



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL CURSO DE
ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA

REUTILIZAÇÃO DO CLORETO FÉRRICO EMPREGADO NA FABRICAÇÃO DE PLACAS DE
CIRCUITOS IMPRESSOS

BRUNO DIAS MARTINS DA COSTA

BELO HORIZONTE – MG

2016

BRUNO DIAS MARTINS DA COSTA

REUTILIZAÇÃO DO CLORETO FÉRRICO EMPREGADO NA FABRICAÇÃO DE PLACAS DE CIRCUITOS IMPRESSOS

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Ambiental e Sanitarista.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Patrícia Sueli de Rezende

BELO HORIZONTE

2016

REUTILIZAÇÃO DO CLORETO FÉRRICO EMPREGADO NA FABRICAÇÃO
DE PLACAS DE CIRCUITOS IMPRESSOS

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Centro Federal de
Educação Tecnológica de Minas Gerais
como requisito parcial para obtenção
do título de Engenheiro Ambiental e
Sanitarista.

BRUNO DIAS MARTINS DA COSTA

Bruno Dias Martins da Costa

ORIENTADORA: PROF^A. DR^A. PATRÍCIA SUELI DE REZENDE

Patrícia Sueli de Rezende



Serviço Público Federal – Ministério da Educação
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ENGENHARIA
AMBIENTAL E SANITÁRIA**

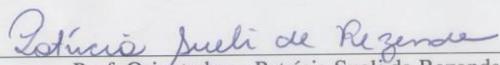
**ATA DE DEFESA FINAL
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II**

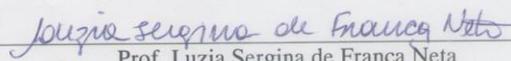
Aos trinta dias do mês de Novembro de 2016, no *Campus I* do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, reuniram-se os professores Patrícia Sueli de Rezende, Luzia Sergina de França Neta e Leonel da Silva Teixeira, para participarem da banca de avaliação do Trabalho de Conclusão de Curso intitulado “*Reutilização do cloreto férrico empregado na fabricação de placas de circuito impresso*” de autoria do aluno **Bruno Dias Martins da Costa**, do curso de Engenharia de Ambiental e Sanitária. Uma vez avaliado, o trabalho foi declarado:

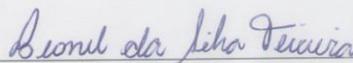
- Aprovado.
 Reprovado.

Belo Horizonte, 30 de Novembro de 2016.

Banca Examinadora:


Prof. Orientador – Patrícia Sueli de Rezende


Prof. Luzia Sergina de França Neta


Prof. Leonel da Silva Teixeira

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos meus pais, que me criaram e proporcionaram minha educação, tanto escolar quanto moral.

As minhas irmãs que sempre me apoiaram incondicionalmente em todos os momentos.

A professora Patrícia Sueli de Rezende por ter me acolhido como orientando e acreditado e na realização deste estudo.

A minha namorada Clara, que esteve presente em todas as etapas desse estudo, me apoiou, deu força, vibrou com minhas conquistas.

Aos professores que contribuíram na minha formação como engenheiro e cidadão.

Aos meus colegas do ECOFET que proporcionaram a realização deste estudo, dando suporte e toda ajuda possível.

RESUMO

BRUNO DIAS MARTINS DA COSTA, Reutilização do cloreto férrico empregado na fabricação de placas de circuitos impressos 2016. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária) – Departamento de Ciência e Tecnologia Ambiental, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016

A fabricação artesanal de placas de circuito impresso (PCI) é uma atividade cotidiana dos alunos da área elétrica de muitas instituições brasileiras. No processo de fabricação, uma parte do cobre das placas de fenolite é removido pela oxidação do cloreto férrico permitindo que se produza trilhas condutores, diagramas onde serão soldados os componentes eletrônicos para a finalização das PCI. A vida útil da solução de cloreto férrico para a produção das placas é de cinco a seis corrosões de placas, pois depois dessa quantidade sua eficiência na oxidação é muito baixa. No CEFET, as equipes vinculadas ao Núcleo de Engenharia Aplicado a Competições (NEAC), utilização do método de diluição para o descarte da solução residual do cloreto férrico. Vale destacar que esta solução residual apresenta altas concentrações de ferro e cobre, uma vez que a concentração da solução de cloreto férrico é de 1 kg para 1 L e após cada limpeza das placas, aumenta a concentração do cobre na mesma. Portanto, neste trabalho, foi desenvolvido um método de recuperação da solução de cloreto férrico residual da Equipe de Eficiência Energética ECOFET como alternativa a da diluição. O processo adotado apresentou eficiência de aproximadamente 95% na recuperação do ferro e de 70% na recuperação do cobre. Assim, a aplicação desse processo nas equipes do Núcleo de Engenharia Aplicada a Competições do CEFET-MG (NEAC), parece ser viável dentro do ponto de vista financeiro, atendendo aos requisitos legais, minimizando os danos ambientais.

Palavras Chaves: Recuperação, cloreto férrico, cobre, placas de circuito impresso.

LISTA TABELA E FIGURAS

TABELA 1 - Teor mássico de metais contidos em PCs removidas de computadores descartados	7
TABELA 2 – Dados obtidos nas determinações de Cu,Fe,Pb e Zn nas amostras	32
TABELA 3 - Preço dos reagentes utilizados no processo adotado	35
TABELA 4 – Dados COPASA consumo de água e esgoto	36
Tabela 5 – Valor total da compra dos reagentes para o processo recuperação	36
Tabela 6 – Comparação financeira dos métodos	38
FIGURA 1 Oxidação placas de fenolite.....	3
FIGURA 2 Placa de fenolite após a corrosão pelo cloreto férrico	3
FIGURA 3 Conexão dos componentes – placa circuito impresso	7
FIGURA 4- pHmetro digital (Digimed, DM-22, São Paulo, Brasil),	19
FIGURA 5 - Chapa aquecedora e agitador magnético (Ika C-Mag, modelo HS 7 São Paulo, Brasil),.....	19
FIGURA 6 - Centrífuga (Fanem, Excelsa II modelo 206 BL, São Paulo, Brasil),	20
FIGURA 7 - Espectrômetro de absorção atômica com chama (Varian, modelo SpectrAA 220FS, Mulgrave, Austrália),.....	20
FIGURA 8 - Fluxograma dos ensaios para recuperação da solução de cloreto férrico. Fonte: Adaptado de Xie et al., 2009.	22

FIGURA 9 - Resultado após o ajuste de pH.....	24
FIGURA 10 - Eficiência da separação do Fe e Cu por precipitação fracionada	25
FIGURA 11 - Faixas de pH para precipitação de hidróxidos metálicos	28

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

CCE – Comissão das Comunidades Europeias

CEFET-MG – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COPASA – Companhia de Saneamento de Minas Gerais

ECOFET – Equipe de Eficiência Energética

NEAC – Núcleo de Engenharia Aplicada a Competições do CEFET-MG

ONU – Organização das Nações Unidas

PCI – Placas de circuito impresso

PNRS – Política Nacional de Resíduos Sólidos

REEEs – Resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos

Sumário

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	5
2.1 Objetivo geral	5
2.2 Objetivos específicos	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos	6
3.2 Legislação.....	8
3.2.1 Política Nacional de Resíduos Sólidos	8
3.2.2 Lançamento de efluentes	9
3.3 Cloreto férrico.....	10
3.3.1 Caracterização.....	10
3.3.2 Utilização	11
3.3.3 Impactos Ambientais	12
3.3.4 Propostas de reutilização	14
4 METODOLOGIA.....	17
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
6 CONCLUSÃO.....	39
7 PERGUNTAS FUTURAS	40
REFERÊNCIAS	41

1 INTRODUÇÃO

Segundo a Organização das Nações Unidas ONU (2015), o mundo terá 50 milhões de toneladas de lixo eletrônico em 2017. O lixo eletrônico cresce a uma velocidade de 3 a 5 vezes maior que o lixo urbano (HENRIQUE JÚNIOR et. al. 2013). Os resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEEs) são compostos por diferentes tipos de materiais, especialmente poliméricos e metálicos. Muitos desses materiais têm alto valor agregado, sendo que a maioria destes se encontra nas placas de circuito impresso (PCI) (HENRIQUE JÚNIOR et. al. 2013). As PCI servem como base de sustentação para a fixação e interconexão dos vários componentes eletrônicos que fazem parte do circuito (LOPES & POHLMANN, 2014). Estes equipamentos, em geral, têm tempo útil curto e ao passar dos anos, têm aumentado a sua produção e consumo, e, conseqüentemente, o mesmo ocorrendo com as placas de circuito impresso. Juntamente a isso, tem-se o problema quanto ao processo de fabricação artesanal destas placas, relacionado ao descarte após a utilização do cloreto férrico.

Um dos responsáveis por este crescimento da geração de resíduos eletrônicos é a revolução tecnológica. Para se ter uma ideia, a enorme quantidade e diversidade de equipamentos eletrônicos disponíveis no mercado, resulta no aumento de resíduos descartados, pois aqueles produtos considerados “antigos” se tornam obsoletos. Este descarte se deve ao fato destes terem se tornado tecnologicamente ultrapassados, ou então devido à inviabilidade econômica em relação ao seu conserto (NATUME & SANT’ ANNA, 2011).

Aliado a este aumento do descarte de resíduos eletrônicos, há o aumento da demanda por metais pesados, especialmente os preciosos que são utilizados para a produção destes equipamentos. Sendo assim, nos últimos anos, recuperação de metais através dos resíduos eletrônicos se tornou importante e fundamental para o abastecimento de matérias-primas e preocupações ambientais.

A confecção de placas de circuito impresso é uma atividade cotidiana dos alunos das áreas elétrica e de telecomunicações de muitas instituições brasileiras. Para se ter uma ideia, no Centro Federal de Educação Tecnológica (CEFET), todas as equipes integrantes do NEAC (BAJA, ECOFET, FÓRMULA, AERO), produzem de forma artesanal, suas placas de circuito impresso. No entanto, vale destacar, que até o momento, nenhum tratamento vem sendo aplicado para o descarte adequado do efluente gerado neste processo de preparação dessas placas, ressaltando que o método adotado para o descarte é a diluição com água, que se mostrou ineficaz ou mesmo com muito desperdício.

