

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais

PPGE3M

RODRIGO ANDRADE DE SOUZA

**ESTUDO DE UMA ROTA DE RECICLAGEM DE MÓDULOS
FOTOVOLTAICOS ATRAVÉS DE PROCESSAMENTO MECÂNICO E
HIDROMETALURGIA**

Porto Alegre

Setembro 2023

RODRIGO ANDRADE DE SOUZA

**ESTUDO DE UMA ROTA DE RECICLAGEM DE MÓDULOS
FOTOVOLTAICOS ATRAVÉS DE PROCESSAMENTO MECÂNICO E
HIDROMETALURGIA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M)
da Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia.
Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit

Porto Alegre

Setembro 2023

RODRIGO ANDRADE DE SOUZA

**ESTUDO DE UMA ROTA DE RECICLAGEM DE MÓDULOS
FOTOVOLTAICOS ATRAVÉS DE PROCESSAMENTO MECÂNICO E
HIDROMETALURGIA**

Essa dissertação foi analisada e julgada de forma adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela banca examinadora:

Prof. Dra. Feliciane Andrade Brehm – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil – UNISINOS

Prof. Dr. Fabiano Perin Gasparin - PPGE3M - UFRGS

Dra. Júlia Bitencourt Welter - DEMAT

Porto Alegre
Setembro 2023

Agradecimentos

Gostaria de expressar minha sincera gratidão a todos que contribuíram para a realização desta dissertação e para o meu percurso acadêmico até este momento.

Primeiramente, não posso deixar de mencionar meus pais, Cezar e Vera. Seu apoio emocional e incentivo aos estudos foram fundamentais para que eu pudesse chegar até aqui. Desde sempre, vocês me proporcionaram um ambiente de amor e apoio incondicional, e sem isso, nada disso teria sido possível.

Aos meus irmãos, Laura e Vitor, devo um agradecimento especial. Laura, seu incentivo para entrar na área acadêmica e iniciar o mestrado foi um ponto de partida essencial. Vitor, além de me apoiar, abriu as portas da sua casa, oferecendo-me um lugar onde pude me concentrar nos estudos sem preocupações. Suas contribuições foram inestimáveis.

Minha amada Mariane, por sempre estar ao meu lado. Sua constante presença, apoio, conselhos e paciência nos momentos mais desafiadores foram um farol que iluminou meu caminho durante essa jornada. E, juntamente, nossos cachorrinhos, Valente, Pérola, Catarina e Romeu, foram mais do que apenas companheiros. Nos momentos de incerteza e estresse, sua alegria contagiante e presença constante trouxeram conforto e distração, mantendo-me equilibrado e motivado.

Ao meu orientador, Hugo Marcelo Veit, sou imensamente grato por estar sempre disponível para me orientar, discutir ideias e fornecer insights valiosos que contribuíram significativamente para o desenvolvimento desta dissertação.

Agradeço à CNPQ pelo apoio financeiro por meio da bolsa de estudos, e à UFRGS pela educação de qualidade e pelo laboratório equipado que proporcionaram um ambiente propício para a realização das pesquisas.

Aos colegas de laboratório, que sempre estiveram prontos para ajudar, compartilhar conhecimento e momentos de descontração, agradeço por serem parte desta jornada.

Por fim, a todos que, de alguma forma, me ajudaram durante esses últimos dois anos, meu mais profundo agradecimento. Cada gesto, palavra e ato de apoio foram fundamentais para me impulsionar na busca pelo conhecimento e na realização deste trabalho.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE QUADROS	10
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	12
RESUMO	13
ABSTRACT	14
1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1. Resíduos Eletrônicos	18
3.2. Painéis Fotovoltaicos	21
3.2.1. Funcionamento e composição	22
3.2.2. Gestão de vida útil	24
3.2.3. Reciclagem	26
3.2.3.1. Reciclagem mundial	27
3.2.3.2. Reciclagem de painéis fotovoltaicos e potencial econômico	27
3.3. Processos de Reciclagem	30
3.3.1. Processamento Mecânico	30
3.3.1.1. Separação Eletrostática	31
3.3.2. Processos hidrometalúrgicos	32
4. METODOLOGIA	34
4.1. Dados do painel	34
4.2. Cominuição	35
4.2.1. Separação Granulométrica	36
4.3. Caracterização	38
4.4. Separação eletrostática	40

4.5. Lixiviação em $H_2SO_4 + H_2O_2$	44
4.6. Lixiviação em HF	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1. Cominuição	48
5.2. Separação granulométrica.....	48
5.2.1. Caracterização de F_1 , F_2 e F_3	49
5.3. Separação eletrostática	50
5.4. Lixiviação em $H_2SO_4 + H_2O_2$	55
5.5. Lixiviação em HF	57
6. CONCLUSÕES	60
7. SUGESTÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	62
8. BIBLIOGRAFIA	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição média de materiais mais comumente encontrados nos REEE (adaptado de WIDMER, et al. 2005 [5]).....	15
Figura 2 – Exemplo da composição genérica de REEE.....	18
Figura 3 – Divisão do mercado atual de painéis solares em relação às principais tecnologias existentes	22
Figura 4 – Desenho esquemático mostrando uma Célula, o Módulo e String (adaptado).....	23
Figura 5 – Componentes de um módulo fotovoltaico (adaptado de LIM, et al. (2022) [27]).....	24
Figura 6 – Prioridade de gerenciamento de resíduos (adaptado)	25
Figura 7 – Separador eletrostático tipo rolo, separando as amostras em frações condutoras, mista e não condutoras (adaptado de DIAS, et al. (2018) [53])....	31
Figura 8 – Fluxograma das principais etapas e procedimentos realizados	34
Figura 9 – Vista traseira do Painel Fotovoltaico com exemplos de amostras recortadas	35
Figura 10 – A: Módulo recortado B: Tesoura de corte de chapa metálica.....	35
Figura 11 – Equipamentos utilizados na etapa de cominuição. A: Moinho de facas Rone modelo SRB 2305. B: Moinho de facas Retsch modelo SM 300.	36
Figura 12 – Peneira de 1,0 mm utilizada no moinho de facas marca Retsch... ..	36
Figura 13 – Agitador de peneiras Bertel.....	37
Figura 14 – Peneiras utilizadas na etapa de separação granulométrica. A: Peneira de MESH #18. B: Peneira de MESH #35.....	37
Figura 15 – A: Agitador magnético Fisatom. B: Agitador magnético Tecnal	38
Figura 16 – Soluções obtidas na etapa de digestão com água-régia. A: F ₁ , B:F ₂ , C:F ₃	39
Figura 17 – Equipamento de Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Individualmente Acoplado (ICP-OES), marca Aligent Technologies, série 5110	39

Figura 18 – Amostra sólida não digerida pelo processo de digestão ácida. A: F ₁ ; B: F ₂ ; C: F ₃	39
Figura 19 – Equipamento de fluorescência de raio-x (FRX), marca Thermo Scientific Niton XRF Analyzers.....	40
Figura 20 – Soluções obtidas na etapa de digestão com HNO ₃ . A: F ₁ , B:F ₂ , C:F ₃	40
Figura 21 – Separador eletrostático de rolos, marca Imbrás, utilizado para separar materiais condutores de não-condutores da fração F ₁	41
Figura 22 – Testes realizados no separador eletrostático para encontrar os parâmetros ideais de separação	43
Figura 23 – Posição do defletor no separador eletrostático. A: defletor com altura padrão B: defletor com altura elevada.....	44
Figura 24 – Micro-ondas digestor de amostras, marca Anton Paar, utilizado nas etapas de lixiviação	46
Figura 25 – Frações após separação granulométrica. A: F ₁ , B: F ₂ e C: F ₃	49
Figura 26 – Amostras semelhantes após separação eletrostática ineficiente A: Não-condutor, B: Misto, C: Condutor	52
Figura 27 – Amostras não semelhantes após separação eletrostática eficiente A: Não-condutor, B: Misto, C: Condutor	53
Figura 28 – Gráfico do controle de temperatura do primeiro experimento feito no micro-ondas Anton Paar a 120°C.....	56
Figura 29 – Gráfico do controle de temperatura do segundo experimento feito no micro-ondas Anton Paar a 100°C.....	56
Figura 30 - Gráfico do controle de temperatura da digestão em HF da triplicata 3, feito no micro-ondas Anton Paar a 150°C	58
Figura 31 – Fluxograma das etapas realizadas durante a pesquisa	59

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Geração de Lixo Eletrônico Mundial.....	20
Quadro 2 – Estudos nas áreas de hidrometalurgia, Pirometalurgia e Eletrometalurgia	29
Quadro 3 - Valores dos parâmetros considerados ideais no separador eletrostático	42
Quadro 4 – Parâmetros dos testes de lixiviação com $H_2SO_4 + H_2O_2$	45
Quadro 5 - Parâmetros adotados para cada triplicata lixiviada com $H_2SO_4 + H_2O_2$ no micro-ondas.....	45
Quadro 6 – Teste de parâmetros para digestão de vidro de painel fotovoltaico com HF.....	47
Quadro 7 – Análise química por ICP-OES das soluções lixiviadas para as três frações granulométricas apresentando as quantidades de metais de interesse (Ag, Al e Cu) em %.....	49
Quadro 8 – Análise por FRX das três frações granulométricas apresentando as quantidades de Si.....	50
Quadro 9 - Concentração de metais de interesse, no teste 1, variando a rotação, para a amostra separada em C, M e NC.....	51
Quadro 10 – Concentração de metais de interesse, no teste 2, variando a tensão, para a amostra separada em C, M e NC.....	51
Quadro 11 – Concentração de metais de interesse, no teste 3, variando a distância do eletrodo de separação em relação ao rolo, para a amostra separada em C e NC.....	52
Quadro 12 – Concentração de metais de interesse, no teste 4, variando a rotação, para a amostra separada em C e NC.....	53
Quadro 13 – Concentração de metais de interesse, no teste 5, variando a distância e ângulo dos eletrodos de ionização e separação, para a amostra separada em C e NC.....	53
Quadro 14 – Concentração de metais de interesse, no teste 6, reduzindo a tensão, para a amostra separada em C e NC	53

Quadro 15 – Parâmetros ideais encontrados para separação eletrostática.....	54
Quadro 16 – Quantidade de material nas frações condutora e não condutora após separação eletrostática utilizando os parâmetros ideais	55
Quadro 17 - Análise por ICP-OES da concentração média de Ag, Al e Cu de cada triplicata após lixiviação em H ₂ SO ₄ em 50 ml.....	57

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais

ACV – Avaliação do ciclo de vida

EVA – Etileno-Acetato de Vinila

EOL – Gestão de vida útil

FRX – Fluorescência de Raios X

ICP – Espectroscopia de Emissão Ótica

MMT – *Million Metric Tons*

MREs – Matérias-Primas Secundárias

OCDE – Organização para Cooperação Desenvolvimento Econômico

PCI – Placa de Circuito Impresso

PNRS – Política Nacional de Resíduos Sólidos

PPM – Partes por milhão

PV – Painel fotovoltaico

REEE – Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos

RS – Resíduos Sólidos

SEIA – Associação das Indústrias de Energia Solar

UE – União Europeia

WEEE – *Waste Electrical and Electronic Equipment*

RESUMO

Nos últimos anos, a busca por alternativas para a geração de energia tem se intensificado e, dentre as diversas alternativas, se destaca a energia solar. Esta opção ganhou notoriedade devido à sua abundância e seu baixo impacto ambiental, principalmente quando comparada com as fontes tradicionais de geração de energia. Para isso, se utilizam os painéis solares, os quais são capazes de capturar e converter a energia solar em eletricidade. Porém, é importante considerar que os painéis solares apresentam uma vida útil que varia entre 20 e 25 anos, fazendo com que os painéis que estão em funcionamento atualmente sejam substituídos, resultando em uma quantidade significativa de resíduo. Para minimizar isso, é necessário mitigar os impactos ambientais e reduzir custos de produção, e uma maneira de fazer isso é através da reciclagem desses materiais, que é uma área que merece muita atenção. A maior parte dos painéis fotovoltaicos presentes no mercado são à base de silício juntamente com outros metais, cerâmicas e polímeros. Este estudo foi conduzido para caracterizar os materiais presentes em painéis solares de silício policristalino através de métodos como fluorescência de raios-x e espectroscopia de emissão óptica e então foi realizada uma investigação sobre uma rota para concentrar e extrair prata e silício cristalino presente nos módulos, envolvendo etapas como cominuição, separação granulométrica, separação eletrostática e lixiviação ácida. A rota mais promissora incluiu a remoção da moldura de alumínio de forma manual, moagem do resíduo, seleção da granulometria inferior a 0,5 mm, separação eletrostática e lixiviação da fração condutora com ácido sulfúrico + peróxido de hidrogênio seguido de lixiviação com ácido fluorídrico. Essa abordagem demonstrou a capacidade de concentrar 87,7 % de prata e 91% de silício cristalino presente nos módulos.

Palavras-chave: Resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE), painéis fotovoltaicos, reciclagem, prata, silício cristalino.

ABSTRACT

In recent years, the search for alternatives in energy generation has intensified, and among the various options, solar energy stands out. This choice has gained prominence due to its abundance and low environmental impact, especially when compared to traditional sources of energy generation. To achieve this, solar panels are employed, capable of capturing and converting solar energy into electricity. However, it's crucial to consider that solar panels have a lifespan ranging from 20 to 25 years, leading to the replacement of currently operational panels, resulting in a significant amount of waste. To mitigate this, it's necessary to address environmental impacts and reduce production costs, and one way to achieve this is through the recycling of these materials, an area that warrants significant attention. The majority of photovoltaic panels available in the market are silicon-based, along with other metals, ceramics, and polymers. This study was conducted to characterize the materials present in polycrystalline silicon solar panels, utilizing methods such as X-ray fluorescence and optical emission spectroscopy and then, an investigation was carried out to explore routes for concentrating and extracting silver and crystalline silicon present in the modules, involving processes like comminution, particle size separation, electrostatic separation and acid leaching. The most promising route encompassed manual removal of the aluminum frame, grinding of the residue, selecting the fraction with a particle size less than 0.5 mm, electrostatic separation and leaching of conductive fraction with sulfuric acid with hydrogen peroxide followed by hydrofluoric acid. This approach demonstrated the capability to concentrate 87.7% of silver and 91% of crystalline silicon present in the modules.

Keywords: Waste electrical and electronic equipment (WEEE), photovoltaic panel, recycling, silver, crystalline silicon.

1. INTRODUÇÃO

Os eletroeletrônicos estão cada vez mais presente na vida da população, seja no trabalho ou para o lazer [1]. Por conta disso, juntamente com o aumento dos padrões de vida e crescente demanda tecnológica, os resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE) aumentaram rapidamente [2].

