UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação
Tecnologia em Química e Bioquímica

VINÍCIUS SALLES MARGATHO

**Desenvolvimento de métodos alternativos ao
Fire Assay para a determinação Ag, Au e Pd em
sucata eletrônica por ICP-OES e WDSXRF**

Versão original

São Paulo
Data do Depósito na SPG:
01/12/2017

VINÍCIUS SALLES MARGATHO

**Desenvolvimento de métodos alternativos ao
Fire Assay para a determinação Ag, Au e Pd em
sucata eletrônica por ICP-OES e WDSXRF**

*Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação Tecnologia em
Química e Bioquímica, do Instituto de
Química da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Mestre em Ciências (Química)*

Orientador: Prof. Pedro Vitoriano de Oliveira

São Paulo

2017

Nome: Vinícius Salles Margatho

Título: Desenvolvimento de métodos alternativos ao Fire Assay para a determinação de Ag, Au e Pd em sucata eletrônica por ICP-OES e WDSXRF

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado Profissional Tecnologia em Química e Bioquímica, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, para obtenção do Título de Mestre Ciências.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ Instituição: _____
Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____
Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____
Julgamento: _____ Assinatura: _____

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira pelos ensinamentos, clareza na orientação e inspiradora paixão pela química e dedicação.

Aos meus pais pelo incentivo aos estudos desde a infância.

A minha esposa e filho pelo apoio.

Ao Sr. David Wulkan pela confiança no projeto.

A LORENE Importação e Exportação Ltda.

A Dr. Giuliana Ratti pelos ensinamentos e amizade.

Aos meus companheiros e amigos da Lorene, Luis, Gilson, Douglas e Patrick pela ajudaram desde o início deste trabalho e principalmente pela amizade.

Aos meus colegas de laboratório Daniel, Luiza, Sandra, Leandro, Alexandre, Alexandrina, Paulo, Gabriel e a Profa Cassiana Seimi Nomura, pelas importantes discussões e companhia.

Ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo por abraçar o Mestrado Profissional e pela infraestrutura oferecida para seu desenvolvimento.

À CAPES pelo Mestrado Profissional.

RESUMO

Margatho, V.S. **Desenvolvimento de métodos alternativos ao Fire Assay para a determinação de Ag, Au e Pd em sucata eletrônica por ICP-OES e WDSXRF.** 2017. 72p. Dissertação de Mestrado – Programa de Mestrado Profissional Tecnologia em Química e Bioquímica. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

As sucatas eletrônicas são hoje consideradas como matéria prima de alto valor agregado e economicamente viável, devido à presença de metais preciosos (e.g. prata, ouro, platina e paládio) em sua composição. Em geral, a comercialização é baseada no teor de metais preciosos e cobre, sendo assim, as análises químicas desempenham papel fundamental nesse ambiente de negócios. O método mais empregado para esse tipo de análise, considerado padrão é o Fire Assay, que consiste na extração dos analitos da matriz tornando determinação final praticamente livre de interferências. Entretanto o Fire Assay é um método susceptível a erros sistemáticos devido ao grande número de etapas, lento, caro e ambientalmente insustentável devido à quantidade de reagentes utilizados e resíduos gerados (e.g. chumbo). Diante dessas importantes desvantagens, o desenvolvimento de métodos que apresentem exatidão, precisão, boa frequência analítica, custo e que gere poucos resíduos se tornam necessários para a melhoria do controle de qualidade desses materiais. Sendo assim, o objetivo dessa pesquisa foi o desenvolvimento de método para a determinação simultânea de Au, Ag e Pd por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectroscopia de fluorescência de raios-x por comprimento de ondas (WDSXRF), usando diferentes estratégias de preparação de amostras. As sucatas eletrônicas se caracterizam por serem heterogêneas, além disso, o material possui grande quantidade de metais como Al, Cu e Fe na composição fazendo com que a comunicação seja um elemento chave no método e determinante da frequência analítica. Considerando esta dificuldade as amostras foram moídas em moinho oscilatório de discos de em diferentes tempos a fim de se investigar a influencia do tamanho de partículas para estudo de representatividade e precisão além da influencia do tamanho de partículas nas determinações por WDSXRF devido ao efeito sombra. Para os análises por WDSXRF as amostras com 40 minutos de moagem e preparadas com fusão com ferro e enxofre demonstraram boas correlações quando comprados ao Fire Assay. As dissoluções das amostras para análises em ICP OES ocorreu em duas etapas, a 1ª com HNO₃ (aquecimento em chapa) para evitar passivação do ouro e a 2ª com 10 ml de água régia, usando o programa do forno de micro-ondas, com rampa de 160 °C a 210 °C (30 min). Foi observado que o excesso de Cl⁻ formou complexos que inibiram perdas de Ag⁺ por precipitação. As soluções finais foram analisadas no ICP OES e as concentrações obtidas foram comparadas ao método de Fire Assay. O método proposto mostrou boa correção para todos os elementos ao método padrão. A reprodutibilidade para Au foi de 4,1% (n=15 amostras) e a recuperação média comparada ao método padrão foi de 102%. Com base nos resultados obtidos pode-se dizer que o método proposto é comparável ao Fire Assay quanto à precisão e limites de detecção, apresentando melhores respostas quanto à frequência analítica, custo e geração de resíduos.

Palavras-chave: PCI, sucata eletrônica, ouro, prata, ICP OES, WDSXRF

ABSTRACT

Margatho, V.S. **Development of alternative methods to Fire Assay for the determination of Ag, Au and Pd in electronic scrap by ICP-OES and WDSXRF.** 2017. 72p. Dissertação de Mestrado – Programa de Mestrado Profissional Tecnologia em Química e Bioquímica. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Electronic scraps are today considered as raw material of high added value and economically viable, due to the presence of precious metals (e.g. silver, gold, platinum and palladium) in your composition. In general, the marketing is based on the content of precious metals and copper, therefore, chemical analysis plays a key role in this business environment. The method employed for this kind of analysis, considered standard, is the Fire Assay, which consists of the extraction of analytes in the array, making final determination virtually free of interference. However the Fire Assay is a method susceptible to systematic errors due to the large number of steps, slow, expensive and environmentally unsustainable due to the amount of reagents used and waste generated (e.g. lead). On these important disadvantages, the development of methods which have accuracy, precision, good analytical cost and frequency that generate few residues become necessary for the improvement of the quality control of these materials. Therefore, the objective of this research was the development of method for the simultaneous determination of Au, Ag and Pd by optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP OES) and fluorescence spectroscopy for x-ray wavelengths (WDSXRF), using different sampling strategies. Electronic scraps are characterized for being heterogeneous, in addition, the material possesses large amount of metals such as Al, Cu and Fe in the composition so that the communication is a key element in determining the frequency and analytical method. Considering this difficulty the samples were ground into oscillatory grinder discs at different times in order to investigate the influence of the particle size for study of representativeness and accuracy beyond the influence of the particle size determination by WDSXRF due to the shadow effect. For the analysis by WDSXRF samples with 40 minutes of grinding and prepared with merger with iron and sulfur showed good correlations when purchased the Fire Assay. The dissolutions of the samples for analysis in ICP-OES occurred in two steps, first with HNO_3 (heating plate) to avoid gold passivation and the 2nd with 10 ml of aqua regia, by using the microwave oven, with 160 °C ramp to 210 °C (30 min). It was observed that the excess of Cl-formed complex that inhibit loss of Ag^+ by precipitation. The final solutions were analysed at the ICP OES and the concentrations obtained were compared to the method of Fire Assay. The proposed method showed good fix for all elements to the standard method. Reproducibility for Au was 4.1% ($n = 15$ samples) and the average recovery compared to the standard method was 102%. Based on the results obtained can be said that the proposed method is comparable to the Fire Assay for accuracy and limits of detection, showing best answers regarding the analytical frequency, cost and waste generation.

Keywords: PCI, electronic scrap, gold, silver, ICP OES, WDSXRF

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	9
1.1. Métodos para controle de qualidade de metais precisos.....	13
1.1.1. Fire Assay.....	15
1.1.2. Espectroscopia de fluorescência de Raios-X.....	15
1.1.3. Dissolução ácida de amostra de sucata.....	17
1.1.4. Técnicas de espectrometria para a determinação de metais nobres.....	19
2. Objetivo.....	23
3. Materiais e Métodos.....	24
3.1. Instrumentação.....	24
3.2. Reagentes e Soluções.....	26
3.3. Amostras.....	27
3.4. Procedimento.....	27
3.4.1. Fire Assay.....	27
3.4.2. Pulverização e divisão das amostras.....	27
3.4.3. Características das amostras.....	31
3.4.3.1. Análise semi-quantitativa por fluorescência de raios-x.....	31
3.4.3.2. Análise de difração raios-x.....	31
3.4.3.3. Fracionamento granulométrico por peneiras e verificação do teor de ouro por tamanho de partículas.....	31
3.4.3.4. Avaliação da granulometria por espalhamento de luz.....	32
3.4.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	32
3.4.4. Determinação de Ag, Au e Pd por ICP-OES.....	32
3.4.4.1. Digestão das amostras sem forno de micro-ondas.....	32
3.4.4.2. Avaliação do desempenho do ICP-OES.....	35
3.4.4.3. Calibração do ICP-OES e determinação elementar.....	36
3.5. Análise quantitativa por fluorescência de raios-x.....	36

3.5.1. Preparo das pastilhas prensadas.....	36
3.5.2. Condições de operação do XRF.....	36
3.5.3. Calibração do XRF.....	37
4. Resultados e Discussões.....	38
4.1. Análises por WDSXRF.....	38
4.1.1. Preparação e caracterizações das amostras.....	38
4.1.2. Homogeneidade dos 3 procedimentos de preparo de amostra.....	47
4.1.3. Avaliação do efeito de matriz.....	48
4.1.4. Curvas de Calibração.....	49
4.2. Determinação de Ag, Au e Pt por ICP-OES.....	53
4.2.1. Estudo da dissolução das amostras.....	53
4.2.2. Avaliação do desempenho do ICP-OES.....	58
4.2.3. Escolha das linhas de emissão dos elementos Ag, Au e Pd.....	62
4.2.4. Determinação simultânea de Ag, Au e Pd em amostras de PCIs..	64
5. Conclusões.....	67
Referências.....	69

1. INTRODUÇÃO

O grande avanço do desenvolvimento tecnológico, impulsionado pelo crescimento da indústria eletrônica, aumentou a oferta e, conseqüentemente, o consumo de vários produtos eletro e eletrônicos, que, estimulados pela produção e forte comércio, tornam-se obsoletos e são descartados, dando lugar a novos produtos. Esse ciclo vicioso, impulsionado pela rápida evolução tecnológica, tem gerado vários problemas, entre os quais os ambientais, pelo descarte de grande quantidade de materiais, por exemplo, baterias de celulares, carcaças metálicas e placas de circuito impresso (PCI), assim como catalisadores automotivos, resíduos da indústria de mineração, as quais precisam ser dispostos de forma correta por terem na composição elementos potencialmente tóxicos e/ou elementos importantes economicamente.

