

Estado de avance en la puesta a punto de una técnica analítica que permita la cuantificación del ión hierro (III) en soluciones ácidas de cloruro férrico por espectroscopía UV-Visible.

Záccaro, María Clara*; Olsson, Jorge Alberto*; Kurtz, Víctor Hugo*; Krujoski, Matias Gabriel*; Santiago, Lea Vanessa*; Tannuri, María Cecilia*; Posluszny, José Antonio*

*Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Misiones (UNaM), Oberá, Misiones, Argentina

Emails: zaccaro@fio.unam.edu.ar, olsson@fio.unam.edu.ar, kurtzvh@fio.unam.edu.ar, krujoskimatias@fio.unam.edu.ar, santiagolea@fio.unam.edu.ar, ceciliatannuri@fio.unam.edu.ar, posluj@fio.unam.edu.ar

En la elaboración de Circuitos impresos de cobre (PCBs) se utiliza una solución ácida de cloruro férrico para la realización del ataque químico sobre la placa de cobre. Debido a las características fisicoquímicas que presenta esta solución, no puede ser descartada en las piletas de desagüe una vez utilizada, generando un residuo que se almacena [1]. En trabajos anteriores se evaluaron los riesgos que implica el trabajo con cloruro férrico quedando en evidencia la necesidad de diseñar un método que permita minimizar la cantidad de residuo generada en las prácticas de laboratorio [2].

La restauración de los residuos generados a las condiciones iniciales de concentración y acidez de la solución de cloruro férrico permitirán su reutilización.

Las operaciones que se deben realizar sobre la solución de cloruro férrico, una vez utilizada en la elaboración de PCBs, que permitan su reutilización, ya fueron establecidas [3]. Es necesario desarrollar o adaptar una técnica analítica que permita realizar un seguimiento de cómo varía la concentración del ión hierro (III) durante cada paso de su reconstitución.

Existen diferentes técnicas analíticas para la determinación cuantitativa del ión hierro (III) en solución, nos proponemos poner a punto una técnica que determine de manera cuantitativa la concentración del ión hierro (III) por espectroscopía UV-Visible.

Palabras Clave: *Espectroscopía UV-Visible, Recuperación, Solución ácida de cloruro férrico, Técnica analítica*

Determinación de la composición iónica de una solución de cloruro férrico utilizada en la elaboración de PCBs

Para el ataque químico que se realiza sobre la placa de cobre se utiliza una solución ácida de cloruro férrico que, de acuerdo al protocolo de análisis aportado por el fabricante, (Tabla 1) contiene iones Fe^{3+} , Fe^{2+} , H^+ , Cl^- en diferentes concentraciones.

Parámetros	Valores
% FeCl_2 en muestras de solución de cloruro férrico (% p/p)	0,47
% FeCl_3 en muestras de solución de cloruro férrico (% p/p)	38,44
% HCl en muestras de solución de cloruro férrico (% p/p)	0,4

Tabla 1. Protocolo de análisis de la solución de cloruro férrico utilizada para el ataque químico de las placas de cobre en la elaboración de PCBs.

Al poner en contacto una placa de cobre con la solución ácida de cloruro férrico, se lleva a cabo la reacción redox siguiente: $\text{Cu} + \text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$

Esto hace que luego de la utilización de la solución en el ataque químico a las placas de cobre, disminuirá la concentración del ión hierro (III), aumentará la concentración del ión hierro (II) y se incorporarán a la solución iones cobre (II) [4].

Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Visible)

La absorción de radiación UV-Visible se encuentra asociada con la excitación de los electrones hacia un nivel de energía mayor. Como los niveles de energía que pueden tener los electrones están cuantizados, es necesario contar con luz de una energía muy precisa para conseguir el salto de los electrones desde un nivel bajo de energía hacia otro de mayor energía [5]. La longitud de onda de un haz de luz representa un valor de energía determinado. Si un haz de luz, de una determinada longitud de onda, cuenta con la energía necesaria para provocar el salto de un electrón hacia un nivel de mayor energía, esa longitud de onda será absorbida.

Cuando un haz de luz blanca atraviesa una solución coloreada, el color que se puede observar de la solución es el complementario a las longitudes de onda que fueron absorbidas por esa solución.

La espectroscopía UV-Visible puede ser utilizada para medir la absorbancia de luz de longitudes de onda dentro del espectro UV-Visible por una muestra. La técnica puede desarrollarse de forma cualitativa y cuantitativa.

