



TAMIREZ PIMENTEL BEZERRA

**Desenvolvimento de modelos matemáticos para avaliação
de processos corrosivos em placas de circuito impresso**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Ciência dos Materiais e Processos
Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Brunno Ferreira dos Santos

Rio de Janeiro
Março de 2019



TAMIRES PIMENTEL BEZERRA

**Desenvolvimento de modelos matemáticos para avaliação
de processos corrosivos em placas de circuito impresso**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof. Brunno Ferreira dos Santos

Orientador

Departamento de engenharia Química e de Materiais- PUC-Rio

Dr. Antonio Gutiérrez Merma

Departamento de engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

Prof. Alexandre Vargas Grillo

IFRJ

Rio de Janeiro, 28 de março de 2019

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Tamires Pimentel Bezerra

Graduou-se em Engenharia Química na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – Rio de Janeiro em 2016. Obteve o título de Mestre no Departamento de Engenharia Química e de Materiais pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro em 2019, tendo como área de concentração: Processos Químicos e Otimização de processos.

Ficha Catalográfica

Bezerra, Tamires Pimentel

Desenvolvimento de modelos matemáticos para avaliação de processos corrosivos em placas de circuito impresso / Tamires Pimentel Bezerra ; orientador: Brunno Ferreira dos Santos. – 2019.

108 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2019.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Placas de circuito impresso. 3. Lixiviação. 4. Inteligência artificial. I. Santos, Brunno Ferreira dos. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Aos meus pais Jorge e Rosangela (Em memória), pela vida, amor e educação; ao meu irmão Matheus e padrasto Marcos pelo amor e ajuda, ao meu namorado Júlio Cesar, por todo apoio e paciência.

Agradecimentos

Agradeço a Deus, que sempre me ajuda nas dificuldades, meu porto seguro, com quem compartilho minhas angústias e vitórias.

A minha mãe, Rosangela Ramos pois, sem seus ensinamentos, não seria possível a concretização desse projeto.

Ao meu pai, Jorge Bezerra, por ser uma pessoa tão sábia, dando-me sempre o seu melhor, que é todo seu amor e amparo.

Ao meu irmão, Matheus Pimentel, por ser meu melhor amigo, a razão de muitas das minhas lutas e por estar sempre ao meu lado.

Ao meu padrasto, Marcos Coutinho, por ser muito mais que um amigo, por estar sempre ao meu lado, por me ajudar nos momentos mais difíceis e pelos excelentes conselhos.

Ao meu namorado, Júlio César, por ser meu porto seguro nos momentos de crise, por me lembrar sempre do meu potencial e capacidade de fazer um bom trabalho.

À amigos tão queridos, como Sandra Ferreira e Efrain que tanto me ajudaram na concretização desse projeto.

Ao meu orientador Professor Brunno Ferreira dos Santos pela parceria e orientação para a concretização desse trabalho.

À PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este projeto não poderia ter sido realizado.

Ao professor José Marcus Godoy e Rodrigo, Antônio e Ronald pelas importantes colaborações e instruções.

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

Resumo

Bezerra, Tamires Pimentel; Santos, Brunno Ferreira. **Desenvolvimento de modelos matemáticos para avaliação de processos corrosivos em placas de circuito impresso**. Rio de Janeiro, 2019. 108p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O aumento do consumo de eletroeletrônicos e o desenvolvimento da tecnologia, proporcionou o surgimento de uma gama de produtos com diferentes funcionalidades, cada vez mais complexos e menores. As placas de circuito impresso (PCIs) são consideradas a parte principal dos dispositivos eletrônicos, sendo o cobre o seu componente elementar. O desenho e espessura das trilhas do circuito são determinantes para caracterizar a passagem de corrente elétrica nos equipamentos eletroeletrônicos e seu funcionamento está diretamente ligado a qualidade da confecção das trilhas do circuito. Este trabalho tem como objetivo estudar o processo de lixiviação do cobre, mediante a reação do ácido clorídrico, cloreto de cobre II e fluxo de ar. Além de investigar as condições experimentais ótimas do processo, que tem como principal característica a possibilidade de regeneração e reutilização da solução. Modelos para avaliar o efeito da concentração de ácido e fluxo de ar na corrosão das placas de circuito impresso foram desenvolvidos através da aplicação do planejamento experimental (pelo método clássico e por algoritmo genéticos em modelos polinomiais) e redes neurais artificiais. Visando encontrar as melhores condições experimentais para o sistema proposto, além de investigar a melhor técnica de predição do mesmo. Os resultados obtidos pelas previsões foram comparados com os resultados experimentais reais. As modelagens foram comparadas pela análise dos coeficientes de correlação (R^2) e índices de erro (SSE, MSE e RMSE). Constatando-se que o modelo polinomial foi o mais adequado para prever a resposta. Através da investigação da superfície de resposta e curvas de contorno, foram identificadas as condições otimizadas para o processo. Das quais as concentrações ótimas de ácido clorídrico, cloreto de cobre II e fluxo de ar foram 1 mol.L^{-1} , 0.3 mol.L^{-1} e 0.5 L/ min , respectivamente.

Palavras-chave

Placas de circuito impresso; Lixiviação; Inteligência Artificial

Abstract

Bezerra, Tamires Pimentel; Santos, Brunno Ferreira (Advisor). **Development of mathematical models for the evaluation of corrosion process in the printed circuit boards**. Rio de Janeiro, 2019. 108p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The increased consumption of consumer electronics and the development of technology has led to the emergence of a range of products with different features, increasingly complex and smaller. Printed circuit boards (PCBs) are considered the main part of electronic devices, with copper being their elementary component. The design and thickness of the circuit tracks are crucial to characterize the passage of electric current in electronic equipment and its operation is directly linked to the quality of the circuit tracks. This work aims to study the copper leaching process through the reaction of hydrochloric acid, copper chloride II and airflow. In addition to investigating the optimal experimental conditions of the process, which has as its main feature the possibility of regeneration and reuse of the solution. Models to evaluate the effect of acid concentration and airflow on PCB corrosion were developed by applying experimental design (by the classical method and by the genetic algorithm in polynomial models) and artificial neural networks. Aiming to find the best experimental conditions for the proposed system, besides investigating the best prediction technique. The results obtained by the predictions were compared with the actual experimental results. The modeling was compared by analysis of correlation coefficients (R^2) and error indices (SSE, MSE, and RMSE). Noting that the polynomial model was the most appropriate to predict the response. Through investigation of the response surface and contour curves, the optimized conditions for the process were identified. Of which the optimal concentrations of hydrochloric acid, copper chloride II and airflow were 1 mol.L^{-1} , 0.3 mol.L^{-1} and 0.5 L / min , respectively.

Keywords

Printed circuit boards; Corrosion of metals; artificial intelligence

Sumário

1 Introdução	16
2 Justificativa e relevância do trabalho	19
3 Objetivos	21
3.1. Objetivo geral	21
3.2. Objetivos específicos	21
4 Revisão bibliográfica	22
4.1. Placas de circuito impresso (PCI)	22
4.1.1. Composição e componentes	22
4.1.2. Classificação e processos de fabricação	23
4.2. Reações de oxirredução	31
4.2.1. Reações de Corrosão	32
4.2.1.1. Reação com cloreto de ferro III (FeCl_3)	33
4.2.1.2. Reação com persulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	34
4.2.1.3. Reação com soluções alcalinas	35
4.2.1.4. Reação com cloreto cúprico (CuCl_2)	36
4.2.1.4.1 Regeneração das soluções com CuCl_2	38
4.3. Técnicas de análises analíticas	41

4.3.1.Espectroscopia	41
4.3.2.Titulação Volumétrica	44
4.4.Modelagem do processo	45
4.4.1.Planejamento Experimental	46
4.4.2.Sistemas Inteligentes	49
4.4.2.1 Algoritmos genéticos	49
4.4.2.2 Redes neurais artificiais	52
5 Materiais e métodos	56
5.1.Materiais	56
5.2.Metodologia Experimental	56
5.2.1.Placas de Circuito Impresso	56
5.2.2.Designer do Circuito e transferência para placa	59
5.2.3.Remoção do Cobre em excesso	59
5.2.4.Planejamento Experimental	61
5.2.5.Titulação	62
5.2.6.Espectrofotometria	63
5.2.7. Modelagem por algoritmo genético	64
5.2.8. Modelagem por Rede Neurais Artificiais (RNA)	65

6 Resultados e discussões	67
6.1. Modelos polinomiais	79
6.2 Modelo com redes neurais artificiais	90
7 Conclusões	99
8 Sugestões para trabalhos futuros	101
9 Referências bibliográficas	102

Lista de figuras

Figura 4.1 Placa de circuito impresso. Fonte: Melo (2017).	24
Figura 4.2 Classe das placas de circuito impresso. Fonte: Moraes (2017)	25
Figura 4.3 Esquema simplificado do método subtrativo.	27
Figura 4.4 Criação do design da placa de circuito impresso. Fonte: Indústria Eurocircuits (2019)	27
Figura 4.5 Impressão do design do circuito numa folha de plástico. Fonte: Indústria Eurocircuits (2019).....	28
Figura 4.6 Passagem do design do circuito para a placa. Fonte: Indústrias Eurocircuits (2019).....	29
Figura 4.7 Placa de circuito impresso após a remoção do excesso de cobre (a) e PCI após a retirada do photo resist (b). Fonte: Indústrias Eurocircuits (2019).....	30
Figura 4.8 Placa de circuito impresso no momento de sua inspeção ótica. Fonte: Indústrias Eurocircuits (2019).....	31
Figura 4.9 Distribuição dos Complexos Cu (II) em função do Cl – livre.X Fonte: Adaptado Zhao et al. (2013)	37
Figura 4.10 Espectro de radiação eletromagnética evidenciando a faixa correspondente ao ultravioleta e visível (UV-Vis). Fonte: Skkog,D.A; Leary, J.J. (1992).	42
Figura 4.11 Atenuação de um feixe de radiação por solução absorvente. Fonte: Skoog et al. (2006).	43

Figura 4.12 Interações geométricas dos efeitos num planejamento experimental	
2 ² . Os efeitos principais são contrates entre as arestas opostas enquanto o efeito de interação é o contraste entre duas diagonais. Fonte: Rodrigues (2009).	47
Figura 4.13 Operadores genéticos mais utilizados. Fonte: Elben, A; Smith, J. (2007)	50
Figura 4.14 Representação dos ciclos de um algoritmo genético. Fonte: Carvalho, O.P.S (2008)	51
Figura 4.15 Esquema de uma rede neural artificial. Fonte: Oliveira et. al. (2010).	52
Figura 5.1 Fluxograma experimental.	58
Figura 5.2 Fases de preparo da placa.	59
Figura 5.3 Esquema utilizado nos primeiros ensaios.	60
Figura 5.4 Esquema utilizado nos ensaios.	61
Figura 5.5 Curva de calibração.	64
Figura 6.1 Resultado dos primeiros ensaios.	68
Figura 6.2 Sistema utilizado nos primeiros ensaios.....	70
Figura 6.3 Coloração das soluções ácidas de cloreto de cobre II com concentração de 1M, 2,5M e 4,0M, respectivamente.....	70
Figura 6.4 Representação do sentido do fluxo de ar presente nos ensaios.....	71
Figura 6.5 Placa lixiviada nas condições experimentais de de 1 mol.L ⁻¹ de ácido clorídrico, 0, 3 mol.L ⁻¹ de CuCl ₂ e 0.13 L/min.....	72
Figura 6.6 Condições iniciais (a) e finais (b) da solução com concentração de 1 mol.L ⁻¹ de ácido clorídrico, 0, 3 mol.L ⁻¹ de CuCl ₂	72

Figura 6.7 Placa lixiviada nas condições experimentais de 4 mol.L ⁻¹ de ácido clorídrico 0,3 mol.L ⁻¹ de CuCl ₂ e 0,5 L/min.....	73
Figura 6.8 Condições iniciais (a) e finais (b) da solução com concentração de 4 mol.L ⁻¹ de ácido clorídrico, 0,3 mol.L ⁻¹ de CuCl ₂	74
Figura 6.9 Placa lixiviada nas condições experimentais de 2,5 mol.L ⁻¹ de ácido clorídrico, 0,3 mol.L ⁻¹ de CuCl ₂ e 0,32 L/min.....	75
Figura 6.10 Condições iniciais (a) e finais (b) da solução com concentração de 2,5 mol.L ⁻¹ de ácido clorídrico, 0,3 mol.L ⁻¹ de CuCl ₂	75
Figura 6.11 Placa lixiviada nas condições experimentais de 4 mol.L ⁻¹ de ácido clorídrico, 0,3 mol.L ⁻¹ de CuCl ₂ e 0,13 L/min.....	76
Figura 6.12 Placa lixiviada nas condições experimentais de 1 mol.L ⁻¹ de ácido clorídrico, 0,3 mol.L ⁻¹ de CuCl ₂ e 0,5 NL/min.....	77
Figura 6.13 Condições iniciais (a) e finais (b) da solução com concentração de 2,5 mol.L ⁻¹ de ácido clorídrico, 0,3 mol.L ⁻¹ de CuCl ₂	78
Figura 6.14 Diagrama de Pareto do modelo obtido com o planejamento experimental.....	81
Figura 6.15 Dispersão para o modelo polinomial de primeira ordem.....	83
Figura 6.16 Comparação entre os dados estimados pelo modelo clássico, os preditos por AG com relação aos dados experimentais do processo de remoção de cobre obtidos na titulação.....	83
Figura 6.17 Superfície de resposta do modelo obtido com o planejamento experimental.....	84

Figura 6.18 Curva de Contorno do modelo obtido com o planejamento experimental.....	85
Figura 6.19 Dispersão para o modelo polinomial de primeira ordem.....	89
Figura 6.20 Comparação entre os dados estimados pelo modelo clássico, os preditos por AG com relação aos dados experimentais do processo de remoção de cobre obtidos na espectrofotometria	89
Figura 6.21 Janela do software MATLAB2018b indicando as características da rede neural com a melhor topologia de predição com os dados da titulação.....	92
Figura 6.22 Janela do software MATLAB2018b indicando as características da rede neural com a melhor topologia de predição com os dados da espectrofotometria.	93
Figura 6.23 Comportamento das respostas experimentais e preditas do processo de lixiviação na fase de teste a partir dos resultados da titulação.....	94
Figura 6.24 Janela do software MATLAB2018b indicando as características da rede neural de regressão.....	96
Figura 6.25 Comportamento das respostas experimentais e preditas do processo na fase de teste.....	97

Lista de tabelas

Tabela 4.1 Porcentagem em peso de material da PCI de computadores, televisores e celulares. Fonte: Tomasek et.al. (2000)	24
Tabela 5.1 Especificações dos materiais utilizados no estudo.	56
Tabela 5.2 Níveis dos fatores utilizados nos ensaios de remoção de cobre.....	61
Tabela 5.3 Arranjo dos ensaios realizados.....	62
Tabela 5.4 Reagentes utilizados na titulação.....	63
Tabela 6.1 Matriz do planejamento experimental.....	69
Tabela 6.2 Resultados obtidos na titulação.....	79
Tabela 6.3 Análise de variância (ANOVA) para predição do modelo de lixiviação do cobre.	80
Tabela 6.4 Comparação entre os resultados experimentais com os preditos pelo modelo clássico e pelo algoritmo genético.....	82
Tabela 6.5 Resultados obtidos na espectrofotometria.....	86
Tabela 6.6 Análise de variância (ANOVA) para predição do modelo de lixiviação do cobre.....	87
Tabela 6.7 Comparação entre os resultados experimentais com os preditos pelo modelo clássico e pelo algoritmo genético.....	88
Tabela 6.8 Arranjos testados para o ajuste do modelo de RNA para predição do processo.	91
Tabela 6.9 Resultados da rede neural artificial desenvolvida.....	95

1 Introdução

Em 2014, o mercado brasileiro de equipamentos eletrônicos obteve um faturamento de R\$ 2,5 bilhões, sendo vendido a cada minuto, 104 *smartphones*, 19 computadores e 18 *tablets* (Rodrigues, 2015). O lucro da indústria eletrônica, em 2016, foi de R\$ 129,4 bilhões, segundo levantamento feito pela Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica (ABNEE). Valor que corresponde a 2% do Produto Interno Bruto (PIB) do país no mesmo ano (ABNEE, 2018). Esses números demonstram elevados índices de consumo e expõem a grande rotatividade desses produtos, fatores fundamentais no ponto de vista econômico, mas que geram um problema ambiental substancial, a grande produção de resíduos tóxicos e lixo eletrônico, que precisam de uma disposição final adequada.

Os materiais eletroeletrônicos atuais possuem uma vasta gama de funcionalidades, tornando-se equipamentos cada vez menores, porém com alta complexidade. Para garantir toda essa aplicabilidade precisa-se construir uma estrutura de qualidade, que permita a passagem de corrente mesmo em circuitos complexos. As Placas de Circuito Impressos (PCIs) estão presentes na maioria dos produtos eletroeletrônicos, sendo consideradas a base do equipamento, uma vez que, é na superfície da placa que serão inseridos os compartimentos responsáveis pela condução elétrica.

As PCIs são formadas por três partes principais; substrato não condutor, circuito impresso condutor e componentes eletrônicos. As placas de circuito impresso são constituídas na sua maioria de material condutor, geralmente o cobre e podem ser produzidas a partir de dois métodos, o subtrativo ou aditivo. No primeiro, que é o mais utilizado, as trilhas de cobre são formadas a partir de um processo serigráfico ou por laminação de filmes (Melo, 2017). Em seguida, o excesso de metal é retirado por meio de uma reação corrosiva. Enquanto no segundo método, o cobre é adicionado diretamente na superfície do substrato mediante a eletrodeposição (Moraes, 2011).

De acordo com Yu et al. (2016), o primeiro agente corrosivo utilizado para produzir as placas de circuito impresso foi o cloreto de ferro III (FeCl_3). Para que a

reação entre o metal e o cloreto de ferro III ocorra, a solução reacional também deve ser composta de ácido clorídrico concentrado (HCl) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂). O uso deste reagente é benéfico para o processo, por ser uma substância de baixo custo, de fácil obtenção e com alto poder corrosivo. No entanto, a reação com FeCl₃ pode ser realizada apenas uma vez, o que reduz a vida útil do mesmo. Além disso, há também a produção de substâncias residuais complexas que precisam de uma disposição final adequada.

Por esse motivo, atualmente, a substância só é utilizada em produções de baixa escala e novos reagentes foram incorporados às linhas de produção, como perulfato de amônio ((NH₄)₂S₂O₈), a mistura reacional de ácido sulfúrico (H₂SO₄) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), soluções alcalinas, cloreto de cobre II, dentre outras. Alguns desses agentes lixiviantes, como o cloreto de cobre II possuem a capacidade de se regenerar através da sua interação com um agente oxidante, esta propriedade apresenta uma função importante no desenvolvimento de processos sustentáveis e mais ecológicos.

Diversas pesquisas científicas elucidam o crescimento da produção de PCIs, com a expansão da indústria, há também, a geração de maiores quantidades de resíduos. Allen e Almond, (2004) e Cucchiella et al. (2015) afirmam que a produção por metro quadrado de PCIs gera uma média de 1,5 a 3,5 L de solução residual. Em 2012, ao redor do mundo, a fabricação das placas, gerou um resíduo de um bilhão metros cúbicos (Jung et al., 2012). Além disso, Almeida et al. (2013) e Rubin et al. (2014), afirmam que mais de 70 mil toneladas de cobre são descartadas nas soluções de decapagem a cada ano, gerando um grande desperdício de recursos. As pesquisas mencionadas deixam explícito a necessidade do desenvolvimento de processos que diminuam a produção de resíduos ou que recuperem os mesmos. Porém, sem diminuir a qualidade da fabricação nem a eficiência na formação das trilhas do circuito impresso.

O uso de ferramentas como o planejamento experimental e de estratégias matemáticas, como algoritmo genético, redes neurais artificiais e modelos polinomiais de regressão. São alternativas para reduzir a produção de resíduos industriais, desenvolvendo medidas que otimizem o processo e aumente a capacidade de monitoramento do sistema. A aplicação dessas estratégias permite que se tenha uma maior compreensão do processo, sendo possível obter um conhecimento prévio das condições ótimas do mesmo, além dos valores mais

adequados das variáveis e parâmetros relativos à produção. Como a concentração de agente oxidante ideal para produzir determinada espessura de trilha de circuito.

Levando em consideração os aspectos abordados, esse projeto tem como objetivo investigar a reação do cloreto de cobre II (CuCl_2) em meio ácido com fluxo de ar para a produção de PCIs. Visto que esse composto tem a possibilidade de se regenerar sem a necessidade de descarte da solução. Sendo as variáveis independentes do processo, a concentração de HCl, e o fluxo de ar. Enquanto a concentração de cobre em solução é a variável dependente.

O projeto visa pesquisar as melhores condições reacionais para o processo, como a concentração de ácido clorídrico (HCl) e de oxigênio no meio para garantir que a fabricação das placas de circuito impresso seja eficaz. Além de desenvolver modelos utilizando estratégias de planejamento experimental, redes neurais artificiais e algoritmo genético para analisar se a lixiviação da placa de circuito impresso está em condições satisfatórias mediante o emprego da absorvância e da concentração de cobre em solução.

2 Justificativa e relevância do trabalho

Dentre os setores industriais que possuem taxas consideráveis de crescimento no Brasil, o setor eletroeletrônico foi o que apontou um incremento mais significativo no primeiro bimestre de 2018, segundo os dados divulgados pelo IBGE e agregados pela Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica (ABNEE, 2018). No acumulado dos dois primeiros meses do ano, a produção industrial do setor eletroeletrônico mostrou elevação de 15,6% em relação ao igual período de 2017, enquanto a indústria geral cresceu 2,8% em relação a fevereiro de 2017 (ABNEE, 2018).

Com o passar dos anos e o desenvolvimento industrial, os produtos eletroeletrônicos passaram por significativa transformação, além da funcionalidade, foram inseridas outras características para garantir sua competitividade, estes precisam ser leves, rápidos e possuírem aplicações que facilite, cada vez mais, o cotidiano do consumidor. Para isso, a construção da estrutura mecânica do eletrônico, as escolhas dos materiais e o tipo de fabricação também se desenvolveram, para garantir toda a aplicabilidade que o mercado exige.

No mundo, atualmente, o maior produtor de placas de circuito impresso é Hong Kong/China. Um estudo da divisão de tecnologia de materiais da Hong Kong Productivity Council (HKPCA) estima que apenas no ano de 2007 o setor industrial de produção de PCIs produziu mais de 26 milhões de metros quadrados de placas de circuito e gerou vendas estimadas de US \$ 1,1 bilhão por ano (HKPCA, 2007)

Entretanto, o mesmo estudo, estima que 7 milhões de litros de insumos químicos são usados na produção industrial das placas, o que gera uma grande quantidade de resíduo. Segundo a HKPCA (2007), um montante de HK \$ 24 milhões são gastos no tratamento de resíduos em cima do custo químico de HK \$ 9 milhões.

A partir dos fatos abordados, pode-se constatar que as placas de circuito impresso (PCI) possuem um papel crucial na indústria de eletroeletrônicos, uma vez que, é a partir do material condutor presente na placa e dos compartimentos eletrônicos inseridos na sua superfície que ocorrerá a condução elétrica necessária

para o funcionamento dos equipamentos. Todavia um estudo mais detalhado de processos que diminuam a produção de rejeitos na fabricação de PCIs se faz necessário, diminuindo ou até extinguindo os impactos ambientais gerados sem prejudicar a produtividade do setor.

Levando em consideração esses aspectos, o presente trabalho, busca pesquisar como o desenvolvimento de modelos para a avaliação de corrosão podem contribuir na investigação das condições ótimas do processo. Mediante a análise da lixiviação da placa de circuito impresso. Além de como o uso do fluxo de ar, para o aproveitamento do oxigênio como agente oxidante, podem influenciar na produção de PCI.

3 Objetivo

3.1. Objetivo geral

Desenvolver modelos matemáticos para avaliar a corrosão de placas de circuito impresso e a formação das trilhas de cobre, a partir da reação do cloreto de cobre II em meio ácido na presença de um fluxo de ar.

3.2. Objetivo Específico

- Analisar diferentes vazões de ar, para o aproveitamento do oxigênio, no meio reacional e diferentes concentrações de ácido clorídrico que podem influenciar no processo de corrosão das placas de circuito impresso.
- Investigar quantitativamente a concentração de cobre na solução, que é um indicativo da corrosão da placa de circuito impresso. Mediante o uso de técnicas como planejamento experimental, redes neurais artificiais e algoritmo genético.
- Desenvolver modelos matemáticos para a lixiviação do metal a partir dos dados obtidos no processo, como as concentrações iniciais dos reagentes, a concentração de cobre presente em solução após a reação, além dos valores de absorbância e pH da solução.
- Averiguar as condições reacionais ótimas no processo de corrosão proposto para a fabricação de placas de circuito impresso.

4 Revisão Bibliográfica

4.1. Placas de Circuito Impresso (PCI)

Com o incremento tecnológico e com a modernização dos eletrodomésticos, as placas de circuito impresso fazem-se presente na grande maioria dos equipamentos atuais, uma vez que possibilitam a criação de sistemas integrados. Isto é possível pois as PCIs direcionam a corrente em torno de sua superfície por meio de uma trilha de cobre. São essas trilhas que determinam o papel de cada peça na placa.

Acredita-se que as placas de circuito impresso tiveram origem na primeira metade do século XX. A maioria das publicações acerca do tema afirmam que o um engenheiro austríaco chamado Paul Eisler (1907 – 1995) inventou o circuito impresso ao patentear um método de se corroer uma camada de cobre depositada sobre uma superfície isolante em 1936. Porém, existe também uma outra patente, datada de 1925, em que Charles Ducas desenvolveu uma técnica em que se depositava uma tinta condutiva sobre um substrato isolante, dando origem a expressão ‘circuito impresso’ (Mehl, 2011)

De acordo com Melo (2017) as PCIs são formadas por três partes principais; o substrato não condutor ou laminado, o circuito impresso condutor e os componentes eletrônicos. O laminado é atualmente constituído na sua maioria de resina epóxi revestido internamente por uma fina camada de fibra de vidro. Sendo a parte responsável por isolar o circuito das demais áreas do equipamento. Enquanto o circuito impresso condutor; é a placa propriamente dita, formada por diversas chapas de material condutor, geralmente o cobre. Os componentes eletrônicos tais como processadores e resistências são elementos montados na superfície da placa, composto de diversos materiais, organizados de forma diferente, dependendo da função do eletrônico.

4.1.1.Composição e componentes

As primeiras placas de circuito impresso possuíam como substrato não condutor, uma chapa conhecida como fenolite. Sendo esta produzida mediante mistura de uma resina fenólica com uma certa quantidade de carga orgânica (papel picado ou serragem de madeira), apresentando uma coloração marrom podendo ser mais clara ou escura, dependendo do tipo de carga orgânica utilizada. Todavia esse material apresenta características higroscópicas devido a celulose, isto é, absorve umidade, provocando assim a perda da propriedade isolante ou mesmo a deformação mecânica da placa, ou seja, perda de desempenho (Oliveira, 2012).

Devido às limitações que o fenolite apresenta, atualmente, utiliza-se como laminado resina epóxi revestida internamente com uma fina camada de fibra de vidro. Sendo extremamente hidrofóbico, isolante e rígido. Outras alternativas de substrato são o teflon e o poliéster.

Além dos polímeros, as PCIs possuem ainda em sua composição diversos metais como cobre, ouro, ferro, alumínio, estanho, tântalo, gálio, alumínio, níquel, chumbo e cerâmicas. O cobre é o metal que está presente na placa em maior concentração, uma vez que este é o elemento que compõem o circuito impresso condutor. Já as cerâmicas geralmente encontradas são: sílica, alumina, mica e titanato de bário (Moraes, 2011)

Na superfície da placa são montados os componentes eletrônicos, os chips, resistências, condensadores, dispositivos magnéticos (indutores, transformadores, amplificadores, solenóides), transístores, díodos (pontes, LED's), terminais e conectores (Abrantes, 2009). Na Figura 4.1 é apresentada a imagem de uma placa de circuito impresso.



Figura 4.1: Placa de circuito impresso. Fonte: Adaptado Melo (2017)

As PCIs possuem diferentes composições, dependendo do tipo de equipamento eletroeletrônico produzido, por exemplo, as placas de celulares possuem um maior percentual em massa de metais e fibras de vidro quando comparadas com as de computadores e televisores, como descrito na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Porcentagem em massa de material de PCI de computadores, televisores e celulares

Material	Computadores % em massa	Televisores % em massa	Celulares % em massa
Metais e fibras de vidro	32,0	32,1	83,1
Orgânico	68,0	67,9	16,9

Fonte: Tomasek (2000)

Essa divergência se deve ao fato do tipo de placas serem diferentes para cada um dos eletroeletrônicos. Enquanto os televisores são fabricados com placas de face simples ou duplas, os telefones celulares são produzidos com placas multicamadas, em que estão presentes no mínimo 4 camadas de folhas de cobre.

4.1.2. Classificação e processos de fabricação

As placas de circuito impresso podem ser classificadas em três tipos; PCI de face simples, duplas e multicamadas. A diferença entre elas está basicamente na quantidade de folhas de cobre que constituem o circuito impresso.

No caso das PCIs de face simples há apenas um filme de cobre intercalado com um laminado de substrato. Nas placas de face dupla, têm-se dois filmes de cobre intercalado com laminado de substrato, enquanto as multicamadas são caracterizadas por terem de 4 a 16 filmes de cobre intercalado com laminado de substrato (Melo, 2017). A escolha do tipo de placa de circuito impresso dependerá do gênero de eletroeletrônico produzido. A figura 4.2 apresenta cada classe de PCI.