O Brasil segue a tendência mundial de rápido crescimento no consumo de equipamentos eletroeletrônicos acarretando um aumento na geração destes resíduos, que, apesar de ser urbano, em relação a sua geração, possui características de um resíduo industrial, devido a sua composição química. Dados disponíveis sobre a geração de resíduo de equipamentos eletroeletrônicos ainda são escassos e estimativas são feitas baseadas em balanços de venda, importação e exportação. Segundo relatório do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente, atualmente são gerados cerca de 40 milhões de toneladas/ano de lixo eletrônico no mundo, concentradas principalmente nos países desenvolvidos. Relatório divulgado pela United Nations Environment Programme – UNEP, em 2009 (Schluep *et al.*, 2009), sobre as barreiras para transferência de tecnologias de reciclagem de resíduo de equipamentos eletroeletrônicos (REEE), revelou que no grupo de países formado por Brasil, África do Sul, Marrocos, Colômbia e México, classificados como tendo potencial para adaptar tecnologias pré e pós-processamento do REEE, o Brasil é o país que gera a maior quantidade

de resíduo de computadores pessoais com mais de 0,5 kg/hab.ano. Como pode ser observado na Figura 1, o Brasil ocupa a primeira posição na América Latina, com cerca de 100 mil toneladas/ano e esses valores tendem a aumentar, devido ao aumento do consumo de produtos eletroeletrônicos, principalmente, de telefones celulares (Schluep *et al.*, 2009).

Figura 1. Quantidade de resíduo de equipamentos eletroeletrônicos gerado a partir de computadores pessoais (kg/hab.ano) em diversos países (Schluep *et al.*, 2009).

As PCIs podem ter na composição, em média, 28% de metais, 19% de plásticos e 53% de materiais cerâmicos, vidros e óxidos (Gerbase *et al.*, 2012). Esses resíduos são conhecidos como lixo eletrônico e, em geral, são matérias primas viáveis economicamente devido ao alto valor agregado, graças à presença de metais preciosos (*e.g.*, Ag, Au, Pd e Pt) e outros de importância comercial (*e.g.*, Cu, Ni, Sn e Zn) (Schluep *et al.*, 2009; Kasper *et al.*, 2011; Birloaga *et al.*, 2012; Petter *et al.*, 2014). Por outro lado, também podem conter elementos potencialmente tóxicos (*e.g.*, As, Cd, Hg e Pb) (Bizzo *et al.*, 2014), merecendo descarte e tratamento adequados (Bigum *et al.*, 2017).

No Brasil, um destino final dos resíduos de equipamentos eletroeletrônicos é a incineração ou aterro. Porém, quando aterrados, metais como chumbo, cádmio e mercúrio podem ser lixiviados e conseqüentemente contaminam o solo e lençóis freáticos. Quando incinerados, os eletroeletrônicos podem liberar gases tóxicos (dioxinas e furanos) devido à presença de retardantes de chama (compostos bromados, clorados, fosfatos e ésteres) (Schluep *et al.*, 2009).

A reciclagem é uma opção importante que vem sendo incentivada pelo governo, instituições e ONGs por ser uma alternativa ecologicamente correta para o tratamento da sucata eletrônica e outros produtos de origem extrativa. Reciclar lixo eletrônico é uma opção que contribui para a preservação do meio ambiente, além de reduzir a extração de recursos naturais não renováveis (Gerbase *et al.*, 2012). Este é um problema mundial, as reservas de metais nobres tornam-se cada vez mais escassas, forçando, de alguma forma, os países a viabilizarem a reciclagem como uma alternativa para minimizar esse problema de uso de recursos não renováveis. Por exemplo, estima-se que cada tonelada de telefone celular sem bateria contenha 3,5 kg de Ag, 340 g de Au, 140 g de Pd e 130 Kg de cobre (Schluep *et al.*, 2009).

Com o problema do aumento da geração e de disposição desses resíduos, a necessidade de encontrar formas de se reciclar recursos não renováveis, surge como uma nova oportunidade de negócio chamada “mineração urbana”, que é a reciclagem dos metais preciosos encontrados nas sucatas eletrônicas. Segundo estudo da empresa Frost & Sullivan, a mineração urbana gerou US\$ 1,5 bilhões em 2013 e a expectativa é que este mercado alcance um valor de US\$ 2,0 bilhões até 2020 (<http://www.frost.com/srch/catalog-search.do>). Em geral a comercialização da sucata eletrônica é baseada no teor de metais preciosos. Os preços são determinados pela concentração de ouro, que representam 85% do valor agregado, e para garantir negociações seguras é fundamental que as empresas do segmento tenham métodos

analíticos de alta precisão para determinações de ouro e outros elementos nesses materiais.

Atualmente poucas empresas brasileiras do ramo de reciclagem possuem *know-how* e estrutura que suportem um laboratório químico para preparo e análise desses materiais. Cabe destacar que o tipo de reciclagem que está sendo praticado atualmente no Brasil, envolve, majoritariamente, a coleta e processamento dos resíduos (sucata eletrônica, carvão ativado impregnado com resíduos de ouro, etc.) que é vendido como matéria prima bruta para empresas internacionais, onde é feito o processamento e recuperação. Esse processo é desvantajoso para o Brasil. Estamos cumprindo parte importante que é dar um destino “mais nobre” aos resíduos tecnológicos, mas perdemos importantes divisas, pois necessitamos dos elementos puros para manter nossa indústria de tecnologia operacional. Desta forma, cabe às indústrias brasileiras comprar, a um custo muitas vezes maior, os metais nobres que foram extraídos de matérias primas oriundas daqui, para as suas necessidades de produção.

A falta de conhecimento tecnológico, pesquisa e incentivos financeiros podem ser alguns dos fatores que fazem com que não haja interesse no processo global da reciclagem de “lixo tecnológico”, ou seja, desde a coleta até a obtenção dos elementos de interesse no estado puro. Não foi esse o objetivo desse projeto – recuperação de metais nobres em lixo tecnológico – mas, nesse processo, a Química Analítica tem um papel central, pois trata-se de um setor que carece de métodos analíticos modernos, rápidos e que permitam determinações com alta precisão e exatidão elementos (*e.g.*, Au, Ag, Pd, Pt e Rh), os quais são estratégicos para controle de processos e comercialização. Por exemplo, o preparo de amostras de placas de circuitos impressos para determinação de ouro por espectrometria de absorção atômica é feito usando o método de Fire Assay, que consiste na extração do metal preciosos por meio de fusão coletora com chumbo (Van Loon *et al.*,

1991), tornando o método muito lento e em desacordo com a química verde, devido ao resíduo final de chumbo.

1.1 Métodos para controle de qualidade de metais preciosos

Um método analítico que vise determinar metais preciosos em sucata eletrônica deve levar em consideração duas importantes características: a baixa concentração e a sua distribuição não homogênea. A não observação de um ou de ambos os fatores, normalmente, implica em dificuldades que podem comprometer a precisão e exatidão das determinações. Em sua maior parte, os métodos analíticos incluem algum tipo de pré-tratamento de amostra. Embora a evolução da instrumentação analítica permita a determinação com boa precisão e exatidão de elementos químicos em diferentes níveis de concentração, existe um consenso que a maior fonte de erros em uma análise química está concentrada nas etapas de preparo da amostra. Em geral, quanto menor o número de etapas do método, mais confiável ele será e quanto mais complexo o método, maior deverá ser o nível de habilidade e experiência dos analistas químicos para realizá-lo, sem problemas de perdas ou contaminações (Silva *et al.*, 2000; Krug *et al.*, 2016).

1.1.1. Fire Assay

Um desses métodos clássicos para o preparo de amostras para determinações de metais preciosos é o Fire Assay, que continua sendo o recomendado para controle de qualidade na maior parte das mineradoras e refinadoras, devido à inexistência de interferências interelementares. O primeiro relato conhecido do método foi feito por Lazarus Ercker no livro *Treatise on Ores and Assaying*, publicado em 1574 (Van Loon *et al.*, 1991).

O método de Fire Assay consiste na extração dos metais preciosos por meio de uma fusão coletora com chumbo. De forma geral, a amostra é moída e misturada a fundentes (óxido de chumbo e um agente redutor) e fundida a 138°C. Durante o processo de fusão o agente redutor promove a transformação do óxido de chumbo em Pb metálico. Os fundentes usados possuem duas funções, criar condições de fluidez em toda mistura e reagir com silicatos presentes na amostra, formando uma massa chamada de escória. Os metais preciosos por terem pequena afinidade com esse tipo de material tendem a migrar para a fase metálica que está sendo formada. Ao término da fusão, o chumbo metálico tende a migrar para o fundo do cadinho e o conteúdo do recipiente é vertido em um molde cônico. Após o resfriamento é possível separar a fase metálica da escoria. Em seguida os metais preciosos são separados do chumbo metálico por um processo chamado copelação. Nesse processo o chumbo é fundido em um aparato chamado copela e transformado em óxido de chumbo pela ação da temperatura com o oxigênio atmosférico. Ao término do processo restará na copela, na forma de uma pequena pérola formada pelos metais preciosos (Van Loon *et al.*, 1991). O processo é finalizado através da dissolução da perola de metais preciosos e posterior análise por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (FAAS) ou espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

Devido à extração dos metais preciosos da matriz, as interferências interelementares e de matriz são eliminadas o que torna o Fire Assay como sendo um método padrão para a determinação Au e outros elementos preciosos. Além disso, é relativamente fácil de ser aplicado em diferentes tipos de amostras, justificando sua popularidade.

Entretanto, o método Fire Assay possui algumas desvantagens que são grandes desafios para o seu emprego em análises de rotina: é muito lento; susceptível a erros sistemáticos devido ao grande número de etapas, portanto ele dependente da experiência e da habilidade do

analista químico; e pode ser considerado um método ambientalmente sujo devido à grande quantidade de reagentes químicos usados e ao volume de resíduos gerados (*e.g.* chumbo) (Van Loon *et al.*, 1991).

Diante dessas desvantagens importantes, há uma tendência na proposição e no desenvolvimento de novos métodos para a determinação de ouro que apresentem boa sensibilidade e reprodutibilidade e que sejam confiáveis para controle de qualidade.

1.1.2. Espectroscopia de fluorescência de Raios-X

Métodos baseados na técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X com comprimento de onda dispersivo (WDSXRF) tem sido extensivamente utilizado para o controle de qualidade, por ser um método é rápido e não-destrutivo, além disso, a preparação de amostras é simples fazendo com que análises rotineiras não requeiram treinamento intenso de operadores. Com padrões confiáveis uma rotina para determinações quantitativas podem ser estabelecidas. Os limites de detecção, em alguns casos, podem chegar a partes por bilhão ($\mu\text{g g}^{-1}$). De modo geral, elementos de número atômico maior tem melhor detecção tornando uma excelente técnica para determinação de metais preciosos. O princípio da fluorescência de Raios-X consiste na exposição de amostras sólidas ou líquidas a um feixe de radiação para excitação, com posterior detecção da radiação fluorescente resultante da interação da radiação com o material da amostra (Thomsen, 2007). Embora produza resultados rápidos e exige um tratamento mínimo da amostra, os métodos baseados na WDSXRF apresentam como limitações a baixa sensibilidade e a precisão, o que pode comprometer a exatidão dos resultados analíticos, tão exigidos para as determinações de metais nobres.