Para diminuir os impactos causados por esses resíduos, ambientais e danos à saúde, é preciso um gerenciamento eficiente e sustentável como, por exemplo, a utilização destes resíduos como matéria prima secundária através da reciclagem [3]. A recuperação dos materiais presentes nos REEE, especialmente metais ferrosos e não ferrosos, vidro (sílica), placas de circuito impresso (PCI) e polímeros pode ser feita através de processos mecânicos, químicos ou térmicos – porém, isto ainda gera um alto custo, dificultando-os. Na Figura 1 pode-se verificar uma distribuição média dos materiais mais comuns presentes em REEE. Uma das alternativas para isso é a recuperação seletiva de materiais de alto valor agregado, como por exemplo cobre, alumínio, silício e prata [4].

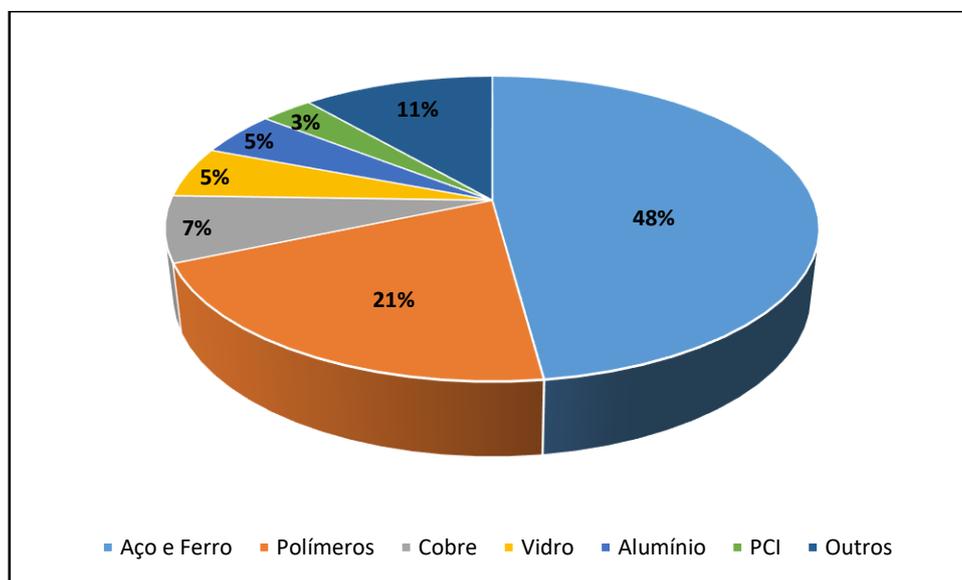


Figura 1 – Distribuição média de materiais mais comumente encontrados nos REEE (adaptado de WIDMER, et al. 2005 [5])

Dentre os diversos tipos de equipamentos que podem ser considerados como REEE, estão os painéis solares ou painéis fotovoltaicos. Estes dispositivos possuem características semelhantes a outros tipos de eletroeletrônicos, ou

seja, são tecnologicamente complexos, possuem materiais de interesse econômico e materiais tóxicos em sua composição, logística de recolhimento desafiadora, geração crescente da quantidade de resíduo e estimativas futuras de taxas de descarte cada vez maiores.

Nos últimos anos, devido à crescente demanda por fontes de energia renovável, a energia solar tem se destacado por ser amplamente disponível e acessível. Como resultado, a produção de painéis fotovoltaicos (PV) tem aumentado significativamente. No entanto, é importante ressaltar que, devido à sua vida útil de 25 a 30 anos, no futuro, poderemos enfrentar o desafio de lidar com uma quantidade muito grande de resíduos, podendo atingir milhões de toneladas [6].

Por isso, a gestão de fim de vida útil (EOL – *End of life*) deve ser um componente de grande importância para o processo de reciclagem de painéis fotovoltaicos, uma vez que os materiais recuperados podem ser reinseridos na economia, como na fabricação de novos painéis solares, por exemplo [7]. Portanto, ao estabelecer as diretrizes para a criação de uma rota de reciclagem, é importante que os processos sejam menos poluentes possíveis e viáveis economicamente, visto que o propósito da reciclagem é reduzir os impactos ambientais e otimizar a utilização de materiais.

Neste sentido, este trabalho objetivou realizar uma caracterização de materiais presentes nos painéis fotovoltaicos e estudar uma rota de separação e concentração, especialmente, para a prata e silício cristalino através do uso de processos mecânicos e hidrometalúrgicos.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral estudar uma rota de reciclagem, caracterizando e separando materiais de interesse a partir de resíduos de módulos fotovoltaicos.

Os objetivos específicos são os seguintes:

- Caracterizar os elementos presentes nos módulos fotovoltaicos visando sua quantificação em diferentes frações granulométricas;
- Estudar parâmetros de separação de materiais condutores e não condutores por meio de um separador eletrostático;
- Estudar parâmetros de lixiviação para obtenção de silício cristalino e prata;
- Estudar rota de reciclagem através da separação e concentração de silício cristalino e prata.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Resíduos Eletrônicos

O lixo eletrônico, também chamado de *e-waste*, está se mostrando como um problema duplo, ameaçando consideravelmente o meio ambiente, devido ao crescimento constante, e desafiando seu processamento devido à complexidade da sua composição [8].

Estes resíduos referem-se aos aparelhos elétricos e eletrônicos descartados, como por exemplo computadores, celulares, televisores e painéis fotovoltaicos. Além disso, são física e quimicamente divergentes ao resíduo sólido urbano ou industrial, pois pode conter materiais valiosos, os quais podem ser recuperados, e perigosos, que necessitam de procedimentos especiais para evitar a contaminação do meio ambiente e danos à saúde [5].

Na Figura 2 observa-se um exemplo dos materiais que podem compor os REEE.

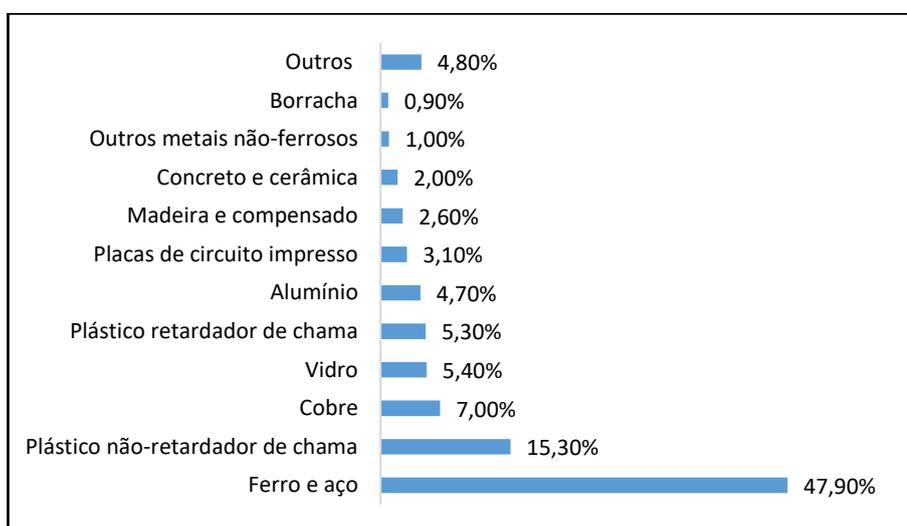


Figura 2 – Exemplo da composição genérica de REEE

Fonte: [9]

Em virtude da falta de locais próprios para reciclagem, do elevado custo da mão de obra e regulamentos ambientais rígidos, os países mais ricos voltam-se para disposição em aterros ou exportação ilegal para países mais pobres, ao

invés de reciclar [10]. Ao descartar estes resíduos, sem controle, ocorre a intensificação dos riscos à saúde, visto que os REEE podem conter substâncias tóxicas como: chumbo, cádmio, mercúrio, arsênico, retardantes de chamas, entre outros. Nos EUA, por exemplo, aproximadamente 70% dos metais tóxicos encontrados em aterros provêm do lixo eletrônico, os quais podem causar danos à saúde humana e ao meio ambiente [5].

O descarte inadequado do lixo eletrônico afeta a saúde humana de duas formas: através da cadeia alimentar, consumindo alimentos ou água contaminada, ou através do impacto direto em trabalhadores que operam em áreas de reciclagem primitiva. Ademais, os impactos dessa toxicidade sobre a saúde humana já se tornaram um sério problema social na China, por exemplo, onde pessoas que residem em áreas próximas de onde estes REEE são reciclados, apresentaram níveis significativos de substâncias tóxicas no organismo [9].

Além disso, o índice de geração de REEE se encontra cada vez maior, como mostra o Quadro 1, em milhões de toneladas métricas (MMT), principalmente em países da organização para cooperação de desenvolvimento econômico (OCDE), nos quais os mercados se encontram saturados. Estima-se que sejam descartados entre 20 e 50 milhões de toneladas de REEE apenas pelos países do continente asiático, mesmo que países como Índia e China tenham uma geração inferior a 1 kg per capita anual [11].

Quadro 1 - Geração de Lixo Eletrônico Mundial

País	Geração de e-waste (MMT)
China	10,13
EUA	6,92
Índia	3,23
Japão	2,57
Brasil	2,14
Rússia	1,63
Indonésia	1,62
Alemanha	1,61
Reino Unido	1,60
França	1,36
Outros	20,79

Fonte: [12]

No Reino Unido, cerca de 1,5 milhão de toneladas de REEE são geradas anualmente e apenas cerca de 40% é devidamente coletada por meio de canais oficiais para o EOL correto [4]. Ainda dentro deste cenário de produção de lixo eletrônico, o Brasil se destaca como um dos principais geradores. No entanto, o país enfrenta uma carência de informações confiáveis em relação à métricas essenciais, como as taxas de coleta, reciclagem e destino dado aos recursos. Em consequência disso, estima-se que apenas 3,6% de e-waste produzido seja efetivamente reciclado no país [13]. Apesar de ser o terceiro maior produtor de e-waste, a Índia recicla apenas cerca de 4% dos resíduos eletrônicos gerados. Essa situação é resultado da falta de políticas adequadas e a falta de infraestrutura básica agravam ainda mais esse cenário [14]. No continente americano estima-se que sejam geradas 11,6 milhões de toneladas de e-waste, mas somente 1,6 milhão são devidamente documentadas, coletadas e recicladas. Os Estados Unidos e Canadá são os principais produtores de resíduos eletrônicos, respondendo por cerca de 6,3 milhões de toneladas. No entanto, apenas de 15% a 20% desse resíduo é rastreado e efetivamente reciclado, enquanto o restante acaba sendo destinado a aterros sanitários e instalações de incineração a céu aberto [15].

3.2. Painéis Fotovoltaicos

Dentre os diversos tipos de resíduos eletrônicos, os PV têm despertado atenção, pois, estima-se que haverá um crescimento exponencial, saltando das 100 mil toneladas geradas em 2016 para 70 milhões em 2050 [16]. Neste cenário, é de extrema importância criar uma proposta de reciclagem, como a reutilização e recuperação dos materiais [17]. Estes resíduos, os quais contém cobre, alumínio, prata e silício, podem ser reciclados e reutilizados em várias cadeias produtivas ou mesmo reinjetados no próprio setor de PV, atuando como matéria prima destes, assim, reduzindo a extinção de recursos. Além disso, a utilização de matérias primas secundárias resultaria em um abastecimento garantido, não sendo afetado por desestabilizações políticas [18].

Ao passo que o mercado fotovoltaico cresce, devido a ampliação da eficiência das células e redução dos custos de produção, também ocorre o aumento do desperdício. Embora este seja mínimo em relação às formas tradicionais de energia, existem elementos que não podem ser ignorados por se tratarem de metais tóxicos e perigosos [19]. Um estudo de 2016 aponta que, na Europa, havia cerca de 4 milhões de toneladas de PV instalados, podendo gerar aproximadamente 43.500 toneladas de resíduos [20].

O mercado mundial de painéis solares, atualmente, é dominado por aqueles à base de silício cristalino (c-Si), seguidos painéis à base de telureto de cádmio (CdTe), seleneto de cobre índio gálio (CIGS) e outros, como mostra a Figura 3.

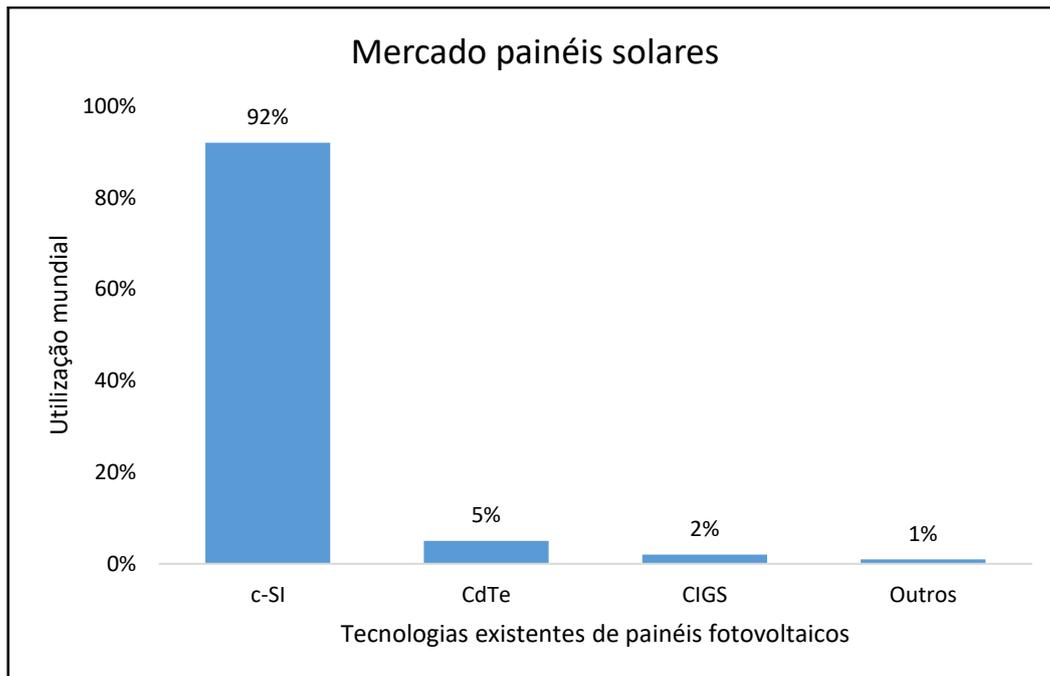


Figura 3 – Divisão do mercado atual de painéis solares em relação às principais tecnologias existentes

Fonte: [21]

Segundo uma declaração do Ministro do meio ambiente do Japão, dita em novembro de 2016, a produção de resíduos de PV deverá aumentar drasticamente ao longo dos anos, passando de 800 mil toneladas até 2040, e o país não conta com nenhum plano de descarte seguro e eficaz [22]. Em contrapartida, os países da União Europeia devem garantir a devolução, recuperação e reciclagem de PV por lei, assim, gerando uma melhoria considerável nos programas de coleta eficiente e processos de recuperação destes produtos [21]. Além disso, desde 2016, a Europa foi responsável por gerar aproximadamente 70% do volume de energia renovável no mundo, sendo a precursora na utilização deste tipo de energia [23].