Un esquema de los componentes básicos de un espectrofotómetro UV-Visible se muestra en la figura 1.

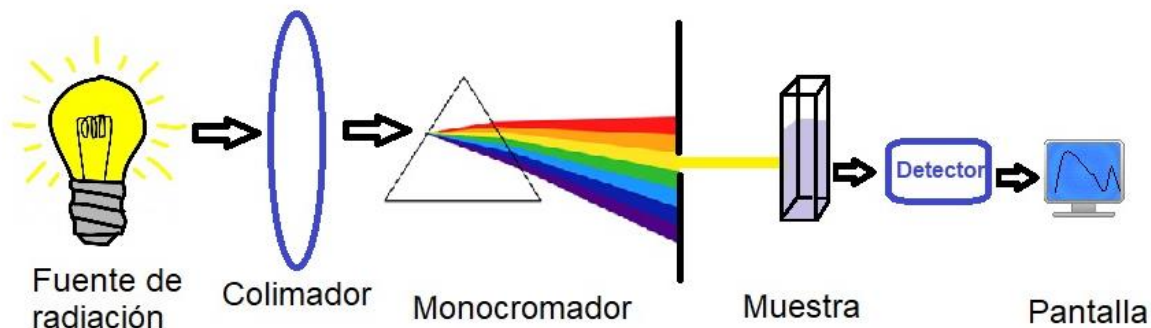


Figura 1. Esquema de los componentes básicos de un espectrofotómetro UV-Visible. Fuente: elaboración propia.

La relación que existe entre la absorbancia (A) y la intensidad de luz (I) está establecida según la fórmula:

$$A = \log(I_0/I)$$

en la que I_0 representa la intensidad de luz de la referencia e I representa la intensidad de luz de la muestra.

Al cociente I_0/I se lo define como Transmitancia y es representado con la letra T . De esta manera:

$$A = \log T$$

Los valores de absorbancia pueden ser relacionados con los valores de % T a través de la fórmula:

$$A = 2 - \log \% T$$

La relación entre Absorbancia y concentración, que permite que la técnica de espectroscopía UV-Visible se desarrolle de manera cuantitativa está establecida por la Ley de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon b c$$

donde c expresa la concentración en mol/L, b el ancho de la celda en cm y ϵ la absorptividad molar, propiedad característica de cada sustancia.

Determinación del espectro de absorción del ión hierro (III)

La solución ácida de cloruro férrico que se utiliza en la elaboración de PCBs tiene un color naranja rojizo; es decir, que al incidir un haz de luz blanca (que contiene todas las longitudes de onda del espectro UV-Visible), la muestra absorberá algunas longitudes de onda del espectro y reflejará otras, son las longitudes de onda que refleja las responsables del color de la solución. En la tabla 2, se muestran las longitudes de onda de máxima absorción de acuerdo con los colores que se absorben y se observan en distintas soluciones coloreadas.

Longitud de onda de máxima absorción (nm)	Color absorbido	Color Observado
380-420	Violeta	Amarillo-Verde
420-440	Azul-Violeta	Amarillo
440-470	Azul	Anaranjado
470-500	Verde-Azul	Rojo
500-520	Verde	Púrpura
520-575	Amarillo-Verde	Violeta

Tabla 2. Se muestran las longitudes de onda de máxima absorción de acuerdo con los colores que absorbe la solución y los colores que se observan.

Con esta información, se procede a determinar el espectro de absorción de una solución de cloruro férrico. Para esto se realiza un barrido de % T a diferentes longitudes de onda utilizando un espectrofotómetro/414 Crudo Caamaño. Los valores de % T obtenidos a diferentes longitudes de onda son convertidos a valores de A (Tabla 3) y graficados en función de longitud de onda para la obtención de $\lambda_{\text{máx}}$ de absorción del cloruro férrico, que según nuestros resultados, se establece a 480nm (Figura 2)

λ [nm]	% T	A
400	12	0,9208
480	6	1,2218
580	22	0,6576
600	25	0,6021
650	28	0,5528
700	50	0,3010

Tabla 3. Porcentaje de transmitancia (% T) de la solución de cloruro férrico leídos a diferentes longitudes de onda y su conversión a valores de Absorbancia (A).