A principal fonte de erros em análises quantitativas por WDSXRF é o efeito matriz, que se define pela influência dos raios-X produzidos no

processo de fluorescência de átomos da matriz sobre o elemento de interesse, além do efeito de absorção de radiação do meio, que é determinado pelo coeficiente de absorção dos diferentes elementos da amostra. Os efeitos de absorção e exaltação que a matriz exerce sobre o elemento de interesse podem ocasionar sérios desvios na desejada relação linear entre intensidade e concentração. O uso de softwares com cálculos matemáticos sofisticados podem ser usados para quantificar e corrigir esses efeitos indesejados (De La Calle *et al.*, 2013).

A granulometria da amostra também é um fator importante nas análises por WDSXRF, pois quanto mais fina a granulometria maior é a intensidade da radiação fluorescente, pois partículas grosseiras farão com que existam "sombras" de uma partícula sobre a outra, portanto a granulométrica dos padrões e das amostras devem ser padronizadas, conforme representação na Figura 2.

Figura 2. Representação do efeito sombra provocado pelas variações dos tamanhos de partículas da amostra, que pode induzir erros nas determinações por WDSXRF.

Esse efeito é conhecido como efeito sombra (do inglês, shadow effect). Em amostras onde diferentes espécies estão presentes, a granulometria é importante também por questões de homogeneidade: a diferente moabilidade e densidade das espécies levam a heterogeneidades pontuais e, conseqüentemente, a erros na quantificação (De La Calle *et al.*, 2013; Valerio *et al.*, 2014).

1.1.3 Dissolução ácida de amostras de sucata eletrônica

Procedimentos de dissolução ácida são extensivamente utilizados para determinação de metais preciosos, com misturas de HCl, HF, HClO₄, HNO₃, HBr, Br₂, H₂O₂, etc. As dissoluções são processadas em recipientes abertos usando chapa aquecedora ou em vasos fechados, com o emprego de equipamento mais sofisticados como os fornos de micro-ondas. Em geral, os processos de dissolução ácida em sistemas abertos, realizados sob aquecimento, demandam muito tempo, consomem muito reagente e são susceptíveis a perdas por volatilização e contaminação por demandar grandes volumes de ácidos (Van Loon *et al.*, 1991).

O desenvolvimento de novos métodos de preparo de amostras evoluiu, culminando no lançamento de modernos instrumentos baseados no uso de radiação micro-ondas ou mesmo dos tradicionais aquecimentos resistivos. Técnicas que envolvem aquecimento por micro-ondas têm sido amplamente utilizadas em química analítica para a digestão de amostras orgânicas e inorgânicas (Krug *et al.*, 2016). Desta forma, o emprego de micro-ondas como fonte de energia para o aquecimento com o intuito da solubilização de amostras, tem sido intensivamente aplicado como uma alternativa aos procedimentos convencionais. Define-se como energia micro-ondas a faixa do espectro eletromagnético que compreende comprimentos de onda entre 0,1 a 100 cm. Esta energia é uma radiação eletromagnética não ionizante (energia

= 10^{-5} eV) que provoca movimento das espécies em solução pela migração de íons e/ou rotações de dipolo, causadas pelo elevado número de vezes em que o campo eletromagnético se alterna (2450 MHz). Devido a esse mecanismo de “stress” induzido, ocorre o aquecimento da solução, e o fato de não ser por condução faz com que o processo de aquecimento ocorra em segundos. Os fornos de micro-ondas disponíveis hoje no mercado possuem frascos de digestão que podem suportar pressões da ordem de 200 bar e temperaturas de 300 °C, graças aos eficientes sistemas de controle de pressão e temperatura. Por trabalharem em sistemas fechados podem atingir elevadas temperaturas, tendo melhor eficiência do que os sistemas convencionais, com menor consumo de ácidos (Kingston *et al.*, 1997; Krug *et al.*, 2016).

Fornos com aquecimento assistido por micro-ondas que usam sistemas com frasco fechado oferecem uma série de vantagens que se resumem, principalmente, em maior segurança no processamento, menores volumes de reagentes e tempo consumido, minimizam perdas por volatilização e contaminação (Kingston *et al.*, 1997; Flores *et al.*, 2014; Krug *et al.*, 2016), que são atributos essenciais para a análise de elementos de baixa concentração. É importante salientar que nas determinações de traços e ultratraços, os maiores erros são cometidos durante o pré-tratamento da amostra, sendo também a etapa onde se consome o maior tempo da análise (Krug *et al.*, 2016).

Apesar da inúmeras vantagens, a massa de amostra recomendada para uso em fornos de micro-ondas com frasco fechado é pequena (máximo de 1 g). No caso das amostras de sucata eletrônica, cuja homogeneidade dos elementos é um parâmetro crítico, maiores massas para digestão são recomendadas. No entanto, isso fere os requisitos desses sistemas, pois altos valores de pressão podem inviabilizar os procedimentos nessas condições. Nesse caso, para qualquer das técnicas pretendidas, a moagem da amostra deve ser uma etapa primordial para o sucesso das determinações quantitativas.

1.1.4 Técnicas de espectrometria para determinações de metais nobres

As técnicas analíticas como espectrometria de absorção atômica (FAAS), a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), a espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e, mais recentemente, a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) vem sendo aplicadas para determinação de metais preciosos em uma grande variedade de amostras como minérios, rochas e materiais industriais (Montaser *et al.*, 1992; Welz *et al.*, 1999; Balaram, 2008).

Nos últimos dez anos grupos brasileiros deram importantes contribuições na caracterização de “lixo tecnológico”, influenciados por diretivas da União Europeia (*WEEE – Waste Electrical and Electronic Equipment e RoHS – Restriction of Hazardous Substances*), com a proposição de métodos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e amostragem de suspensão (SiS-GF AAS) para determinação de Cd, Cr, Pb e Sb (Santos *et al.*, 2010), com amostragem direta de sólidos (SS-GF AAS) para a determinação de Cd e Pb (Duarte *et al.*, 2010) e com fonte contínua e de alta resolução (HR-CS-GF AAS) para a determinação de Cr e Sb (Duarte *et al.*, 2013) em polímeros utilizados na fabricação de dispositivos elétricos e eletrônicos. Com foco no mesmo tipo de amostra também foram propostos métodos para determinações de Cd, Cr, Hg e Pb por ICP-MS (Santos *et al.*, 2011).

Recentemente, com uso de técnicas mais modernas como a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) foi possível investigar a composição de vários elementos em placas de circuito impresso de computador e de telefone celular (Carvalho *et al.*, 2015; Aquino *et al.*, 2015); e determinação de Sb em resíduos de polímeros (Aquino *et al.*, 2016). Além dessas, foi proposta a determinação de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb e Zn em dispositivos

elétricos e eletrônicos por ICP OES e ICP-MS, e Hg com geração de vapor em fluxo e detecção por espectrometria de massas com fonte de plasma (FI-CV-ICP-MS), após digestão das amostras em forno de micro-ondas (Oliveira *et al.*, 2017).

Diferente dos trabalhos apresentados anteriormente, a presente proposta tem o finalidade principal de desenvolver métodos para a determinação de elementos com potencial comercial (*e.g.*, Au, Ag, Pd, Pt e Rh), evidentemente, não deixando de lado a preocupação com os elementos que tem gerado preocupação ambiental. Nesse sentido, alunos do GAPE, orientados pelo proponente, já estão desenvolvendo pesquisas com o propósito de desenvolver métodos para determinações de metais nobres em placas de circuito impresso, carvão ativado e outros materiais usados para extração mineral.

Sem dúvida esses métodos contribuem para determinações os diversos tipos de elementos em amostras de lixo eletroeletrônicos. No entanto, do ponto de vista de viabilidade para o trabalho num laboratório de rotina, a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) pode ser uma boa escolha.

A técnica de ICP-OES consiste na introdução de uma solução da amostra no plasma, onde ocorre a evaporação do solvente, formação de partículas sólidas, em seguida ocorre fusão, dissociação para formação de átomos e íons livres. Uma energia adicional é utilizada para excitar esses átomos e íons livres a um estado de energia mais elevado. Assim, o plasma é tanto uma fonte de atomização, ionização como de excitação. O estado excitado é instável e os átomos e íons perdem essa energia em excesso, quer por colisões com outras partículas, ou por uma transição para um nível de radiação de menor energia. A transição de energia para um nível mais estável ocorre com a emissão de fótons de luz que se propagam no meio com comprimento de ondas e frequências distintas. A técnica de ICP-OES utiliza-se destes espectros de emissão para obter informações analíticas qualitativas e quantitativas. Os espectros

provenientes do plasma possuem alta complexidade requerendo policromadores de alta resolução para separação em discretos comprimentos de onda que chegaram até o detector para a conversão desses sinais de luz em sinais elétricos, que serão processados pelo sistema operacional do equipamento (Profrock *et al.*, 2012).

As características e o desempenho de um ICP-OES podem ser avaliados a partir de parâmetros como seletividade, repetibilidade, estabilidade, robustez, e limite de detecção, os quais foram estudados, com proposição de como determinar cada um desses parâmetros, permitindo estabelecer um diagnóstico de funcionamento do equipamento (Mermet *et al.*, 1995).

A seletividade é um parâmetro importante para evitar interferências espectrais decorrentes da matriz (Montaser, 1992). No caso, por se tratar de amostras com matrizes complexas, como no caso das sucatas eletrônicas, as soluções resultantes podem conter muitos íons possíveis de causarem interferências espectrais. No caso do ICP-OES, elementos como ferro, cobre, níquel, cromo, titânio, manganês e vanádio podem interferir na determinação do ouro (Balcerzak, 2002).

A repetibilidade do sistema de introdução de amostra pode ser expressa como o desvio padrão relativo (RSD) referente às flutuações das medidas do sinal de emissão atômica do Mg (I), medido em 285,213 nm ($E_{exc} = 4,35$ eV), em torno do valor médio de uma série de repetições ($n > 15$), ou seja, dentro de uma mesma sequência experimental. No geral, valores com RDS < 1 são considerados excelentes para o sistema de introdução de amostras (Mermet *et al.*, 1995).

A estabilidade em curto e longo prazo é uma preocupação primordial em ICP-OES, porque variações nas respostas ao longo do tempo, implicando em elevados desvios padrões, podem necessitar de recalibrações periódicas do equipamento, comprometendo a frequência analítica. A estabilidade também gera outra informação importante que é o “warm-up”, ou seja, a estabilidade nos primeiros minutos. O “warm-up”

é o tempo necessário para garantir que o equipamento esteja suficientemente estável para realizar determinações quantitativas, a partir da ignição do plasma (Mermet *et al.*, 1995).

A robustez é um parâmetro importante para verificar o desempenho analítico de um ICP-OES porque gera informações que permitem estimar as condições de atomização-excitação do plasma. A razão das intensidades das linhas de emissão iônica (280,270 nm, $E_{Ex. total} = 12,1$ eV) e atômica (285,213 nm, ($E_{exc} = 4,35$ eV), (Mg II/ Mg I) é utilizada para avaliar e otimizar a robustez (Mermet, 1991; Mermet *et al.*, 1995; Dubuisson *et al.*, 1997). Quando a razão Mg II/ Mg I atinge valores acima de 8 é um indicativo de que o aparelho está operando nas condições robustas de trabalho, ou seja, que o aparelho está nas melhores condições de atomização-excitação, correspondente ao equilíbrio termodinâmico local (Dubuisson *et al.*, 1997). Como regra geral, pode-se dizer que quando o ICP opera em condições robustas aumenta-se a probabilidade de o sistema suportar variações na composição da matriz, sem comprometimento dos resultados analíticos. Trabalhar com potências mais elevadas, baixo fluxo do gás de nebulização e tubos injetores com diâmetro superior a 2 mm, aumenta essa razão, devido ao aumento da energia do plasma e tempo de residência das espécies, favorecimento a excitação e emissão do Mg(II) (Dubuisson *et al.*, 1997).

