



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS

ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**O USO DE TIOSSULFATO PARA A RECUPERAÇÃO DE PRATA NA
RECICLAGEM DE MÓDULOS FOTOVOLTAICOS**

Andrea Bettanin

00183178

Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit

Agosto/2017

AGRADECIMENTOS

Pela motivação, apoio e dedicação que contribuíram para a realização do presente trabalho, sou grata, em especial, às seguintes pessoas:

Ao orientador Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit, por ter me recebido de portas abertas no LACOR, pela confiança depositada e pelo extensivo auxílio durante todo o período de trabalho.

Ao amigo doutorando Pablo Ribeiro Dias, pela cooperação e conhecimento compartilhado.

Aos queridos colegas do LACOR, pelo acolhimento e por me proporcionarem um ambiente em que pudesse me sentir em casa, mesmo em momentos penosos. Por todos tenho carinho.

Aos meus amigos, pelo convívio, alegria e ensinamentos compartilhados durante todo este período.

Ao Arthur, pela motivação, amor e carinho auspiciosos. Por me mostrar todos os dias que a vida é cheia.

À minha mãe Indria, ao meu pai Cesar, e à minha irmã Elisa, pela atenção, cuidado, carinho e amor incondicional que proporcionaram as condições para a realização das minhas aspirações. A vocês dedico este trabalho.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ILUSTRAÇÃO DE UMA CÉLULA FOTOVOLTAICA (A), UM MÓDULO FOTOVOLTAICO (B) E UM ARRANJO DE MÓDULOS FOTOVOLTAICOS (C)	5
FIGURA 2 - PRODUÇÃO DE CÉLULAS SOLARES POR TIPO DE TECNOLOGIA (2010).....	7
FIGURA 3 – QUANTIDADE DE RESÍDUO ELETRÔNICO GERADO PELA INDÚSTRIA FOTOVOLTAICA, POR TIPO DE TECNOLOGIA, EM TONELADAS.....	8
FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS CAMADAS DE UM MÓDULO FOTOVOLTAICO DE SILÍCIO.	10
FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA CÉLULA FOTOVOLTAICA C-Si.	11
FIGURA 6 – FONTES DE PRATA NO MERCADO DE METAIS GLOBAL ENTRE OS ANOS 2002-2011.	12
FIGURA 7 – DEMANDA (EM TONELADAS) DE PRATA ENTRE OS ANOS 2002-2011 DE ACORDO COM SUA APLICAÇÃO.....	13
FIGURA 8 – FONTES DE PRATA PARA SUA RECICLAGEM.	14
FIGURA 9 - PRINCÍPIO DO <i>DEUTCHE SOLAR'S PROCESS</i> UTILIZADO EM ESTUDO DE RECICLAGEM DE PV REALIZADO POR BOMBACH ET AL. (2006).....	16
FIGURA 10 – FLUXOGRAMA DE TÍPICOS PROCESSOS PARA A RECUPERAÇÃO DE METAIS PROVENIENTES DE REEE.....	20
FIGURA 11 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL REALIZADO PARA RECICLAGEM DE PRATA E OURO.....	25
FIGURA 12 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE AMÔNIA NA EXTRAÇÃO DE PRATA (%) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE LIXIVIAÇÃO. CONDIÇÕES: 50°C, 22% DE TIOSSULFATO E 1,5% DE $CuSO_4$).	31
FIGURA 13 – A INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA RECUPERAÇÃO DE OURO EM SISTEMA COM 2M $Na_2S_2O_3$; 4M NH_3 ; 0,1M $CuSO_4$).	32
FIGURA 14 – FLUXOGRAMA DE TODOS OS ENSAIOS ENVOLVIDOS PARA A REALIZAÇÃO DO PRESENTE ESTUDO.	35
FIGURA 15 – MÓDULO “A” UTILIZADO NO ESTUDO. O DISPOSITIVO FOI RECEBIDO COM O VIDRO QUEBRADO.	37
FIGURA 16 – MÓDULO “B” UTILIZADO NO TRABALHO.....	38
FIGURA 17 – MÓDULO “C” UTILIZADO NA AMOSTRA PV2.	39
FIGURA 18 – MOINHO DE FACAS MARCA RONE, MODELO SRB 2305 UTILIZADO.....	40

FIGURA 19 – MOINHO DE FACAS DA MARCA RETSCH, MODELO SM2000. ADAPTADO DE RIBEIRO DIAS, 2015.....	41
FIGURA 20 – MOINHO DE FACAS DA MARCA RESTCH, MODELO SM300, UTILIZADO PARA A MOAGEM DO MÓDULO C, AMOSTRA PV2.	42
FIGURA 21 – SISTEMA DE EQUIPAMENTO MONTADO PARA A REALIZAÇÃO DA ETAPA DE LIXIVIAÇÃO COM TIOSSULFATO DE SÓDIO.	44
FIGURA 22 – PORÇÃO DO MATERIAL DO MÓDULO “C” PERDIDO NO PROCESSO DE COMINUIÇÃO. UMA MOEDA É APRESENTADA NA FIGURA COMO REFERÊNCIA DE ESCALA.	52
FIGURA 23 – SOLUÇÃO DE TIOSSULFATO DE SÓDIO (0,2M), HIDRÓXIDO DE AMÔNIO (1M) E Cu^{2+} (0,05M) PÓS-LIXIVIAÇÃO. A COLORAÇÃO AZUL PERMANECEU INALTERADA APÓS O PROCESSO.	54
FIGURA 24 – SOLUÇÃO DE 0,8M DE TIOSSULFATO, 0,2M DE NH_4OH E 0,05M $CuSO_4$ – ENSAIO 9 - EM PROCESSO DE FILTRAÇÃO.	59
FIGURA 25 – PAPEL FILTRO APÓS PROCESSO DE FILTRAÇÃO NA AMOSTRA DE TIOSSULFATO APRESENTADA NA FIGURA 23.....	60

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - METAIS RAROS ENCONTRADOS NOS PAINÉIS FOTOVOLTAICOS.	8
TABELA 2 – AVALIAÇÃO DOS FATORES QUE CONTRIBUEM PARA A VALORIZAÇÃO ECONÔMICA DOS METAIS RAROS PRESENTES NOS MÓDULOS FOTOVOLTAICOS.	9
TABELA 3 – CLASSIFICAÇÃO DO MINÉRIO DE PRATA SEGUNDO SUA CONCENTRAÇÃO.	15
TABELA 4 – CLASSIFICAÇÃO DE PERICULOSIDADE DE MÓDULOS FOTOVOLTAICOS.	17
TABELA 5 – VALORES DE CONSTANTE DE ESTABILIDADE DE DIFERENTES COMPLEXOS FORMADOS COM A PRATA.	27
TABELA 6 – CARACTERÍSTICAS BÁSICAS MÓDULO “A”	36
TABELA 7 – CARACTERÍSTICAS BÁSICAS MÓDULO “B”	38
TABELA 8 – CARACTERÍSTICAS BÁSICAS MÓDULO “C”	39
TABELA 9 – PARÂMETROS DA ETAPA DE MOAGEM UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PV2.	41
TABELA 10 – IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA UTILIZADA PARA A REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO.	43
TABELA 11 - NOMENCLATURA E GRANULOMETRIA DAS TRÊS FRAÇÕES OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS PV1. A DISTRIBUIÇÃO MÁSSICA DE CADA FRAÇÃO TAMBÉM É APRESENTADA.	45
TABELA 12– VALORES DE METAIS OBTIDOS NAS TRÊS FRAÇÕES GRANULOMÉTRICAS REFERENTES À AMOSTRA PV1.	45
TABELA 13 – PARÂMETROS UTILIZADOS EM LIXIVIAÇÕES COM VARIAÇÃO NA CONCENTRAÇÃO DE TIOSSULFATO EM SISTEMAS COM 1M DE NH ₄ OH E 0,05M DE ÍON CÚPRICOS.....	46
TABELA 14 - PARÂMETROS UTILIZADOS NAS LIXIVIAÇÕES COM VARIAÇÃO DE TEMPO DE DURAÇÃO.	47
TABELA 15 - PARÂMETROS UTILIZADOS NAS LIXIVIAÇÕES COM VARIAÇÃO NA CONCENTRAÇÃO DE AMÔNIA.	47
TABELA 16 - PARÂMETROS UTILIZADOS EM LIXIVIAÇÕES COM VARIAÇÃO NA CONCENTRAÇÃO DE TIOSSULFATO EM SISTEMAS COM 0,2M DE NH ₄ OH E 0,05M DE ÍON CÚPRICOS.	48
TABELA 17 - PARÂMETROS UTILIZADOS NAS LIXIVIAÇÕES COM VARIAÇÃO NA CONCENTRAÇÃO DE COBRE.	49
TABELA 18 - PARÂMETROS UTILIZADOS NAS LIXIVIAÇÕES COM VARIAÇÃO NA TEMPERATURA DE LIXIVIAÇÃO. AS CONCENTRAÇÕES DE REAGENTES UTILIZADAS SÃO REFERENTES AO ENSAIO 1.....	49

TABELA 19 – NOMENCLATURA E GRANULOMETRIA DAS TRÊS FRAÇÕES OBTIDAS PARA A AMOSTRA PV2. A DISTRIBUIÇÃO MÁSSICA DE CADA FRAÇÃO TAMBÉM É APRESENTADA.	51
TABELA 20 – RESULTADOS OBTIDOS DE EXTRAÇÃO DE PRATA COM SOLUÇÕES DE TIOSSULFATO (0,2 E 0,4M) – ENSAIOS 1 E 2 - E ÁCIDO NÍTRICO P.A. TEMPO DE LIXIVIAÇÃO: 2H.....	53
TABELA 21 – RESULTADOS DA LIXIVIAÇÃO COM VARIAÇÃO DE TEMPO PARA SOLUÇÃO DE 0,2M DE TIOSSULFATO, 0,05M CuSO_4 E 1M DE NH_4OH	56
TABELA 23 – RESULTADOS LIXIVIAÇÃO A DIFERENTES TEMPERATURAS PARA SOLUÇÃO DE 0,2M DE TIOSSULFATO, 0,05M CuSO_4 E 0,2M DE NH_4OH . DURAÇÃO DE 2H.....	64

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	I
LISTA DE FIGURAS	II
LISTA DE TABELAS	IV
SUMÁRIO	VI
RESUMO	VIII
ABSTRACT	IX
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 MÓDULOS FOTOVOLTAICOS.....	4
3.1.1 <i>Funcionamento dos módulos</i>	4
3.1.2 <i>Classificação dos módulos</i>	5
3.1.3 <i>Componentes dos módulos</i>	9
3.1.4 <i>Prata e sua aplicação em módulos fotovoltaicos</i>	11
3.2 REEE.....	18
3.3 PROCESSOS DE RECICLAGEM DE REEE.....	19
3.3.1 <i>Processos mecânicos</i>	20
3.3.2 <i>Pirometalurgia</i>	21
3.3.3 <i>Hidrometalurgia</i>	21
3.3.3.1 <i>Lixiviação com Ácido Nítrico</i>	23
3.3.3.2 <i>Lixiviação com Tiosulfato</i>	26
4 MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1 CARACTERÍSTICAS BÁSICAS DOS MÓDULOS.....	36
4.2 PROCESSAMENTO MECÂNICO DOS MÓDULOS.....	40
4.2.1 <i>Moagem</i>	40
4.2.2 <i>Separação Granulométrica</i>	42
4.2.3 <i>Processos hidrometalúrgicos – Lixiviação</i>	43
4.3 ANÁLISES QUÍMICAS.....	50

5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
5.1	MOAGEM E SEPARAÇÃO GRANULOMÉTRICA	51
5.2	LIXIVIAÇÃO.....	52
5.2.1	<i>Varição do tempo de lixiviação.....</i>	<i>54</i>
5.2.2	<i>Varição da concentração de tiosulfato.....</i>	<i>58</i>
5.2.3	<i>Varição da concentração de hidróxido de amônio.....</i>	<i>56</i>
5.2.4	<i>Varição da concentração de cobre.....</i>	<i>61</i>
5.2.5	<i>Varição da temperatura.....</i>	<i>62</i>
6	CONCLUSÕES.....	65
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	66
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67

RESUMO

Módulos fotovoltaicos são dispositivos capazes de converter a energia solar em energia elétrica. No entanto, estes aparelhos apresentam uma vida útil limitada de 25 a 30 anos, e quando descartados em locais impróprios estes podem propiciar a lixiviação de metais tóxicos e impossibilitar o reaproveitamento de materiais convencionais e metais raros, como a prata. Logo, a forma como estes serão depositados após seu funcionamento é de importância tanto ambiental quanto econômica. O objetivo deste trabalho foi estudar a recuperação de prata contida nos módulos fotovoltaicos com o uso de soluções de tiosulfato de sódio, comparando o seu rendimento em relação ao ácido nítrico, reagente lixiviante utilizado convencionalmente para a extração de prata. Três diferentes módulos foram utilizados, divididos em duas amostras, PV1 (módulos A e B) e PV2 (módulo C). Os dispositivos passaram por processos de cominuição, separação granulométrica e lixiviação. Esta última etapa foi realizada com razão sólido:líquido de 1:20. Para as lixiviações com ácido nítrico P.A utilizou-se tempo de ensaio de 2 horas, à temperatura ambiente. Em relação às soluções de tiosulfato, o pH foi mantido entre 10-10,5, e variou-se os parâmetros de tempo, temperatura, e concentrações de tiosulfato, hidróxido de amônio e sulfato de cobre(II). Os resultados indicaram que foi possível recuperar a prata contida nos módulos estudados através do uso de tiosulfato de sódio como agente lixiviante, alcançando-se rendimento similar ao ácido nítrico 65% para o tempo de duas horas. A maior extração de prata foi obtida a partir de soluções de tiosulfato nos seguintes parâmetros: 0,2M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 1M de NH_4OH e 0,05M CuSO_4 , no tempo de 3h, à temperatura ambiente. No entanto, foi possível observar que há uma grande complexidade das reações envolvidas, sendo necessária a manutenção de um rígido controle de todas as variáveis do processo.

ABSTRACT

Photovoltaic modules are devices capable of converting solar energy into electric energy. However, these panels have a limited lifespan of 25 to 30 years. When discarded improperly, it can cause the leaching of toxic metals and preclude the recovery of conventional materials and noble metals, such as silver. Therefore, the method of disposal of these devices is an environmental and economic issue. The aim of this study was to investigate the recovery of silver from photovoltaic modules using sodium thiosulfate solutions, in comparison to the efficiency of nitric acid, a conventional leaching reactant. Three different modules were used, divided into two samples, PV1 (modules A and B) and PV2 (module C). The panels went through stages of comminution, particle size separation and leaching. This last procedure was done with solid:liquid ratio of 1:20. For samples leached with nitric acid, the test time was of two hours, at ambient temperature. For thiosulfate solutions leaching, the pH was kept between 10-10.5, and parameters of time, temperature and thiosulfate, ammonium hydroxide and copper(II) sulfate concentrations been varied. The results indicate that it is possible to recover silver from the modules using thiosulfate solutions as leaching reactant, with an efficiency similar to nitric acid in two hours of test. The major quantity of silver was extracted using a thiosulfate solution with the following parameters: 0.2M Na₂S₂O₃, 1M de NH₄OH e 0.05M CuSO₄, three hours of leaching, at ambient temperature. However, it was observed that the thiosulfate/ammonium/copper system contemplates a great complexity of reactions, and a rigid control of the process is required.

1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis, como carvão, óleo, e gás são, hoje, as principais fontes de energia utilizadas para superar a crescente demanda da população. Porém, estas tratam-se de matérias-primas finitas, e, portanto, não possuem a capacidade de abastecer nossas exigências energéticas por tempo ilimitado. Além disso, o consumo de recursos desenfreado a partir destas tecnologias, incentivado pelo modo de vida antropocêntrico atual, tem sido responsável por uma progressiva degeneração do meio ambiente, causando danos irreversíveis à natureza. A partir deste cenário, tecnologias de energias renováveis têm apresentado notável potencial como alternativa para suprir o consumo energético global, a partir de uma significativa menor geração de poluentes. Dentre estas tecnologias disponíveis, a energia solar destaca-se como uma possibilidade promissora e confiável.

A origem da humanidade, bem como sua continuação, está apoiada na energia solar. Os processos mais básicos da vida, como a fotossíntese, são possíveis a partir desta forma de energia. Apesar disto, somente nos últimos 50 anos a energia solar passou a ser utilizada com equipamentos especializados e considerada uma fonte de energia alternativa, sobretudo devido ao fato de ser não paga e geradora de menor impacto ao meio ambiente (KALOGIROU, 2009).

Os equipamentos utilizados para converter a energia solar em energia elétrica são chamados de módulos fotovoltaicos. Estes dispositivos são compostos por diversas células responsáveis pela captação de radiação solar e, a partir desta, emitir corrente elétrica. Esta tecnologia traz diversas vantagens, como aproveitamento de uma fonte inesgotável de energia (a luz solar), não geração de efluentes ou gases durante sua operação e satisfatória eficiência energética. No entanto, estes aparelhos apresentam uma vida útil limitada (25 - 30 anos). Visto que a indústria de painéis fotovoltaicos tem adotado medidas de longo termo para preservar características ambientalmente amigáveis, a maneira como estes serão destinados ao final de sua vida útil é de grande importância (BRANKER; PATHAK; PEARCE, 2011; KANG *et al.*, 2012).

Os módulos solares, quando descartados, se enquadram na classe de resíduos REEE (Resíduos de Equipamentos Eletro-Eletrônicos). Estes representam um problema ao meio ambiente pelo potencial em contaminar o solo

e liberação de substâncias tóxicas. Por conseguinte, sua disposição pós-descarte deve ser tratada de forma especial, separada dos resíduos sólidos urbanos comuns.

De forma geral, os painéis fotovoltaicos são constituídos de vidro, alumínio, um material semicondutor e metais diversos para a condução elétrica. Estes materiais possuem um valor econômico de interesse, que, se recuperados, podem ser reutilizados dando seguimento ao seu ciclo de vida. Um metal de alto valor econômico agregado encontrado nos módulos é a prata, utilizada devido à sua excelente condutividade elétrica (PERN, 2008).

Desde a última década, a demanda de prata tem sido 20-30% maior do que o recurso mineral anual. O aumento na demanda de prata para uso na indústria eletrônica tem sido responsável pelo aumento da reciclagem do metal. Cerca de 65% da produção do material provém de minérios, enquanto que aproximadamente 34% é fornecido a partir da reciclagem de joias, efluente de revelação de fotografias e de outros processos industriais, como resíduos de equipamentos eletroeletrônicos, os quais apresentam um total de conteúdo de prata entre 0,02%-0,5% (FORTIS BANK NEDERLAND; VM GROUP, 2008, 2010).

Hoje, a quantidade de resíduo sólido proveniente de painéis solares pode ser considerada insignificante, porém, estima-se que a partir de 2025 as primeiras demandas de resíduo destes dispositivos começarão a ser prejudiciais, chegando a um total de 9,5 milhões de toneladas no ano de 2050 (FORTIS BANK NEDERLAND; VM GROUP, 2008, 2010). No entanto, a gestão destes resíduos é ainda bastante incipiente, com poucas técnicas de reciclagem e estudos alternativos reportados. Com isto, faz-se necessário ampliar os estudos sobre possíveis métodos de reciclagem de módulos fotovoltaicos, lançando mão de tecnologias limpas que consigam contemplar a aspiração de reduzir o impacto ambiental gerado durante todo o ciclo de vida destes equipamentos.

2 OBJETIVOS

Esse trabalho teve como objetivo geral recuperar a prata contida em painéis fotovoltaicos de silício cristalino (c-Si) através de técnicas mecânicas e hidrometalúrgicas de reciclagem.

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Estudar o uso de tiosulfato de sódio como agente lixiviante alternativo ao ácido nítrico na extração de prata contida nos módulos fotovoltaicos;
- Avaliar a extração de prata com tiosulfato frente a variações de parâmetros como concentração de reagentes em solução, tempo de lixiviação e temperatura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Módulos Fotovoltaicos

O rápido desenvolvimento econômico, a maior demanda de conforto, mobilidade e o crescimento populacional são fatores que têm influenciado o aumento expressivo do consumo energético a cada ano. Hoje, a energia proveniente de combustíveis fósseis, como carvão, óleo, e gás, são as principais fontes para suprir esta demanda da população. No entanto, estas fontes de energia, não-renováveis, são responsáveis por uma crescente poluição ambiental. A partir deste cenário, tecnologias de energias renováveis apresentam notável potencial como alternativa para suprir a demanda energética global com menor impacto ambiental. Dentre estas tecnologias disponíveis, a energia solar tem sido destacada como promissora e confiável em diversos países (TYAGI *et al.*, 2013).

Os módulos fotovoltaicos (PV – do inglês *photovoltaic*) são dispositivos sólidos capazes de converter a energia solar em energia elétrica, sem a necessidade de um motor térmico ou um equipamento rotor. Estes apresentam as características de gerar energia sem emitir gases do efeito estufa ou outros gases, operar de forma silenciosa e com pouca necessidade de manutenção (KALOGIROU, 2009).