3.2.1. Funcionamento e composição

Os painéis fotovoltaicos são equipamentos capazes de gerar energia elétrica a partir da energia solar, através da absorção de fótons e, por consequência disso, geram pares de elétrons-lacuna. Esta geração de pares de elétrons-lacuna, são separados em uma junção semicondutora PN de forma contínua, pode gerar corrente elétrica, a qual pode vir a ser utilizada como

energia elétrica. Os materiais capazes de converter a energia solar em energia elétrica são os módulos fotovoltaicos, que são um conjunto de células fotovoltaicas fabricadas com materiais semicondutores e, com ele, existem condutores de eletricidade responsáveis pelo escoamento dos elétrons desprendidos. É denominado painel fotovoltaico um conjunto de células fotovoltaicas em uma estrutura, geralmente de alumínio [24].

Na Figura 4 é mostrado os componentes que formam uma série fotovoltaica (ou string), composto pela célula, que ao unir várias células dá origem ao módulo e um conjunto de módulos é o chamado string.

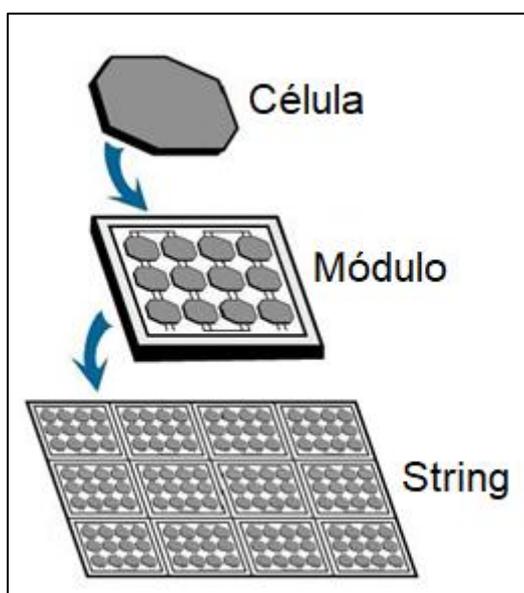


Figura 4 – Desenho esquemático mostrando uma Célula, o Módulo e String (adaptado)

Fonte: [25]

Os PV mais comuns são a base de silício cristalino, onde os módulos contêm uma estrutura de alumínio, uma camada de vidro, uma camada encapsulante de copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA) transparente e as células fotovoltaicas, uma folha protetora traseira, chamada *backsheet* e a caixa de junção, como é mostrado na Figura 5. Já a célula é formada por uma lâmina de silício, eletrodo de prata na parte da frente e um eletrodo de alumínio na parte de trás e, entre as células, há fios de cobre revestidos de chumbo, que servem para conectá-las [26].

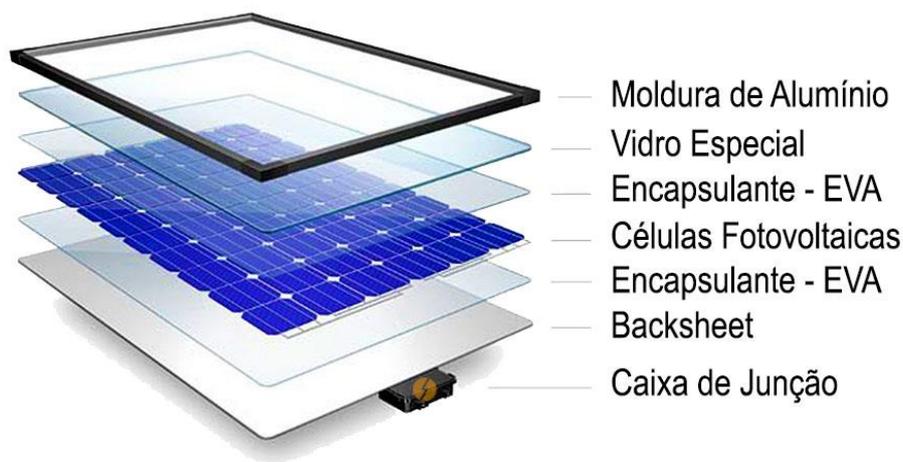


Figura 5 – Componentes de um módulo fotovoltaico (adaptado de LIM, et al. (2022) [27])

3.2.2. Gestão de vida útil

Os resíduos de PV podem ser gerados em diversos momentos, tais como: em sua fabricação, dentro da indústria, ao longo do transporte, durante sua instalação e ao término da vida útil, que é de 25 a 30 anos.

A inclusão de módulos fotovoltaicos na Diretiva europeia *waste electrical and electronic equipment* (WEEE) poderá ajudar a diminuir os potenciais efeitos negativos do descarte inadequado, incluindo a liberação de contaminantes como chumbo e cádmio, bem como a perda de recursos potencialmente valiosos, como metais reaproveitáveis. Ao gerenciar o fim da vida útil, segundo o art. 9º da Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei 12305/2010) [28], três estratégias a seguir podem ser levadas em consideração: reduzir, reutilizar e reciclar. Alguns exemplos dessas estratégias são: o usuário ser menos suscetível às estratégias de marketing; quando a eficiência do painel diminuir, vender em mercados de segunda mão ou doar para uma ONG especializada que pode ainda reutilizá-lo para geração de energia com fins sociais; e por fim reciclar através de processos mecânicos, químicos ou térmicos para obter materiais de interesse, respectivamente.

A Figura 6 mostra um plano de gestão de rejeitos onde a melhor alternativa seria a não geração dele, mas como muitas vezes isto é inviável, a reciclagem entra como uma boa técnica de recuperação antes de realizar o descarte final

deste material. Devido ao acréscimo da utilização de painéis solares, a geração de resíduos acaba aumentando drasticamente, por isso é de extrema relevância que haja uma gestão deles.

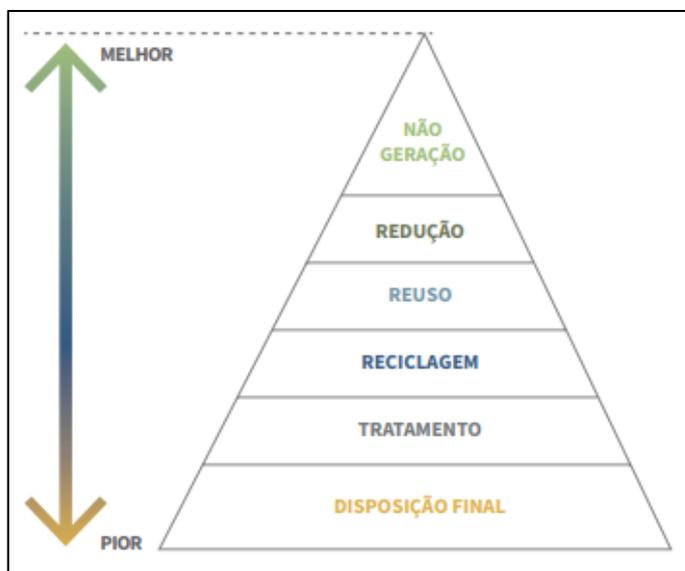


Figura 6 – Prioridade de gerenciamento de resíduos (adaptado)

Fonte: [28]

Além disso, as vantagens ambientais dos produtos reciclados normalmente estão relacionadas à redução do consumo de energia e emissões, bem como à economia de espaço em aterros. Essas vantagens tornam-se cruciais quando se trata de metais com algum interesse econômico (Ag, Cu, Al, Si, Ga, entre outros), pois os processos de extração consomem muita energia e geram muitas emissões. Portanto, diante da falta de recursos, essa conversão de resíduos em materiais ainda aproveitáveis está se tornando cada vez mais importante [29].

Um fator importante para a avaliação do gerenciamento de resíduos é a avaliação de ciclo de vida (ACV), a qual possibilita a avaliação dos impactos durante a vida útil dos REEE. Porém, no Brasil, essa análise se torna muito complexa e difícil devido à carência de uma política estruturada de recolhimento e reciclagem [30].

3.2.3. Reciclagem

A reciclagem é de suma importância no mundo moderno, uma vez que, através dela, consegue-se fechar o ciclo de um material. Ao atingir o final da sua vida útil, este pode ser transformado em outro produto através da reciclagem (processo que envolve, obrigatoriamente, mudanças nas propriedades físicas ou químicas). Quando chegam ao fim de sua vida útil, eles tornam-se os chamados resíduos sólidos (RS) e podem ser reciclados. Os resíduos apresentam dois caminhos que podem ser seguidos: o descarte ou a reciclagem. Ao reciclar, é possível transformá-los em matéria prima para fabricação de outros ou novos produtos [31]. A gestão de RS de aparelhos eletroeletrônicos, entre eles os PVs, é um dos maiores desafios deste século, em função do acréscimo da utilização dos mesmos gerando, também, mais RS, que contém materiais de valor e/ou perigosos como matéria prima [32].

A recuperação de módulos fotovoltaicos protege o solo e águas subterrâneas de metais e substâncias tóxicas. No entanto, para os painéis fotovoltaicos de silício, o cenário não é favorável e apresenta diversos desafios. Isso ocorre devido ao material recuperado em maiores quantidades ser de valor reduzido somado a procedimentos/processos de custo elevado. Além disso, o volume gerado atualmente ainda é pequeno, e a inexistência de uma infraestrutura para reciclagem para este tipo de PV resulta em um encarecimento do processo [33].

Para realizar a reciclagem deve ser analisada a sua sustentabilidade econômica, que depende diretamente dos materiais de valor recuperados. No entanto, essa tarefa está se tornando cada vez mais complexa, devido às mudanças de composições destes painéis cada vez mais rápidas e contínuas. Um exemplo de mudança nos painéis fotovoltaicos foi a diminuição da porcentagem de prata (Ag) que, em 2003, era entre 0,14% e 0,2% e em 2013 caiu para 0,07% e 0,16% [34].

3.2.3.1. Reciclagem mundial

De forma genérica pode-se dizer que a reciclagem de REEE, mais especificamente de PV, ainda se encontra em uma fase inicial. Alguns países ou regiões já possuem políticas e regulamentos mais específicos e conseguiram avançar um pouco mais em relação às taxas de reciclagem deste tipo de resíduo.

Na Europa, os primeiros países a acatarem a diretiva da União Europeia (UE), referente aos REEE, sobre componentes de painéis fotovoltaicos, foram os países da Grã-Bretanha, Inglaterra, Escócia e país de Gales, entrando em vigor dia 1º de janeiro de 2014. Na Alemanha, a regulamentação exige que os fabricantes registrem seus produtos e tenham planos de tratamento de fim de vida útil, caso contrário, poderão ser autuados [35].

Nos EUA, a associação das indústrias de energia solar (SEIA) deu início a um programa de reciclagem voluntária de módulos fotovoltaicos apenas em 2016. Na maioria das vezes estes recicladores voluntários não possuem instalações próprias para isso, utilizam ou alteram instalações já existentes para realizar o processo [36]. Além disso, em um cenário global, é comum ocorrerem exportações ilegais de REEE de países ricos, como Estados Unidos, Canadá, países da UE, Japão e Austrália, com destino a países mais pobres, principalmente no sudeste asiático e no continente africano, com o falso pretexto de bens usados [36], [37].

3.2.3.2. Reciclagem de painéis fotovoltaicos e potencial econômico

O descarte impróprio de resíduos de PV, além do prejuízo ambiental também resulta em uma perda de matérias-primas valiosas e convencionais, como prata, cobre, silício e alumínio, que podem ser vendidas no mercado de commodities [37]. A maior porção dos materiais recuperados são segmentos de vidro e fitas de cobre, que podem ser reutilizadas diretamente para fabricação de novas placas solares [36].

Apesar disso, o elemento mais atrativo é a prata, já que sua recuperação representa cerca de 30 a 35% do valor total do painel fotovoltaico. [38]. Além disso, a produção de prata pode atingir seu pico em 2030 e, devido ao seu rápido

emprego e pouca disponibilidade, pode haver uma escassez em meados de 2075 [38], [39]. Embora esse metal seja extremamente importante, ainda não há uma rota consagrada para a sua reciclagem a partir de PV. No Quadro 2 pode-se ver alguns estudos nas áreas de hidrometalurgia, pirometalurgia e eletrometalurgia com suas respectivas conclusões.

Quadro 2 – Estudos nas áreas de hidrometalurgia, pirometalurgia e eletrometalurgia para reciclagem de painéis fotovoltaicos

Área	Autor	Conclusão
Hidrometalurgia	TAO e YU (2015)	A prata de PV pode ser extraída através de lixiviação em ácido nítrico e, posteriormente, eletrólise.
	HAN, et al. (2022)	Pode-se recuperar quase 100% de Ag na forma de cloreto de prata através da adição de cloreto de sódio.
	KUROIWA, et al. (2013)	Foi possível recuperar germânio de painéis solares descartados utilizando complexação seletiva, adsorção em membrana e eluição, e extração por solvente.
Pirometalurgia	LIU, et al. (2022)	Após lixiviação ácida com HNO ₃ e extração individual, conseguiram otimizar as condições de separação de Cu, In e Ga de painéis fotovoltaicos de filmes finos adicionando hidróxido de amônia para formar hidróxido de metal e converter em óxidos através de calcinação, obtendo pureza superior a 99%.
	WANG, et al. (2019)	Pode-se separar, em um painel fotovoltaico, a parte traseira do painel (<i>backsheet</i>), vidro e wafers de silício não danificados através de pirólise.
Eletrometalurgia	SONG, et al. (2019)	Através de um processo chamado fragmentação de alta voltagem (HVF) – que são descargas de pulso de alta voltagem em água – conseguiram concentrar produtos fragmentados seletivos de painéis fotovoltaicos, tais como Cu, Al, Pb, Ag e Sn.

Nos capítulos a seguir serão abordados alguns processos e/ou técnicas que podem ser utilizados em PV e que tem relação com a metodologia utilizada nesta dissertação.

3.3. Processos de Reciclagem

Os processos de reciclagem podem ser divididos em quatro grupos principais: Processamento Mecânico (ou pré-tratamento), Hidrometalurgia, Pirometalurgia e Eletrometalurgia. Também podem ser empregados processos híbridos, fazendo a combinação entre eles [46]. Neste trabalho foi utilizado o processamento mecânico e hidrometalurgia, que terão uma atenção maior.

3.3.1. Processamento Mecânico

Os primeiros passos na recuperação de metais de REEE geralmente envolvem processos físicos/mecânicos. Visando a isso, foram desenvolvidos diversos métodos de tratamentos mecânicos, os quais se baseiam, principalmente, nas diferenças físicas dos materiais. As tecnologias mais comumente utilizadas são: separação eletrostática e/ou magnética, separação por densidade e separação granulométrica – além da cominuição/moagem. [47].