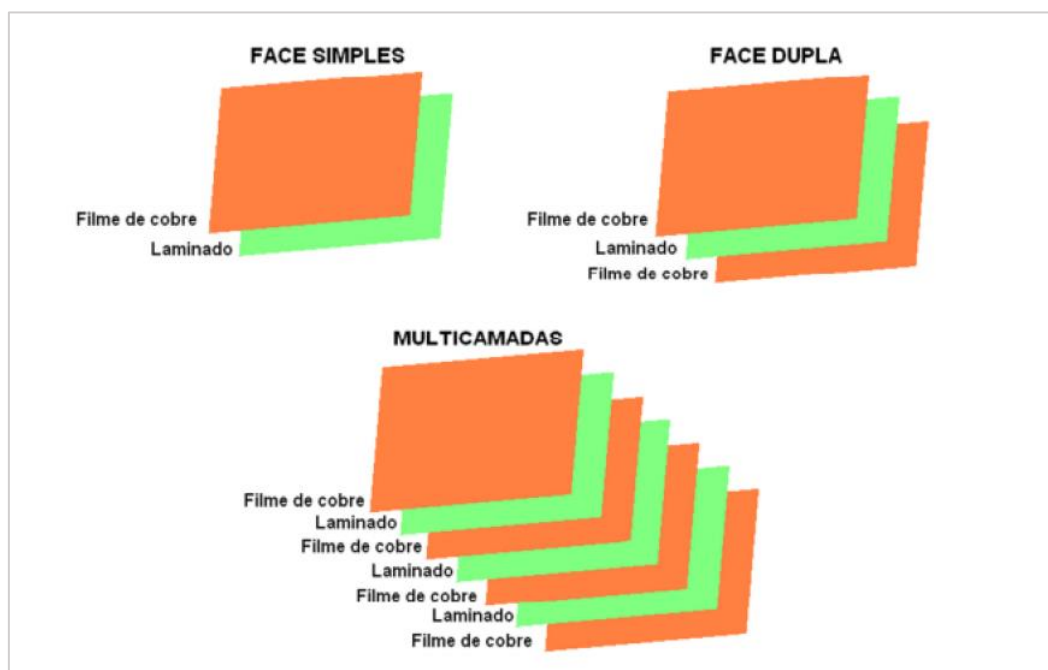


Figura 4.2: Classes das Placas de circuito impresso, segundo o número de camadas.

Fonte: Moraes (2011).

Os processos de fabricação das PCIs podem ser divididos em dois tipos, sendo o primeiro o processo aditivo. Nele as trilhas de cobre correspondentes ao desenho do circuito são eletrodepositadas diretamente na superfície do substrato. Essa

técnica gera uma economia significativa do metal, em virtude de ser inserido na placa a quantidade exata de metal necessário para a construção do circuito, entretanto, é considerada de alto custo, pelo uso da eletrodeposição.

O segundo processo é o método subtrativo, nessa técnica o substrato é coberto totalmente, em um dos lados ou ambos, por uma folha de cobre em que é impressa a imagem do circuito. Em seguida, o excesso de metal é retirado a partir de uma reação corrosiva para formar as trilhas de cobre correspondentes ao desenho do circuito. As etapas que determinarão a qualidade da placa, por esse procedimento, serão as fases de impressão do desenho do circuito e a corrosão química.

O método subtrativo é o mais utilizado industrialmente, devido ao custo menor de produção. No entanto, é necessário um maior controle do processo a fim de se evitar que ocorra excesso de corrosão, o que causaria danos às trilhas do circuito.

Dependendo do tipo de impressão da imagem do circuito na placa de cobre, o processo pode ser considerado como serigráfico e fotográfico. No método serigráfico a imagem do circuito é impressa por intermédio de um molde (caixilho com tela), a tinta é colocada sobre uma tela com umas regiões permeáveis e outras impermeáveis, de modo a formar o desenho do circuito sobre a base do filme de cobre. Esse procedimento é considerado de baixo custo e é muito utilizado para produzir circuitos em série, uma vez que se faz necessário a construção de um molde.

No método fotográfico a impressão ocorre com o uso de uma tinta fotossensível ou um filme plástico resistente à luz U.V (*dry-film* ou *photo resist*), esse tipo de material se polimeriza quando entra em contato com a luz U.V, tornando-se resistente à corrosão. As áreas do circuito em que o cobre deverá ser mantido são protegidas pela tinta. Sendo assim, a área da placa em que o metal deve ser mantido é transparente, enquanto na parte preta da impressão, não receberá o filme fotossensível e será corroída. Um esquema simplificado do método fotográfico é evidenciado na Figura 4.3.

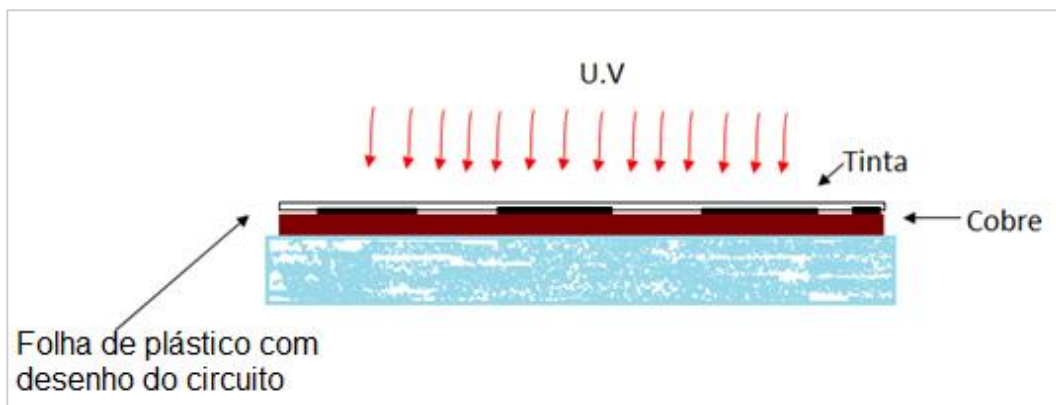


Figura 4.3: Esquema simplificado do método subtrativo fotográfico.

Neste trabalho, será utilizado como premissas, a técnica subtrativa. Esta possui, ainda, diversas outras etapas que serão descritas, tomando como base o processo de fabricação da Indústria PCBCART. A empresa divide a sua produção em fases, cuja descrição encontra-se apresentada a seguir.

Etapa 1: Projeto e Saída

O primeiro passo na produção de PCIs é a criação de um design para a placa segundo a necessidade estipulada pelo fabricante mediante o uso de programas como *Altium Designer*, *OrCAD*, *Pads*, *KiCad*, *Eagle*, dentre outros.

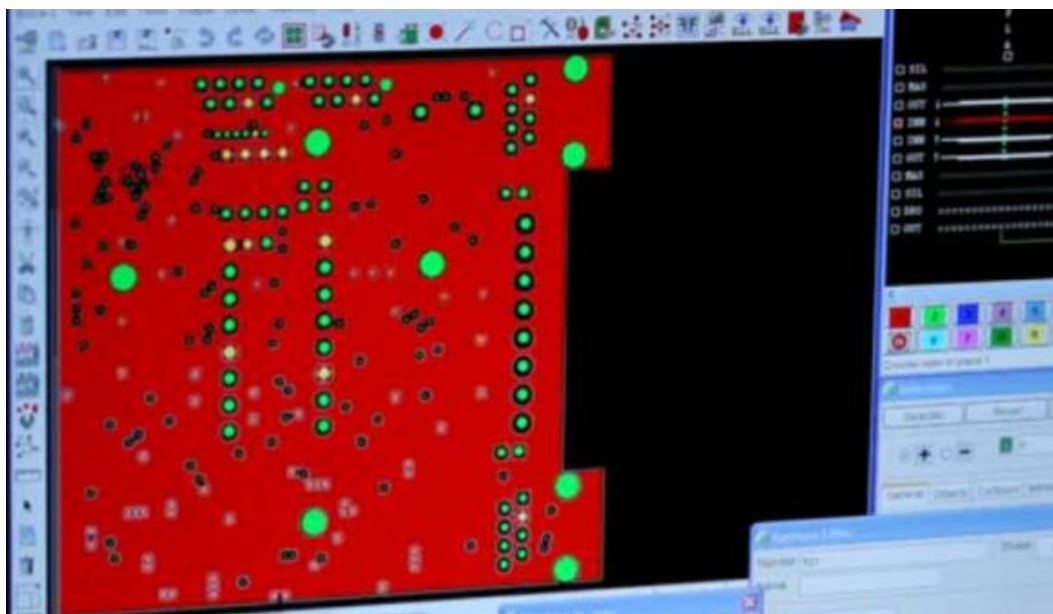


Figura 4.4: Criação do design da placa de circuito impresso. Fonte: Indústria Eurocircuits (2019)

Etapa 2: Do arquivo ao filme

Segundo as informações fornecidas pela PCBCART, a impressão do PCI começa depois que os projetistas exibem os arquivos esquemáticos da PCI e os fabricantes realizam uma verificação do designer. Usa-se uma impressora especial chamada plotter, que faz filmes fotográficos das placas, para imprimir o design das placas de circuitos.

O produto final resulta em uma folha de plástico com uma foto negativa do PCI em tinta preta.

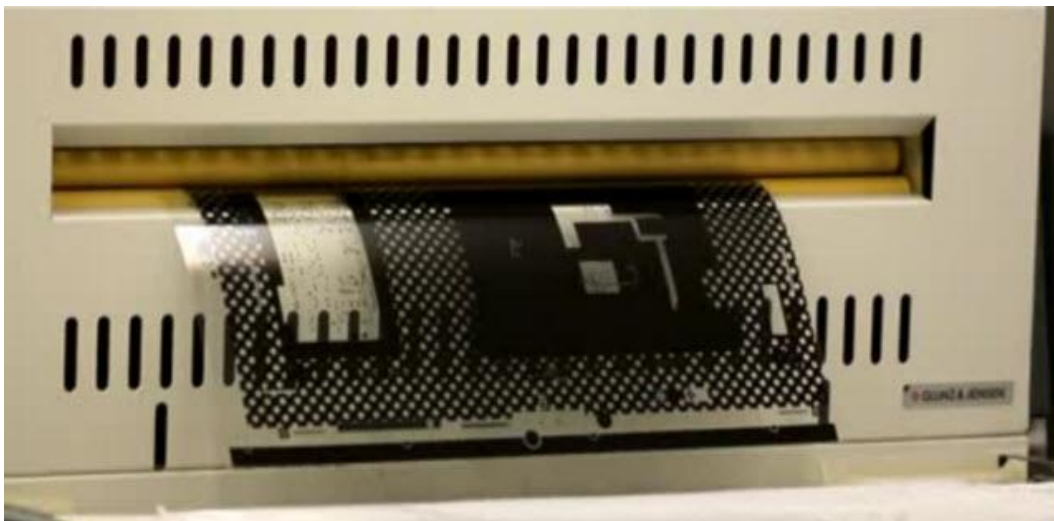


Figura 4.5: Impressão do design do circuito numa folha de plástico. Fonte: Indústria Eurocircuits (2019)

Etapa 3: Imprimindo as camadas internas

A criação de filmes na etapa anterior visa mapear uma figura de caminho de cobre. O próximo passo é a impressão da figura em uma folha de cobre. Nesta fase da fabricação prepara-se para fazer o PCI real. Para evitar qualquer defeito proveniente de sujeiras e poeiras, a limpeza das placas é imprescindível. Sendo assim, o laminado de cobre é limpo e passado para um ambiente descontaminado. Em seguida, segundo as informações fornecidas pela PCBCART, o painel limpo recebe uma camada de filme fotossensível. Isso garante uma correspondência exata dos filmes fotográficos para a filme fotossensível.

O filme e a placa se alinham e recebem uma rajada de luz UV. A luz passa através das partes claras do filme, endurecendo o filme fotossensível

no cobre por baixo. A tinta preta do *plotter* evita que a luz atinja as áreas que não devem endurecer, e elas devem ser removidas.

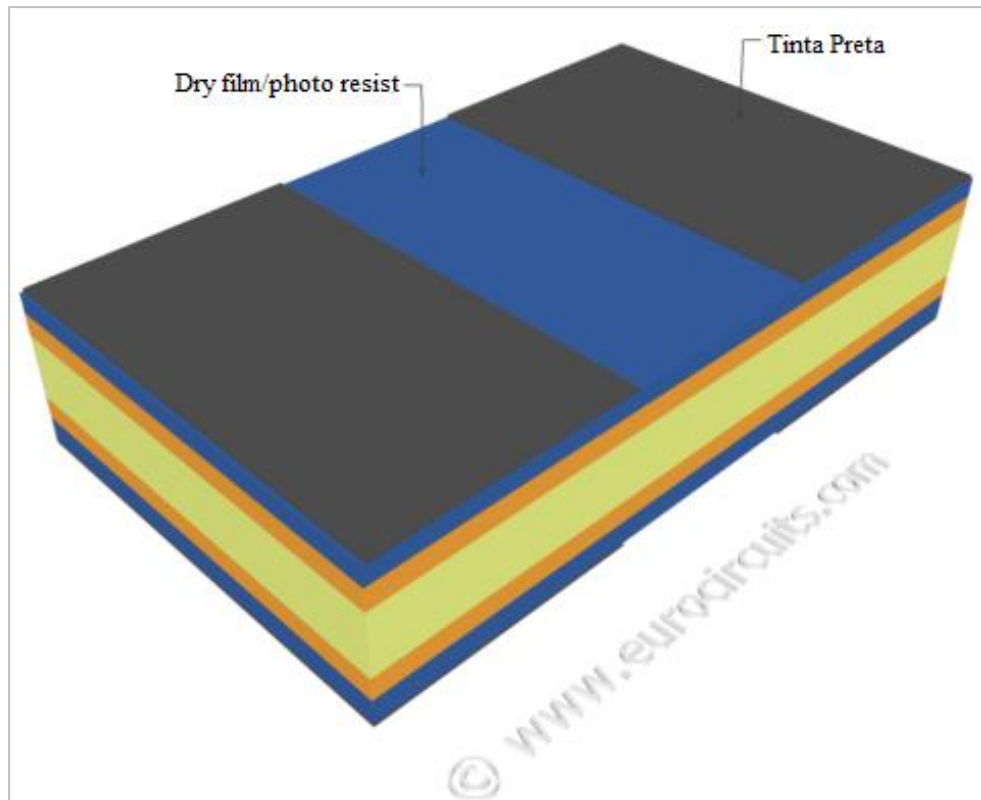


Figura 4.6: Passagem do design do circuito para a placa. Fonte: Indústrias Eurocircuits (2019)

Etapa 4: Remover o cobre indesejado

A remoção do cobre em excesso é a próxima etapa do processo de fabricação. Após a remoção do filme fotossensível e da delimitação da área de cobre que deve ser mantida, uma solução química com potencial corrosivo retira o cobre indesejado. Enquanto o filme fotossensível endurecido protege o metal que deve permanecer na placa de circuito impresso.

De acordo com a PCBCART, nem todas as placas de cobre são criadas iguais. Algumas mais pesadas requerem maiores quantidades de solução corrosiva e diferentes tempos de exposição. A maioria das PCIs se baseiam em especificações semelhantes, porém, as placas mais pesadas exigem atenção adicional para o espaçamento entre as trilhas de cobre.

Atualmente, diversos reagentes são empregados nessa etapa da produção. Sendo cloreto de cobre (II), amplamente utilizado para retirar o

cobre em excesso das placas, sem agredir o meio ambiente. Uma vez que, em condições apropriadas, o agente corrosivo pode ser recuperado indefinidamente, o que representa uma economia no custo de produção e a diminuição na produção de rejeitos industriais.

Após a remoção do cobre em excesso, é necessário retirar a camada endurecida que protegia o metal. A remoção é feita com uma solução de hidróxido de sódio.

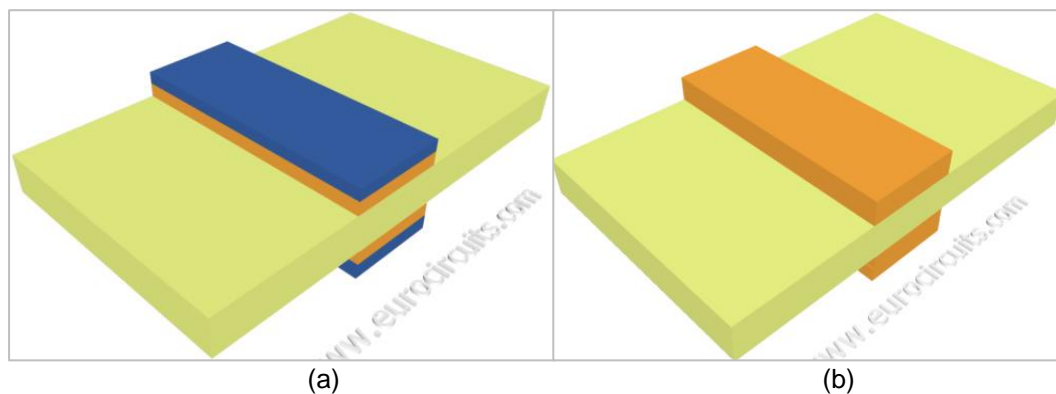


Figura 4.7: Placa de circuito impresso após a remoção do excesso de cobre (a) e PCI após a retirada do photo resist (b). Fonte: Indústrias Eurocircuits (2019)

Etapa 5: Alinhamento de camadas e Inspeção ótica

De acordo com as informações fornecidas pela PCBCART, após o preparo prévio das PCIs, as camadas requerem punções de alinhamento para garantir que todas estejam alinhadas. Os furos de registro alinham as camadas internas às externas. O técnico coloca as camadas em uma máquina chamada punção ótica, que permite uma correspondência exata para que os furos de registro sejam perfurados com precisão. Outra máquina realiza uma inspeção ótica automática dos painéis para confirmar uma ausência total de defeitos.

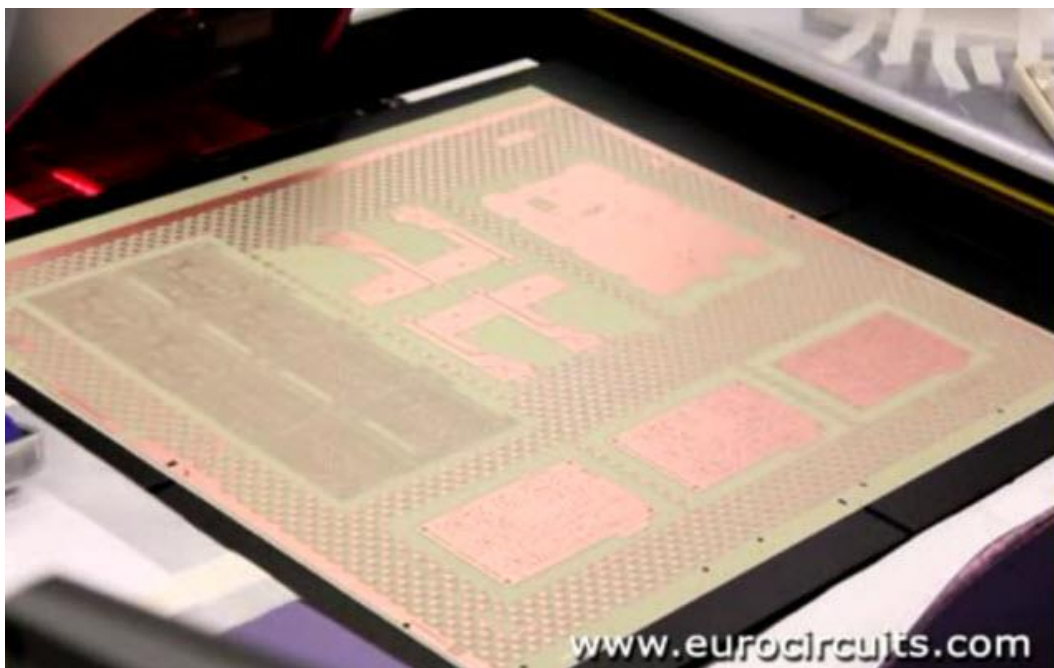


Figura 4.8: Placa de circuito impresso no momento de sua inspeção ótica. Fonte: Indústrias Eurocircuits (2019)

Vale ressaltar que a metodologia descrita contém apenas as etapas iniciais da produção de PCIs em série, estas fases serão cruciais para a realização do presente trabalho. Entretanto, há ainda, outras etapas que visam a fabricação de folhas duplas e multicamadas como a perfuração, a inserção dos componentes eletrônicos, pintura, teste elétricos, dentre outras.

O presente trabalho busca, a partir das informações apresentadas, desenvolver um método que se assemelha ao processo industrial, mas que possa ser utilizado em escala de bancada.

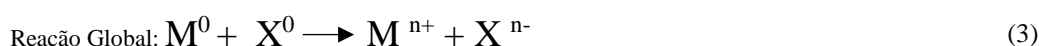
4.2.Reações de oxirredução

Dentre as diversas reações químicas existentes, as reações de oxirredução também conhecidas como redox estão entre as mais comuns, estando presentes nos ciclos de vida dos animais e plantas. Além disso, essas reações também são encontradas em processos industriais importantes como a fabricação e ação de alvejantes e no processo de corrosão (Brown et al., 2005)

A oxirredução pode ser definida como uma reação em que ocorre a transferência de elétrons de um determinado elemento para outro, muitas vezes

representada pela variação do número de oxidação (NOX) dos compostos envolvidos.

De acordo com Gentil (2007), o termo oxidação representa um aumento no número de oxidação, pela perda de elétrons, enquanto a redução representa a diminuição do número oxidação pelo ganho de elétrons. O agente oxidante será a substância capaz de ministrar a oxidação, sendo este o elemento que será reduzido. A ideia inversa ocorre com o agente redutor. Um esquema genérico das reações redox é apresentado a seguir:



4.2.1. Reações de Corrosão

A reação de corrosão é amplamente empregada nas indústrias químicas e pode ser definida popularmente como o desgaste dos materiais a partir de uma reação do mesmo com o meio que se encontra. O exemplo mais conhecido dessas reações é a deterioração da maioria dos metais, que tendem a voltar ao seu estado natural na forma de óxidos ou sulfetos. Existem dois tipos de corrosão, a química e a eletroquímica.

A corrosão química, ocorre com menos frequência na natureza e envolve operações onde as temperaturas são elevadas. Esse tipo de corrosão não necessita do meio aquoso e também é conhecida como corrosão em meio não aquoso ou corrosão seca (Cavalcante,2010).

Já a corrosão eletroquímica, dentre os dois tipos, é a mais comum. Esta reação ocorre em meio aquoso, sendo definida como uma reação de oxirredução, onde há a troca de elétrons entre os compostos envolvidos na reação. Desse modo, há a circulação de elétrons na superfície do material, que geralmente é um metal, isto é, o metal age como redutor, cedendo elétrons que são recebidos por uma substância oxidante, presente no meio corrosivo (Gentil,2007).

Gentil (2007) classificou a corrosão como um processo espontâneo, sendo considerados reações químicas e eletroquímicas que ocorrem geralmente na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo. A corrosão está

constantemente transformando os materiais metálicos, fazendo com que os mesmos voltem ao seu estado inicial de compostos, ou mais exatamente, em óxidos e sulfetos metálicos.

Essa reação possui um papel importante na produção de placas de circuito impressos, visto que, é responsável pela etapa de retirada do cobre presente em excesso na placa e pela produção das trilhas do metal no circuito.

Atualmente, diversos agentes corrosivos são utilizados na remoção do cobre para criação do circuito impresso. Tanto que estes podem ser dividido em duas categorias; dos dificilmente recicláveis e dos facilmente recicláveis. No primeiro grupo estão contidas as soluções que possuem baixa capacidade de regeneração, sendo prejudiciais ao meio ambiente. Essas soluções eram amplamente utilizadas no início do desenvolvimento da indústria de placas de circuito impresso e a sua utilização vem sendo reduzida com o passar dos anos. Dentre os reagentes que estão nessa classe pode-se citar o cloreto de ferro III (FeCl_3), perfulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) e a mistura reacional de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

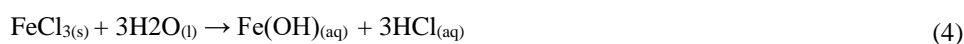
O segundo grupo é constituído das soluções que possuem grande capacidade de regeneração, diminuindo assim o impacto ao meio ambiente. Os reagentes que constituem esse grupo são o cloreto de cobre II (CuCl_2) e soluções alcalinas.

Nos itens a seguir, um resumo de cada processo utilizando os diferentes tipos de agentes corrosivos é apresentado.

4.2.1.1. Reação com cloreto de Ferro III (FeCl_3)

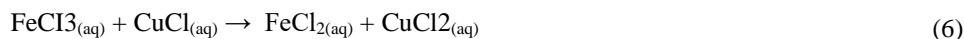
Qualquer substância com potencial de consumir o cobre pode ser usada na produção de PCIs, entretanto, o primeiro agente corrosivo utilizado foi o cloreto de ferro III (FeCl_3). Podendo ser encontrado comercialmente no estado sólido ou em solução.

Em meio aquoso a seguinte reação corresponde a interação entre o cloreto e a água.



A principal limitação dessa reação é a formação do hidróxido de ferro, que é insolúvel e não participa do processo de corrosão, o que aumenta a produção de rejeitos industriais.

Ao reagir a solução de cloreto de ferro III com o cobre presente na placa de circuito impresso para ocasionar a corrosão, as seguintes reações são observadas (Yu et al.,2016).



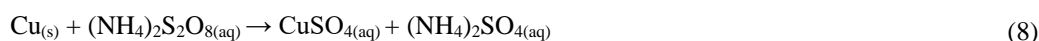
O principal benefício da corrosão com cloreto férrico é o seu alto poder corrosivo, que ainda pode ser potencializado ao adicionar outro reagente, o oxigênio, por meio de peróxido de hidrogênio ou dissolvido no meio.

A retirada do cobre indesejado das placas com essa solução ocorre com altas taxas de velocidade. Porém, a produção do hidróxido de ferro insolúvel impossibilita a sua reciclagem, sendo usada apenas uma vez. A coloração escura da solução prejudica também a análise visual e qualitativa do decorrer da corrosão.

4.2.1.2.Reação com persulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

O emprego deste reagente na indústria de placas de circuito impresso teve início em 1970. Entretanto, segundo Çakir (2008), esse reagente não apresenta uma alta aplicabilidade, devido ao seu alto custo, sua baixa taxa de dissolução e capacidade de corrosão menor que de outros compostos usualmente utilizados, como os cloretos.

Seu uso se ocorre em um meio reacional que contém, além do persulfato de amônio, ácido sulfúrico e cloreto de mercúrio. O mecanismo das reações químicas é expresso a seguir:



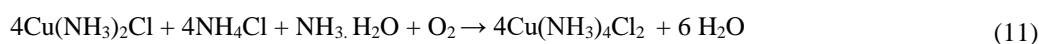
Os íons de persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) produz dois íons sulfato e ao mesmo tempo oxidam o átomo de cobre metálico em um íon cúprico.



De acordo com Çakir (2008), a corrosão com esse agente é uma reação exotérmica e precisa de sistema de refrigeração de grande escala, sendo geralmente instável. Fato este que dificulta a sua aplicação, por isso, o reagente é utilizado somente em processos específicos, para micro gravações e tratamento de superfície da folha de cobre antes de chapear, onde a espessura da corrosão é de apenas 20 a 70 mm.

4.2.1.3. Reação com soluções alcalinas

O emprego deste reagente na indústria de placas de circuito impresso ocorreu a partir de 1977. As soluções alcalinas também são soluções que possuem a capacidade de regeneração. De acordo com Hu et al. (2009), os principais componentes da mistura reacional são cloreto de cobre (CuCl_2): 15%, amônia ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 10 a 20%, cloreto de amônio (NH_4Cl) e estabilizador, cuja temperatura do meio está entre 40 e 60 ° C e pH entre 9,5 e 9,8. As reações genéricas do processo são apresentadas a seguir;



Robert (2002) e Yang (2006) mencionam em seus trabalhos um método de extração e recuperação de cobre a partir da solução proveniente da fabricação de PCIs, em que estão presente no meio, o cobre oxidado, a amônia e os sais proveniente do resíduo da extração. Essa técnica foi desenvolvida e criada pela empresa Shanghai Lvcheng Environmental Protection Technology Co., Ltd.

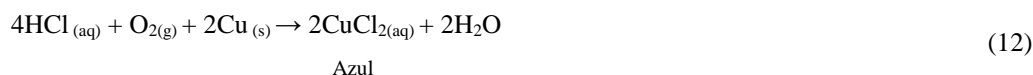
Além dos dados já apresentados no presente trabalho, Robert (2002) relata também que apenas no ano de 2002, as usinas locais de PCIs de Cingapura produziram 70000 L de reagente amoniaco por mês. Fatores que demonstram a crescente preocupação da indústria eletrônica mundial de encontrar alternativas que possibilite um crescimento sustentável frente ao aumento expressivo da sua produção.

4.2.1.4. Reação com cloreto de cobre II (CuCl₂)

Diferentemente da reação do cloreto de ferro III e do persulfato de amônio com o cobre, o cloreto de cobre II é caracterizado como um dos reagentes que possuem a capacidade de serem reciclados devido a sua propriedade de regeneração.

Os íons de cobre não são solúveis em água, uma maneira de solubilizar esse metal é a partir da lixiviação ácida, porém, dentre os ácidos disponíveis para a lixiviação, o ácido clorídrico sozinho não possui a capacidade de produzir grandes concentrações de sais de cobre. Por isso, a necessidade de inserir também um agente oxidante como reagente, geralmente é empregado o peróxido de hidrogênio, para acelerar a velocidade da reação e produzir o CuCl₂. Incluir agitação vigorosa no meio reacional e adicionar pequenas concentrações de cloreto de cobre II também são alternativas para acelerar a reação.

O cloreto de cobre II (CuCl₂) em solução reage com o cobre metálico presente na placa, solubilizando uma maior quantidade de cobre até a saturação da solução, que pode ser observada a partir da mudança de coloração devido a formação do cloreto de Cobre I (CuCl). A seguir são apresentadas as reações genéricas envolvidas no processo;



A formação dos cloretos de cobre pode ser identificada a partir da mudança de coloração da solução. Outros compostos podem estar presentes no meio, o que modifica as características colorimétricas da solução.

Zhao et al. (2013), Geordiadou & Alkire (1993), Hikita et al. (1981) e Fritz (1980), investigaram o comportamento cinético das soluções de cloreto de cobre II em meio ácido mediante o uso de ácido clorídrico. Segundo Zhao et al. (2013) no meio estudado pode existir no mínimo cinco espécies de complexos proveniente do íon Cu⁺², sendo eles; Cu²⁺, CuCl⁺, CuCl₂, CuCl₃⁻ e CuCl₄²⁻, e até seis espécies provenientes do íon Cu⁺¹; Cu⁺, CuCl, CuCl₂⁻, CuCl₃²⁻, Cu₂Cl₄²⁻ e Cu₃Cl₆³⁻. A

distribuição dos complexos dependerá fortemente da concentração de cloreto livre no meio e da concentração dos íons de cobre. Entretanto, tanto Zhao et al. (2013) quanto os demais autores abordam em seus trabalhos que as espécies predominantes nas soluções ácidas de cloreto de cobre II são Cu^{2+} , CuCl^+ , CuCl_2 , CuCl_3^- e CuCl_4^{2-} . Na Figura 4.5 é representado o diagrama de distribuição dos cloro complexos em solução aquosa, sendo este em função da $[\text{Cl}^-]$ livre.