3.1.1 Funcionamento dos módulos

Efeito fotovoltaico é a conversão direta de radiação em eletricidade em nível atômico. Alguns materiais apresentam a capacidade de absorver fótons, e, a partir desta absorção, emitir elétrons. Uma sucessão de elétrons emitidos, caso capturados, resulta em uma corrente elétrica, a qual pode ser utilizada como fonte de energia. Os módulos fotovoltaicos são capazes de gerar eletricidade a partir do efeito fotovoltaico. Uma célula fotovoltaica é composta por um material semicondutor no formato *wafer* estruturado para formar um campo elétrico. Conectados a este *wafer*, condutores elétricos são dispostos para fazer o escoamento dos elétrons emitidos. Células fotovoltaicas ligadas a outras e montadas em um suporte formam uma estrutura chamada módulo fotovoltaico (ou painel solar). A corrente produzida pelo dispositivo é diretamente proporcional à

quantidade de luz incidente sobre o módulo. Da mesma forma, cada painel solar pode ser conectado a outros, formando um arranjo de módulos fotovoltaicos capaz de gerar ainda uma maior corrente. As estruturas apresentadas podem ser visualizadas na Figura 1 (KNIER, 2008).

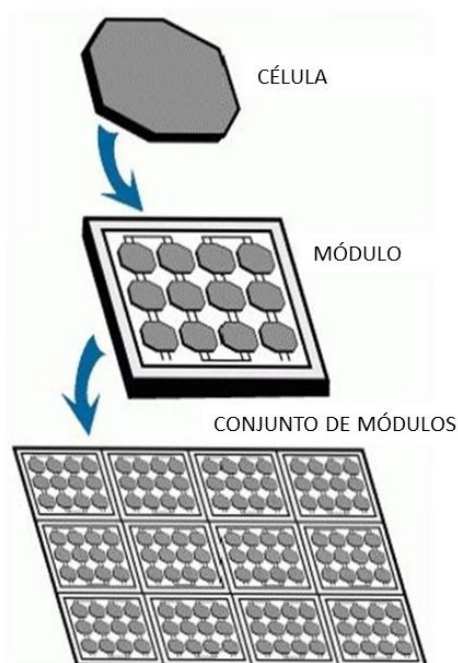


Figura 1 – Ilustração de uma célula fotovoltaica (A), um módulo fotovoltaico (B) e um arranjo de módulos fotovoltaicos (C) (KNIER, 2008).

3.1.2 Classificação dos módulos

Dentre as formas de classificação dos módulos fotovoltaicos, a mais comum é a classificação por geração. Esta classificação divide os módulos em 1^a, 2^a e 3^a geração. Os módulos de 1^a geração são constituídos por silício cristalino (c-Si), podendo apresentar estrutura cristalina ou monocristalina. Os de 2^a são módulos caracterizados por filmes finos (*thin films*) os quais revestem um substrato (e.g. vidro, aço inoxidável, entre outros), podendo apresentar uma ou mais camadas. O filme fino pode ser constituído por diferentes materiais, como silício amorfo (a-Si), cádmio-telúrio ou CIGS (Cobre, Índio, Gálio e Selênio). A 3^a geração é formada por tecnologias emergentes, como os módulos de CPV (*Concentrator Photovoltaics*), DSSC (*Dye-sensitized solar cell*), as células orgânicas (OPV – do inglês *Organic*

Photovoltaics), e as células híbridas (EUROPEAN COMISSION, 2011). Os módulos de última geração, no entanto, ainda não são comercializados em larga escala (EPIA, 2011).

Um dos parâmetros mais importantes para análise de tecnologias de geração de energia é a sua eficiência energética. A eficiência de uma célula solar de silício monocristalino apresentou um avanço de 15% nos anos 1950 para 17% nos anos 1970, e atualmente apresenta uma eficiência entre 15-22% (células comerciais). Para as células de silício policristalino comerciais, a eficiência é entre 12-15% (RAZYKOV *et al.*, 2011). As células com maior eficiência energética são as células de 2ª geração (*thin films*) de GaAs, alcançando eficiência de até 28% (GREEN; EMERY; HISHIKAWA, 2012). Estas células podem ser utilizadas no ponto focal em sistemas com inúmeros espelhos e lentes que concentram a luz solar em um fator de 50-1000x, mas devido ao seu alto custo, estas não são amplamente utilizadas para aplicações em larga escala. Os módulos fotovoltaicos da 3ª geração, como DSSC e células orgânicas ainda contemplam uma eficiência energética baixa em relação às outras tecnologias, alcançando em torno de 5% - segundo dado de 2010 -. (RAZYKOV *et al.*, 2011).

A necessidade de tecnologias de baixo-custo, em conjunto com a crescente demanda de energia, vem restringindo a expansão do uso de sistemas c-Si, a qual encontra obstáculos como escassez de matéria-prima, custo de processamento de materiais e etapas de fabricação dos dispositivos. Estima-se que no futuro a tecnologia de módulos fotovoltaicos não irá alcançar as metas de baixo-custo, sendo então substituídos pelos módulos de filmes finos (RAZYKOV, 2011). No entanto, conforme pode ser visto na Figura 2, no mercado atual os módulos de 1ª geração predominam, compreendendo aproximadamente 80% do mercado, seguido dos módulos de 2ª geração.

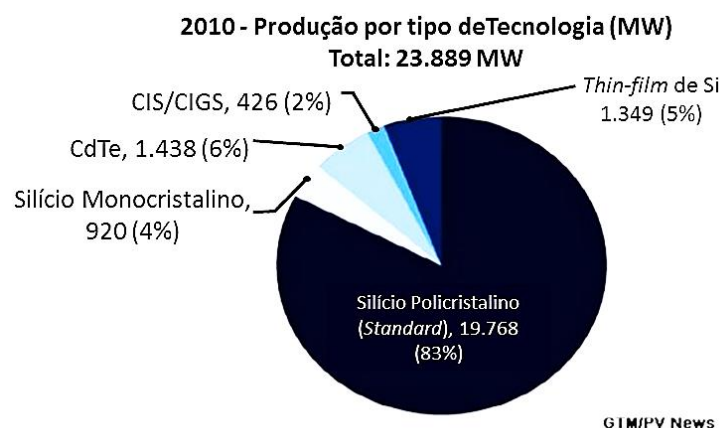


Figura 2 - Produção de células solares por tipo de tecnologia (2010). Fonte: <<http://solarcellcentral.com>>

Assume-se que a vida útil média de um módulo fotovoltaico é de aproximadamente 25-30 anos (BRANKER; PATHAK; PEARCE, 2011). Atualmente, a quantidade de resíduo sólido proveniente de painéis solares pode ser considerada insignificante, porém, estima-se que a partir de 2025 os primeiros grupos de resíduo destes dispositivos começarão a ser prejudiciais, chegando a um total de 9,5 milhões de toneladas no ano de 2050, conforme pode ser visto na Figura 3. Dentro deste total, presume-se que 40% deste resíduo será referente os módulos fotovoltaicos de 1ª geração (c-Si), seguido dos painéis de 2ª geração (a-Si, CdT e CIGS).

O descarte inapropriado destes dispositivos pode gerar grandes impactos ambientais, como a lixiviação de metais tóxicos (Chumbo, Cádmiio), e impossibilidade de reaproveitamento de materiais convencionais (vidro, alumínio) e metais raros (prata, índio, gálio e germânio) (EUROPEAN COMMISSION, 2011). Da mesma forma, a indústria de painéis fotovoltaicos tem demonstrado interesse em adotar medidas a longo prazo para preservar características ambientalmente amigáveis, e, para isso, a maneira como estes serão descartados ao final de sua vida útil é de grande importância (KANG *et al.*, 2012).

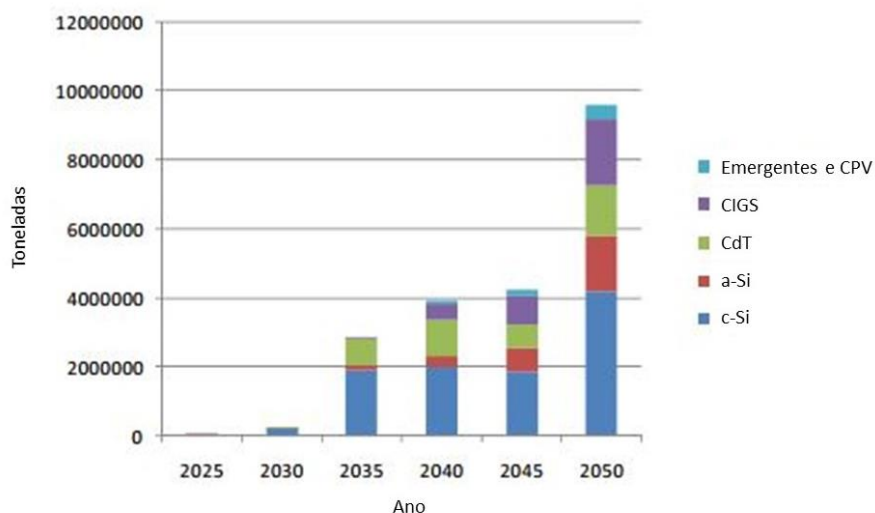


Figura 3 – Quantidade de resíduo eletrônico gerado pela indústria fotovoltaica, por tipo de tecnologia, em toneladas. (EUROPEAN COMMISSION, 2011).

A Tabela 1 apresenta os metais raros com maior valor econômico para os diferentes tipos de módulos fotovoltaicos. Na Tabela 2 é possível verificar alguns dos fatores que contribuem para a valorização destes metais, a qual justifica o interesse na reciclagem destes dispositivos para a recuperação dos materiais presentes.

Tabela 1 - Metais raros encontrados nos painéis fotovoltaicos.

Metais raros	Tipo de módulo fotovoltaico
Prata (Ag)	c-Si
Índio (In)	a-Si, CIS, CIGS
Gálio (Ga)	CIGS, CPV e tecnologias emergentes
Germânio (Ge)	a-Si, CPV e tecnologias emergentes

Fonte: (BIO INTELLIGENCE SERVICE, 2010)

Tabela 2 – Avaliação dos fatores que contribuem para a valorização econômica dos metais raros presentes nos módulos fotovoltaicos.

Metais raros	Estoque natural atual	Possibilidade de continuação de produção na taxa atual	Estimativa de demanda no futuro	Volatilidade no preço	Taxa de Reciclagem atual
Prata (Ag)	Muito limitado	13 anos (a partir de 2008)	Aumento significativo	Alta	30% a 50%
Índio (In)	Consideravelmente limitado	19,3 anos (a partir de 2007)	Leve aumento	Médio	Limitado. Em desenvolvimento
Gálio (Ga)	Praticamente ilimitado (limitação na extração e processamento)	9000 anos	Aumento significativo	Médio	20%
Germânio (Ge)	a-Si, CPV e tecnologias emergentes	Sem informação	Leve aumento	Baixo	30%

Fonte: (EEA, 2010)

3.1.3 Componentes dos módulos

Tendo em vista que os módulos fotovoltaicos de primeira geração são os mais empregados atualmente, e que, portanto, nos próximos anos irão compor a maior parte dos resíduos provenientes da energia solar, este estudo abordará os painéis de silício cristalino (KALOGIROU, 2009). Os módulos fotovoltaicos c-Si são compostos por diversas camadas, como pode ser visto na Figura 4. A primeira camada geralmente é constituída de vidro, a qual é acoplada ao semicondutor de silício e aos demais componentes dos módulos a partir de um material encapsulante, normalmente etil vinil acetato (EVA), por ser mais comum e de menor custo, podendo ser também, dentre outros materiais, polivinil butiral (PVB). Os filamentos metálicos são responsáveis pela transmissão de fluxo de elétrons, e são importantes quando se trata da questão de reciclagem, pois podem conter metais de interesse econômico, como cobre e prata. A moldura externa é geralmente feita de alumínio, conferindo resistência e leveza à estrutura do painel. A interface entre o vidro e a moldura normalmente é selada com silicone ou polibutil (PERN, 2008). A célula solar de silício (mono ou policristalino) é colocada juntamente com os

contatos elétricos, entre duas camadas do material encapsulante (BROUWER, 2011). A Figura 5 apresenta uma ilustração de uma célula solar com contatos metálicos acoplados. A camada traseira, ou substrato, é geralmente constituída por filme Tedlar®, o qual é feito de fluoreto de polivinil (PVF), o qual promove durabilidade e resistência à água aos painéis fotovoltaicos (PERN, 2008).

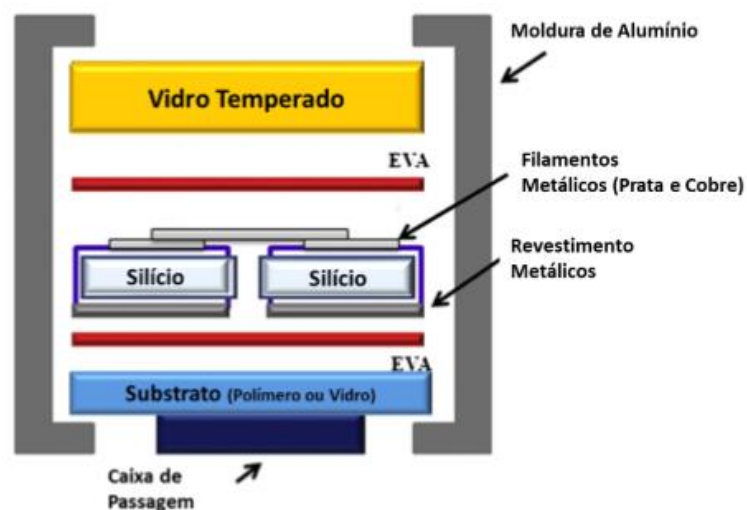


Figura 4 – Representação esquemática das camadas de um módulo fotovoltaico de silício. Adaptado de: KANG *et al.*, 2012.

A camada mais externa de vidro representa aproximadamente 65% da massa total dos módulos, seguida da moldura de alumínio ($\approx 20\%$), encapsulante de EVA ($\approx 7,5\%$), substrato de PVF ($\approx 2,5\%$) e a caixa de passagem, ou caixa de junção ($\approx 1\%$). As células solares representam apenas aproximadamente 4% da massa total do módulo fotovoltaico (SANDER, 2007).

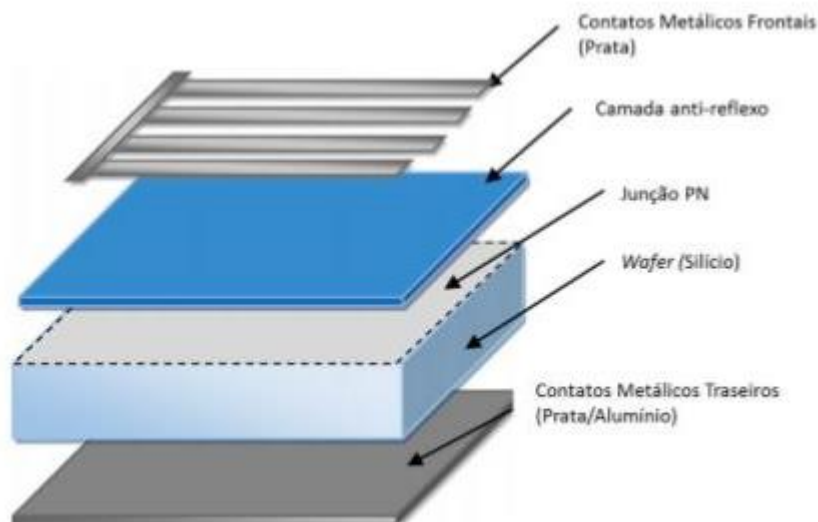


Figura 5 – Representação esquemática de uma célula fotovoltaica c-Si. Adaptado de: TAO; YU, 2015.

3.1.4 Prata e sua aplicação em módulos fotovoltaicos

A prata pertence ao grupo de metais raros, de alto valor econômico agregado. É um elemento que pode ser encontrado de diversas formas na natureza, tanto na forma pura quanto ligado a outros elementos. As principais fontes de prata são minas de cobre, cobre-níquel, chumbo e chumbo-zinco, onde a prata destaca-se como um subproduto destes processos de mineração. Outras possíveis fontes são as minas de ouro, onde a prata é encontrada na forma de liga com este metal (JAMES R. CRAIG; VAUGHAN; SKINNER, 2001).

Uma das áreas que vêm aumentando a demanda de prata mais rapidamente é a da tecnologia de energia verde. Se a busca por fontes de energia alternativas às fontes de combustíveis fósseis se faz necessária devido a motivos ambientais, por outro lado, a inserção de energia renovável no mercado substitui a dependência humana por combustíveis fósseis pela necessidade de obtenção de diversos minerais e materiais indispensáveis para suprir esta nova tecnologia mais limpa. A prata, por sua vez, é destacada como um dos materiais de maior importância para este mercado (MOSS *et al.*, 2011). A alta condutividade elétrica do metal faz com que este seja um material amplamente utilizado em tecnologias fotovoltaicas. Este também se faz aplicável como espelhos em sistemas *Concentrated Solar Power (CSP)* devido à sua alta refletividade, além do uso em veículos elétricos, conforme

os dispositivos eletrônicos vêm substituindo motores à combustível (GRANDELL; THORENZ, 2014).

Hoje, a demanda global de prata anual é de cerca de 35.000 toneladas. Deste total, cerca de 65% provém de minérios, enquanto que aproximadamente 34% é fornecido a partir da reciclagem de joias, efluente de revelação de fotografias e de outros processos industriais. A Figura 6 apresenta o cenário do mercado mundial da prata entre 2002-2011.

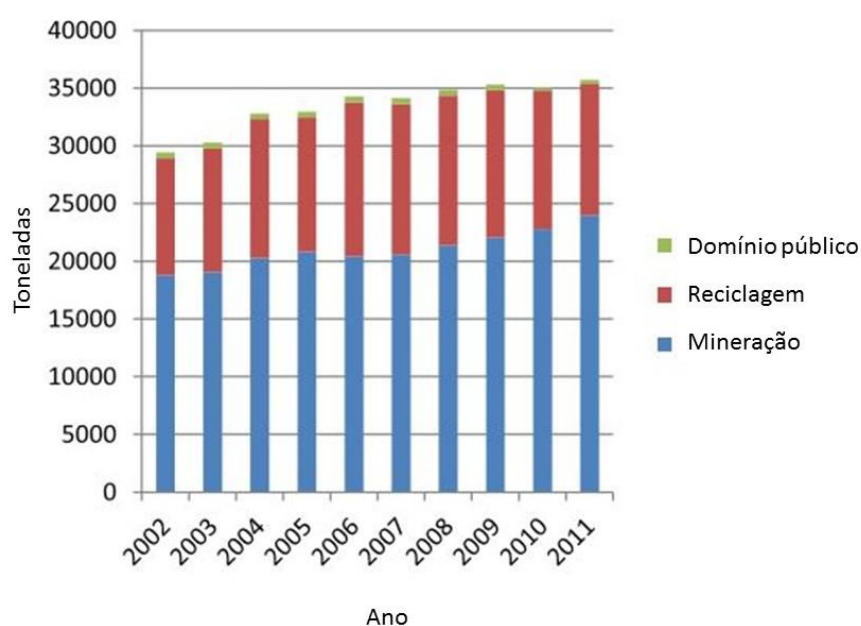


Figura 6 – Fontes de prata no mercado de metais global entre os anos 2002-2011. Adaptado de: FORTIS BANK NEDERLAND; VM GROUP, 2010.

A demanda de prata, em toneladas, classificada de acordo com as diferentes aplicações do metal, nos anos 2002-2011 é apresentada na Figura 7. Uma das principais aplicações na atualidade da prata é na indústria eletrônica, devido à sua excelente condutividade elétrica, correspondendo a 23% da demanda total de prata em 2011. A indústria de fotografia, hoje em declínio por conta da digitalização de imagens, representou neste mesmo ano 11% da demanda total. Outras aplicações são como catalisadores na produção de materiais poliméricos (em torno de 5%), e

ligas de soldagem (aproximadamente 5%) (BELLONI, 2002; FORTIS BANK NEDERLAND; VM GROUP, 2010; SILVER INSTITUTE, 2011).

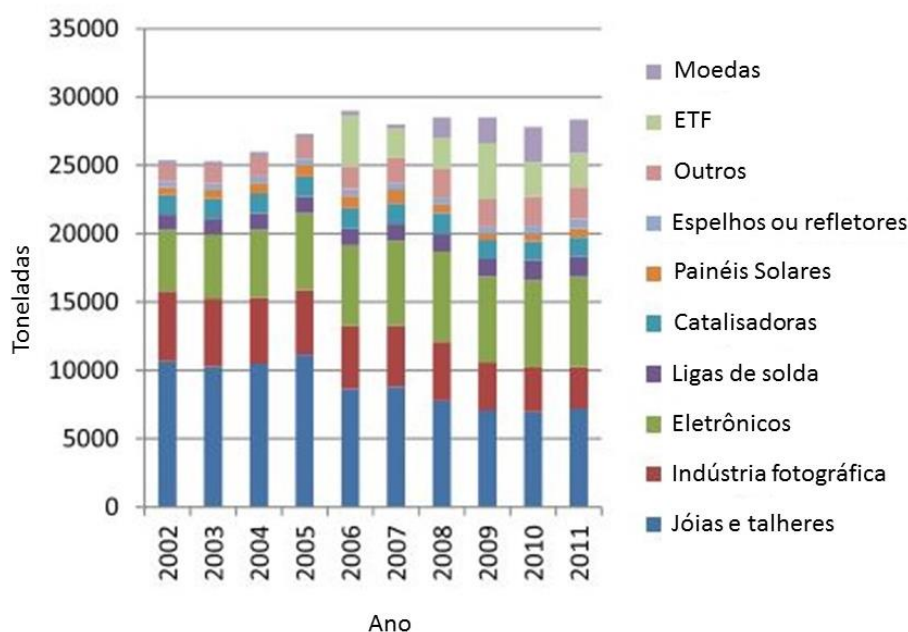


Figura 7 – Demanda (em toneladas) de prata entre os anos 2002-2011 de acordo com sua aplicação. Adaptado de: FORTIS BANK NEDERLAND; VM GROUP, 2010.