A cominuição, ou moagem, é um dos processos iniciais e de extrema importância para os processos posteriores de reciclagem [48]. Muitas vezes, após este processo, utiliza-se a separação granulométrica, o qual é empregado para uniformizar o material cominuído, visto que algum material pode ter uma tendência de concentrar-se em determinada fração. Ainda sobre esse contexto, JANYASUTHIWONG, et al. (2015) [49], detectaram, em resíduos de PCI, uma maior presença de cobre em partículas maiores que 0,5 mm, quando comparadas com granulometrias menores.

Outra possibilidade de processamento mecânico é a separação por densidade que abrange uma passagem de um determinado material por um fluido (ar ou líquido) no qual a separação se dá através de forças gravimétricas pela diferença de densidade entre os materiais [50]. Além disso, também pode ser aplicada a separação magnética após a cominuição do material, principalmente em REEE. O processo acontece através de propriedades

magnéticas, onde se espera que ocorra maior concentração de metais ferromagnéticos na fração magnética – como ferro, níquel e cobalto, por exemplo [51]. A separação eletrostática também faz parte dos processos mecânicos e vai ser melhor explicada no capítulo seguinte, visto que foi utilizada neste trabalho.

3.3.1.1. Separação Eletrostática

A separação eletrostática pode ser definida como um fracionamento seletivo de corpos carregados eletricamente, e tem sido comumente utilizado em experimentos laboratoriais, principalmente para separação de componentes eletrônicos [52]. O modelo mais usual é o separador corona-eletrostático do tipo rolo (Figura 7).

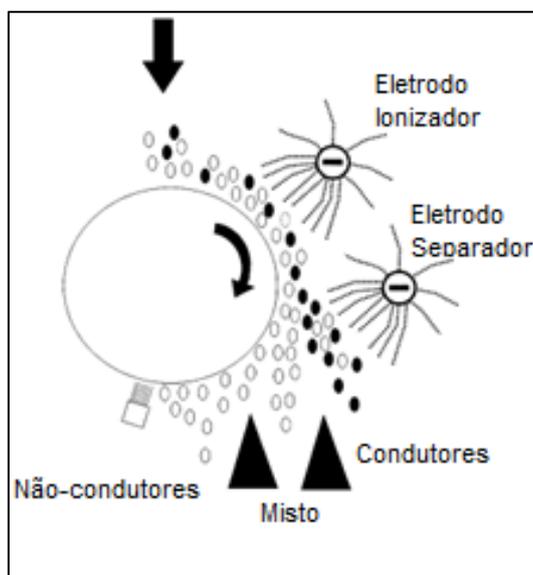


Figura 7 – Separador eletrostático tipo rolo, separando as amostras em frações condutoras, mista e não condutoras (adaptado de DIAS, et al. (2018) [53])

No passado, os separadores eletrostáticos eram produzidos para serem utilizados na recuperação de metais não ferrosos de sucata de automóveis ou tratamento de resíduos sólidos urbanos. Hoje em dia, além disso, este equipamento também é utilizado para recuperação de metais de outras fontes, como sucata eletrônica por exemplo. O equipamento conta com dois eletrodos de corrente contínua, sendo um deles de indução e outro de atração. Seu funcionamento se dá a partir da ionização, através do eletrodo ionizante, das partículas em contato com a superfície de um rolo aterrado. Devido a diferença

na condutividade elétrica entre metais e não metais, os elementos condutores descarregam devido ao contato com o rolo, ao passo que os não condutores permanecem atraídos pelo rolo em razão das forças de Coulomb [39], separando-as em 3 frações: Condutores (C), misto (M) e Não-condutores (NC).

Veit, et al. (2004) [39] aplicaram esta técnica com a finalidade de recuperar metais de PCI e concluíram que o uso da separação eletrostática foi eficiente, conseguindo frações metálicas bastante concentradas, com 50% de cobre, 25% de estanho e 7% de chumbo. Além disso, DIAS, et al. (2018) [53], também demonstraram, a partir de testes realizados, que se pode obter uma boa separação utilizando o mesmo equipamento, concentrando 95% dos metais de resíduos de painéis fotovoltaicos na fração condutora. Ainda sobre o separador eletrostático, utilizando resíduos de cabos e fios elétricos moídos com granulometria menor que 2 mm, BEDEKOVIĆ e TRBOVIĆ (2020) [54] conseguiram obter uma fração de massa com 97,88% de Al, sendo feita a recuperação de 91,2%.

Dessa forma, ficou comprovado que a separação eletrostática é, portanto, um processo mecânico eficiente e relativamente barato, em comparação a outros tipos de separação, pois necessita pouca energia e não gera efluentes de subprodutos.

3.3.2. Processos hidrometalúrgicos

Os processos hidrometalúrgicos consistem inicialmente no uso de agentes lixivantes para dissolver metais. Esses agentes podem ser ácidos (por exemplo, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fluorídrico) e/ou bases (por exemplo, hidróxido de sódio) e podem ser aplicados em conjunto com oxidantes, como peróxido de hidrogênio, por exemplo [47]. São exemplos de técnicas hidrometalúrgicas, além da lixiviação, a extração por solvente, precipitação seletiva e cementação.

O processo de lixiviação envolve a extração de componentes solúveis de um sólido, que contém o metal (ou metais) de interesse em sua composição, através do contato deste com uma solução aquosa [55]. Este processo tem como

principal objetivo a dissolução de metais de interesse, podendo ser ácida ou alcalina [56]. Para a escolha do agente lixiviante deve-se levar alguns fatores em consideração, tais como: a composição do material a ser lixiviado, solubilidade do metal de interesse, relação custo/benefício e considerações ambientais [55], [57], [58]. Neste trabalho, será feito o uso do procedimento de lixiviação ácida.

A extração por solvente é um processo em que reagentes altamente seletivos transportam metais individualmente de uma solução aquosa mista (proveniente da lixiviação), isto é, com uma mistura de metais dissolvidos, para a fase orgânica [59]. Utilizando este tipo de processo, FUPENG, et al. (2017) [60] alcançaram mais de 99% de eficiência na recuperação de gálio e germânio de REEE. Já a precipitação seletiva pode ser utilizada tanto para purificar soluções lixiviadas quanto para recuperar metais em uma forma mineralógica valiosa [61]. NOGUEIRA, et al. (2023) [62], por exemplo, recuperaram mais de 90% de ouro, a partir desta técnica, de soluções mono-elementares e de lixiviação de CPUs.

Ainda sobre os processos hidrometalúrgicos, existe a cementação, que é um método muito utilizado para purificar soluções metálicas, visando remover metais como cobre, cádmio, cobalto, níquel, entre outros [63]. Um estudo feito por ZHANG, et al. (2023) [64] demonstrou um método eficaz para reciclagem de resíduos de fosfeto de índio (InP), utilizando cementação com uma placa de alumínio em uma solução já lixiviada (que atingiu 99% de eficácia), resultando em uma recuperação de mais de 90% de índio em forma de uma esponja metálica.

4. METODOLOGIA

Para realizar este trabalho foi utilizado um painel solar fotovoltaico de silício policristalino. Primeiramente, amostras deste painel foram recortadas, cominuídas e caracterizadas para saber sua composição metálica. Em seguida, a pesquisa foi direcionada para estudar processos de separação e concentração, especialmente da prata e do silício cristalino puro, sem a presença de sílica (vidro). Os principais processos são mostrados na Figura 8.

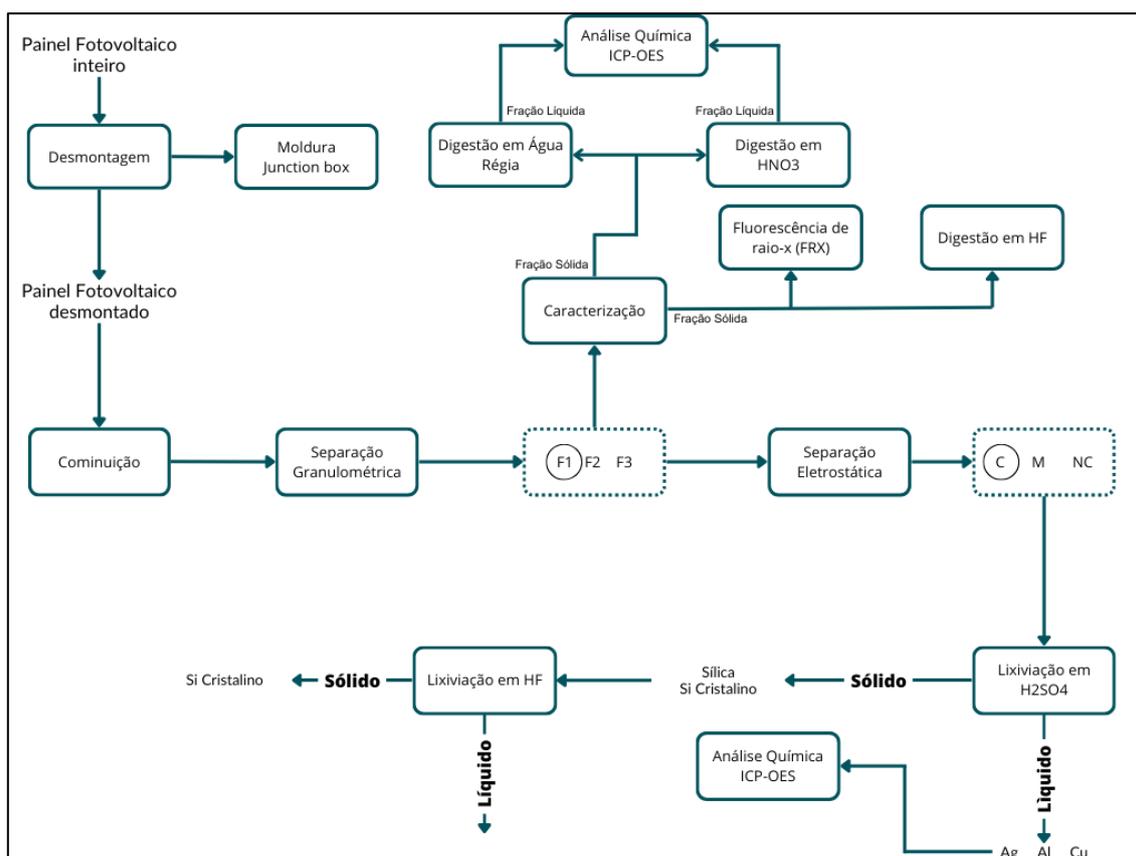


Figura 8 – Fluxograma das principais etapas e procedimentos realizados

F1: < 0,5 mm; F2: intermediário entre 0,5 e 1,0 mm; F3: > 1,0 mm

C: Condutor; M: Misto; NC: Não-condutor

4.1. Dados do painel

O painel fotovoltaico utilizado possuía, inicialmente, 1956 mm x 992 mm x 40 mm e 22 kg. Para o presente trabalho precisou-se recortar apenas módulos deste painel, como mostrado na Figura 9, para ser moído e dar continuidade ao

estudo. Visto que a composição é uniforme, não foi preciso adotar nenhuma estratégia para realizar o destaque dos módulos.



Figura 9 – Vista traseira do Painel Fotovoltaico com exemplos de amostras recortadas

Primeiramente os módulos do painel fotovoltaico foram recortados utilizando uma tesoura de corte de chapa metálica (Figura 10). Optou-se por recortar dois módulos por vez para facilitar o procedimento de moagem e otimizar o tempo de recorte.



Figura 10 – A: Módulo recortado B: Tesoura de corte de chapa metálica

4.2. Cominuição

Foi utilizado 4,58 kg de material para a etapa de moagem. Foram utilizados dois moinhos de facas, das marcas Rone e Retsch, mostrados na Figura 11.

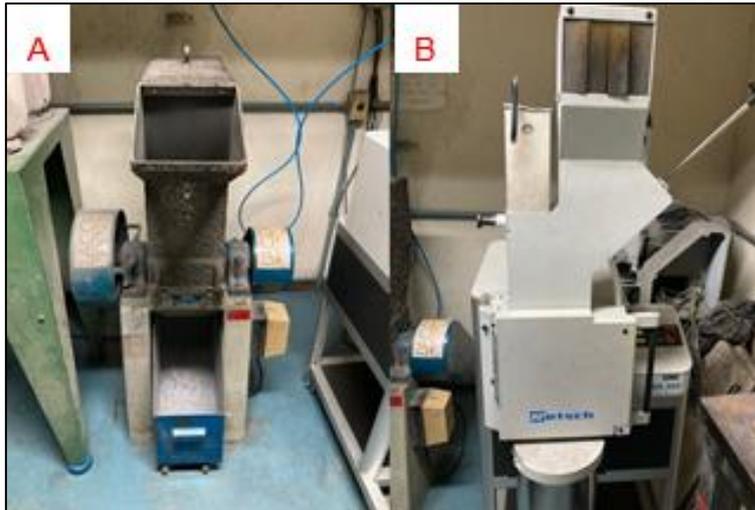


Figura 11 – Equipamentos utilizados na etapa de cominuição. A: Moinho de facas Rone modelo SRB 2305. B: Moinho de facas Retsch modelo SM 300.

O processo de moagem foi realizado em dois estágios, sendo o primeiro utilizando o moinho de facas RONE, com uma peneira de abertura de 8 mm, e o segundo o moinho de facas Retsch. No moinho Retsch utilizou-se uma peneira de abertura de 1,0 mm (Figura 12), com o intuito de obter-se uma amostra com granulometria inferior a 1,0 mm para realizar a separação granulométrica, e uma rotação de 1500 rpm. A massa de resíduo ao final do processo de cominuição é menor que a massa inicial, pois há uma fração que fica retida nas peneiras, além de outras perdas (poeira).

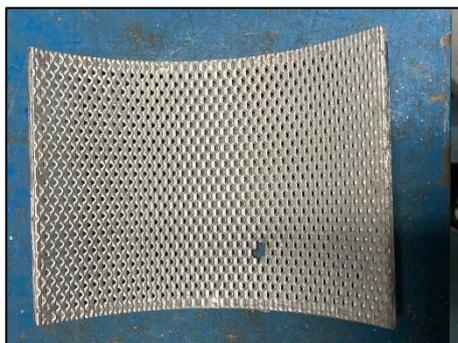


Figura 12 – Peneira de 1,0 mm utilizada no moinho de facas marca Retsch

4.2.1. Separação Granulométrica

No processo de separação granulométrica foi utilizado um agitador de peneiras (Figura 13), usando duas peneiras: uma peneira de abertura de 1,00

mm (*MESH #18*) e outra de abertura de 0,5 mm (*MESH #35*), exibido na Figura 14.