A Equipe de Eficiência Energética (ECOFET) pertencente ao Núcleo de Engenharia Aplicada a Competições (NEAC), tem como objetivo criar protótipos movidos a combustão ou eletricidade, com baixo consumo. O setor responsável pela parte elétrica dos carros fabrica as suas placas de circuito impresso com a utilização do cloreto férrico, na qual a solução do cloreto férrico é preparada através da diluição do mesmo com água. A solução preparada tem concentração de 1 kg/L, sendo assim, em 1 litro de solução FeCl_3 tem-se, aproximadamente 344,6 gramas de ferro. Esta solução de cloreto férrico prepara em torno de 5 a 6 placas até que não seja mais capaz de remover o cobre das placas. O processo de oxidação se dá através da imersão da placa de fenolite na solução de cloreto férrico. As áreas onde se pretende preservar o cobre, são as trilhas condutores, sendo estas protegidas da corrosão através de canetas de retroprojektor conforme podemos ver na segura a seguir.

FIGURA 1 Oxidação placas de fenolite



Fonte: <http://blog.fazedores.com/como-fazer-suas-proprias-pcbs-placas-de-circuito-impresso/>

Portanto, a solução de corrosão das PCIs, inicialmente contém somente cloreto férrico, porém ao fim de sua vida útil, conterá alta concentração de cloreto ferroso e de cloreto de cobre, e, em menor quantidade, outros metais também poderão estar presentes. Na figura a seguir tem-se o processo de oxidação das placas de fenolite onde est

Para se ter uma ideia, as PCI possuem, em média, cerca de 14-15% de sua massa em cobre metálico (GUIMARÃES, 2014). Na figura a seguir, tem-se a placa de fenolite após a corrosão pelo cloreto férrico.

FIGURA 2 Placa de fenolite após a corrosão pelo cloreto férrico



Fonte: <http://blog.fazedores.com/como-fazer-suas-proprias-pcbs-placas-de-circuito-impresso/>

Segundo a Resolução nº430/2011, para o lançamento de cobre dissolvido em efluentes, o valor máximo permitido é de 1 mg/L de Cu, enquanto o valor máximo permitido de lançamento de ferro dissolvido em efluentes é 15 mg/L Fe. Sendo assim, fica evidente que os valores de lançamento não só não atendem os limites como extrapolam muito os valores máximos permitidos. Portanto, para método da diluição atenda os padrões de lançamento do ferro, será necessário a diluição da solução em aproximadamente 23000 litros de água, dividindo $344,6/0,015$.

Portanto, é notória a importância da realização desse estudo, buscando contribuir com uma alternativa de separação do cobre da solução usada de corrosão das PCIs e a recuperação do cloreto férrico para que seja reutilizado.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Propor um procedimento de reutilização do cloreto férrico e o descarte correto das impurezas provenientes da fabricação das placas de circuito impresso.

2.2 Objetivos específicos

- Viabilizar a recuperação da solução do cloreto férrico para que possam ser reutilizadas;
- Reduzir o consumo de água utilizado indevidamente na diluição da solução do cloreto férrico, ao recuperar agente e dar destinação adequada dos resíduos.
- Disponibilizar o procedimento de tratamento e recuperação da solução de cloreto férrico aos usuários do CEFET-MG
- Avaliar retorno financeiro para os usuários do cloreto férrico através da reutilização do mesmo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos

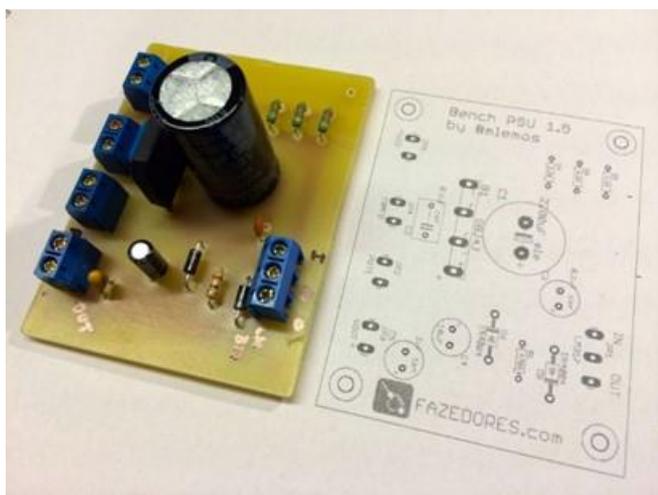
Os Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos também conhecidos como Resíduos Eletroeletrônicos (REEEs), Resíduos Tecnológicos, e-resíduos e lixo eletrônico, são constituídos por mais de 70% de sua composição por metais. (Doyle, 2007 *apud* NATUME & SANT' ANNA, 2011).

Os REEEs são compostos por diferentes tipos de materiais, especialmente poliméricos e metálicos. Muitos desses materiais têm alto valor agregado, sendo que a maioria destes se encontra nas PCI. As quantidades de metais valiosos são significativas considerando-se, por exemplo, que em alguns tipos de PCI a concentração de ouro existente é superior à encontrada em fontes naturais desse elemento. (HENRIQUE JÚNIOR et al. 2013)

Os equipamentos elétricos ou eletrônicos, em geral, apresentam vários módulos básicos, compostos geralmente por placas de circuito impresso, cabos, cordões e fios, plásticos, equipamentos de visualização, pilhas e baterias, meios de armazenamentos de dados, dispositivos luminosos, resistências e outros. (CCE,2000)

O material que compõe a base de uma PCI, chamado laminado, pode ter diferentes composições, por exemplo, fenolite (papelão impregnado com resina fenólica), fibra de vidro, resinas epóxi, composite (mistura de resina fenólica com a fibra de vidro) e materiais cerâmicos. O laminado é recoberto por uma fina camada de cobre. Os circuitos integrados e as outras partes eletrônicas são unidos ao laminado por soldagem por meio de uma liga contendo chumbo e estanho. As conexões entre os componentes ocorrem do lado contendo cobre, através de caminhos condutores. (HENRIQUE JÚNIOR et al. 2013). Na figura a seguir, tem-se representado a conexão dos componentes para a fabricação das placas de circuito impresso.

FIGURA 3 Conexão dos componentes – placa circuito impresso



Fonte: <http://blog.fazedores.com/como-fazer-suas-proprias-pcb-placas-de-circuito-impresso/>

Para se ter uma estimativa da concentração de metais em PCI, a Tabela 1 apresenta teores médios de alguns metais encontrados em PCI de computadores, segundo levantamento feito por YAZICI et al. 2010 *apud* GUIMARÃES 2014.

TABELA 1 - Teor mássico de metais contidos em PCIs removidas de computadores descartados

Metal	Teor
Alumínio	4,9 % m/m
Chumbo	3,9 % m/m
Cobre	15,5 % m/m
Estanho	4,3 % m/m
Ferro	3,6 % m/m
Níquel	0,2 % m/m
Ouro	6,0 g/ton
Prata	380 g/ton
Zinco	2,3 % m/m

Fonte: adaptado de Guimarães (2014)

O crescimento da geração de resíduos, não somente dos eletrônicos, mas de todos os tipos, despertou a preocupação com todo o seu descarte, assegurados por requisitos legais que garantam os cuidados com cada tipo de

resíduo. Por exemplo, observou-se ao longo dos últimos anos, além do expressivo crescimento da geração dos resíduos, mudanças significativas em sua composição característica e aumento de sua periculosidade. Portanto, por possuírem diferentes características e composições, a gestão dos diferentes tipos de resíduos tem responsabilidades definidas em legislações específicas para tratamento e disposição final (JACOBI & BESEN, 2011).

3.2 Legislação

3.2.1 Política Nacional de Resíduos Sólidos

Diante deste crescimento da geração de resíduos, esforços no sentido de minimização dos impactos causados pelos resíduos sólidos têm sido realizados também pelo poder público, resultando na Lei nº 12.305, de agosto de 2010, que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), dispondo sobre seus princípios, objetivos e instrumentos, bem como sobre as diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, incluindo os perigosos, às responsabilidades dos geradores e do poder público e aos instrumentos econômicos aplicáveis.

A Política Nacional de Resíduos Sólidos, inova ao propor a responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos (Art. 6º VII), sendo assim, é fundamental para a realização da logística reversa a conscientização do fornecedor, do consumidor e do poder público.

Art. 6º: São princípios da Política Nacional de Resíduos Sólidos: VII - a responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos;

Assim, para o completo enquadramento na Política Nacional de Resíduos Sólidos, torna-se necessário que se objetive a prevenção, precaução, redução, reutilização, reciclagem, metas de redução de disposição final de resíduos em aterros sanitários (JACOBI & BESEN, 2011).

3.2.2 Lançamento de efluentes

O atual quadro ambiental do Brasil, tem despertado uma maior regulamentação, afim de minimizar os impactos ambientais, seja através de políticas quanto por um maior rigor nas diretrizes que as gerem. Dentro disso destaca-se a Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011, que dispõe sobre as condições e padrões para a gestão do lançamento de efluentes, complementando e alterando a Resolução Nº357, de 17 de março de 2005 do CONAMA.

Esta nova resolução trouxe novidades quanto as condições de padrões de lançamento para efluentes e condições e padrões para efluentes de sistemas de tratamento de esgotos sanitários, o que a anterior não fazia distinção, ou seja, todos os empreendimentos que descartam seus resíduos líquidos em corpos d'água, seguiam as mesmas regras. Dentro desta Resolução Nº 430, destaca-se o Artigo 3º que estabelece que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos na Resolução.

Há também que se destacar o Artigo 5º da Resolução Nº 430, que estabelece o lançamento do efluente não poderá alterar a classe do corpo receptor ou seja se o corpo estiver enquadrado na Classe II, conforme estabelecido na Resolução CONAMA 430/11, após receber a carga polidora, o mesmo em hipótese alguma poderá passar para Classe III.

Por fim, importante ressaltar o Artigo 9º, que estabelece para o controle das condições de lançamento, é dada, para fins de diluição antes do seu lançamento, a mistura de efluentes com águas de melhor qualidade, tais como as águas de abastecimento, do mar e de sistemas abertos de refrigeração sem recirculação.