Em relação à aplicação da prata em módulos fotovoltaicos c-Si, o metal é adicionado no processo de produção de placas solares chamado metalização das células: fios de prata (também chamados, em inglês, de *fingers*) são depositados na superfície frontal da célula, de forma que os elétrons gerados sejam coletados e conduzidos por estes até tiras mais espessas (também chamadas, em inglês, de *busbars*) geralmente constituídas de outro metal, as quais, por sua vez, são responsáveis por conectar as células fotovoltaicas entre si (EPIA, 2011). A prata pode representar até 5% da área total de uma célula fotovoltaica (FELTRIN; FREUNDLICH, 2008). O consumo deste metal, atualmente estimado por seus produtores como sendo cerca de 10 g/m² por painel, é um dos custos mais elevados na produção de módulos fotovoltaicos. Devido a isto, a indústria fotovoltaica espera que ocorra nos próximos anos uma substituição gradual da prata por outro elemento, como o cobre, na produção dos módulos fotovoltaicos c-Si (ITRPV, 2012).

No entanto, paralelamente, outras tecnologias de energia verde vêm utilizando a prata em sua composição - como os módulos *DSSC*, *OPV*, *CSP*, entre outras (GRANDELL; THORENZ, 2014) -, o que ressalta a necessidade da busca por rotas de reciclagem dos painéis já existentes para a recuperação de prata metálica. O mercado de energia fotovoltaica vem apresentando uma média de crescimento anual de 42% (EPIA, 2013), e, portanto, se estas técnicas emergentes operarem com o uso de prata, como vêm ocorrendo, a quantidade deste elemento empregada, por painel fabricado, deverá diminuir rapidamente, de forma que a quantidade desta matéria-prima necessária para estas aplicações emergentes possa ser atendida (GRANDELL; THORENZ, 2014).

Desde a última década, a demanda anual de prata tem sido 20-30% maior do que o recurso mineral, o que justifica os valores de prata reciclada apresentados na Figura 8. A indústria fotográfica, apesar de conhecida como principal fonte de prata reciclada, em 2011 representou volumes inferiores a 20% do total reciclado. O aumento na demanda de prata para uso na indústria eletrônica tem sido responsável pelo aumento da reciclagem do metal proveniente dos resíduos de equipamentos eletro-eletrônicos, os quais apresentam um total de conteúdo de prata entre 0,02%-0,5% (FORTIS BANK NEDERLAND; VM GROUP, 2010).

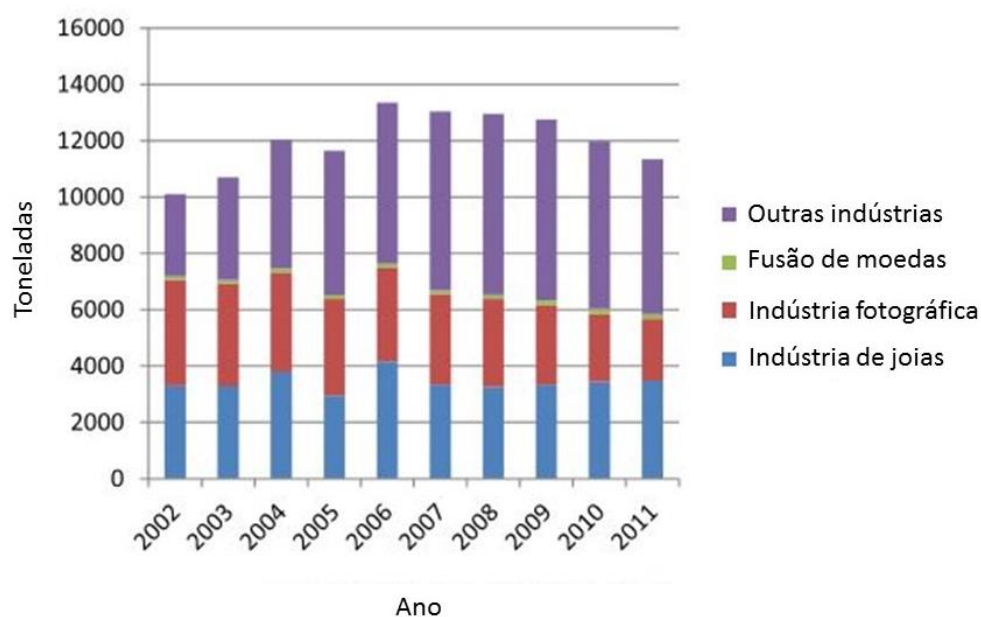


Figura 8 – Fontes de prata para sua reciclagem. Adaptado de: FORTIS BANK NEDERLAND; VM GROUP, 2010.

Um estudo baseado nas seis maiores companhias produtoras de prata do mundo mostrou que o teor médio do metal em minérios vem diminuindo muito nos últimos anos, ocorrendo uma queda de 38% entre os anos de 2005 a 2012, enquanto que, paralelamente, a sua produção vem mantendo uma média constante (SILVER DOCTORS, 2013). A Tabela 3 apresenta a classificação de minérios de prata segundo suas concentrações. De acordo com a Tabela 3, os REEE estariam classificados como fontes de prata com alta concentração do material (FORTIS BANK NEDERLAND; VM GROUP, 2008, 2010).

Tabela 3 – Classificação do minério de prata segundo sua concentração.

Classificação	Concentração (%)
Alta (<i>Rich Silver</i>)	0,01 – 0,006
Média (<i>High Grade</i>)	0,0011 – 0,0008
Baixa (<i>Low Grade</i>)	0,0001 – 0,00008
Muito baixa (<i>Ultra Low Grade</i>)	0,00001 – 0,000008

Fonte: (SVERDRUP; KOCA; RAGNARSDOTTIR, 2014).

Em relação à reciclagem de painéis fotovoltaicos, atualmente há dois processos de reciclagem em operação: *Deutche solar's process* é utilizado para painéis de silício cristalino, enquanto que *First solar's process* para painéis da 2ª geração CdTe. O continente europeu conta com 91 pontos de coleta de resíduos de placas solares à disposição. (EUROPEAN COMMISSION, 2011).

BOMBACH et al. (2006) utilizou o processo *Deutche solar's process* a fim de estudar a reciclagem de um gerador de energia solar de 23 anos, localizado na ilha Pellworm, na Alemanha. A usina geradora possuía um total de 252.720 Wp de potência e 8% de eficiência na captação de energia. Na primeira etapa o laminado encapsulante foi eliminado através de um processo térmico para facilitar a separação manual, obtendo ao final da etapa o painel de vidro, células - intactas ou danificadas - e as molduras metálicas. Após, foi feita a separação dos componentes de metalização, dissolução da camada de anti-reflexão, e o ataque

químico dos *wafers* de silicone para a remoção dos elementos n-dopantes. Devido à diversidade de amostras, os parâmetros e substâncias utilizados em cada etapa foram adaptados conforme o tipo de painel fotovoltaico. Ao final do estudo, uma nova usina geradora de energia solar foi construída com 237.589 Wp de potência e 13% de eficiência de captação de energia solar, atingindo ao total 94% da performance da usina original. Os procedimentos realizados podem ser visualizados na Figura 9.

Lee et al. descreve processos para recuperação de prata, alumínio e silício proveniente de sucata de células de painéis solares. Os resíduos foram coletados e primeiramente passaram por processo de moagem e separação granulométrica com mesh 50 (abertura de 0,297 mm). A prata presente nos dispositivos foi recuperada via hidrometalurgia com 6N HNO₃ e posteriores processos de precipitação, eletrólise e cementação, atingindo ao final do processo 98-100% de eficiência (LEE, C.-H. *et al.*, 2013).

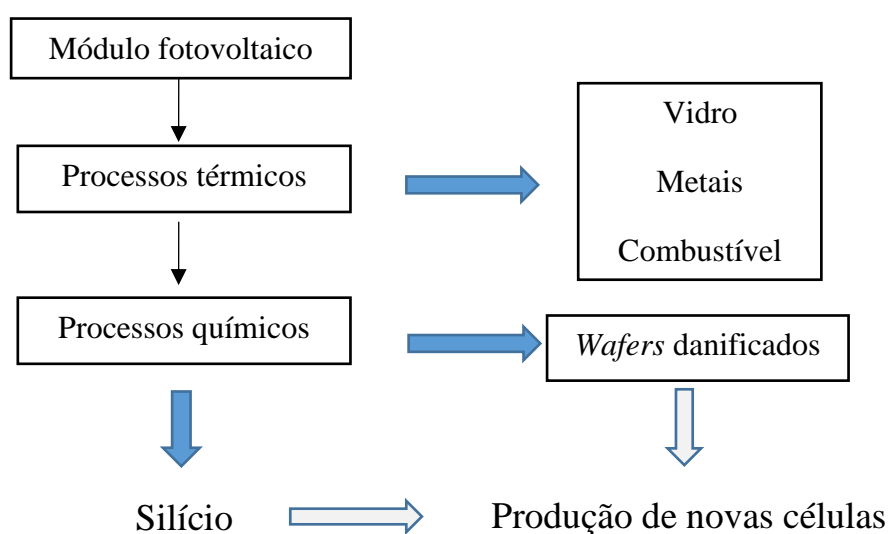


Figura 9 - Princípio do *Deutche solar's process* utilizado em estudo de reciclagem de PV realizado por BOMBACH et al. (2006)

Além da perda de materiais de alto valor agregado, outro problema associado ao descarte incorreto dos painéis solares refere-se ao conteúdo tóxico desse resíduo eletroeletrônico. Ribeiro Dias (2015) em seu trabalho de

caracterização e reciclagem de painéis fotovoltaicos realizou uma classificação desses dispositivos quanto à sua periculosidade. O autor realizou processos de lixiviação segundo a norma NBR 10005 e classificação segundo a norma NBR10004 em dois módulos distintos, denominados A e B - os quais foram, por sua vez, posteriormente utilizados para o desenvolvimento do presente trabalho. Os ensaios foram feitos após a retirada das molduras de alumínio dos dispositivos. Os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Classificação de periculosidade de módulos fotovoltaicos.

Parâmetro	Unidade	Resultado		Limite de Detecção (LD)	Limite Máximo (NBR 10004)
		Módulo A	Módulo B		
Cádmio	mg/L	ND*	ND	0,017	0,5
Chumbo	mg/L	5,50	21,6	0,054	1,0
Cromo Total	mg/L	0,016	0,025	0,012	5,0
Prata	mg/L	ND	ND	0,015	5,0
Fluoreto	mg/L	0,07	0,03	0,100	150,0

*ND: Não Detectado. Adaptado de (RIBEIRO DIAS, 2015).

É possível verificar que todos elementos, à exceção de chumbo, se encontram em uma concentração abaixo do limite máximo permitido. No entanto, um único elemento acima do limite é suficiente para classificar este resíduo como resíduo perigoso. O resultado obtido, classifica os módulos fotovoltaicos estudados como resíduos sólidos perigosos classe I, segundo a norma NBR10004. Por este motivo, se os módulos não passarem por um processo de reciclagem após seu descarte, estes devem ser descartados junto aos resíduos industriais perigosos, não podendo ser descartados com resíduo sólido municipal comum. Este resultado demonstra outra importante razão para se estudar a reciclagem destes dispositivos após seu uso.

3.2 REEE

Na literatura são encontradas diferentes definições para Resíduo de Equipamento Eletroeletrônico (WIDMER *et al.*, 2005). Em resumo, as definições aceitas assumem que estes são resíduos compostos por qualquer dispositivo alimentado por energia elétrica que não mais satisfaz o consumidor para seu propósito original (OECD, 2001; SILICON VALLEY TOXICS COALITION, 2002; SINHA-KHETRIWAL; KRAEUCHI; SCHWANINGER, 2005).

Os REEE vêm sendo um problema ambiental emergente devido ao aumento de volume de dispositivos descartados e quantidade de materiais tóxicos presentes em sua composição. Este aumento é atribuído, entre outros fatores, ao crescente desenvolvimento de novas tecnologias, os quais reduzem o custo dos produtos eletroeletrônicos, em conjunto com a diminuição do tempo de vida útil dos mesmos (FRANCO; LANGE, 2011). Os REEE, em geral, apresentam uma vasta quantidade de substâncias tóxicas, como chumbo em placas de circuito impresso (PCIs), óxido de chumbo e cádmio em monitores de tubo de raio catódicos, mercúrio em monitores, bifenóis policlorados, retardantes de chama a base de bromo e outras peças poliméricas que podem liberar furanos e dioxinas (substâncias altamente tóxicas) quando queimados durante a reciclagem (SILICON VALLEY TOXICS COALITION, 2002). Em contrapartida, os REEE podem apresentar um alto valor econômico devido à presença de metais raros como prata, ouro, platina e paládio, fazendo com que a sua reciclagem possa se tornar uma oportunidade de investimento (WIDMER *et al.*, 2005).

No Brasil, estudos apontam que esta classe de resíduo preocupa devido ao descarte impróprio realizado em muitas associações de catadores de recicláveis. É comum estes trabalhadores, não sabendo da toxicidade de alguns componentes, acabarem por fazer uma reciclagem artesanal, potencialmente prejudicial à saúde dos mesmos (FRANCO, 2008). Para a regulamentação dos resíduos do país, em 2010 foi sancionada a Lei dos Resíduos Sólidos – 12.305/2010, a qual instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). A lei estabelece os resíduos como responsabilidade compartilhada entre o poder público, população e empresas que fabricam e comercializam produtos descartados pós-consumo, exigindo que todos os municípios ofereçam um sistema de coleta seletiva à população, bem como a extinção dos lixões (CEMPRE, 2015). Em relação aos REEE, a lei exige a

implementação de sistemas de logística reversa a partir dos fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes, sem a necessidade da atuação de serviços públicos de limpeza urbana e de manejo de resíduos sólidos (FRANCO; LANGE, 2011). Na cidade de Porto Alegre, atualmente se encontram à disposição da população um total de 11 pontos fixos de recebimento de resíduos eletroeletrônicos. As localizações destes pontos podem ser acessadas com maior detalhamento no site da prefeitura da cidade (PREFEITURA MUNICIPAL DE PORTO ALEGRE, 2017).

3.3 Processos de reciclagem de REEE

No processo de destinação final de REEE, existem 3 opções principais: reuso, remanufatura e reciclagem. O reuso ocorre quando o resíduo não mais satisfaz as condições necessárias de uso ao consumidor original, porém ainda possui valor de uso para outros. Este produto pode ser destinado a escolas ou instituições de caridade sem que qualquer modificação no equipamento tenha que ser feita, e, por este motivo, é a opção prioritária para destinação de REEE. A remanufatura é o reuso de peças para a produção de equipamentos novos ou seminovos. Neste caso, os resíduos são desmontados, limpos, reparados e então remontados em um produto final (WILLIAMS; SHU; FENTON, 2001). A reciclagem, por sua vez, é realizada quando as outras duas opções anteriores não puderem ser aplicadas. Neste caso, o resíduo é reprocessado, em uma etapa que envolve a desmontagem e/ou a destruição do equipamento original para se reobter os materiais de valor contidos neste (CUI; ZHANG, L., 2008). Um fluxograma representando típicos processos para a recuperação de metais provenientes de REEE é apresentado na Figura 10.

Na reciclagem de equipamentos eletroeletrônicos, é comum a realização de etapas de desmontagem e processos mecânicos como um pré-tratamento do resíduo, com o intuito de concentrar os materiais de interesse (CUI; FORSSBERG, 2003). Em seguida, diferentes técnicas podem ser utilizadas para a remoção de impurezas, como a pirometalurgia e a hidrometalurgia. (CUI; ZHANG, L., 2008).

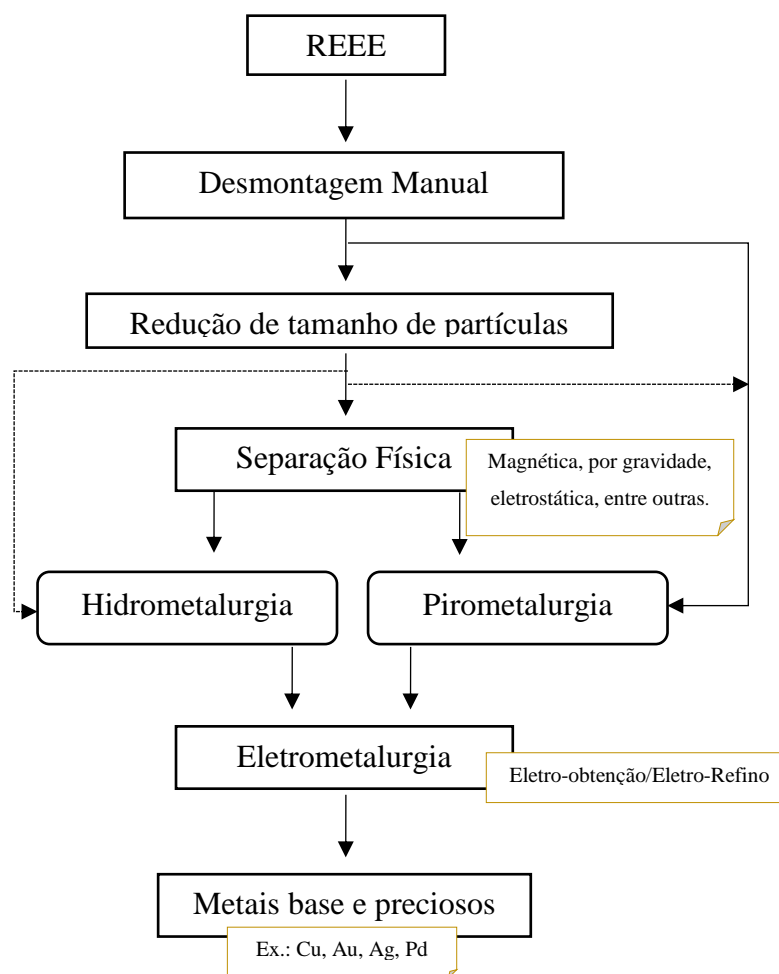


Figura 10 – Fluxograma de típicos processos para a recuperação de metais provenientes de REEE. Adaptado de (YAZICI; DEVECI, 2009).

3.3.1 Processos mecânicos

Os processos mecânicos realizados na reciclagem de REEE contemplam métodos que visam facilitar a recuperação de materiais a partir de processos posteriores, e por isso são considerados como etapas de pré-tratamento do resíduo. Para a maioria dos equipamentos descartados, a desmontagem manual pode ser considerada dispendiosa, visto que a quantidade de metais preciosos presente está contida numa quantidade percentual muito baixa em relação aos outros materiais. É, portanto, usual o desenvolvimento de processos mecânicos como forma de concentrar diferentes materiais, bem como aumentar a área superficial do resíduo a fim de permitir um melhor contato de metais preciosos com solventes durante outros processos, como hidrometalurgia.

São considerados como processos mecânicos os métodos de triagem, moagem, separação granulométrica, separação magnética, separação eletrostática, separação por gravidade, entre outros. Segundo Cui e Forssberg (2003), para se conseguir uma máxima separação dos materiais, o REEE deve ser moído até tamanhos de partícula menores que 5 ou 10 mm. Os autores também indicam que a eficiência da maioria dos processos de reciclagem contemplam um determinado intervalo de tamanho de partícula.

3.3.2 Pirometalurgia

Processos pirometalúrgicos são comumente utilizados para a recuperação de metais não-ferrosos e metais preciosos de REEE, concentrando-se, sobretudo, na produção de lingotes de cobre e metais preciosos. Técnicas amplamente utilizadas são a incineração, e fundição em forno de arco de plasma ou alto forno (CUI; ZHANG, L., 2008). Um processo pirometalúrgico típico com REEE envolve a fundição de resíduos pré-tratados a altas temperaturas, resultando em escória contendo óxidos de Fe, Pb e Zn – posteriormente tratada -, e barras de cobre, as quais são submetidas ao processo de eletrólise para a obtenção de cobre de elevada pureza. Durante esse processo, são ainda coletadas lamas da célula de eletrólise que contêm metais preciosos como Ag, Au, Pt, Rd, Rh, Ru e Ir, a fim que estes sejam devidamente recuperados (TUNCUK *et al.*, 2012). Esse processo apresenta desvantagens como alto custo energético e financeiro, bem como a necessidade de tratamento de gases liberados durante sua operação, devido à possível formação de dioxinas e furanos, metais voláteis e poeira (HAGELÜKEN, 2006).