Figura 13 – Agitador de peneiras Bertel



Figura 14 – Peneiras utilizadas na etapa de separação granulométrica. A: Peneira de *MESH #18*. B: Peneira de *MESH #35*

Após este processo obteve-se três frações distintas, denominadas F_1 , F_2 e F_3 , sendo $F_1 < 0,5$ mm, F_2 intermediário entre 0,5 mm e 1,00 mm e $F_3 > 1,0$ mm.

4.3. Caracterização

Após a cominuição e separação granulométrica em 3 frações, amostras foram coletadas para serem caracterizadas quimicamente. Baseado em estudos já realizados por Dias, et al. (2018) [53], as três frações foram submetidas a uma digestão em água régia 3:1, ou seja, 3 partes de ácido clorídrico 37% para 1 parte de ácido nítrico 65%, em triplicata, sob agitação utilizando agitadores magnéticos (Figura 15) e temperatura ambiente, em torno de 25°C. Para isso, foi utilizado uma razão sólido/líquido de 1:10, isto é, 10 ml de água régia para cada 1 g de produto moído.



Figura 15 – A: Agitador magnético Fisatom. B: Agitador magnético Tecnal

Após isso, a solução foi filtrada, ajustada a um volume de à 250 ml e reservada (Figura 16) para ser submetida às análises por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) (Figura 17), a fim de quantificar a porcentagem dos elementos em cada fração. A parte sólida, que não foi digerida (Figura 18) foi lavada, secada e analisada por FRX (Figura 19), a fim de verificar os materiais remanescentes e tentar avaliar o comportamento do silício cristalino de acordo com a granulometria. A fim de quantificar o Si cristalino e a Sílica nesta fração sólida, uma digestão com HF foi realizada e a sua metodologia está detalhada no capítulo 4.6.



Figura 16 – Soluções obtidas na etapa de digestão com água-régia. A: F₁, B:F₂, C:F₃



Figura 17 – Equipamento de Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Individualmente Acoplado (ICP-OES), marca Aligent Technologies, série 5110

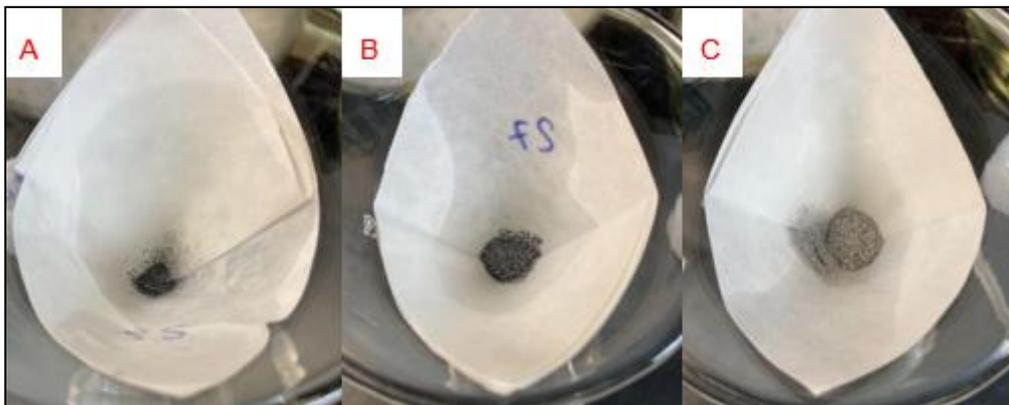


Figura 18 – Amostra sólida não digerida pelo processo de digestão ácida. A: F₁; B: F₂; C: F₃



Figura 19 – Equipamento de fluorescência de raio-x (FRX), marca Thermo Scientific Niton XRF Analyzers

Posteriormente, visto que a prata pode precipitar com a solução de água régia como cloreto de prata AgCl , realizou-se um novo processo de digestão utilizando somente HNO_3 (Figura 20), com a mesma proporção de 1:10, para outra fração da mesma amostra. Esse processo também foi realizado em triplicata para cada fração.

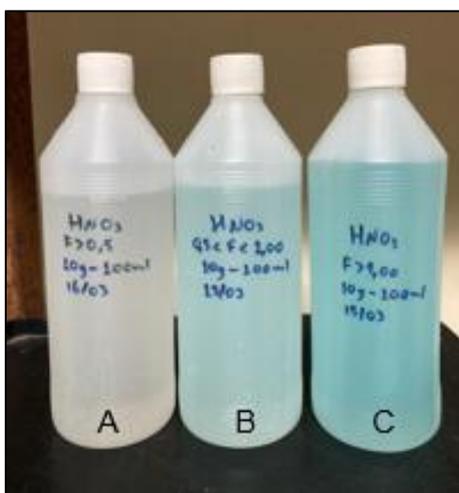


Figura 20 – Soluções obtidas na etapa de digestão com HNO_3 . A: F₁, B:F₂, C:F₃

4.4. Separação eletrostática

Na etapa de separação eletrostática foi utilizado apenas a fração F₁. Essa escolha foi baseada nos resultados da etapa de caracterização. Foram feitos estudos no separador eletrostático (Figura 21) para separar/concentrar

especialmente prata e silício cristalino. Estes testes foram feitos para realizar a separação de materiais condutores e não-condutores, variando parâmetros como tensão, rotação do rolo, distância e ângulo dos eletrodos de ionização e atração, ângulo dos defletores (condutores e não-condutores) e a posição da calha.



Figura 21 – Separador eletrostático de rolos, marca Imbrás, utilizado para separar materiais condutores de não-condutores da fração F_1

Diversos testes foram realizados para encontrar a melhor combinação de parâmetros (Quadro 3) para uma separação efetiva, ou seja, maior concentração de metais de interesse e valiosos na fração condutora. Em todos os experimentos foi necessário utilizar um desumidificador durante todo o processo, para reduzir a umidade da amostra e do ambiente interno do separador eletrostático – inferior a 50%. Baseado no estudo prévio de DIAS, et al., 2018 [53], foram realizados seis testes, mostrados na Figura 22, para alcançar os parâmetros ideais.

Quadro 3 - Valores dos parâmetros considerados ideais no separador eletrostático

Parâmetros	Valor
Rotação	75 rpm
Tensão	38 kV
Distância do eletrodo de ionização em relação ao centro do rolo	25 cm
Ângulo do eletrodo de ionização em relação ao rolo	55°
Posição nos eixos x e y do eletrodo de ionização	X (120-270); Y (140-270)
Distância do eletrodo de atração em relação ao centro do rolo	28 cm
Ângulo do eletrodo de refino em relação ao rolo	65°
Posição nos eixos x e y do eletrodo de refino	X (210-430); Y (70-170)

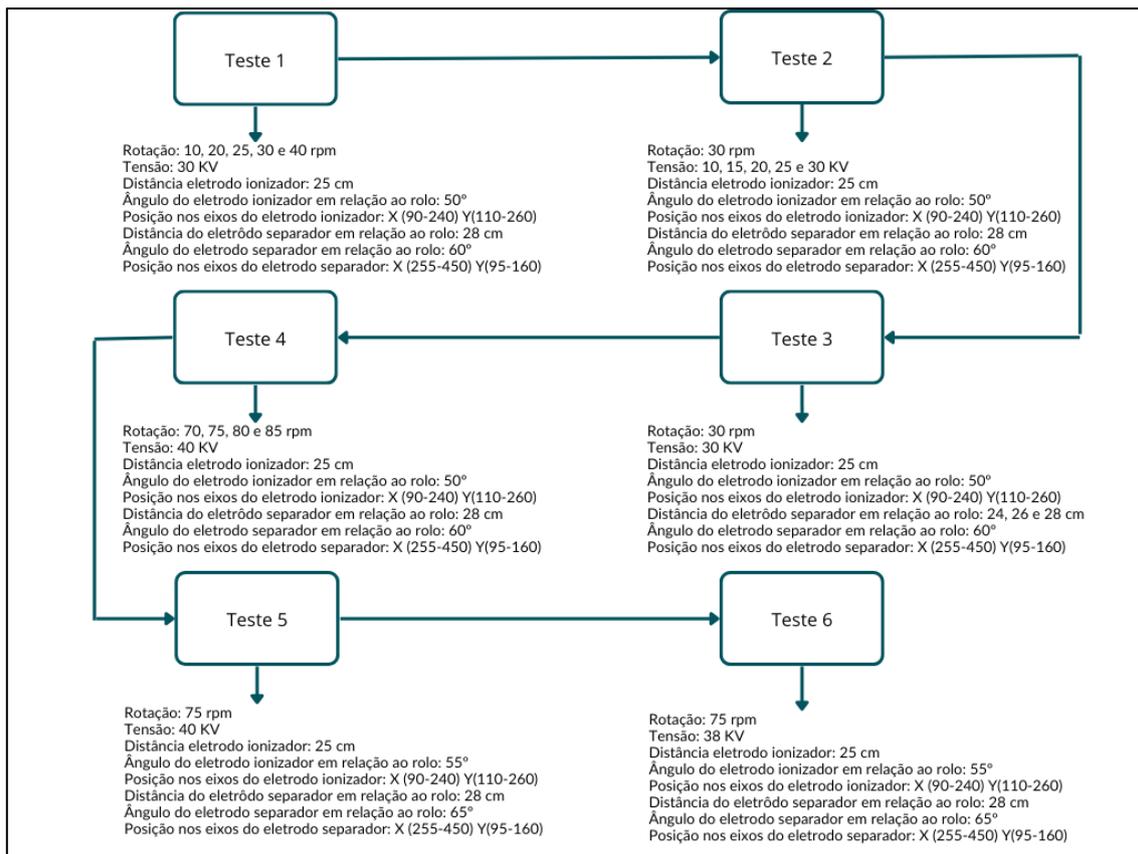


Figura 22 – Testes realizados no separador eletrostático para encontrar os parâmetros ideais de separação

Para verificar a eficiência dos resultados, durante os testes, foi adotada uma inspeção visual e foi verificado que os resultados, nos testes 1, 2 e 3, não estavam satisfatórios, pois a concentração de metais era semelhante nas três frações (condutora, mista e não-condutora). Por conta disso, foram feitos estudos complementares e, baseado no estudo feito por Veit, et al. 2004 [39], (que utilizou a separação eletrostática com sucata de PCI) elevou-se a tensão e rotação nos testes seguintes. Com isso, conseguiu-se com que materiais condutores diminuíssem bruscamente sua presença na fração não condutora, porém, visualmente, ainda havia materiais não condutores na fração condutora, então, observando a trajetória das partículas, elevou-se o defletor (condutores)

(Figura 23) e, assim, conseguiu-se obter uma fração mais pura em termos de materiais condutores nesta fração.

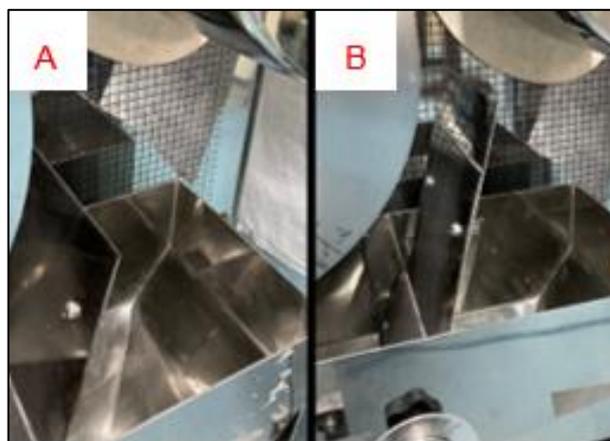


Figura 23 – Posição do defletor no separador eletrostático. A: defletor com altura padrão B: defletor com altura elevada

Feito isso, baseado nos parâmetros testados anteriormente, foi adotado os parâmetros mostrados no Quadro 3. A tensão foi alterada de 40 kV para 38 kV com o intuito de diminuir as descargas elétricas no equipamento, que ocorriam devido à névoa ionizada formada no interior do equipamento devido a granulometria da amostra ser muito baixa. Ao verificar os resultados, para ver se haveria mudança nos resultados, percebeu-se que não houve, então foi adotado 38 kV.

Após fixar os parâmetros ideais, foi realizado um teste em triplicata para comprovar os resultados. Ao finalizar os testes, parte das amostras coletadas na fração condutora, não condutora e mista foram levadas para lixiviação e, posteriormente, análise química por ICP e outra parte foi analisada por FRX.

4.5. Lixiviação em $H_2SO_4 + H_2O_2$

Posteriormente aos estudos relacionados ao separador eletrostático, o qual possibilitou encontrar os parâmetros ótimos para a separação dos metais de interesse, utilizou-se a fração condutora para realizar as lixiviações utilizando $H_2SO_4 + H_2O_2$ (com 5% de concentração, para potencializar o processo de lixiviação) em um micro-ondas da marca Anton Paar (Figura 24). Estas lixiviações visam solubilizar especialmente a prata e concentrar o silício cristalino

(além da sílica) na fração sólida. Os testes preliminares foram baseados em estudos anteriores de TURAN, SARI e MILLER, 2016 [65], alterando a concentração de ácido sulfúrico, temperaturas e relação sólido/líquido. Os parâmetros que irão ser estudados nos testes são mostrados nas Quadro 4 e Quadro 5.

Quadro 4 – Parâmetros dos testes de lixiviação com $H_2SO_4 + H_2O_2$

	Concentração de H_2SO_4	Temperaturas	Relações Sólido/Líquido
Bateria de testes	0,5 M e 1,0 M	120°C e 100°C	1:10 e 1:20

Quadro 5 - Parâmetros adotados para cada triplicata lixiviada com $H_2SO_4 + H_2O_2$ no micro-ondas

Temperatura	Identificação das triplicatas	Concentração molar (M)	Relação sólido/líquido
120°C	1	0,5	1:10
	2	1,0	1:10
	3	0,5	1:20
	4	1,0	1:20
100°C	5	0,5	1:10
	6	1,0	1:10
	7	0,5	1:20
	8	1,0	1:20



Figura 24 – Micro-ondas digestor de amostras, marca Anton Paar, utilizado nas etapas de lixiviação

Após as lixiviações, as amostras foram filtradas e as soluções foram analisadas em ICP e a parte sólida analisada em FRX.

4.6. Lixiviação em HF

Visto que o FRX não é capaz de diferenciar silício cristalino de sílica, foi realizada uma digestão em HF para dissolver apenas SiO_2 , baseando-se no estudo de PARK e PARK (2014) [66], que conseguiram reduzir a camada de sílica em módulos fotovoltaicos utilizando ácido fluorídrico 49%, e no Langes Handbook of Chemistry [67], o qual mostra quais ácidos são e não são capazes de dissolver diversos elementos. Foram realizados 4 testes preliminares utilizando apenas vidro, mostrados no Quadro 6, para avaliar a eficiência da digestão com HF e os melhores parâmetros. Devido a estes resultados preliminares, onde foi dissolvido 81 % da massa total, escolheu-se os parâmetros T4.