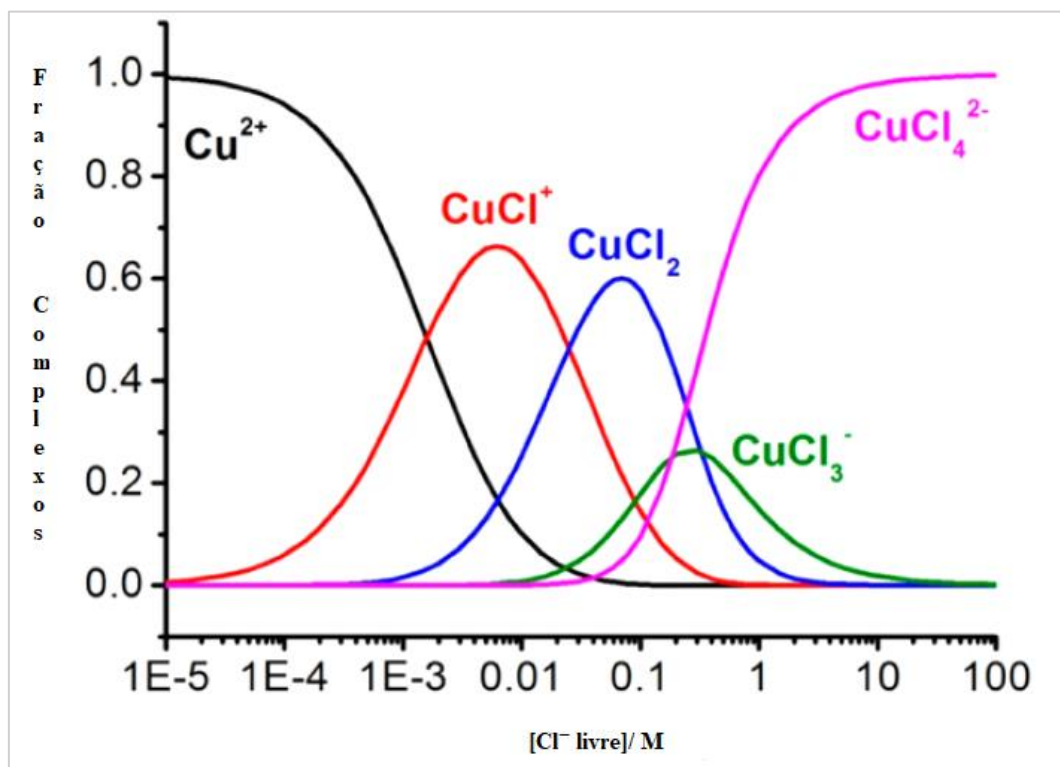


Figura 4.9: Distribuição dos Complexos Cu (II) em função do Cl^- livre. Fonte: Adaptado Zhao et al. (2013)

A seguir é apresentada as possíveis reações dos cloros complexos presentes em predominância, de acordo com Geordiadou & Alkire (1993):



Segundo Greenwood & Earnshaw (1997), soluções aquosas que contém complexos de Cu (II) podem ter colorações distintas, devido à presença

predominante de determinado composto. O autor relaciona a cor azul a complexos do tipo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e a coloração amarela ou vermelha para a presença de complexos do tipo $[\text{CuCl}_{2+x}]^x$. Dessa forma ele caracteriza soluções com baixa concentrações de $[\text{Cl}^-]$ como azulada e com altas concentrações como esverdeada. Gill & Taylor (1967) também afirmam que o CuCl_2 na presença de ácido clorídrico reage formando cloro complexos do tipo CuCl_3^- (vermelho) e CuCl_4^{2-} (verde/amarelo).

4.2.1.4.1. Regeneração das soluções com cloreto de cobre II

As técnicas amplamente estudadas de regeneração dessas soluções são a eletrólise, a regeneração química e a floculação e sedimentação. Yu et al. (2016), menciona em seu trabalho que aproximadamente um bilhão de metro cúbicos de soluções corrosivas são geradas por ano, em todo o mundo. As soluções alcalinas e de cloreto cúprico são a maioria. As técnicas mais usadas são definidas a seguir:

Método Eletrolítico

Na eletrólise, a corrente elétrica é utilizada para proporcionar a ocorrência da reação que tem característica não espontânea. A célula eletrolítica é dividida em anodo e catodo. No caso das soluções de cloreto cúprico, Cu^{+1} é transformado em Cu^{+2} no anodo, enquanto no catodo os íons ácidos presentes no meio são transformados em $\text{H}_{2(g)}$. A seguir, as reações genéricas do processo são descritas.



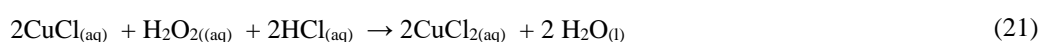
Um grande número de pesquisas vem estudando a eletrólise como técnica de regeneração dos rejeitos industriais da produção de PCIs. Dentre elas pode-se citar o trabalho de Yang et al. (2013) que investigou o uso de uma célula eletrolítica em que tinha como ânodo tridimensional um feltro de carbono poroso e como catodo

folhas de cobre. Além de uma membrana de troca iônica para separar as câmaras anódica e catódica da célula. No estudo foi possível obter uma regeneração da solução e recuperação de cobre eficiente, além de ter um custo mais baixo do que as técnicas comercialmente utilizadas por possuir um catodo de baixo custo e um menor consumo de energia.

Regeneração Química

O conceito básico da regeneração química é a oxidação da solução utilizada para a produção de placas de circuito impresso através de um composto químico, ou seja, um agente oxidante. Dentre os mais utilizados pode-se citar o peróxido de hidrogênio, o gás cloro e o oxigênio. O princípio dessa técnica de regeneração é o mesmo empregado na eletrólise, a transformação dos íons, Cu^{+1} presente no resíduo em Cu^{+2} . As principais vantagens desse método são a alta produtividade, taxa de reação contínua e estável além do baixo custo de produção (YU et al., 2016). Dentre as desvantagens estão o aumento substancial de solução produzida, pois todas as reações têm como subproduto a água e a inserção de aditivos químicos ao meio, como ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio. Ademais essa técnica, diferentemente da eletrólise, não permite a recuperação do metal. Abaixo é apresentado a reação genérica de cada método de regeneração.

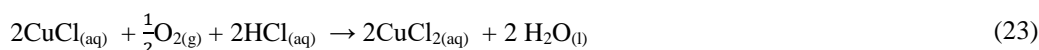
➤ Regeneração com Peróxido de Hidrogênio



➤ Regeneração com Gás Cloro



➤ Regeneração com oxigênio



Esse tipo de técnica é amplamente utilizado pelas indústrias que produzem PCIs, devido a possibilitam a regeneração completa do CuCl_2 o que é mais atrativo economicamente do que comprar o reagente Puro (Cakir, 2006). Além disso, o

excesso de solução pode ser vendido a outras empresas ou como aditivo para coloração na produção de plásticos.

Cakir (2006) menciona em seu trabalho que dentre as técnicas apresentadas, a que apresenta um menor custo e alta eficiência é a que utiliza o gás cloro, entretanto, a mesma possui alta periculosidade, pois o gás cloro é um composto extremamente tóxico.

Floculação e Sedimentação

Nos dois primeiros métodos o princípio da recuperação da solução está na oxidação, sendo a solução saturada, em que há grande concentrações de cloreto cuproso, reciclada a partir da reação de oxirredução. Convertendo-se em uma solução rica em cloreto cúprico. Entretanto, no processo de floculação sedimentação o mesmo não ocorre. Nele, os íons de cobre são coagulados através de um agente coagulante, geralmente sulfato férrico ou de alumínio, para assim ser sedimentado e removido. Nas duas técnicas há a possibilidade de reutilização da solução, que possui altas concentrações de cloreto cúprico. A principal diferença está nos rejeitos produzidos por cada técnica. Nas que a oxidação é o princípio há um aumento de volume de solução produzida, visto que a recuperação tem como produto final CuCl_2 e H_2O . Enquanto que na floculação há a produção de uma mistura concentrada de cobre e agente coagulante tornando o último método menos atrativo, devido ao aumento de composto químico presente em seus rejeitos.

A utilização do cloreto de cloro II é amplamente empregada na indústria de produção de placas de circuito impresso. Entretanto, as etapas de produção de PCI e da recuperação da solução são estudadas separadamente. A divisão de tecnologia de materiais da Hong Kong Productivity Council (HKPCA, 2007) desenvolveu um processo para a produção de PCI em que as etapas de corrosão e regeneração ocorriam simultaneamente, porém, em reatores distintos. Desse modo, a solução reciclada era bombeada para o reator principal, onde ocorre a corrosão da placa por meio de um sistema de reciclo. O trabalho da HKPCA foi satisfatório e se apresentou de forma eficaz pela redução na produção de rejeito industrial.

Fundamentado no conceito de redução de efluentes, o presente trabalho buscou investigar o comportamento do processo quando as duas etapas ocorrem simultaneamente, ao criar uma condição experimental em que o ácido clorídrico e o oxigênio estejam em excesso. Com objetivo estudar como as condições do meio

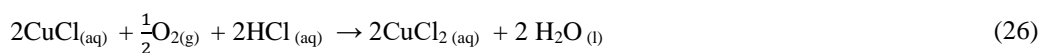
reacional poderia influenciar na reação de corrosão e consequentemente na produção de PCI.

Desse modo, em um meio reacional em que o ácido clorídrico e o ar para o aproveitamento do oxigênio estão em excesso as seguintes reações podem ser encontradas:

➤ Reações de corrosão do Cobre, como descrito no item



➤ Regeneração com o oxigênio



4.3. Técnicas de Análises Analíticas

4.3.1. Espectroscopia

A espectroscopia é uma técnica analítica em que se baseia na interação da radiação eletromagnética com a matéria. Os métodos espectroscópios de análise são baseados na medida de quantidade de radiação produzida ou absorvida pelas moléculas ou pelas espécies atômicas de interesse. Existem vários métodos fundamentados nessa interação, como absorção, emissão, quiminescência e fluorescência (Skoog et al., 2006). Entretanto, todos os métodos têm como embasamento o estímulo da amostra a ser analisada a partir da aplicação de uma forma de energia. De acordo com Skoog et al. (2006), esse estímulo pode ser dado através da energia térmica na forma de calor, como na espectroscopia de emissão. Por meio de uma reação química, como na espectroscopia por quiminescência, ou ainda, através da incidência de luz como no caso da espectroscopia por absorção.

A espectroscopia de absorção no UV-Vis ou espectrofotometria no UV-Vis foi a técnica utilizada no presente trabalho e por isso um estudo mais aprofundado da técnica é apresentado.

Espectrofotometria no UV-Vis

Na espectrofotometria no UV-Vis mede-se a quantidade de luz absorvida em função do comprimento de onda que está dentro do intervalo referente ao UV-Vis compreendido na faixa de 180 nm à 780 nm, como ilustrado na Figura 4.6.

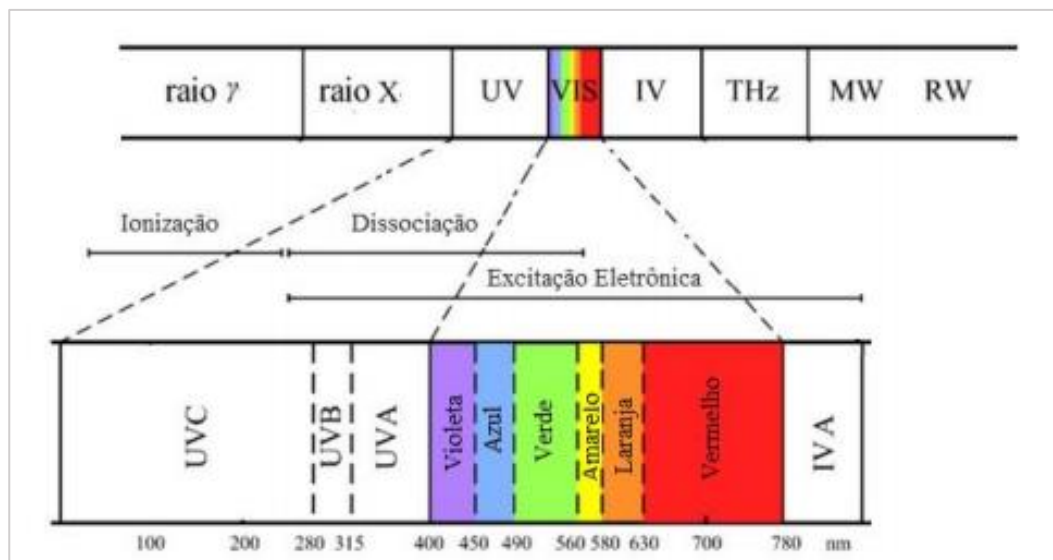


Figura 4.10: Espectro de radiação eletromagnética evidenciando a faixa correspondente ao ultravioleta e visível (UV-Vis). Fonte: SKOOG, D.A.; LEARY, J.J. (1992).

A medida de absorção pode fornecer tanto informações qualitativas da amostra (analito), quanto medidas quantitativas. Na medida em que cada espécie molecular, seja ela orgânica ou inorgânica, é capaz de absorver suas próprias frequências características da radiação eletromagnética. Dessa forma, energia é transferida para a molécula por meio da absorção e desse processo resulta um decréscimo da intensidade da radiação eletromagnética incidente (SKOOG et al., 2006).

O funcionamento de um espectrômetro no UV-Vis baseia-se no princípio da emissão de um espectro amplo a partir de uma fonte externa de luz (feixe de radiação), esse espectro envolve toda faixa de onda que o aparelho engloba. (CANASSA et al., 2018).

O decréscimo da intensidade do feixe pode ser visualizado na Figura 4.7, a seta larga (P_0) representa o feixe incidente e significa maior potência radiante que aquela transmitida pela solução (P). O caminho óptico da solução absorvente é igual a b e sua concentração é igual a c . O princípio do processo segue a lei de absorção ou Lei de Beer-Lambert (SKOOG et al., 2006).

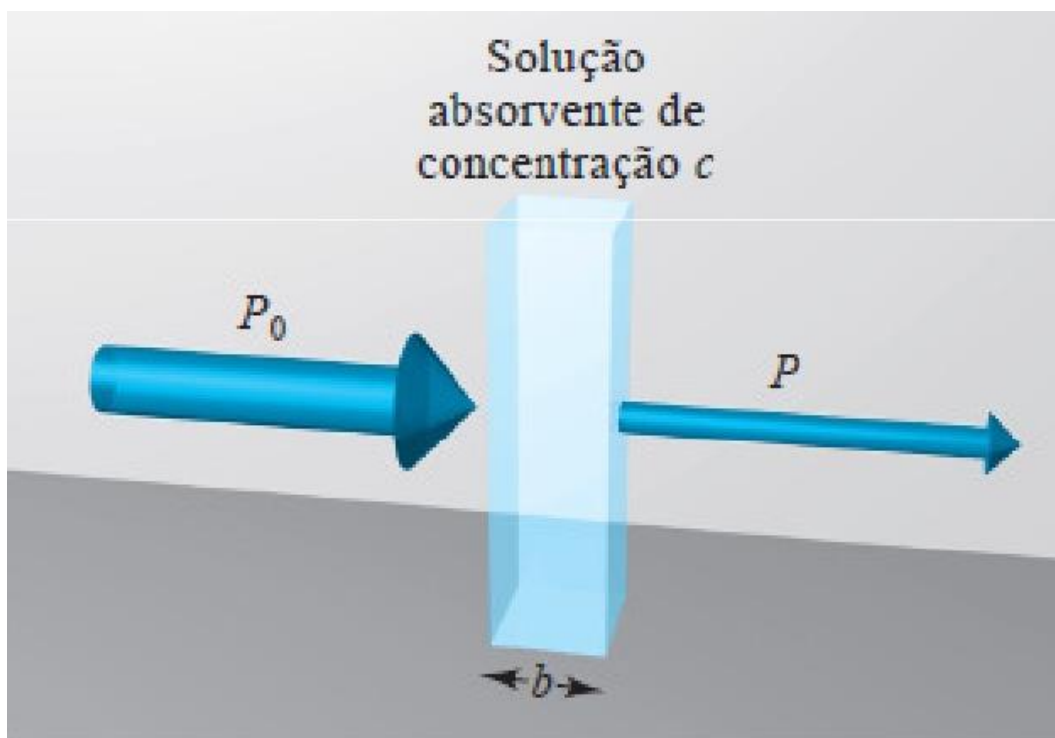


Figura 4.11: Atenuação de um feixe de radiação por uma solução absorvente Fonte: SKOOG et al. (2006).

A lei Beer-Lambert expressa quantitativamente como a grandeza de atenuação depende da concentração das moléculas absorventes e da extensão do caminho sobre o qual ocorre a absorção. A luz atravessa um meio contendo o analito que a absorve, um decréscimo de intensidade ocorre na proporção que o mesmo é excitado. Sendo assim, a transmitância T da solução é a fração da radiação incidente transmitida pela solução, como mostrado na equação 1 (SKOOG et al., 2006).

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (27)$$

Enquanto que a absorbância é uma medida que se relaciona de forma logarítmica com a transmitância, sendo descrita como:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} \quad (28)$$

Por conseguinte, a absorbância pode ser expressa através da Lei de absorção da seguinte maneira:

$$A = \log \frac{P_0}{P} = abc \quad (29)$$

Em que b representa o caminho óptico do meio absorvente, c é a concentração de uma espécie absorvente e a é a constante de proporcionalidade determinada absortividade (SKOOG et al., 2006).

4.3.2. Titulação Volumétrica

A titulação é uma técnica analítica utilizada para determinar a concentração de um composto através da reação deste com um reagente cuja concentração é conhecida. É caracterizada por ser uma medida de análise volumétrica em que o titulado (solução a ser investigada) reage com o titulante (solução cuja concentração é conhecida). O procedimento é realizado através da adição gradual do titulante ao titulado, o qual deve reagir completamente com a substância de interesse. A identificação da reação se dá de forma qualitativa, por meio da verificação de uma mudança física na solução analisada, que pode ser uma mudança de cor ou formação de precipitados. Para a visualização da mudança de cor é preciso adicionar também uma substância indicadora a solução investigada (SKOOG et al., 2006).

De acordo com SKOOG et al. (2006) o momento em que ocorre essa alteração física é denominado ponto final e está diretamente relacionado à condição de equivalência do sistema, conhecido como ponto de equivalência. Esse ponto é determinado teoricamente e é alcançado quando a quantidade adicionada de titulante é quimicamente equivalente à quantidade de substância que se analisa, com base na relação estequiometria da reação envolvida na titulação. A diferença do volume ou massa entre o ponto de equivalência e o ponto final é o erro da titulação. A concentração da amostra é determinando por meio de cálculos estequiométricos baseando-se no volume gasto de titulante e na sua concentração.

A titulação pode ser classificada segundo o tipo de reação empregada no processo, dentre elas têm-se; a titulação por neutralização, formação de complexos, precipitação, dentre outras. A titulação por complexação, cuja definição é detalhada posteriormente, foi a técnica empregada neste trabalho.

Titulação com formação de complexos

Na volumetria de complexação um íon metálico reage com determinado ligante (agente complexante/quelatos). Este agente fixa-se aos íons metálicos formando complexos internos hidrossolúveis não dissociados ((SKOOG et al., 2006). Estes compostos possuem uma estabilidade relativa, cuja reação genérica é descrita a seguir.



Um agente complexante amplamente utilizado é o EDTA, ácido etilenodinitrilotetraacético na forma de sal dissódico dihidratado. Esse composto consegue formar complexos com um grande número de metais, sendo muito utilizado na indústria química. Para a observação da reação de formação do complexo é necessário a adição de indicadores, que nesse caso serão indicadores metalocrômicos. Segundo Merck (1972), esses indicadores são substâncias que também formam combinações complexas com o metal que é titulado, entretanto, são menos estáveis que os complexos formados com os quelatos.

Vale ressaltar que ambas as técnicas podem ser usadas para caracterizar quantitativamente soluções. Porém, cada técnica demanda condições específicas de análise, a fim de garantir uma avaliação de qualidade e com baixos índices de erro. As técnicas de titulação geralmente são empregadas em soluções que possuem altas concentrações ou com formação de precipitado. Enquanto, o emprego da espectrofotometria é indicado quando as soluções são geralmente diluídas, o que evita perdas ou espalhamento da luz incidente. Uma vez que a ocorrência desses fenômenos aumenta o erro da análise.

4.4. Modelagem do processo

Nesse subitem será exposto os conceitos básicos das técnicas utilizadas no presente trabalho para a construção de modelos que possam descrever o processo estudado. Foram elaborados três tipos de modelos distintos, dois deles foram construídos utilizando equações polinomiais.

O primeiro modelo foi elaborado a partir da estratégia de planejamento experimental. Sendo um modelo polinomial de regressão, desenvolvido mediante a metodologia clássica de otimização que utiliza o gradiente da função objetivo para verificação do resultado. Dessa forma, a função objetivo deve ser contínua em todos

os pontos. Os parâmetros do modelo foram obtidos a partir dos métodos de mínimos quadrados.

O segundo modelo polinomial foi construído a partir da modelagem por sistemas inteligentes, mediante a utilização de um algoritmo genético (AG). Essa técnica difere da anterior por ser um método de otimização global, ou seja, a busca por soluções aproximadas não se baseia num elemento inicial único que é inteiramente manipulado pela interferência humana. Mas sim, o próprio algoritmo se retroalimenta, com os melhores arranjos desenvolvidos afim de encontrar a solução ótima.

O sistema inteligente de rede neural artificial (RNA) é a terceira técnica de modelagem empregada. Este não se baseia em uma equação polinomial, mas sim no funcionamento do cérebro humano e na organização dos neurônios para prever o comportamento do sistema estudado.

4.4.1. Planejamento Experimental

O planejamento experimental é uma ferramenta estatística que muito auxilia na análise de experimento, visto que a técnica permite a determinação da influência de uma ou mais variáveis independentes do sistema sobre uma outra variável (variável dependente).

Através do exame dos resultados obtidos pelo planejamento experimental e dos gráficos de superfície de resposta, pode-se minimizar custos e/ou maximizar rendimentos e produtividade (SANTOS,2015). Uma vez que, após a validação estatística é possível usar os resultados obtidos na construção de superfície de resposta que possibilita a determinação ótima para o processo estudado.

O modelo de planejamento experimental mais simples é o definido como 2^k , com o número de fator k igual a 2. Nele investiga-se qual será o efeito da interação dos dois fatores (variáveis independentes) na variável estudada.

Para executar um planejamento experimental, é preciso que os experimentos sejam executados para todas as possíveis combinação dos níveis das variáveis independentes. Isto é, uma combinação dos diferentes valores que as variáveis podem assumir no planejamento (Rodrigues, 2009).

Segundo Santos (2015), essa metodologia estatística permite a redução do número de experimentos (ou tentativas) uma vez que os fatores conseguem ser combinados, sem utilizar procedimentos isolados de tentativa e erro.

O número de ensaios realizados é obtido mediante a multiplicação dos números de níveis e fatores que envolvem o planejamento experimental. No caso de um planejamento do tipo 2^2 , serão necessários 4 ensaios em condições diferentes. Além de se ter também a possibilidade da realização dos experimentos no ponto central, ou seja, nas condições medianas dos fatores. O uso dos pontos centrais permite uma análise mais completa do sistema investigado sem ter que aumentar expressivamente o número de experimentos. As interações geométricas dos efeitos num planejamento experimental desse tipo estão representadas na Figura 4.8.

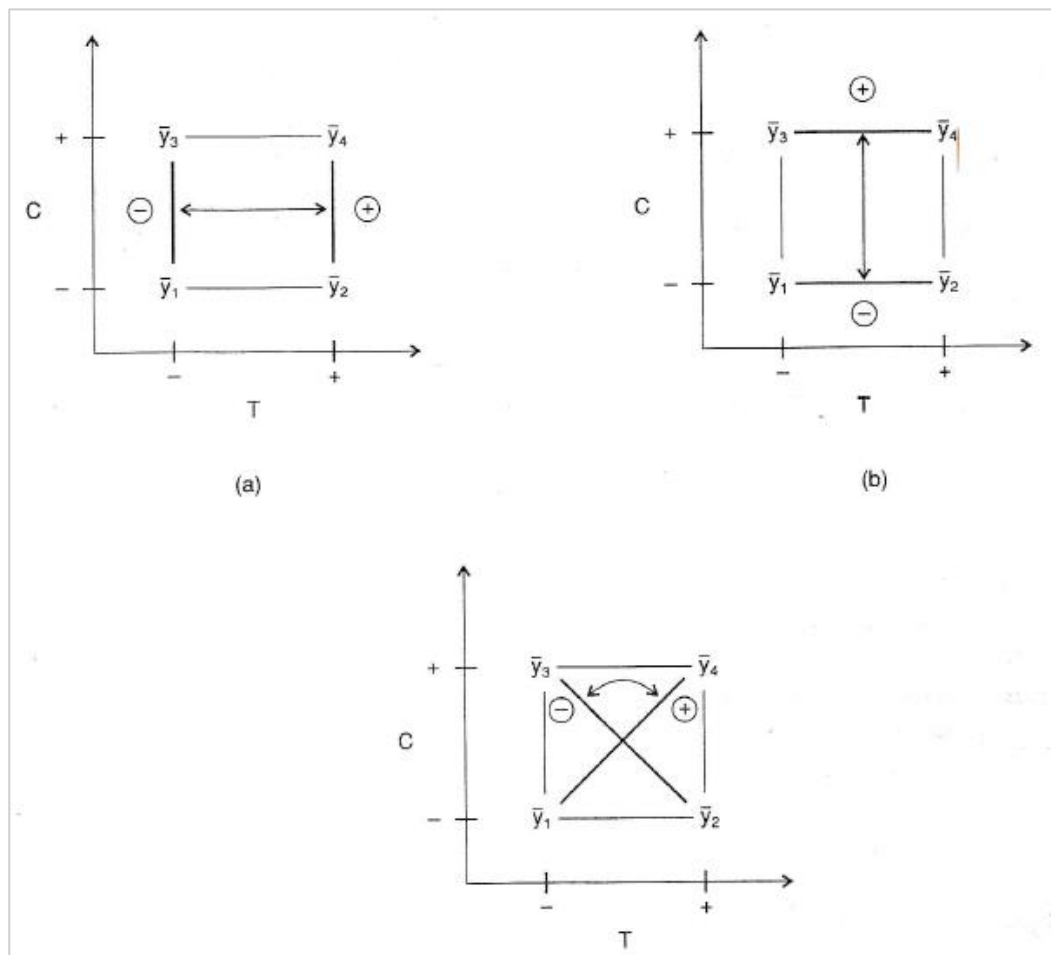


Figura 4.12: Interações geométricas dos efeitos num planejamento experimental 2^2 . Os efeitos principais são contrastes entre arestas opostas (a) e (b), enquanto que o efeito da interação é o contraste entre duas diagonais. Fonte: Rodrigues (2009)

Os efeitos do planejamento experimental podem ser calculados conforme as equações:

$$A = \frac{y_2 + y_4}{2} - \frac{y_1 + y_3}{2} \quad (31)$$

$$B = \frac{y_3 + y_4}{2} - \frac{y_1 + y_2}{2} \quad (32)$$

$$C = \frac{y_4 - y_1}{2} - \frac{y_2 + y_3}{2} \quad (33)$$

O modelo estatístico é ajustado em relação ao limite de confiança determinado pelo operador a partir dos valores tabelados presentes na literatura.

Para um planejamento fatorial do tipo 2^2 , a equação 34 relaciona as variáveis controladas do processo (fatores x_1 e x_2), com a média geral da resposta (β_0) e os parâmetros de regressão ($\beta_1, \beta_2, \beta_{12}$) estimados por meio do emprego do métodos de mínimos quadrados (Santos, 2015).

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + e \quad (34)$$

Os parâmetros de regressão são definidos através da relação representada na equação 32:

$$\beta_1 = \frac{A}{2}, \beta_2 = \frac{B}{2}, \beta_{12} = \frac{C}{2} \quad (35)$$

A partir dos resultados obtidos experimentalmente é possível construir um modelo matemático empírico, mediante o uso das eq. (34) e eq. (35). Esse modelo pode ser validado estatisticamente mediante a análise de variância (ANOVA) e o teste F de significância.

A análise de variância, baseia-se na decomposição da variação total da variável resposta (variável dependente) em elementos que podem ser atribuídos as variáveis independentes e ao erro experimental. Essas variações podem ser medidas por meio da soma dos quadrados totais, quadrados médios das variáveis independentes e do erro. Mediante esses resultados é possível calcular o valor F do modelo, que tem o objetivo de investigar se os efeitos das variáveis independentes

do processo e a interação das mesmas, possuem influência significativa na determinação da resposta da análise, que é a variável dependente.

Além disso, a partir do planejamento experimental é possível obter também, superfícies de resposta, em que se pode determinar as condições ótimas para o processo.

4.4.2.Sistemas Inteligentes

As técnicas de inteligência artificial (IA) desenvolvem sistemas computacionais, dispositivos e mecanismos com o objetivo de receber as percepções do ambiente que estão inseridas, para assim executar ações. Baseando-se na capacidade do ser humano de pensar, desenvolver o raciocínio e comportamento a partir de informações predeterminadas. Norvig, P. & Russell, S. (2013) afirmam que o início do desenvolvimento da inteligência artificial ocorreu após a segunda guerra mundial, sendo o primeiro registro do uso dessa nomenclatura datado de 1956. Algumas das IAs mais utilizadas atualmente são os algoritmos genéticos (AGs) e as redes neurais artificiais (RNAs).

4.4.2.1.Algoritmos Genéticos

Os Algoritmos Genéticos podem ser definidos como uma técnica de busca que procura soluções aproximadas, geralmente, em problemas de otimização. Eles se baseiam nos mecanismos de seleção natural e da genética.

Segundo Holland (1975), nesses algoritmos o espaço de busca de um problema é representado por uma coleção de indivíduos, sendo representado por cadeias de caracteres e definidos como cromossomos. O objetivo do AG é encontrar, dentre os indivíduos, os que apresentam melhores características. A qualidade do indivíduo é medida por meio da função de aptidão, enquanto a parte do espaço de busca avaliado é denominado população.

A população de indivíduos, na maioria das vezes, é formada aleatoriamente. Sendo elaborada por meio da correlação dos valores das variáveis de interesse. A partir do método de ranqueamento, os indivíduos são classificados conforme as suas aptidões para que os melhores sejam selecionados (Valim,2018). Para encontrar soluções melhores ao problema, a população interage e a sua adaptação é avaliada por meio da função objetivo, que é o alvo da otimização.

