

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS - PPGE3M**

Caracterização e Reciclagem de Materiais de Módulos Fotovoltaicos  
(Painéis Solares)

Engenheiro Pablo Ribeiro Dias

Orientador: Hugo Marcelo Veit

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre, 31 de Agosto de 2015.



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS - PPGE3M**

Caracterização e Reciclagem de Materiais de Módulos Fotovoltaicos  
(Painéis Solares)

Engenheiro Pablo Ribeiro Dias

Orientador: Hugo Marcelo Veit

Banca Examinadora:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Andréa Moura Bernardes - UFRGS

Prof. Dr. Arno Krenzinger - UFRGS

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Adriane de Assis Lawisch Rodriguez - UNISC

Trabalho realizado no LACOR (Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais), Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) no PPGE3M (Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais), como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre, 31 de Agosto de 2015.



## Agradecimentos

Agradeço ao governo federal por ter me proporcionado um ensino gratuito e de qualidade.

Agradeço à minha família por ter me proporcionado um ambiente propício e fértil para meu estudo e aprendizado.

Agradeço ao professor **Hugo Veit** pela orientação e ajuda dada neste período.

Agradeço à professora **Andréa Bernardes** pelo ânimo em trabalhar com pesquisa e pela paixão com que ela leciona.

Agradeço ao mestre e amigo **Martin Bischoff** pelo conhecimento transmitido na prática e na teoria.

Agradeço às minhas bolsistas e amigas **Mariana Benevit** e **Selene Javimczik** pela ajuda e dedicação dada a este trabalho.

Agradeço à minha amiga **Paula Dartora** a quem recorro quando preciso de ajuda.

Agradeço aos colegas do Lacor por criar um ambiente de trabalho alegre e prazeroso.

Agradeço aos meus amigos por compartilharem comigo os bons e os maus momentos.

## Sumário

1	Introdução .....	1
2	Objetivos .....	3
3	Revisão Bibliográfica.....	4
3.1	Reciclagem .....	4
3.2	Panorama Atual .....	4
3.3	A Reciclagem no Brasil .....	5
3.4	Resíduos Sólidos .....	6
3.5	Resíduos Eletrônicos .....	8
3.6	Módulos Fotovoltaicos.....	11
3.6.1	Funcionamento dos módulos.....	12
3.6.2	Classificação dos Módulos .....	13
3.6.3	Componentes dos módulos .....	15
3.6.3.1	As camadas dos módulos de silício cristalino .....	16
3.6.3.2	A prata e os módulos de silício cristalino .....	17
3.6.4	Fim de vida dos módulos.....	19
3.6.5	Reciclagem dos módulos.....	20
4	Materiais e Métodos.....	24
4.1	Informações Básicas dos Módulos.....	25
4.2	Caracterização dos Componentes .....	27
4.2.1	Moldura.....	27
4.2.2	Vidro .....	27
4.2.3	Célula fotovoltaica .....	28
4.2.4	Filamentos Metálicos .....	30
4.2.5	Polímeros .....	31
4.3	Classificação de Periculosidade.....	32
4.4	Processos de Concentração/Extração da Prata.....	33
4.4.1	Moagem.....	33
4.4.2	Separação Granulométrica .....	35
4.4.3	Concentração de prata por lixiviação e precipitação .....	35
4.4.4	Pirólise.....	36
4.4.4.1	Avaliação da Pirólise.....	36
4.4.4.2	Concentração de prata por lixiviação e precipitação em amostras pirolisadas.....	38

5	Resultados .....	39
5.1	Caracterização dos Componentes .....	39
5.1.1	Moldura.....	39
5.1.2	Vidro .....	40
5.1.3	Célula Fotovoltaica .....	40
5.1.4	Filamentos Metálicos .....	44
5.1.5	Polímeros .....	48
5.2	Classificação de Periculosidade.....	54
5.3	Processos de Concentração/Extração da Prata.....	54
5.3.1	Moagem e Separação Granulométrica .....	55
5.3.2	Concentração de prata por lixiviação e precipitação .....	56
5.3.3	Pirólise.....	56
5.3.3.1	Avaliação da Pirólise.....	56
5.3.3.2	Concentração de prata por lixiviação e precipitação em amostras pirolisadas.....	60
6	Conclusões .....	62
7	Sugestões para Trabalhos Futuros .....	64
8	Bibliografia .....	65

### Lista de Figuras

Figura 1: Relação entre o destino dos resíduos sólidos no Brasil (1).....	6
Figura 2: Distribuição média dos diferentes tipos de materiais presentes nos REEE (24). .....	9
Figura 3: Ilustração de uma célula fotovoltaica (A), um módulo fotovoltaico (B) e um conjunto de módulos fotovoltaicos (C) (13). .....	13
Figura 4: Distribuição dos materiais dos módulos em 2010 (29).....	14
Figura 5: Projeção da distribuição de materiais no resíduo eletrônico, proveniente dos módulos solares (33). .....	14
Figura 6: Representação esquemática das camadas de um módulo fotovoltaico de silício (3). .....	17
Figura 7: Representação esquemática de uma célula fotovoltaica de silício cristalino (36).....	17
Figura 8: Teor médio de prata baseado nas seis maiores produtoras de prata do mundo (38). .....	19
Figura 9: Teor médio de prata encontrada na mineração brasileira (40 - 44)..	19
Figura 10: Fluxograma da metodologia utilizada neste trabalho. ....	24
Figura 11: Módulo fotovoltaico no momento da coleta. “Módulo A”.....	25
Figura 12: Módulo fotovoltaico no momento da coleta. “Módulo B”.....	26
Figura 13: Procedimentos adotados para a remoção da moldura dos módulos. A - Utilização da serra elétrica para cortar moldura. B - Utilização de chaves para separar moldura do restante. ....	27
Figura 14: Instrumentos utilizados para moer o vidro frontal dos módulos. ....	28
Figura 15: Recipiente contendo amostra do módulo B após procedimento de extração da célula (em destaque). ....	29
Figura 16: Filamentos metálicos do módulo A e B. Lixados (inferior) e não lixados (superior). .....	30
Figura 17: Ilustração das diferentes camadas poliméricas presentes em um módulo fotovoltaico. ....	31
Figura 18: Moinho de facas da marca Rone, modelo SRB 2305 utilizado na cominuição. A: Moinho fechado. B: Moinho aberto, com destaque nas facas (laminas).....	34
Figura 19: Moinho de facas da marca Retsch, modelo SM2000 utilizado na cominuição. ....	34
Figura 20: Agitador de peneiras utilizado na separação granulométrica. ....	35
Figura 21: Forno Tubular projetado para realizar as pirólises. ....	37
Figura 22: Gráfico de contagem por posição (2 theta) do módulo A, resultado da difração de raios x. ....	41
Figura 23: Gráfico de contagem por posição (2 theta) do módulo B, resultado da difração de raios x. ....	41
Figura 24: Comparação entre os picos encontrados no módulo A e os picos da fase alfa do Silício. ....	41
Figura 25: Comparação entre os picos encontrados no módulo B e os picos da fase alfa do Silício. ....	42