3.3.3 Hidrometalurgia

Processos hidrometalúrgicos consistem basicamente de três etapas: a lixiviação do material sólido em soluções ácidas ou básicas; a separação ou concentração do material de interesse através da precipitação de impurezas, extração por solvente, adsorção ou troca por íons; e refino do material por métodos eletroquímicos, redução química ou cristalização (RITCEY, 2006; SADEGH SAFARZADEH *et al.*, 2007; SHAMSUDDIN, 1986; SUM, 1991; TAVLARIDES; BAE;

LEE, C. ., 1987; YANG, B., 1994). No caso de hidrometalurgia aplicada em REEE, conforme já citado, comumente é necessária uma etapa de pré-tratamento a partir de processos mecânicos, ou seja, redução de tamanho das partículas sólidas, a fim de que qualquer metal de interesse que esteja encapsulado ou coberto por outros materiais poliméricos ou cerâmicos fique exposto ao reagente lixiviante, facilitando a extração (CUI; ZHANG, L., 2008; YOO, J.-M. *et al.*, 2009).

Se comparado à pirometalurgia, este método apresenta as principais vantagens de ser considerado mais exato, mais previsível, mais fácil de controlar, de menor custo, permitir uma maior proteção ambiental em relação ao risco de poluição atmosférica e ainda a possibilidade do tratamento e reciclagem dos reagentes utilizados durante o processo (ANDREWS; RAYCHAUDHURI; FRIAS, 2000; SUM, 1991; YAZICI; DEVECI, 2009). As desvantagens da hidrometalurgia estão relacionadas à complexidade de grande parte dos REEE e da necessidade de utilização de grandes volumes de reagente, os quais, se não reciclados, geram um grande volume de efluente no tratamento final (TUNCUK *et al.*, 2012).

A lixiviação é uma importante etapa da hidrometalurgia, definida como o processo onde um constituinte sólido é extraído na forma solúvel a partir de um solvente. O método mais comum para a extração de metais preciosos a partir de seus minérios, em especial o ouro, é a lixiviação utilizando-se sais de cianeto (VAPUR *et al.*, 2005). O uso deste reagente traz algumas vantagens, como sua simplicidade no processo, cinética de lixiviação rápida e alta eficiência na concentração de metais (BREUER, P. L.; JEFFREY, 2002). No entanto, em função de sua alta toxicidade, o número de estudos em busca de lixiviantes alternativos ao cianeto vêm crescendo. Entre os principais potenciais substitutos estão: tiosulfato, tiouréia, halogênios, tiocianato, tiocianato amoniacal, entre outros (ABBRUZZESE *et al.*, 1995; BREUER, P. L.; JEFFREY, 2000, 2002; CHEN *et al.*, 1996; GONG; HU; CAO, 1993; GROENEWALD, 1977; JEFFREY, 2001; ZIPPERIAN; RAGHAVAN; WILSON, J. P., 1988).

Na reciclagem de REEE a lixiviação de metais preciosos coloca-se como principal objetivo do processo hidrometalurgico devido à contribuição significativa destes materiais na valoração destes resíduos (TUNCUK *et al.*, 2012).

A lixiviação ácida de metais na presença de um oxidante é bastante usada para a lixiviação de cobre a partir de placas de circuito impressos (PCIs) (YAZICI; DEVECI, 2009). Para a lixiviação de ouro, a maior eficiência é obtida com água régia (solução 1:3 de ácido nítrico e ácido clorídrico). Sheng e Etsell (2007) obtiveram a extração de ouro de *chips* de computadores com etapas sequencias de lixiviação com ácido nítrico e água régia. A precipitação do ouro contido na solução foi realizada com sulfato de ferro. Oh et al. (2003) propuseram a recuperação de metais de PCIs a partir de duas etapas de lixiviação: a lixiviação de aproximadamente 95% de Fe, Cu, Zn, Ni e Al com solução diluída de ácido sulfúrico com peróxido de hidrogênio como agente oxidante a alta temperatura (85°C); e extração de 95% de Au e 100% de Ag com solução de tiosulfato de amônio. Park e Fray (2009) relataram que tanto Prata quanto Paládio não se dissolvem na água régia. Nesta condição, a Prata forma em sua superfície uma camada de AgCl que impede a dissolução do elemento, enquanto que o Paládio forma um precipitado na forma de $\text{Pd}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_6$.

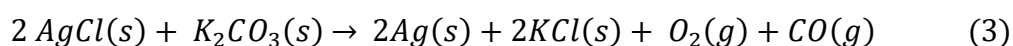
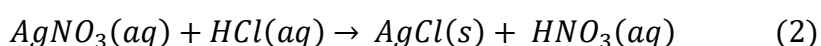
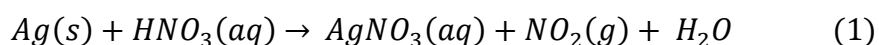
3.3.3.1 Lixiviação com Ácido Nítrico

A aplicação do ácido nítrico na hidrometalurgia tem sido de interesse desde o século XIX, devido ao seu forte poder oxidante, o qual permite atingir alta eficiência na recuperação de diferentes metais. Em processos de recuperação de prata a sua aplicação é analisada devido à sua facilidade de execução na lixiviação e de obtenção do metal a partir de sua forma iônica (RADZIEMSKA, 2014). No entanto, considerando-se questões ambientais, a produção de HNO_3 é altamente poluidora, pois ocorre a partir da oxidação de amônio com consequente liberação de gases tóxicos NO_x e N_2O (SEARLES, 1973). O uso de ácido nítrico como reagente lixiviante torna-se limitado também devido ao seu alto custo - em comparação a outros ácidos, como o ácido sulfúrico, e ao tiosulfato -, e a falta de métodos para a regeneração do ácido a partir dos óxidos de nitrogênio formados. Na obtenção de cobre a partir de sulfeto de cobre é comum também o uso de uma combinação de ácido nítrico com ácido sulfúrico, o que reduz o consumo de reagente lixiviante devido a regeneração do ácido a partir de reações entre óxido de nitrogênio, água e oxigênio. Outra opção é o uso de ácido nítrico diluído. Desta

forma, o NO produzido no processo pode ser convertido em HNO₃ a partir da lixiviação a baixas pressões em autoclaves (GUPTA; MUKHERJEE, 1990).

Em relação à seleção de materiais para reservatórios com ácido nítrico, devido ao seu alto poder corrosivo, ligas de aço inoxidável com elevado teor de Cromo são utilizadas. Em alguns processos é comum estes materiais apresentarem corrosão uniforme ou corrosão intergranular. Neste caso, titânio puro tem sido extensivamente aplicado para temperaturas menores que 80°C (ASM HANDBOOK, 1992). A necessidade de materiais de alto desempenho e de frequente manutenção é outro fator que restringe o uso de ácido nítrico em processos industriais.

Para a recuperação de prata proveniente de resíduos, Potgieter et al. (2004) investigaram a separação e recuperação de prata, ouro e platina de joias e resíduos laboratoriais. Ácido nítrico em diferentes concentrações foi utilizado para separar a prata dos outros metais, enquanto que a lixiviação destes foi realizada com água régia e posterior extração seletiva. O resultado mostra que a concentração de ácido nítrico na recuperação possui forte influência na eficiência da lixiviação, obtendo-se um melhor resultado com a maior concentração de ácido. A velocidade de agitação da solução também foi analisada pelos autores, e observou-se que uma agitação mínima é necessária para a dissolução do metal ocorrer, porém a partir de uma velocidade de agitação o seu aumento não aumenta a eficiência do processo. A quantidade de prata lixiviada também aumenta significativamente quando a temperatura do ambiente é aumentada de 25°C para 40°C. A prata dissolvida na solução é separada pelas adições sequencias de ácido clorídrico e carbonato de potássio, segundo às reações:



O autor recuperou no total 97,1% da prata contida no resíduo em 1h.

Um outro estudo realizado com resíduos gerados na fabricação de joias permitiu uma recuperação de 94% da prata contida em ligas de ouro a partir da lixiviação com ácido nítrico, posterior adição de NaCl e calcinação do AgCl. Neste

trabalho observou-se que o aumento da temperatura apresentou uma influência negativa no rendimento do processo, ou seja, o percentual de extração de prata diminuiu quando a temperatura foi aumentada de 25°C para 60°C. Os autores também obtiveram êxito na recuperação de ouro (aproximadamente 98,7%) através da lixiviação com água-régia e precipitação com FeSO_4 . As diferentes rotas analisadas são expostas na Figura 11 (ROJAS; MARTINS, 2010).

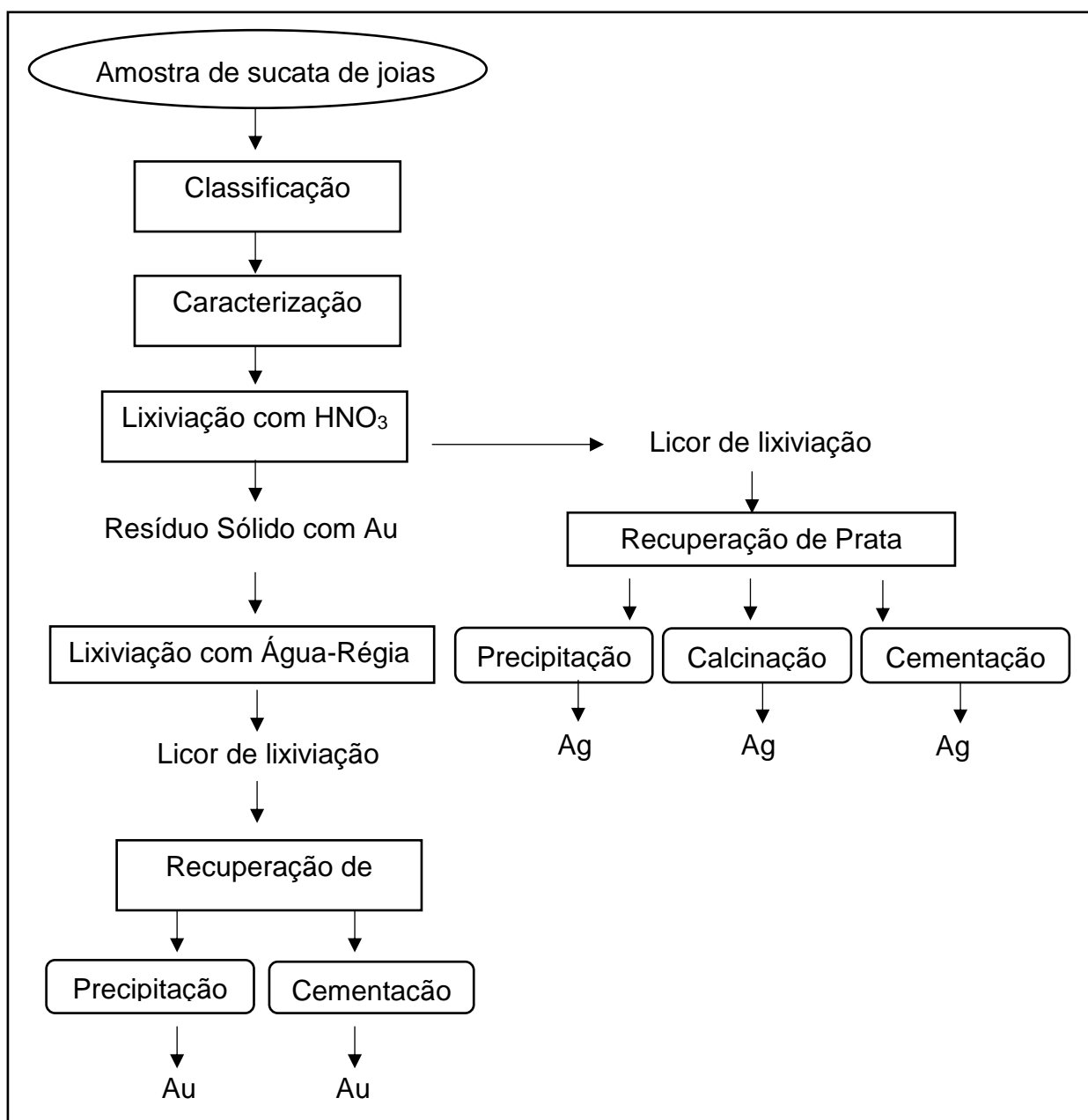


Figura 11 – Representação esquemática de procedimento experimental realizado para reciclagem de prata e ouro. Adaptado de: Rojas; Martins, 2010.

Holloway, Merriam e Etsell (2004) ainda analisaram uma possível rota para a recuperação de resíduos provenientes de resíduo de fotografia a partir da lixiviação de precipitados de sulfeto de prata. Os autores obtiveram uma extração máxima de prata de 96,1% à temperatura de 150°C e 1100 kPa.

3.3.3.2 Lixiviação com Tiosulfato

O tiosulfato trata-se de uma substância com a habilidade de formar complexos com o ouro e a prata (MOLLEMAN; DREISINGER, D., 2002). Estudos indicam que o uso do tiosulfato como reagente lixiviante de metais preciosos pode apresentar algumas vantagens sobre o uso do cianeto: o tiosulfato trata-se de uma substância não-tóxica, de menor custo, e permite uma maior facilidade na lixiviação de materiais complexos – como minérios manganésíferos. A combinação destas características coloca o uso do tiosulfato como um potencial alternativo para a lixiviação de metais preciosos, tanto na extração de minas quanto na reciclagem de resíduos (LANGHANS; LEI; CARNAHAN, 1992; WAN; BRIERLEY, 1997). A Tabela 5 mostra os valores de constante de estabilidade de diferentes complexos formados com a prata. É possível observar que o complexo com cianeto apresenta a maior estabilidade dentre as apresentadas, seguido do complexo de tiosulfato. A constante é um parâmetro importante para estimar a tendência de formação da substância, e no caso de processos hidrometalúrgicos pode-se tornar também relevante para o estudo de métodos de recuperação do metal a partir de soluções aquosas.

Tabela 5 – Valores de constante de estabilidade de diferentes complexos formados com a prata.

Complexo	Reação	Log constante de estabilidade (log Kf)
Ag(CN) ₂ (cianeto)	$\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	20,3
Ag(S ₂ O ₃) ₃ ²⁻ (tiosulfato)	$\text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \leftrightarrow \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	13,7
Ag(NH ₃) ₂ ⁺ (amônia)	$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	7,2

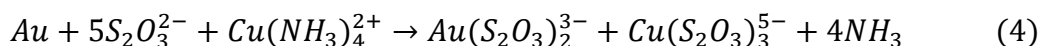
Fonte: SOFTWARE Medusa database (2010).

Na mineração, o tiosulfato foi primeiramente mencionado como reagente lixiviante em um processo conhecido como *Von Patera*, durante o qual minérios de ouro e prata eram primeiramente submetidos a uma etapa de calcinação com cloreto de sódio (formação de cloretos) e após o composto formado passavam por uma lixiviação com tiosulfato. Alguns outros exemplos de uso do tiosulfato para este fim são datados de antes da Segunda Guerra Mundial (FLETT; WILSON, J. C.; DERRY, 1983). No entanto, apenas a partir do final dos anos 1970 que foi registrada a primeira patente envolvendo esta aplicação por Berezowsky e Kerry. Atualmente, muitos estudos são reportados referentes aos mecanismos e a cinética de reações envolvendo a lixiviação de ouro e prata (HA, V. H. *et al.*, 2010; PETTER; VEIT; BERNARDES, 2015; TRIPATHI *et al.*, 2012).

Um dos problemas mais comuns citados em relação ao tiosulfato é o de alto consumo de reagente durante processos hidrometalúrgicos. Aylmore e Muir (2001) relatam que é possível diminuir o consumo de reagente a partir de condições de baixa concentração do reagente, porém o tempo de lixiviação deve aumentar para se obter uma melhor eficiência. Outras desvantagens relatadas são a complexidade do processo e os efeitos prejudiciais dos produtos da degradação do tiosulfato sobre a lixiviação e o processo de recuperação (ZHANG, X., 2008).

A lixiviação com tiosulfato ocorre a partir de um sistema tiosulfato/cobre/amônia, a qual trata-se de uma série de reações eletroquímicas.

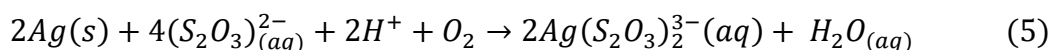
No caso da lixiviação do ouro, as semi-reações são constituídas pela oxidação do ouro para complexo ouro/tiosulfato e a redução do complexo tetramino-cobre(II) para o complexo cobre(I)-tiosulfato. A reação global da lixiviação do ouro é dada por (CHU; BREUER, P. L.; JEFFREY, 2003; FENG; DEVENTER, VAN, 2006).



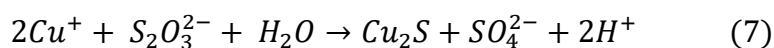
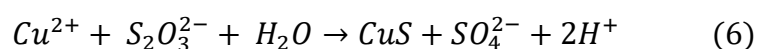
Zhang cita que o processo é muito mais complexo, englobando uma série de reações que envolvem uma série de complexos metálicos e complexos mistos. Além disso, são variáveis influentes no processo a concentração de tiosulfato, concentração de amônio e de íons de cobre (II), a quantidade de oxigênio dissolvido em solução, o pH, a temperatura do sistema, entre outros (ZHANG, X., 2008).

Em suma, o mecanismo de lixiviação ainda não é totalmente compreendido. O tiosulfato pode sofrer oxidação em solução aquosa, formando substâncias de enxofre, como sulfitos, sulfatos, politionatos, entre outros (ZIPPERIAN; RAGHAVAN; WILSON, J. P., 1988). Outro problema associado, em especial na lixiviação, é devido à susceptibilidade dos complexos de tiosulfatos metálicos a se decomporem para produzir sulfetos ou outras espécies (BENEDETTI; BOULÈGUE, 1990).

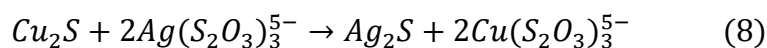
O processo de lixiviação de prata em solução de tiosulfato ocorre num processo similar ao de ouro, sendo necessário o uso de um oxidante (ZIPPERIAN; RAGHAVAN; WILSON, J. P., 1988). Uma proposta de possível reação que ocorre no sistema é dada pelas seguintes reações (SALINAS-RODRÍGUEZ *et al.*, 2016):



Outras reações que podem ocorrer simultaneamente envolvem a redução de Cu^{2+} pela oxidação do tiosulfato envolvendo a formação de compostos de enxofre e precipitados de sulfeto de cobre, segundo as reações (ABBRUZZESE *et al.*, 1995):



Uma vez formados os sulfetos de cobre, os complexos de prata/tiosulfato podem precipitar como sulfeto de prata, segundo a reação (ZIPPERIAN; RAGHAVAN; WILSON, J. P., 1988):



Zipperian et al observaram que as condições ótimas para extração tanto de prata quanto de ouro proveniente de minérios são atingidas com tempo de lixiviação de duas horas e temperatura de 50°C. Os autores observaram que, nestas condições, a extração de prata é mais sensível à concentração de cobre e de amônia e à temperatura do que a extração de ouro. Em relação à concentração de tiosulfato, o percentual de prata lixiviada tende a aumentar com o aumento da quantidade de reagente lixiviante em solução. Os autores também citam que quase metade do tiosulfato na solução lixiviante é consumido durante o processo de dissolução dos metais (ZIPPERIAN; RAGHAVAN; WILSON, J. P., 1988).

Briones e Lapidus estudaram os mecanismos de lixiviação de prata no mineral argentita puro (AgS), analisando o papel do cobre na reação, bem como da influência da razão amônia/tiosulfato neste sistema. Os autores concluíram que a reação de lixiviação, no caso estudado, ocorre pela substituição de cobre por prata no sólido. Este mecanismo diverge da extração de ouro e prata metálicos, onde um oxidante (normalmente adição de cobre (II)) é necessária. As espécies de cobre predominantes foram $Cu(NH_3)_2^+$ para altos valores na razão amônia/tiosulfato e $Cu(S_2O_3)_3^{5-}$ para baixos valores. A lixiviação de prata tendeu a aumentar com a adição de cobre e tiosulfato, e diminuir com o incremento de amônia no sistema. Isto provavelmente ocorreu devido à necessidade de íons de cobre livres para a reação (BRIONES; LAPIDUS, 1998). Deutsch e Dreisinger também estudando a lixiviação de prata a partir de sulfeto de prata utilizando-se um sistema cobre/amônia/tiosulfato verificou a influência da adição de EDTA com o intuito de diminuir a quantidade de tiosulfato consumido durante a lixiviação. O EDTA, neste caso, tem o papel de complexar os íons cúpricos, os quais seriam reduzidos na oxidação do tiosulfato, ou seja, sua degradação. Os autores concluíram que a adição do complexante impacta negativamente na dissolução de prata, diminuindo sua eficiência, apesar de aumentar a estabilidade dos íons cúpricos em solução. A máxima taxa de lixiviação de prata ocorre em condições que os íons cúpricos se

encontram totalmente complexados pela amônia com altas concentrações de tiosulfato (DEUTSCH; DREISINGER, D. B., 2013).

O oxigênio em solução é requerido para manter o potencial do sistema (Eh) na faixa para favorecer a reação de lixiviação e reoxidar os íons Cu^+ para Cu^{2+} (GROSSE *et al.*, 2003). A oxidação de tiosulfato em condições alcalinas por oxigênio dissolvido é consideravelmente baixa, e ocorre apenas quando cobre(II) ou bactérias oxidantes de sulfeto estão presentes. Na ausência de amônia, a redução de íons cúpricos e oxidação do tiosulfato ocorre completamente em segundos (BREUER, P., 2002; BREUER, P. L.; JEFFREY, 2003).