Para garantir a evolução da população e o processo de otimização do sistema, operadores genéticos são utilizados para gerar novos indivíduos. As operações mais conhecidas para otimização do sistema estudado são denominadas; cruzamento (crossover) e mutação (mutation). No cruzamento há a recombinação do material de dois indivíduos de modo que dois novos indivíduos sejam criados. Já na mutação, é usado apenas um cromossomo. Nesse procedimento, ocorre uma troca aleatória de um caractere (valor) contido nos genes de um cromossomo por outro caractere válido. Na figura 4.9 uma exemplificação do processo é representada.

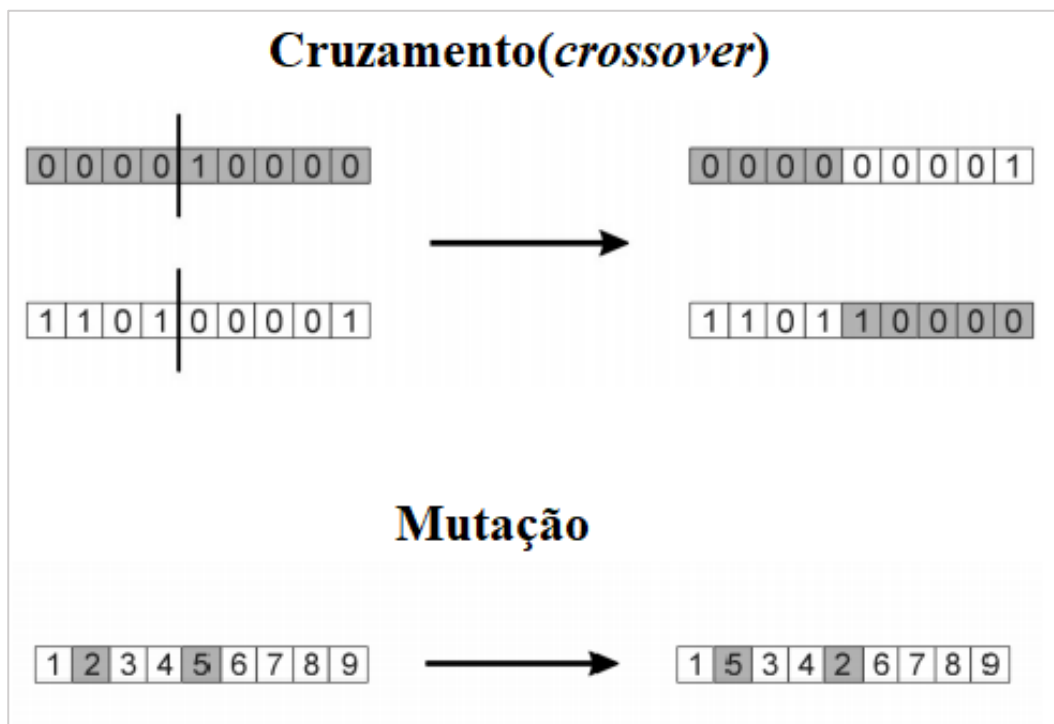


Figura4.13: Operadores genéticos mais utilizados. Fonte: Adaptado Eiben, A.; Smith, J. (2007) apud Valim,2018.

De acordo com Carvalho O.P.S. (2008), os operadores genéticos permitem que uma dada população gere populações sucessivas que melhoram sua aptidão ao longo do processo, ao mesmo tempo que essas novas gerações de soluções possuam, de alguma forma, características da população que lhe deu origem. O ciclo de operações sucessivas realizadas para aprimorar o sistema estudado a partir do uso do algoritmo genético é exemplificado a seguir (Figura 4.10). As mesmas serão executadas até o momento em que se encontra um resultado

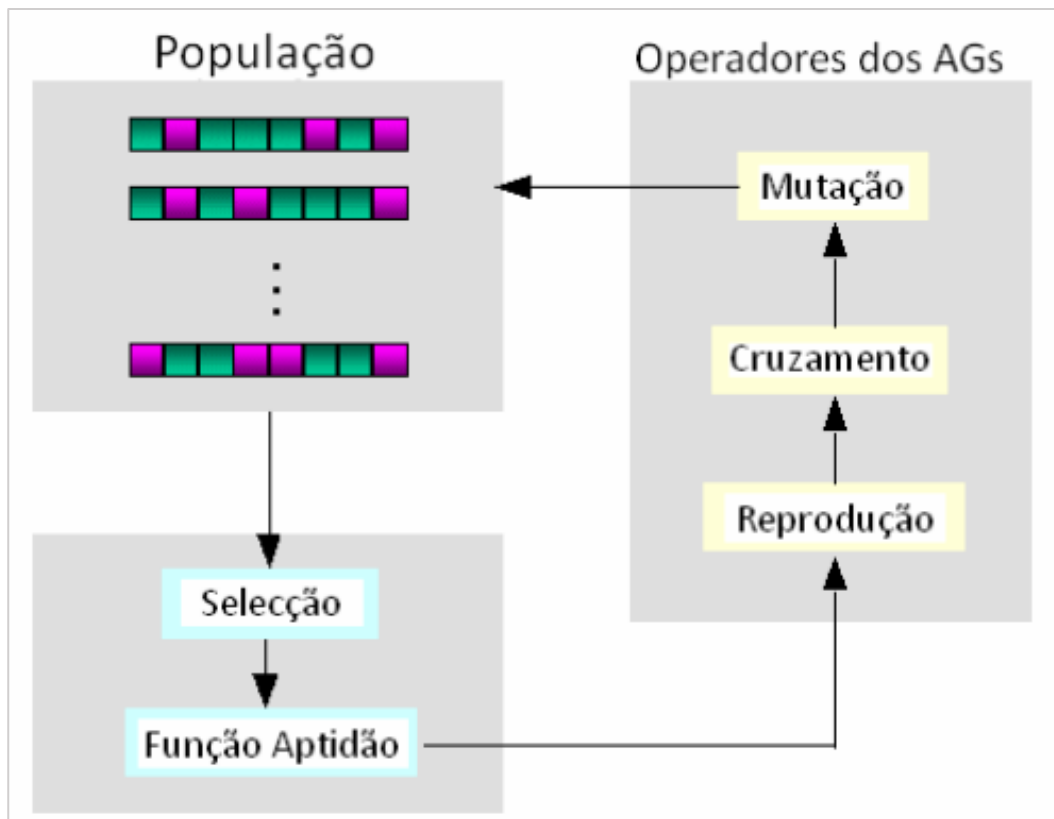


Figura 4.14: Representa   o dos ciclos de um algoritmo genético. Fonte: Carvalho, O.P.S. (2008).

Zambiasi (2010), em seu trabalho, diferencia as técnicas de otimiza   o tradicionais dos algoritmos genéticos. Segundo o autor, os métodos de otimiza   o tradicionais utilizam a busca e aprimoramento das solu   es por intermédio de um elemento inicial único que   inteiramente manipulado. Fazendo uso da estatística relacionadas ao problema para aprimor  o ou solucion  o. Enquanto os algoritmos genéticos são algoritmos de otimiza   o global. Isto  , eles empregam uma estratégia de busca paralela e estruturada, mas aleatória, que   voltada em dire   o ao reforço da busca de pontos de "alta aptid  o", nos quais a fun   o a ser minimizada (ou maximizada) tem valores relativamente baixos (ou altos).

A mesma metodologia estatística empregada no planejamento experimental foi utilizada na elabora   o do algoritmo genético. Uma vez que as mesmas variáveis do processo são controladas (fatores x_1 e x_2). Sendo assim, a equa   o 31 também descreve o modelo estatístico empregado na otimiza   o com o algoritmo genético. A principal diferença entre as duas técnicas está na metodologia de cálculo, visto que o algoritmo genético possui a capacidade de otimiza   o mais eficaz, o que

aprimora a estimativa dos resultados, quando comparado com o emprego do método de mínimos quadrados.

4.4.2.2. Redes Neurais Artificiais

Nas redes neurais, a estrutura computacional é desenvolvida inspirando-se no sistema nervoso central, sendo apresentada como um sistema de neurônios interligados, que computam valores de entradas para assim prever uma informação de saída, a partir das funções fornecidas e dos ajustes possíveis do modelo. Sendo o grande diferencial dessa técnica a capacidade de melhora contínua e aprendizado da rede.

A seguir, na Figura 4.11 é apresentado um esquema simplificado do arranjo de uma rede neural, em que é definido as entradas (x_0, x_1, x_2, x_m). As camadas de neurônios escondidas ou intermediárias, recebem as informações da camada de entradas. Enquanto a última camada é a camada de saída, onde a solução do problema é encontrada a partir da função de ativação obtida através da relação entre os pesos e os valores de entrada da rede (Oliveira et al., 2010).

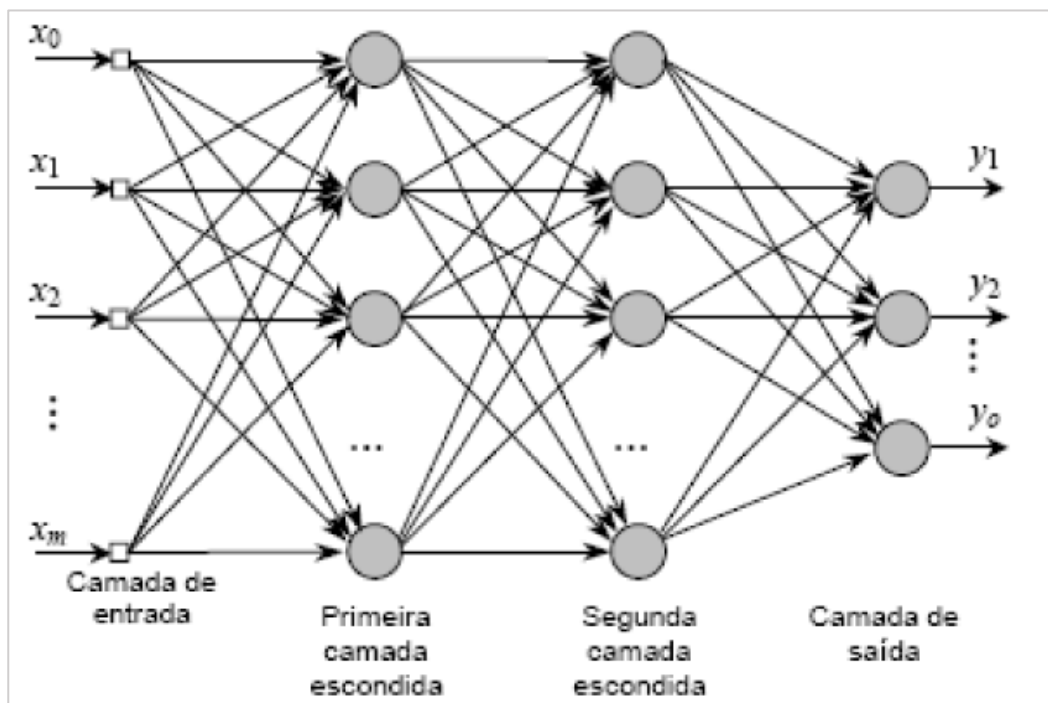


Figura 4.15: Esquema de uma rede neural artificial multicamadas. Fonte: Oliveira et al. (2010)

Uma função de ativação tem a propriedade de estimular um neurônio, que emite ou não o sinal com as informações, dependendo da análise do seu valor com o limiar definido para o neurônio (Valim,2018). A eq. (36) apresenta a análise realizada para a tomada de decisão de ativação do neurônio. Em que n representa o número de terminais de entrada do neurônio; $x_i w_i$ descreve o valor da informação do peso associado ao terminal de entrada e θ é o valor limiar do neurônio.

$$\sum_i^n x_i w_i \geq \theta \quad (36)$$

As funções de ativação mais utilizadas são:

$$\text{Função linear: } f(x) = ax \quad (37)$$

$$\text{Função sigmoide logarítmica: } f(x) = \frac{1}{1+e^{-ax}} \quad (38)$$

$$\text{Função sigmoide logarítmica: } f(x) = \frac{1}{1+e^{-x}} \quad (39)$$

$$\text{Função tangente hiperbólica: } f(x) = \frac{1-e^{-x}}{1+e^{-x}} \quad (40)$$

No *software* Matlab essas funções recebem o nome de *purelin*, *logsig*, *radbas* e *tansig*, respectivamente.

De acordo com Oliveira et al. (2010), sua escolha dependerá do tipo de sistema em que a rede estará inserida. Além dos pesos, as bias também apresentam um importante papel na estruturação da rede, uma vez que elas são incluídas no somatório da função de ativação, com o intuito de aumentar o grau de liberdade desta função. Para assim aprimorar capacidade de aproximação entre resposta gerada pela rede com os valores reais gerados pelo sistema observado.

A resolução de problemas por meio do uso de RNAs só é possível quando se conhece os dados de entrada do sistema estudado. Deve-se separar esses dados em pelo menos dois conjuntos distintos; o de treinamento e de teste.

➤ Treinamento das redes neurais artificiais

Diversos algoritmos podem ser utilizados para treinar uma rede neural artificial, sendo estes classificados em dois grupos; os algoritmos de treinamento supervisionado e o de treinamento não supervisionado. A principal diferença entre eles está na ao tipo de dados fornecidos à rede. No primeiro, são disponibilizados os dados de entrada e saída esperados para o sistema estudado. Enquanto no segundo, apenas os dados de entrada são inseridos e o aprendizado ocorre por meio da regularidade nos dados observados (Valim,2018).

Dentre os algoritmos mais utilizados, pode-se citar o algoritmo supervisionado *backpropagation*.

De acordo com Oliveira et al. (2010), com ele, a etapa de treinamento torna-se um problema de minimização não linear sem restrições, no qual os pesos da rede são modificados iterativamente a fim de minimizar o erro quadrático entre a resposta desejada derivada das informações de entrada e dos dados obtidos no neurônio de saída. Sua definição, no ponto de vista estatístico, relaciona-se com a estimativa dos parâmetros do modelo da rede.

O treinamento da rede neural por esse algoritmo ocorre em duas fases, a fase *forward* e a *backward*

Na fase *forward*, os dados de entrada da etapa de treinamento são inseridos pela camada de entrada. A camada seguinte calcula seu sinal de saída, que será a entrada para outra camada subsequente. No final da fase, as respostas calculadas na camada de saída são comparadas com os dados fornecidos previamente à rede. Já a fase *backward* é iniciada pela camada de saída do erro. O erro calculado nessa camada é retro propagado, e mediante essa ação os neurônios da camada intermediária anterior à camada de saída ajustam seus pesos, a fim de minimizar o erro (Valim,2018).

A certificação do modelo desenvolvido na fase de treinamento é aferida na fase de teste. Em que se analisa se o mesmo é eficaz para predizer as saídas do sistema (Oliveira et al., 2010).

Vale ressaltar que a busca de uma melhoria continua dos processos de produção de PCIs tem crescido consideravelmente. Diversos trabalhos da literatura investigam meios de melhorar a produção mediante o uso de planejamento experimental e inteligência artificial. Como Smed et al. (2000), Chan & Chan (2003), que utilizaram o planejamento experimental para traçar alternativas de otimização da linha de produção das placas de circuito impresso. Levando em consideração como cada etapa, automatizada ou não, poderia influenciar no tempo de fabricação e na qualidade final do material. Ho & Ji (2005) se propuseram a estudar um problema de planejamento de produção para a montagem de placas de circuito impresso utilizando algoritmo genético. A fim de otimizar a fabricação, levando em consideração as várias linhas de montagem presente na indústria e o grande número de tipos de PCIs produzidos.

Entretanto, observa-se que a maioria dos trabalhos que utilizam ferramentas de otimização do processo tem como objetivo a melhoria da produção visando a redução do tempo de produção e automação do processo. Não havendo na literatura, um estudo amplo de como a etapa de remoção de cobre pode vir a influenciar nessa produtividade. Além de não ser levado em consideração o uso de ferramentas como o planejamento experimental e inteligência artificial para investigar a melhoria dessa etapa.

Dos trabalhos presentes na literatura que se dedicaram à um estudo mais direcionada para essa área, pode-se citar Li et al. (2005) que investigou a capacidade de predição de um modelo de rede neural artificial, no processo de foto-corrosão de quadro de chumbos. Visando estimar, mediante o modelo, as dimensões do furo piloto e, assim, determinar os parâmetros do processo necessários para melhorar a qualidade do quadro. Além de Bathi et al. (2011) que utilizou o planejamento experimental, algoritmo genético e rede neural artificial para investigar a capacidade de recuperação de cobre em águas residuais a partir de um processo de eletrocoagulação.

5 Materiais e métodos

Neste capítulo serão apresentados os materiais, equipamentos e procedimentos experimentais utilizados no *Desenvolvimento de modelos matemáticos para avaliação de processos corrosivos em placas de circuito impresso*.

5.1.Materiais

Para a realização do estudo foram utilizadas placas de circuito impresso de face simples, tinta específica para proteger as trilhas de cobre, ácido clorídrico, cloreto de cobre II e ar atmosférico. As especificações detalhadas dos materiais estão listadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Especificações dos materiais utilizados no estudo

Material	Fórmula química	Fabricante e grau de pureza
Placa de Face Simples	Cu	Interplay
Ácido clorídrico	HCl	ISO FAR 37%
Cloreto de Cobre II dihidratado	CuCl ₂ .2H ₂ O	Vetec 99%
Água destilada e deionizada	H ₂ O	99%
Ar	O ₂ /N ₂	21%/79%

5.2.Metodologia Experimental

As metodologias e os parâmetros empregados no estudo são descritos a seguir.

5.2.1.Placas de Circuito Impresso

Para realização desse trabalho foram utilizadas ao todo dezessete placas de circuito impresso quadrangulares de face simples nas dimensões 4 cm x 4 cm,

fabricadas pela empresa Interplay, as quais foram confeccionadas com fibra de vidro, resina epóxi e uma folha de cobre de 1,6 mm e 35 μ m de espessura. O fornecimento das placas de circuito impresso foi feito pelo Laboratório LAMAC, do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC- Rio. E todas as etapas experimentais foram realizadas no Laboratório de processos químicos e metalúrgicos da PUC-Rio.

Primeiramente as placas foram selecionadas e cortadas com um cortador de placa manual na dimensão aproximada de 4cm x 4cm. Em seguida as mesmas foram limpas com detergente e uma esponja de aço para remover qualquer impureza e o óxido de cobre presente em sua superfície. Esses dois procedimentos estão inseridos na etapa de preparo da placa, que é anterior a fase de confecção das PCIs. As etapas subsequentes foram realizadas baseando-se no referencial teórico, descrito no item 4.1.2, porém, na escala de bancada.

A segunda etapa foi a escolha do designer do circuito, ou seja, a definição do melhor arranjo para garantir que as trilhas de cobre serão eficazes na passagem da corrente. Posteriormente, o desenho do circuito é impresso e encaminhado para que a passagem do mesmo para a placa seja feita. Após a reprodução do desenho do circuito na PCI, a mesma segue para fase de revelação. Nesse ponto, o excesso de cobre é retirado e as trilhas de circuito são formadas, mediante o uso da solução corrosiva.

O fluxograma com as etapas empregadas como metodologia para a confecção das placas de circuito impresso está representado na Figura 5.1:

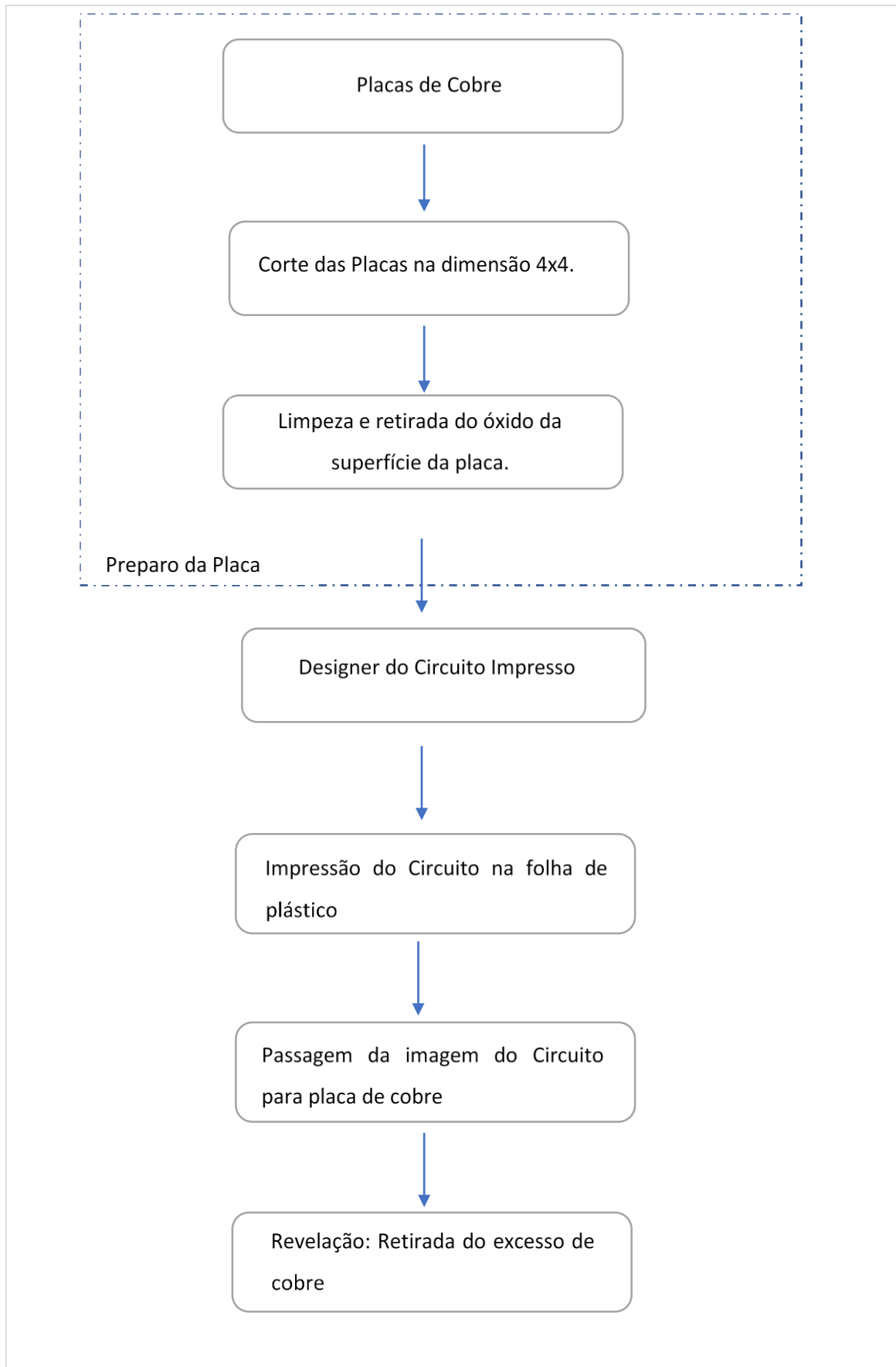


Figura 5.1: Fluxograma Experimental.

5.2.2. Designer do Circuito e transferência para placa

Foi escolhido um designer de circuito genérico, uma vez que o objetivo principal da pesquisa é o estudo do comportamento e da eficiência da reação de remoção de cobre.

A passagem da imagem do circuito para a placa de cobre, na escala experimental, foi feita com uma caneta Retro Maker OHP da marca CIS. Sua tinta possui propriedades capazes de proteger as áreas de interesse na folha de cobre, características que se assemelham às do filme fotossensível presente na produção industrial.

Na Figura 5.2 é apresentado um esquema das placas antes do processamento (a), após a retirada de impurezas (b) e na passagem do designer do circuito (c).

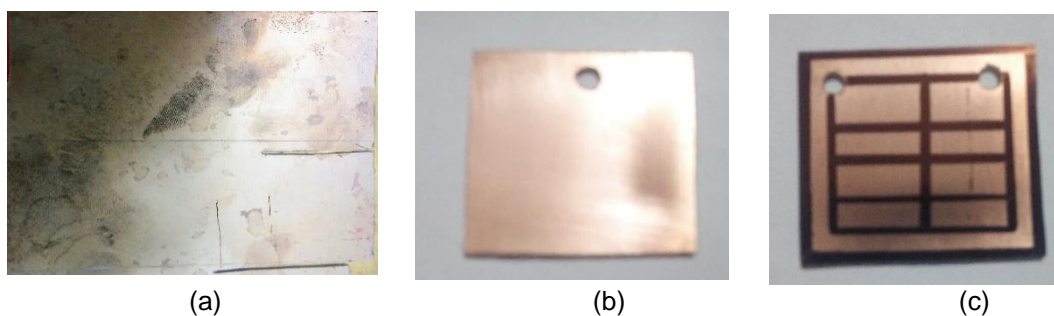


Figura 5.2: Fases de preparo da placa.

5.2.3. Remoção do Cobre em excesso

Para a reação de corrosão e remoção do cobre em excesso buscou-se, primeiramente, investigar a adição do oxigênio no meio (agente oxidante), mediante a inserção do fluxo de ar. O objetivo principal dessa adição era a potencialização do efeito oxidante da solução concentrada de ácido clorídrico para assim reduzir o cobre presente na placa. O esquema do ensaio pode ser visualizado na figura 5.3, apresentada a seguir.

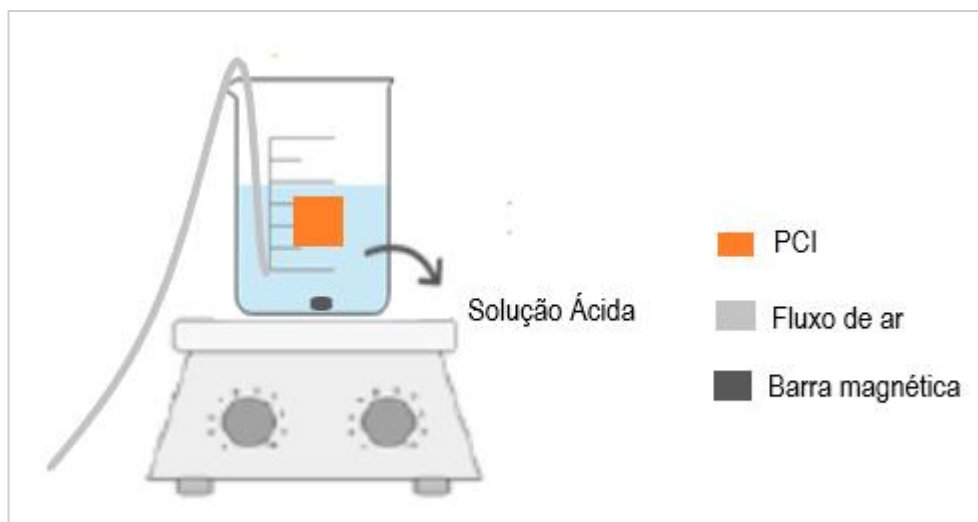


Figura 5.3: Esquema utilizado nos primeiros ensaios.

Para a realização dos ensaios foram definidas três concentrações de solução ácida (HCl); $1,0 \text{ mol. L}^{-1}$, $2,5 \text{ mol. L}^{-1}$ e $4,0 \text{ mol. L}^{-1}$. Sendo assim, as placas foram imersas em um béquer de 500 ml que continha 300 ml da solução ácida. Com fluxo contínuo de ar nas vazões em normal litro por minuto de 0,5; 1,25 e 2 NL/min ($0,13 \text{ L/min}$; $0,32 \text{ L/min}$ e $0,5 \text{ L/min}$, respectivamente). Foi usado também um agitador magnético com agitação média e uma barra magnética.

Ao realizar os primeiros ensaios, que são explicados detalhadamente no capítulo 6, uma nova metodologia experimental foi desenvolvida. Nos experimentos subsequentes as placas foram imersas em 350 ml de solução ácida de cloreto de cobre II cuja concentração inicial de CuCl_2 era de $0,3 \text{ mol. L}^{-1}$. As reações ocorreram utilizando um agitador magnético com agitação média, uma barra magnética, um bécher de 500 ml, uma bomba de aquário com 2,5 W de potência e vazão máxima de ar de 1L/min, segundo as especificações de fabricante. Além de um rotâmetro com vazão máxima de ar de 0.50 L/min para controlar o fluxo ar. (Figura 5.4).

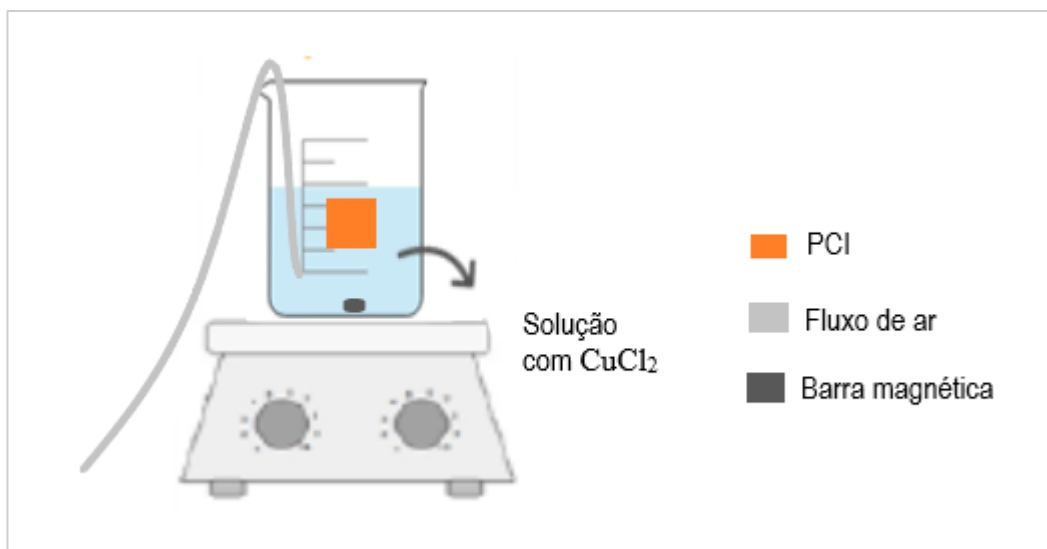


Figura 5.4: Esquema utilizado nos ensaios.

Todos os ensaios foram realizados no laboratório de processos químicos e metalúrgicos da PUC-Rio. As concentrações de ácido clorídrico e vazão de ar foram determinadas de forma heurística, baseando-se em valores encontrados na literatura e o número total de ensaios foi determinado com base no planejamento experimental, descrito a seguir.

5.2.4. Planejamento Experimental

No presente trabalho foi realizado um planejamento experimental do tipo 2^2 , com 4 pontos da figura geométrica e três repetições no ponto central para avaliar a concentração de cobre na solução por duas metodologias distintas (variável dependente). A concentração de ácido clorídrico e de fluxo de ar foram os fatores averiguados (variáveis independentes). Na Tabela 5.2 são apresentados os fatores e os valores de cada nível das variáveis codificadas durante o processo de remoção de cobre da placa de circuito impresso.