Figura 26: Magnificação de 100x de uma amostra de célula fotovoltaica proveniente do módulo A.....	43
Figura 27: Magnificação de 200x de uma amostra de célula fotovoltaica proveniente do módulo A.....	44
Figura 28: Magnificação de 500x do filamento lixado e embutido proveniente do módulo A e o espectro resultante da técnica de EDS. ....	45
Figura 29: Magnificação de 500x do filamento lixado e embutido proveniente do módulo B e o espectro resultante da técnica de EDS. ....	45
Figura 30: Magnificação de 500x do filamento intacto proveniente do módulo A e o espectro resultante da técnica de EDS. ....	46
Figura 31: Magnificação de 500x do filamento intacto proveniente do módulo B e o espectro resultante da técnica de EDS. ....	47
Figura 32: FTIR - % de transmitância pelo número de onda do feixe emitido para PA1, PA2 e PA3. ....	48
Figura 33: Comparação entre os picos das amostras PA1 e PA3 (preto) e os picos do EVA (azul). ....	49
Figura 34: Comparação entre os picos da amostra PA2 (preto) e os picos do PVF (azul). ....	49
Figura 35: FTIR - % de transmitância pelo número de onda do feixe emitido para PB1, PB2 e PB3. ....	50
Figura 36: Comparação entre os picos da Figura 35 (preto) e os picos do PET (azul). ....	51
Figura 37: Análise termogravimétrica de amostra T1, proveniente dos módulos A e B misturados. Variação de temperatura de 20 a 600 °C. ....	52
Figura 38: Análise termogravimétrica de T2, proveniente do módulo A. ....	53
Figura 39: Análise termogravimétrica de T3, proveniente do módulo B. ....	53
Figura 40: Comparação entre as pirólises de F1, F2 e F3. Intervalo de pesagem = 60 minutos (1 hora). ....	57
Figura 41: TGA da amostra pirolisada. Fração F1. ....	58
Figura 42: TGA da amostra pirolisada. Fração F2. ....	59
Figura 43: TGA da amostra pirolisada. Fração F3. ....	59

**Lista de Tabelas**

Tabela 1: Limite máximo no lixiviado segundo a NBR 10004. Tabela parcial (15) .....	7
Tabela 2: Características físicas dos módulos de 1ª e 2ª geração (33) .....	15
Tabela 3: Composição dos módulos fotovoltaicos de primeira e segunda geração .....	15
Tabela 4: Classificação do minério de prata segundo sua concentração (37) .	18
Tabela 5: Especificações técnicas do módulo A .....	25
Tabela 6: Especificações técnicas do módulo B .....	26
Tabela 7: Metodologia utilizada e os limites de detecção para os elementos analisados .....	31
Tabela 8: Descrição das amostras poliméricas submetidas à análise termogravimétrica.....	32
Tabela 9: Relação entre a metodologia utilizada e os elementos e íons analisados .....	33
Tabela 10: Relação dos parâmetros utilizados no processo de pirólise .....	37
Tabela 11: Composição da moldura dos módulos A e B obtidos a partir da fluorescência de raios-x .....	39
Tabela 12: Porcentagem de componentes presentes no vidro de amostras retiradas dos módulos A e B .....	40
Tabela 13: Resultado da análise de FRX para o módulo A e B .....	42
Tabela 14: Resultados obtidos a partir da espectroscopia por absorção atômica dos filamentos metálicos do módulo A e B dissolvidos em água régia .....	47
Tabela 15: Resultados obtidos a partir do ensaio de absorção atômica da solução lixiviada segundo a NBR 10005 dos módulo A e B .....	54
Tabela 16: Nomenclatura e granulometria das três frações obtidas .....	55
Tabela 17: Resultado da absorção atômica feita com as três frações granulométricas .....	55
Tabela 18: Relação de concentração de prata na solução X1 e X2.....	56
Tabela 19: Resultado das pirólises para as frações granulométricas F1, F2 e F3. Intervalo de pesagem = 60 minutos (1 hora).....	57
Tabela 20: Influência da granulometria e do tempo de pirólise na perda de massa .....	60
Tabela 21: Relação de concentração de prata na solução Y1 e Y2.....	61

### Lista de Símbolos e Abreviaturas

m – Unidade de comprimento. Metro;

$\mu\text{m}$  – Unidade de comprimento,  $10^{-6}$  metros;

$^{\circ}\text{C}$  – Unidade de temperatura. Graus Célcus;

g – Unidade de massa. Grama;

L – Unidade de volume. Litro;

g/L – Unidade de concentração, grama por litro;

ppm – parte por milhão;

g/t – Unidade de concentração, grama por tonelada;

Kg – Unidade de massa,  $10^3$  gramas;

$\text{m}^3$  - Unidade de volume. Metro cúbico;

XRD/DRX – Método de análise de fase cristalina. Difração de raios X.