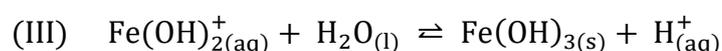
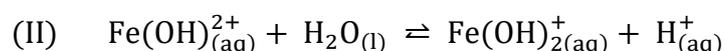
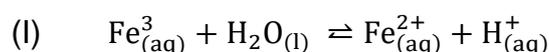
3.3 Cloreto férrico

3.3.1 Caracterização

O Cloreto Férrico (FeCl_3), é conhecido também como Percloroeto de Ferro, Cloreto de Ferro III e Tricloreto Férrico, sendo um produto químico utilizado para remoção por oxidação do material condutor, o cobre, das áreas das placas de circuito impresso (LOPES & POHLMANN, 2014).

O cloreto férrico, em seu estado sólido, apresenta cor negra esverdeada, é inodoro, sendo solúvel em água. Já em solução, apresenta cor marrom avermelhado, possuindo odor pungente e irritante (azedo). Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 10004 (2004), o cloreto férrico é classificado como resíduo classe I – Perigosos, sendo caracterizado como resíduos perigosos de fontes específicas, identificado como K177, tendo como fonte geradora a química inorgânica. Enquadra-se na classe de risco 8, correspondente a produtos corrosivos e Grupo de Embalagem III, ou seja, substâncias que apresentam baixo risco. (NBR 10004, 2004).

O cloreto férrico, FeCl_3 , dissolvido em água, sofre hidrólise, liberando calor (reação exotérmica). Quando se dissolvem sais em água, nem sempre a solução resultante será neutra, tal fato deve-se à ocorrência do fenômeno de hidrólise, o qual pode ser simplifadamente descrito como uma reação em que ocorre a quebra da molécula de água em íons de hidrogênio H^+ (que vai gerar o íon hidrônio, H_3O^+) e hidroxila (OH^-). Portanto a reação da água com um cátion produz íons H_3O^+ , caracterizando as soluções aquosas ácidas. Por outro lado, quando a reação de hidrólise ocorre com ânions, são produzidos íons OH^- , o que caracteriza as soluções básicas. (VOGEL,1981). A seguir estão representados as equações da reação de hidrólise.



O ferro forma duas importantes séries de sais: os sais de ferro (II), ou ferrosos, são derivados do óxido de ferro (II), FeO. Em solução, contém o cátion Fe^{2+} e normalmente possuem uma coloração verde-clara. Os íons ferro (II) são facilmente oxidados a ferro (III), sendo, portanto, agentes redutores fortes. Quanto menos ácida estiver a solução, maior será o efeito, pois em meio neutro ou alcalino, até mesmo o oxigênio atmosférico oxidará os íons ferro (II). (VOGEL,1981).

Os sais de ferro (III), ou férricos, são derivados do óxido de ferro (III), Fe_2O_3 . Eles são mais estáveis que os sais de ferro (II). Em suas soluções estão presentes os cátions Fe^{3+} , de coloração amarelo claro; se a solução contiver cloretos, a coloração irá se tornar mais forte. (VOGEL,1981).

O precipitado de hidróxido de ferro (III), $\text{Fe}(\text{OH})_3$, apresenta coloração marrom avermelhado, sendo convertido, por um forte aquecimento, em óxido de ferro (III). O óxido férrico é dificilmente solúvel em ácidos diluídos, mas dissolve-se por ebulição prolongada com ácido clorídrico concentrado. (VOGEL,1981).

3.3.2 Utilização

Os projetos eletrônicos necessitam obrigatoriamente de placas de circuito impresso, para isto, há a necessidade da confecção destas placas. Normalmente, usa-se placas de fenolite com camadas de cobre, pois são de baixo custo. Para a preparação de um circuito impresso convencional, é necessário que a camada de cobre seja corroída quimicamente para formação das trilhas que constituem o circuito impresso. A corrosão química da placa é realizada com soluções ácidas, oxidantes e corrosivas de cloreto férrico, que corroem o cobre dissolvendo-o. Portanto, para conseguir formar estas trilhas, é necessário que suas áreas tenha o cobre preservado, para isto, utiliza-se um material que não sofra ação do cloreto férrico para cobrir a trilha. A mesma solução de cloreto férrico é utilizada muitas vezes como solução oxidante, até que atinja elevadas concentrações de cobre, tornando-se saturada com cloreto de cobre, perdendo assim sua eficiência corrosiva devido à alta concentração de íons ferrosos (Fe^{2+}), agentes redutores. Esta nova solução, saturada de

cloreto de cobre e com baixas concentrações de íons férrico, são efluentes com alto poder de contaminação. (CASTAGNO et al., 2009)

3.3.3 Impactos Ambientais

O cloreto férrico (FeCl_3) quando é derramado na água pode ocasionar desequilíbrio do pH, podendo afetar a fauna aquática sensível a pH abaixo de 5,5 em qualquer período de tempo. Quanto ao solo, esta exposição também acarretará desequilíbrio do pH causando queima na flora local devido à sua condição ácida. (QUIMICLOR COMERCIAL LTDA., 2014; RESIMAPI PRODUTOS QUÍMICOS LTDA., 2011). Além da queima floral, a solução de cloreto férrico pode solubilizar metais que podem ser adsorvidos pelas partículas sólidas do solo, esta percolação pode resultar na infiltração mais profunda podendo atingir os lençóis freáticos, assimilação das plantas (toxicidade), afetar a fertilidade do solo e causar salinidade do solo.

O comportamento do ferro está relacionado ao ciclo do carbono, oxigênio e enxofre. Há o predomínio dos íons Fe^{+3} (férrico), na maior parte dos minerais formados na superfície da crosta terrestre, enquanto os minerais profundos apresentam mais os íons Fe^{+2} , ferroso. Geralmente, o meio alcalino e condições de oxidação promovem a precipitação do Fe, enquanto meios ácidos e condições de redução promovem a solubilização de compostos de Fe (KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007).

O ferro é o metal vital na transformação de energia necessária para a síntese e outros processos celulares, portanto qualquer alteração de sua disponibilidade no meio pode afetar a biota. Para se ter uma ideia, microrganismos desempenham um papel fundamental no ciclo do Fe, estando intimamente associado à oxidação do carbono orgânico, através da redução do Fe^{+3} e transformações do composto de sulfato. (FRANKEL & BAZYLINSKI 2003 *apud* KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007).

Algumas considerações quanto à importância do ferro na existência da biota se devem ao fato dele influenciar na formação da clorofila, diretamente relacionada no metabolismo dos ácidos nucleicos, ambos os cátions, Fe^{3+} e

Fe^{2+} , também podem desempenhar papel de catalisador em várias reações e elevados níveis de compostos de ferro podem diminuir a absorção de vários outros metais, tais como, manganês, níquel, cobalto (ALLOWAY, 1995).

Já o despejo do cloreto de cobre, impacta negativamente a biota aquática do corpo d'água receptor desse efluente. Isto porque, o cobre, tem grande capacidade de se bioacumular em determinados tecidos vivos, aumentando suas concentrações ao longo da cadeia trófica, e conseqüentemente, atingindo o homem. Além disso, pode desestruturar algumas proteínas enzimáticas essenciais ao ser vivo. De modo geral, a toxicidade do cobre aumenta com a sua solubilidade, a absorção do cobre é influenciada pelas variações de temperatura, salinidade, pH e dureza da água que modificam a permeabilidade dos tecidos agindo sobre a velocidade do metabolismo e, da sua excreção (COELHO, 1990 *apud* PEREIRA, 2004, p. 12).

A alta concentração de cobre nas plantas resulta na fitotoxicidade, podendo alterar a permeabilidade da membrana celular. A facilidade com que os íons de cobre $(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6)^{+2}$ são absorvidos pela plantas em solos ácidos e $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ em solos neutros e básicos, faz com que concentrações deste metal no solo sejam absorvidas e assimiladas pelas plantas. O cobre é um dos metais que menos se move, uma vez que, é adsorvido ou fixado nos solos. (ALLOWAY, 1995).

O cobre aparece na maioria dos solos como íon $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ adsorvido em minerais de argila ou coprecipitados em outros minerais e componentes orgânicos do solo. Dependendo do pH do solo, cobre pode ocorrer em várias formas: Cu^{2+} , Cu^+ , $\text{Cu}(\text{Cl}_2)^-$, CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCO_3 , CuCl (MCBRIDE 1981 & ALLOWAY 1995 *apud* KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007, p. 260).

Na solução do solo, podem ocorrer como: cátions, Cu^{2+} , CuOH^+ , $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, ânions, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (KABATA & SADURSKI, 2004 *apud* KABATA-PENDIAS & MUKHERJEE, 2007).

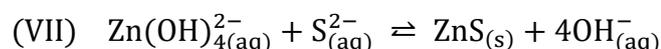
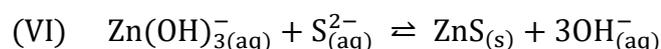
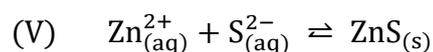
3.3.4 Propostas de reutilização

Atualmente, o aumento da produção e, conseqüentemente, do descarte dos equipamentos eletrônicos tem despertado interesse na sociedade quanto à forma de descarte. Esse interesse não se deve apenas à conscientização das pessoas, mas também pelo aumento do rigor e fiscalização dos órgãos responsáveis assim como pela oportunidade de obter retorno financeiro. A seguir, serão representados alguns trabalhos que propõem metodologias para recuperação do cobre e do ferro das placas de circuito impresso.

Kuchar et al.(2006) propuseram um método para recuperação de zinco a partir de lamas ricas no metal na forma iônica empregando Na_2S . Os autores precipitavam o zinco na forma de ZnS e, posteriormente, promoviam a separação deste precipitado por flotação. Inicialmente, eles utilizaram uma solução aquosa de hidróxido de sódio, NaOH , para elevar o pH da solução de sulfato de zinco, ZnSO_4 , para aproximadamente 9,4. De acordo com a Equação IV, os íons Zn reagem íons de hidroxila formando hidróxido de zinco no estado sólido, sendo insolúvel.