Em relação à concentração de tiosulfato na solução lixiviante, em um estudo realizado com minérios de ouro, Abbruzzesse *et al.* (1995) verificaram que o aumento da concentração deste reagente (até 2M) aumenta as taxas de lixiviação na presença de amônia. No entanto, este comportamento só é observado se houver na solução uma razão apropriada entre a concentração de tiosulfato e a concentração de amônia na solução, de modo que a amônia deve estar presente em uma quantidade suficiente para reagir com o cobre, e este possa realizar seu papel como catalisador. Outro comportamento observado foi a diminuição da taxa de redução de cobre(II) a partir da oxidação de tiosulfato para concentrações pequenas de tiosulfato, contribuindo para uma menor degradação deste reagente durante a lixiviação. No entanto, em soluções com baixas concentrações de tiosulfato a taxa de dissolução do metal pode ser significativamente lenta. Altas concentrações de tiosulfato, além de levar a um aumento de custo nos processos, pode levar a um aumento na quantidade de produtos de degradação do tiosulfato, como sulfatos, tritionatos, tetracionatos, entre outros. (BREUER, P. L.; JEFFREY, 2000; LANGHANS; LEI; CARNAHAN, 1992). A influência da concentração de tiosulfato na eficiência da lixiviação deve ser, portanto, analisada considerando-se a concentração de amônia no sistema.

A presença de amônia na solução se faz necessária para evitar a formação de uma camada de enxofre na superfície do metal a ser recuperado, resultante da decomposição do tiosulfato. Uma mínima quantidade deve estar presente, de modo que esta reaja com o cobre e o complexo formado possa agir como catalisador na reação. No entanto, para concentrações de amônia muito altas (maiores que 4M, em solução com 2M de tiosulfato), a estabilidade termodinâmica

de complexos de Cu/amônia diminui, enquanto que a de espécies sólidas de cobre aumentam (ABBRUZZESE *et al.*, 1995). Zipperian, Raghavan e Wilson (1988) estudaram o efeito da concentração de amônia na solução de tiosulfato para a recuperação de ouro e prata de minérios. A Figura 12 mostra os resultados de extração de prata obtido pelos autores. Pode-se observar que o acréscimo da quantidade de amônia aumenta a eficiência da dissolução do metal até a quantidade de 7% de NH_3 , chegando a uma extração de aproximadamente 60%. Ao dobrar a quantidade de NH_3 , no entanto, a eficiência do processo cai, indicando tanto uma sensibilidade do sistema à concentração do reagente, quanto a não-linearidade deste comportamento.

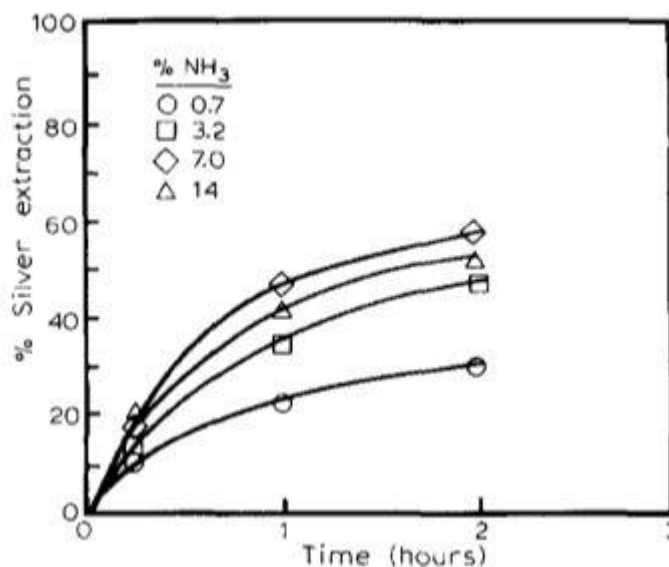


Figura 12 – Efeito da concentração de amônia na extração de prata (%) em função do tempo de lixiviação. Condições: 50°C, 22% de tiosulfato e 1,5% de CuSO_4 . Adaptado de: (ZIPPERIAN; RAGHAVAN; WILSON, J. P., 1988).

Em relação a características gerais da amônia, esta trata-se de um reagente nocivo e volátil, e, portanto, pode escapar dos sistemas abertos de lixiviação e contaminar o ambiente. No entanto, se houver um sistema eficiente de recuperação de gases esta pode ser recuperada e reciclada, o que diminui significativamente sua ameaça ambiental (GROSSE *et al.*, 2003).

Segundo Abbruzzese *et al.* (1995), em um estudo sobre a recuperação de ouro de minério a partir de tiosulfato de amônia, o aumento da temperatura não

apresenta um efeito positivo na dissolução do metal, como pode ser visto na Figura 13. Após um experimento de 3h, a eficiência do processo apresentou uma queda de 78,85% de lixiviação de Au para 55,74% quando a temperatura foi aumentada de 25°C para 60°C. Os autores atribuíram esta queda de rendimento à passivação do ouro por sulfeto cúprico, formado pela reação entre Cu(II) e tiosulfato à altas temperaturas: a partir de 60°C a cinética de formação de uma película de CuS é muito rápida, a qual dificulta a dissolução do metal. Além disso, a partir de temperaturas próximas ou maiores que 60°C a perda de tiosulfato pela decomposição deste em compostos de enxofre é acelerada, não favorecendo, portanto, à melhora do processo. É necessário apontar, no entanto, que, apesar deste estudo observar a recuperação de ouro - e não prata - proveniente de minérios - e não resíduos - em solução de tiosulfato, as conclusões dos autores indicam que o sistema estudado no presente trabalho pode apresentar um comportamento semelhante, pois os reagentes sulfato de cobre e amônia, da mesma forma, se encontram presentes.

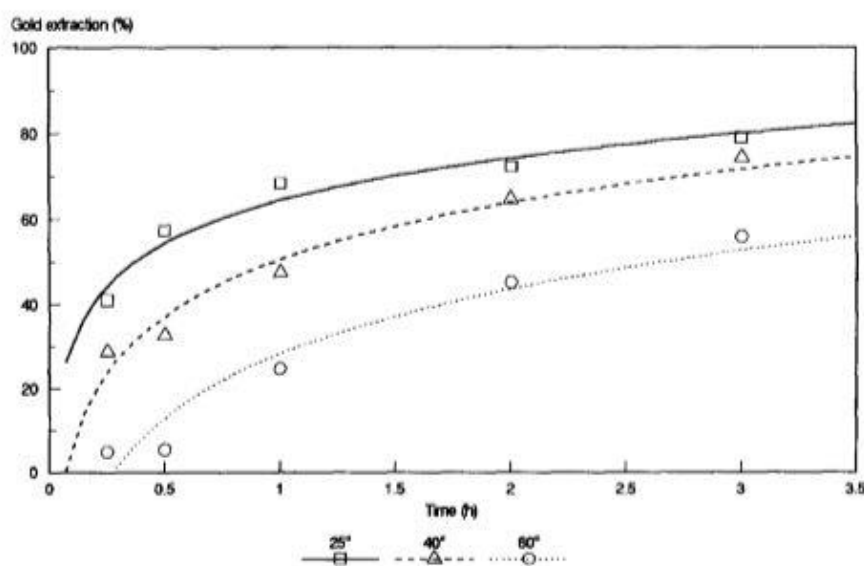


Figura 13 – A influência da temperatura na recuperação de ouro em sistema com 2M Na₂S₂O₃; 4M NH₃; 0,1M CuSO₄. Fonte: (ABBRUZZESE *et al.*, 1995)

Em relação ao pH da solução lixiviante, no caso da lixiviação de ouro, a dissolução do ouro aumenta com o aumento do pH dentro de uma faixa de 9 – 10,5. Em pHs acima de 10,5 a solubilização de impurezas como ferro, níquel, cobalto e manganês se tornam possíveis, o que reduz a taxa de lixiviação. Para pHs mais

ácidos (abaixo de 9) o tiosulfato se decompõe (BREUER, P. L.; JEFFREY, 2000). Zipperian, Raghavan and Wilson (1988) verificaram que soluções de tiosulfato de amônio com pH entre 9,5 a 10 apresentaram um consumo de cerca 50% do tiosulfato originalmente presente.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no LACOR (Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais) na UFRGS.

Para a realização do estudo, foram utilizados três diferentes módulos fotovoltaicos: os módulos A e B compuseram a amostra denominada PV1 e o módulo C a amostra PV2. A amostra PV1 havia sido previamente obtida durante o trabalho de Mestrado “Caracterização e Reciclagem de Materiais de Módulos Fotovoltaicos (Painéis Solares)”, do aluno Pablo Ribeiro Dias, no LACOR, sob orientação do Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit. As características dos módulos e os procedimentos realizados para a obtenção desta amostra serão trazidos de forma informativa, apenas, com o intuito de auxiliar a compreensão dos materiais e métodos utilizados neste trabalho. A amostra PV2, no entanto, foi preparada durante o presente estudo, e os procedimentos realizados serão apresentados nesta seção.

A Figura 14 apresenta um fluxograma contendo todas as principais etapas envolvidas para a realização do estudo.

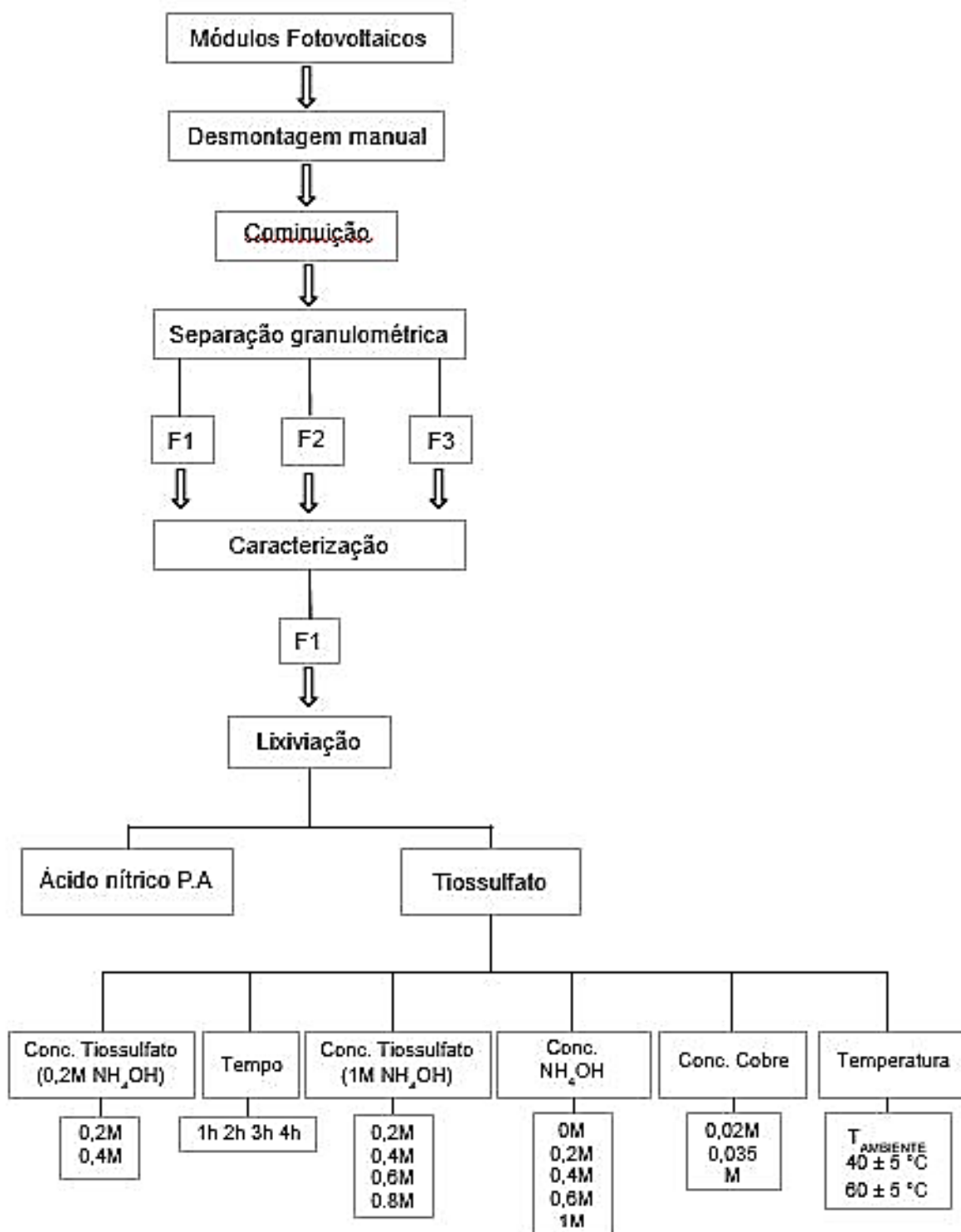


Figura 14 – Fluxograma de todos os ensaios envolvidos para a realização do presente estudo.

4.1 Características básicas dos módulos

O módulo “A” possuía as seguintes características básicas apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Características básicas Módulo “A”.

Módulo A	
Marca	Solbratec
Dimensões	520 mm x 352 mm x 22 mm (C x L x E)
Massa	2,42 kg
Potência máxima	20 W 1000 W/m ²
Ano de Fabricação	2009

O módulo foi recebido com o vidro quebrado, conforme apresentado na Figura 15. O defeito apresentado no dispositivo incapacitava o seu uso como painel fotovoltaico devido à baixa transmissão de radiação solar, o que fazia com que a eficiência do módulo diminuísse significativamente. No entanto, o defeito não altera as propriedades dos materiais presentes, e, portanto, o mesmo pôde ser utilizado no trabalho.

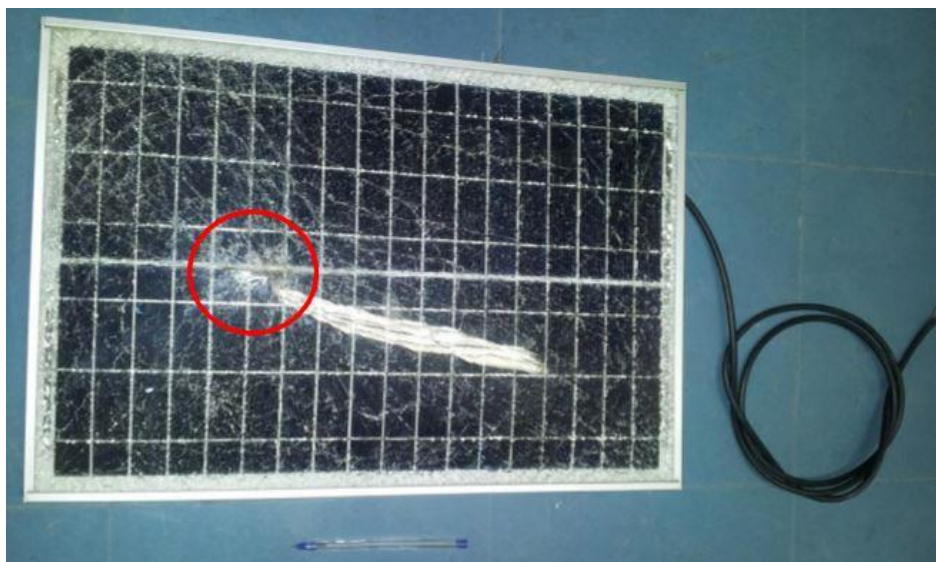


Figura 15 – Módulo “A” utilizado no estudo. O dispositivo foi recebido com o vidro quebrado.

O segundo módulo coletado, denominado módulo “B” mostrado na Figura 16, foi comprado para que se pudesse realizar o estudo com mais de um dispositivo. Desta forma, o painel “B” se encontrava adequado para uso. Suas características básicas são apresentadas na Tabela 7.

Os módulos “A” e “B” compuseram a primeira amostra, denominada PV1, utilizada durante o trabalho, a qual foi obtida a partir de processos de reciclagem que serão descritos neste capítulo. Devido à necessidade de uma maior quantidade de amostras para a continuação do estudo, uma segunda amostra foi preparada, denominada PV2, composta apenas pelo módulo “C”, apresentado na Figura 17. As características básicas são informadas na Tabela 8.



Figura 16 – Módulo “B” utilizado no trabalho.

Tabela 7 – Características básicas Módulo “B”

Módulo “B”	
Marca	Solarterra Energias Alternativas
Dimensões	-
Massa	3,1 kg
Potência máxima	25W 1000W/m ²
Ano de Fabricação	2012



Figura 17 – Módulo “C” utilizado na amostra PV2.

Tabela 8 – Características básicas Módulo “C”

Módulo “C”	
Marca	Solarterra Energias Alternativas
Dimensões	608 mm x 350 mm x 25 mm (C x L x E)
Massa	2,48 kg
Potência máxima	25 W/m ²
Ano de Fabricação	-

No estudo de reciclagem de painéis fotovoltaicos utilizou-se uma rota composta por duas etapas de reciclagem: mecânica e hidrometalurgia. A etapa mecânica foi proposta como uma etapa de pré-tratamento do resíduo, seguida de

processos hidrometalúrgicos, no qual se verificou o potencial da recuperação de prata na forma aquosa.

4.2 Processamento mecânico dos módulos

Primeiramente foram removidas as molduras de cada painel de forma manual, com o auxílio de ferramentas como chave de fenda, alicate e serra elétrica, as quais não passaram pelo processo de cominuição.

4.2.1 Moagem

Para a obtenção da amostra PV1, Ribeiro Dias (2015) realizou uma moagem em conjunto dos módulos “A” e “B” em um moinho de facas a fim de se fazer a cominuição dos painéis. Os dispositivos passaram duas vezes por um moinho de facas marca Rone (conforme Figura 18) com uma abertura de 15 mm, e duas vezes por um moinho de facas da marca Retsch, modelo SM2000, mostrado na Figura 19, utilizando-se aberturas de 4 mm e 2 mm.



Figura 18 – Moinho de facas marca Rone, modelo SRB 2305 utilizado.



Figura 19 – Moinho de facas da marca Retsch, modelo SM2000. Adaptado de RIBEIRO DIAS, 2015.

O módulo “C”, o qual compõe a totalidade da amostra PV2, da mesma forma, passou duas vezes por uma moagem com o moinho de facas da marca Rone, apresentado na Figura 18, com abertura de 15 mm. Após, a moagem com as aberturas 4 e 2 mm foram realizadas com o uso de um moinho da marca Retsch, modelo SM300, apresentado na Figura 20. Os parâmetros de tempo e rotação utilizados durante este procedimento são dados na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros da etapa de moagem utilizados na preparação da amostra PV2.

Abertura	Etapa	Rotação (RPM)	Tempo
4 mm	1	1000	15 min
	2	1500	6 min
2 mm	1	1000	20 min
	2	1500	6 min



Figura 20 – Moinho de facas da marca Restch, modelo SM300, utilizado para a moagem do módulo C, amostra PV2.

4.2.2 Separação Granulométrica

Após a etapa de moagem o material granulado passou por um processo de separação granulométrica. O procedimento foi realizado utilizando-se uma peneira de *mesh* 18 (abertura de 1 mm) e uma peneira de *mesh* 35 (abertura de 0,5 mm). Para a execução da separação, foi utilizado um agitador de peneiras da marca Bertel. O tempo de agitação foi de 15 min para cada 300 g de material, com uma intensidade de amplitude de 1 mm.

Três diferentes frações de amostras foram obtidas, as quais foram primeiramente pesadas e estocadas separadamente segundo a classificação granulométrica F1 (< 0,5mm), F2 (0,5 mm < n < 1 mm), e F3 (<1,0 mm).

Este processo de separação granulométrica foi realizado tanto para a obtenção da amostra PV1 quanto para a amostra PV2.

A partir da amostra PV1, durante o trabalho de mestrado de Ribeiro Dias (2015), com o intuito de identificar a concentração de metais em cada fração, estas foram digeridas em uma solução de água régia (3 partes de HCl 38% para 1 parte de HNO₃ P.A), sob agitação, durante 2 horas, à temperatura ambiente e na

proporção sólido:líquido 1:10. Em seguida, as soluções obtidas foram encaminhadas para a espectroscopia por absorção atômica. Apesar de haver o risco de precipitação de cloreto de prata na solução devido à presença de HCl, foi utilizada a água régia por esta tratar-se de uma solução lixiviante usual em trabalhos de caracterização de metais em resíduos eletroeletrônicos.

4.2.3 Processos hidrometalúrgicos – Lixiviação

A fim de extrair a prata presente nos módulos fotovoltaicos, realizou-se processos de lixiviação nas frações obtidas das amostras PV1 e PV2, conforme mostrado na Tabela 10.

Tabela 10 – Identificação da amostra utilizada para a realização dos ensaios de lixiviação.

Variação do parâmetro	Amostra
HNO ₃ P.A	PV1
Concentração de tiosulfato	PV1
Concentração de hidróxido de amônio	PV1
Concentração de cobre	PV1
Tempo de lixiviação	PV1
Temperatura	PV2

Dois diferentes sistemas foram ensaiados, um utilizando-se ácido nítrico concentrado, e outro com tiosulfato. Para ambos sistemas, os seguintes parâmetros foram fixados: relação sólido:líquido 1:20; agitação magnética; tempo de lixiviação de 2h; à temperatura ambiente, - os dois últimos sendo alterados quando especificado variação do tempo e temperatura de teste - . Em todos os ensaios foi utilizado um condensador de fluxo para evitar a perda de solução durante o procedimento, visto que em ambos sistemas estudados continham espécies voláteis.