Quadro 6 – Teste de parâmetros para digestão de vidro de painel fotovoltaico com HF

Identificação	Temperatura	Relação Sólido/Líquido	Quantidade de amostra antes da lixiviação	Quantidade de amostra após a lixiviação
T ₁	150 °C	1:5	1 g	0,60 g
T ₂	150 °C	1:10	1 g	0,52 g
T ₃	150 °C	1:15	1 g	0,37 g
T ₄	150 °C	1:20	1 g	0,34 g

A digestão com HF foi realizada na condição T4 (150°C e relação s/l 1:20) para a fração F₁ (pós processos de separação granulométrica) e na fração condutora de F₁ (pós processo de separação eletrostática e lixiviação com H₂SO₄) a fim de tentar diferenciar o que era Si cristalino e Sílica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão expostos por meio de tópicos correlacionados às etapas previamente executadas.

5.1. Cominuição

Inicialmente, para o processo de cominuição, foi utilizado 4,58 Kg de painel fotovoltaico. Após o processo de moagem no moinho RONE, o qual utiliza uma peneira de abertura de 8 mm, obteve-se 4,06 Kg. Posteriormente, foi moído um total de 2,0 Kg dessa amostra utilizando o moinho Retsch, atingindo-se uma granulometria inferior a 1mm e um total de 1,96 Kg. Os polímeros desprendidos durante o processo foram guardados para futuros estudos de recuperação.

Após os processos de moagem pode-se verificar uma diferença de massa comparado ao início. Isso ocorre devido às perdas relativas ao processo, tais como poeira, material retido nas facas ou na peneira. No total, o processo de cominuição teve perdas de 12,11 % em massa.

5.2. Separação granulométrica

Para a separação granulométrica utilizou-se 1,96 Kg resultantes da moagem. Este processo serviu para separar o material em três frações distintas, denominadas F_1 , F_2 e F_3 , sendo $F_1 < 0,5$ mm, F_2 intermediária entre 0,5 e 1,0 mm e $F_3 > 1,0$ mm, mostradas na Figura 25. A fração F_1 apresentou 1,55 Kg, totalizando mais de 70 % de todo o material, enquanto a F_2 teve 13,29 % e a F_3 2,58 %, além de 1,84 % relativos a perdas no processo (poeira) e 3,06 % que se refere ao backsheet desprendido da parte traseira dos módulos durante a moagem.

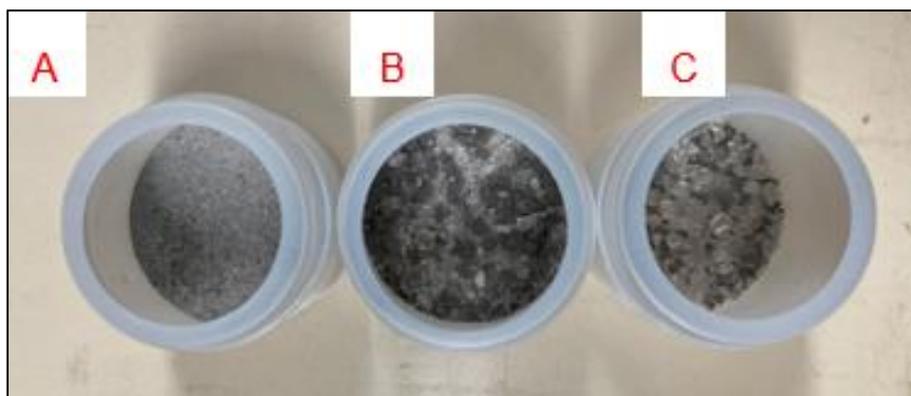


Figura 25 – Frações após separação granulométrica. A: F₁, B: F₂ e C: F₃

5.2.1. Caracterização de F₁, F₂ e F₃

Na etapa de caracterização foi possível observar qual fração apresentava maior concentração dos metais de interesse através das digestões em meio ácido (Quadro 7). Não foi possível quantificar a concentração de Si devido à sua insolubilidade nos ácidos utilizados neste processo – Água régia e HNO₃.

Quadro 7 – Análise química por ICP-OES das soluções lixiviadas para as três frações granulométricas apresentando as quantidades de metais de interesse (Ag, Al e Cu) em %

F ₁	Ag	0,006
	Al	2,17
	Cu	0,57
	Si	-
F ₂	Ag	0,008
	Al	0,15
	Cu	9,62
	Si	-
F ₃	Ag	0,006
	Al	0,07
	Cu	50,6
	Si	-

Os resultados indicam claramente que a F₁ apresenta a maior quantidade de Ag enquanto a F₃ possui uma maior concentração de cobre. Isso ocorre pelo cobre ser encontrado em forma de fios, dificultando seu peneiramento, devido ao comprimento, por isso tende a se concentrar em F₃.

A F₁, além de ter a maior concentração de prata, é a fração que contém a maior massa – cerca de 79,3 %, conforme resultados da separação granulométrica.

Através de análises de fluorescência de raios-x (FRX) foi possível verificar a concentração de Si (Quadro 8) em cada fração. Essa técnica não é capaz de diferenciar o Si cristalino da sílica (presente no vidro), desta forma, não é possível saber o quanto destes teores representam Si cristalino e quanto representa Si na forma de vidro. A fração F1 representa quase 80% da massa e apresenta a maior concentração de Ag e seria naturalmente a fração escolhida para a etapa seguinte de separação eletrostática.

Quadro 8 – Análise por FRX das três frações granulométricas apresentando as quantidades de Si

	Si
F ₁	29,10 %
F ₂	26,12 %
F ₃	21,86 %

5.3. Separação eletrostática

Nesta etapa, utilizando a fração F₁ foram realizadas uma bateria de 6 testes, alterando parâmetros, a fim de encontrar os parâmetros ideais de separação eletrostática. A concentração de metais de interesse apresentada nos testes 1, 2 e 3, mostrada nos Quadro 9, Quadro 10 e

Quadro 11, respectivamente, indicam que a separação não foi eficiente para estes ensaios, além disso, as 3 frações apresentaram semelhança física (Figura 26).

Quadro 9 - Concentração de metais de interesse, no teste 1, variando a rotação, para a amostra separada em C, M e NC

Rotação	Tipo de fração	% Si	% Al	% Ag	% Cu
10 rpm	NC	33.73	0.85	0.05	0.20
	M	36.55	0.86	0.03	0.04
	C	31.96	0.49	0.02	0.08
20 rpm	NC	35.07	1.05	0.04	0.26
	M	39.47	0.84	0.02	0.08
	C	32.83	0.67	0.02	0.06
25 rpm	NC	32.54	0.64	0.03	0.07
	M	39.45	1.15	0.04	0.28
	C	35.28	1.03	0.01	0.01
30 rpm	NC	32.13	0.59	0.02	0.09
	M	39.56	0.80	0.03	0.10
	C	32.73	0.60	0.08	0.02
40 rpm	NC	32.10	0.72	0.03	0.13
	M	32.62	1.26	0.01	0.07
	C	26.85	0.44	0.02	0.03

Quadro 10 – Concentração de metais de interesse, no teste 2, variando a tensão, para a amostra separada em C, M e NC

Tensão	Tipo de fração	% Si	% Al	% Ag	% Cu
10 kV	NC	32.51	0.79	0.05	0.16
	M	28.27	0.32	0.03	0.13
	C	31.33	0.55	0.01	0.02
15 kV	NC	36.32	1.01	0.04	0.17
	M	33.96	0.51	0.02	0.11
	C	29.66	0.45	0.09	0.01
20 kV	NC	30.55	0.57	0.02	0.07
	M	33.90	0.57	0.01	0.02
	C	31.98	0.65	0.02	0,03
25 kV	NC	32.54	0.64	0.03	0.07
	M	39.45	1.15	0.04	0.28
	C	35.28	1.03	0.02	0.01
30 kV	NC	31.12	0.64	0.03	0.07
	M	44.11	1.35	0.03	0.17
	C	32.67	0.82	0.02	0.07

Quadro 11 – Concentração de metais de interesse, no teste 3, variando a distância do eletrodo de separação em relação ao rolo, para a amostra separada em C e NC

Distância do eletrodo de separação	Tipo de fração	% Si	% Al	% Ag	% Cu
24 cm	NC	30.37	0.53	0.03	0.09
	C	31.81	0.49	0.01	0.04
26 cm	NC	30.92	0.58	0.01	0.04
	C	36.68	0.81	0.02	0.07
28 cm	NC	29.97	0.59	0.02	0.06
	C	33.11	0.85	0.01	0.01

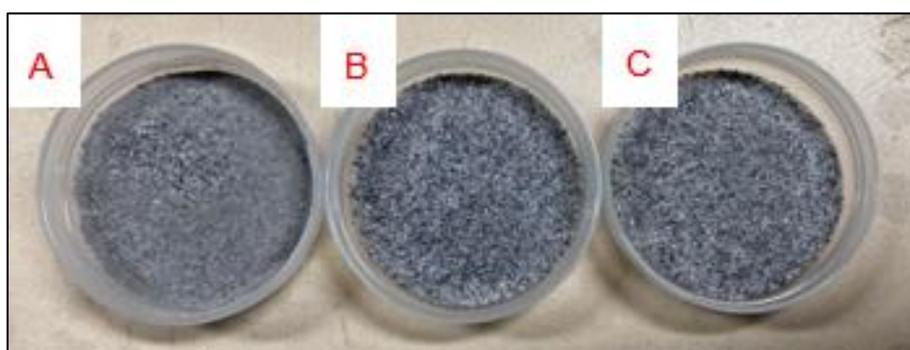


Figura 26 – Amostras semelhantes após separação eletrostática ineficiente
A: Não-condutor, B: Misto, C: Condutor

Posteriormente, como os resultados dos testes anteriores não foram satisfatórios, já que os resultados foram muito semelhantes, indicando que a separação não estava ocorrendo da melhor forma. Por isso, foram realizados os testes 4, 5 e 6 (Quadro 11, Quadro 12 e Quadro 13 respectivamente), aumentando a tensão para o limite do equipamento (40 kV).

Quadro 12 – Concentração de metais de interesse, no teste 4, variando a rotação, para a amostra separada em C e NC

Rotação	Tipo de fração	% Si	% Al	% Ag	% Cu
70 rpm	NC	27,41	0,66	0,03	0,14
	C	30,07	0,85	0,05	0,08
75 rpm	NC	24,23	0,43	0,03	0,10
	C	30,38	0,88	0,07	0,15
80 rpm	NC	27,85	0,62	0,02	0,08
	C	39,69	1,70	0,06	0,03
85 rpm	NC	29,00	0,67	0,06	0,20
	C	26,73	0,31	0,01	0,01

Quadro 13 – Concentração de metais de interesse, no teste 5, variando a distância e ângulo dos eletrodos de ionização e separação, para a amostra separada em C e NC

Distância e ângulo dos eletrodos	Tipo de fração	% Si	% Al	% Ag	% Cu
25 cm e 55°; 28 cm e 65°	NC	27,31	0,50	0,009	0,04
	C	51,89	4,01	0,15	0,82

Quadro 14 – Concentração de metais de interesse, no teste 6, reduzindo a tensão, para a amostra separada em C e NC

Rotação e tensão	Tipo de fração	% Si	% Al	% Ag	% Cu
75 rpm e 38 kV	NC	27,31	0,49	0,009	0,04
	C	68,76	5,29	0,14	0,81

Uma vez que a separação eletrostática se mostrou mais eficiente, podendo ser vista na Figura 27, estes parâmetros foram fixados. O Quadro 15 mostra os parâmetros ideais encontrados após os estudos.

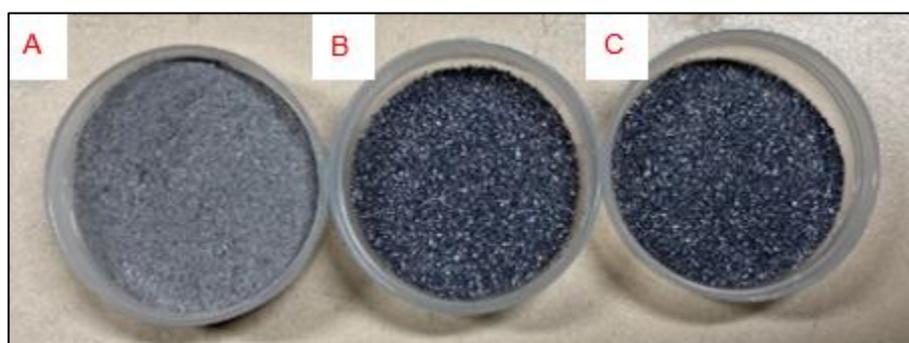


Figura 27 – Amostras não semelhantes após separação eletrostática eficiente
A: Não-condutor, B: Misto, C: Condutor

Quadro 15 – Parâmetros ideais encontrados para separação eletrostática

Parâmetro	Valor
Diferencial de potencial elétrico	38 kV
Umidade do ar	Abaixo de 50 %
Velocidade da calha de alimentação	20 %
Velocidade de rotação do rolo	75 RPM
Distância do eletrodo de ionização em relação ao rolo	25 cm
Ângulo do eletrodo de ionização em relação ao rolo	55°
Posição do eletrodo de ionização em relação ao painel (eixos x e y)	X (120-270); Y (140-291)
Distância do eletrodo de separação em relação ao rolo	28 cm
Ângulo do eletrodo de separação em relação ao rolo	65°
Posição do eletrodo de separação em relação ao painel (eixos x e y)	X (210-350); Y (15-160)
Posição da parede lateral direita do funil em relação ao painel (eixo x)	400
Ângulo do defletor (condutor)	15°
Ângulo do defletor (não-condutor)	15°

Após a fixação destes parâmetros, foi realizado um novo lote de ensaios, em triplicata, para comprovar a eficácia destas variáveis. Devido à semelhança da fração condutora e mista, optou-se por unificá-las para aumentar a massa. O resultado pode ser visto no Quadro 16.

Quadro 16 – Quantidade de material nas frações condutora e não condutora após separação eletrostática utilizando os parâmetros ideais

Teste	Quantidade de amostra (g)	Tipo da fração	Quantidade de amostra por tipo de fração (g)
Ensaio 1	250	NC	230,31
		C + M	8,57
		Perdas (poeira)	11,12
Ensaio 2	250	NC	229,87
		C + M	9,49
		Perdas (poeira)	10,64
Ensaio 3	250	NC	228,04
		C + M	9,91
		Perdas (poeira)	12,05
Total	750	NC	688,22
		C + M	27,97
		Perdas (poeira)	33,81

5.4. Lixiviação em $H_2SO_4 + H_2O_2$

Na etapa de lixiviação, utilizando H_2SO_4 com H_2O_2 , foram realizados dois experimentos com temperaturas de 120°C e 100°C (Figura 28 e Figura 29, respectivamente). Os ensaios foram controlados através da temperatura máxima, de tal forma que nenhum recipiente ultrapassasse em 20°C as temperaturas testadas (140°C no primeiro e 120°C no segundo). Em cada teste haviam 12 amostras (12 tubos), totalizando 24.