Tabela 5.2: Níveis dos fatores utilizados nos ensaios de remoção de cobre

Fatores	Níveis		
	-1	0	1
Concentração HCl (mol. L ⁻¹)	1.00	2.50	4.00
Fluxo de ar (L/min)	0.13	0.32	0.50

Seguindo o planejamento experimental foram realizados sete experimentos, em duplicada. Dos quais 4 ensaios correlacionam os valores dos níveis (baixo e alto) e 3 ensaios no ponto central, como mostrado na tabela 5.3.

Tabela 5.3: Arranjo dos ensaios realizados

Ensaio	Concentração HCl (mol. L ⁻¹)	Fluxo de ar (L/min)
1	1.00	0.13
2	4.00	0.13
3	1.00	0.50
4	4.00	0.50
5	2.50	0.32
6	2.50	0.32
7	2.50	0.32

Em cada experimento foi analisado o tempo reacional, as mudanças ocorridas na solução do decorrer do processo e o degaste da placa quando submetida as diferentes condições reacionais. Para isso, foram recolhidas alíquotas nos tempos reacionais de: t= 0 min, t= 5 min, t=10 min e t= 20 min. As amostras foram analisadas quantitativamente por meio da técnica de titulação e espectrofotometria.

O modelo estatístico utilizado na predição da massa de remoção de cobre mostra uma relação entre as variáveis independentes e a resposta, de acordo com a equação polinomial mostrada na equação 41.

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_{12}x_1x_2 + e \quad (41)$$

O parâmetro “y” é as concentrações de cobre presentes na solução, os códigos X₁ e X₂ representam os efeitos lineares e X₁₂ descreve a interação entre as variáveis independentes. Além disso, os demais termos representam os parâmetros do modelo de regressão, que foram estimados pelo método dos mínimos quadrados.

5.2.5. Titulação

A Titulação foi uma das técnicas encontradas para analisar quantitativamente o teor de cobre presente na solução. Para isso, foram recolhidas amostras em diferentes tempos reacionais, em t= 0 min, t= 5 min, 10 min, 15 min e 20 minutos

e no tempo final da reação, quando apenas o cobre protegido pela tinta estava presente na placa.

A titulação das amostras seguiu a metodologia desenvolvida por Merck. E. (1972) e o indicador utilizado na determinação da concentração de cobre em solução foi o 4-(2-Piridil-(2)-azo)-resorcina, sal monossódico monohidratado (PAR).

Para a determinação da concentração do metal, a solução-problema deve ter uma concentração menor ou igual à 0,5 mg/mL de cobre. A mesma deve ser misturada com 0,5 ml de ácido clorídrico e 2 g de acetato de amônio. Em seguida é adicionada 0,5 ml de solução de indicador e esta é titulada com solução de Titriplex III 0,1 mol. L⁻¹ até que a cor vermelha amarelada passe para violeta e depois para verde. Para cada 1 ml de solução 0,1 M de Titriplex III têm-se 6,354 mg de cobre na solução (Merck. E., 1972)

As especificações de cada reagente estão expostas na tabela a seguir;

Tabela 5.4: Reagentes Utilizados na titulação

Material	Fórmula química	Condições
Ácido Clorídrico	HCl	Pelo menos 25% p. análise
Acetato de Amônio	C ₂ H ₇ NO ₂	-
PAR	C ₁₁ H ₈ N ₃ NaO ₂ * H ₂ O	Solução aquosa a 0,1%
Titriplex III	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₈ *2Na*2H ₂ O	Solução a 0,1 M
Água destilada e deionizada	H ₂ O	-

5.2.6. Espectrofotometria

A espectrofotometria foi a segunda técnica utilizada para determinar quantitativamente a concentração de cobre presente em solução. O espectrofotômetro UV-1800 da marca *SHIMADZU* foi utilizado para fazer as análises. Primeiramente, uma amostra da solução, com concentração conhecida, foi diluída em diferentes concentrações; 5, 10, 25, 50, 75 100. Os valores de absorbância foram medidos no comprimento de onda de 610nm e uma curva de calibração para o sistema estudado foi criada.

A escolha do comprimento de onda foi baseando no trabalho de Elleb et al. (1980) que investigou qual seria o comprimento de onda mais indicado para

quantificar a presença do Cobre (Cu) em soluções complexas de cloretos de cobre. Segundo Elleb et al. (1980) em comprimentos acima de 600 nm é possível quantificar o cobre presente em solução na forma dos quatro complexos que coexistem em predominância (Cu^{2+} , CuCl^+ , CuCl_2 , CuCl_3^- e CuCl_4^{2-}).

A seguir, a curva de calibração elaborada para o sistema estudado é apresentada.

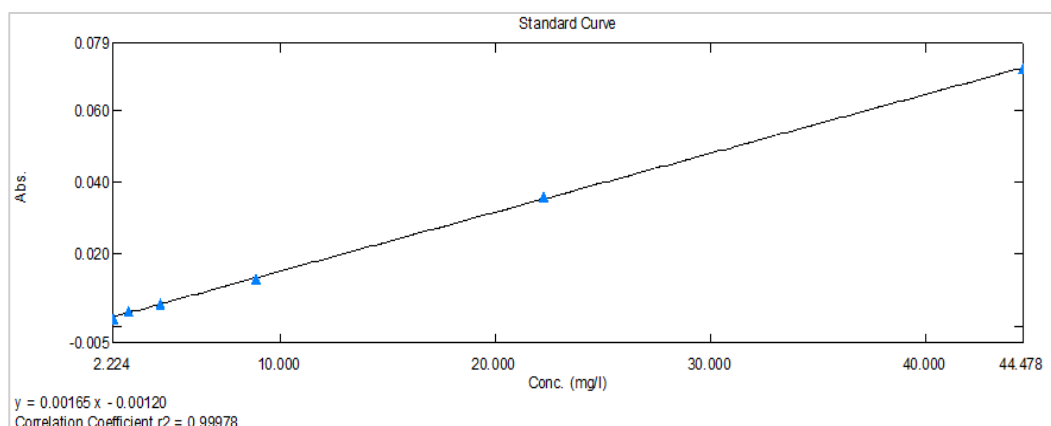


Figura 5.5: Curva de Calibração.

As amostras recolhidas nos diferentes tempos reacionais foram diluídas 10 vezes, para que a medida de absorbância pudesse ser feita e seu erro diminuído. Já que as soluções possuem cores muito características, o que poderia prejudicar a análise. Posteriormente, a partir da curva criada previamente, os valores de absorbância foram medidos na faixa de 610 nm.

A absorbância foi medida para cada uma das soluções, nos diferentes tempos reacionais e como resposta o espectrofotômetro gerou os valores de concentração de cobre presente em solução.

5.2.7. Modelagem por algoritmo genético

Com o objetivo de investigar qual seria a estratégia mais adequada para a predição e otimização da lixiviação de cobre. Foi desenvolvido também um modelo de otimização por algoritmo genético (AG). A otimização do processo foi realizada no software Excel por intermédio da ferramenta solver, usando as funções do AG. Foram utilizados os dados obtidos experimentalmente mediante aplicação das duas técnicas de análise, a titulação e a espectrofotometria. Sendo assim, dois algoritmos genéticos foram elaborados para avaliar a remoção de cobre. Para o seu desenvolvimento foi utilizado o modelo estatístico de acordo com a equação

polinomial (Eq.41) descrita no item 5.2.4.

O algoritmo genético foi estruturado de forma que as informações relacionadas ao sistema possam estimar os parâmetros a partir da equação polinomial. Foram investigados o tamanho da população, número de gerações, funções de seleção e mutação na faixa de restrição de -10 a 10. Todos os parâmetros foram determinados através da minimização da função objetivo Eq. (42), visando obter dados modelados o mais próximo possível dos dados experimentais.

$$F_{obj} = \sum (\hat{y}_i - y_i)^2 \quad (42)$$

Em que \hat{y}_i é o valor experimental e y_i é o valor predito pelo o modelo.

5.2.8. Modelagem por Rede Neurais Artificiais (RNA)

Mediante as conexões dos neurônios, os peso e baias atribuídos a eles e da função de ativação é possível prever os valores da variável de interesse do processo, nesse caso a concentração de cobre lixiviada.

O modelo neural foi elaborado a partir dos dados experimentais obtidos na titulação das soluções e na espectrofotometria para mensurar a concentração de cobre na solução. Usando-se o *software* MATLAB 2018b. As funções de ativação escolhidas para ativar os neurônios e determinar a saída desejada foram as funções *tansig* e *logsig*.

No presente trabalho foi desenvolvido dois tipos de redes neurais artificiais distintas, a primeira foi uma RNA que investigou o modelo de predição, que se baseou no planejamento experimental descrito no item 5.2.4. O desenvolvimento da rede teve como objetivo investigar a predição da concentração de cobre lixiviada no final do processo, mediante o uso da técnica. Nesse caso, os dados utilizados levavam em consideração a concentração no tempo de 20 minutos. O segundo modelo de RNA elaborado foi um modelo de regressão, cujo objetivo era investigar dinâmica do processo de lixiviação. Sendo assim, os dados utilizados levavam em consideração a duração total da reação, usando os valores de concentração obtidos do tempo inicial até o instante 20 minutos.

Para a elaboração do modelo dividiu-se os dados experimentais em duas etapas, a de teste e de treinamento.

➤ Treinamento da rede neural artificial

Para a etapa de treinamento da RNA foram utilizados como dados de entrada os valores obtidos nos experimentos realizados, tanto na técnica de titulação quanto na de espectrofotometria.

➤ Teste da rede neural artificial

Para a etapa de teste da RNA foram escolhidos como dados de entrada os valores da média dos experimentos realizados, seguindo o planejamento experimental proposto no item 5.2.4.

6 Resultados e discussões

Para a realização dos experimentos, primeiramente, ocorreram as etapas de preparo das placas, como descrito na metodologia no subitem 5.2.1. Estas foram cortadas, furadas e limpas para que assim ocorresse a passagem do desenho do circuito para as mesmas.

O desenho foi desenvolvido de forma genérica, entretanto, buscou-se estudar através de seu designer como ocorreria o processo de corrosão em toda a extensão da PCI.

Após o preparo prévio das placas, estas foram armazenadas adequadamente para a realização dos ensaios das reações de oxirredução, seguindo o planejamento fatorial do tipo 2^2 , definido anteriormente. No total foram realizados dezessete ensaios, os três primeiros visavam observar o comportamento reacional da solução que continha apenas ácido clorídrico e fluxo de ar, como descrito no item 5.2.3.

Após a realização dos ensaios que continha apenas ácido clorídrico, constatou-se que mesmo em altas concentrações de ácido (4 mol.L^{-1}) e na maior vazão de fluxo de ar (0.5 L/min), não foi possível oxidar o metal e remover o excesso de cobre presente na placa (Figura 6.1).

Uma pequena lixiviação na placa é observada, entretanto, esse fato foi notado no experimento no nível mais alto e após um tempo reacional longo, de 1 hora, devido a esses fatores essas condições experimentais foram descartadas e decidiu-se inserir no meio, uma pequena concentração de cloreto de cobre II, para facilitar a ocorrência da reação de oxirredução.

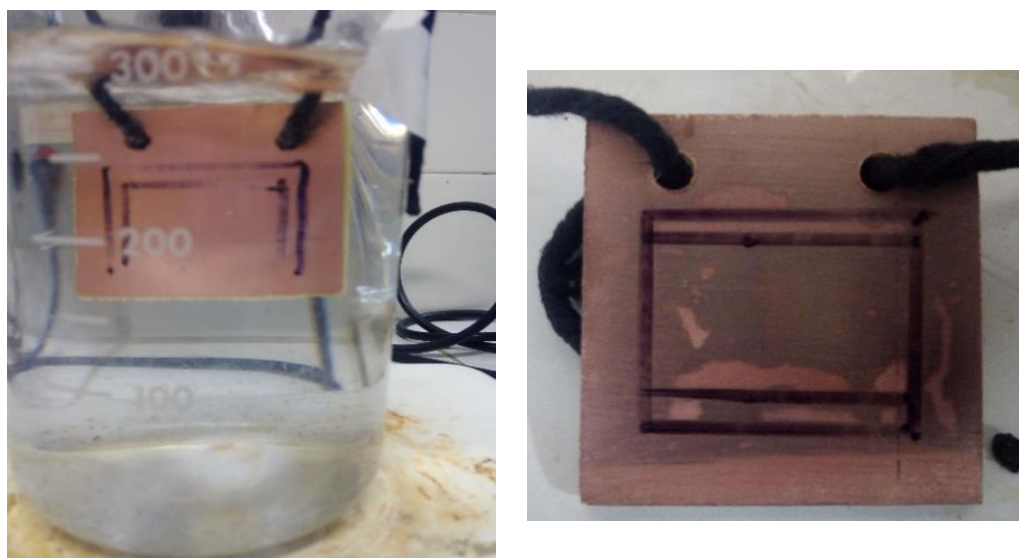


Figura 6.1: Resultado dos primeiros ensaios que continha apenas ácido clorídrico.

Diversos estudos já constataram a impossibilidade da oxidação do cobre na presença de ácido clorídrico, como Melo (2017) que examinou a capacidade do ácido clorídrico como agente lixiviante para reciclagem de placas de circuito impresso de eletrônicos obsoletos. O autor verificou que a este precisaria ser adicionado ácido nítrico. O que possibilitou a reação do metal com a mistura ácida e consequentemente, sua lixiviação.

De acordo com os estudos desenvolvidos por Yu et al., 2016; Lee et al., 2008 Keskitalo et al., 2007e Cakir, 2006, observa-se o amplo emprego do cloreto de cobre II em pesquisas científicas relacionada à processos lixiviantes. Devido a sua alta capacidade de oxidação e também por sua propriedade inerente de regeneração, o CuCl_2 tem sido o reagente mais empregado no estudo de processos de produção de placas de circuito impresso.

Para a execução do procedimento é necessário inserir o cloreto de cobre II num meio ácido, usualmente o ácido clorídrico. Além disso, é preciso adicionar também um agente oxidante ao processo. O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) encontra-se como composto mais utilizado em diversos estudos presente na literatura. Alguns elementos, como gás cloro vem sendo utilizado em determinadas pesquisas, porém seu uso ainda é insipiente devido a periculosidade do processo, que é altamente tóxico. Entretanto, o presente estudo buscou empregar o oxigênio, presente no ar atmosférico, como agente oxidante, visto que esse elemento possui

um custo de obtenção baixo, boa capacidade de oxidação e sua inserção ao processo não adiciona um composto químico ao meio, o que facilita a etapa de recuperação e de tratamento residual.

Sendo assim, os outros 7 ensaios seguiram o planejamento experimental e foram realizados, em duplicata, após a preparação da solução a partir da adição de diferentes concentrações de HCl e mantendo-se fixa a concentração inicial de CuCl_2 em 0.30 mol. L^{-1} . As concentrações do ácido clorídrico e do Cloreto de cobre II foram determinadas de forma heurística. Baseando-se no trabalho desenvolvido por Georgiadou, M. & Alkire, R. (1993) que buscou avaliar o processo de corrosão em um meio em que havia uma maior concentração de cloreto de cobre II (3.5 mol. L^{-1}) em relação ao ácido clorídrico (0.5 mol. L^{-1}). O presente estudo, modificou as concentrações dos reagentes para investigar a influência do ácido clorídrico na reação de corrosão das placas de circuito impresso.

Os experimentos foram executados em ordem aleatória para minimizar os erros experimentais. A concentração de ácido clorídrico (C) e o fluxo de ar (Q) foram as duas variáveis independentes empregadas, enquanto que o percentual de massa de cobre corroída (M) foi a variável dependente usada como resposta, como apresentado na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: Matriz do planejamento experimental

Ensaio	C (mol/L)	Q _{ar} (L/min)	Ordem de Execução
1	1.00	0.13	1
2	4.00	0.13	4
3	1.00	0.50	6
4	4.00	0.50	2
5	2.50	0.32	3
6	2.50	0.32	5
7	2.50	0.32	7

Ao adicionar o cloreto de cobre II para produzir a solução ácida do cloreto pôde-se observar que quão maior a concentração do ácido, mais escura era a coloração da solução, o que indica que altas concentrações de ácido favorecem a formação de cloreto de cobre II e seu complexo do tipo $[\text{CuCl}_4]^-$, que possuem uma coloração esverdeada. O sistema utilizado nos ensaios é apresentado na Figura 6.2 e na figura 6.3 é possível observar os diferentes tons de cada solução.



Figura 6.2: Sistema utilizado nos ensaios.

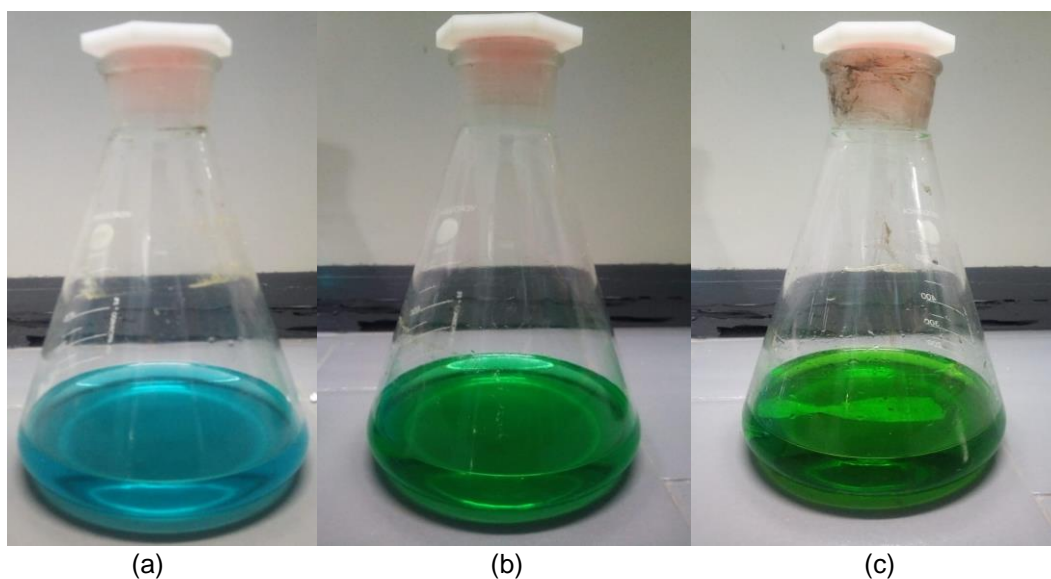


Figura 6.3: Coloração das soluções ácidas de cloreto de cobre II com concentração de 1 mol.L^{-1} (a), $2,5\text{ mol.L}^{-1}$ (b) e $4,0\text{ mol.L}^{-1}$ (c), respectivamente.

Nas figuras 6.4 a 6.12 são apresentados os resultados obtidos na lixiviação das placas de circuito impresso nas condições estudadas. Observou-se que em todos os casos a corrosão ocorreu e que há a formação das trilhas de cobre. Entretanto, as condições específicas de cada ensaio dão a reação de oxirredução características

distintas em cada experimento.

O primeiro ensaio realizado foi na condição de nível baixo do planejamento experimental (1 mol.L^{-1} de ácido clorídrico, $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ de CuCl_2 e $0,13 \text{ L/min}$). Observou-se nessas condições, que o princípio de corrosão da placa foi apenas depois dos primeiros quinze minutos, o início da corrosão ocorreu no canto inferior esquerdo, respeitando o sentido do fluxo de ar que é de baixo para cima e em diagonal, como demonstrado na Figura 6.4. Houve também um escurecimento da solução, que passou de azul para um tom azul mais escuro (Figura 6.6). A corrosão de toda a área desejada se deu em um tempo superior a vinte minutos, seu tempo final foi de 64 minutos. Grande parte da área delimitada foi corroída, ficando resquícios de cobre na área onde o contato com o ar era menor. A área demarcada com a tinta de proteção também permaneceu intacta, como demonstrado na Figura 6.5.

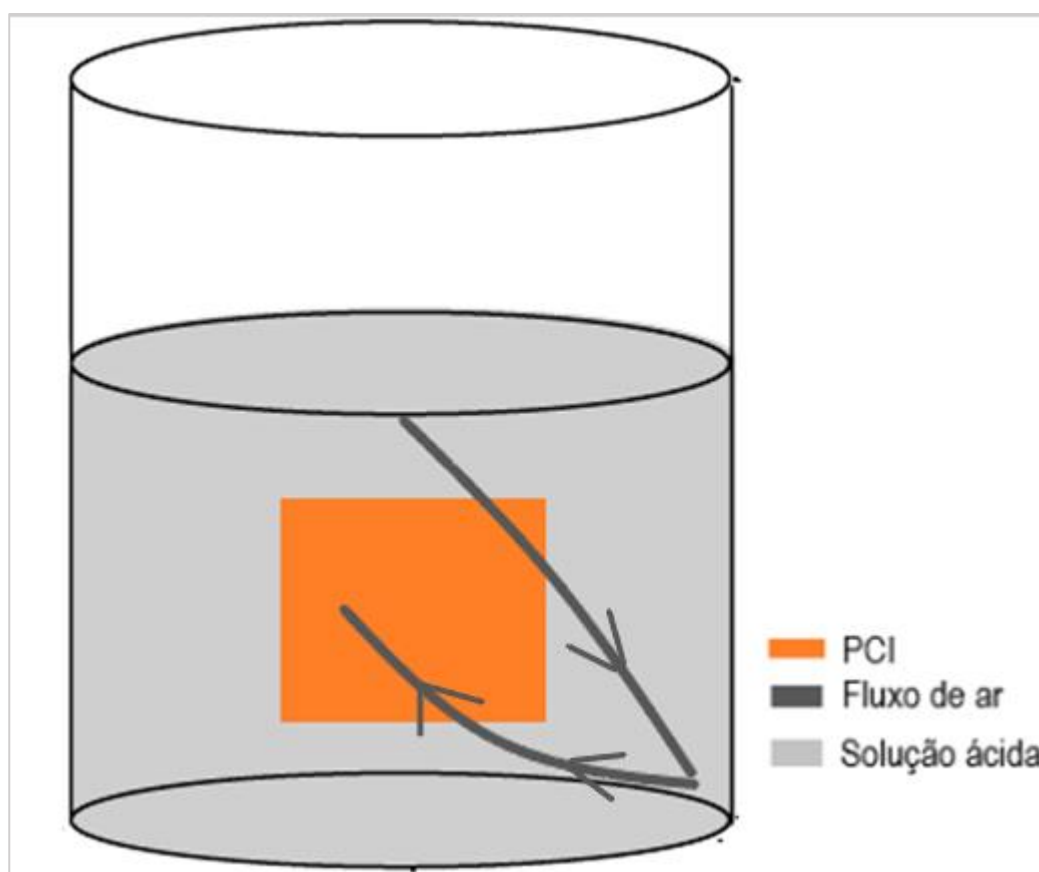


Figura 6.4: Representação do sentido do fluxo de ar presente nos ensaios.

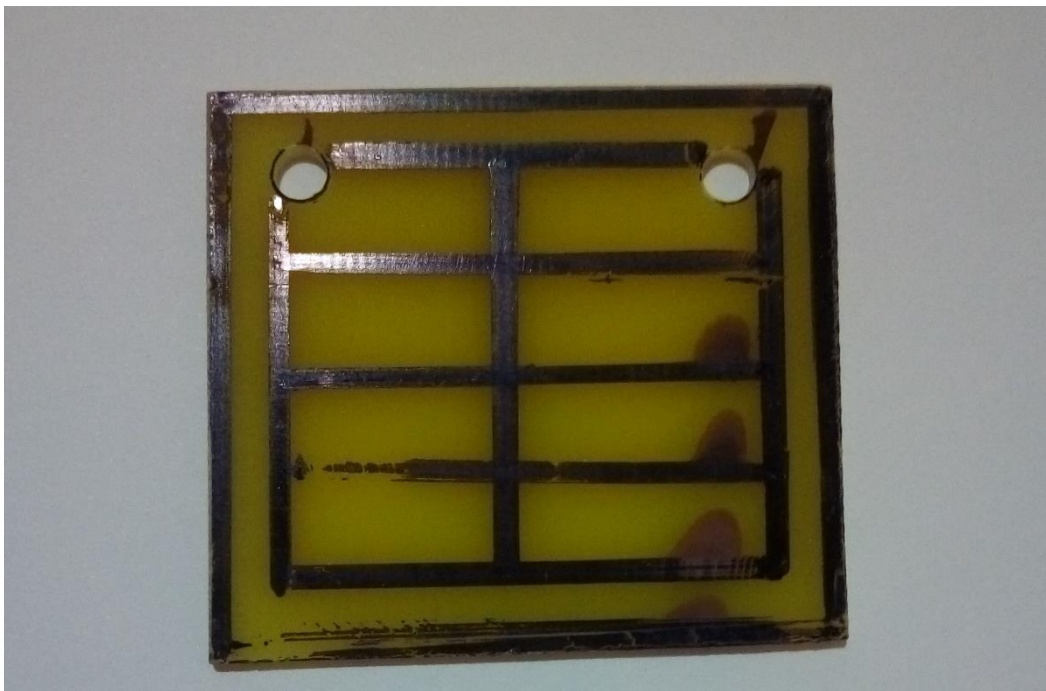
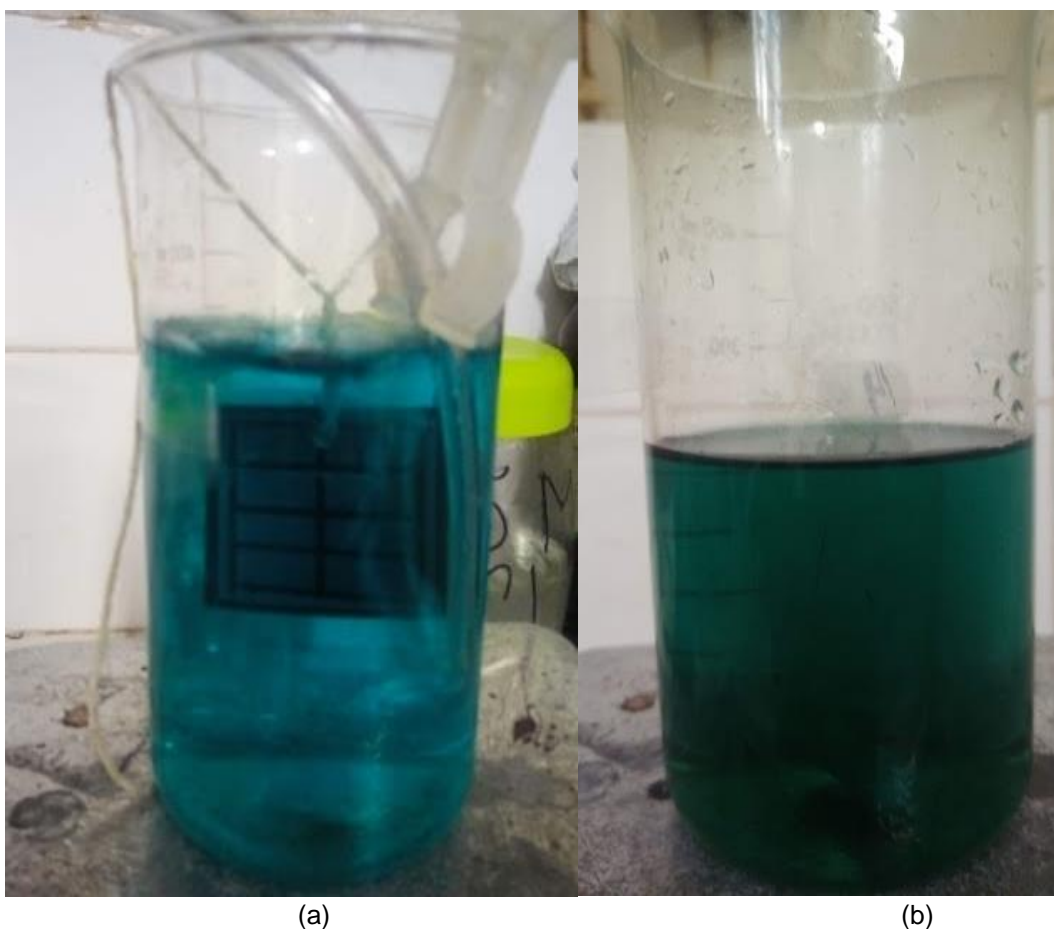


Figura 6.5: Placa lixiviada nas condições experimentais de 1 mol.L⁻¹ de ácido clorídrico, 0. 3 mol.L⁻¹ de CuCl₂ e 0.13 L/min.



(a)

(b)

Figura 6.6: Condições iniciais (a) e finais (b) da solução com concentração de 1 mol.L⁻¹ de ácido clorídrico, 0. 3 mol.L⁻¹ de CuCl₂.

O segundo experimento foi realizado na condição experimental de nível alto (4 mol.L^{-1} de ácido clorídrico, $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ de CuCl_2 e $0,5 \text{ L/min}$). Pôde-se observar nessas condições que desde o início do experimento há indícios da corrosão, com um enfraquecimento significativo da camada de tinta que protege a área de cobre desde os primeiros 5 minutos de reação.

A lixiviação teve início no canto esquerdo inferior da placa e o escurecimento da solução é notado logo após os primeiros dez minutos. Na figura 6.7 é possível observar que a área mais corroída é a região esquerda inferior. A corrosão total da placa ocorreu próximo ao tempo de 20 minutos, entretanto, houve também um excesso de corrosão na área que deveria estar protegida pela tinta, como mostra a Figura 6.7 e não há mais a presença da tinta que deveria proteger as trilhas do circuito. Na imagem 6.8 é apresentada a coloração da solução no tempo inicial e no final do ensaio.