2. OBJETIVO

O objetivo dessa pesquisa foi o desenvolvimento de métodos alternativos ao método clássico de Fire Assay para a determinação de Ag, Au e Pd em placas de circuito impresso, por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectroscopia de fluorescência de raios-x por dispersão de comprimento de onda (WDSXRF), usando diferentes procedimentos de preparo de amostra com vista a simplificação das etapas para controle de qualidade.

3. MATERIAIS E METODOS

3.1. Instrumentação

No desenvolvimento experimental foi utilizado um ICP OES (Perkin Elmer), modelo Optima 8000, com vista axial e radial, detector simultâneo CID (Charge Injection Device), óptica purgada com argônio, policromador Echelle de 52,91 linhas/mm e fonte de radiofrequência de 27,12 MHz, que permite ajuste da potência aplicada de 750 a 1350 W. O gás utilizado para purgar a óptica e formar o plasma foi Argônio 99,998% v/v (Air liquid, São Paulo, SP). O instrumento possui um fluxo de argônio em perpendicular ao plasma (sheard-gas) para evitar a zona de recombinação dos elementos, minimizando assim interferências espectrais. O sistema de introdução de amostra era constituído de uma câmara de expansão ciclônica e um nebulizador Mainhardt. Utilizou-se tocha de quartzo do tipo desmontável com diâmetro do canal central de 2,0 mm. Todos os sinais de emissão foram monitorados em intensidade de sinal, usando o modo de vista axial do espectrômetro.

As determinações dos analitos também foram realizadas em um espectrofotômetro de fluorescência de raios-x por dispersão de comprimento de onda (Panalytical, Holanda), modelo Axios max em combinação com tubo de raios-x de Molibdênio 4 KW, cristais LiF220, e detector de cintilação.

Nas etapas de moagem das amostras foram utilizados diferentes tipos de moinhos, com o intuito de diminuir o tamanho de partícula a menor dimensão possível: (i) Moinho de facas Fragmaç, modelo FR7800 com facas de 8 mm; (ii) Moinho de martelo Astecma, modelo MMU 200/C, rotor constituído em aço e peneiras de 3 mm; (iii) Pulverizador Brastorno, modelo BT2000 com panela confeccionada em aço 1020 cimentação de 2mm, dureza 58/62; e (vi) Moinho vibratório de disco Herzog, modelo HSM 100, panela de moagem de carbetto de tungstênio

com capacidade de 100 cm³.

A determinação da distribuição do tamanho de partículas foi realizado por fracionamento em peneiras vibratórias, pela técnica de análise granulométrica por espalhamento de luz laser de baixo ângulo, equipamento Malvern, modelo Mastersizer 2000.

A identificação das fases foi feita mediante o emprego de difratômetro de Raios-X da marca Philips, modelo MPD 1880. A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação do difratograma da amostra com os bancos de dados PDF2 do ICDD – International Centre for Diffraction Data (2003) e PAN-ICSD – Panalytical Inorganic Crystal Structure Database (2007).

Uma balança analítica da marca Shimadzu com precisão analítica de até 0,0001g foi utilizada para a pesagem das amostras. Para a pesagem da perolas de ouro provenientes do método de Fire Assay foi utilizado uma ultra microbalança Perkin Elmer, modelo Ad6.

Para dissolução das amostras foi utilizado um forno de micro-ondas, (Milestone, Itália), modelo Ethos 1, constituído de 10 frascos de digestão de politetrafluoretileno (PTFE), com capacidade de suportar até 40 bar de pressão interna, potência de 1400W, temperaturas máximas de 230°C e frasco equipado com sensor e temperatura.

Quando necessário, foi utilizada uma centrífuga da marca Quimis, modelo Q222TM (Quimis Aparelhos Científicos LTDA) para separação das partículas sólidas em suspensão.

Foi utilizada uma prensa (Specac modelo Atlas 25) no preparo de pastilhas de amostras prensadas para determinação de Ag, Au e Pd por WDSXRF, fabricante Panalytical, Modelo Axios Max, equipado com tubo de raios-x com anodo de molibdênio e com potência de operação de 4 kW.

Para a etapa de calcinação das amostras, fusão (Fire Assay) e copelação (Fire Assay) foi utilizado uma mufla Cress, modelo C1228/PM3E

3.2. Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas empregando-se água deionizada em sistemas de purificação osmose reversa (Permutation Evolution). Reagentes de grau analítico foram utilizados para as etapas de dissolução e preparação de soluções. Os seguintes reagentes foram utilizados para investigação da eficiência de dissolução: ácido nítrico 65% (Química Moderna), ácido clorídrico 37% (Química Moderna) e peróxido de hidrogênio 30% (Dinâmica).

Para construção das curvas de calibrações no ICP-OES foram utilizadas soluções padrões de 1 mg L^{-1} , 2 mg L^{-1} e 3 mg L^{-1} de Ag, Au e Pd cujo meio e concentrações estavam de acordo de reagentes e proporções utilizadas no preparo das amostras no forno de micro-ondas. Essas soluções foram obtidas a partir dediluições de soluções estoques de 1000 mg L^{-1} (Specsol).

Para preparo de pastilhas prensadas para análise em WDSXRF foi utilizado Licowax (Clariant) como aglomerante, em uma proporção de 2g do aglomerante para 10g de amostra.

Para otimização do tempo de moagem estudou a oxidação de amostras utilizando o reagente BR A12222G specflux 35,3%/64,7% (m m^{-1}) di-litiuotetraborato/metaborato, carbonato de sódio anidro 99,5% (m m^{-1}) (Dinâmica) e Ferro reduzido 99% (m m^{-1}) (Dinâmica) e enxofre 99,5% (m m^{-1}) (Dinâmica).

Os reagentes para realização do método de Fire Assay foram óxido de chumbo 99,9% (m m^{-1}) (LegendInc, USA), carbonato de sódio anidro 99,5% (m m^{-1}) (Dinâmica), tetraborato de sódio 99,5% (m m^{-1}) (Dinâmica), dióxido de silício 99,66% (m m^{-1}) (Brasil Minas) e nitrato de prata 99,5% (m m^{-1}) (dinâmica)

3.3. Amostras

As amostras e padrões de sucata eletrônica consistiam em parte do material comprados pela Lorene Importação e Exportação Ltda. de diferentes fontes de fornecedores. As concentrações dos padrões foram obtidas pelos ensaios clássicos de Fire Assay elaborados nos laboratórios da Lorene e por um laboratório independente (Glencore, Canadá), para serem utilizadas como materiais de referência.

3.4. Procedimentos

3.4.1. Fire Assay

Para realização da determinação de ouro pelo método de Fire Assay seguiu-se o procedimento IT 05, conforme descrito na literatura (Van Loon *et al.*, 1991).

3.4.2. Pulverização e divisão de amostras

Amostras de sucata eletrônica se caracterizam pela heterogeneidade, conseqüentemente necessitam de um cuidadoso processo de amostragem para obtenção de amostras representativas. Devido a isso, a redução do tamanho de partículas das amostras, por processos de trituração e moagem, seguidas por sistemas de divisão de amostra (quarteamento) foram necessários.

Na Lorene a amostragem funciona com um lote completo sendo enviado para o triturador 1, as partículas atingem uma granulometria homogênea de 40 mm, em seguida o material triturado é transportado para um divisor rotativo de amostras, 10% do material amostrado é transferido para um segundo triturador. Nessa etapa, as partículas atingem tamanhos homogêneos, de aproximadamente 20 mm. Em

seguida, esse material é enviado a um segundo amostrado rotativo de amostras, neste, 7% da sucata eletrônica amostrada passa por a um moinho de martelos que possui uma peneira de 4 mm, na sequência o material é amostrado novamente em um divisor rotativo.

Após o material atingir 4 mm, passa por um processo de calcinação, que é importante para eliminar componentes orgânicos como plástico que possuem alta maleabilidade, o que torna o material de difícil pulverização. A calcinação da amostra ocorreu a 500°C, pois em temperaturas mais altas pode haver perdas de dos elementos de interesse (Ag, Au e Pd) por volatilização. Após a calcinação a amostra é pulverizada em um moinho vibratório de disco e, para garantir que as partículas estejam abaixo de 60 meshs, a amostra passa por peneiras. Nessa etapa, a granulometria da amostra é um fator importante devido sua relação com a homogeneidade dos elementos de interesse, o que vai garantir determinações quantitativas com menor massa amostral. O processo de amostragem esta demonstrado do fluxograma 1, descrito na Figura 3.

Figura 3. Fluxograma do processo de amostragem e preparo de amostra de placas de circuitos impressos

A incerteza devido a amostragem é um fator importante que contribui para qualidade dos resultados e os métodos para as determinações dos elementos de interesse requerem o emprego de pequenas massas de amostras com exceção do método de WDSXRF. Nesse sentido, dois fatores do preparo de amostras foram verificados, a

homogeneidade da amostra e a relação da homogeneidade por tamanho de partículas.

Amostras de sucata eletrônica se caracterizam pela heterogeneidade, conseqüentemente necessitam de um cuidadoso processo de amostragem para obtenção de amostras representativas. Em sua composição heterogênea encontramos matérias com diferentes propriedades, como densidade e dureza, além disso, componentes metálicos dificultam a redução de tamanhos de partículas. Por esta razão, a redução do tamanho de partícula usando diferentes sistemas de moagem foi essencial.

A partir desta etapa, foram realizados três tipos de preparação de amostras para explorar os efeitos de tamanho de partícula em WDSXRF, homogeneidade e otimização de frequência analítica.

- Procedimento 1 – Moagem padrão (X min): As cinzas foram trituradas usando um anel de pulverização até 250 micrômetros de tamanho de partícula. Trata-se do mesmo processo utilizado no Fire Assay.
- Procedimento 2 – Moagem durante 40: a amostra preparada no procedimento de moagem padrão foi pulverizada em um tempo de 40 minutos obtendo partículas menores que 100 micrômetros.
- Procedimento 3 – Fusão a “matte”: a amostra preparada no procedimento 1 foi fundida usando um processo matte. O processo consiste na fusão de sub-amostras de sucata eletrônica em um forno elétrico com ferro e enxofre a 1200 ° C, durante 30 minutos, no intuito de formar uma fase de fundida de sulfato de ferro (FeS). Os metais contidos na sucata (Ag, Al, Au, Cu, Pd, etc.) se dissolvem na fase fundida formando sulfetos metálicos. O intuito desse processo foi facilitar a redução de tamanho de partícula. O material

resultante foi pulverizado até atingir 100 micrômetros, correspondendo a 5 minutos de moagem.

3.4.3. Caracterizações das amostras

3.4.3.1. Análise semi-quantitativa por fluorescência de raios-x

As determinações por fluorescência de Raios-X foram executadas no modo semi-quantitativo para as amostras, visando à identificação da composição das amostras em elementos com concentração acima de $100 \mu\text{g g}^{-1}$.

3.4.3.2. Análise de difração raios-x

As difratometrias de Raios-X também foram feitas para as amostras preparadas pelo processo 3 de preparo de amostras no intuito de investigar a formação de compostos sulfetados.