Neste experimento, o tratamento de sulfetação foi realizado através do contato do lodo rico em zinco, com uma solução de sulfeto de sódio, Na_2S , mantendo a razão molar de S^{2-} para Zn^{2+} por volta de 1,5 e variando o sólido para líquido (S:L) na proporção de 0,25:50 a 1,00: 50. Um aumento na relação (S:L) elevou o pH do sistema, resultado da maior quantidade de Na_2S dissolvido na água para manter a proporção molar de S^{2-} para Zn^{2+} em 1,5. Vale destacar que, a precipitação dos íons Zn^{2+} como ZnS insolúvel é instantânea, conforme as equações a seguir:



Em outro trabalho, Kuchar et al. (2007) expandiram essa metodologia também para a recuperação de chumbo e cobre. Devido à natureza anfotérica dos íons de zinco, chumbo e cobre, sua solubilidade é afetada pelo pH do sistema. Os autores mostraram que a menor solubilidade para estes metais está na faixa de pH 9,0 – 10,0, ressaltando que sua solubilidade aumenta com a elevação do pH, devido à formação de complexos.

Neste nosso trabalho, devido ao conhecimento quanto ao efeito do pH, os experimentos realizados na remoção de zinco, chumbo e cobre, foram realizados em pH alcalino. Importante destacar que a precipitação de sulfetos de metal é realizada entre pH 6,0 - 8,0 exige medidas de segurança para prevenir a geração do ácido sulfídrico, H₂S.

Xie et al. (2009a e 2009b) estudaram um tratamento do lodo da fabricação das placas de circuito impresso baseado em separação do ferro e do cobre por precipitação fracionada. Um dos artigos está voltado para escala laboratorial, no qual são destacados o porquê do valor adotado para cada parâmetro em sua metodologia.

Já o segundo artigo trata da aplicação do mesmo processo, porém em escala industrial. Neste segundo artigo, os autores apresentam resultados de uma unidade industrial de recuperação de cobre e de ferro do lodo das PCI implantada em 2005, na cidade de Huizhou, província de Guangdong na China. A quantidade anual de lodo oriundo das PCI enviada à unidade, em 2007, foi 5800 toneladas. Destas, foram produzidos 980 toneladas de sulfato de cobre e 700 toneladas de cloreto férrico líquido. O sulfato de cobre foi vendido no mercado e o cloreto de ferro foi reutilizado na fabricação das placas ou aplicado como coagulante no tratamento de águas residuárias. O investimento total nessa unidade de recuperação foi 5,2 milhões de Yuan (moeda chinesa), enquanto a mesma gerou em 2007, o valor de 5,7 milhões de Yuan.

XIE et al. (2009b), trabalharam com lodos provenientes das placas de circuito impresso com variação de 3,14 a 4,85% de cobre e 3,71 a 4,23% de ferro. Eles alcançaram uma recuperação final de ferro entre 97,1 e 98,5%. Já o sulfato de cobre obtido apresentou uma pureza de 98%.

É importante destacar, que estudos buscando melhores formas não apenas para o descarte mas também para a recuperação e reaproveitamento de todos os resíduos devem ser incentivados. A implantação da unidade industrial de recuperação do cloreto férrico e do sulfato de cobre em Huizhou (China) exemplifica a importância deste tipo de estudo, não só pelo ganho ambiental, bem como pela possibilidade de retorno financeiro.

4 METODOLOGIA

O presente trabalho propõe a remoção do cobre por precipitação e a oxidação do ferro Fe^{2+} para Fe^{3+} para que a solução de cloreto férrico possa ser reutilizada. A metodologia foi adaptada dos experimentos realizado por Xie *et al.* (2009a, 2009b) e Kuchar *et al.* (2006) e (2007).

Para a realização dos experimentos, foram utilizados os laboratórios do Departamento de Química, do CEFET-MG.

Primeiramente, mediu-se o pH das amostras, as quais apresentaram pH negativo, próximo de zero, ou seja, são soluções muito ácidas.

Para realização dos experimentos, uma amostra de 150 mL da solução de cloreto de cobre descartado pelo ECOFET foi utilizada como ponto de partida do experimento. Em seguida, foi dividida em três alíquotas de 50 mL, para realização dos testes em triplicata.

Com objetivo de oxidação dos íons Fe^{+2} para Fe^{+3} , foi adicionado peróxido de hidrogênio (H_2O_2) à solução. Após esta etapa, deu-se início ao ajuste do pH da solução para 3,0 com hidróxido de sódio (NaOH) 6 mol L^{-1} , sendo este ajuste realizado cautelosamente sob agitação mecânica. Em seguida, a amostra foi aquecida à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ em uma chapa aquecedora por noventa minutos. Por fim para finalizar essa primeira parte, foi realizada a centrifugação desta solução, com rotação de 2400 rpm durante 20 minutos em um rotor de 20 tubos x 15 mL.

Após a centrifugação tem-se sobrenadante e sólidos separados, a partir daí tem-se dois processos diferentes. Os sólidos foram solubilizados com ácido clorídrico para a recuperação do cloreto férrico. Já o sobrenadante, passou por novo ajuste cauteloso do pH, entre 5 e 6, também com o hidróxido de sódio (NaOH) 6 mol L^{-1} sob agitação. Finalizado este ajuste, esta solução foi centrifugada por 20 min (rotor 20 x 15 e rotação de 2400 rpm). Ao final desse processo, tem-se a separação de sobrenadante e precipitados e assim uma nova etapa. O precipitado formado, ou melhor, o hidróxido de cobre II ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) foi solubilizado com ácido sulfúrico, para que posteriormente fosse

realizado o processo de recristalização do sulfato de cobre. Como o sobrenadante pode apresentar ainda alguns íons metálicos, tais como, zinco e chumbo, e ainda, pode haver também íons cobre e ferro que não foram completamente removidos nas etapas anteriores, uma etapa final de remoção destes metais precipitando-os como sulfeto foi aplicada, empregando uma solução sulfeto de sódio (Na_2S) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Assim, os metais restantes precipitam e o resíduo líquido pode ser descartado, uma vez que, os valores máximos das concentrações de metais não excedem os padrões de lançamentos de efluentes definido pela Resolução nº430 da CONAMA (2011).

Reagentes

- Água destilada
- Ácido Clorídrico (HCl) concentrado Synth
- Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) concentrado Synth
- Peróxido de Hidrogênio 30% Synth
- Solução Padrão de Cobre 1000 mg L^{-1} Merck
- Solução Padrão de Ferro 1000 mg L^{-1} Merck
- Solução Padrão de Zinco 1000 mg L^{-1} Merck
- Solução Padrão de Chumbo 1000 mg L^{-1} Merck
- Solução Tampão 4,0 Êxodo Científica
- Solução Tampão 7,0 Êxodo Científica
- Solução Tampão 10,0 Êxodo Científica
- Sulfeto de Sódio Êxodo Científica
- Hidróxido de Sódio Êxodo Científica

Vidrarias e materiais

- Béqueres tamanho variados (50,100,150,200 mL)
- Provetas tamanho variados
- Pipetas Pasteur
- Pipetas automáticas
- Espátulas
- Bastão de vidro

- Barra magnética

Equipamentos

FIGURA 4- pHmetro digital (Digimed, DM-22, São Paulo, Brasil),



Fonte: Autor

FIGURA 5 - Chapa aquecedora e agitador magnético (Ika C-Mag, modelo HS 7 São Paulo, Brasil),



Fonte: Autor

FIGURA 6 - Centrífuga (Fanem, Excelsa II modelo 206 BL, São Paulo, Brasil),



Fonte: Autor

FIGURA 7 - Espectrômetro de absorção atômica com chama (Varian, modelo SpectrAA 220FS, Mulgrave, Austrália),



Fonte: Autor

A partir da amostra de 150 mL da solução usada de cloreto férrico, foi realizado três alíquotas de 50 mL cada para realização de triplicata. Estas alíquotas apresentavam pH próximo de zero, foram oxidadas com peróxido de hidrogênio e posteriormente seu pH foi ajustado para 3 através da adição do hidróxido de sódio 6 mol L⁻¹. Ao final de todo este processo foi realizado a centrifugação das amostras para a separação do precipitado e sobrenadante.

O precipitado, composto principalmente por hidróxido férrico, foi solubilizado com ácido clorídrico concentrado para a recuperação da solução

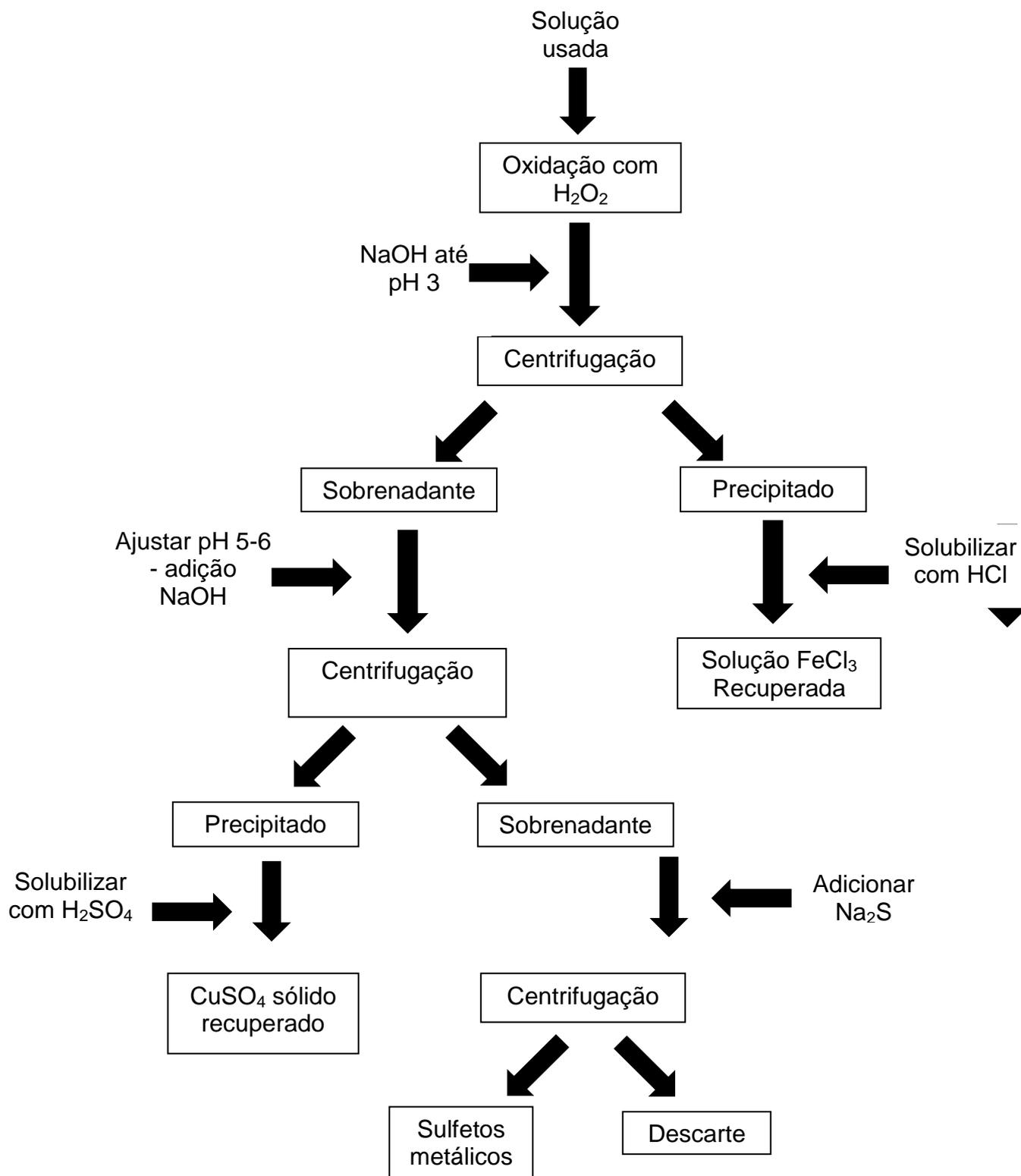
cloreto férrico. Já o sobrenadante teve seu pH ajustado entre 5 e 6 através da adição do hidróxido de sódio 6 mol L⁻¹. Após este processo, foi realizado novamente a centrifugação para a separação do precipitado e sobrenadante.