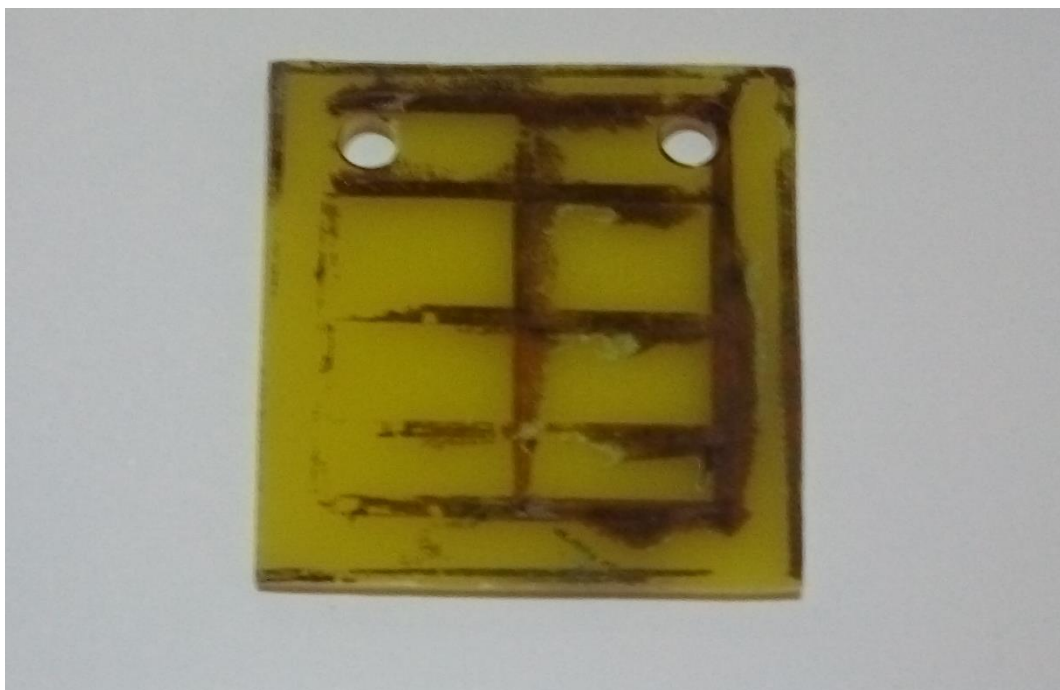


Figura 6.7: Placa lixiviada nas condições experimentais de 4 mol.L^{-1} de ácido clorídrico, $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ de CuCl_2 e $0,5 \text{ L/min}$.

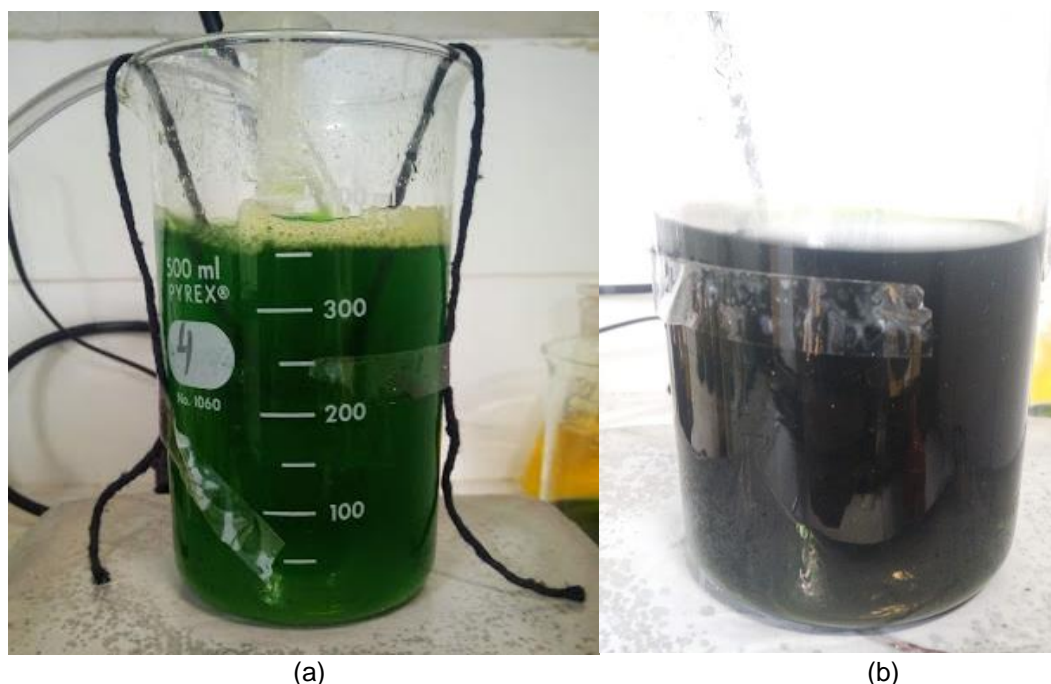


Figura 6.8: Condições iniciais (a) e finais (b) da solução com concentração de 4 mol.L⁻¹ de ácido clorídrico, 0,3 mol.L⁻¹ de CuCl₂.

Os experimentos que representam o ponto central do planejamento (2,5 mol.L⁻¹ de ácido clorídrico, 0,3 mol.L⁻¹ de CuCl₂ e 0,32 L/min) foram o terceiro, quinto e último ensaios realizados, seguindo a ordem aleatória proposta na metodologia. Nesses ensaios observou-se que a reação ocorreu de forma rápida, tendo-se indícios da corrosão após os primeiros cinco minutos, começando também no canto esquerdo inferior da placa. Há também um escurecimento da solução, porém o tom esverdeado da mesma é mais claro do que apresentado no experimento cujo nível é o mais alto. As figuras 6.9 e 6.10 apresentam as condições finais da placa de circuito impresso e a coloração inicial e final da solução, respectivamente. Mais uma vez é possível notar que a corrosão da placa foi eficaz. Entretanto, há degradação de uma pequena quantidade da tinta de proteção das linhas de cobre, sendo essa parte afetada pela lixiviação. Havendo também a reação nas áreas que deveriam estar protegidas, o que prejudicaria ou impossibilitaria o funcionamento da placa de circuito impresso.



Figura 6.9: Placa lixiviada nas condições experimentais de 2.5 mol.L^{-1} de ácido clorídrico, 0.3 mol.L^{-1} de CuCl_2 e 0.32 NL/min .

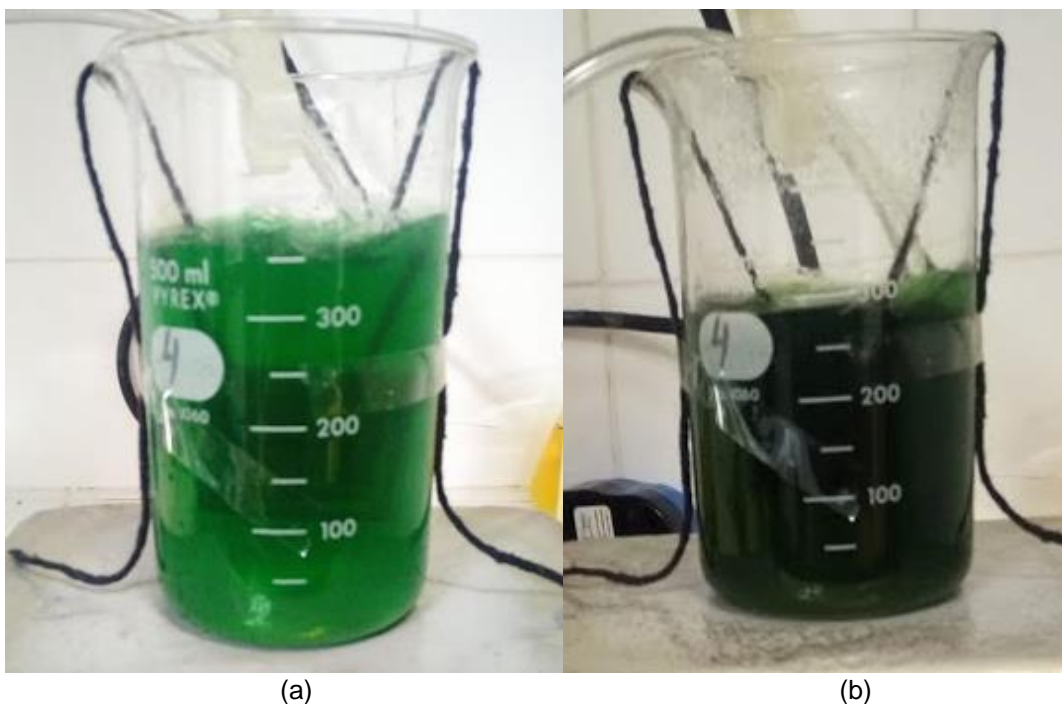


Figura 6.10: Condições iniciais (a) e finais (b) da solução com concentração de 2.5 mol.L^{-1} de ácido clorídrico, 0.3 mol.L^{-1} de CuCl_2 .

Os outros dois ensaios que seguiram o planejamento experimental descrito na Tabela 6.1. Investigaram as condições experimentais de 4 mol.L⁻¹ de ácido clorídrico, 0.3 mol.L⁻¹ de CuCl₂ e 0.13 L/min e a condição de 1 mol.L⁻¹ de ácido clorídrico, 0.3 mol.L⁻¹ de CuCl₂ e 0.5 L/min), respectivamente. No primeiro, constatou-se que a corrosão ocorreu de forma rápida, sendo iniciada no canto inferior esquerdo da placa. Porém, a reação ocorreu de forma irregular, o fluxo de ar em condições mínimas e a concentração máxima de ácido clorídrico ocasionou uma lixiviação quase total da placa, eliminando traços consideráveis das trilhas de circuito, o que impossibilitaria a sua utilização (Figura 6.11).

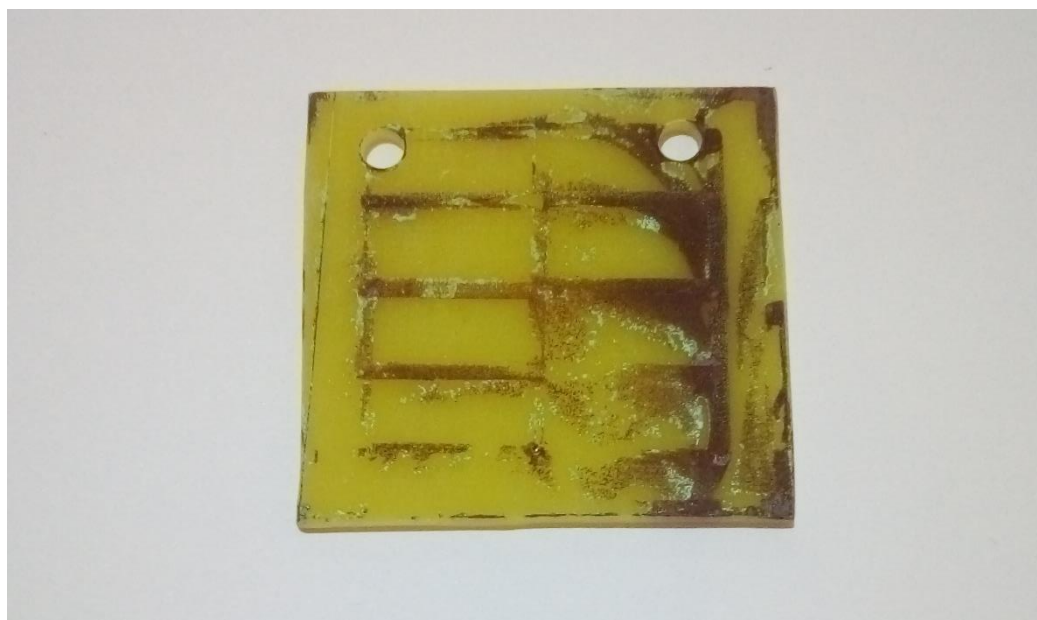


Figura 6.11: Placa lixiviada nas condições experimentais de 4 mol.L⁻¹ de ácido clorídrico, 0.3 mol.L⁻¹ de CuCl₂ e 0.13 L/min

Já nos ensaios em que se tinha a menor concentração de ácido clorídrico (1 mol.L⁻¹) e o maior fluxo de ar (0.5 L/min) constata-se que a corrosão ocorre de forma eficaz, toda a tinta de proteção das trilhas do circuito se mantém, protegendo a área das trilhas do circuito impresso. As condições reacionais se assemelham ao experimento de nível mais baixo, havendo um pequeno escurecimento da solução que passou a ter um tom de azul mais escuro, o que pode indicar a formação de cloreto de cobre I, seu tempo reacional também foi semelhante, 60 minutos.

A figuras 6.12 representa a condição final da placa de cobre do experimento

cuja concentração de ácido clorídrico está no nível mais alto e com a maior vazão de fluxo de ar. As condições finais e iniciais das duas últimas soluções apresentaram características semelhantes as apresentadas nas Figuras 6.6 e 6.8, respectivamente.

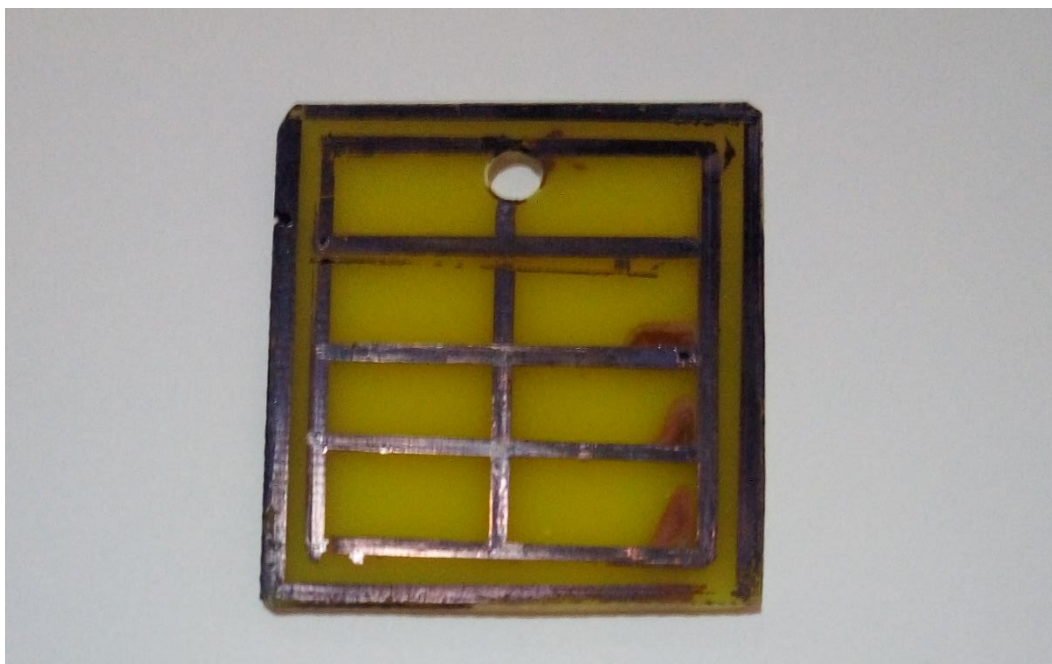


Figura 6.12: Placa lixiviada nas condições experimentais de 1 mol.L^{-1} de ácido clorídrico, $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ de CuCl_2 e $0,5 \text{ L/min}$

A partir dos fatos apresentados e da análise qualitativa das condições finais das placas de circuito impresso, há indícios de que a melhor condição reacional para a corrosão seria aquela cujo meio reacional apresenta concentrações de 1 mol.L^{-1} de ácido clorídrico, $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ de CuCl_2 e uma vazão de ar de $0,5 \text{ L/min}$ ou $0,13 \text{ L/min}$.

Vale ressaltar também, que em todos os experimentos foi observado o escurecimento da solução, sendo este um indicativo da produção de cloreto de cobre I (CuCl), que retarda a reação de oxidação. Entretanto, diferentemente do que ocorre ao se utilizar outro tipo de reagente, o cloreto de ferro III (FeCl_3) não há a saturação da solução, nem a perda da capacidade oxidativa da mesma. Esse fato pode ser explicado pela capacidade de recuperação do cloreto de cobre II na presença de oxigênio. Visto que o oxigênio descola o equilíbrio da reação, promovendo a produção de CuCl_2 , o que aumenta o potencial corrosivo do meio. Para a validação desse resultado foram realizadas análises de titulação e espectrofotometria, que visavam quantificar o teor de cobre lixiviado da placa.

Na titulação foi empregada a metodologia descrita no item 5.2.5, mas primeiramente, foi necessário investigar como se encontraria o meio reacional estudado. Uma vez que a quantificação efetiva de todo cobre em solução depende diretamente das condições do meio, como pH, concentração e temperatura. Portanto, o diagrama de especiação (Figura 6.13) foi desenvolvido, considerando a temperatura ambiente e relacionando as concentrações de cobre, cloro e EDTA, que foi o titulante usado na volumetria.

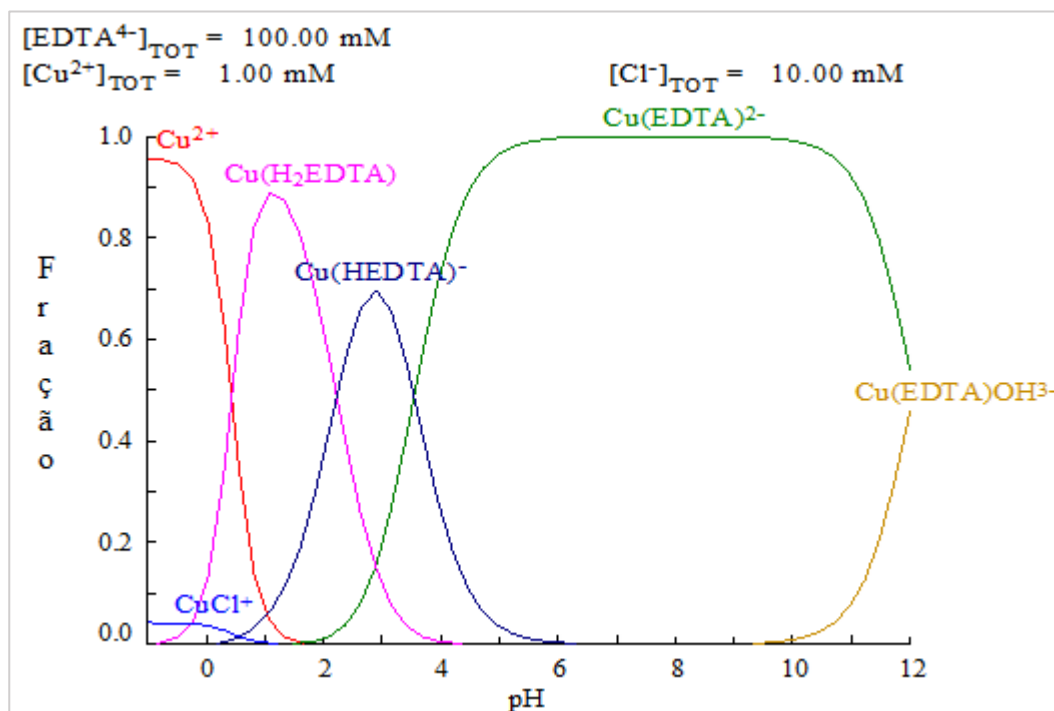


Figura 6.13: Condições iniciais (a) e finais (b) da solução com concentração de 2,5 mol.L⁻¹ de ácido clorídrico, 0, 3mol.L⁻¹ de CuCl₂

Segundo o digrama de especiação para o sistema Cu-Cl-EDTA, pode-se concluir que a faixa ideal de titulação está entre o pH de 5 à 9, visto que nessa faixa todo o cobre está complexado como o EDTA na forma de apenas um composto. Esse resultado está em concordância com a escolha do indicador, o 4-(2-Piridil-(2)-azo) -resorcina, sal monossódico monohidratado (PAR). Segundo Merck (1972), esse indicador deve ser restrito a faixa de pH de 5-6.

Para garantir que o titulante, de concentração desconhecida, teria as condições determinadas para o uso da técnica, o mesmo foi diluído 100 vezes e alíquotas de 20 mL foram misturadas à 0,1 mL de ácido clorídrico 25%, 0,4 g de acetato de amônio e 2 gotas de solução indicadora.

Após a titulação, foi possível obter quantitativamente a concentração de cobre

na solução após a lixiviação, a média dos resultados encontrados são expresso na Tabela 6.2. Para a análise do processo foi observado a variação de cobre presente na solução no tempo de 20 minutos com os valores de concentração inicial de 0.3 mol.L^{-1} de CuCl_2 .

Tabela 6.2: Resultados obtidos na titulação

Ensaio	C_{HCl} (mol/L)	Q_{ar} (L/min)	$\text{M}_{\text{Cu (inicial)}}$ (g/L)	$\Delta \text{M}_{\text{Cu}}$ (g/L)
1	1.00	0.13	0.199	$2.38 \pm 0,79$
2	4.00	0.50	0.199	$4.76 \pm 1,59$
3	1.00	0.50	0.199	$7.94 \pm 1,79$
4	4.00	0.13	0.199	$2.38 \pm 0,79$
5	2.50	0.32	0.199	$3.49 \pm 2,86$
6	2.50	0.32	0.199	$3.18 \pm 0,32$
7	2.50	0.32	0.199	$4.76 \pm 1,60$

Vale ressaltar que a quantificação realizada mediante a titulação nas condições apresentadas estimam apenas o Cu presente em solução na forma do complexo Cu(EDTA)^{2-} . Entretanto, é sabido que no meio reacional há a presença também de cloreto de cobre I, devido ao escurecimento da solução, característica qualitativa que demonstra a produção de CuCl no meio. O cobre que está na forma de cloreto de cobre I, não consegue ser quantificado por essa metodologia, o que adiciona um erro experimental ao processo.

6.1. Modelos polinomiais

Com base nos dados apresentados foi desenvolvido modelos matemáticos polinomiais com o objetivo de determinar as condições ótimas para o processo de lixiviação mediante os resultados obtidos nas análises quantitativas, a titulação e a espectrofotometria. Os modelos foram ajustados a partir das condições experimentais no planejamento fatorial completo do tipo 2^2 . O planejamento foi realizado utilizando-se o software STATISTICA 6.0 para completa análise de modelo clássico onde os parâmetros foram estimados por mínimos quadrados. O segundo modelo foi desenvolvido pela estimação de parâmetros usando algoritmos genéticos com auxílio do *Solver* do *software* Excel. O algoritmo genético utilizado para obter este modelo apresentou uma população com 1000 indivíduos com taxa

de mutação em 40% e convergência de $10E^{-04}$.

Dois modelos polinomiais foram desenvolvidos com os resultados obtidos na titulação. As equações 43 e 44 descrevem o modelo matemático desenvolvido mediante método de estimação clássica de mínimos quadrados (equação 43) e modelo estimado com o algoritmo genético (equação 44) capaz de prever a massa de cobre removida na reação.

$$y = -0.061775 + 0.353000x_1 + 4.412500x_2 - 0.70600x_1x_2 \quad (43)$$

$$y = -0.06181 + 0.352991x_1 + 4.412517x_2 - 0.70599x_1x_2 \quad (44)$$

Dentro das variações pertinentes percebe-se que os métodos convergem para pontos similares de parâmetros. Visto que o algoritmo, com sua capacidade de adaptação e melhora contínua também encontrou valores semelhantes.

A Tabela ANOVA (Tabela 6.3), foi desenvolvida para validar estatisticamente os dois modelos polinomiais elaborados, tanto o modelo clássico quando o desenvolvido mediante a estimativa do algoritmo genético. Visto que os valores dos parâmetros obtidos nos dois métodos são semelhantes. Foram estudados os coeficientes de regressão e resíduos para assim, analisar quais fatores apresentaram efeito significativo sobre a variável resposta (M_{Cu} lixiviada), considerando o teste do valor F.

Tabela 6.3: Análise de variância (ANOVA) para predição dos modelos de lixiviação do cobre.

Termos do Modelo	Soma dos quadrados	DF	MS	F-Valor
Regressão	20.81743	3	6.939	10.71
Erro	1.94297	3	0.64766	-
Total	22.76046	6	-	-

$R^2=91.46$

Considerando-se os 3 graus de liberdade para os termos de regressão e os 3 graus de liberdade para o resíduo, o valor do Ftabelado para o nível de significância de 5% é de 9.37. O valor F calculado é 10.71, maior do que o teórico, o que indica que o modelo estatístico é adequado para a predição. Além disso, o coeficiente de determinação R^2 de 91,46% enfatiza que o modelo estatístico pode ser usado para representar a relação entre as variáveis.

De outra perspectiva, através do diagrama de Pareto, Figura 6.14, é possível avaliar também o grau de significância estatística das variáveis para os modelos. Mediante essa análise, observa-se que a taxa de aeração tem maior influência na remoção de cobre. A concentração de HCl e a relação linear entre a concentração de HCl e a taxa de aeração têm o mesmo valor de efeito, sendo este negativo. Isso indica que essas variáveis não tiveram influência significativa para o modelo.

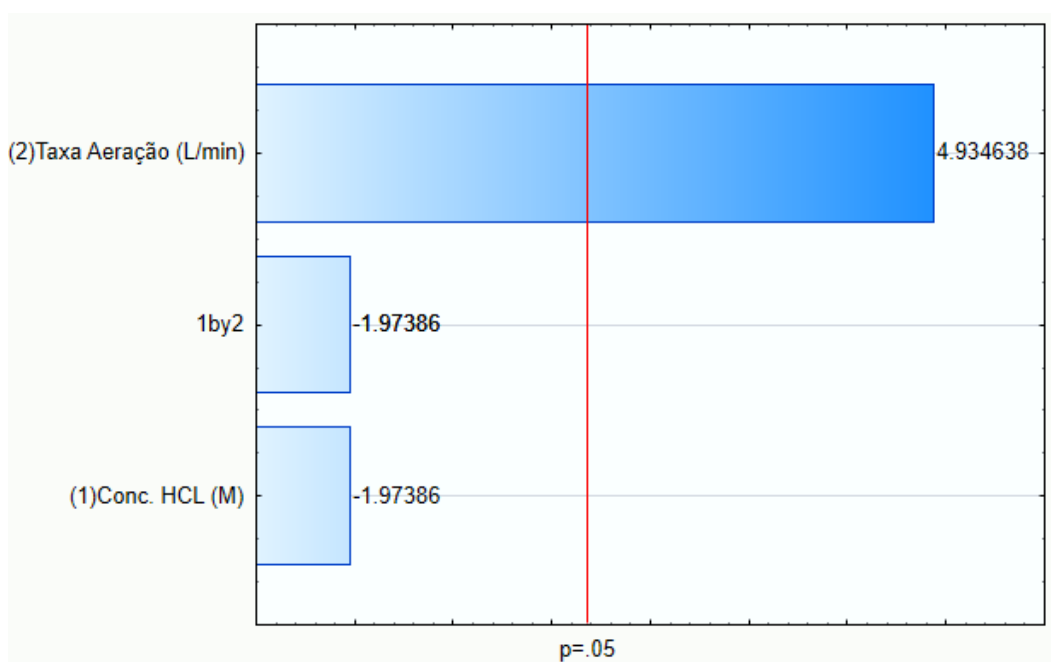


Figura 6.14: Diagrama de Pareto do modelo para predição massa de cobre em solução

A Tabela 6.4 mostra os resultados experimentais, o valor estimado pelo modelo clássico e os valores preditos pelo algoritmo genético para a massa de cobre removida no processo.

Tabela 6.4: Comparação entre os resultados experimentais com os preditos pelo modelo clássico e pelo algoritmo genético.

Ensaio	Variáveis		Δ Massa de Cu removida (g/L)		
	C_{HCl} (mol/L)	Q_{ar} (NL/min)	Experimental	Modelo Clássico	Predito pelo AG
1	1.00	0.50	$2.38 \pm 0,79$	2.144	2.144
2	4.00	2.00	$4.76 \pm 1,59$	4.526	4.527
3	1.00	2.00	$7.94 \pm 1,79$	7.703	7.704
4	4.00	0.50	$2.38 \pm 0,79$	2.144	2.144
5	2.50	1.25	$3.49 \pm 2,86$	4.129	4.130
6	2.50	1.25	$3.18 \pm 0,32$	4.129	4.130
7	2.50	1.25	$4.76 \pm 1,60$	4.129	4.130

A seguir, a Figura 6.15 representa o gráfico de dispersão que descrevem os valores observados experimentalmente e os valores previstos pelo modelo polinomial de primeira ordem com as interações entre as variáveis. O R^2 de 91.46% indica que o modelo possui boa capacidade de ajuste, visto que, o coeficiente de determinação indica a proporcionalidade da variação explicada pelo modelo em relação à variação total das respostas. Na Figura 6.16 é possível observar ainda a comparação dos dados estimados pelo modelo clássico, dos preditos pelo algoritmo genético com valores experimentais do processo de remoção de cobre. O modelo consegue seguir a tendência dos valores experimentais. Realizando assim, um ajuste de dados satisfatório. Mesmo com várias simulações, não foi observada alteração significativa nos coeficientes de regressão, o que demonstra que o modelo está em seu ponto ótimo de ajuste.

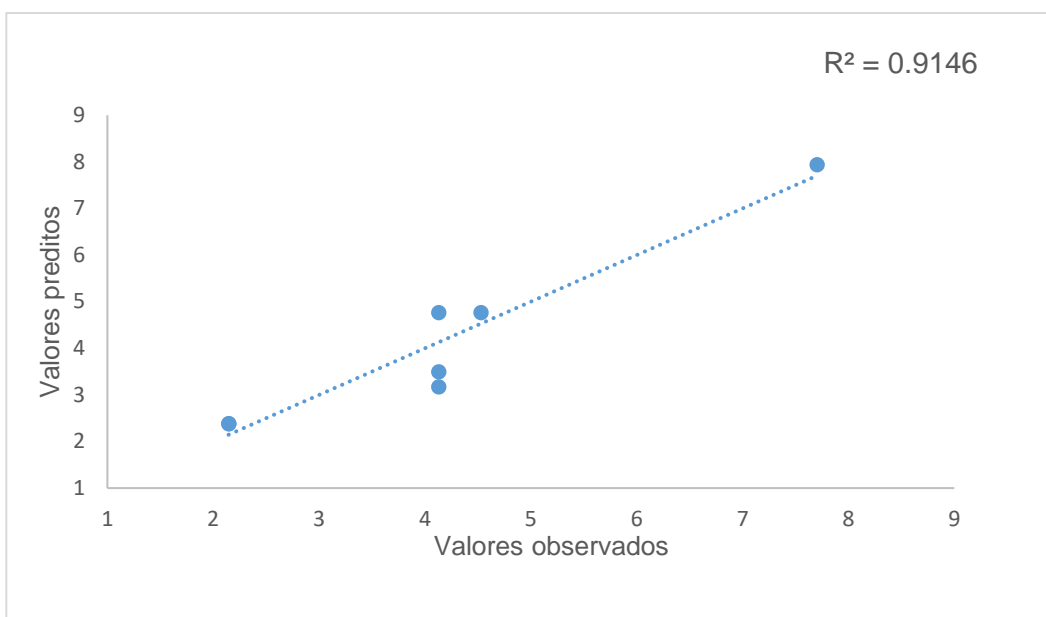


Figura 6.15: Dispersão para o modelo polinomial de primeira ordem

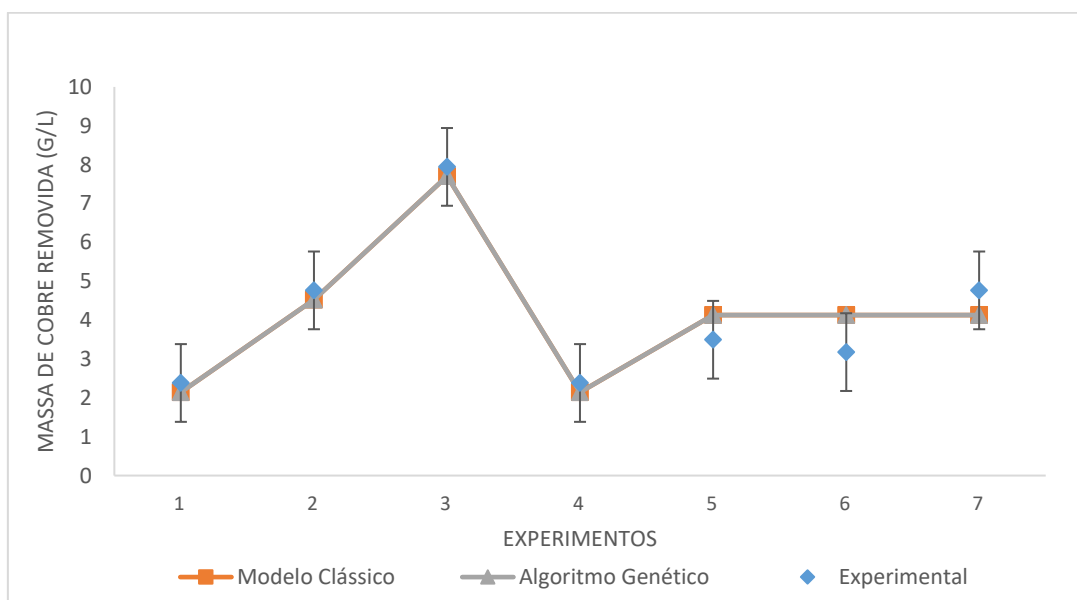


Figura 6.16: Comparação entre os dados estimados pelo modelo clássico, os preditos por AG com relação aos dados experimentais do processo de remoção de cobre obtidos na titulação.