Para as lixiviações com ácido nítrico, foi utilizado um reagente concentrado P.A.

As lixiviações com soluções de tiosulfato foram realizadas com o auxílio de uma bomba de ar para uma concentração mínima de oxigênio dissolvido na solução, visto que este possui uma função importante para a manutenção da reação de dissolução da prata em sistemas contendo tiosulfato. Em relação ao pH da solução, para todos os ensaios este foi ajustado para um valor entre 10,00 e 10,50, devido à maior eficiência obtida na dissolução da prata nesta faixa, conforme reportado na literatura. Este ajuste foi realizado com uma solução concentrada de ácido sulfúrico, a fim de se obter a mínima variação no volume final da solução, e, portanto, na razão sólido:líquido final do ensaio. Os equipamentos utilizados na lixiviação de prata com tiosulfato de sódio podem ser visualizados na Figura 21.

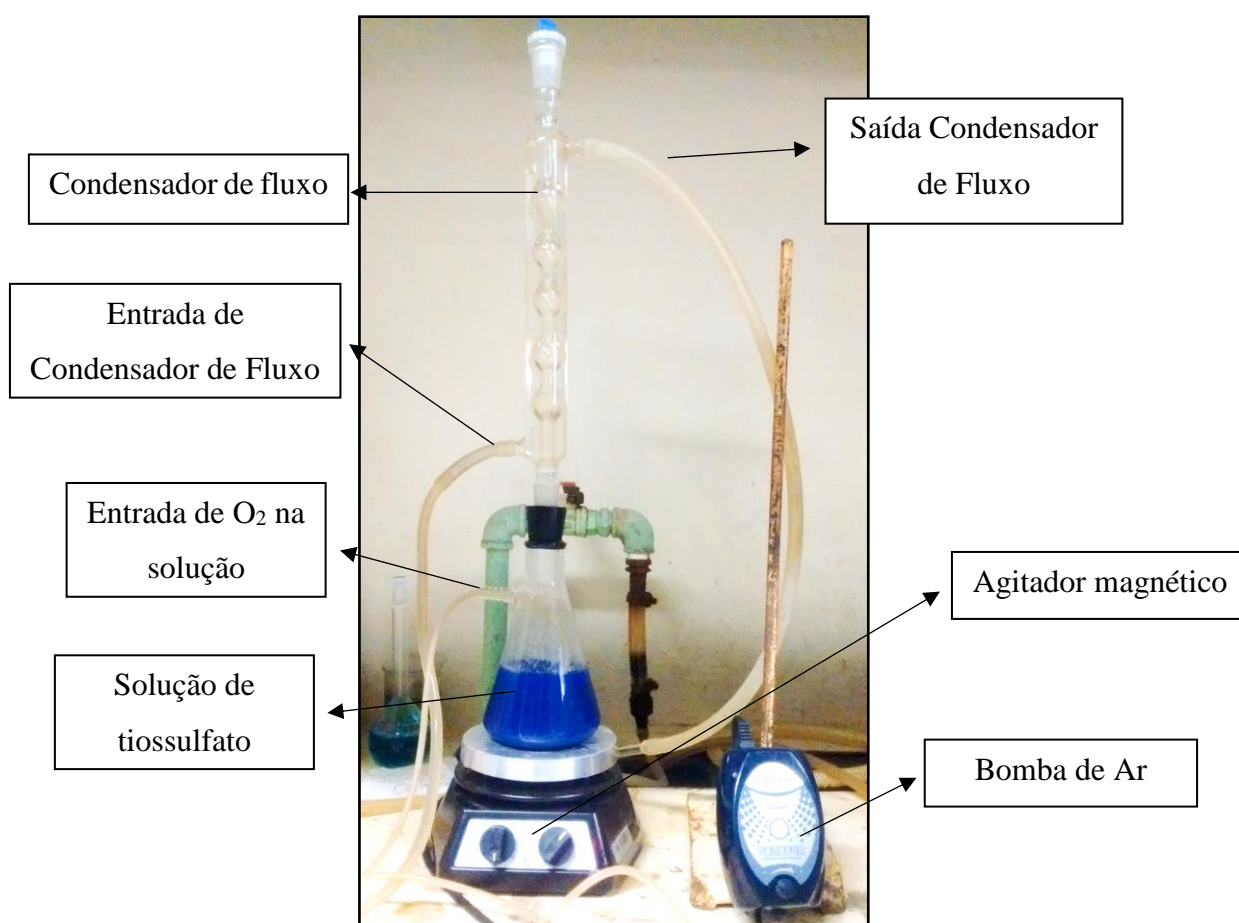


Figura 21 – Sistema de equipamento montado para a realização da etapa de lixiviação com tiosulfato de sódio.

A fração sólida moída de painéis fotovoltaicos utilizada para os ensaios foi a F1 (tamanho de partícula < 0,5 mm). A escolha desta fração dentre as outras é justificada a partir dos resultados da análise de caracterização das frações realizadas com água régia na dissertação de mestrado de Ribeiro Dias (2015), os quais apresentaram que na F1 o teor de prata era maior. Estes resultados podem ser visualizados na Tabela 11. Previamente aos ensaios de lixiviação, a amostra passou por um processo de Quarteamento, tendo em vista garantir que as porções coletadas para o ensaio eram representativas do todo.

Tabela 11 - Nomenclatura e granulometria das três frações obtidas para as amostras PV1. A distribuição mássica de cada fração também é apresentada.

Amostra PV1 (Módulo A + B)			
Fração	Granulometria	Massa	Distribuição
F1	n < 0,5 mm	864 g	33%
F2	0,5 < n < 1 mm	740 g	28%
F3	n > 1 mm	1032 g	39%
Total	-	2636 g	100%

Tabela 12– Valores de metais obtidos nas três frações granulométricas referentes à amostra PV1.

Amostra PV1	Resultados		
Elemento metálico	F1	F2	F3
Cobre	0,089 %	0,143 %	0,585 %
Chumbo	0,053 %	0,030 %	0,041 %
Estanho	0,067 %	0,041 %	0,057 %
Prata	0,155 %	0,019 %	0,018 %

Adaptado de (RIBEIRO DIAS, 2015).

Os resultados obtidos por Ribeiro Dias (2015) e mostrados na Tabela 12 indicam que apenas com a moagem e posterior separação granulométrica já ocorre uma concentração dos elementos nas diferentes frações. A prata tendeu a acumular-se na fração 1, ou seja, na porção de menor tamanho de partícula, totalizando um acúmulo de aproximadamente 81% nesta fração, em uma caracterização de 2h com água régia. Por esta razão, optou-se por realizar todas as lixiviações durante o presente trabalho com a F1 das amostras PV1 e PV2.

A Tabela 13 apresenta os valores de concentração de tiossulfato de sódio variados em sistemas com 1M de hidróxido de amônio e 0,05M de íons de cobre(ii). As concentrações dos reagentes utilizados nestes ensaios foram escolhidas com base em resultados previamente obtidos em estudos reportados na literatura (BREUER, P. L.; JEFFREY, 2003; KASPER, 2015; PUENTE-SILLER; FUENTES-ACEITUNO; NAVA-ALONSO, 2013). Estes testes foram realizados com o intuito de observar a variação na eficiência da dissolução da prata com a redução no consumo de tiossulfato de sódio.

Tabela 13 – Parâmetros utilizados em lixiviações com variação na concentração de tiossulfato em sistemas com 1M de NH_4OH e 0,05M de íon cúpricos.

VARIAÇÃO CONCENTRAÇÃO TIOSSULFATO (1M NH_4OH)							
Ensaio	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	NH_4OH	CuSO_4	Tempo	Temperatura	Razão Sólido:Líquido	pH
1	0,2M	1M	0,05M	2h	Ambiente	1:20	10,0-10,5
2	0,4M	1M	0,05M	2h	Ambiente	1:20	10,0-10,5

Uma vez que o processo de lixiviação com tiossulfato trata-se de um sistema complexo, podendo ocorrer fenômenos de precipitação e redissolução dos metais envolvidos nas reações, a análise do efeito do tempo de lixiviação torna-se importante. Para tal fim, foram realizados os ensaios nos tempos de 1h, 2h, 3h e 4h, com as concentrações de 0,2M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 1M de NH_4OH e 0,05M de CuSO_4 , à temperatura ambiente, listados na Tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetros utilizados nas lixiviações com variação de tempo de duração.

VARIAÇÃO TEMPO DE LIXIVIAÇÃO							
Ensaio	Na₂S₂O₃	NH₄OH	CuSO₄	Tempo	Temperatura	Razão Sólido:Líquido	pH
3	0,2M	1M	0,05M	1h	Ambiente	1:20	10,0-10,5
1	0,2M	1M	0,05M	2h	Ambiente	1:20	10,0-10,5
4	0,2M	1M	0,05M	3h	Ambiente	1:20	10,0-10,5
5	0,2M	1M	0,05M	4h	Ambiente	1:20	10,0-10,5

A Tabela 15 lista os ensaios realizados com uma variação gradual da quantidade de hidróxido de amônio adicionada na solução: conforme já mencionado anteriormente, aspira-se obter uma maior extração de prata com uma menor concentração da substância, devido à toxicidade desta última. O ensaio 6 (Tabela 15) analisa a eficiência na lixiviação da prata na ausência de amônio. É preciso ressaltar, no entanto, que o pH da solução neste ensaio não foi ajustado.

Tabela 15 - Lixiviações com variação na concentração de hidróxido de amônio.

VARIAÇÃO CONCENTRAÇÃO HIDRÓXIDO DE AMÔNIO							
Ensaio	Na₂S₂O₃	NH₄OH	CuSO₄	Tempo	Temperatura	Razão Sólido:Líquido	pH
6	0,2M	0M	0,05M	2h	Ambiente	1:20	pH natural (8,6 – 8,9)
7	0,2M	0,2M	0,05M	2h	Ambiente	1:20	10,0-10,5
8	0,2M	0,4M	0,05M	2h	Ambiente	1:20	10,0-10,5
9	0,2M	0,6M	0,05M	2h	Ambiente	1:20	10,0-10,5
1	0,2M	1M	0,05M	2h	Ambiente	1:20	10,0-10,5

A Tabela 16 lista os ensaios realizados tendo em vista a diminuição na quantidade de hidróxido de amônio necessária na lixiviação. Apesar de ser um reagente reportado como indispensável na lixiviação de metais nobres com tiosulfato, o hidróxido de amônia trata-se de uma substância nociva, e, portanto, a redução na concentração desta adicionada ao sistema é de significativa importância para os sistemas estudados surgirem como potencial reagente lixiviante de prata de menor impacto ambiental. Nos ensaios mencionados, as lixiviações foram realizadas a partir de um gradativo aumento na concentração de tiosulfato. Este parâmetro foi variado com o intuito de se observar se o aumento na concentração de tiosulfato, reagente menos nocivo, poderia compensar a redução na concentração de hidróxido de amônio.

Tabela 16 - Parâmetros utilizados em lixiviações com variação na concentração de tiosulfato em sistemas com 0,2M de NH_4OH e 0,05M de íon cúpricos.

VARIAÇÃO CONCENTRAÇÃO TIOSSULFATO (0,2M NH_4OH)							
Ensaio	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	NH_4OH	CuSO_4	Tempo	Temperatura	Razão Sólido:Líquido	pH
7	0,2M	0,2M	0,05M	2h	Ambiente	1:20	10,0-10,5
10	0,4M	0,2M	0,05M	2h	Ambiente	1:20	10,0-10,5
11	0,6M	0,2M	0,05M	2h	Ambiente	1:20	10,0-10,5
12	0,8M	0,2M	0,05M	2h	Ambiente	1:20	10,0-10,5

Conforme reportado na literatura, uma concentração mínima de cobre na forma iônica Cu^{2+} é de significativa importância na dissolução de metais nobres em sistemas de tiosulfato. A eficiência na lixiviação de prata foi analisada variando-se a concentração de sulfato de cobre adicionada à solução, conforme apresentado na Tabela 17. É importante ressaltar, no entanto, que devido à fração sólida ser proveniente de resíduo de painéis fotovoltaicos, os quais apresentam em sua composição teores de cobre para a condução elétrica durante seu funcionamento, a concentração de íons de cobre na solução pode variar durante a lixiviação, a partir da dissolução de cobre metálico presente na fração moída.

Tabela 17 - Parâmetros utilizados nas lixiviações com variação na concentração de cobre.

VARIAÇÃO CONCENTRAÇÃO COBRE							
Ensaio	Na ₂ S ₂ O ₃	NH ₄ OH	CuSO ₄	Tempo	Temperatura	Razão Sólido:Líquido	pH
13	0,2M	1M	0,02M	2h	Ambiente	1:20	10,0-10,5
14	0,2M	1M	0,035M	2h	Ambiente	1:20	10,0-10,5
1	0,2M	1M	0,05M	2h	Ambiente	1:20	10,0-10,5

A temperatura, conforme relatado na literatura, é um importante parâmetro em processos de lixiviação, devido à possível aceleração nas reações de dissolução dos metais. Para avaliar, portanto, a influência da temperatura na lixiviação da prata nos sistemas de tiosulfato, os ensaios 15 e 16 foram realizados às temperaturas de 40 e 60°C ($\pm 5^\circ\text{C}$), respectivamente, mostrados na Tabela 18. Para variação da temperatura, optou-se por utilizar o sistema com menores concentrações de tiosulfato e de hidróxido de amônio (ensaio 3), com o intuito de observar a possibilidade de aumento na eficiência de lixiviação com menor custo e impacto ambiental.

Tabela 18 - Parâmetros utilizados nas lixiviações com variação na temperatura de lixiviação. As concentrações de reagentes utilizadas são referentes ao ensaio 1.

VARIAÇÃO TEMPERATURA							
Ensaio	Na ₂ S ₂ O ₃	NH ₄ OH	CuSO ₄	Tempo	Temperatura	Razão Sólido:Líquido	pH
3	0,2M	0,2M	0,05M	2h	Ambiente	1:20	10,0-10,5
15	0,2M	0,2M	0,05M	2h	40 \pm 5°C	1:20	10,0-10,5
16	0,2M	0,4M	0,05M	2h	60 \pm 5°C	1:20	10,0-10,5

4.3 Análises químicas

Análises químicas foram necessárias a fim de qualificar e quantificar os painéis fotovoltaicos utilizados e as lixiviações realizadas.

Em um primeiro momento, a quantidade de prata extraída nos ensaios de lixiviação com ácido nítrico foi determinada por Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA) utilizando-se chama de ar-acetileno. Para a avaliação da quantidade de prata extraída na lixiviação com soluções de tiosulfato foram realizadas análises por Espectrometria de emissão óptica com plasma (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) da marca Agilent Technologies, modelo 5110, localizado no LACOR. Nas análises por ICP, cada medida foi realizada em triplicata.

Análises de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) foram realizadas com o auxílio de um equipamento portátil da marca Thermo Scientific™ Niton™, modelo XL3. A identificação de elementos presentes na fase sólida ocorreu através deste método.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Moagem e Separação granulométrica

Tabela 19 – Nomenclatura e granulometria das três frações obtidas para a amostra PV2. A distribuição mássica de cada fração também é apresentada.

Amostra PV2 (Módulo C)			
Fração	Granulometria	Massa	Distribuição
F1	n < 0,5 mm	479 g	41%
F2	0,5 < n < 1 mm	451 g	39%
F3	n > 1 mm	230 g	20%
Total	-	1160 g	100%

Comparando-se a Tabela 19 com a Tabela 11 (pág. 42), é possível observar que os dois processos de cominuição realizados – amostras PV1 e PV2 - obtiveram resultados próximos na distribuição de massa. Para a amostra PV2, foi alcançada uma maior quantidade de F1, provavelmente devido a um dos moinhos de faca utilizado nesta etapa possuir uma velocidade de rotação maior (marca Retsch, modelo SM300), o que aumentou a eficiência no corte do painel. Analisando-se a massa dos módulos (Tabela 6, Tabela 7 e Tabela 8) e comparando com o total de massa moído, é possível verificar que durante o processo de cominuição houve uma perda de material em ambos processos – de 1080 g na PV1 (\approx 43% do peso do painel com moldura de alumínio), e 1884 g na PV2 (\approx 52% do peso dos painéis com moldura de alumínio). A Figura 22 mostra uma porção do material do módulo “C” não moído. Isto pode ter ocorrido devido a algumas partes do material ser composta por materiais mais finos, os quais o moinho de facas não é o equipamento mais apropriado para moer. Uma quantidade de massa perdida, no entanto, é comumente observada em processos de moagem.



Figura 22 – Porção do material do módulo “C” perdido no processo de cominuição. Uma moeda é apresentada na figura como referência de escala.

5.2 Lixiviação

Para lixiviações de 2h, ambas soluções de tiosulfato e a solução de ácido nítrico apresentaram rendimentos muito próximos entre si, considerando o desvio padrão. Estes resultados, apresentados na Tabela 20, mostram que é possível substituir o ácido nítrico como agente lixiviante na recuperação de prata de módulos fotovoltaicos. Além disso, observa-se que não ocorre uma variação significativa, considerando-se os desvios obtidos, entre os resultados de extração utilizando-se 0,2M e 0,4M de tiosulfato. Isto indica, portanto, que esta etapa da hidrometalurgia pode ocorrer com um menor consumo de reagente, possibilitando economia no processo.

Tabela 20 – Resultados obtidos de extração de prata com soluções de tiosulfato (0,2 e 0,4M) – ensaios 1 e 2 - e ácido nítrico P.A. Tempo de lixiviação: 2h

	Resultados		
Amostra PV1	0,2M Tiosulfato Ensaio 1	0,4M Tiosulfato Ensaio 2	HNO ₃ P.A
Amostra 1	0,198 %	0,201 %	0,182 %
Amostra 2	0,194 %	0,207 %	0,170 %
Média	0,196 %	0,204 %	0,176 %
Desvio Padrão	0,003 %	0,004 %	0,008 %

A coloração das soluções de tiosulfato após o término das lixiviações traz uma importante informação em relação ao rendimento destes sistemas. Conforme apresentado na Figura 23, as soluções permaneceram com a coloração azul, a qual ocorre devido à formação do complexo de cobre/amônia $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. A conservação desta tonalidade indica que a quantidade de oxigênio dissolvido fornecida pela bomba de oxigênio foi suficiente para manter uma quantidade satisfatória de catalisador na solução. Este pode ter sido um fator importante na obtenção de um alto rendimento na lixiviação de prata nos dois sistemas de tiosulfato apresentados. A ausência de cor nas soluções indicaria a degradação do tiosulfato através da reação deste com o complexo tetraaminocobre(II).



Figura 23 – Solução de tiosulfato de sódio (0,2M), hidróxido de amônio (1M) e Cu^{2+} (0,05M) pós-lixiviação. A coloração azul permaneceu inalterada após o processo.

5.2.1 Variação do tempo de lixiviação

Em relação ao efeito do tempo de lixiviação no rendimento de extração de prata nos sistemas de tiosulfato/cobre/amônia, podemos observar a partir do Gráfico 1 que com o tempo de lixiviação de 3h foi obtida a maior quantidade de metal dissolvida. Por ser o maior valor encontrado durante o estudo, esta concentração foi utilizada como referência da quantidade de prata disponível na amostra, e, portanto, os resultados de eficiência de lixiviação que serão posteriormente discutidos serão calculados a partir deste valor.

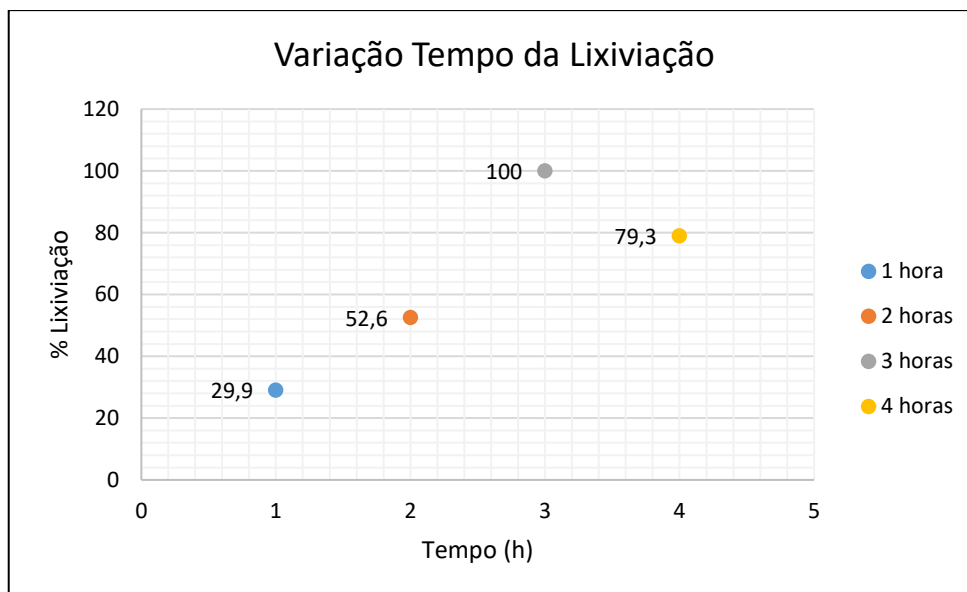
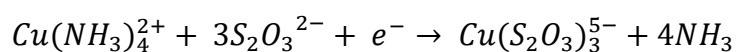
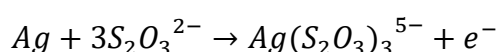
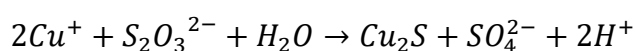
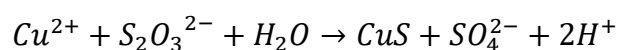


Gráfico 1 - Efeito do tempo na lixiviação de prata para soluções de tiosulfato compostas por 0,2M de tiosulfato, 0,05M CuSO_4 e 1M de NH_4OH .