3.4.3.3. Fracionamento granulométrico por peneiras e verificação do teor de ouro por tamanho de partículas

Uma amostra, com identificação M-0 foi submetida ao procedimento descrito no fluxograma 1 (Figura 3) até a etapa do moinho de martelos (partículas $< 4 \text{ mm}$). Aproximadamente 400 g foi peneirada no agitador de peneiras Retsch utilizando peneiras e em seguida fracionada por faixas granulométricas através de peneiras com malhas de aberturas de 50, 100, 200, 300, 400 e 500 μm , sendo separadas em frações $< 50 \mu\text{m}$, 50-100 μm , 100-200 μm , 200-300 μm , 300-400 μm , 400-500 μm e $> 500 \mu\text{m}$. Uma alíquotas de cada intervalo de granulometria foi pulverizada abaixo de 60 mesh, no moinho vibratório de disco e em seguida foi realizada a determinação de Au pelo método de

Fire Assay a fim de se estudar como o ouro está distribuído em diferentes faixas granulométricas.

3.4.3.4. Avaliação da granulometria por espalhamento de luz

Amostras preparadas pelos 3 diferentes métodos de moagem foram submetidas a medições de partículas por espalhamento de luz a laser de baixo ângulo para avaliação da eficiência dos diferentes processos de moagem abordados no projeto.

3.4.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Para se caracterização a composição das diferentes partículas produzidas pelos 3 diferentes métodos de moagem, foram utilizadas as técnicas de MEV e de EDS.

3.4.4. Determinação de Ag, Au e Pd por ICP-OES

3.4.4.1. Digestão das amostras em forno de micro-ondas

Utilizando uma balança analítica, foram pesadas diversas massas de amostra, variando de 0,5 g a 2 g, com tamanhos de partículas variando de 250 micrômetros a 100 micrômetros, em frascos de PTFE de 100 ml, sendo adicionados a cada frasco 5 mL de ácido nítrico. Na sequência, os frascos foram aquecidos a 90 °C em chapa aquecedora, durante 30 minutos. Após o aquecimento, um volume 10 mL de água régia, recém preparada foi adicionada a esta mistura. Os frascos foram fechados e submetidos a digestão em forno de micro-ondas, seguindo programa de aquecimento em 2 etapas, sendo a primeira com o tempo

fixo em 10 minutos e a segunda variando a temperatura e tempo, conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1. Planejamento experimental da digestão assistida por micro-ondas.

# Teste	Massa (g)	Tamanho Partícula (μm)	Temperatura Máxima ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo patamar (min.)
1	0,5	250	160	20
2	0,5	250	190	20
3	0,5	250	230	20
4	0,5	250	160	40
5	0,5	250	190	40
6	0,5	250	230	40
7	0,5	250	160	60
8	0,5	250	190	60
9	0,5	250	230	60
10	1	250	160	20
11	1	250	190	20
12	1	250	230	20
13	1	250	160	40
14	1	250	190	40
15	1	250	230	40
16	1	250	160	60
17	1	250	190	60
18	1	250	230	60
19	2	250	160	20
20	2	250	190	20
21	2	250	230	20
22	2	250	160	40
23	2	250	190	40

24	2	250	230	40
25	2	250	160	60
26	2	250	190	60
27	2	250	230	60
28	0,5	100	160	20
29	0,5	100	190	20
30	0,5	100	230	20
31	0,5	100	160	40
32	0,5	100	190	40
33	0,5	100	230	40
34	0,5	100	160	60
35	0,5	100	190	60
36	0,5	100	230	60
37	1	100	160	20
38	1	100	190	20
39	1	100	230	20
40	1	100	160	40
41	1	100	190	40
42	1	100	230	40
43	1	100	160	60
44	1	100	190	60
45	1	100	230	60
46	2	100	160	20
47	2	100	190	20
48	2	100	230	20
49	2	100	160	40
50	2	100	190	40
51	2	100	230	40
52	2	100	160	60
53	2	100	190	60
54	2	100	230	60

Após o programa de dissolução no forno de micro-ondas as amostras foram filtradas e diluídas com água ultrapura para volume final de 50 ml e as determinações dos analitos foram realizadas no ICP-OES.

3.4.4.2. Avaliação do desempenho do ICP-OES

Para avaliar o desempenho do ICP-OES foram considerados os seguintes parâmetros de mérito: seletividade, estabilidade e robustez. Esses parâmetros foram estimados a partir de experimentos, visando conhecer o desempenho e buscando as melhores condições para as determinações no ICP-OES.

A escolha das melhores linhas de emissão para determinação dos elementos foi estimada selecionando-se todas as linhas de emissão permitidas pelo software do equipamento. Foram feitas varreduras para obter os sinais de emissão usando soluções analíticas de referência e amostras.

Para avaliação da estabilidade em longo prazo e o “warm-up” foi monitorado o RSD da linha de Ar(I) 404 nm, fazendo 20 medidas a cada 30 minutos e calculando o RSD para as medidas de emissão na linha escolhida.

A robustez foi avaliada a partir da razão Mg II (280,270 nm) / Mg I (285,213 nm) e multiplicando pelo fator de correção (ϵ), que foi calculado pela razão do sinal de fundo do Mg II / Mg I do branco analítico (HNO_3 0,5%), nos comprimentos de onda. A escolha das melhores condições foi realizada com base nos resultados obtidos da robustez, utilizando uma solução aquosa de 1 mg L^{-1} de Mg. Essa otimização foi realizada variando-se os seguintes parâmetros: a) Potência RF aplicada na bobina de indução – de 1000 a 1400 W; b) Vazão do gás auxiliar – de 1 a 4 L min^{-1} ; c) Vazão do gás de nebulização – de 0,3 a 0,9 L min^{-1} ; e d) Vazão de argônio – de 8 a 15 L min^{-1} .

3.4.4.3. Calibração do ICP-OES e determinação elementar

Curvas analíticas de calibração foram preparadas a partir de soluções estoques de 1000 mg L^{-1} dos elementos de interesse (Ag, Au e Pd), com a concentração variando de 1 a 10 mg L^{-1} em 0,5% (v v⁻¹) de HNO_3 .

3.5. Análise quantitativa por fluorescência de raios-x

3.5.1. Preparo das pastilhas prensadas

As amostras preparadas e os padrões foram preparados por método de pó prensado. Uma massa de 10 gramas de amostra pulverizada foi misturada com 2 gramas de Licowax ($\text{C}_{38}\text{H}_{76}\text{N}_2\text{O}_2$) e moldada em um molde Al fundido (37 mm de diâmetro) sob pressão de 20 toneladas.

3.5.2. Condições de operação do XRF

Um espectrômetro XRF de dispersão de comprimento de onda (Axios Max, Panalytical,) foi usado em combinação com um tubo de raios-X de Mo com 4 kW, cristal LiF 220 e detector de cintilação. Uma tensão de 66 kV e corrente de 66 mA foram adotadas para todos analitos. Para medidas de Ag e Pd, a linha de raio-X característica mais intensa ($K\alpha$) foram selecionadas. Para Au, selecionada foi Au $L\beta_1$. O tempo de medição de pico para Au, Ag e Pd foi de 80, 30, 30 segundos, respectivamente. O ajuste de background foi aplicado para todos os analitos e o tempo de medição foi o mesmo que os picos.

3.5.3. Calibração do XRF

Amostras padrões foram preparadas de acordo com o preparo de amostra (procedimentos 1, 2 e 3), conforme proposto no item 3.4.2, no intuito de comparar a correlação dos diferentes tipos de preparo de amostras e avaliar quanto a granulometria afeta a linearidade das calibrações. A fim de se avaliar a confiabilidade das curvas de calibração XRF, foram preparadas catorze amostras seguindo os métodos de preparação de amostragem 1, 2 e 3. Para se obter uma base estática de comparação, alíquotas foram separadas para serem analisadas por XRF e as outras frações das amostras foram submetidas ao Ensaio de Fire Assay no laboratório da Lorene e adicionalmente, outras alíquotas foram analisadas também pelo método de Fire Assay por um laboratório independente (Glencore, Canadá).

4. Resultados e Discussões

4.1. Análises por WDSXRF

4.1.1. Preparação e caracterizações das amostras

A Figura 4 está representada a distribuição de tamanho de partícula obtida por difração a laser (Mastersizer 2000, Malvern) para amostra preparada pelos 3 diferentes procedimentos, descritos no item 3.4.2. Considerando que a diferença entre os procedimentos de preparação de amostra 1 e 2 é o tempo de moagem, (procedimento 2 se adiciona 40 minutos), numa comparação entre os resultados observa-se que há relação direta entre a redução do tamanho de partícula em função do aumento do tempo de moagem. Por outro lado, o procedimento 3 demonstrou melhor capacidade de cominuição, uma vez que apresentou a maior população de partículas com diâmetros menores que 12,5 μm , para um tempo de moagem de apenas 5 minutos.

Figura 4. Distribuição de intervalo de tamanho de partícula obtida por difração a laser, para os três procedimentos de preparo descritos no item 3.4.2.

Análises semi-quantitativa por fluorescência de raios-x foram realizadas na amostra proveniente do procedimento 1 (Figura 4), para investigação e identificação dos principais compostos presentes na matriz das amostras de sucata eletrônica. Na Tabela 2 estão apresentados os resultados obtidos das análises semi-quantitativas por fluorescência de Raios-X das amostras 234, 2386, 350 e 349. Os resultados permitem observar a complexidade dessa matriz devido ao número de elementos em sua composição, um total de 31, destacando altas concentrações de Si, Cu, Fe, Al e Ca. Pode-se destacar alumínio que é proveniente de dissipadores de temperaturas e conectores e ferro que está presente nos diversos componentes conectores, além da alta

concentração de silício, que justificam a dificuldade do preparo de amostras desse material.

Tabela 2. Determinação semi-quantitativa por Fluorescência de Raios-x (resultados em % m m⁻¹).

Amostra	234	2386	350	349
SiO ₂	31,02	28,76	31,59	31,91
CuO	16,75	16,69	24,19	21,38
Fe	12,92	8,04	5,41	5,37
Al	11,94	11,28	12,75	12,69
CaO	9,99	11,96	10,62	12,06
SnO ₂	3,79	2,79	4,31	4,79
ZnO	2,89	0,36	2,29	2,09
MnO	2,78	0,10	0,46	0,43
PbO	2,01	4,55	2,04	2,04
MgO	1,56	0,85	1,03	0,97
Br	1,19	1,47	1,93	2,77
TiO ₂	0,66	5,25	0,62	0,61
BaO	0,58	1,48	0,55	0,64
NiO	0,45	1,00	0,62	0,57
Sb ₂ O ₃	0,33	nd	0,56	0,70
P ₂ O ₅	0,21	nd	0,18	0,20
K ₂ O	0,15	0,10	0,10	0,09
Ta ₂ O ₅	0,14	0,19	0,12	0,10
F	0,14	0,16	0,16	0,15
ZrO ₂	0,09	0,05	0,06	0,08
SrO	0,09	0,12	0,09	0,09
Ag ₂ O	0,09	0,32	0,09	0,11
Co ₃ O ₄	0,08	0,07	0,04	0,02
Bi ₂ O ₃	0,06	0,11	nd	0,03
Cr ₂ O ₃	0,05	0,01	0,13	0,11
Nd ₂ O ₃	0,03	2,78	nd	nd
MoO ₃	0,01	nd	nd	nd
CdO	0,01	nd	nd	nd
PdO	0,01	0,07	nd	nd
Au	nd	nd	0,01	0,01

nd: Não detectado

Nas análises por XRF, a homogeneidade do tamanho das partículas da amostra é um aspecto muito relevante devido ao chamado efeito sombra. Partículas grandes diminuem a intensidade de radiação

dos menores devido às "sombras", consequentemente, quanto menor o tamanho das partículas de uma amostra, menor o "efeito das sombras" observado. Nesse sentido, garantir a homogeneidade do material, por meio de eficiente moagem é um parâmetro fundamental (Thomsen, 2007).