O precipitado composto principalmente de hidróxido de cobre II, foi solubilizado com ácido sulfúrico concentrado e posteriormente realizado a recristalização para a recuperação do cobre em forma de sulfato de cobre. Já o sobrenadante foi centrifugado após a adição do sulfeto de sódio 2 mol L⁻¹, afim de precipitar os íons metálicos remanescentes

O precipitado é composto por sulfetos metálicos, teve o volume de resíduos reduzido e deverá ser descartado adequadamente e o sobrenadante poderá ser descartado também.

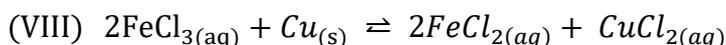
A seguir, na FIGURA 8, apresenta o fluxograma do procedimento para a recuperação dos íons férricos (Fe³⁺) e cobre.

FIGURA 8 - Fluxograma dos ensaios para recuperação da solução de cloreto férrico. Fonte: Adaptado de Xie et al., 2009.



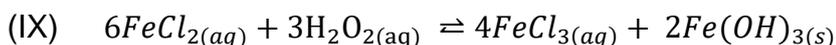
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O objetivo da aplicação do cloreto férrico é a retirada do cobre das placas de circuito impresso. Esse processo está representado pela equação (VIII) a seguir, evidenciando-se a redução ferro de trivalente (FeCl_3) a bivalente (FeCl_2). Enquanto houver ferro trivalente em concentração suficiente, a solução poderá ser usada novamente. O ferro trivalente é um oxidante forte e ao entrar em contato com o cobre promove sua oxidação (e conseqüente solubilização), conforme representado na Equação VIII:



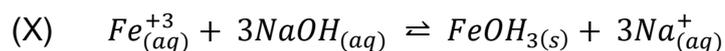
Na reação representada pela Equação IX, o cobre foi oxidado e passou a fazer parte da solução na forma de cloreto de cobre. O ferro trivalente foi reduzido a ferro bivalente e não é mais um oxidante, ou seja, a solução fica menos eficiente.

Uma amostra de 150 mL desta solução usada contendo cloreto de cobre foi utilizada nos experimentos e foi adicionado a ela o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), em ambiente exposto ao ar, representado pela Equação VI a seguir:



Ao analisar a equação, observa-se a oxidação dos íons ferrosos (Fe^{2+}) em íons férricos (Fe^{3+}), através da adição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em ambiente aberto, exposto ao ar. Portanto, a cloreto ferroso torna-se, cloreto férrico, (FeCl_3) e hidróxido de férrico, ($\text{Fe}(\text{OH})_3$).

As três alíquotas apresentaram inicialmente pH negativo, próximo de zero, ou seja, são soluções muito ácidas. Para a separação do ferro e do cobre foi utilizado o método de precipitação fracionada, na primeira etapa foi realizado o ajuste o pH da solução para 3,0. A solução que apresentava uma cor negra, escuro e aspecto líquido passou a ter uma cor marrom avermelhado e um aspecto viscoso, a reação observada está representada na equação X, a seguir.



Na Figura 9 à esquerda, representada pela amostra F está a solução com o pH=3, enquanto à direita está representada a amostra com pH negativo, antes de sofrer o ajuste do pH.

FIGURA 9 - Resultado após o ajuste de pH



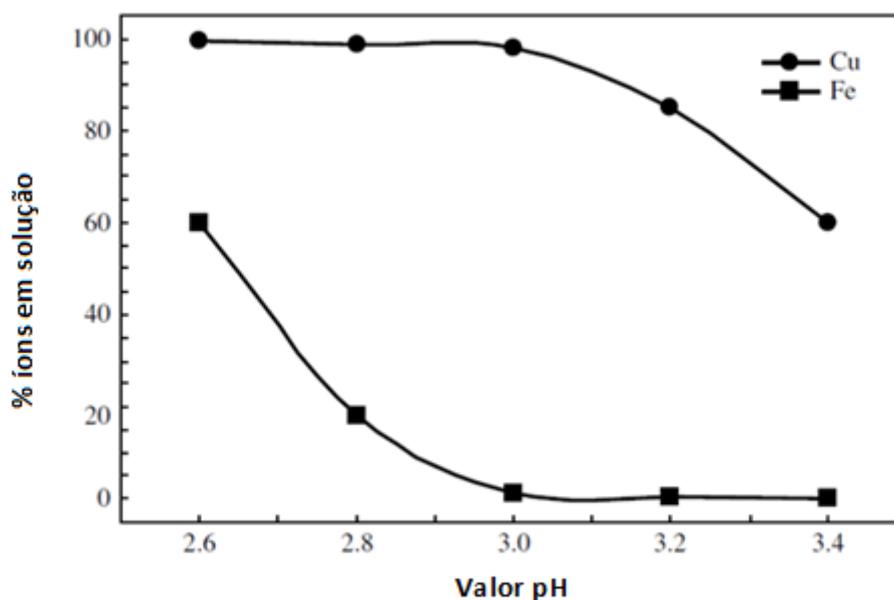
Fonte: Autor

Nesta situação, a solubilidade é um importante parâmetro para a precipitação fracionada, pois para uma adequada separação, é importante que se conheça a solubilidade do precipitado para que se consiga um bom resultado. A solubilidade do precipitado depende de várias circunstâncias, como: temperatura, pressão, composição do solvente e outras espécies presentes na amostra bem como de suas concentrações aproximadas (VOGEL, 1981).

O ajuste de pH com adição de NaOH 6 mol L⁻¹ foi realizado cautelosamente sob agitação mecânica para evitar que um aumento indesejado do pH acontecesse. Este ajuste de pH tem o objetivo de precipitar neste pH apenas o ferro da solução e para tal, deve-se adicionar o NaOH cautelosamente, uma vez que, quanto mais se aproxima da neutralização maior é a variação do pH. O pH 3 foi escolhido para melhor separação de ferro

e de cobre, com base nos trabalhos de XIE et al., 2009a, 2009b e também em VOGEL, 1981. A Figura 7 foi retirada do trabalho de XIE et al., 2009a, 2009b e representa a eficiência da separação do ferro e do cobre por precipitação em uma faixa de pH 2,6 a 3,4. Nota-se na figura que, no pH 3 tem-se a maior distância entre as curvas da eficiência da precipitação e portanto, é o melhor pH para a realização da precipitação fracionada.

FIGURA 10 - Eficiência da separação do Fe e Cu por precipitação fracionada



Fonte: Adaptado do XIE et al., (2009A, 2009B)

A escolha do pH 3 deve-se à constante do produto de solubilidade (K_{ps}) do $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Os precipitados só se formarão se as concentrações dos íons metálicos e hidroxila forem momentaneamente superiores aquelas permitidas pelo produto de solubilidade (VOGEL, 1981).

Segundo VOGEL (1981), as concentrações dos íons metálicos, nas amostras, não apresentam grande variação, estando na faixa de 10^{-1} - 10^{-3} mol L^{-1} , portanto, a concentração de íons hidroxila é o fator decisivo para formação dos precipitados. Como o experimento é realizado em soluções aquosas, o produto das concentrações de íons de hidrogênio e íons de hidroxila é rigorosamente constante ($K_w = 1,0 \times 10^{-14}$ a 25°C), sendo assim, a formação do precipitado de hidróxido férrico depende principalmente do pH da solução.

A partir do produto de solubilidade (K_{ps}), tem-se a solubilidade do $\text{Fe}(\text{OH})_3$, no caso, através do $K_{ps} = [\text{Fe}^{+3}] [\text{OH}^-]^3 = 3,8 \times 10^{-38}$, conclui-se que a concentração saturada do ferro é $1,94 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ e a concentração saturada é $5,81 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$.

A seguir, serão apresentados os cálculos por VOGEL (1981), que justificam a escolha do $\text{pH}=3$ para a precipitação fracionada. Os dados a seguir, são referentes ao pH no qual se inicia a precipitação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ numa solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de FeCl_3 e posteriormente o pH no qual a concentração de Fe^{+3} na solução não exceda 10^{-5} M , ou seja, quando a precipitação é praticamente completa.

$$K_s = [\text{Fe}^{+3}][\text{OH}^-]^3 = 3,8 \times 10^{-38}$$

Com $[\text{Fe}^{+3}] = 10^{-2}$, a concentração dos íons hidroxila é:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{[\text{Fe}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{3,8 \times 10^{-38}}{10^{-2}}} = 1,56 \times 10^{-12}$$

A concentração hidrogeniônica é:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{1,56 \times 10^{-12}} = 6,41 \times 10^{-3}$$

E o pH é:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(6,41 \times 10^{-3}) = 2,19$$

Assim, o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ iniciará sua precipitação a um pH de 2,19.