A partir da análise da superfície de resposta (Figura 6.17) e curvas de contorno (Figura 6.18), verificou-se que o aumento da taxa de aeração e a

diminuição da concentração de ácido clorídrico levam ao maior valor de massa de remoção de cobre, indicando que, nesse ponto, o processo de lixiviação foi bem sucedido. No entanto, para valores mais baixos de taxa de aeração, a superfície mostra a tendência que leva a uma menor remoção de cobre. O mesmo não acontece com a concentração de ácido clorídrico, que independentemente da concentração mostra uma tendência menor de remoção de metal.

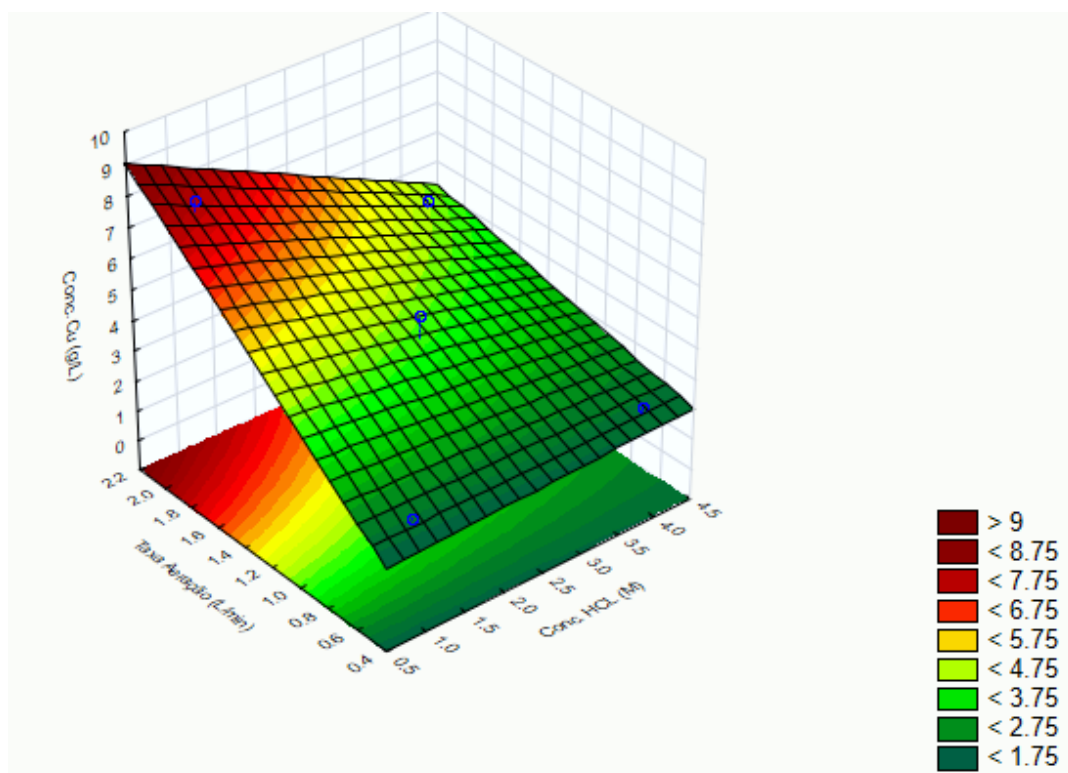


Figura 6.17: Superfície de resposta do modelo obtido com o planejamento experimental

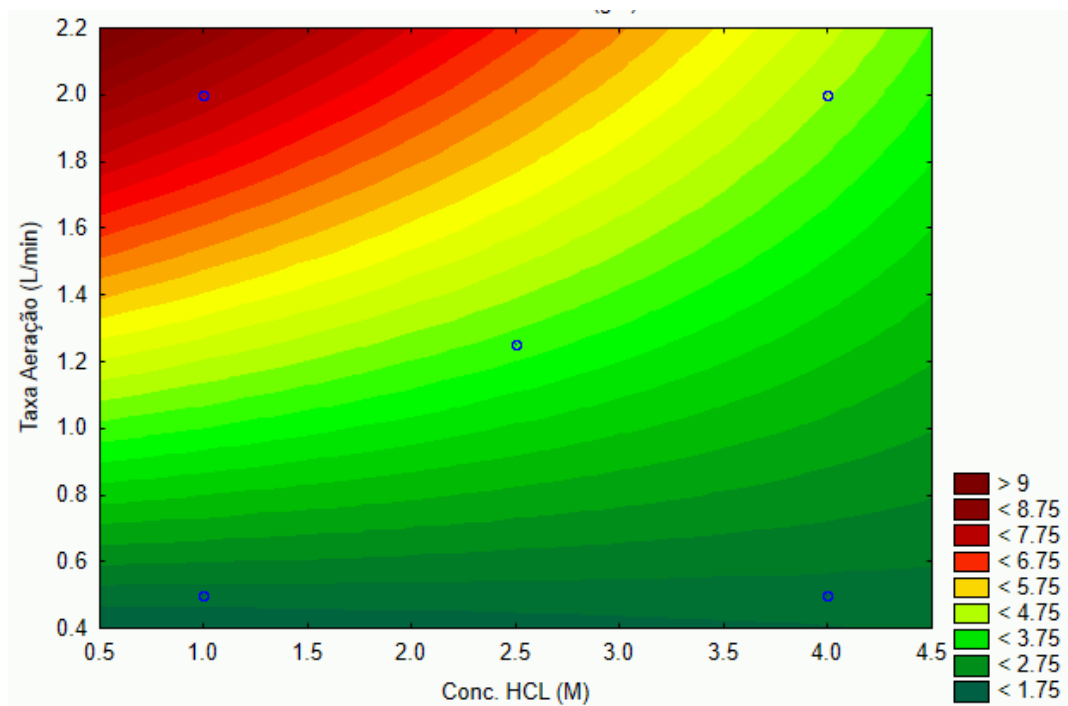


Figura 6.18: Curva de Contorno do modelo obtido com o planejamento experimental

Levando em consideração esses aspectos, pode-se constatar que as condições experimentais com concentração de HCl à 1 mol.L^{-1} e fluxo de ar com vazão de 0.5 L/min apresentam as melhores taxas de lixiviação, cerca de 7.9425 g/L de cobre.

Consequentemente, houve uma proteção satisfatória das trilhas de cobre e remoção quase total do cobre indesejado.

Dois modelos polinomiais também foram elaborados com os resultados obtidos na espectrofotometria, a segunda técnica quantitativa de análise utilizada. Os valores de absorbância e a média dos resultados obtido nos experimentos estão expressos na Tabela 6.5. Para a realização das análise as amostras foram diluídas 10 vezes e foi observado a variação de cobre presente na solução no tempo de 20 minutos com os valores de concentração inicial.

Tabela 6.5: Resultados obtidos na espectrofotometria

Ensaio	C_{HCl} (mol/L)	Q_{ar} (NL/min)	ΔM_{Cu} (g/L)
1	1.00	0.13	6.96 ± 4.78
2	4.00	0.50	4.58 ± 2.09
3	1.00	0.50	4.24 ± 2.27
4	4.00	0.13	3.18 ± 0.192
5	2.50	0.32	5.38 ± 2.76
6	2.50	0.32	3.88 ± 1.5
7	2.50	0.32	4.28 ± 2.77

Com base nos dados apresentados, a mesma metodologia de construção de modelos polinomiais desenvolvida com os resultados da titulação foi elaborada.

Os modelos foram ajustados a partir das condições experimentais no planejamento fatorial completo do tipo 2^2 . O planejamento foi realizado utilizando-se o software STATISTICA 6.0 para completa análise de modelo clássico onde os parâmetros foram estimados por mínimos quadrados. O segundo modelo foi desenvolvido pela estimação de parâmetros usando algoritmos genéticos com auxílio do *Solver* do *software* Excel. O algoritmo genético utilizado para obter este modelo apresentou uma população com 1000 indivíduos com taxa de mutação em 40% e convergência de $10E^{-04}$.

Vale ressaltar que a elaboração desses modelos tinha como objetivo analisar se a capacidade de predição e otimização do sistema estudado seria satisfatória, mediante o uso dos dados obtidos na espectrofotometria.

As equações 45 e 46 descrevem o modelo matemático desenvolvido pelo modelo com método de estimação clássica de mínimos quadrados (equação 45) e modelo estimado com o algoritmo genético (equação 46) capaz de prever a massa de cobre removida na reação.

$$y = 9.48669 - 1.71761x_1 - 2.73156x_2 + 0.91689x_1x_2 \quad (45)$$

$$y = 9.486634 - 1.71759x_1 - 2.73147x_2 + 0.916867x_1x_2 \quad (46)$$

Dentro das variações pertinentes percebe-se que os métodos convergem para pontos similares de parâmetros. Uma vez que o algoritmo genético, com sua capacidade de adaptação e melhora contínua também encontrou valores semelhantes ao método com mínimos quadrados.

A Tabela ANOVA (Tabela 6.6), foi desenvolvida para validar estatisticamente os dois modelos polinomiais elaborados, tanto o modelo clássico quando o desenvolvido mediante a estimativa do algoritmo genético. Visto que os valores dos parâmetros obtidos nos dois métodos são semelhantes. Foi estudado o coeficiente de regressão e resíduos para assim, analisar quais fatores apresentaram efeito significativo sobre a variável resposta (M_{Cu} lixiviada), considerando o teste do valor F.

Tabela 6.6: Análise de variância (ANOVA) para predição do modelo de lixiviação do cobre.

Termos do Modelo	Soma dos quadrados	DF	MS	F-Valor
Regressão	7.62976	3	2.543	5.927
Erro	1.287183	3	0.429061	-
Total	8.916943	6	-	-

$R^2=85.56$

Considerando-se os 3 graus de liberdade para os termos de regressão e os 3 graus de liberdade para o resíduo, o valor do F tabelado para o nível de significância de 5% é de 9.37. O valor F calculado é 5.927, menor do que o teórico, o que indica que o modelo estatístico não é adequado para a predição. Mesmo tendo um coeficiente de determinação R^2 de 85,56%, a partir do teste F de significância de regressão constata-se que nenhuma das variáveis contribui significativamente para o modelo. Ou seja, esse modelo não pode ser usado para representar a relação entre as variáveis. Por esse motivo, os demais resultados obtidos no modelo, como o diagrama de Pareto, e as superfícies de resposta não serão apresentadas.

A Tabela 6.7 mostra os resultados experimentais, o valor estimado pelo modelo clássico e os valores preditos pelo algoritmo genético para a massa de cobre removida no processo.

Tabela 6.7: Comparação entre os resultados experimentais com os preditos pelo modelo clássico e algoritmo genético.

Ensaio	Variáveis		Δ Massa de Cu removida (g/L)		
	C _{HCl} (mol/L)	Q _{ar} (NL/min)	Experimental	Modelo clássico	Predito pelo AG
1	1.00	0.50	6.96 \pm 4.78	6.861	6.862
2	4.00	2.00	4.58 \pm 2.09	4.487	4.488
3	1.00	2.00	4.24 \pm 2,27	4.139	4.140
4	4.00	0.50	3.18 \pm 0.192	3.083	3.084
5	2.50	1.25	5.38 \pm 2.76	4.643	4.643
6	2.50	1.25	3.88 \pm 1.5	4.643	4.643
7	2.50	1.25	4.28 \pm 2.77	4.643	4.643

A seguir, a Figura 6.19 representa o gráfico de dispersão que descrevem os valores observados experimentalmente e os valores previstos pelo modelo polinomial de primeira ordem com as interações entre as variáveis. O R² de 85,56% indica que o modelo possui boa capacidade de ajuste. Na Figura 6.20 é possível observar ainda a comparação dos dados estimados pelo modelo clássico, dos preditos pelo algoritmo genético com valores experimentais do processo de remoção de cobre. O modelo consegue seguir a tendência dos valores experimentais, podendo realizar um ajuste de dados satisfatório. Possuindo maior erro e dificuldade de ajuste nos experimentos cujos valores representam o ponto central. Mesmo com várias simulações, não foi observada alteração significativa nos coeficientes de regressão, o que demonstra que o modelo está em seu ponto ótimo de ajuste.

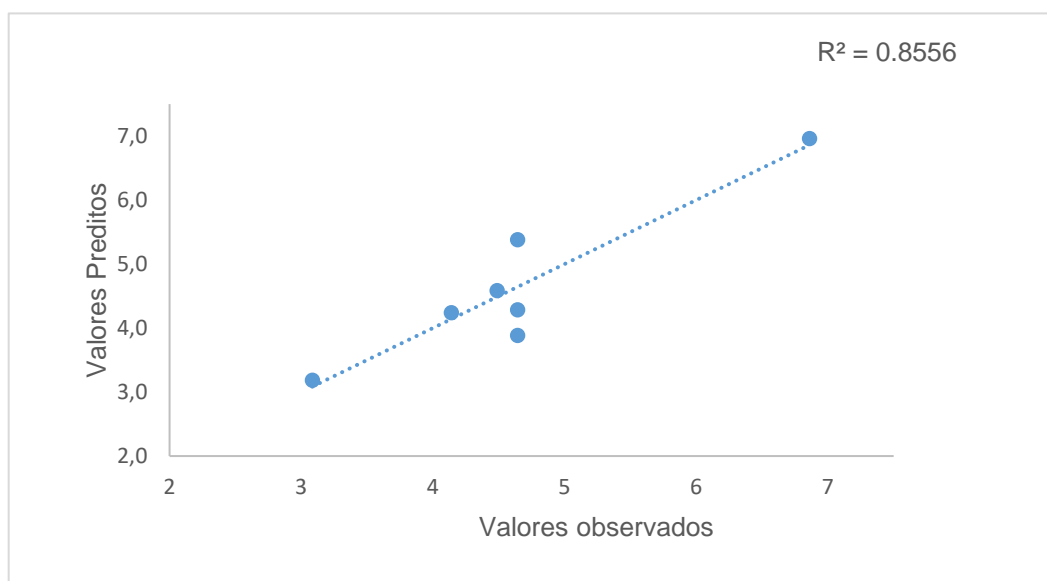


Figura 6.19: Dispersão para o modelo polinomial de primeira ordem

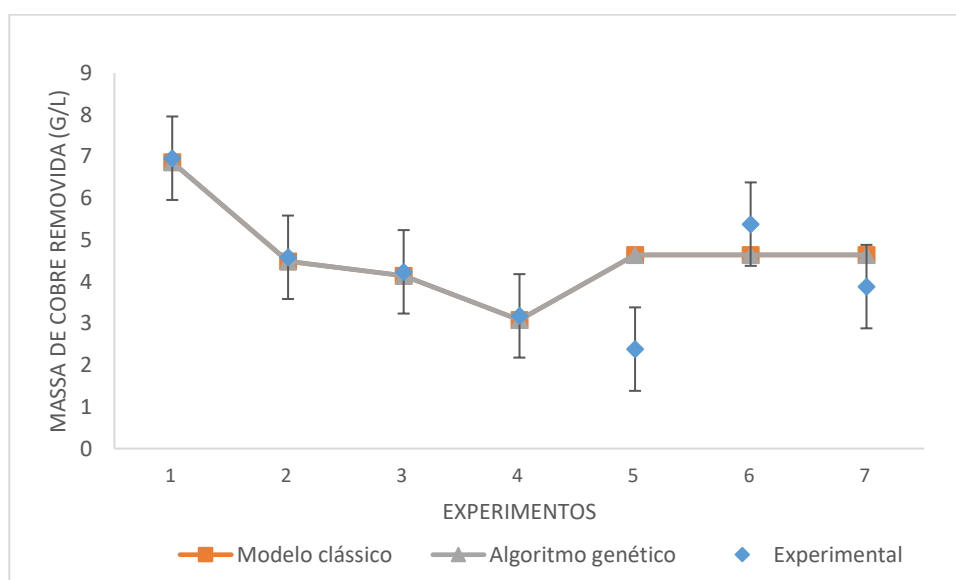


Figura 6.20: Comparação entre os dados estimados pelo modelo clássico, os preditos por AG com relação aos dados experimentais do processo de remoção de cobre obtidos com a espectrofotometria.

Ao avaliar os resultados obtidos com o emprego da espectrofotometria, observa-se que os valores são diferentes dos encontrados na titulação. Tanto que, a partir dessa técnica, a condição experimental mais adequada para a corrosão seria aquela cujo meio reacional apresenta concentrações de 1 mol.L^{-1} de ácido clorídrico, $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ de CuCl_2 e uma vazão de ar de $0,13 \text{ L/min}$. Essa condição experimental apresenta um resultado satisfatório de corrosão das placas de circuito impresso mediante a análise qualitativa das PCIs após a corrosão, o que a priori pode caracterizá-lo como uma condição reacional possível de ser empregada.

Entretanto, na espectrofotometria a concentração de cobre não é obtida de forma direta, como na titulação. Mas sim, a partir de sua correlação com a absorbância, que é grandeza analisada. Essa técnica de quantificação indireta pode induzir erro na análise, uma vez que a existência de precipitado no meio e a semelhança da coloração das substâncias estudadas prejudicam a detecção do cobre presente em solução. Pois soluções que possuem concentrações diferentes mas que estejam com coloração semelhantes serão quantificadas da mesma forma, adquirindo valores de absorbância muito próximos ou iguais.

A falta de consistência do modelo desenvolvido a partir dos dados obtidos na espectrofotometria foi constatado após a análise do teste F de significância. Sendo assim, observou-se que o modelo não possui validação estatística e por isso não pode ser usado para determinar as condições reacionais ótimas para o processo.

6.2.Modelo com redes neurais artificiais

As redes neurais artificiais também foram escolhidas como ferramenta para criar modelos de predição da concentração de Massa de cobre em solução e do processo de lixiviação estudado.

Para analisar a reação, foram desenvolvidos dois modelos de rede neurais distintas. O primeiro, visava investigar o comportamento da lixiviação basendo-se no planejamento experimental proposto. O segundo modelo desenvolvido foi um modelo de regressão para o processo. Investigou-se a capacidade de predição do comportamento da lixiviação durante todo tempo reacional. Para o desenvolvimento desses perfis de rede foram utilizado os dados da titulação e espectrofotometria.

No primeiro perfil de rede, como variável de saída foi inserido o teor de Massa de cobre presente em solução. Obtido a partir da diferença da massa de cobre presente em solução no tempo reacional de 20 minutos, com a concentração inicial.

Os 7 experimentos foram realizados em duplicata, dessa forma foram obtidas 14 amostras para avaliar a massa de cobre lixiviada. As análises quantitativas também foram realizadas em duplicata, sendo assim, os resultados obtidos são apresentados em quadruplicata. Foram calculadas as médias da quadruplicata dos resultados a fim de aumentar o número de vetores para melhor utilização da RNA. Desse modo, foram utilizado 35 conjuntos de entrada, os valores experimentais foram empregados no treinamento da rede neural (80% dos dados). Sendo

destinados as médias das quadruplicatas para a fase de teste (20% dos dados). As porcentagens foram determinadas de forma heurística a fim de garantir que a maior quantidade de dados estariam presentes na fase de treinamento, que é a fase de estruturação da rede neural artificial.

A camada de entrada da rede relaciona as variáveis independentes usadas no processo, a concentração de HCl e a vazão de ar, portanto, constituída de dois neurônios. Enquanto a camada de saída contém apenas um neurônio, que está relacionado com a massa de cobre presente em solução, que é a variável dependente do processo e o objetivo de predição.

Diversos arranjos foram testados, com números distintos de neurônios na camada intermediária. Na Tabela 6.8 é apresentado todas as combinações testadas para prever a massa de cobre presente em solução, tanto para os dados obtidos na titulação quanto para os obtidos na espectrofotometria. Além dos números de neurônios na camada intermediária (NI), a função de ativação da rede (FA), algoritmo de treinamento (AT) e os valores correspondentes do coeficiente de determinação (R^2) e os índices de erro SSE, MSE e RMSE para as redes neurais desenvolvidas.

Tabela 6.8: Arranjos testados para o ajuste do modelo de RNA para predição do processo.

Técnica de análise	NI	FA	AT	R^2	SSE	MSE	RMSE
Titulação	4	<i>tansig</i>	<i>Trainlm</i>	0.87322	3.46	0.119	0.34496
Titulação	4	<i>tansig</i>	<i>Trainbr</i>	0.88054	3.8	0.129	0.35917
Titulação	4	<i>logsig</i>	<i>Trainlm</i>	0.87329	3.46	0.119	0.34496
Titulação	4	<i>logsig</i>	<i>Trainbr</i>	0.85877	3.8	0.131	0.36194
Titulação	6	<i>tansig</i>	<i>Trainlm</i>	0.90672	3.67	0.102	0.31937
Titulação	6	<i>tansig</i>	<i>Trainbr</i>	0.90258	3.86	0.107	0.32711
Titulação	6	<i>logsig</i>	<i>Trainlm</i>	0.90672	3.67	0.102	0.31937
Titulação	6	<i>logsig</i>	<i>Trainbr</i>	0.90258	3.89	0.108	0.32863
Titulação	10	<i>tansig</i>	<i>Trainlm</i>	0.90672	3.67	0.102	0.31937
Titulação	10	<i>tansig</i>	<i>Trainlm</i>	0.90258	3.86	0.107	0.32711
Titulação	10	<i>logsig</i>	<i>Trainbr</i>	0.90672	3.67	0.102	0.31937
Titulação	10	<i>logsig</i>	<i>Trainbr</i>	0.90258	3.89	0.108	0.32863
Espectrofotometria	6	<i>tansig</i>	<i>Trainlm</i>	0.70807	8.98	0.281	0.53009
Espectrofotometria	6	<i>logsig</i>	<i>Trainlm</i>	0.70807	8.98	0.281	0.53009
Espectrofotometria	6	<i>logsig</i>	<i>Trainbr</i>	0.71555	10.8	0.336	0.57966
Espectrofotometria	6	<i>tansig</i>	<i>Trainbr</i>	0.38041	10.3	0.331	0.57533
Espectrofotometria	10	<i>tansig</i>	<i>Trainlm</i>	0.70807	8.98	0.281	0.53009
Espectrofotometria	10	<i>logsig</i>	<i>Trainlm</i>	0.70807	8.98	0.281	0.53009
Espectrofotometria	10	<i>logsig</i>	<i>Trainbr</i>	0.71555	8.98	0.281	0.53009
Espectrofotometria	10	<i>tansig</i>	<i>Trainbr</i>	0.37883	10.6	0.2563	0.5063

Ao analisar as simulações apresentadas na Tabela 6.8, constata-se que o aumento do número de neurônios na camada intermediária não ocasionou uma melhora significativa na rede. O arranjo de rede mais adequado foi o que continha 6 neurônios na camada intermediária. O melhor resultado de coeficiente de determinação (90,67%) foi encontrado ao utilizar a função de ativação *tansig* e *logsig*, esse resultado indica que a função determinante para o ajuste satisfatório da rede foi o algoritmo de treinamento, *trainlm*.

As figuras 6.21 e 6.22 apresentam a janela de simulação do software que descrevem o modelo neural gerado a partir dos dados obtidos na titulação e na espectrofotometria, respectivamente. A parte superior apresenta a estrutura do modelo, contendo o número de neurônios presentes nas camadas de entrada, intermediária e de saída. A seguir estão indicadas as informações geradas pelo desenvolvimento da rede, dentre elas o índice de erro, SSE.

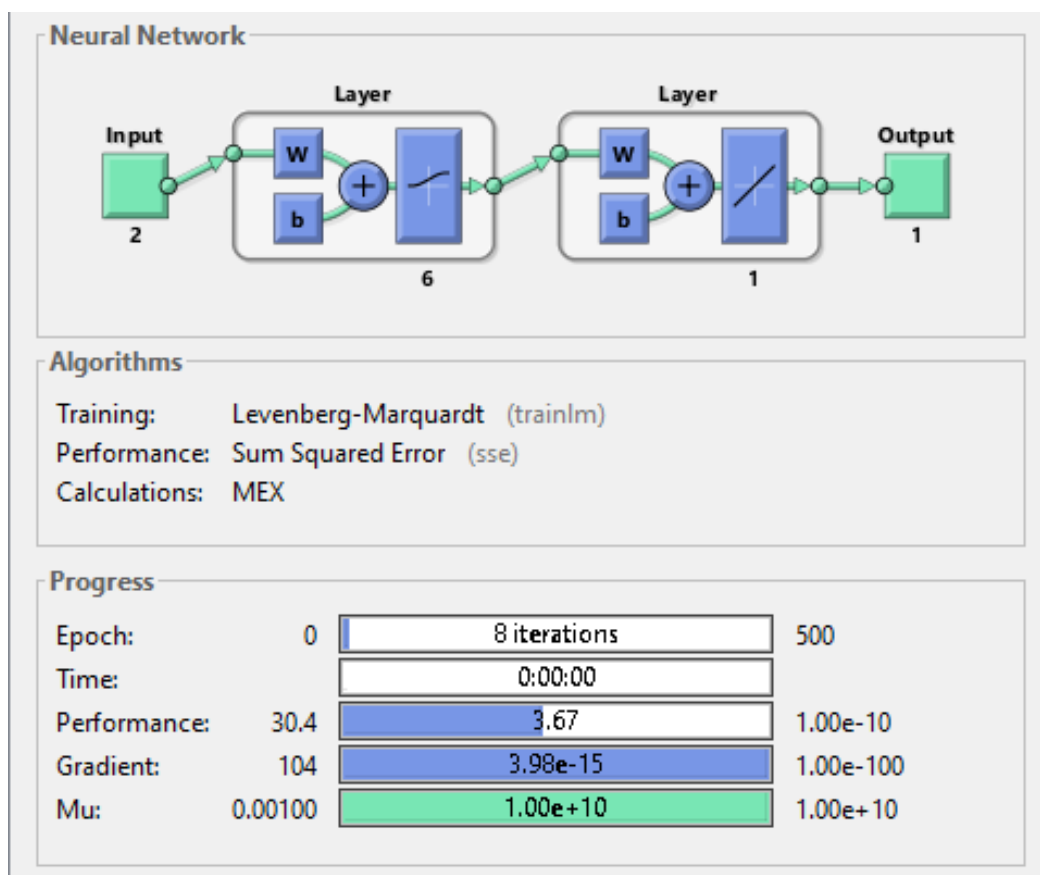


Figura 6.21: Janela do software MATLAB2018b indicando as características da rede neural com a melhor topologia de predição com os dados da titulação.

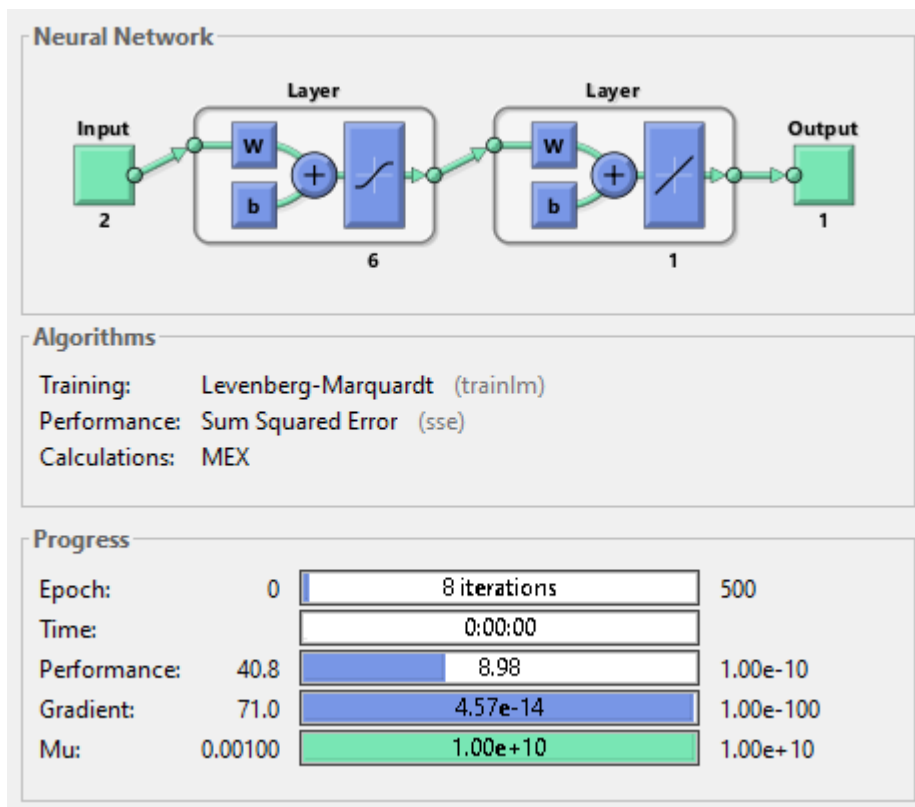


Figura 6.22: Janela do software MATLAB2018b indicando as características da rede neural com a melhor topologia de predição com os dados da espectrofotometria.