Na sequência dos experimentos, a amostra proveniente do procedimento 1 (item 3.4.2) foi submetida a diversos tempos de moagem e análises semi-quantitativas de XRF foram realizadas. Os resultados estão apresentados na Figura 5, com destaques apenas para as concentrações dos elementos Si, Cu, Al e Fe para cada tempo de moagem.

Figura 5. Concentrações (% m m⁻¹) dos elementos Si(◇), Cu(□), Al (Δ) e Fe(○) em função do tempo de moagem (min).

Analisando os dados da Figura 5, pode se observar que as concentrações de Cu e Fe tiveram um pequeno aumento em função do tempo de moagem, mantendo-se praticamente constante após 20 e 40 min, respectivamente. Esse efeito pode estar associado a atenuação do efeito de sombra devido a melhor homogeneidade desses elementos na amostra, após esses tempos de moagem.

Em relação aos elementos Si e Al, pode-se observar que suas concentrações tendem a diminuir quase que nos mesmos tempos de aumento das concentrações de Cu e Fe, indicando que, possivelmente, o efeito sombra foi provocado por partículas de Si e Al, maiores componentes na matriz.

Para confirmar essa hipótese, realizou-se análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) nos procedimentos 1 (moagem utilizada para o Fire Assay) e procedimento 2, após 40 min de moagem. Comparando os 2 diferentes procedimentos de preparação de amostras (Figura 6), é possível distinguir claramente os diferentes tamanhos de partícula, algumas com formatos cilíndricos, indicando a presença de fibras de silício utilizadas na fabricação das PCIs.

Figure 6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra submetida aos procedimentos de preparo (1) moagem grosseira para o Fire Assay e (2) moagem em moinho de disco por 40 min.

Nas Figuras 7 e 8 estão representadas as regiões, obtidas por MEV, em que foram obtidas as informações da composição por espectroscopia eletrônica dispersiva (EDS). Essas informações combinadas permitiram confirmar que as grandes partículas cilíndricas são compostas por Si, provenientes de fibra de vidro que constitui o circuito impresso das placas eletrônicas e a outra grande partícula é composta por Al, um elemento difícil de cominação. Esses dados confirmam a informação obtida pelo gráfico da Figura 5, que demonstram a diminuição do número de contagens para Si e Al em função do tempo de moagem.

Figura 7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra submetida aos procedimentos de preparo (1), indicando os pontos onde foram obtidas as informações de EDS.

Figura 8. Informações sobre a composição elementar, obtidas por EDS, para os pontos destacados na Figura 7.

Nas Figuras 9 e 10 estão apresentados resultados semelhantes, porém para o procedimento 2, após 40 min de moagem. As regiões obtidas por MEV (Figura 9) e EDS (Figura 10) confirmam que, após cominuição, as grandes partículas compostas por fibra de vidro são minimizadas, mas ainda observa-se algumas partículas maiores de alumínio.

Figura 9. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra submetida aos procedimentos de preparo (2), indicando os pontos onde foram obtidas as informações de EDS.

Figura 10. Informações sobre a composição elemental, obtidas por EDS, para os pontos destacados na Figura 9.

Apesar de ter fornecido bons resultados, o tempo de moagem adotado no experimento e (40 min) impactava a frequência analítica do método. Desta forma, surgiu a ideia de tentar, a partir da espécie moída no procedimento 1 (moagem grosseira por 10 min), realizar uma etapa de fusão com mistura da amostra com $\text{Fe}^0:\text{S}^0$ (procedimento 3). A fim de se investigar o efeito sombra nos analitos, diversas análises quantitativas de WDSXRF foram realizadas em uma mesma amostra variando o tempo de moagem no procedimento de preparo de amostra 1 e 3, conforme mostrado na Figura 11.

Na sequência dos experimentos, as amostras provenientes do procedimento 1 foram submetidas a diversos tempos de moagem (10 a 60 min), enquanto que as amostras provenientes do procedimento 3 foram também submetidas a tempos mais curtos de moagem (1 a 7 min), devido a facilidade de cominuição, em seguida, cada amostra foi submetida a análises quantitativas por WDSXRF. Os resultados apresentados na Figura 11 demonstram que as concentrações determinadas para Au, Ag e Pd variaram em função do tempo de moagem para o procedimento 1 e permaneceram praticamente constantes para o procedimento 3. No caso do procedimento 1, as concentrações de Ag e Au tendem a aumentar e estabilizar somente após 10 e 20 minutos de moagem, respectivamente, indicando que o efeito de sombra é atenuado após esses tempos de moagem. O paládio mostrou baixa sensibilidade aos efeitos dos tamanhos de partículas. O tempo superior de estabilização para Au pode ser explicado devido as linhas fluorescentes de raios-X L (maior intensidade permitida no instrumento), possuem um menor grau de penetração na maioria dos materiais enquanto que as linhas K, as selecionadas para os elementos de Ag e Pd possuem um maior grau de penetração. Assim, apenas a primeira camada contínua das pastilhas de amostra emite raios-X L de forma eficiente, sendo essas mais susceptíveis ao efeito sombra. O procedimento de preparo de amostra 3 não apresentou sensibilidade ao

efeito sombra uma vez que suas partículas foram muito menores, conforme observado na Figura 12.

Figura 11: Concentração de Ag, Au e Pd em função do tempo de moagem para diferentes condições: a) Au(◆), Ag (■) e Pd (●) para o procedimento 1 nos tempos 1 (SG), 2 (10 min), 3 (20 min), 4 (30 min), 5 (40 min), 6 (50 min) e 7 (60 min); b) Au (◇), Ag (□) e Pd (○) para o procedimento 3 nos tempos 2 (2 min), 3 (3 min), 4 (4 min), 5 (5 min), 6 (6 min) e 7 (7 min).

4.1.2. Homogeneidade dos 3 procedimentos de preparo de amostra

Para avaliar a homogeneidade das amostras para os elementos de interesse foram preparadas oito amostras ($n=8$), usando os procedimentos 1 (moagem grosseira de 10 min), procedimento 2 (moagem de 40 min em moinho de disco) e procedimento 3 (fusão Fe:S e moagem por 5 min)

com determinações quantitativas por WSDXRF. Os resultados dos desvios padrões para cada elemento (RSD) estão apresentados na Figura 13. Pode-se observar que os desvios para o procedimento 1 são da ordem de 5,4% a 10,4%, enquanto que nos procedimentos 2 e 3 foram de 0,3% a 4,6%. Esses desvios são considerados excelentes para as determinações desses elementos nas amostras de PCIs.

Figura 13. Desvios padrões relativos (RSD) para as determinações de Au (●), Ag (◇) e Pd (■) por WSDXRF, usando os diferentes procedimentos de preparo de amostras (1, 2 e 3).

4.1.3. Avaliação do efeito de matriz

Considerando as determinações quantitativas por WSDXRF (Tabela 2), a complexidade da matriz, presença de elemento pesados como Sn e Pb, além das variações significativas das concentrações quando comparado as diferentes amostras (variação de 2,79% a 4,79%

para o óxido de estanho) e (2,01% a 4,55% para óxido de chumbo), os coeficientes de correção de matriz deveriam ser aplicados para minimização da interferência de matriz das amostras. Esse tópico será discutido detalhadamente a frente.

A análise XRF baseia-se na correlação entre as intensidades de raios X fluorescentes emitidas pelos elementos e suas concentrações. Normalmente, a relação entre intensidades e concentrações para um analito específico não é linear, porque há influência de vários elementos da matriz com os átomos do analito. Os efeitos dos vários átomos da matriz sobre a intensidade do analito são chamados efeitos de matriz (absorção-realce) e a magnitude desses efeitos depende da complexidade da matriz. Quando uma espécie é bombardeada pelos raios-X do tubo, a matriz absorve a radiação fluorescente desta espécie, esse fenômeno é chamado de efeito de absorção. Quando a radiação de fluorescência de raios-X a partir de elementos de matriz tem energia alta o suficiente para excitar os analitos, o sinal analítico tende a aumentar, esse fenômeno, o que é chamado de efeito de aprimoramento. Assim, a correção da matriz desempenha um papel muito importante nos erros totais das análises e os coeficientes empíricos foram calculados com base nas medidas dos principais elementos da matriz (Al, Si, Cu, Ca, Fe, Sn e Pb).

4.1.4. Curvas de calibração

Três diferentes curvas de calibração foram obtidas para Ag, Au e Pd com base nos diferentes métodos de preparação de amostras (Figuras 14, 15, 16); 30 padrões secundários foram utilizados para cada curva de calibração. Na Tabela 3 pode se encontrar a comparação entre os coeficientes de correlação obtidos para cada curva. As calibrações após as preparações das amostras 2 e 3 demonstraram uma melhor correlação dos padrões quando comparada à preparação 1, que

apresenta efeitos negativos devido ao tamanho de partícula grosseiro e efeito sombra.

Figura 14. Curvas de calibração – procedimento de preparação 1

Figura 15. Curvas de calibração – procedimento de preparação 2

Figura 16. Curvas de calibração – procedimento de preparação 3

Tabela 3. Correlação (%) entre as curvas de calibração

Analito	Coeficientes de correção empíricos	RMS (%)		
		Procedimento 1	Procedimento 2	Procedimento 3
Ag	Al, Cu, Fe, Si e Pb	0,9803	0,9947	0,9976
Au	Al, Cu, Fe, Si, Sn, Pb	0,9604	0,9852	0,9943
Pd	Si, Sn e Pb	0,9852	0,9919	0,9931

Para avaliar a confiabilidade das curvas de calibração em XRF, foram preparadas 14 amostras, sendo elas divididas em 2 alíquotas para análises por fluorescência de raios-x, seguindo os procedimentos de preparação de amostras 2 e 3, e outras 2 alíquotas para análises por Fire Assay, pelos Laboratórios da Lorene e um independente, Glencore. Os resultados estão apresentados na Tabela 4 e nas Figuras 17, 18 e 19.

Após a obtenção dos resultados foi possível comparar estatisticamente as diferentes técnicas e diferentes métodos de preparação de amostras. Foram comparados os coeficientes de correlação (R^2) dos resultados obtidos pelos métodos XRF e Fire Assay. Apesar do procedimento 1 ter apresentado boa precisão, o tempo de moagem das amostras não é eficiente, dificultado a implementação da rotina do método, outro ponto que deve ser considerado é o alto desgaste do moinho. O procedimento 3 buscou transformar a amostras por meio de processos pirometalúrgicos de oxidação e sulfetação para que as amostra adquirissem maior moabilidade, portanto pode ser considerada uma boa estratégia para redução do tempo de preparação de amostras. Como ponto negativo do procedimento 3 pode se considerar o fato de haver uma diluição, uma vez que foram adicionados Fe e S no processo de fusão em uma proporção de (4 amostra : 1 Fe : 1 S). Esse efeito negativo da diluição pode ser observado quando comparado o coeficiente de correlação dos procedimentos de preparo 2

e 3 entre Au e Pd, em relação à prata, os coeficientes são muito próximos, o que pode ser devido a prata possuir uma faixa de concentração maior nas amostras quando comparado a Au e Pd.