Agora para encontrar o pH no qual a precipitação é praticamente completa toma-se:

$[\text{Fe}^{+3}] = 10^{-5}$, a concentração dos íons hidroxila é:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{[\text{Fe}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{3,8 \times 10^{-38}}{10^{-5}}} = 1,56 \times 10^{-11}$$

A concentração hidrogeniônica:

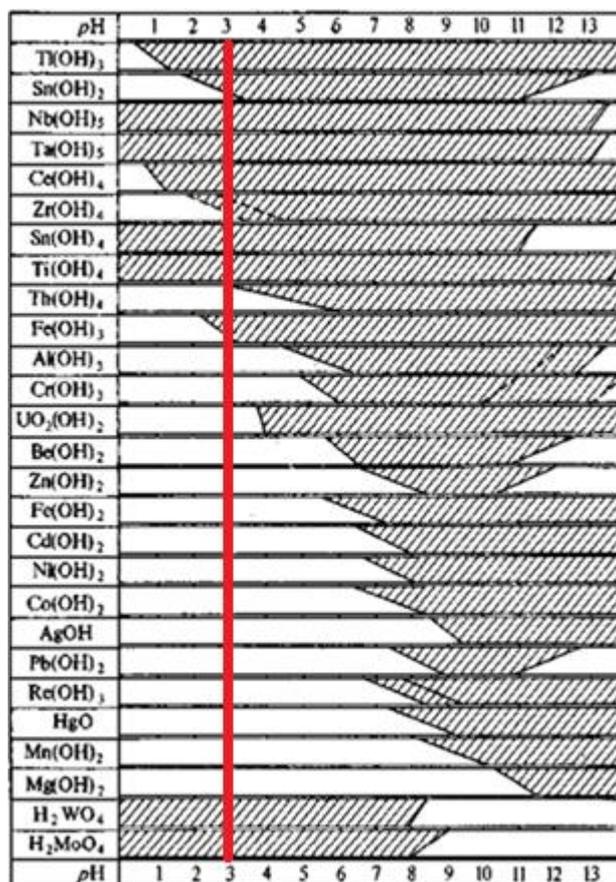
$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^{-1}]} = \frac{10^{-14}}{1,56 \times 10^{-11}} = 6,41 \times 10^{-4}$$

E o pH

$$pH = -\log[H^+] = -\log(6,41 \times 10^{-4}) = 3,19$$

Na Figura 11 são representadas as faixas de pH em que vários hidróxidos metálicos encontram-se na forma de precipitados em solução aquosa em contato com sua solução saturada. A área hachurada é a região de pH na qual o precipitado é formado, as áreas em branco indicam as condições nas quais todos os íons estão em fase de dissolução. Note que, entre os pH 2,0 e 3,5, faixa de variação em que foi estudada a separação do ferro e do cobre nos trabalhos de XIE et al., 2009a, 2009b, há poucos hidróxidos metálicos que precipitam. Porém, mesmo não tendo sido realizada uma análise de identificação e quantificação de todos os metais presentes na precipitação da primeira etapa, a partir do conhecimento da composição das PCI, pode-se estimar os elementos presentes na solução usada (conforme a TABELA 1, Al, Pb, Cu, Fe, Ni, Ag, Zn, Sn e Au). Sendo assim, supõe-se que há uma pequena probabilidade de existir alguns desses íons metálicos na amostra. Portanto, essa figura comprova a probabilidade de sucesso em precipitar apenas os íons férricos.

FIGURA 11 - Faixas de pH para precipitação de hidróxidos metálicos

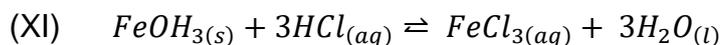


Fonte: Vogel (1981)

A variação da solubilidade devido à pressão e composição do solvente não tiveram relativa importância neste trabalho, uma vez que, as operações ocorreram em recipientes abertos à pressão atmosférica. Já a composição do solvente, pelo fato dos ensaios serem conduzidos em meio aquoso, não apresentando assim grande impacto na solubilidade.

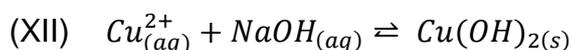
A partir da centrifugação, tem-se a separação do sobrenadante e do precipitado e assim dois caminhos distintos. O precipitado, composto principalmente por hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) será solubilizado por ácido

clorídrico concentrado para formar o cloreto férrico líquido, representado pela equação XI.



Ao final deste processo, tem-se a recuperação do ferro com eficiência de aproximadamente 95%.

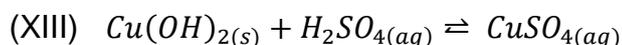
Conforme citado anteriormente, deu-se seguimento ao processo com o sobrenadante formado a partir da centrifugação. Este sobrenadante teve o pH ajustado para entre 5 e 6, através da adição de NaOH 6 mol L⁻¹ sob agitação mecânica, com objetivo de precipitar os íons cobre, conforme a equação XII:



A partir do produto de solubilidade (Kps), tem-se a solubilidade do Cu(OH)₂, no caso, através do Kps= [Cu⁺²] [OH⁻]² = 4,8 x 10⁻²⁰, conclui-se que a concentração saturada do cobre é 2,29 x 10⁻⁷ mol L⁻¹ e a concentração saturada da hidroxila é 4,58 x 10⁻⁷ mol L⁻¹ e portanto, analisando o grau de grandeza da solubilidade, percebe-se que o cobre é mais solúvel que o ferro.

Em seguida, foi realizada a centrifugação da solução durante 20 minutos. Ao final da centrifugação, tem-se sobrenadante e precipitado.

O precipitado, contendo o hidróxido de cobre, foi solubilizado com ácido sulfúrico (H₂SO₄), para formar o sulfato de cobre, conforme a equação XIII.



Ao final dos ensaios, obteve-se uma recuperação de cobre, de, em média de 70%, como sulfato de cobre, conforme análise feita por FAAS. No entanto, não se tinha certeza de que havia somente hidróxido de cobre no precipitado. Assim, ao promover a solubilização do precipitado com ácido sulfúrico, se fazia necessário promover sucessivas recristalizações do sulfato de cobre com a finalidade de purificação.

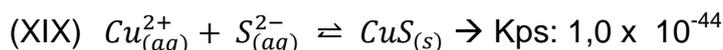
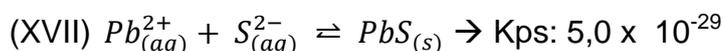
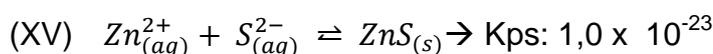
Alguns obstáculos encontrados na realização dos experimentos, não somente por conta dos materiais quanto de equipamentos, podem explicar a baixa eficiência na recuperação do cobre, além do aumento dificuldade do processo, uma vez que, este acabou se tornando mais demorado.

Das etapas da metodologia proposta, a centrifugação foi provavelmente a principal responsável pela menor eficiência na recuperação do cobre. Não pelo seu real funcionamento, o qual, foi muito bem realizado, separação do precipitado do sobrenadante com elevada eficiência e sim ao seu processo, divisão da solução em diversas amostras, uma vez que, o suporte da centrífuga permitia apenas frascos contendo no máximo de 14 mL de solução. Assim, para algumas amostras, foram utilizados mais de 20 frascos de 14 mL, número que seria reduzido caso pudesse usar suporte de 50 mL. Isto resultou em mais uma dificuldade do experimento, que foi a grande transferência das amostras para diversos recipientes, e assim, pode ter havido perda nas amostras. Para minimizar estas perdas, foi utilizado a água destilada, afim de evitar com que na transferência, ficasse retido no recipiente anterior e assim, conseqüentemente resultou em grande diluição das amostras. Se analisarmos o resultado da recuperação do sulfato de cobre, percebe-se uma eficiência relativamente baixa se comparada à do cloreto férrico. Isto pode ser justificado pelo processo de transferência, além das perdas devido a utilização de recipientes de 14 mL. Dentro desta recuperação do sulfato de cobre está a dificuldade do conhecimento da pureza do mesmo, sendo necessário a realização de diversos processos de recristalização.

Por fim, conforme VOGEL (1981), a separação do precipitado do sobrenadante pode ser executada pelo processo de centrifugação ou filtração. Também foi testada a separação através da filtração, porém, esta se mostrou ineficaz na separação do precipitado de hidróxido de ferro, uma vez que, o processo além de muito lento, se mostrava mais propenso à contaminação e erros do que a centrifugação. A dificuldade de filtração e lavagem de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ deve-se ao fato de este precipitado ter consistência gelatinosa e ser hidrófilo. Como este tipo de precipitado apresenta tendência à peptização, recomenda-se que a lavagem seja feita com auxílio de uma solução a quente de nitrato de

amônio. Porém, neste trabalho, isto seria um fator que poderia resultar em maior dificuldade de separação do ferro dos outros metais presentes na solução. A precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ em meio amoniacal favorece a coprecipitação de outros cátions.

O sobrenadante, remanescente da segunda centrifugação, pode conter concentrações íons de zinco, chumbo e até mesmo cobre. É importante ressaltar, que dependendo da concentração residual, tem-se duas opções: (I) diluição com água da solução residual para adequar aos requisitos legais. Há a possibilidade da adição do sulfeto de sódio (Na_2S) afim de precipitar metais remanescentes como sulfetos e assim, os valores das concentrações dos mesmos na solução, não vão exceder os padrões de lançamentos de efluentes definido pela Resolução nº 430 da CONAMA (2011). A seguir as equações que representam as reações de precipitação do zinco, chumbo e cobre e seus respectivos valores de Kps.



Analisando o Kps destes três compostos, tem-se:

A partir de $\text{ZnS} = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{S}^{2-}]$, Kps (ZnS) = $1,0 \times 10^{-23}$ e, portanto, solubilidade do zinco é de $3,16 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$.

Já o chumbo, $\text{PbS} = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{S}^{2-}]$, o seu Kps (PbS) = 5×10^{-29} e, portanto, sua solubilidade de $7,07 \times 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$.

Por fim, o Kps (CuS) = 1×10^{-44} e sua solubilidade é de $1 \times 10^{-22} \text{ mol L}^{-1}$.

Observando os valores das solubilidades dos sulfetos citados acima, percebe-se que todos são pouco solúveis e portanto, seus processos de precipitação são bastante favoráveis e rápidos no tipo de amostra em questão.