XRF/FRX – Método de análise química. Fluorescência de raios X.

AA – Técnica de análise elementar. Espectroscopia por Absorção Atômica.

FTIR – Análise de Infra-vermelho por Transformada de Fourier

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura.

EDS – Espectroscopia de dispersão de raios X.

## Resumo

A busca por fontes alternativas de geração de energia tem se intensificado nos últimos anos. Uma destas alternativas é a energia solar, uma vez que é uma fonte virtualmente inesgotável e gera um impacto ambiental relativamente baixo em comparação com outras fontes de geração tradicionais. A coleta de energia solar e sua conversão em energia elétrica é possível através da utilização de painéis (módulos) fotovoltaicos. Estes painéis têm uma vida útil limitada, na média 20-25 anos, e grande parte dos painéis atualmente em uso serão substituídos por novos num futuro próximo. Assim, nos próximos anos, grandes quantidades de módulos solares serão descartados como resíduo eletrônico. A fim de recuperar matérias-primas importantes para reduzir os custos de produção e os impactos ambientais, a reciclagem desses materiais deve ser estudada e estimulada. Até o momento, existem poucos estudos publicados sobre a reciclagem de painéis fotovoltaicos de silício, sendo que esta tecnologia representa a maioria do mercado atualmente. Estes painéis contêm, de uma forma geral, metais, polímeros e cerâmicos. Neste trabalho, os materiais presentes nos componentes dos painéis fotovoltaicos foram caracterizados por meio de fluorescência de raios-x, difração de raios-x, espectroscopia de dispersão de energia, espectroscopia de absorção atômica, termogravimetria e espectroscopia de infra-vermelho. A caracterização indicou que o vidro presente nos painéis é do tipo soda-cal e, uma vez segregado dos demais materiais, pode ser reciclado. Os filamentos metálicos foram identificados como cobre revestido de estanho-chumbo, o qual pode ser reciclado através de processos pirometalúrgicos conhecidos. As células fotovoltaicas dos painéis são feitas de silício de alta pureza e contêm filamentos de prata ligadas a ela. A concentração de prata na célula fotovoltaica é de cerca de 16000 g/t. A moldura externa dos módulos foi identificada como alumínio e, uma vez segregada dos demais materiais, também pode ser reciclada. A avaliação de periculosidade dos módulos fotovoltaicos, de acordo com a NBR10004, indicou que esse resíduo é classificado como classe I (resíduo perigoso). Além da caracterização, foram estudadas rotas de concentração/extração de prata nos módulos, incluindo etapas de cominuição, separação granulométrica, lixiviação, precipitação e pirólise. Dentre as rotas estudadas, a que apresentou melhores resultados obedece a seguinte ordem: remoção da moldura de alumínio, moagem do resíduo, separação granulométrica, seleção da fração granulométrica menor do que 0,5 mm, lixiviação em ácido nítrico e precipitação com cloreto de sódio. Essa rota foi capaz de concentrar 75,8% da prata presente nos módulos estudados na forma de cloreto de prata.

## Abstract

The search for alternative power generation sources has been intensified in recent years. One of these alternatives is solar energy, since it is a virtually inexhaustible source and generates relatively small environmental impact compared to other traditional generation sources. The collection of solar energy and its conversion into electrical energy is possible through the use of photovoltaic panels. These panels have a limited lifespan, 20-25 years in average, and will soon be replaced by new ones. Thus, in the near future, large amounts of solar modules will be discarded as electronic waste. In order to retrieve important raw materials, reducing production costs and environmental impacts, recycling such materials is important and should be stimulated. To date, there are little published studies on recycling silicon photovoltaic panels though silicon technology represents the majority of the PV market. These panels contain, overall, metals, polymers and ceramics. In this paper, photovoltaic panel components were characterized through, x-ray fluorescence, x-ray diffraction, energy dispersion spectroscopy, atomic absorption spectroscopy, thermogravimetry and infrared spectroscopy. The characterization indicated the panel's glass is a soda-lime glass, which can be recycled. The metallic filaments were identified as tin-lead coated copper, which can be recycled through known pyro metallurgical processes. The panel's cells are made of silicon and has silver filaments attached to it. The concentration of silver in the photovoltaic cell is 16000 g/t. The external frame of the modules was identified as aluminum and, once separated from other materials, can also be recycled. A hazard evaluation of the PV modules (according to Brazilian's NBR10004 norm) classified this waste as Class I (hazardous waste). Moreover, silver concentration/extraction routes have been studied for the modules. Milling, sieving, particle size sorting, leaching and pyrolysis have been tested. Among the studied routes, the best results follow this order: removing the aluminum frame, milling, sieving, selection of fraction size smaller than 0.5 mm, nitric acid leaching, precipitation with sodium chloride. This route was able to concentrate 75.8% of the silver present in the modules studied in the form of silver chloride.

## 1 Introdução

“Hoje, a humanidade consome 30% a mais do que o planeta pode naturalmente repor” (1). Essa frase é tudo que qualquer ser humano racional precisa ouvir para se convencer que não podemos continuar a viver nossas vidas sem pensar em mudança; em mudança de hábitos, de comércio, de respeito à natureza. A ciência provou inúmeras vezes que estamos provocando mudanças irreversíveis no nosso sistema. É por isso que cientistas do mundo todo estudam causas, efeitos e soluções para as atividades antrópicas.

Desde o século XIX, a partir da revolução industrial inglesa, a humanidade passou por grandes transformações em termos de tecnologia e produção. Máquinas passaram a fazer o trabalho de muitos homens de modo que a capacidade de transformar matéria prima em produtos de consumo cresceu exponencialmente. Foi somente dois séculos mais tarde que se começou a perceber que havia um limite, que os recursos não eram infinitos e que o ciclo natural da Terra levava tempo. O petróleo ficou mais escasso, mais caro, mais raro e disputado, a ideia de produzir mais por menos levou-nos a desperdícios absurdos, enorme geração de resíduos, despejo indevido de efluentes, extinção de espécies, perturbações climáticas. Finalmente, o mundo foi obrigado a aceitar: estamos acelerando a nossa própria extinção.