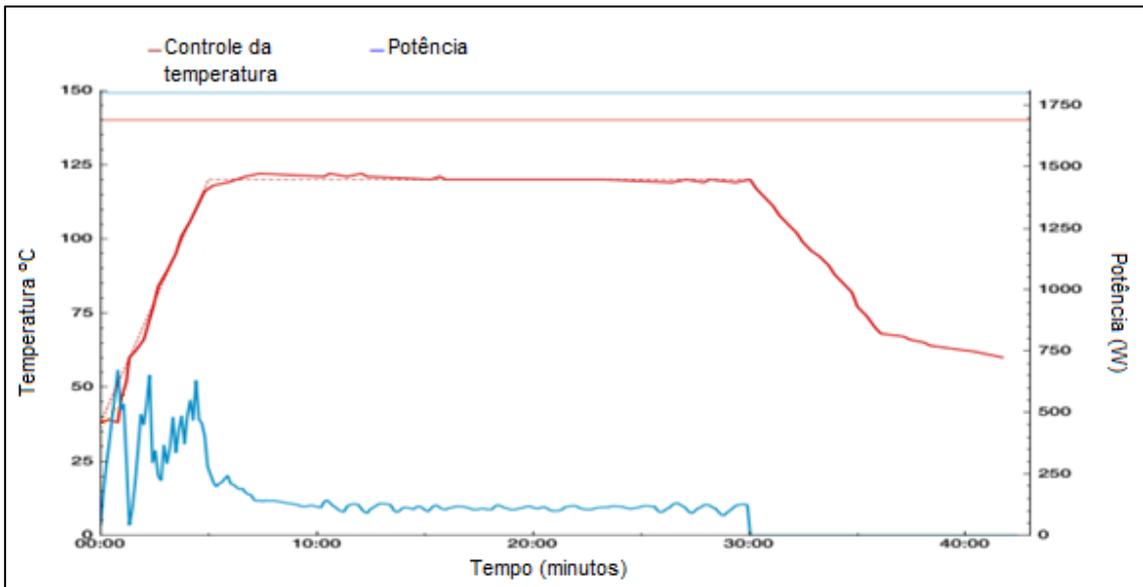


Figura 28 – Gráfico do controle de temperatura do primeiro experimento feito no micro-ondas Anton Paar a 120°C

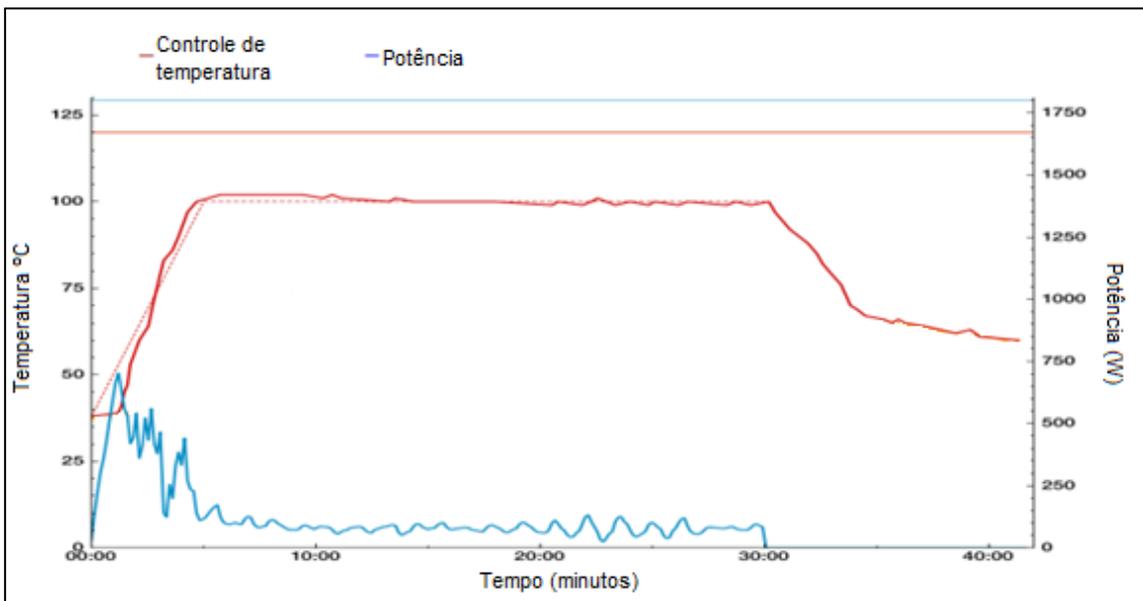


Figura 29 – Gráfico do controle de temperatura do segundo experimento feito no micro-ondas Anton Paar a 100°C

Após a lixiviação, a solução foi filtrada em um balão volumétrico de 50 ml e sua fase aquosa foi levada para análise química por ICP, enquanto a parte sólida foi secada na estufa e, posteriormente, digerida em HF (capítulo 5.5). No Quadro

17 são mostradas as concentrações médias dos elementos que foram dissolvidos em H₂SO₄ (cobre, prata e alumínio) para cada triplicata.

Quadro 17 - Análise por ICP-OES da concentração média de Ag, Al e Cu de cada triplicata após lixiviação em H₂SO₄ em 50 ml

Triplicata	Condições	Ag (g/t)	Al (g/t)	Cu (g/t)
1	120°C, 0,5 M e 1:10	3,027	596,057	27,727
2	120°C, 1,0 M e 1:20	8,540	580,767	35,213
3	120°C, 0,5 M e 1:10	19,633	393,507	54,650
4	120°C, 1,0 M e 1:20	8,983	434,087	39,677
5	100°C, 0,5 M e 1:10	1,227	319,237	16,583
6	100°C, 1,0 M e 1:20	7,037	306,813	12,837
7	100°C, 0,5 M e 1:10	1,973	257,427	60,250
8	100°C, 1,0 M e 1:20	10,847	260,600	28,047

Nota-se que as triplicatas lixiviadas à 120°C – triplicatas 1, 2, 3 e 4 (ver Quadro 5) apresentaram, na sua maioria, melhores resultados quando comparadas àquelas à 100°C (5, 6, 7 e 8). A melhor concentração para prata ocorreu na triplicata 3; para o alumínio na triplicata 1 e para o cobre na triplicata 7. De maneira geral, a melhor opção seria a triplicata 3, pois apresentou a maior concentração para prata. Assim, escolheu-se a triplicata 3 para seguir com os testes de lixiviação em HF.

5.5. Lixiviação em HF

A fração sólida oriunda da lixiviação com H₂SO₄ (triplicata 3) foi digerida em micro-ondas com HF, com controle de temperatura, como apresentado na Figura 30 utilizando a condição T₄ (ver Quadro 6), com o intuito de dissolver apenas a sílica (SiO₂) presente na amostra. Essa condição concentrou 91% de c-Si e 9% de SiO₂.

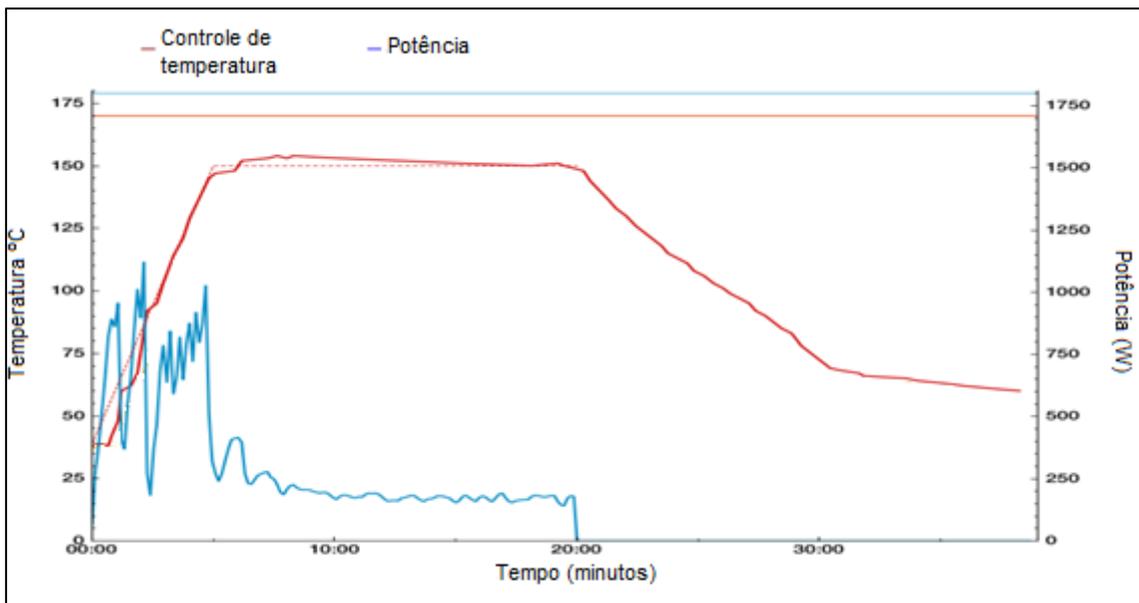


Figura 30 - Gráfico do controle de temperatura da digestão em HF da triplicata 3, feito no micro-ondas Anton Paar a 150°C

Este resultado indica que a separação eletrostática, além de ter sido eficiente para concentrar a Ag na fração C+M, também foi muito eficiente em concentrar o Si cristalino nesta mesma fração. Isso é muito interessante do ponto de vista econômico, pois a sílica (vidro) proveniente dos PV possui baixo valor de mercado ao contrário do Si cristalino.

A fim de mostrar um balanço de massa geral do processo utilizado neste trabalho, foi realizado um mapeamento de todas as etapas e frações feitas. A Figura 31 mostra todos estes passos durante esta dissertação.

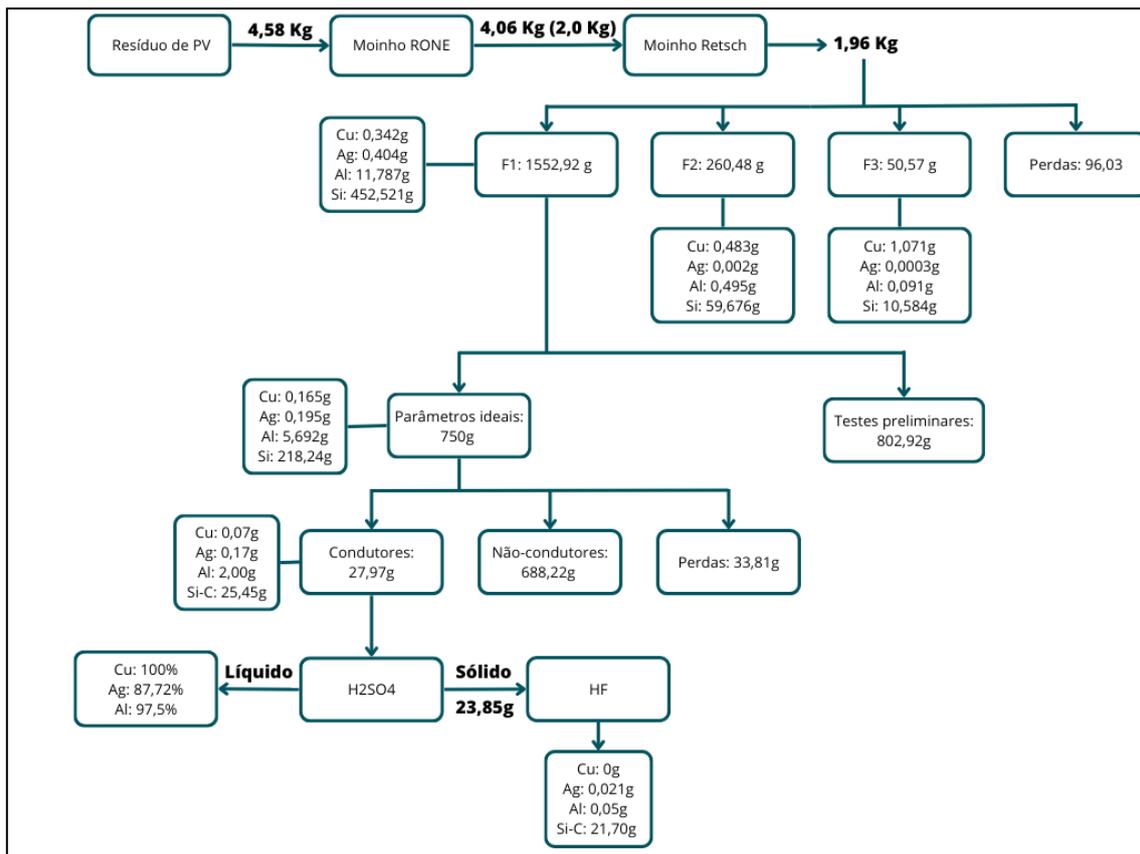


Figura 31 – Fluxograma das etapas realizadas durante a pesquisa

6. CONCLUSÕES

A partir deste estudo, utilizando painéis fotovoltaicos de silício policristalino, foi possível caracterizar os materiais presentes, estudar técnicas para concentrar prata e silício cristalino e mensurar a eficácia dos processos utilizados.

No que diz respeito à caracterização, constatou-se a possibilidade de reciclar a moldura presente nos painéis solares, visto que ela pode ser facilmente removida e, segundo Dias (2015) [68], é constituída predominantemente de alumínio (cerca de 95 %).

Em relação aos processos de separação e concentração dos metais de interesse (Si e Ag), pode-se concluir que o processo de cominuição procedido de separação granulométrica colabora na segregação e concentração dos metais de interesse. A fração F_1 apresentou mais de 70 % da massa total e F_2 e F_3 apresentaram, respectivamente, 13,29 % e 2,58 %. Também foi possível constatar que o cobre tem uma propensão de se concentrar na fração F_3 (56,48 %), por outro lado, a prata tende a se acumular na fração F_1 (99,43%).

Utilizando o processo de separação eletrostática, foi possível separar com eficácia os materiais condutores de não condutores. Embora concentre apenas 3,73 % da massa na fração condutora, a taxa de concentração de prata é de 87,7% e 91% de silício cristalino.

O processo de lixiviação ácida, utilizando H_2SO_4 + peróxido de hidrogênio, mostrou-se eficaz para dissolver cobre, prata e alumínio, resultando em uma fração sólida não lixiviada que, após uma digestão em HF, conseguiu concentrar 91% de silício cristalino. Quanto aos elementos lixiviados, na fase aquosa, a triplicata 3, com temperatura de 120°C, concentração ácida de 0,5 M e relação sólido/líquido 1:20 mostrou-se ser a melhor opção, pois conseguiu dissolver 100% de cobre, 87,72% de prata e 97,5% de alumínio.