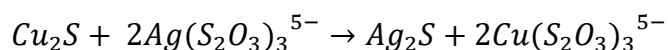
Para 4h de lixiviação, a extração de prata decai para 79,3%, provavelmente devido à precipitação de prata. O mesmo comportamento foi observado por Puentes-Siller, Fuentes-Aceituno e Nava-Alonso (2013) em um estudo de lixiviação de prata com tiosulfato. Uma explicação viável para a ocorrência deste resultado foi proposta por Abbruzzesse et al. (1995): no início da lixiviação as seguintes reações ocorrem simultaneamente para a dissolução de prata:



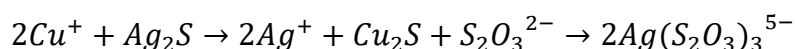
Paralelamente, outras reações envolvendo a decomposição do tiosulfato com a formação de compostos sulfurados e precipitados de cobre como CuS e Cu_2S podem ocorrer simultaneamente, seguindo as equações:



O complexo de prata/tiosulfato pode então reagir com os sulfetos de cobre formados e precipitar na forma de sulfetos (ZIPPERIAN; RAGHAVAN; WILSON, J. P., 1988):



A precipitação da prata, portanto, pode explicar a queda no valor da concentração de prata encontrada na solução lixiviante de 4 horas em relação a amostra de 3 horas. Aylmore e Muir (2001) ainda propõe que o sulfeto de prata formado pode se redissolver na solução na forma do complexo de prata/tiosulfato seguindo a reação (AYLMORE; MUIR, 2001):



No entanto, no presente trabalho não foram realizados ensaios de lixiviação em tempos superiores a 4 horas para verificar a ocorrência da redissolução da prata na solução.

Tabela 21 – Resultados da lixiviação com variação de tempo para solução de 0,2M de tiosulfato, 0,05M CuSO₄ e 1M de NH₄OH.

	Tempo de lixiviação			
	1h	2h	3h	4h
Amostra PV1	Ensaio 3	Ensaio 1	Ensaio 4	Ensaio 5
Prata extraída (%)	0,11 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,37 ± 0,01	0,29 ± 0,02
Eficiência lixiviação (%)	29,9 ± 3 %	52,6 ± 0,8 %	100 ± 1,7 %	79,3 ± 6,6 %

5.2.2 Variação da concentração de hidróxido de amônio

O Gráfico 2 apresenta os resultados de lixiviações realizadas com tiosulfato variando-se a concentração de NH₄OH na solução. As concentrações de tiosulfato e sulfato de cobre utilizadas foram de 0,2M e 0,05M, respectivamente, e o pH ajustado entre 10-10,5 – em exceção ao ensaio com ausência de amônio, para o qual foi utilizado o pH natural da solução (entre 8,6 e 8,9). De maneira geral, os resultados indicam que, sob estas condições, quanto maior for a concentração de

hidróxido de amônio em solução, maior é a extração de prata, na faixa de 0M a 1M de NH_4OH .

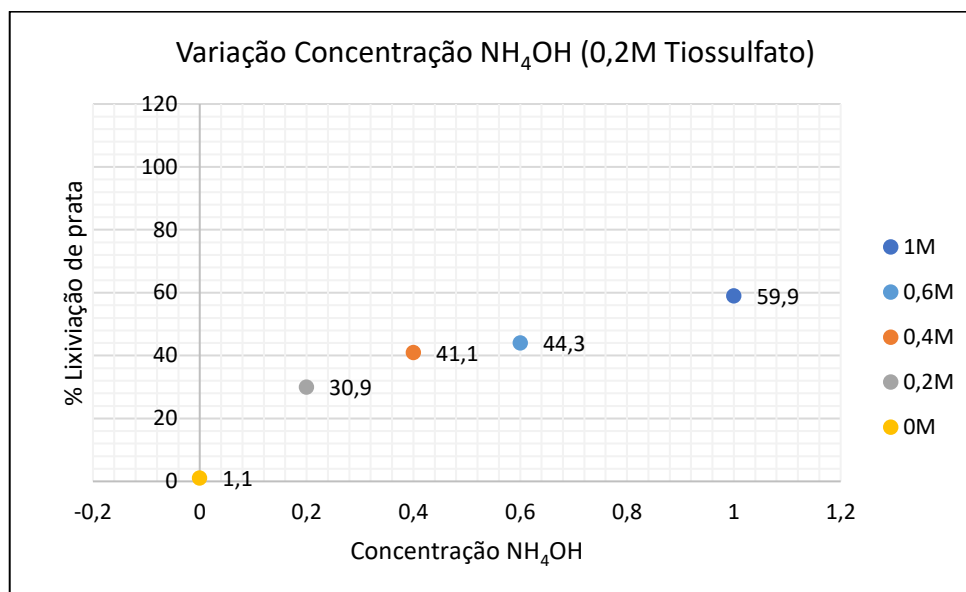


Gráfico 2 – Efeito da concentração de NH_4OH em solução de 0,2M de tiosulfato, 0,05M CuSO_4 . Tempo de 2 horas de lixiviação.

O ensaio realizado com a ausência de NH_4OH mostrou que praticamente não ocorre a dissolução da prata sob estas condições, ou seja, a amônia se mostrou uma substância fundamental neste processo. Conforme dito anteriormente, a função mais importante da amônia é fornecer a estabilidade dos íons cúpricos para que estes possam agir como catalisadores. Os íons de cobre(II) livres, por sua vez, podem reagir com o tiosulfato, acelerando sua degradação. Desta forma, é necessário que ocorra um balanço de concentrações de cada elemento neste sistema – uma maior quantidade de cobre irá exigir uma maior quantidade de hidróxido de amônia para estabilizar estes íons, enquanto que uma maior quantidade de tiosulfato em solução também acelera sua degradação na lixiviação (CAO; HU; GONG, 1992). Devido a esta interdependência entre as diferentes variáveis do sistema, estes comportamentos verificados devem ser considerados especificamente sob as condições descritas, lembrando que para a realização deste ensaio foi utilizado o pH natural da solução, o que pode ter tido uma influência significativa no resultado obtido. Para uma melhor análise do ensaio na ausência

de hidróxido de sódio este deve ser realizado juntamente ao ajuste do pH entre 10 e 10,5.

Aumentando-se a quantidade de NH_4OH para 0,2M, a extração de prata aumenta consideravelmente, chegando a aproximadamente 30,9% de eficiência. O gradativo acréscimo da quantidade de hidróxido de amônio em solução, conforme mencionado anteriormente, aumentou a quantidade de prata lixiviada, chegando-se a um valor de 59,9% de extração de prata com 1M de NH_4OH .

5.2.3 Variação da concentração de tiosulfato

O efeito da concentração de tiosulfato em soluções com 0,2M de NH_4OH , 0,05M de CuSO_4 e duração de 2 horas é apresentado através do Gráfico 3. Conforme mencionado anteriormente, optou-se por aumentar a quantidade de tiosulfato em soluções com menor quantidade de hidróxido de amônio (0,2M) com a finalidade de verificar se o acréscimo deste poderia compensar a redução na concentração de NH_4OH , reagente mais nocivo como um todo. Observou-se, entretanto, que o aumento na quantidade de tiosulfato diminuiu a extração de prata sob estas condições de lixiviação.

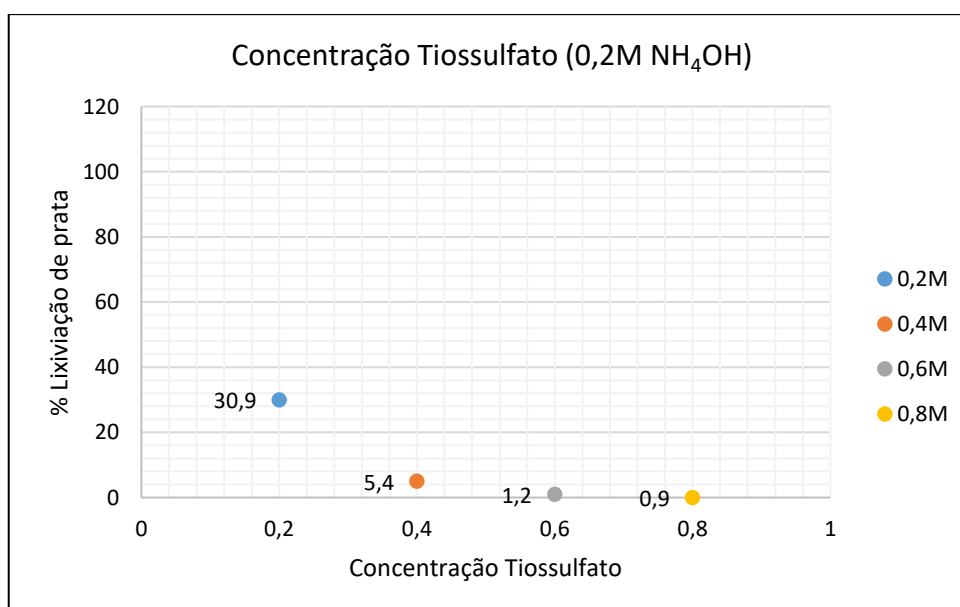


Gráfico 3 - Efeito da concentração de tiosulfato em solução de 0,2M de NH_4OH , 0,05M de CuSO_4 . Tempo de 2 horas de lixiviação.

A Figura 24 mostra a solução de 0,8M de tiosulfato (ensaio 9 -Tabela 16) em processo de filtração, realizada logo após a lixiviação. É visível a mudança na coloração da solução, indicando que o complexo tetraminocobre(II) reagiu com o tiosulfato ocasionando a degradação deste (equações 6 e 7). Em consequência, ocorre uma redução na quantidade de íons cúpricos e tiosulfato em solução, e, portanto, uma diminuição na extração de prata é observada. O papel filtro após a filtragem da solução mencionada pode ser visto na Figura 25, na qual observa-se um precipitado de cor escura.



Figura 24 – Solução de 0,8M de tiosulfato, 0,2M de NH_4OH e 0,05M CuSO_4 – ensaio 9 - em processo de filtração.



Figura 25 – Papel filtro após processo de filtração na amostra de tiosulfato apresentada na Figura 23.

Com o intuito de identificar a composição do precipitado formado, foi realizada uma análise através da técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX). O resultado desta análise indicou a presença dos elementos Cu, S e Ag. Uma parte dos elementos, no entanto, não foram identificados. É sabido que esta análise não é recomendada para a análise de elementos mais leves como C, N, H e O, o que torna possível a suposição que alguns óxidos/hidróxidos possam estar presentes, porém não identificados. Em relação à quantidade de prata encontrada, esta pode ter precipitado na forma de sulfeto, de acordo com a equação 8 (pág.29), pois uma vez formados, os sulfetos de cobre podem reagir com complexos de prata/tiosulfato presentes na solução, formando sulfetos de prata (ZIPPERIAN; RAGHAVAN; WILSON, J. P., 1988). De maneira geral, os elementos reportados através da análise indicam a possibilidade de haver ocorrido a precipitação de sulfetos de cobre e prata, produtos formados a partir da degradação do tiosulfato.

É importante ressaltar, no entanto, que o comportamento apresentado no Gráfico 3 foi observado sob as condições de 0,2M de NH_4OH e 0,05M de CuSO_4 , e, conforme já mencionado anteriormente, variando-se estes parâmetros, o efeito do acréscimo de tiosulfato poderia ser distinto. No caso estudado, é provável que

a quantidade de hidróxido de amônio não tenha sido suficiente para estabilizar os íons cúpricos, e estes degradaram o tiosulfato - presente em uma maior quantidade - rapidamente. Outros estudos realizados encontraram, da mesma forma, um efeito negativo na adição de maiores quantidades de tiosulfato em soluções lixiviantes devido ao aumento na taxa de degradação de tiosulfato (CAO; HU; GONG, 1992). Em contrapartida, outros estudos relatam que a lixiviação de prata (proveniente de minérios) aumenta com o acréscimo de cobre e tiosulfato na solução, porém esta condição deve ser controlada a partir de uma otimização da razão amônia/tiosulfato (AYLMORE; MUIR, 2001).

5.2.4 Variação da concentração de Cobre

O Gráfico 4 mostra o efeito da concentração de cobre na extração de prata. Conforme mencionado anteriormente, é importante ressaltar que a concentração de íons de cobre na solução tende a variar durante a lixiviação, devido à dissolução de cobre metálico presente na fração moída. Observa-se que o acréscimo de íons de cobre(II) na solução aumentou a extração de prata em lixiviações de 2 horas, nas condições mencionadas. Este comportamento condiz com o esperado segundo a literatura.

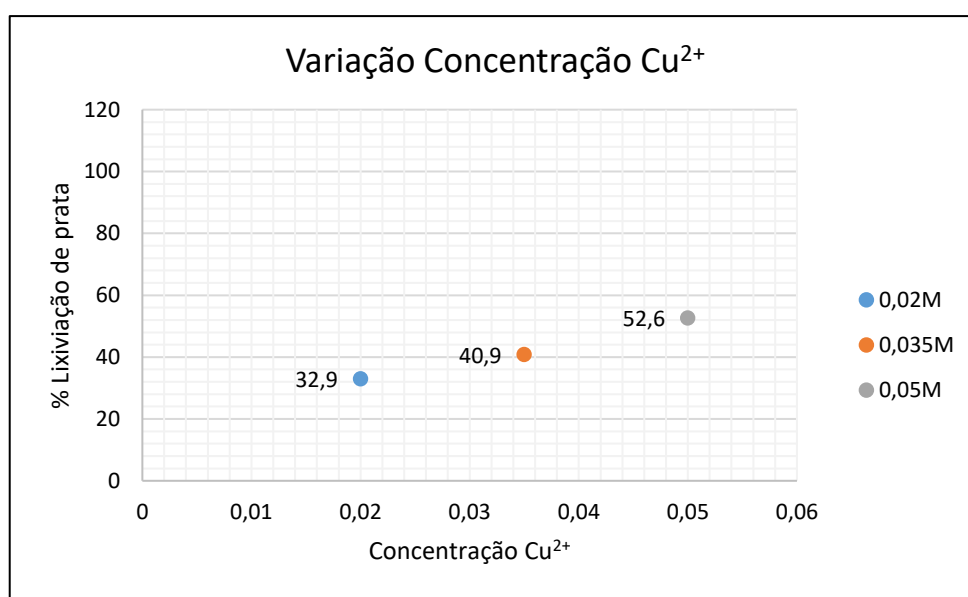


Gráfico 4 – Efeito da concentração de cobre na extração de prata em soluções de 0,2M de tiosulfato e 1M de NH₄OH (tempo de 2 horas).

Estudos anteriores, no entanto, sugerem que uma condição relevante a ser mantida durante o processo é a sustentação de íons cúpricos totalmente complexados pela amônia, em altas concentrações de tiosulfato. Esta se torna necessária para que o cobre(II) não reduza a partir da decomposição de tiosulfato (equação 6, pág. 25). Isto reduziria a quantidade tanto de íons de cobre como também de tiosulfato na solução, tendendo a diminuir a eficiência da dissolução da prata. Desta forma, a concentração de íons cúpricos é um importante fator tanto para a estabilidade do tiosulfato quanto para a manutenção dos reagentes em solução.

A partir das condições realizadas no presente estudo, pode-se afirmar que as concentrações de íons de cobre adicionadas se encontraram dentro de uma faixa permitida para que o aumento da quantidade de íons cúpricos favorecesse a lixiviação da prata.

5.2.5 Variação da Temperatura

O Gráfico 5 apresenta os resultados obtidos no estudo do efeito da temperatura sobre a lixiviação dos painéis fotovoltaicos. Estes ensaios foram realizados utilizando-se soluções compostas por 0,2M de tiosulfato de sódio, 0,2M de NH_4OH e 0,05M de CuSO_4 durante 2 horas. O valor da eficiência do ensaio foi obtido em relação ao ensaio 1, ou seja, nas mesmas condições, porém com uma quantidade de NH_4OH cinco vezes maior (1M). É possível observar que o aumento na temperatura do sistema não provocou um efeito positivo na dissolução do metal. Em comparação à lixiviação à temperatura ambiente, ocorreu uma queda de 58,8 para 46,6% na lixiviação realizada a 60°C . Este comportamento está dentro do esperado segundo a literatura: quando elevada à temperaturas maiores que 25°C , a equação 6 é acelerada, ocorrendo a passivação do metal pelo sulfeto cúprico, com conseqüente decomposição do tiosulfato com compostos de enxofre (ABBRUZZESE *et al.*, 1995).

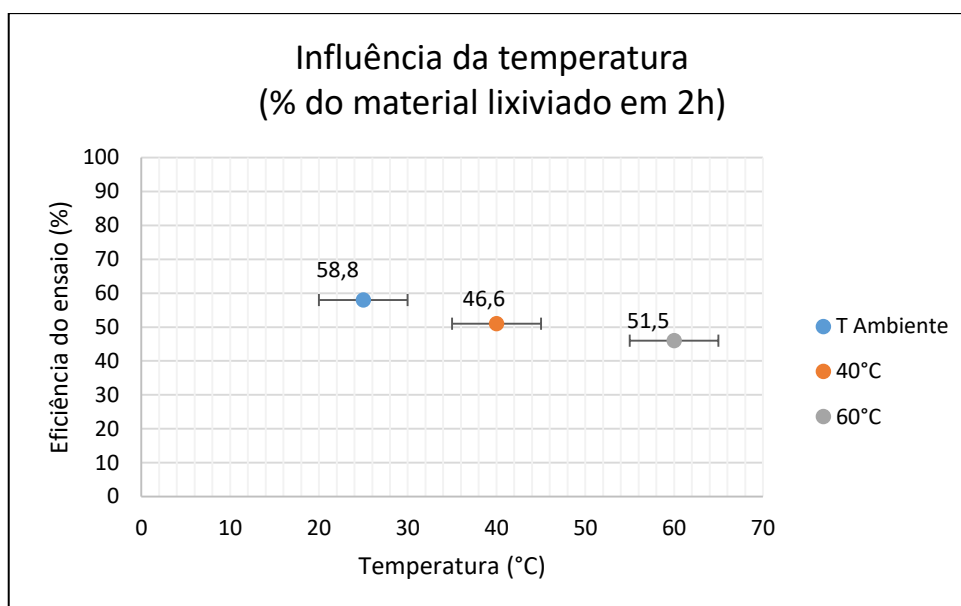


Gráfico 5 - Efeito da temperatura na lixiviação com solução de 0,2M de tiosulfato, 0,2M de NH_4OH e 0,05M de CuSO_4 . Tempo de 2 horas de lixiviação. O valor da eficiência do ensaio é comparativo ao resultado obtido no ensaio 1.

No entanto, apenas uma pequena variação foi observada, considerando o desvio padrão, em relação as lixiviações à temperatura ambiente e a 40°C (Tabela 22). Neste caso, pode-se inferir que a possível aceleração da redução do cobre e decomposição do tiosulfato não foi significativa para lixiviações com duração de duas horas, e a quantidade de prata dissolvida se manteve muito próxima em ambos sistemas.

Desta forma, a partir dos sistemas com menores concentrações de tiosulfato e de NH_4OH (ensaio 10), não foi possível obter um aumento na eficiência de lixiviação com menor custo e impacto ambiental. A máxima quantidade de prata extraída sob as condições descritas é de 58,8% \pm 5,8 em relação ao melhor resultado obtido em ensaio de duas horas (ensaio 1), e 30,9% em ensaio de três horas (ensaio 8).

Tabela 22 – Resultados lixiviação a diferentes temperaturas para solução de 0,2M de tiosulfato, 0,05M CuSO₄ e 0,2M de NH₄OH. Duração de 2h.