A maneira que a ciência encontrou para contornar essas ações envolve a busca por métodos que otimizem a produção para evitar desperdícios e a busca de métodos para reduzir o impacto ambiental causado, através de ideias como reciclagem, reutilização e reaproveitamento de materiais.

Dentro da ideia de reciclagem, há toda uma área direcionada aos resíduos sólidos eletrônicos. Resíduos eletrônicos são um problema para o meio ambiente uma vez que eles tem potencial para contaminar o solo (e lençóis freáticos) por lixiviação de metais tóxicos. Além disso, sua incineração, de forma não controlada, pode liberar substâncias tóxicas.

Por outro lado, estes resíduos contém materiais interessantes do ponto de vista econômico. Resíduos sólidos eletrônicos costumam ter metais preciosos como ouro, prata, paládio e platina. Além de outros metais de interesse econômico como cobre e alumínio. Equipamentos eletrônicos possuem, por vezes, semicondutores de alto valor como os transistores de ITO (*indium-tin-oxide*) e IGZO (*indium-gallium-zinc-oxide*) ou mesmo o silício cristalino de alta pureza. Dessa maneira, há um estudo intenso na comunidade científica atualmente para a criação de métodos e técnicas de reciclagem desses resíduos.

Um resíduo sólido eletrônico que vem ganhando espaço para discussões são os módulos fotovoltaicos, células capazes de absorver energia da luz solar e transformá-la em energia elétrica. A tecnologia dos módulos fotovoltaicos é

promissora por diversos motivos: trata-se de uma fonte virtualmente inesgotável de energia (energia solar), de um dispositivo que não emite efluentes ou gases durante a operação, de um equipamento silencioso com capacidade para suprimir altas demandas energéticas. Entretanto, é um dispositivo com vida útil limitada e que, portanto, torna-se um resíduo sólido ao final de sua vida. Além disso, existem diversos tipos de painéis fotovoltaicos no mercado e cada um deles possui variação nos materiais constituintes, o que aumenta a dificuldade na sua disposição final.

De maneira geral, os painéis fotovoltaicos são constituídos de vidro, alumínio, um material semicondutor que varia de acordo com a tecnologia fotovoltaica utilizada, metais diversos para condução elétrica como cobre e prata. Além disso, tem-se também a presença de polímeros variados que são usados para unir os diferentes componentes e possuem, muitas vezes, uma função de proteção. É sabido que diversos destes materiais possuem valor econômico de interesse e que, se recuperados, podem ser reciclados com facilidade, como no caso dos metais citados (2), (3), (4).

Com relação a geração deste tipo de resíduo, ainda não existem dados oficiais, apenas estimativas. Isso porque o tempo de vida útil dos módulos está entre 20 e 25 anos em média. Uma vez que a tecnologia começou a ser empregada em larga escala cerca de 30 anos atrás, espera-se uma grande quantidade de resíduo proveniente de painéis fotovoltaicos num futuro próximo. A previsão é de que, em 2035, cerca de um milhão de toneladas de painéis fotovoltaicos serão descartados (5).

Assim como os dados de geração desse resíduo, a sua gestão ainda é bastante incipiente. As técnicas de reciclagem não estão estabelecidas e diversos autores tem pesquisado alternativas para recuperação/reaproveitamento dos diversos tipos de materiais presentes. De forma similar a outros tipos de resíduos eletroeletrônicos, as rotas pirometalúrgicas, hidrometalúrgicas e eletrometalúrgicas tem sido empregadas para o tratamento e reciclagem dos painéis fotovoltaicos. Assim, faz-se necessário ampliar os estudos sobre possíveis destinos e diferentes métodos de reciclagem para esse resíduo.

## 2 Objetivos

Este trabalho tem por objetivo:

- Caracterizar os materiais presentes nos componentes dos módulos fotovoltaicos a fim de conhecer a sua natureza química e física para pré-selecionar os métodos de separação de materiais mais apropriados;
- Avaliar a viabilidade técnica de reciclagem dos diversos componentes/materiais caracterizados;
- Caracterizar os módulos quanto à sua periculosidade segundo a norma NBR 10004:2004;
- Estudar métodos de concentração e extração da prata presente nos painéis fotovoltaicos;
- Propor uma rota de reciclagem para a prata presente nos painéis fotovoltaicos estudados.



### 3 Revisão Bibliográfica

#### 3.1 Reciclagem

A literatura traz diversas definições para o termo “Reciclagem”, todas elas possuem diferenças sutis, mas concordam dizendo que a reciclagem é o ato de fechar o ciclo de um material. Ao final da vida útil de um material, há duas rotas básicas que este pode tomar, ele pode ser descartado ou reciclado. Ao reciclar, converte-se o produto já utilizado (lixo) em matéria-prima para criação de outros produtos ou utilizamos esse lixo para outra aplicação (6).

O ato de reciclar tem como consequência a diminuição de resíduos, a proteção do ambiente frente à poluição e a conservação de recursos naturais. Entretanto, a reciclagem em larga escala ocorre apenas quando o ato de reciclar tem um custo menor do que o ato de produzir o material a partir de recursos naturais (minérios, por exemplo). Muitos materiais necessitam mais energia na sua produção primária do que na reciclagem, além disso, a sucata a ser reciclada é, muitas vezes, mais pura (concentrada) do que a matéria prima primária (7). Isto justifica as diferentes taxas de reciclagem para diferentes materiais. De uma forma geral, os metais possuem taxas de reciclagem muito mais elevadas do que polímeros e cerâmicos. Outros fatores que também irão influenciar fortemente as taxas de reciclagem são: a toxicidade de determinado material/resíduo, a facilidade/dificuldade de coleta de determinado resíduo, a heterogeneidade (mistura de diferentes materiais) em um produto e as tecnologias disponíveis para a reciclagem. Assim, o sucesso no ato de reciclar um produto/material envolve fatores ambientais, econômicos, legais e tecnológicos.

