.
- BRASIL. Lei nº 12.305 de 2 de agosto de 2010, Aprova o Plano Nacional de Resíduos Sólidos; altera a lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. *Diário Oficial [da] Republica Federativa do Brasil, Brasília, DF, 03 de agosto de 2010.*
- BIGUM, M.; BROGAARD, L.; CHRISTENSEN, T. H. “Metal recovery from high-grade WEEE: A life cycle assessment”. *J. Hazard. Mater*, 207:8, 2012.
- CHACEREL, P.; ROTTER, S. “Recycling-oriented characterization of small waste electrical and electronic equipment”. *Waste Manage*, 29:2326, 2009.
- CHINNI, R. C. “A Simple LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) Laboratory Experiment To Introduce Undergraduates to Calibration Functions and Atomic Spectroscopy”. *J Chem Educ*, 5:678, 2012.
- CHONG, S. S.; AZIZ, A. R. A.; HARUN, S. W.; AROF, H.; SHAMSHIRBAND, S. “Application of multiple linear regression, central composite design, and ANFIS models in dye concentration measurement and prediction using plastic optical fiber sensor”. *Measurement*, 74:78, 2015.
- DIMITRAKAKIS, E.; JANZ, A.; BILITEWSKI, B.; GIDARAKOS, E. “Dermination of heavy metals and halogens in plastics from electric and electronic waste”. *Waste Manage*, 29:2700, 2009.
- DOUCET, F. R.; FAUSTINO, P. J.; SABSABI, M.; LYON, R. “Quantitative molecular analysis with molecular bands emission using laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics”. *J Anal Atom Spectrom*, 23:694, 2008.

EUROPEAN UNION. "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". Official Journal of the European Union, 19, 2003.

FERREIRA, M. M. C. Quimiometria – Conceitos, Métodos e Aplicações. 1ª Edição. Campinas: Editora da Unicamp, 2015. 496p.

GAMBERINI, R.; GEBENNINI, E.; MANZINI, R.; ZIVERI, A. "On the integration of planning and environmental impact assessment for a WEEE transportation network – A case study". Resour Consev Recy, 54:937, 2010.

GERBASE, A. E.; OLIVEIRA, C. R. "Reciclagem do lixo de informática: Uma oportunidade para à Química". Quim. Nova, 7:1486, 2012.

GONDAL, M.A.; HUSSAIN, T. "Determination of poisonous metals in wastewater collected from paint manufacturing plant using laser-induced breakdown spectroscopy". Talanta, 71:73, 2007.

HADI, P.; XU, MENG.; LIN, C. S. K.; HUI, C-W.; MCKAY, G. "Waste printed circuit board recycling techniques and product utilization". J. Hazard. Mater, 238: 234, 2015.

HIBBERT, K.; OGUNSEITAN, A. O. "Risks of toxic ash from artisanal mining of discarded cellphones". J. Hazard. Mater, 278:1, 2014.

LIU, K.; CHEN, X.; LI, L.; CHEN, H.; RUAN, X.; LIU, W. "A consensus successive projections algorithm – multiple linear regression method for analyzing near infrared spectra". Anal Chim Acta. 858:16, 2015.

KAN, Y.; YUE, Q.; GAO, B.; LI, Q. "Preparation of epoxy resin-based activated carbons from waste printed circuit boards by steam activation". Mater. Lett. 159:443, 2015.

MELLO, P, A.; DIEHL, L. O.; OLIVEIRA, J. S. S.; MULLER, E. I.; MESKO, M. F.; FLORES, E, M, M. "Plasma-based determination of inorganic contaminants in waste of electrical and electronic equipment after microwave-induced combustion". Spectrochim ACTA B, 105:95, 2015.

MENAD, N.; GUIGNOT, S.; VAN HOUWELINGEN, J. A. "New characterisation method of electrical and electronic equipment wastes (WEEE)". Waste Manage, 33:706, 2013.

NNOROM, I.C.; OSIBANJO, O. "Toxicity characterization of waste mobile phone plastics". J. Hazard. Mater, 161:183, 2009.

OGUCHI, M.; SAKANAKURA, H.; TERAZONO, A.; TAKIGAMI, H. "Fate of metals contained in waste electrical and electronic equipment in a municipal waste treatment process". Waste Manage, 32:96, 2012.

PASQUINI, C.; CORTEZ, J.; SILVA, L. M. C.; GONZAGA, F. B. "Laser Induced Breakdown". J. Braz. Chem. Soc, 3:463, 2007.

PONTES, M. J.C.; CORTEZ, J.; GALVÃO, R. K. H.; PASQUINI, C.; ARAÚJO, M. C. U.; COELHO, R. M.; CHIBA, M. K., ABREU, M. F.; MADARI, B.E. "Classification of Brazilian soils by using LIBS and variable selection in the wavelet domain". *Anal Chim Acta*, 642:12, 2009.

RECEVSKA, I.; NELLEMAN, C.; ISARIN, N.; YANG, W.; LIU, N.; SANDNAES.; OLLEY, K.; McCANN, H.; DEVIA, L.; BISSCHOP, L.; SOESILO, D.; SCHOOLMEESTER, T., HENRIKSEN, R.; NILSEN. "Waste Crime – Waste Risks: Gaps in Meeting the Global Waste Challenge". UNEP Rapid Response Assessment. 4, 2014.

SANTOS, D.J.; TARELHO, L. V. G.; KRUG, F. J.; MILOR, D. M. B.P.; NETO, L. M.; VIEIRA, N. D. J. "Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Lazer (LIBS), Fundamentos, Aplicações, Perspectivas". *Rev. Anal*, 24:73, 2006.

SILVA, M. J.; CORTEZ, J.; PASQUINI, C.; HONORATO, R.S.; PAIM, A. P. S.; PIMENTEL, M. F. "Gunshot Residues: Screening Analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy". *J. Braz. Chem. Soc*, 10:1887, 2009.

STENVALL, E.; TOSTAR, S.; BOLDIZAR, A.; FOREMAN, M. R. S.; MOLLER, K. "An analysis the composition and metal contamination of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE)". *Waste Manage*, 33:915, 2013.

StEP. Solving the-e-waste problem. Disponível em: <<http://www.step-initiative.org>. Acesso em 19 ago. 2015.

WIENOLD, J.; RECKNAGEL, S.; SCHARF, H.; HOPPE, M.; MICHAELIS, M. "Elemental analysis of printed circuit boards considering the RoHS regulations". *Waste Manage*, 31:530, 2011.

YAMANE, L. H.; MORAES, V. T.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. "Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers". *Waste Manage*, 31:2553, 2011.

YAROSHCHYK, P.; BODY, D.; MORRISON, R. J. S.; CHADWICK. "A semi-quantitative standard-less analysis method for laser-induced breakdown spectroscopy". *Spectrochim Acta B*, 61:200, 2006.

WANG, Z.; FENG, J.; LI, L.; NI, W.; LI, Z. "A multivariate model based on dominant factor for laser-induced breakdown spectroscopy measurements". *J. Anal. At. Spectrom*, 26:2289, 2011.