	Temperatura		
	Ambiente	40°C	60°C
Eficiência (%)	58,8 ± 5,8	51,5 ± 1,9	46,6

6 CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho estão listadas a seguir:

- É possível recuperar a prata contida em painéis fotovoltaicos c-Si através de técnicas mecânicas e hidrometalúrgicas de reciclagem;
- Para o tempo de lixiviação de 2h, é possível obter rendimentos de extração de prata com soluções de tiosulfato similar ao alcançado com ácido nítrico P.A.
- A maior extração de prata é obtida com soluções de tiosulfato, nas concentrações de 0,2M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 1M de NH_4OH e 0,05M CuSO_4 , no tempo de 3h, à temperatura ambiente, faixa de pH 10-10,5, e razão sólido líquido 1/20.
- O aumento na concentração de tiosulfato diminui a eficiência de recuperação de prata para soluções com baixa concentração de NH_4OH (0,2M) e 0,05M de CuSO_4 . Para maiores quantidades de tiosulfato, a degradação deste é acelerada, ocorrendo a precipitação de sulfeto de cobre e prata, e, portanto, diminuindo a eficiência do processo.
- A diminuição da concentração de NH_4OH decresce a quantidade de prata extraída, sendo praticamente nula em soluções com ausência do reagente sem ajuste de pH.
- O aumento gradual da concentração de cobre na faixa de 0,02M a 0,05M melhora o rendimento de recuperação de prata, para as concentrações de tiosulfato (0,2M), NH_4OH (1M) e parâmetros de tempo, temperatura e razão sólido:líquido estudados.
- O aumento da temperatura do sistema não provoca um efeito positivo na dissolução do metal, podendo ocorrer uma aceleração das reações de degradação de tiosulfato para temperaturas maiores que 25°C.
- O uso do agente lixiviante alternativo, tiosulfato de sódio, tem como vantagem a baixa toxicidade e alto rendimento de extração de prata, porém há uma grande complexidade das reações envolvidas, sendo necessária a manutenção de um rígido controle de todas as variáveis do processo.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para complementar o trabalho realizado, sugerem-se as seguintes pesquisas:

- Verificar o efeito do pH das soluções (estudar a lixiviação a pH natural da solução);
- Analisar o efeito da razão sólido:líquido no sistema, buscando otimizar o processo com o uso de menor quantidade possível de solução;
- Estabelecer uma relação ótima de concentração de reagentes;
- Analisar a influência do bombeamento de ar na solução, em comparação com sistemas na ausência deste componente e lixiviações sob ação de outros reagentes utilizados na literatura como oxidantes, como peróxido de hidrogênio;
- Evidenciar a ocorrência da formação de precipitado de cobre na superfície da prata na lixiviação a temperatura de 60°C, a partir de uma placa do metal puro, onde a formação do sulfeto ficaria evidente;
- Realizar um estudo para a obtenção da prata metálica recuperada em solução de tiosulfato a partir de processos de eletroobtenção;
- Estudar a viabilidade de uma linha de desmontagem e recuperação de silício, prata, cobre, alumínio e vidro, sem a ocorrência da moagem do painel fotovoltaico, a fim de reduzir os custos envolvidos na destruição dos componentes presentes.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBRUZZESE, C. *et al.* Thiosulphate leaching for gold hydrometallurgy. **Hydrometallurgy**, 1995. v. 39, n. 1, p. 265–276.
- ANDREWS, D.; RAYCHAUDHURI, A.; FRIAS, C. Environmentally Sound Technologies for Recycling Secondary Lead. **Journal of Power Sources**, 2000. v. 88, n. 1, p. 124–129.
- ASM HANDBOOK. **Corrosion**. 4. ed. [S.I.]: ASM International, 1992. V. 13.
- AYLMORE, M. .; MUIR, D. . Thiosulfate leaching of gold—A review. **Minerals Engineering**, fev. 2001. v. 14, n. 2, p. 135–174.
- BELLONI, J. The Role of Silver Clusters in Photography. **C.R.Physique**, 2002. v. 3, p. 1–10.
- BENEDETTI, M. F; BOULÈGUE, J. Mechanism of Gold Transfer and Deposition in a Supergene Environment. **Geochimia et Cosmochimica Acta**, dez. 1990. v. 55, n. 6, p. 1539–1547.
- BIO INTELLIGENCE SERVICE. **Etude du Potentiel de Recyclage de Certains Meatux Rares. Partie 2.** (ADEME, Org.). Disponível em: <http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/73279_recyclage_metaux_rares-partie_2.pdf>.
- BOMBACH, E. *et al.* Technical experience during thermal and chemical recycling of a 23 year old PV generator formerly installed on Pellworm island. [S.I.]: [s.n.], 2006. p. 4–8. Disponível em: <<http://isc-konstanz.de/fileadmin/1/doc/DRESDEN-BOMBACH%20et%20al..pdf>>. Acesso em: 9 jun. 2017.
- BRANKER, K.; PATHAK, M. J. M.; PEARCE, J. M. A review of solar photovoltaic levelized cost of electricity. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, dez. 2011. v. 15, n. 9, p. 4470–4482.
- BREUER, P. **Gold Leaching in Thiosulfate Solutions Containing Copper(II) and Ammonia**. Australia: Monash University, 2002.
- BREUER, P. L.; JEFFREY, M. I. Thiosulfate leaching kinetics of gold in the presence of copper and ammonia. **Minerals Engineering**, 2000. v. 13, n. 10–11, p. 1071–1081.
- BREUER, P. L.; JEFFREY, M. I. An electrochemical study of gold leaching in thiosulfate solutions containing copper and ammonia. **Hydrometallurgy**, 2002. v. 65, n. 2, p. 145–157.
- BREUER, P. L.; JEFFREY, M. I. The reduction of copper(II) and the oxidation of thiosulfate and oxysulfur anions in gold leaching solutions. **Hydrometallurgy**, jul. 2003. v. 70, n. 1–3, p. 163–173.

BRIONES, R.; LAPIDUS, G. T. The leaching of silver sulfide with the thiosulfate–ammonia–cupric ion system. **Hydrometallurgy**, 1998. v. 50, n. 3, p. 243–260.

BROUWER, K. A. **Methods and concerns for disposal of photovoltaic solar panels**. [S.l.]: San Jose State University, 2011. Disponível em: <http://generalengineering.sjsu.edu/docs/pdf/mse_prj_rpts/fall2011/METHODS%20AND%20CONCERNS%20FOR%20DISPOSAL%20OF%20PHOTOVOLTAICS.pdf>. Acesso em: 19 jan. 2017.

CAO, C.; HU, J.; GONG, Q. Leaching of Gold by Low Concentration Thiosulfate Solutions. *In*: RANDOL GOLD FORUM, 1992, Vancouver. **Anais...** Vancouver: [s.n.], 1992.

CEMPRE. **Cempre Review 2015**. Disponível em: <<http://cempre.org.br/artigo-publicacao/artigos>>. Acesso em: 29 mar. 2017.

CHEN, J. *et al.* Leaching and Recovery of Gold in Thiosulfate Based System: a Research Summary at ICM. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, 1996. v. 49, n. 6, p. 841–849.

CHU, C. K.; BREUER, P. L.; JEFFREY, M. I. The impact of thiosulfate oxidation products on the oxidation of gold in ammonia thiosulfate solutions. **Minerals Engineering**, mar. 2003. v. 16, n. 3, p. 265–271.

CUI, J.; FORSSBERG, E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. **Journal of Hazardous Materials**, maio. 2003. v. 99, n. 3, p. 243–263.

CUI, J.; ZHANG, L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. **Journal of Hazardous Materials**, 30 out. 2008. v. 158, n. 2–3, p. 228–256.

DEUTSCH, J. L.; DREISINGER, D. B. Silver sulfide leaching with thiosulfate in the presence of additives Part I: Copper–ammonia leaching. **Hydrometallurgy**, maio. 2013. v. 137, p. 156–164.

EEA, E. E. A. **The European Environment: State and Outlook, 2010, Material Resources and Waste**. EEA. Disponível em: <<http://www.eea.europa.eu/soer/europe/material-resources-and-waste>>.

EPIA. **Global Market Outlook for Photovoltaics 2013-2017**. Craig Winneker. Disponível em: <<http://www.fotovoltaica.com/fv-look.pdf>>. Acesso em: 20 jan. 2017.

EPIA, S. G. 6. **Solar Photovoltaic Electricity Empowering the World**. [S.l.]: [s.n.], 2011. Disponível em: <<http://www.greenpeace.org/international/Global/international/publications/climate/2011/Final%20SolarGeneration%20VI%20full%20report%20lr.pdf>>. Acesso em: 20 jan. 2017.

EUROPEAN COMMISSION, W. **Study on Photovoltaic Panels Supplementing the Impact Assessment for a Recast of the WEEE Directive**. BIO Intelligence Service. Disponível em: <http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/studies_weee_en.htm>.

FELTRIN, A.; FREUNDLICH, A. Material considerations for terawatt level deployment of photovoltaics. **Renewable Energy**, fev. 2008. v. 33, n. 2, p. 180–185.

FENG, D.; DEVENTER, J. S. J. VAN. Ammoniacal thiosulphate leaching of gold in the presence of pyrite. **Hydrometallurgy**, ago. 2006. v. 82, n. 3–4, p. 126–132.

FLETT, D. S.; WILSON, J. C.; DERRY, R. Chemical Study of Thiosulphate Leaching of Silver Sulfide. **Transaction Institute of Mining and Metallurgy (Section C: Mineral Process.Extr. Metall)**, 1983. v. 92, p. C216-223.

FORTIS BANK NEDERLAND; VM GROUP. **Silver Book**. Disponível em: <<http://www.virtualmetals.co.uk/pdf/FSB090100.pdf>>.

FRANCO, R. G. F. **Protocolo de Referência para Gestão de Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos Domésticos para o Município de Belo Horizonte**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2008. Mestrado. . Acesso em: 31 mar. 2017.

FRANCO R.; LANGE, L. C. Flow of e-waste at the city of Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, 2011. v. 16, n. 1, p. 73–82.

GONG, Q.; HU, J.; CAO, C. Kinetics of Gold Leaching from Sulfide Gold Concentrates with Thiosulphate Solution. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 1993. v. 3, n. 4, p. 30–36.

GRANDELL, L.; THORENZ, A. Silver supply risk analysis for the solar sector. **Renewable Energy**, set. 2014. v. 69, p. 157–165.

GREEN, M. A.; EMERY, K.; HISHIKAWA, Y. Solar cell efficiency tables (versios 39). **Progress in Photovoltaics**, 2012. v. 20, n. 1, p. 12–20.

GROENEWALD, T. Potential applications of thiourea in the processing of gold. **Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy**, 1977. v. 77, n. 11, p. 217–223.

GROSSE, A. C. *et al.* Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors (a review). **Hydrometallurgy**, abr. 2003. v. 69, n. 1–3, p. 1–21.

GUPTA, C. .; MUKHERJEE, T. . **Hydrometallurgy in Extraction Processes**. [S.l.]: CRC, 1990. V. 1.

HA, V. H. *et al.* Thiosulfate leaching of gold from waste mobile phones. **Journal of Hazardous Materials**, jun. 2010. v. 178, n. 1–3, p. 1115–1119.

HAGELÜKEN, C. Improving metal returns and eco-efficiency in electronics recycling - a holistic approach for interface optimization between pre-processing and integrated metals smelting and refining. *In*: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTRONICS & THE ENVIRONMENT, 2006, San Francisco. **Anais...** San Francisco: [s.n.], 2006. p. 218–233.

HOLLOWAY, P. .; MERRIAM, K. .; ETSSELL, T. Nitric Acid leaching of silver sulphide precipitates. **Hydrometallurgy**, out. 2004. v. 74, n. 3, p. 213–220.

ITRPV, I. T. R. For P. **Results 2011 (M)**. Disponível em: <<http://www.itrpv.net/Reports/Downloads/2012/>>. Acesso em: 20 jan. 2017.

JAMES R. CRAIG; VAUGHAN, D. J.; SKINNER, B. J. **Resources of the Earth: Origin, Use, and Environmental Impact, 3rd Edition**. 3. ed. [S.l.]: Pearson, 2001.

JEFFREY, M. I. Kinetic aspects of gold and silver leaching in ammonia–thiosulfate solutions. **Hydrometallurgy**, 2001. v. 60, n. 1, p. 7–16.

KALOGIROU, S. A. **Solar Energy Engineering**. 1. ed. London: Elsevier, 2009.

KANG, S. *et al.* Experimental investigations for recycling of silicon and glass from waste photovoltaic modules. **Renewable Energy**, nov. 2012. v. 47, p. 152–159.

KASPER, A. C. **Utilização de Técnicas Hidrometalúrgicas e Eletrometalúrgicas na Recuperação de Ouro Proveniente de Sucatas de Telefones Celulares**. Porto Alegre, Brasil: UFRGS, 2015.

KNIER, G. How do Photovoltaics Work? de Agosto. 2008. Disponível em: <<https://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2002/solarcells>>.

LANGHANS, J. W. .; LEI, K. P. .; CARNAHAN, T. . Copper-catalysed thiosulfate leaching of low-grade gold ores. **Hydrometallurgy**, 1992. v. 29, p. 191–203.

LEE, C.-H. *et al.* Resource recovery of scrap silicon solar battery cell. **Waste Management & Research**, 2013. v. 31, n. 5, p. 518–524.

MOLLEMAN, E.; DREISINGER, D. The Treatment of copper-gold ores by ammonium thiosulfate leaching. **Hydrometallurgy**, 2002. v. 66, p. 1–21.

MOSS, R. L. *et al.* **Critical metals in strategic energy technologies: assessing rare metals as supply-chain bottlenecks in low-carbon energy technologies**. Luxembourg: Publications Office, 2011. OCLC: 903496534.

OECD. **Extended Producer Responsibility: a Guidance Manual for Governments**. [S.l.]: [s.n.], 2001.

OH, C. *et al.* Selective leaching of valuable metals from waste printed circuit boards. **Air & Waste Management Association**, jul. 2003. v. 53, n. 7, p. 897–902.

PARK, Y. J.; FRAY, D. J. Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. **Journal of Hazardous Materials**, 30 maio. 2009. v. 164, n. 2–3, p. 1152–1158.

PERN, J. Module Encapsulation Materials, Processing and Testing. *In*: APP INTERNATIONAL PV RELIABILITY WORKSHOP, 2008, SJTU, Shanghai, China. **Anais...** SJTU, Shanghai, China: [s.n.], 2008.

PETTER, P. M. H.; VEIT, H. M.; BERNARDES, A. M. Leaching of gold and silver from printed circuit board of mobile phones. **Rem: Revista Escola de Minas**, mar. 2015. v. 68, n. 1, p. 61–68.

POTGIETER, J. H. *et al.* Small-scale recovery of noble metals from jewellery wastes. **Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy**, 2004. v. 104, n. 10, p. 563–571.

PREFEITURA MUNICIPAL DE PORTO ALEGRE. DMLU. [S.l.], 2017. Disponível em: <http://www2.portoalegre.rs.gov.br/dmlu/default.php?reg=13&p_secao=184>. Acesso em: 5 abr. 2017.

PUENTE-SILLER, D. M.; FUENTES-ACEITUNO, J. C.; NAVA-ALONSO, F. A kinetic–thermodynamic study of silver leaching in thiosulfate–copper–ammonia–EDTA solutions. **Hydrometallurgy**, mar. 2013. v. 134–135, p. 124–131.

RADZIEMSKA, E. Recycling of Photovoltaic Solar Cells and Modules - The State of Art. *In*: LAP LAMBERT ACADEMIC PUBLISHING, 2014, Saarbrucken, Germany. **Anais...** Saarbrucken, Germany: [s.n.], 2014.

RAZYKOV, T. M. *et al.* Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects. **Solar Energy**, ago. 2011. v. 85, n. 8, p. 1580–1608.

RIBEIRO DIAS, P. **Caracterização e Reciclagem de Materiais de Módulos Fotovoltaicos (Painéis Solares)**. Porto Alegre, Brasil: UFRGS, 2015. Mestrado.

RITCEY, G. M. Solvent extraction in hydrometallurgy: present and future. **Tsinghua Science & Technology**, 2006. v. 11, n. 2, p. 137–152.

ROJAS, C. E. B.; MARTINS, A. H. Reciclagem de sucata de jóias para a recuperação hidrometalúrgica de ouro e prata. **Rem: Revista Escola de Minas**, 2010. v. 63, n. 2. Disponível em: <<http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&profile=ehost&scope=site&authtype=crawler&jrnl=03704467&AN=52045086&h=QrE%2FDuI4C9Zjt4TZX0UNd oUIB2IZJq%2F7MhD9dZYpqWr7R%2F7Xjv7LA%2FWagIS6WI7o29hEjxuGI%2FsvxnmJXzqBfw%3D%3D&crl=c>>. Acesso em: 20 abr. 2017.

SADEGH SAFARZADEH, M. *et al.* A review on hydrometallurgical extraction and recovery of cadmium from various resources. **Minerals Engineering**, mar. 2007. v. 20, n. 3, p. 211–220.

SALINAS-RODRÍGUEZ, E. *et al.* Leaching of silver contained in mining tailings, using sodium thiosulfate: A kinetic study. **Hydrometallurgy**, mar. 2016. v. 160, p. 6–11.

SANDER, K. Study on the Development of a Take Back and Recovery System for Photovoltaic Products. **PV Cycles**, 2007. Disponível em: <http://www.pvcycle.org/fileadmin/pvcycle_docs/documents/publications/Report_PVCycle_Download_en.pdf>.

SEARLES, R. A. Pollution from Nitric Acid Plants. **Platinum Metals Review**, 1973. v. 17, n. 2, p. 57–63.

SHAMSUDDIN, M. Metal Recovery from Scrap and Waste. **Journal of the Minerals Metals and Materials Society**, fev. 1986. v. 38, n. 2, p. 24–31.

SHENG, P.; ETSELL, T. Recovery of Gold from Computer Circuit Board Scrap Using Aqua Regia. **Waste Management & Research**, 2007. v. 25, n. 4, p. 380–383.

SILICON VALLEY TOXICS COALITION. Exporting Harm. 2002. Disponível em: <https://noharm.org/sites/default/files/lib/downloads/electronics/Exporting_Harm_Trashing_Asia.pdf>. Acesso em: 5 abr. 2017.

SILVER DOCTORS. Silver Price to Rise as Top Miner's Production Evaporates. 2013. Disponível em: <<http://www.silverdoctors.com/silver-price-to-rise-as-topminers-production-evaporates/>>. Acesso em: 29 jul. 2015.

SILVER INSTITUTE. **The Future of Silver Industrial Demand**. GFMS. Disponível em: <<http://www.silverinstitute.org/images/stories/silver/PDF/futuresilverindustrialdemand.pdf>>. Acesso em: 20 jan. 2017.

SINHA-KHETRIWAL, D.; KRAEUCHI, P.; SCHWANINGER, M. A comparison of electronic waste recycling in Switzerland and in India. **Environmental Impact Assessment Review**, jul. 2005. v. 25, n. 5, p. 492–504.

SUM, E. Y. . The Recovery of Metals from Electronic Scrap. **Journal of the Minerals Metals and Materials Society**, abr. 1991. v. 43, n. 4, p. 53–61.

SVERDRUP, H.; KOCA, D.; RAGNARSDOTTIR, K. V. Investigating the sustainability of the global silver supply, reserves, stocks in society and market price using different approaches. **Resources, Conservation and Recycling**, fev. 2014. v. 83, p. 121–140.

TAO, J.; YU, S. Review on feasible recycling pathways and technologies of solar photovoltaic modules. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, out. 2015. v. 141, p. 108–124.

TAVLARIDES, L. .; BAE, J. .; LEE, C. . Solvent Extraction, Membranes, and Ion Exchange in Hydrometallurgical Dilute Metals Separation. **Separation Science and Technology**, 1987. v. 22, n. 2&3, p. 581–617.

TRIPATHI, A. *et al.* Leaching of Gold from the Waste Mobile Phone Printed Circuit Boards (PCBs) with Ammonium Thiosulphate. **International Journal of Metallurgical Engineering**, 31 ago. 2012. v. 1, n. 2, p. 17–21.

TUNCUK, A. *et al.* Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. **Minerals Engineering**, jan. 2012. v. 25, n. 1, p. 28–37.

TYAGI, V. V. *et al.* Progress in solar PV technology: Research and achievement. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, abr. 2013. v. 20, p. 443–461.

VAPUR, H. *et al.* Effects of stripping parameters on cyanide recovery in silver leaching operations. **Hydrometallurgy**, jun. 2005. v. 77, n. 3–4, p. 279–286.

WAN, R. Y.; BRIERLEY, J. A. Thiosulfate leaching following biooxidation pretreatment for gold recovery from refractory carbonaceous-sulfidic ore. **Minerals Engineering**, 1997. v. 49, n. 8, p. 76–88.

WIDMER, R. *et al.* Global perspectives on e-waste. **Environmental Impact Assessment Review**, jul. 2005. v. 25, n. 5, p. 436–458.

WILLIAMS, J.; SHU, L. H.; FENTON, R. G. Analysis of remanufacturer waste streams across product sectors. **CIRP Annals-Manufacturing Technology**, 2001. v. 50, n. 1, p. 101–104.

YANG, B. Ion Exchange in Organic Extractant System. **Lizi Jiaohuan Yu Xifu/Ion Exchange and Adsorption**, 1994. v. 10, n. 2, p. 168–179.

YAZICI, E. Y.; DEVECI, H. Recovery of Metals from E-waste. **The Journal of the Chamber of Mining Engineers of Turkey**, 2009. v. 48, n. 3, p. 3–18.

YOO, J.-M. *et al.* Enrichment of the metallic components from waste printed circuit boards by a mechanical separation process using a stamp mill. **Waste Management**, mar. 2009. v. 29, n. 3, p. 1132–1137.

ZHANG, X. **The Dissolution of Gold Colloids in Aqueous Thiosulfate Solutions**. Perth, Australia: Murdoch University, 2008.

ZIPPERIAN, D.; RAGHAVAN, S.; WILSON, J. P. Gold and silver extraction by ammoniacal thiosulfate leaching from a rhyolite ore. **Hydrometallurgy**, 1988. v. 19, n. 3, p. 361–375.