Existe, hoje, uma espécie de “hierarquia de resíduos” concretizada por diversos autores que concordam que se deve favorecer primeiramente a prevenção, seguido do reuso, reciclagem, recuperação e, finalmente, disposição (8).

#### 3.2 Panorama Atual

Hoje em dia, a reciclagem é uma prática conhecida e comum a muitos países. A taxa de materiais reciclados vem crescendo a cada ano, esse aumento é devido principalmente a dois fatores: as leis cada vez mais rigorosas impostas pelos governos e a evolução dos processos de reciclagem para modelos mais eficientes. Portanto, a motivação financeira ainda é a força motriz predominante da reciclagem.

Além da reciclagem, outras práticas e conceitos são adotadas pelas indústrias. O controle do sistema é feito com uma visão global, visando a redução de resíduos e a reciclagem dos componentes e dos subprodutos do processo

industrial. Chama-se esse controle de 4 R: reuso, redução, reciclagem e recuperação (6).

A preocupação com o meio ambiente tem crescido muito nos últimos 50 anos, acompanhando um crescimento intenso da atividade industrial da maioria dos países. Estados Unidos, países europeus e Japão eram os principais responsáveis pela geração de resíduos devido à sua intensa atividade industrial. Entretanto, países como Índia e China têm desenvolvido muito suas indústrias nos últimos 20 anos. Esse desenvolvimento, aliado ao intenso consumo de recursos (devido à grande população) tem posto estes países como grandes contribuintes do resíduo mundial (6).

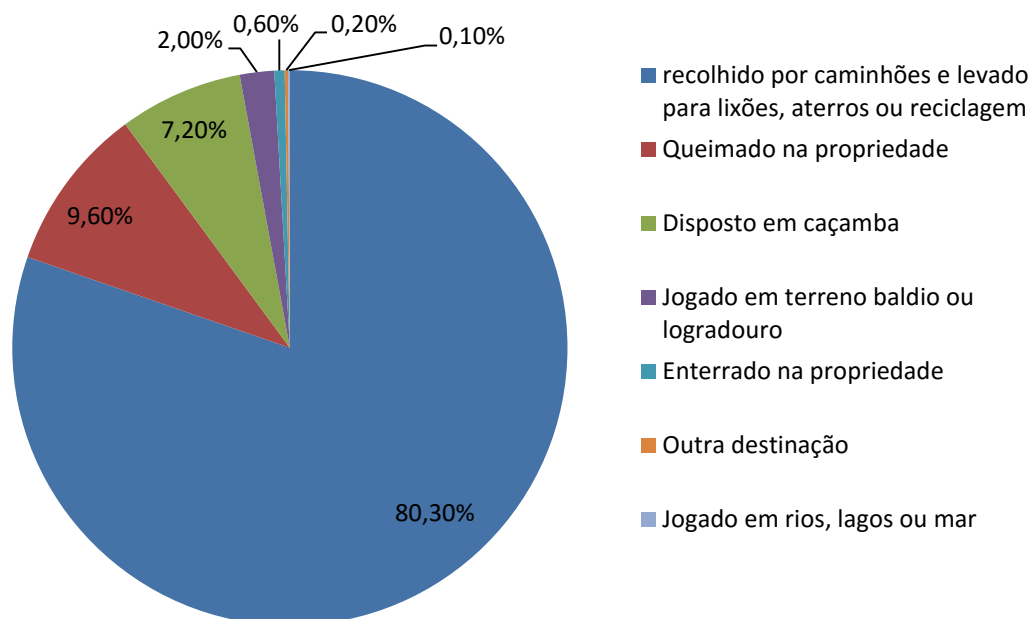
A convenção da Basileia sobre o controle de movimentos transfronteiriços de resíduos perigosos e seu depósito de 1989 trouxe mudanças importantes no panorama dos resíduos mundiais. O objetivo da convenção foi coibir o tráfico ilegal de resíduos e procura intensificar a cooperação internacional para a gestão desses resíduos (9). A partir do controle da movimentação dos resíduos, estabeleceu-se que era necessário o consentimento prévio dos países envolvidos em qualquer exportação, importação e trânsito de resíduos perigosos. A consequência de tais regras foi que 33,3% dos países que importavam resíduos eletrônicos baniram tal ação. Além do mais, as prerrogativas da convenção dificultaram a transição de resíduos no mundo todo (10).

### 3.3 A Reciclagem no Brasil

A situação nacional em relação a reciclagem de materiais ainda está bastante atrasada. Em 2009 foi publicada uma reportagem do governo brasileiro sobre reciclagem afirmando que o setor é responsável por movimentar 12 bilhões de reais por ano (11). No ano de 2002, a estimativa era de que o Brasil produzia 150 mil toneladas de lixo por dia (12). Em 2007, esse valor subiu para 213 mil toneladas/dia e em 2013 foi para 273 mil toneladas/dia, um aumento de 28% em paralelo a um aumento populacional de aproximadamente 5% para este mesmo período (13). Destaca-se, ainda, que apenas 14% dos municípios brasileiros oferecem serviço de coleta seletiva segundo pesquisa publicada em 2013 (1).