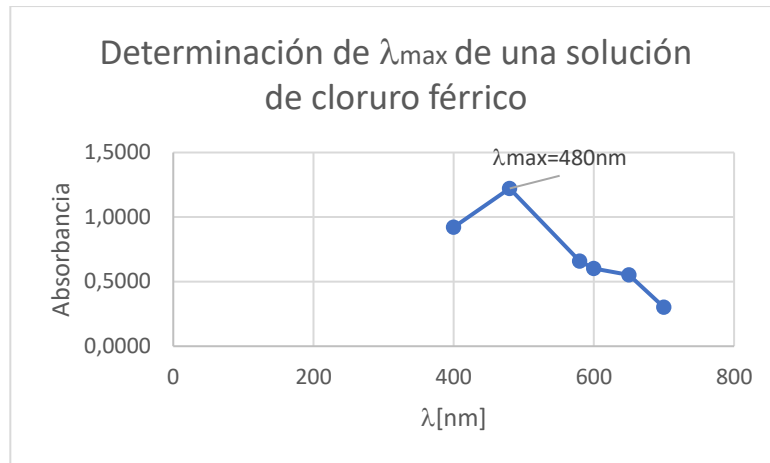


Figura 2. Espectro de absorción de una solución de cloruro férrico. Se establece el $\lambda_{\text{máx}}$ a 480 nm

Inconvenientes en la determinación de absorbancia de solución ácida de cloruro férrico posterior a su utilización en la elaboración de PCBs

Una vez establecida la $\lambda_{\text{máx}}$ de absorción del cloruro férrico se procede a la lectura de absorbancia de una solución, que ya ha sido utilizada en la elaboración de PCBs, y se comprueba que no es posible obtener una lectura a la $\lambda_{\text{máx}}$ establecida.

Discusión

Los cambios que sufre la solución ácida de cloruro férrico durante el ataque químico a las placas de cobre en la elaboración de PCBs incluyen un cambio de color de la solución que pasa de tener un color café-anaranjado a adquirir un color negro-verdoso. Este cambio de color es debido a la disminución de la concentración del ión hierro (III) (especie que le da a la solución el color anaranjado característico), al aumento de la concentración del ión hierro (II) (especie que posee en solución un color amarillo-verdoso), y la incorporación del ión cobre (II) en la solución (que oscurece el color de la solución resultante). El cambio de color de la solución tiene como consecuencia, la modificación del espectro de absorción en el rango UV-Visible de la misma.

Los inconvenientes que se presentaron en la determinación de la absorción de la solución de cloruro férrico ya utilizada en la elaboración de PCBs puede ser debido a diferentes factores que están actualmente siendo evaluados, y se describen a continuación:

- El espectro de absorción de la solución de cloruro férrico ya utilizada en la elaboración de PCBs presenta un $\lambda_{\text{máx}}$ de absorción muy diferente al establecido para la solución ácida de cloruro férrico sin uso.
- La concentración del ión hierro (III) disminuye por debajo del límite de detección de la técnica utilizada.
- La presencia de iones cobre (II) y hierro (II) interfieren en la determinación de iones hierro (III). Actualmente nos encontramos trabajando en la separación de los iones cobre (II) mediante precipitación y su posterior filtración, previa a la lectura de absorción de los iones hierro (III) y esperamos mediante la incorporación de esta operación resolver los inconvenientes que se han presentado en la obtención de un valor de absorción para la cuantificación de los iones hierro (III).

Referencias

- [1] Manahan, S. E. (1994). *Environmental chemistry*. Lewis Publishers.
- [2] Olsson, J.A.; Santiago, L. V.; Xander, G. (2015). Seguridad en la Confección de Circuitos Impresos. Jornadas de Investigación y Desarrollo Tecnológico, Extensión, Vinculación y Muestras de la Producción a la Comunidad 2015. Oberá: Facultad de Ingeniería - Universidad Nacional de Misiones.
- [3] Olsson, J.A.; Santiago, L.V; Xanders, G.A.; Zaccaro, M.C. Desarrollo de la Metodología adecuada para el reciclado de cloruro férrico utilizado en la elaboración de circuitos impresos. VI Jornadas de Investigación, Desarrollo Tecnológico, Extensión y Vinculación 2016. Res.C.D.049/16 ISBN: 978-950-579-416-4
- [4] Zhou, Y., Qiu, K., 2010 A new technology for recycling materials from waste printed circuit boards. *J. Hazard. Mater* 175, 823-828.
- [5] Skoog, D. A., & West, D. M. (1971). *Principles of instrumental analysis*. New York: Holt, Rinehart and Winston.