Para determinação das concentrações dos metais analisados nas alíquotas, foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com chama. Em função, da grande variação de concentrações nas soluções das diferentes etapas, foram necessárias diluições variadas e adequadas para a leitura de algumas soluções pelo equipamento. A Tabela 2 apresenta um resumo dos dados obtidos nas determinações de Cu, Fe, Pb e Zn nas amostras.

TABELA 2 – Dados obtidos nas determinações de Cu,Fe,Pb e Zn nas amostras

	Zinco	Cobre	Ferro	Chumbo
Limite Descarte - CONAMA 430/2011 (mg/L)	5,0	1,0	15,0	0,5
Concentração Inicial Média (mg/L)	5,6	4500	344600	8,3
Concentração Residual Média (mg/L)	0,4	2,2	0,6	0,9
Massa Absoluta Inicial Amostra 1 (mg)	0,30	233	17650	0,40
Massa Absoluta Inicial Amostra 2 (mg)	0,27	220	16900	0,42
Massa Absoluta Inicial Amostra 3 (mg)	0,27	222	17140	0,43
Massa Absoluta Final Rec. Amostra 1 (mg)	-	-	15530	-
Massa Absoluta Final Rec. Amostra 2 (mg)	-	165	16730	-
Massa Absoluta Final Rec. Amostra 3 (mg)	-	142	16970	-
Média Percentual Recuperação (%)	-	70	95	-
Média Percentual Remoção (%)	93	-	-	89

Fonte: Autor

A partir da Tabela 2, conclui-se que a concentração inicial de chumbo na solução do sobrenadante é de 8,3 mg/L e a concentração residual após a adição de sulfeto de sódio (Na_2S), foi de 0,9 mg/L. Houve assim uma remoção de aproximadamente 89% de chumbo da solução, porém, a concentração residual ainda está acima do limite estabelecido pela Resolução nº430 da CONAMA (2011), que é de 0,5 mg/L para chumbo. Portanto, ao invés de diluir com água a solução final para que possa atender aos parâmetros estabelecidos pela lei, se adicionarmos uma maior quantidade do sulfeto de sódio (Na_2S) pode-se aumentar a precipitação do chumbo e conseqüentemente, enquadrar a solução final aos requisitos legais. No caso do Pb, esta concentração residual encontra-se bem no início da curva de

calibração (0 – 20 mg/L), sendo assim, este valor tem uma maior incerteza associada a ele.

Já a concentração inicial de zinco na solução é de 5,6 mg/L e a concentração residual após a adição de sulfeto de sódio (Na_2S), foi de 0,4 mg/L. Houve assim uma remoção de 93% de zinco da solução. A concentração residual está dentro dos parâmetros estabelecidos pela Resolução nº430 da CONAMA (2011), que é de 5,0 mg/L de zinco.

A partir dos valores de K_{ps} para os sulfetos de chumbo, cobre e zinco e suas solubilidades, não era esperado que estes metais fossem quantificados no sobrenadante final a ser descartado. No entanto, pode-se ao avaliar todo o processo, levantar algumas hipóteses. Por exemplo, as ponteiros das pipetas automáticas são reutilizáveis, os laboratórios não dispõem de aparelhagem adequada para lavagem de pipetas de vidro e pipetas do tipo Pasteur. Como a lavagem dessas vidrarias é difícil e são utilizadas por muitos usuários com amostras diversificadas, isto pode resultar em contaminação do experimento por resquícios de reagente de processos anteriores.

Xie et al. (2009b) alcançaram uma recuperação para o ferro entre 97,1 e 98,5% e para o cobre entre 95,2 e 97,5%. Eles conseguiram atingir 98% de pureza para o sulfato de cobre. Em nosso trabalho, conseguimos uma recuperação ferro de 95%, percentual ligeiramente mais baixo que o obtido por eles. Quanto ao cobre enfrentamos perdas maiores, conforme discutido anteriormente, resultando em uma média de 70% de recuperação.

Kuchar et al. (2006 e 2007) partiram de amostras iniciais com os metais Cu, Pb e Zn na forma de sulfato. Após a aplicação da metodologia de separação e recuperação destes elementos, eles apresentaram uma conversão total de sulfetos entre 76 e 81%.

Há também a possibilidade da recuperação do cobre através do processo de eletrodeposição. Ribeiro et al. (2012), realizou a preparação de padrões analíticos de íons de cobre por eletrodeposição a partir de soluções

residuais de aulas práticas de química. Esse método se mostra como melhor opção para a obtenção de cobre com elevada pureza.

Analisando os resultados obtidos dos experimentos de recuperação do cloreto férrico, conclui-se que há retornos econômicos e ambientais. Analisando, primeiramente, dentro do aspecto ambiental, o descarte do resíduo do cloreto férrico, contendo concentrações elevadas de cobre, ferro, zinco e outros metais, precisa ser diluído em grandes quantidades de água para seu enquadramento dentro dos requisitos legais. Conforme citado anteriormente, para assegurar o descarte correto, serão necessários aproximadamente 23000 litros de água a ser utilizada. Para se ter uma ideia da enorme quantidade de água para diluição, o ser humano, segundo a ONU, necessita aproximadamente 40 L de água por dia para beber, tomar banho, escovar os dentes, lavar as mãos, cozinhar, etc. Assim, esse processo de diluição atenderia ao consumo de água de 575 pessoas, considerando o consumo de cada de 40 L. Portanto, a diluição do resíduo, além de se mostrar ineficaz, apresenta um enorme desperdício de água, o que deve ser evitado considerando o atual quadro hídrico do país e do mundo.

Outro importante aspecto a se analisar dentro do ponto de vista ambiental é a ideia do completo ciclo de vida do produto. No caso, o produto é o cloreto férrico, este que no experimento realizado, têm todo o seu processo e ciclo completo. Por exemplo, o cloreto férrico é reutilizado, enquanto o cobre é recuperado em forma de padrão através da separação eletroquímica, os sulfetos metálicos precipitados e por fim, o sobrenadante atende aos requisitos legais e poderá ser descartado. Todo esse ciclo, do cloreto férrico até os seus resíduos se tornou completo e assim permitiu a minimização dos impactos ambientais e contaminação do meio ambiente no processo de fabricação das placas de circuito impresso.

Diante do exposto, tem-se a análise dentro do aspecto econômico, uma vez que, é fundamental que o processo proposto não seja utópico e inviável economicamente. Dentro disso, destaca-se o retorno financeiro que o procedimento adotado trará aos seus usuários se analisados todos os processos e o atendimento aos requisitos legais. Portanto, a seguir, será

realizado uma análise financeira dos reagentes utilizados e os recuperados no processo adotado, conforme Tabela 3.

TABELA 3 - Preço dos reagentes utilizados no processo adotado

Reagentes	Quantidade	Preço
Ácido Clorídrico 37%	1000 mL	R\$ 60,00
Ácido Sulfúrico 98%	500 mL	R\$ 32,00
Cloreto Férrico Anidro	250 g	R\$ 16,90
Cobre padrão 1000 ppm	125 mL	R\$ 112,00
Hidróxido de Cálcio P.A.	500 g	R\$ 14,00
Hidróxido de Sódio P.A.	1000 g	R\$ 99,00
Peróxido de Hidrogênio 35% P.A.	1000 mL	R\$ 35,00
Sulfato Cúprico Pentahidratado	250 g	R\$ 16,50
Sulfeto de Sódio	250 g	R\$18,50

Fonte: Autor

No primeiro momento, para a fabricação das placas de circuito impresso, tem-se a compra do cloreto férrico anidro utilizado para oxidação das placas de fenolite. O preço deste reagente é R\$16,90 o frasco de 250g, sendo a concentração da solução do cloreto férrico utilizada para corrosão de 1 Kg L⁻¹. Vale destacar que esta solução de cloreto férrico é utilizada por volta de cinco vezes até perder sua eficiência e ser descartada. O processo de reutilização do cloreto férrico não só diminuirá a necessidade da compra do mesmo, como diminuirá o consumo de água e despejo de efluente e, conseqüentemente menor custo da conta da Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA). Para se ter uma ideia, segundo dados da COPASA, para o consumo mínimo, 6m³, da categoria pública, o valor de água por metro cúbico é de R\$18,95 e o de esgoto é R\$17,05. Se considerarmos este valor, para o consumo de 23000 L de água para a diluição, tem-se o gasto de R\$435,85 com água e R\$392,15 de esgoto, totalizando em R\$828,00 com todo o processo de diluição do resíduo. Além disso, estamos considerando para o valor unitário de esgoto e água a faixa mínima de consumo que é de 0-6m³, o que na verdade torna o valor menor do que o real, uma vez que, as tarifas são diferenciadas segundo as categorias de uso e faixas de consumo, assegurando-se o subsídio dos clientes de maior para os de menor poder aquisitivo, assim como dos grandes para os pequenos clientes. Portanto, só a não utilização do processo

de diluição para o descarte já representa uma diminuição na despesa em torno de R\$828,00 reais.

TABELA 4 – Dados COPASA consumo de água e esgoto

Categorias	Faixas de consumo	R\$/m³ Água	R\$/m³ Esgoto
Residencial	mínimo 6m ³	valor da conta R\$ 13,11	valor da conta R\$ 11,79
	> 06 - 10	0,414	0,3726
	> 10 - 15	2,847	2,5623
	> 15 -20	2,8638	2,5774
	>
Comercial	mínimo 6m ³	valor da conta R\$ 19,00	valor da conta R\$ 17,10
	> 06 - 10	0,4056	0,365
	> 10 - 15
	>
Industrial	mínimo 6m ³	valor da conta R\$ 21,21	valor da conta R\$19,08
	> 06 - 10	0,3841	0,3467
	>
Pública	mínimo 6m ³	valor da conta R\$18,95	valor da conta R\$17,05
	> 06 - 10	0,4453	0,4008
	>

Fonte: Adaptado COPASA.

Por outro lado, o processo de recuperação apresenta gastos com a compra dos reagentes para o mesmo. Serão necessários a compra de ácido clorídrico, ácido sulfúrico, hidróxido de sódio, peróxido de hidrogênio e sulfato de cobre sendo padronizado a quantidade em 1000 mL e 1000g para a análise financeira. A seguir, na TABELA 5, estão apresentados os valores de cada reagente e no final o somatório.