Um levantamento de 2010 apontou que a cobertura da coleta de resíduos sólidos, independente da existência ou não de coleta seletiva, é de 87,4%, sendo que 193.642 toneladas são geradas e 169.300 toneladas são coletadas por dia. (1)

O destino dos resíduos no Brasil segundo o CEMPRE (Compromisso Empresarial para a Reciclagem) pode ser visualizado na Figura 1:



**Figura 1: Relação entre o destino dos resíduos sólidos no Brasil (1).**

No ano de 2010, foi aprovada a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) (14). Essa política enfatiza a ideia de redução, reuso e reaproveitamento dos resíduos e é um marco regulatório na área de resíduos. Dentre outras mudanças advindas da PNRS destacam-se: a proibição da importação de resíduos perigosos que possam causar mal ao ambiente ou à saúde, os incentivos financeiros da união para municípios e estados que elaborarem planos de gerenciamento de resíduos, o fim dos ditos “lixões” e a implementação da chamada logística reversa. A logística reversa traz a ideia de dar continuidade ao ciclo de vida de um material e de responsabilizar todos os envolvidos nesse ciclo. Dessa forma, empresas que criam produtos ficam responsáveis por acharem alternativas para o fim da vida útil do mesmo. Segundo o decreto de regulamentação da política, logística reversa é o “instrumento de desenvolvimento econômico e social caracterizado por um conjunto de ações, procedimentos e meios destinados a viabilizar a coleta e a restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial, para reaproveitamento, em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação final ambientalmente adequada;” (8) (9). Outra mudança importante que a política traz é a partilha da responsabilidade dos resíduos, que deixa de ser somente do governo e passa a ser também da população e das empresas (4).

### 3.4 Resíduos Sólidos

Segundo a norma brasileira vigente (ABNT NBR10004, 2004) resíduos sólidos são quaisquer “Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de

sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.” (15). Ou seja, é uma definição bastante ampla que engloba diversos tipos de resíduos, entre eles os eletroeletrônicos. Esta mesma norma classifica os resíduos quanto a sua periculosidade, a fim de melhor definir a destinação após o fim da vida útil.

No Brasil, a classificação quanto à periculosidade e a regulamentação do ensaio de periculosidade são também normalizados pela ABNT, segundo a norma brasileira regulamentadora (NBR) 10004, em conjunto com as complementares NBR 10005, 10006.

A NBR 10004 tem a finalidade de classificar resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública. Nela, consta uma relação de diversos materiais considerados perigosos, indicando qual o resíduo e sua procedência, qual o constituinte perigoso e qual a característica de periculosidade. A NBR 10004 define, ainda, três classes de resíduos: Classe I – Perigosos; classe IIA – Não perigosos, não inertes; classe IIB – Não perigosos, inertes (15).

Resíduos não citados na NBR 10004, como os eletroeletrônicos, devem ser submetidos ao ensaio de lixiviação segundo a NBR 10005 (16) e avaliados de acordo com as substâncias presentes no lixiviado. A avaliação é feita segundo o limite máximo do extrato tabelado na NBR 10004. Os limites desta tabela que são relevantes a este trabalho, incluindo os possíveis metais tóxicos presentes em eletroeletrônicos, são apresentados na Tabela 1:

**Tabela 1: Limite máximo no lixiviado segundo a NBR 10004. Tabela parcial (15)**

Parâmetro	Limite máximo no lixiviado (mg/L)
<b>Inorgânicos</b>	
Arsênio	1,0
Bário	70,0
Cádmio	0,5
Chumbo	1,0
Cromo total	5,0
Fluoreto	150,0
Mercúrio	0,1
Prata	5,0
Selênio	1,0

### 3.5 Resíduos Eletrônicos

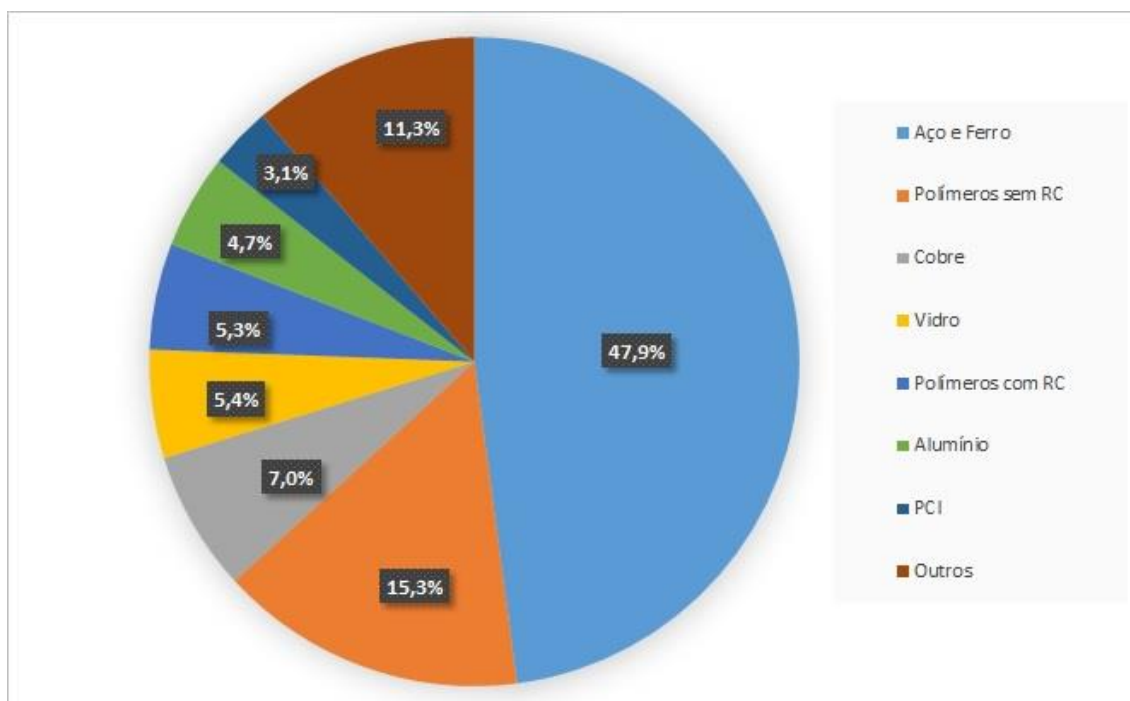
Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos, também conhecidos como REEE, – ou WEEE, do inglês, *Waste Electrical and Electronic Equipment* – são resíduos oriundos de equipamentos eletrônicos de grande demanda como celulares, televisores, computadores, monitores, etc. São, também, resíduos de equipamentos de uso mais restrito/específico como equipamentos eletrônicos hospitalares, tecnologia da informação e telecomunicações e painéis fotovoltaicos, tema deste trabalho. A classe REEE agrega todos os componentes, subconjuntos de peças, acessórios periféricos, além de materiais envolvidos na sua produção (17). Sinha-Khetriwal et al. entendem que os “REEE compreendem os computadores, televisores, forno micro-ondas e outros equipamentos descartados após sua vida útil.” (18). Robinson (19), frente ao desafio de definir e englobar todos os equipamentos que compõem o universo dos REEE, faz uma lista citando equipamentos mais conhecidos como computador, celular, rádio, televisor e citando os menos conhecidos como aparelho de ar condicionado, máquina de lavar louça, *freezer*, forno micro-ondas, secador de cabelos.