As comparações interlaboratoriais, com método de Fire Assay, demonstram que os métodos propostos por FRX são comparáveis ao método padrão. Para ouro a correlação das análises interlaboratoriais por Fire Assay é maior, para prata, a correlação obtida pelo FRX foi melhor e para paládio o procedimento 2 foi o que apresentou melhor resultado.

Tabela 4: Coeficiente de correlação

Analito	Coeficiente de correlação		
	Procedimento 2	Procedimento 3	Fire Assay Glencore
	Vs	Vs	Vs
	Fire Assay Lorene	Fire Assay Lorene	Fire Assay Lorene
Ag	0,9851	0,9859	0,9686
Au	0,9429	0,9302	0,9734
Pd	0,9708	0,8883	0,9263

Figura 17. Coeficientes de correlação para Ag, utilizando os diferentes métodos de determinação.

Figura 18. Coeficientes de correlação para Au, utilizando os diferentes métodos de determinação.

Figura 19. Coeficientes de correlação para Pd, utilizando os diferentes métodos de determinação.

4.2. Determinação de Ag, Au e Pt por ICP-OES

4.2.1. Estudo da dissolução das amostras

Em muitos casos o tratamento com ácidos não leva a dissolução completa da amostra, especialmente quando a amostra em questão possui silicatos, caso das PCI que possuem o Si proveniente da fibra de vidro dos circuitos impressos. Como a amostra contém alto teor de silício, não se obteve uma abertura completa. Para isso, seria necessária a adição de HF, em contrapartida, seria necessária a adição de outra etapa no procedimento de solubilização para neutralização dos fluoretos da

solução, com o intuito de minimizar o desgaste de parte constituída por vidro do sistema de introdução de amostras do ICP-OES. Portanto, o tratamento ácido implicou em uma dissolução seletiva. Para isso utilizou-se água régia, sendo mistura de 1 parte de HNO_3 concentrado com 3 partes de HCL concentrado, para dissolução dos metais preciosos. Os produtos da mistura desses ácidos, cloro molecular e cloreto de nitrosila, possuem alto poder reativo e oxidante, respectivamente, proporcionando alta eficiência de dissolução de metais preciosos.

Ponto importante que foi considerado é de que ouro nas placas de circuito pode estar presentes na forma de ligas Au/Ag , e um dos produtos da reação química entre água régia e prata e o composto insolúvel, cloreto de prata (AgCl). Essa possível presença de prata pode diminuir a taxa de dissolução do ouro pela formação de um filme de cloreto de prata insolúvel sobre a liga metálica (Marsden *et al.*, 1992), deixando a liga resistente ao ataque ácido e impedindo dissolução completa do ouro presente na amostra.

Como solução à passivação do ouro pela camada cloreto de prata, realizou-se um procedimento de ataque ácido prévio à digestão em forno de micro-ondas com água régia, através da adição de 5 ml de ácido nítrico durante 30 minutos. Esse procedimento também foi importante para redução dos teores de orgânicos a fim de se evitar problemas de pressões elevadas na digestão assistida por micro-ondas uma vez que, compostos orgânicos contribuem para o aumento da pressão

Para otimização do programa de micro-ondas 2 gráficos de superfície de respostas foram construídos, demonstrando os desvios padrões relativos (RSD) $n=3$, para diferentes massas e tamanhos de partículas (Figuras 20 e 21). A propósito do tamanho de partícula, esse estudo buscou identificar qual massa seria a mais indicada para se utilizar o procedimento de preparo de amostra 1, por se tratar do método mais simples e rápido entre os três propostos, levando se em conta a segurança do experimento, uma vez que quanto maior a massa utilizada

maior a pressão e o risco de explosões dos vasos. Analisando o gráfico de resposta de superfície o procedimento 1 com partículas de 100 μm apresentou RSD menor que 5% com massas de 1 grama (Figura 20). Portanto, na sequência do experimento as variáveis, massa e tamanho de partícula (procedimento 1) foram fixados.

Figura 20. Superfície de resposta para RSD (%) variando massa da amostra e tamanho de partículas.

Para otimização do programa de digestão assistida por micro-ondas no que se diz respeito a temperatura e tempo (patamar), um gráfico de superfície de resposta foi construído em função da recuperação de ouro. O ouro foi o analito escolhido por se tratar do metal com maior impacto econômico desse tipo de ensaio. Analisando-se o gráfico (Figura 21) pode se verificar que a temperatura mínima para se obter uma recuperação entre 98% e 102% foi de 220°C. Por uma questão de segurança essa foi a temperatura adotada como ótima, uma vez que o aumento de temperatura esta associado ao aumento de pressão além da temperatura máxima permitida pelo equipamento ser de

230°C. Em termos de temperatura, definiu se como 30 minutos (patamar) o tempo ideal. Para os experimentos de validação da metodologia proposta, os parâmetros da Tabela 5 para o procedimento de digestão assistida por micro-ondas foram adotados.

Figura 21. Superfície de resposta para recuperação de Au (%) variando temperatura e tempo.

Tabela 5. Programa de aquecimento adotado para a digestão das amostras com aquecimento assistido por micro-ondas.

Massa (g)	Tamanho Partícula (μm)	Temperatura Máxima ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo patamar (min.)
1g	100	220	30

A fim de se observar erros devidos a adsorção dos analitos nos filtros utilizados no processo de filtração do digerido, os msemos foram calcinados e na sequência da filtração e o resíduo analisado por Fire Assay. Os resultados obtidos foram de 28 g/t para Ag, 12 g/t para ouro e

9 g/t para Pd. Como solução a fonte de erro, as soluções das amostras obtidas pelo processo de digestão assistida por forno de micro-ondas foram centrifugadas e posteriormente avolumadas.

É bem conhecido que a maioria dos cloretos metálicos é solúvel em água e uma das exceções é o AgCl, possível produto da reação entre íons cloreto provenientes da água regia e Ag metálica das amostras, o pode levar a perdas desse analito por precipitação. A solubilidade do cloreto de prata aumenta pela complexação da prata, com excesso de íons cloreto, conforme reação abaixo (Krug *et al.*, 2016):

Para determinar em que concentração de prata haveria a precipitação, uma amostra foi preparada nas mesmas condições das amostras, em uma um balão de 50 ml e foram adicionados 10 ml de água regia e prata. Em seguida, alíquotas de solução padrão de prata foram adicionadas de forma crescente e as soluções foram analisadas por ICP OES. O gráfico abaixo (Figura 22) mostra que prata tende a se precipitar na forma de AgCl na concentração de 43 mg/L, o que representaria uma amostra com concentração de 8600 g/t, concentração incomum nas amostras de PCI devido a alta concentração. O experimento demonstrou que a metodologia pode ser aplicada a grande maioria da amostras de PCI sem haver preocupação com perdas de Ag por precipitação.

Figura 22. Adição de padrão de prata sobre uma solução de prata para se definir limite de solubilização do AgCl.

4.2.2. Avaliação do desempenho do ICP-OES

A estabilidade do ICP-OES ao longo de 15 minutos iniciais mostrou resultados com $RSD < 0,54\%$. É importante destacar que desde o instante zero de medida, este valor foi inferior a 1%. Após 1 e 3 horas, o RSD da linha de Ar 404,442 nm ($E_{exc} = 14,7$ eV), utilizada para monitorar o regime de operação do plasma, continuava $<1\%$. Esses resultados podem ser considerados excelentes para a estabilidade em curto e longo prazo (Mermet *et al.*, 1995).

A robustez foi avaliada a partir da razão Mg II (280,270 nm) / Mg I (285,213 nm) e multiplicando pelo fator de correção (ϵ), que foi calculado pela razão do sinal de fundo do Mg II / Mg I do branco analítico (HNO_3 0,5%). A escolha das melhores condições foi realizada com base nos melhores resultados obtidos da robustez e maior intensidade de ouro, utilizando uma solução aquosa de 1 mg/L.

Na Figura 23 pode-se observar que o maior valor da razão $Mg(II)/Mg(I)$ foi obtido com a potência em 1400 W, mas para aumentar a vida útil da tocha e não trabalhar próximo a potência limite estabelecida no software do equipamento, que é de 1500 W, a potência escolhida foi de 1300 W.

As vazões de argônio para o gás auxiliar (Figura 24), gás de nebulização (Figura 25) e gás do plasma (Figura 26) foram de 1,6 e 0,6 L min^{-1} e 11,2 L min^{-1} , respectivamente, pois apresentaram valor da razão $Mg(II)/Mg(I)$ maior que 10, valor considerado notável quando comparado aos parâmetro estabelecidos e recomendados por Mermet e colaboradores (1995). As maiores intensidades de sinal de outro também foram encontradas nesses valores.

Figura 23. Valores da razão $Mg(II)/Mg(I)$ em função da potência RF aplicada na bobina de indução – de 1000 a 1400 W.

Figura 24. Valores da razão Mg(II)/Mg(I) em função vazão do gás auxiliar – de 1 a 4 L min⁻¹.

Figura 25. Valores da razão Mg(II)/Mg(I) em função vazão do gás de nebulização – de 0,3 a 1,0 L min⁻¹.

Figura 26. Valores da razão Mg(II)/Mg(I) em função da vazão de argônio para formação do plasma – de 8 a 15 L min⁻¹.

Após a otimização dos parâmetros operacionais do plasma, foi verificada a possibilidade de ocorrência de interferências físicas de transporte, verificadas por meio de diluições sistemáticas de 3 amostras preparadas pela metodologia proposta de digestão com HNO₃ e posteriormente água régia. Os resultados das recuperações de Au estão apresentados na Tabela 6. As interferências físicas perturbam as fases de introdução da amostra, produção e transporte do aerossol, tamanho da gota, afetando a eficiência da nebulização. Estes fatores alteram de forma significativa o desempenho do plasma, provocando diminuição drástica das intensidades dos sinais dos analitos. Este tipo de interferência provém de variações na viscosidade, da tensão superficial e sólidos dissolvidos. Os resultados obtidos com os experimentos de diluição das amostras (Tabela 6) mostraram que o sistema não está susceptível a esse tipo de interferência de transporte.

Tabela 6. Desvios padrões para determinações de Au em três amostras de PCIs para diferentes diluições da amostra, após digestão em forno de minicro-ondas.

Diluição	Recuperação		
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
1	100	100	100
1,5X	99	101	100
2X	101	105	102
3X	102	103	101
Média	100,5	102,25	100,75

4.2.3. Escolha das linhas de emissão dos elementos Ag, Au e Pd

Usando os parâmetros otimizados, foram feitos os testes para a seleção dos melhores comprimentos de onda de Ag, Au e Pd com soluções de diferentes amostras, previamente preparadas. Esse estudo baseou-se na avaliação da maior razão sinal-ruído e a presença de bandas que pudessem gerar interferências espectrais. Para cada comprimento de onda foram selecionadas as regiões de maior intensidade e correção do sinal de fundo na vizinhança do sinal de emissão do analito, usando o software do equipamento. As linhas mais sensíveis e livres de interferências espectrais foram 267,595 nm para Au, 328,068 nm para Ag e 369.172 nm para o Pd. Porém para Pd foram observados intensos valores de sinal de fundo (background) sobrepondo-se todas as linhas de emissão oferecidas pelo equipamento (Figura 27). Para verificar a eficácia da correção de background para essa linha de paládio, a adição de padrão foi utilizado em uma amostra de PCI, apresentando bons resultados, conforme mostrado na Figura 28.