Ao analisar os valores dos coeficientes de determinação das melhores topologias na Tabela 6.8, cujo R^2 para o modelo proveniente dos dados de titulação é 90,67%, e o R^2 para o modelo proveniente dos dados de espectrofotometria é 70,81%. Constata-se que o melhor foi o desenvolvido com os dados da titulação, ou seja, o modelo desenvolvido com a RNA tem uma medida de ajuste mais satisfatória em relação aos valores experimentais. Fato que pode ser justificado pela metodologia de quantificação direta da concentração, o que reduz o erro de análise quando comparada com a técnica de espectrofotometria. Entretanto, mesmo a titulação tendo a melhor topologia, a partir do valor do coeficiente de determinação. Ao avaliar a Figuras 6.23 que representa o comportamento das respostas do processo, lixiviação do cobre em excesso da PCI, para a fase de teste, verifica-se que o modelo de RNA não possui um ajuste satisfatório. Ou seja, a rede neural não é capaz de prever adequadamente a variabilidade das variáveis estudadas no processo na fase de treinamento, demonstrando que não há uma predição eficaz.

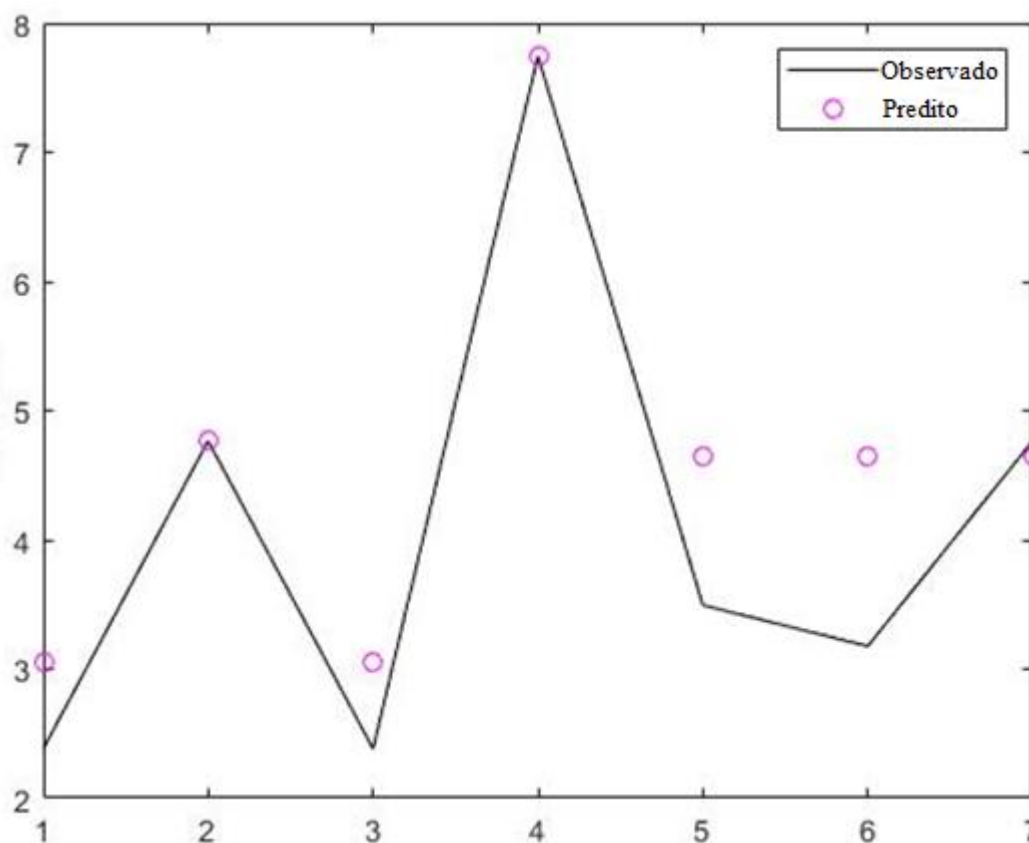


Figura 6.23: Comportamento das respostas experimentais e preditas do processo de lixiviação na fase de teste a partir dos resultados da titulação.

A segunda rede neural desenvolvida investigou o comportamento do processo durante o período de ocorrência da reação. Ou seja, o estudo tinha como objetivo avaliar se era possível prever a concentração de massa lixiviada em função do tempo reacional a partir dos dados obtidos com a espectrofotometria. Das alíquotas retiradas no tempo inicial, $t=5$ min, $t=10$ min, $t=15$ min e $t=20$ minutos foram medidos os valores de pH, absorbância e concentração de cobre.

Os experimentos foram realizados em duplicata e as metodologias de análise também, sendo assim, os resultados obtidos são apresentados em quadruplicata. Foram calculadas as médias da quadruplicata dos resultados a fim de aumentar o número de vetores para melhor utilização da RNA. Desse modo, foram utilizado 140 conjuntos de entrada, os valores experimentais foram empregados no treinamento (85% dos dados). Sendo destinados as médias das quadruplicatas para a fase de teste (15% dos dados). As porcentagens foram determinadas de forma heurística a fim de garantir que a maior quantidade de dados estariam presentes na fase de treinamento, que é a fase de estruturação da rede neural artificial.

A camada de entrada da rede relaciona as variáveis independentes usadas no processo, a concentração de HCl e a vazão de ar, além das medidas de pH e absorbância. Sendo, constituída de quatro neurônios. Enquanto a camada de saída contém apenas um neurônio, que está relacionado com a massa de cobre presente em solução, que é a variável dependente do processo e o objetivo de predição.

O arranjo de rede que continha 6 neurônios na camada intermediária, com função de ativação tansig e o algoritmo de treinamento trainlm foi o escolhido. Uma vez que essa estrutura apresentou os melhores resultados na rede desenvolvida anteriormente. Os resultados obtidos para a etapa de teste e treinamento da RNA estão espessos na Tabela 6.9.

Tabela 6.9: Resultados da rede neural artificial desenvolvida.

Rede Neural Artificial: 4-6-1						
NI	Etapa	R	R ²	SSE	MSE	RMSE
6	Teste	0.86068	0.74077	9.8	0.0591	0.243
6	Treinamento	0.62246	0.387456	9.8	0.0591	0.243

A partir dos resultados apresentados na Tabela 6.9, pode-se observar que a rede não possui uma capacidade de predição satisfatória. O alto índice de erro da soma dos quadrados dos erros (sse) e os resultados considerados baixos na fase de treinamento, indicam que os desvios encontrados entre os valores experimentais e preditos pela rede são altos. O que prejudica a capacidade de predição da variabilidade das variáveis estudadas no processo. Os valores do coeficiente de correlação próximo de 70% na fase de teste também corroboram para a comprovação da predição insatisfatória.

A figura 6.24 apresenta a janela de simulação do software que descrevem o modelo neural gerado.

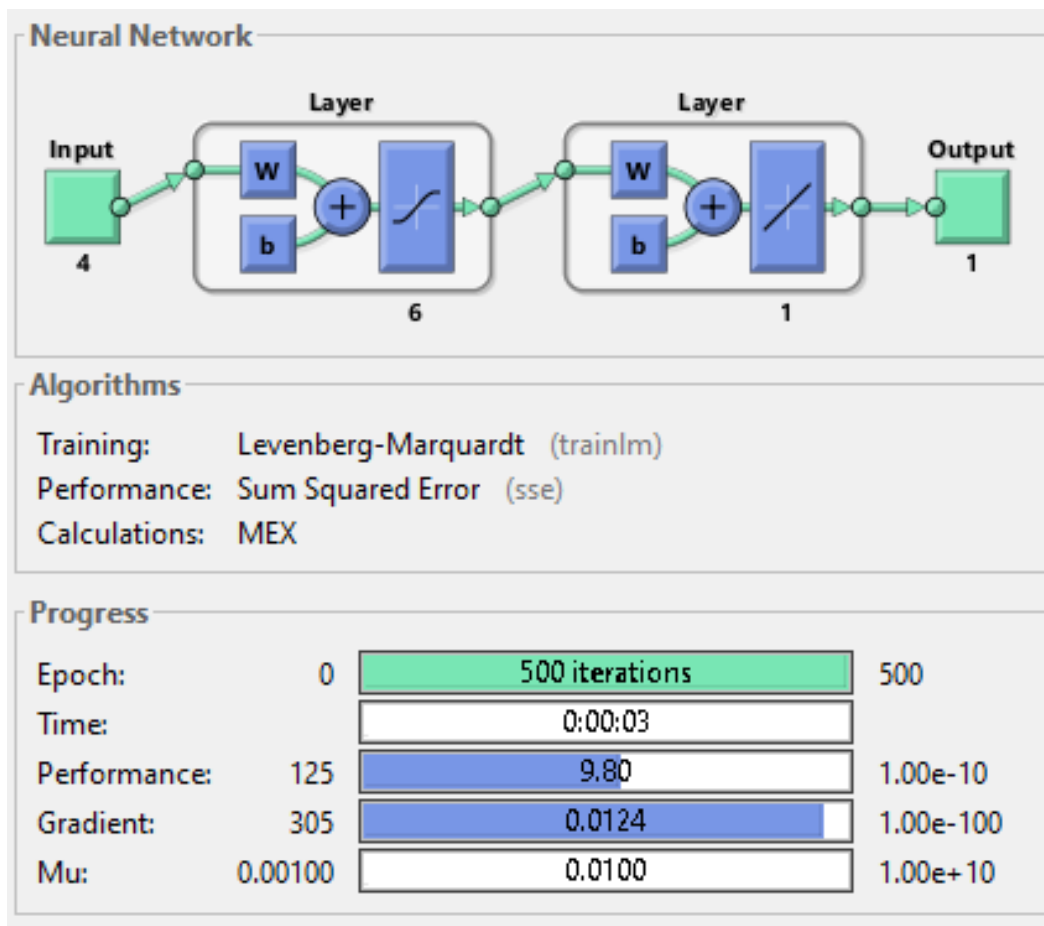


Figura 6.24: Janela do software MATLAB2018b indicando as características da rede neural de regressão.

Ao avaliar a Figura 6.25 que representa o comportamento das respostas do processo para a fase de teste, verifica-se que o modelo de RNA não possui um ajuste satisfatório. Como as respostas obtidas anteriormente já indicavam, há uma diferença significativa entre os valores encontrados experimentalmente em relação aos preditos pela rede. Desse modo, com a estrutura desenvolvida não é possível prever de forma eficaz como ocorre o processo de lixiviação da placa de cobre.

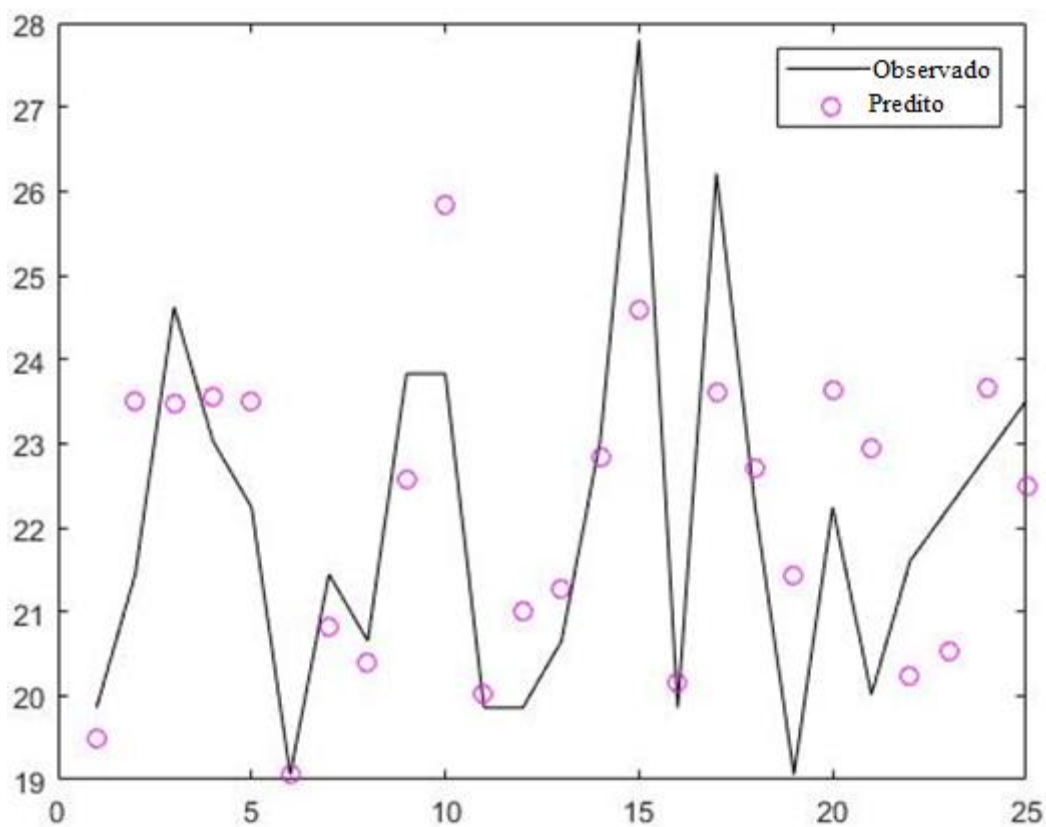


Figura 6.25: Comportamento das respostas experimentais e preditas do processo de lixiviação na fase de teste a partir dos resultados da espectrofotometria.

Esse fato pode ser explicado pela incapacidade da rede de prever as variações de concentração de cobre a partir dos dados inseridos como entrada e saída da mesma. Portanto, a falta de predição pode ser justificada pela qualidade dos dados inseridos na rede. Entretanto, vale ressaltar que as variações de concentração estão diretamente relacionadas com as propriedades cinéticas e físico-químicas da reação de corrosão. Dessa forma, esses valores são diretamente afetados pelas condições experimentais do sistema.

A reação de corrosão é caracterizada pela variação do nox do metal, que passa do seu estado elementar ($\text{nox } 0$), que é insolúvel, para o estado oxidado, que pode ser solubilizado. A análise quantitativa da concentração de cobre presente em solução é uma das alternativas utilizadas para comprovar a ocorrência da reação. Visto que a concentração de cobre no meio tende a aumentar com a evolução do tempo reacional. Ao analisar o experimento sob a perspectiva global, ou seja, mediante os valores de concentração de cobre na solução inicial e final dos ensaios. Observa-se o aumento da concentração de cobre no meio, o que indica a ocorrência

da reação. Além disso, a lixiviação é observada qualitativamente mediante a formação das trilhas de circuito em todas as condições experimentais. Cineticamente, isso pode ser explicado pela formação de complexos que as técnicas de análise não são capazes de quantificar. Zhao et al. (2013) relatou em seu estudo a presença de treze espécies no meio reacional. Fato que pode reduzir a concentração de cobre no meio, o que ocasiona o erro experimental.

Outra hipótese explicativa para a falta de predição pode estar relacionada com o número de entradas e os tipos de entradas. Os estudos que mais se aproximam do trabalho aqui proposto foram o desenvolvido por Li et al. (2005). O autor buscou prever, utilizando redes neurais artificiais, as dimensões do furo piloto de uma placa de chumbo, a partir do processo de lixiviação com FeCl_3 . Como entrada foi usado 10 condições que caracterizavam a solução corrosiva, como a densidade, pH, concentração da solução, temperatura da solução, velocidade do material, número de gravação no período de tempo, média da dimensão do furo no tempo final da reação e nos três tempos antecedentes. Sendo a saída da rede a dimensão final do furo, após a reação. O grande número de entradas, pode ter facilitado a descrição do processo, o que pode ter proporcionado uma boa predição, acarretando num erro baixo. O erro máximo de dimensionamento encontrado pelo autor foi de 7 μmm quando o limite aceitável era de 25 μmm .

Sendo assim, a partir dos fatos mencionado observa-se que a predição das condições de lixiviação de cobre pode ser feita satisfatoriamente fazendo uso de modelos polinomiais. Entretanto, a partir dos resultados encontrados e pela análise de estudos anteriores, constata-se que o uso das redes neurais pode ser uma boa opção para a predição do sistema, porém seu uso deve ser investigado com mais detalhe. Pois a eficácia da predição está diretamente ligada com os perfis das variáveis de entrada inseridas para a criação do modelo.

7 Conclusão

No presente trabalho foram avaliadas as estratégias de modelagem e otimização do processo de lixiviação da placa de circuito impresso, com a finalidade de formar as trilhas dos circuitos. Essa reação é uma etapa importante na fabricação de PCIs, sendo considerada determinante para a qualidade final do produto. Para a análise, foram utilizadas soluções com diferentes concentrações de ácido clorídrico e fluxo de ar, mantendo-se constante a concentração inicial de cloreto de cobre II.

Por conseguinte, desenvolveu-se uma metodologia baseando-se no planejamento experimental fatorial completo do tipo 2^2 , para investigar como as variáveis independentes, concentração de HCl (mol.L^{-1}) e fluxo de ar (L/min), influenciavam na capacidade de lixiviação de cobre. Obtendo-se como resposta e medida de avaliação da corrosão, a massa de cobre presente em solução. Os resultados foram alcançados mediante a variação da concentração de ar e ácido clorídrico. A melhor resposta obtida foi a que apresentou as condições experimentais de 1 mol.L^{-1} de ácido clorídrico, $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ de CuCl_2 e fluxo de ar de $0,5 \text{ L/min}$. Sendo as condições ótimas para o sistema estudado alcançadas a partir da análise de variância (ANOVA), da investigação da superfície de resposta e curvas de contorno.

Além de averiguar a melhor condição reacional para o processo de corrosão proposto, a pesquisa buscou também desenvolver modelos para avaliar a corrosão das placas de circuito impresso. Foram elaborados dois modelos polinomiais de primeira ordem, o modelo clássico onde os parâmetros foram estimados por mínimos quadrados e um modelo em que estimação de parâmetros usou algoritmos genéticos. Além de modelos com redes neurais artificiais.

As modelagens desenvolvidas com as redes neurais artificiais mostraram-se insatisfatórias. Não sendo capaz de prever adequadamente a variabilidade das variáveis do sistema estudado a partir das simulações. Fato que é demonstrado ao analisar a comparação da resposta do sistema com os preditos pela rede, além dos baixos índices de coeficiente de correlação (R^2). Já o modelo polinomial de

primeira ordem mostrou-se bem ajustado, com um coeficiente de correlação (R^2) de aproximadamente 91,5%. Logo, os modelos polinomiais se apresentam como os mais adequados para a predição do sistema.

Em virtude dos fatos mencionados, conclui-se que a possibilidade de utilização de fluxo de ar para o aproveitamento de oxigênio, mostrou-se como uma alternativa eficaz de agente oxidante. Possibilitando a produção de PCI com um reagente de baixo custo, sem a inserção de produtos químicos contaminantes ao meio. Além do elemento promover a recuperação do cloreto de cobre II. Fato que demonstra o uso do sistema reacional como uma alternativa viável para a produção de placas de circuito impresso. A utilização de modelos matemáticos para descrever o processo de corrosão se apresenta como uma alternativa de monitoramento das condições experimentais da etapa de formação das trilhas de circuito. Sendo possível, a partir dos modelos polinomiais, prever as condições reacionais ideais para a produção das mesmas, além de predizer a concentração de cobre que estará presente em solução, antecipando a informação e auxiliando nos processos posteriores do tratamento de rejeito e recuperação do metal.

8 Sugestão para trabalhos futuros

Para trabalhos futuros, sugere-se um estudo cinético da solução estudada nessa dissertação de mestrado, além do incremento da rede neural artificial proposta, como detalhado a seguir:

- ❖ Modificar a estrutura do sistema reacional, de modo a garantir que o fluxo de ar entre em contato com a PCI de forma que o gradiente de concentração de oxigênio seja o mesmo. Para garantir uma corrosão similar em toda a extensão da placa.
- ❖ Desenvolver um estudo cinético da reação e investigar quais os compostos presentes no meio reacional. Para assim, analisar sua influência no processo corrosivo.
- ❖ Desenvolver um modelo neural, ampliando o número de experimentos e os dados de entrada de rede, a partir da inserção de novos componentes na caracterização dos neurônios de entrada. Como temperatura e espessura da trilha de circuito.

9 Referências bibliográficas

ABRANTES, R.J.D. **Reciclagem de placas de circuito impresso: otimização da operação de processamento físico**. Dissertação (Mestrado). Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2009.

ABNEE. **Produção Física Indústria Eletrônica em fevereiro de 2018**. Associação Brasileira de Industria Elétrica e Eletrônica, 2018. Disponível em: <http://www.abinee.org.br/abinee/decon/decon80.htm> Acesso em: 01/05/2018.

ALLEN, D.M., ALMOND, H.J.X. **Characterization of aqueous ferric chloride etchants used in industrial photochemical machining**. Journal of Materials. Process Technology, v.149, p. 238-245, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092401360400161X>. Acesso em: 31/08/2018

ALMEIDA, C., BONILLA, S., GIANNETTI, B., HUISINGH, D. **Cleaner production initiatives and challenges for a sustainable world: an introduction to this special volume**. Journal of Cleaner Production, v. 47, p. 1-10, 2013. Disponível em: http://www.advancesincleanerproduction.net/papers/journals/2013/2013_jcp_03.pdf. Acesso em: 31/08/2018

BHATTI, M. S; KAPOOR, D.; KALIA, R. K; REDDY A. S.; THUKRAL, A. K. **RSM and ANN modeling for electrocoagulation of copper from simulated wastewater: Multi objective optimization using genetic algorithm approach**. Desalination, v. 274, p. 74–80, 2011.

BROWN, Theodore; LEMAY, H. Eugene; BURSTEN, Bruce E. **Química: a ciência central**. 9 ed. Prentice-Hall, 2005.

CANASSA et al. **Utilização da Lei de Lambert- Beer para determinação da**

concentração de soluções. Journal of Experimental Techniques and Instrumentation, v.1, n.2, 2018. Disponível em: <http://seer.ufms.br/index.php/JETI/article/download/5930/4471>. Acessado em: 08/02/2019.

CARVALHO, O.P.S. Otimização dos parâmetros de um robô hexápode através de algoritmos genéticos. Dissertação (Mestrado). Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, 2008. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/47137027.pdf>. Acessado em: 09/02/2019

CAKIR, O. Copper etching with cupric chloride and regeneration of waste etchant. . Journal of Materials. Process Technology, v. 175, p. 63-68, 2006.

ÇAKIR, O. Review of etchants for copper and its alloys in wet etching processes. Key Engineering Materials, v. 364, p. 460-465, 2008.

CAVALCANTE, T.S.L. Avaliação da Resistência à Corrosão de Aços Revestidos ou não com Zinco Fosfatizados e Pintados. Universidade Federal de Minas Gerais, 2010. Disponível em: http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/BUOS-8UDPWD/disserta__o_final.pdf?sequence=1. Acesso em: 20/06/2019.

CHAN, F. T. S. & CHAN, H. K. Simulation Analysis of a PCB Factory using Factorial Design – A Case Study. University of Hong Kong, Hong Kong, 2003.

CUCCHIELLA, F., D'ADAMO, I., ROSA, P., TERZI, S. Automotive Printed Circuit Boards Recycling an Economic Analysis. Journal of Cleaner Production, v.130, p. 130-141, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.09.122>. Acesso em: 30/08/2018

ELLEB, M., MEULLEMEESTRE, J., SCHWING-WEILL, M. J., & VIERLING, F. Stability, electronic spectra, and structure of the copper (II) chloride complexes in N,N-dimethylformamide. Inorganic Chemistry, v. 19(9), p. 2699–2704, 1980. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ic50211a043>.

Acessado em; 27/01/2019.

FRITZ, J. J. **Chloride Complexes of CuCl in Aqueous Solution**. J. Phys. Chem. V. 84, p. 2241-2246, 1980.

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro, Editora LTC, 2007.

GEORGIADOU, M. & ALKIRE, R. **Anisotropic Chemical Etching of Copper Foil I. Electrochemical Studies in Acidic CuCl₂ Solutions**. J. Electrochem. Soc., v. 140, N. 5, p. 1340-1347, 1993.

GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. Segunda Edição. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997.

HIKITA, H; ISHIKAWA H.; ESAKA, N. **Kinetics of absorption of oxygen in aqueous cuprous chloride solutions containing Hydrochloric acid**. The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 58(5), p.594 – 600, 1980.

HKPCA, 2007. **Development of a Re-circulate Copper Etching System to Enhance the Precision Etching System to Enhance the Precision of the HDI PCB Manufacturing of the HDI PCB Manufacturing**. Journal of the HKPCA, v. 25. Disponível em: http://www.hkpca.org/uploadfileMgnt/0_201354153826.pdf. Acesso em 01/05/2017.

HO. W.; JI, P. **PCB assembly line assignment: a genetic algorithm approach**. Journal of Manufacturing Technology Management, v.16 (6), p.682-692, 2005.

HOLLAND, J. **Adaptation in natural and artificial systems: An Introductory Analysis with Applications to Biology, Control, and Artificial Intelligence**. In: [S.l.: s.n.], p. 29 e 41. University of Michigan Press, 1975.

HU, Y.H., ZHAO, G.P., XIE, S.L., YUAN, G.W., ZHANG, Z.X. **Reuse of waste etching solution of printed circuit board with copper containing(a)**. Electroplat. Finish, v. 28, p. 32-35, 2009.

JUNG, S., DODBIBA, G., FUJITA, T., 2012. **Economic evaluation of recycled waste acid and alkali solutions in the printed circuit board process of the eco-industrial park**. Resources processing, v. 59, p. 9-16. Disponível em: https://www.jstage.jst.go.jp/article/rpsj/59/1/59_9/_article. Acesso em: 30/08/2018

KESKITALO, T., TANSKANEN, J., KUOKKANEN, T. **Analysis of key patents of the regeneration of acidic cupric chloride etchant waste and tin stripping waste**. Resour. Conserv. Recycl. v. 49, p. 217-243, 2007.

LEE, J.-C., ZHU, T., JHA, M., KIM, S.-K., YOO, K.-K., JEONG, J. **Solvent extraction of cu (I) from waste etch chloride solution using tri-butyl phosphate (TBP) diluted in 1-octanol**. Purif. Technol, v.62, p. 596-601, 2008.

LIU, T.C.; LI, R. K.; CHEN, M. C. **Development of an artificial neural network to predict lead frame dimensions in an etching process**. Int. J. Adv. Manuf. Technol, v. 27, p. 1211–1216, 2005.

MEHL, M.L.E. **Conceitos fundamentais sobre placas de circuito impresso**. Universidade Federal do Paraná, 2011. Disponível em: http://www.eletrica.ufpr.br/mehl/te232/textos/PCI_Conceitos_fundamentais.pdf. Acesso em: 30/08/2018

MELO, C.A.R. **Estudo da lixiviação de placas de circuito impresso de computadores desktops obsoletos da UFRN**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

MERCK E. **Métodos complexométricos de valoración con titriplex**. 3ª ed. Darmstadt: Merck; 1972. p.33-34.

MORAES, V.T. **Recuperação de metais a partir do processo mecânico e hidrometalúrgico de placas de circuito impresso de celulares obsoletos**. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

NORVIG, P. & RUSSELL, S. **Artificial Intelligence**, 3ª ed., Campus, 2013

OLIVEIRA, P.C.F. **Valorização de placas de circuito impresso por hidrometalurgia**. Tese (Doutorado). Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2012.

OLIVEIRA, A. C. S.; SOUZA, A. A.; LACERDA, W. S.; GONCALVES, L. R. **Aplicação de redes neurais artificiais na previsão da produção de álcool**. Ciênc. agrotec. [online]., v.34, n.2, pp.279-284, 2010. ISSN 1413-7054.

PCBCART. **Processo de fabricação de Placas de circuito impressos- passo-a - passo**. Disponível em: <https://www.pcbcart.com/article/content/PCB-manufacturing-process.html>. Acessado em: 06/04/2018.

ROBERT, E.S.J. **Electronics Business Manager of MacDermid**, 2002.

RODRIGUES, A. **O Negócio Bilionário do Lixo Eletrônico**. ISTOÉ, [S.l.], n. 2376, junho, 2015. Disponível em: https://istoe.com.br/422443_O+NEGOCIO+BILIONARIO+DO+LIXO+ELETRO+NICO/ Acesso em: 30/10/2017.

RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. Segunda edição: Casa do espírito amigo fraternidade fé e amor, Campinas, SP, 2009.

RUBIN, R.S., DE CASTRO, M.A.S., BRANDÃO, D., SCHALCH, V., OMETTO, A.R. **Utilization of life cycle assessment methodology to compare two strategies for recovery of copper from printed circuit board scrap** Journal of Cleaner Production, v.64, p. 297-305, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095965261300512X>. Acesso em: 30/08/2018

SANTOS, B.F. **Estudo da produção de biossurfactante usando resíduos agroindustriais, com desenvolvimento de modelos estatísticos e sensor virtual**

por modelagem neural. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química). Universidade de Campinas, Campinas, 2015.

SMED, J.; JOHTELA, T.; JOHNSON, M.; PURANEN, M.; NEVALAINEN, O. **An Interactive System for Scheduling Jobs in Electronic Assembly.** Department of Mathematical Sciences and Turku Centre for Computer Science (TUCS), University of Turku, Finland, 2000.

SKOOG, D.A.; LEARY, J.J. **Principles of instrumental analysis.** Editora Saunders, 1992.

SKOOG, D.A.; DONALD, M.; WEST, F.; HOLLER, S.; CROUCH, R. **Fundamentos da química analítica.** Sexta edição: Cengage learning, 2006.

TOMÁŠEK K. **Gold extraction from electronic scrap.** Technical University of Košice, Košice, 2000.

VALIM, C.I. **Estratégias de modelagem e otimização aplicadas ao processo de deslignização o bagaço da cana-de-açúcar.** Dissertação (mestrado em engenharia). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

YANG, Q., KOCHERGINSKY, N. **Copper recovery and spent ammoniacal etchant regeneration based on hollow fiber supported liquid membrane technology: from bench-scale to pilot-scale tests.** Journal of Membrane Science, v.286, p.301-309, 2006.

YANG, Z., HUANG, C., JI, X., WANG, Y. **A new electrolytic method for on-site regeneration of acidic copper (II) chloride etchant in printed circuit board production.** International Journal of Electrochemical Science, v.8, p. 6258-6268, 2013.

YU, M., XIANLAI, Z., SONG, Q., LIU, L, LI, J. **Examining regeneration technologies for etching solutions: a critical analysis of the characteristics and potentials.** Journal of Cleaner Production, v.113, p. 973-980.

ZAMBIASI. P. S., **Algoritmo Genético**. UFSC, 2010. Disponível em: <http://www.gsigma.ufsc.br/~popov/aulas/ia/modulo10/index.html>. Acessado em: 18/04/2018.

ZHAO, H; CHANG, J.; BOIKA, A.; BARD, A. J. **Electrochemistry of High Concentration Copper Chloride Complexes**. Anal. Chem., v. 85, p. 7696–7703, 2013.