Tabela 5 – Valor total da compra dos reagentes para o processo recuperação

Reagentes	Quantidade	Preço
Ácido Clorídrico 37%	1000 mL	R\$ 60,00
Ácido Sulfúrico 98%	1000 mL	R\$ 64,00
Hidróxido de Sódio P.A.	1000 g	R\$ 99,00
Peróxido de Hidrogênio 35% P.A.	1000 mL	R\$ 35,00
Sulfeto de Sódio	1000 g	R\$ 74,00
Somatório		R\$ 332,00

Fonte: Autor

Vale destacar, que no processo de recuperação, a quantidade utilizada é pequena, ou seja, esses reagentes serão suficientes para inúmeros processos, sendo necessário a suas reposições semestralmente ou anualmente. Portanto, somado os gastos dos reagentes utilizados para o processo de recuperação tem-se o gasto de R\$332,00 reais ao todo.

O método de recuperação apresenta retornos financeiros, seja pela recuperação da solução de cloreto férrico que poderá ser reutilizada, portanto, haverá menor demanda pela compra do mesmo, ou seja, o gasto de R\$67,60 para a compra do cloreto férrico será menos frequente se comparado à diluição. Para se ter uma ideia, o método de recuperação do cloreto férrico apresenta a eficiência de 95%, portanto, dos 344600 mg L⁻¹ de ferro na solução inicial, a solução recuperada de cloreto férrico apresenta 327370 mg L⁻¹ de ferro.

O cobre poderá trazer retorno econômico no método de recuperação, pois o padrão dele 1000 mg L⁻¹ pode ser adquirido através da separação eletroquímica do Cu. Segundo os dados, a concentração de cobre na solução é de aproximadamente 4500 mg L⁻¹, sendo o percentual de recuperação de aproximadamente 70%, ou seja, produção de 3150 mg de padrão de cobre. Sendo este um produto nobre, de elevado preço no mercado, custando R\$ 112,00 um frasco de 125 mL, tem-se a cada recuperação um retorno de aproximadamente R\$2800,00 (25 frascos).

Portanto, ao final da comparação de ambos métodos, diluição e de recuperação apresentado, o último apresenta melhores resultados tanto economicamente quanto ambientalmente, conforme pode ser observado na tabela a seguir.

Tabela 6 – Comparação financeira dos métodos

	Método Diluição	Método Recuperação
Cloreto Férrico	-R\$ 67,00	-R\$ 67,00
Reagentes recuperação	R\$ 0,00	-R\$ 332,00
Gasto água	-R\$ 435,85	R\$ 0,00
Gasto esgoto	-R\$ 392,15	R\$ 0,00
Padrão de cobre	R\$ 0,00	R\$ 2.800,00
TOTAL	-R\$ 895,00	R\$ 2.401,00

Fonte: Autor

. Vale destacar que a partir da compra dos reagentes, o método de recuperação apresentará gastos com reagentes, incluindo o cloreto férrico, ocasionalmente, ou seja, de acordo com a necessidade e talvez perda de eficiência de alguns deles. Em compensação, o da diluição, sempre precisará de comprar cloreto férrico para fabricação das placas de circuito impresso, uma vez que, este foi descartado.

6 CONCLUSÃO

O atual processo de fabricação artesanal de placas de circuito impresso, adotado pela equipe ECOFET tem apresentado certas limitações quanto à otimização do processo de tratamento e descarte. Isso porque, a solução de cloreto férrico utilizada para oxidação, apresenta uma vida útil curta, sendo utilizada em torno de cinco a seis vezes na a fabricação das placas antes de ser descartada. Além disso, o processo de descarte por diluição se mostra ineficaz e dispendioso, uma vez que, usa muitos litros de água para descarte e conseqüentemente, um grande volume de efluente gerado.

O processo de recuperação do cloreto férrico apresentou uma eficiência de 95% para recuperação de ferro e de 70% para recuperação do sulfato de cobre, além de precipitar os demais íons metálicos na solução permitindo o enquadramento do sobrenadante na Resolução CONAMA nº 430/2011.

Portanto, na comparação dos métodos, diluição e o de recuperação, o segundo se mostra muito promissor e bastante viável, uma vez que, apresenta resultados ambientais e econômicos melhores que o da diluição. Vale destacar ainda, que o método de recuperação do cloreto férrico pode ser otimizado através do ajuste do processo, seja pelos equipamentos adequados quanto pela complementação com processo de eletrodeposição.

7 PERGUNTAS FUTURAS

- Possibilidade de recolher solução usada de cloreto férrico das equipes do NEAC
- Divulgar o procedimento para a conscientização de mais pessoas
- Testar e avaliar custo e estrutura para o procedimento em escala maior
- Fazer teste eletrodeposição do sulfato de cobre recuperado para a fabricação de padrão

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 10004, segunda edição, de 31 de maio de 2004. **Resíduos sólidos – Classificação.**

ALLOWAY, B.J. **Heavy Metals in soils.** 2th Edition. Black Academic & Professional, 1995.

CASTAGNO, K.R.L.; SOUZA, E.E.H.; NOREMBERG, B.S. **Caracterização físico-química do efluente gerado na preparação de placas de circuito impresso.** 49º Congresso Brasileiro de Química, Porto Alegre, 04 a 08 de Outubro de 2009.

COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS – CCE. Relatório da Proposta de Diretiva do Parlamento Europeu e do Conselho: relativa aos resíduos elétricos e eletrônicos e Proposta de Diretiva relativa à restrição do uso de determinadas substâncias perigosas em equipamentos elétricos e eletrônicos, 2000/0158 (COD) e 2000/0159 (COD), Bruxelas, 13 de junho de 2000, p 87.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes.** Disponível em: http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf

COMPANHIA DE SANEAMENTO DE MINAS GERAIS – COPASA. **Sistema tarifário COPASA.** Disponível em: http://mzweb.com.br/copasa/web/arquivos/COPASA_SPCM_17102006_port.pdf < f >. Acesso em 20 de out. 2016.

FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S.; JANEGITZ B. C.; FARIA R. C.; FATIBELLO-FILHO, O.; MARCOLINO-JUNIOR L. H.; CAETANO F. R.; MATTOS I. L. Construção e aplicação de um minissensor de filme de bismuto utilizando materiais de baixo custo para determinações voltamétricas in loco. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 5, p. 1016-1019, jan. 2012.

GUIMARÃES, Y.F. **Recuperação do cobre contido em placas de circuito impresso**. Projeto de graduação, UFRJ, Rio de Janeiro, 2014.

HENRIQUE JÚNIOR, S.S.; MOURA, F.P.; CORREA, R.S.; AFONSO, J.C. Processamento de placas de circuito impresso de equipamentos eletroeletrônicos de pequeno porte. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 4, p. 570-576, 2013.

JACOBI, P. R.; BESEN G. R. **Gestão de resíduos sólidos em São Paulo: desafios da sustentabilidade**, 2011.

KABATA-PENDIAS A.; MUKHERJEE A. B. **Trace Elements from Soil to Human**. Springer, 2007.

KUCHAR Sulfidation of zinc plating sludge with Na₂S for zinc resource recovery. **ELSEVIER ScienceDirect**. 67, p. 1518 – 1525, 2006.

KUCHAR 2007 - Sulfidation treatment of molten incineration fly ashes with Na₂S for zinc, lead and copper resource recovery. **ELSEVIER Journal of Hazardous Materials** B137, p. 185 – 191, 2007.

LOPES, P. G.; POHLMANN, A. R. Projeto Multidisciplinar: Desenhos orgânicos em placas de circuito impresso. In: Salão UFRGS 2014: SIC - XXVI SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFRGS. Porto Alegre, 2014.

NATUME R. Y. A., SANT'ANNA F. S. P. **Resíduos Eletroeletrônicos: Um Desafio Para o Desenvolvimento Sustentável e a Nova Lei da Política Nacional de Resíduos Sólidos**. 3rd International Workshop Advances in Clean Production. São Paulo, 2011. Disponível em: http://www.advancesincleanerproduction.net/third/files/sessoes/5B/6/Natume_R_Y%20-%20Paper%20-%205B6.pdf

OISHI T. A., KOYAMA K. A., ALAM S. B., TANAKA M. A., LEE J. C. Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions. ELSEVIER **ScienceDirect**, 2007.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS NO BRASIL - ONU, 13 jan.2015.
Disponível em: <<http://nacoesunidas.org/onu-preve-que-mundo-tera-50-milhoes-de-toneladas-de-lixo-eletronico-em-2017/>>

PEREIRA, R. S. **Poluição hídrica**: causas e consequências. Instituto Federal Sul-Rio-Grandense (IFSUL) - Campus Pelotas, 2004.

QUIMICLOR COMERCIAL LTDA. **FISPQ, Ficha de informações de segurança de produto químico**. São Bernardo do Campo: cloreto férrico em solução, 2014.

RESIMAPI PRODUTOS QUÍMICOS LTDA. **FISPQ, Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico**. São Paulo: percloro de ferro, 2011.

RIBEIRO, L.E.L.; BRAGA, J. V.; MOREIRA, J.M.; ADÃO, R.C.; RODABEL, D.S.; VIDIGAL, B.N. **Preparação de padrões analíticos de íons cobre por eletrodeposição a partir de soluções residuais**. 52° Congressi Brasileiro de Química, Recife, 14 a 18 de Outubro de 2012.

VOGEL A. I. **Química Analítica Qualitativa**. Mestre Jou, 1981.

[a]XIE, F.; CAI, T.; MA, Y.; LI, H.; LI, C.; HUANG, Z.; YUAN, G. The ultrasonically assisted metals recovery treatment of printed circuit board. ELSEVIER **Journal of Hazardous Materials**, 170, p. 430 - 435, 2009.

[b]XIE, F.; CAI, T.; MA, Y.; LI, H.; LI, C.; HUANG, Z.; YUAN, G. Recovery of Cu and Fe from Printed Circuit Board waste sludge by ultrasound: Evaluation of industrial application. ELSEVIER **Journal of Cleaner Production**, 17, p. 1494 - 1498, 2009.

ZHI SUN, Y. XIAO, J. SIETSMA, H. AGTERHUIS, Y. YANG. A Cleaner Process for Selective Recovery of Valuable Metals from Electronic Waste of Complex Mixtures of End-of-Life Electronic Products. **Environmental Science e Technology**, 2015.