A geração global de REEE em 2009, segundo as estimativas de Robinson (19), ficava entre 20 e 25 milhões de toneladas por ano, sendo a maioria oriunda da Europa, dos Estados Unidos e da Australásia. Já a UNEP- *United Nations Environment Programme* - (20), ainda em 2006, estimava que fossem entre 20 e 50 milhões de toneladas por ano, um limite superior duas vezes maior do que o de Robinson (2009). Quanto à geração de REEE no Brasil, Araújo et al. (21) discutem a dificuldade em caracterizá-la e quantificá-la devido à grande quantidade de entidades envolvidas na dispersão dos equipamentos eletroeletrônicos, à falta de uma política bem estruturada de coleta e reciclagem e à falta de dados confiáveis acerca do assunto; A mesma dificuldade é apontada pela UNEP (20) que fez um levantamento sobre a geração de REEE em diversos países, entre eles, o Brasil. O levantamento estima que foram gerados, em 2005, aproximadamente 351 mil toneladas de REEE contabilizando apenas televisores, geladeiras, computadores e celulares no Brasil. Rocha et al. (22) também trouxeram dados sobre a geração de REEE no Brasil; segundo os autores, a geração de 2009 foi de aproximadamente 442,5 mil toneladas, um crescimento de 26% em 4 anos baseado em ambas estimativas. Finalmente, um terceiro estudo feito por Araújo et al. (21), traz dados de 2008 baseado numa estimativa aprimorada pela inclusão de outros itens como *freezers*, aparelhos de som e máquinas de lavar roupa. Segundo os autores, a geração de REEE no ano de 2008 foi de aproximadamente 709 mil toneladas.

A grande diversidade de materiais presente nos REEE torna difícil generalizar a sua composição. Entretanto, costuma-se dividir os materiais presentes nos REEE em 5 categorias: metais ferrosos, metais não-ferrosos, vidro, polímero e outros. A primeira categoria, que engloba ferro e aço, é a mais presente em

REEE em massa (chega a valores próximos de 50%). Em segundo lugar estão os polímeros que representam, em massa, 21% do REEE, seguido dos não ferrosos que representam aproximadamente 13%, sendo 7% cobre (23).

Segundo Widmer et al. (24), existem mais de 1000 substâncias diferentes em REEE, muitas das quais são tóxicas como chumbo, mercúrio, arsênio, cádmio, selênio, cromo hexavalente, e retardantes de chama. Nos Estados Unidos, 70% dos metais tóxicos presentes em aterros são oriundos de REEE. A classe de material mais presente nos REEE é a classe metálica que contabiliza bem mais do que 50% do total. Os REEE também contém uma quantidade apreciável de metais preciosos. Computadores de primeira geração continham até 4g de ouro cada. Cobre é outro metal presente em grande quantidade nos REEE, aproximadamente 20% do total, em massa. A Figura 2 ilustra a distribuição média de materiais presentes nos REEE de acordo com Widmer et al.



**Figura 2: Distribuição média dos diferentes tipos de materiais presentes nos REEE (24).**

Outra análise da composição genérica dos REEE foi feita por Robinson (19). Ele discute que a composição varia dependendo do ano de fabricação e do tipo do equipamento. Entretanto, concorda com Widmer quanto à distribuição: a maioria dos REEE são compostos de uma mistura de metais (principalmente ferro, alumínio e cobre) cobertos por uma mistura de polímeros e cerâmicos. Tomando como exemplo um computador, Robinson aponta que 43,7% em massa são metais, 23,3% são polímeros, 17,3% são componentes elétricos e 15% é vidro. Aponta também que REEE mais pesados como máquinas de lavar roupa e geladeiras costumam ser feitos majoritariamente por aço e, de uma forma geral, possuem menos compostos tóxicos do que REEE de equipamentos mais leves (laptops, celulares, etc.). Existem muitas pesquisas que tratam da

recuperação de materiais em placas de circuito impressas (PCI) pois seu volume de produção e, conseqüentemente, descarte tem crescido muito nos últimos anos. Assim, torna-se uma referência para muitos a composição genérica das PCIs. De acordo com Nnorom & Osibanjo (25), as PCIs são constituídas, de uma forma geral, por 30% de plásticos, 30% de cerâmicos e 40% de metais. Dentre esses metais, destaca-se alguns preciosos de alto interesse econômico como paládio, índio, ouro e prata (8), (26).

Apesar da distribuição em massa como a da Figura 2, é importante notar que existe uma hierarquia nos materiais a serem recuperados para os diferentes equipamentos eletrônicos. Celulares, por exemplo, são constituídos majoritariamente por polímeros (50% em massa), mas a recuperação desse polímero não tem um impacto ambiental tão positivo quanto a recuperação de paládio ou ouro. Isso porque o custo da obtenção dessa quantidade de ouro através de extração primária é muito maior do que o custo de obtenção dessa quantidade de polímero, tanto em termos de energia, quanto de material (8).