Logo, através dos experimentos realizados, conseguiu-se apresentar uma rota de reciclagem capaz de recuperar 87,7% de prata e 91% de silício cristalino. Este processo de reciclagem é constituído dos seguintes passos, nessa ordem: retirada da moldura de alumínio, moagem dos módulos destacados, separação

granulométrica dos resíduos cominuídos, escolha da fração menor que 0,5 mm, separação eletrostática, lixiviação da fração condutora em ácido sulfúrico + peróxido de hidrogênio e digestão em ácido fluorídrico da fração sólida resultante da lixiviação anterior.

7. SUGESTÕES E TRABALHOS FUTUROS

Esta pesquisa não pôde abranger todos os variados métodos que podem ser utilizados para extração dos componentes de painéis fotovoltaicos. Outras direções para pesquisas futuras englobam:

- Viabilidade técnica, econômica e ambiental dos processos em escala industrial;
- Eficácia para extração, através destes procedimentos, para painéis fotovoltaicos de diferentes tecnologias;
- Análise de custos para que este processo seja economicamente viável, além de ser ambientalmente sustentável;
- Realizar uma análise de Rietveld após a digestão em HF, através de DRX, para comprovar as concentrações resultantes de Si-C e sílica.

8. BIBLIOGRAFIA

- [1] LIU, J. et al. Why are obsolete mobile phones difficult to recycle in China? **Resources, Conservation & Recycling**, Tianjin - China, October 2018.
- [2] QU, Y. et al. Decision strategies for the WEEE reverse supply chain under the “Internet + recycling” model. **Computers & Industrial Engineering**, Dalian City - China, August 2022.
- [3] ZHANG, L.; XU, Z. A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment. **Journal of Cleaner Production**, Shanghai - China, April 2016.
- [4] SHITTU, O. S.; WILLIAMS, I. D.; SHAW, P. J. The ‘WEEE’ challenge: Is reuse the “new recycling”? **Resources, Conservation & Recycling**, Southampton - United Kingdom, July 2021.
- [5] WIDMER, R. et al. Global perspectives on e-waste. **Environmental Impact Assessment Review**, St. Gallen - Switzerland, April 2005.
- [6] SEO, B.; KIM, J. Y.; CHUNG, J. Overview of global status and challenges for end-of-life crystalline silicon photovoltaic panels: A focus on environmental impacts. **Waste Management**, Seoul - Korea, May 2021.
- [7] DIVYA, A. et al. Review on recycling of solar modules/panels. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Navi Mumbai - India, February 2023.
- [8] DANZ, P. et al. Experimental Study on Fluorine Release from Photovoltaic Backsheet Materials Containing PVF and PVDF during Pyrolysis and Incineration in a Technical Lab-Scale Reactor at Various Temperatures. **Toxics**, Oberhausen - Alemanha, Setembro 2019.
- [9] KIDDEE, P.; NAIDU, R.; WONG, M. H. Electronic waste management approaches: An overview. **Waste Management**, Adelaide - Austrália, Fevereiro 2013.
- [10] ROBINSON, B. H. E-waste: An assessment of global production and environmental impacts. **Science of the Total Environment**, Canterbury - Nova Zelândia, Outubro 2009.

- [11] ONGONDO, F. O.; WILLIAMS, I. D.; CHERRETT, T. J. How are WEEE doing? A global review of the management of electrical. **Waste Management** , Southampton - Inglaterra, Dezembro 2010.
- [12] JADHAO, P. et al. Advancements in the field of electronic waste Recycling: Critical assessment of chemical route for generation of energy and valuable products coupled with metal recovery. **Separation and Purification Technology**, New Delhi - India, March 2022.
- [13] DIAS, P. et al. Electronic waste in Brazil: Generation, collection, recycling and the covid pandemic. **Cleaner Waste Systems**, Porto Alegre - Brazil, July 2022.
- [14] YADAV, D.; SARAF, A. K.; RATHEE, N. S. Assessment of PV waste generation in India. **Materials Today: Proceedings**, National Capital Region (NCR) - India, March 2023.
- [15] GOLLAKOTA, A. R. K.; GAUTAM, S.; SHU, C.-M. Inconsistencies of e-waste management in developing nations – Facts and plausible solutions. **Journal of Environmental Management**, Yunlin County - Taiwan, March 2020.
- [16] ARDENTE, F.; LATUNUSSA, C. E.; BLENGINI, G. A. Resource efficient recovery of critical and precious metals from waste. **Waste Management**, Ispra - Itália, Março 2019.
- [17] DOMÍNGUEZ, A.; GEYER, R. Photovoltaic waste assessment in Mexico. **Resources, Conservation & Recycling**, Santa Barbara - Estados Unidos, Agosto 2017.
- [18] ANSANELLI, G. et al. A Life Cycle Assessment of a recovery process from End-of-Life. **Applied Energy**, Portici - Itália, Março 2021.
- [19] MCDONALD, N. C.; PEARCE, J. M. Producer responsibility and recycling solar photovoltaic modules. **Energy Policy**, Ontario - Canadá, Agosto 2010.
- [20] MAJEWSKI, P. et al. Recycling of solar PV panels- product stewardship and regulatory approaches. **Energy Policy**, Mawson Lakes - Austrália, Novembro 2020.

- [21] DEL PERO, F. et al. Innovative device for mechanical treatment of End of Life photovoltaic panels: Technical and environmental analysis. **Waste Management**, Florence - Itália, Junho 2019.
- [22] CHOWDHURY, M. S. et al. An overview of solar photovoltaic panels' end-of-life material recycling. **Energy Strategy Reviews**, Songkhla - Tailândia, Dezembro 2019.
- [23] NEVALA, S.-M. et al. Electro-hydraulic fragmentation vs conventional crushing of photovoltaic panels – Impact on recycling. **Waste Management**, Espoo - Finlândia, Fevereiro 2019.
- [24] NASA – National Aeronautics and Space Administration. Gil. Knier. **How Do Photovoltaics Work?** Disponível em: <https://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2002/solarcells/> Acesso em: 19 abril 2022.
- [25] SENAC AMBIENTAL. **O futuro não precisa ir para o lixo**, 2013. Disponível em: <https://www.senac.br/media/48227/senac_ambiental_4.pdf>. Acesso em: 01 junho 2022.
- [26] FIANDRA, V. et al. End-of-life of silicon PV panels: A sustainable materials recovery process. **Waste Management**, Naples - Itália, Março 2018.
- [27] LIM, M. S. W. et al. Experimental, economic and life cycle assessment of recycling end-of-life monocrystalline silicon photovoltaic modules. **Journal of Cleaner Production**, Taipei city - Taiwan, January 2022.
- [28] Ministério do Meio Ambiente, Brasília, DF, 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/lei12305.htm>. Acesso em: janeiro de 2023.
- [29] CORCELLI, F.; RIPA, M.; ULGIATI, S. End-of-life treatment of crystalline silicon photovoltaic panels. An emergy-based case study. **Journal of Cleaner Production**, Naples - Itália, Maio 2017.
- [30] ARAÚJO, M. G. et al. A model for estimation of potential generation of waste electrical. **Waste Management**, Rio de Janeiro - Brasil, Outubro 2011.

- [31] RAO, S. R. **High-voltage pulse crushing and physical separation of polycrystalline silicon photovoltaic panels**. Amsterdam - Holanda: [s.n.], v. First Edition, 2006.
- [32] DIAS, P.; BERNARDES, A. M.; HUDA, N. Ensuring best E-wast recycling practices in developed countries: An Australian example. **Elsevier**, Sydney - Australia, Outubro 2018.
- [33] DANG, R. et al. A techno-economic review of silicon photovoltaic module. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Sidney - Australia, Abril 2019.
- [34] PADOAN, F. C. S. M.; ALTIMARI, P.; PAGNANELLI, F. Recycling of end of life photovoltaic panels: A chemical prospective on process development. **Solar Energy**, Roma - Itália, Julho 2018.
- [35] PIRES, Y.; OLIVEIRA, N. Aumento da produção de lixo no Brasil requer ação coordenada entre governos e cooperativas de catadores. **Agência Senado**, 2021. Disponível em: <<https://www12.senado.leg.br/noticias/infomaterias/2021/06/aumento-da-producao-de-lixo-no-brasil-requer-acao-coordenada-entre-governos-e-cooperativas-de-catadores>>. Acesso em: 11 Janeiro 2022.
- [36] TAO, M. et al. Major challenges and opportunities in silicon solar module recycling. **Wiley**, Tempe - EUA, Junho 2020.
- [37] ARYAN, V.; FONT-BRUCART, M.; MAGA, D. A comparative life cycle assessment of end-of-life treatment pathways for photovoltaic backsheets. **Progress in photovoltaic**, Oberhausen - Alemanha, Fevereiro 2018.
- [38] DIAS, P. et al. Recycling WEEE: Extraction and concentration of silver from waste crystalline silicon photovoltaic modules. **Waste Management**, Porto Alegre - Brasil, Março 2016.
- [39] VEIT, H. M. et al. Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap. **Waste Management**, Porto Alegre - Brasil, Setembro 2004.

- [40] TAO, J.; YU, S. Review on feasible recycling pathways and technologies of solar photovoltaic modules. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, Shanghai - China, Junho 2015.
- [41] HAN, Q. et al. Hydrometallurgy recovery of copper, aluminum and silver from spent solar panels. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Changchun - China, December 2022.
- [42] KUROIWA, K. et al. Recovery of germanium from waste solar panels using ion-exchange membrane and solvent extraction. **Minerals Engineering**, Saga - Japan, November 2013.
- [43] LIU, F.-W. et al. High-yield recycling and recovery of copper, indium, and gallium from waste copper indium gallium selenide thin-film solar panels. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Hsinchu - Taiwan, April 2022.
- [44] WANG, R. et al. Pyrolysis-based separation mechanism for waste crystalline silicon photovoltaic modules by a two-stage heating treatment. **Royal of Chemistry**, Shanghai - China, May 2019.
- [45] SONG, B.-P. et al. Recycling experimental investigation on end of life photovoltaic panels by application of high voltage fragmentation. **Waste Management**, Xining - China, October 2019.
- [46] LIANG, X. et al. A review of metallurgical processes and purification techniques for recovering Mo, V, Ni, Co, Al from spent catalysts. **Journal of Cleaner Production**, Shenyang - China, September 2022.
- [47] IŞILDARA, A. et al. Electronic waste as a secondary source of critical metals: Management and recovery technologies. **Resources, Conservation & Recycling**, Delft - Netherlands, October 2017.
- [48] ZHANG, S.; FORSSBERG, E. Mechanical separation-oriented characterization of electronic scrap. **Resources, Conservation & Recycling**, Luleå - Sweden, September 1997.
- [49] JANYASUTHIWONG, S. et al. Effect of operational parameters on the leaching efficiency and recovery of heavy metals from computer printed circuit

boards. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, Delft - Netherlands , September 2015.

[50] VEIT, H. M.; JUCHNESKI, N. C. D. F.; SCHERER, J. Uso de separação gravimétrica na concentração de metais provenientes de sucatas de placas de circuito impresso. **Resvista Escola de Minas**, Porto Alegre - Brazil, 2014.

[51] KASPER, A. C. et al. Printed wiring boards for mobile phones: Characterization and recycling of copper. **Waste Management**, Porto Alegre - Brazil, September 2011.

[52] JIANG, W.; JIA, L.; ZHEN-MING, X. A new two-roll electrostatic separator for recycling of metals and nonmetals from waste printed circuit board. **Journal of Hazardous Materials**, Shanghai - China, Março 2008.

[53] DIAS, P. et al. Recycling waste crystalline silicon photovoltaic modules by electrostatic separation. **Journal of Sustainable Metallurgy** , Porto Alegre - Brasil, Março 2018.

[54] BEDEKOVIĆ, G.; TRBOVIĆ, R. Electrostatic separation of aluminium from residue of electric cables recycling process. **Waste Management**, Zagreb - Croatia, April 2020.

[55] MORAIS, C. A.; ALBUQUERQUE, R. O.; LADEIRA, A. C. Q. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola. **Processos Físicos e Químicos Utilizados na Indústria Mineral**, Belo Horizonte - Brazil, May 2014.

[56] TURKISH GOLD MINERS ASSOCIATION. **Heap Leaching Technique in Mining: Within the Context of Best Available Techniques (BAT)**. Euromines. [S.l.], p. 36. 2012.

[57] DENG, D. et al. Selective recovery of copper from electroplating sludge by integrated EDTA mixed with citric acid leaching and electrodeposition. **Separation and Purification Technology**, Nanchang - China, August 2022.

[58] LANE , D. J. et al. Selective leaching of penalty elements from copper concentrates: A review. **Minerals Engineering**, Adelaide - Australia, August 2016.

- [59] RAO, M. D. et al. Recycling copper and gold from e-waste by a two-stage leaching and solvent extraction process. **Separation and Purification Technology**, Edinburgh - United Kingdom, January 2021.
- [60] FUPENG, L. et al. Recovery and separation of gallium(III) and germanium(IV) from zinc refinery residues: Part I: Leaching and iron(III) removal. **Hydrometallurgy**, Changsha - China, March 2017.
- [61] COMEL, J. et al. Use of phytic acid for selective precipitation of undesirable metals (Al, Fe, Pb) contained in the leachates from hydrometallurgical processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Mets - France, April 2021.
- [62] NOGUEIRA, A. et al. Simple gold recovery from e-waste leachate by selective precipitation using a quaternary ammonium salt. **Separation and Purification Technology**, Aveiro - Portugal, April 2023.
- [63] RAO, M. D. et al. Study to enhance cementation of impurities from zinc leach liquor by modifying the shape and size of zinc dust. **Hydrometallurgy**, Varanasi - India, May 2020.
- [64] ZHANG, X. et al. Oxidative acid leaching of indium phosphide waste and recovery of indium metal by cementation with aluminum. **Hydrometallurgy**, Ma'anshan - China, July 2023.
- [65] TURAN, M. D.; SARI, Z. A.; MILLER, J. D. Leaching of blended copper slag in microwave oven. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, Elazig - Turkey, September 2016.
- [66] PARK, J.; PARK, N. Wet etching processes for recycling crystalline silicon solar cells from end-of-life photovoltaic modules. **Royal Society of Chemistry**, Gyeonggi-do - Korea, August 2014.
- [67] LANGE, N. A. **Lange's Handbook of Chemistry**. [S.l.]: Mc-Graw Hill, 1985.
- [68] DIAS, P. R. **Caracterização e Reciclagem de Materiais de Módulos Fotovoltaicos (Painéis Solares)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) -

Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre
- Brasil, p. 62. 2015.