Figura 27. Sinais de emissão de paládio nas vizinhanças da linha 369,172 nm, na ausência (—) e presença (—) da amostra.

Figura 28. Correlação entre concentrações de Pd adicionado esperado (—) e obtido (—) nas adições feitas a uma amostra de PCI.

4.2.4. Determinação simultânea de Ag, Au e Pd em amostras de PCIs

Após otimização do ICP-OES foram feitas calibrações para todas as linhas de emissão selecionadas, usando soluções analíticas de referência preparadas em meio de água regia, utilizando o método de digestão proposto. As curvas de calibração obtidas para as soluções aquosas apresentaram boa linearidade.

Para avaliar a exatidão e precisão do método, foram preparadas 10 amostras, sendo elas divididas em 2 alíquotas, uma delas preparadas pela metodologia proposta e a segunda alíquota analisada por Fire Assay, conforme pode ser observado nas Figuras 29, 30 e 31. Os coeficientes de correlação (R^2) comparando os resultados obtidos pelos métodos de digestão com micro-ondas e determinação por ICP-OES (MW/ICPOES) e Fire Assay com determinação por XRF são muito semelhantes entre si.

Figura 29. Coeficientes de correlação para Ag, utilizando os diferentes métodos de determinação.

Figura 30. Coeficientes de correlação para Au, utilizando os diferentes métodos de determinação.

Figura 31. Coeficientes de correlação para Pd, utilizando os diferentes métodos de determinação.

As concentrações encontradas para 3 amostras de PCI, utilizando esses dois métodos estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7. Desvios padrões para determinações de Au em três amostras de PCIs para diferentes diluições da amostra, após digestão em forno de micro-ondas.

Amostra	Método	Ag (g t ⁻¹)	Au (g t ⁻¹)	Pd (g t ⁻¹)
39	Fire Assay	1337	157	40
	MW/ICPOES	1299	154	38
524	Fire Assay	1028	222	47
	MW/ICPOES	996	224	46
4004	Fire Assay	2131	1516	67
	MW/ICPOES	2165	1522	65

4. Conclusões

As análises do tamanho e distribuição das partículas, bem como as determinações qualitativas por fluorescência de Raios-X foram importantes para caracterização da amostra e evidenciar a complexidade da matriz estudada.

O estudo dos diferentes procedimentos de preparo das amostras evidenciou como a moagem foi fundamental para aumentar a homogeneidade dos analitos na amostra, diminuir o efeito sombra nas análises de fluorescência de raios-x e aumentou a área superficial para facilitar os processos de extração. As correções de matriz foram fundamentais e necessárias para elaboração das curvas de calibração na técnica de fluorescência de raios-X devido à complexidade das amostras.

O estudo da avaliação das figuras de mérito do ICP OES, bem como da escolha das linhas de emissão foram importantes para garantir as melhores condições de operação, necessária devido à complexidade da matriz, o que pode provocar interferências espectrais, com aumento do sinal de fundo.

O desempenho dos métodos podem ser comparados nos dados apresentados na Tabela 8, o que demonstra como foram atingidos os objetivos desse estudo. Pode-se verificar que em termos de precisão as 3 diferentes metodologias são equivalentes. Quando comprado os resultados obtidos pelas metodologias propostas, ICP OES demonstra melhor desempenho quando comparado ao WDSXRF, obteve-se uma correlação quando comparado ao Fire Assay de 0,99 para todos os analitos. Quando olhamos ao custo das metodologias, WDSXRF apresenta o menor custo, seguido por ICP OES devido aos custos com consumíveis do forno de micro-ondas enquanto o Fire Assay apresenta alto custo devido a quantidade de produtos químicos utilizados, custos com destinação de resíduos, mão de obra altamente capacitada e o consumo de energia dos fornos. Em termos do meio ambiente a

performance do WDSXRF e MW/ICP-OES são equivalentes e a frequência analítica também foi melhorada nos métodos propostos.

Tabela. 8. Comparação entre Fire Assay, ICP OES e WDSXRF

Objetivos	Fire Assay			WDSXRF (Método 3)			ICP OES		
	Au	Ag	Pd	Au	Ag	Pd	Au	Ag	Pd
Precisão	3%	7,5%	3,4%	3,8%	1,2%	4,1%	5,1%	3,2%	6,3%
Correlação com Fire Assay	-	-	-	0,986	0,930	0,888	0,994	0,994	0,999
Custo de Análise	Elevado gasto de energia dos fornos; Alto consumo de produtos químicos; Mão de obra especializada; Custo com destinação de resíduos			Baixo custo de produtos químicos			Baixo custo de produtos químicos; gasto com consumíveis do forno de micro-ondas		
Meio Ambiente	Geração de mais de 2 Ton de resíduos por ano			Baixa geração de resíduos			Baixa geração de resíduos		
Frequência Analítica	3-4 dias			0,5 dia			1 dia		

Analisando os resultados obtidos, pode se classificar a metodologia por fluorescência de raios-x como uma técnica para análises preliminares e de comparação intertécnicas e não indicada para transações comerciais. A metodologia desenvolvida por meio do aquecimento assistido pelo micro-ondas com posterior determinação por ICP-OES é recomendada para determinações de Ag, Au e Pd para fins comerciais de placas de circuito impresso.

REFERÊNCIAS

- AQUINO, F.W.B.; SANTOS, J.M.; CARVALHO, R.R.V.; COELHO, J.A.O.; PEREIRA, E.R., Obtaining information about valuable metals in computer and mobile phone scraps using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *RSC Advances*, **5** (2015) 67001-67010.
- AQUINO, F.W.B.; PARANHOS, C.M.; PEREIRA, E.R., Method for the production of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) and polycarbonate (PC)/ABS standards for direct Sb determination in plastics from e-waste using laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **31** (2016) 1228-1233.
- BALARAM, V., Recent Advances in the Determination of (PGE) in Exploration Studies - A Review. *Journal of the Geological Society of India*, **72** (2008) 661-677.
- BALCERZAK, M., Samples Digestion Methods for the Determination of Traces of Precious Metals by Spectrometric Techniques, *Analytical Sciences*, **18** (2002) 737-750.
- BIGUM, M.; DAMGAARD, A.; SCHEUTZ, C.; CHRISTENSEN, T.H., Environmental impacts and resource losses of incinerating misplaced household special wastes (WEEE, batteries, ink cartridges and cables). *Resources, Conservation and Recycling*, **122** (2017) 251–260.
- BIRLOAGA, I., Recovery of base metals from waste CPU by hydrometallurgical processes. *Metalurgia International*, **18** (2013) 69-72.
- BIZZO, W.A.; FIGUEIREDO, R.A.; DE ANDRADE, V.F., Characterization

of printed circuit boards for metal and energy recovery after milling and mechanical separation. *Materials*, **7** (2014) 4555-4566.

CARVALHO, R.R.V.; COELHO, J.A.O.; SANTOS, J.M.; AQUINO, F.W.B.; CARNEIRO, R.L.; PEREIRA, E.R., Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) combined with hyperspectral imaging for the evaluation of printed circuit board composition. *Talanta*, **134** (2015) 278-283.

DE LA CALLE L.; CABALEIRO, N.; ROMERO V; LAVILLA, I.; BENDICHO, C., Sample pretreatment strategies for total reflection X-ray fluorescence analysis: A tutorial review. *Spectrochimica Acta Part B*, **90** (2013) 23-54.

DUBUISSON, C.; POUSSEL, E.; MERMET, J.M., Comparison of axially and radially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in terms of signal-to-background ratio and matrix effects - Plenary lecture. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **12** (1997) 281-286.

FLORES, E.M.M. (Ed.), Microwave-assisted sample preparation for trace element determination, Elsevier, Amsterdam, **2014**, 400 p.

GERBASE, A.E.; DE OLIVEIRA, C.R., Recycling of e-waste: an opportunity for chemistry. *Química Nova*, **352** (2012) 1486-1492.

<http://www.frost.com/srch/catalog-search.do> (Acesso 08/2017).

KASPER, A.C.; BERSELLI, G.B.T.; FREITAS, B.D.; TENORIO, J.A.S.; BERNARDES, A.M.; VEIT, H.M., Printed wiring boards for mobile phones: Characterization and recycling of copper. *Waste*

Management, **31** (2011) 2536-2545.

KINGSTON, H. M.; HASWELL, S. J., *Introduction to Microwave sample Preparation*, American Chemical Society, New York, USA, **1997**.

KRUG, F.J.; Rocha, F. R. P. (Ed.), *Métodos de preparo de amostras para análise elementar*. EditSBQ, São Paulo, **2016**, 572 p.

MERMET, J. M.; POUSSEL, E. ICP emission spectrometers 1995 analytical figures of merit. *Applied Spectroscopy*, **49** (1995) A12-A18, 1995.

MERMET, J. M., Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics, *Analytica Chimica Acta*, **250** (1991) 85-094.

MLADENOVA, E., DAKOVA, I., KARADJOVA, I., KARADJOV, M., Column solid phase extraction and determination of ultra-trace Au, Pd and Pt in environmental and geological samples, *Microchemical Journal*, **101**, 2012, 59-64.

MONTASER, A., GOLIGHTLY, D. W., *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, Wiley-VCH, New York, USA, **1992**.

PROFROCK, D.; PRANGE, A.; Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) for quantitative analysis in environmental and life sciences: a review of challenges, solutions, and trends. *Applied Spectroscopy*, **66** (2012) 843-868.

RAJU, P.V.S., Comparison of different extraction methods to determine gold in geological samples, *Journal of Scientific & Industrial Research*,

65, 2006, 65-67.

ROWLAND, J. Trace analysis of Gold by Atomic Absorption – a Review. Agilent Technologies, USA, **2010**.

SCHILLING, T., SCHRAME, P., MICHALKE, B., KNAPP, G., Determination of noble metals after separation and preconcentration with silica-bonded complexing ligands, *Microchimica Acta*, **124**, 1996, 235-240.

SCHLUEP, M., Recycling–From E-Waste to Resources, UNEP & United Nations University, **2009**.

SOYLAK, M., TUZEN, M., Coprecipitation of gold(III), palladium(II) and lead(II) for their flame atomic absorption spectrometry determinations, *Journal of Hazardous Materials*, **152**, 2008, 656-661.

THOMSEN V, Basic fundamental parameters in X-ray fluorescence. *Spectroscopy*, **22**, 2007, 46-50

VAN LOON, J.C., Determination of the precious Metals, selected instrumental Methods, Wilwy& Sons, Chichester, **1991**.

VALERIO, P.; ARAUJO, M. F.; SILVA, R. J. C., Complementary use of X-ray methods to study ancient production remains and metals from Northern Portugal. *X-Ray Spectrometry*, **43** (2014) 209-215.

WELZ, B., SPERLING, M., Atomic Absorption Spectrometry, 3rd Edition, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1999.