A reciclagem de resíduos eletrônicos pode ser feita por desmontagem, pelo reuso de componentes, pela reciclagem do todo e pela recuperação de energia (25). A reciclagem dos REEE tem como consequência a conservação de certos recursos naturais como as matérias primas da produção de aço, vidro, polímero e metais preciosos. Além disso, essa reciclagem evita a contaminação da água e do ar. Evita, ainda, a emissão de gases causadores do efeito estufa associados à produção de novos materiais. Os benefícios vão além dos já citados porque existe um ganho energético envolvido com a reciclagem de certos materiais, quando comparados ao custo de se manufaturar um material pela rota primária. O alumínio se destaca pois sua reciclagem gera uma economia energética de 95% em relação à produção primária, mas essa economia também é verdadeira para cobre, aço, papel, zinco, polímeros, entre outros. Existem fatores que afetam a viabilidade econômica e os benefícios ambientais de tal reciclagem. Dentre eles, cita-se: estrutura disponível, materiais e serem reciclados, localização das instalações de reciclagem, leis e regulamentações locais, geografia e contexto cultural (25). Sinha-Khetriwal et al. (18) concordam com o impacto de tais fatores, e em suas conclusões, eles reforçam que não existe uma solução (ou rota) única quando se trata de reciclagem de REEE pois o que poderia ser definido como um sistema ótimo acaba dependendo do contexto econômico e cultural local.

Atualmente, países ditos desenvolvidos e em desenvolvimento tem uma postura diferente em relação a resíduos eletrônicos. Segundo Li et al. (10), isso é devido a exportação de resíduos que ocorria dos países desenvolvidos para os em desenvolvimento. Tal fluxo foi banido por diversos países ao perceberem os riscos ambientais e de saúde que tais resíduos traziam consigo. Esse banimento foi amparado pela convenção de Basileia de 1989 (ver 3.2, página 4). Porém, a convenção da Basileia não teve influência nem na geração, nem no

fluxo de REEE e por isso foram criadas diversas diretivas a fim de abordar diretamente esse problema com leis novas. Dessa maneira, surge na União Europeia a *WEEE Directive (Directive on waste electrical and electronic equipment)* e a *RoHS Directive (Directive on the restriction of the use of certain hazardous substances)*, ambas implementadas em 2003 (27). A China também implementou uma diretiva RoHS baseada na criada pela União Europeia. Assim, na conjuntura atual, diversos países baniram o traslado de resíduos perigosos, outros permitiram esse traslado, mas a maioria ainda não estabeleceu uma regularização formal. Nnorom & Osibanjo (25) assumem que a disposição de eletroeletrônicos obsoletos é consequência da produção de novos produtos. Atualmente a rota primária de disposição de WEEE é a exportação de países desenvolvidos para os em desenvolvimento com a premissa da inclusão digital destes países mais pobres, quando na verdade o que se observa é um “lixão digital” criado pelos países mais ricos. A maioria dos países em desenvolvimento não tem um programa estabelecido de armazenamento, separação, coleta, transporte ou descarte de resíduo e, também, não possui legislação e/ou fiscalização adequada relacionando a correta forma de lidar com resíduos e seus riscos, principalmente em termos de resíduos eletroeletrônicos. Segundo os autores, esse problema deve ser abordado aumentando a responsabilidade do produtor (a dita responsabilidade estendida) e com uma troca de tecnologia entre os países exportadores de resíduos e os importadores (10). Várias outras ferramentas, incluindo Avaliação do Ciclo de Vida (*LCA – Life Cycle Analysis*), Análise de Fluxo de Materiais (*MFA - Material Flow Analysis*) e Extensão de Responsabilidade do Produtor (*EPR - Extended Producer Responsibility*) foram desenvolvidos para gerenciar resíduos, especialmente nos países desenvolvidos (28).

### 3.6 Módulos Fotovoltaicos

A demanda de energia elétrica tem crescido cada vez mais devido ao crescimento populacional, à busca por conforto, por mobilidade e ao avanço tecnológico. Apesar dos sabidos problemas ambientais decorrentes da utilização de recursos não renováveis como fonte de energia, os combustíveis fósseis ainda representam uma grande parcela de recursos energéticos usados no século XXI. Os recursos renováveis tem o potencial para suprir a demanda de energia, sem comprometer o meio ambiente; tecnologias como o uso de energia solar, eólica, hídrica e geotérmica são alguns exemplos. Dentre elas, a energia solar tem tido grande destaque por ser promissora e confiável em diversos países (29). Por ser o tema deste trabalho, os módulos fotovoltaicos necessários para a conversão da energia solar, serão mais detalhados abaixo, em capítulo específico.

Módulos fotovoltaicos (PV – do inglês *photovoltaic*) são dispositivos sólidos capazes de converter a energia da luz do sol em energia elétrica sem a necessidade de um motor térmico ou um equipamento rotor. Esses dispositivos



são estáticos de modo que precisam de pouca manutenção. Eles são capazes de gerar energia sem emitir gases do efeito estufa ou outros gases e sua operação é silenciosa. Eles podem ser construídos em diferentes tamanhos e potências (30).

A substituição de combustíveis fósseis pelos módulos fotovoltaicos como forma de obtenção de energia traz diversas vantagens potenciais. Além da redução da emissão de gases agentes do efeito estufa, cita-se a redução da emissão de óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), dióxidos de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) e monóxido de carbono (CO). Além da redução de outros gases prejudiciais aos seres humanos e ao meio ambiente (31).

### 3.6.1 Funcionamento dos módulos

Energia fotovoltaica é a conversão da energia solar em energia elétrica em um nível atômico. Alguns materiais são capazes de absorver fótons e, a partir dessa absorção, emitir elétrons. O resultado de uma sucessão de elétrons emitidos pode ser uma corrente elétrica que pode, por sua vez, ser usada como energia elétrica (32). Módulos fotovoltaicos são dispositivos capazes de converter a energia solar em energia elétrica a partir do efeito fotovoltaico. Uma célula fotovoltaica é definida como um semicondutor no formato de *wafer* estruturado para formar um campo elétrico (positivo de um lado e negativo do outro). Através desse semicondutor, há condutores elétricos capazes de escoar os elétrons desprendidos. Um conjunto de células fotovoltaicas dispostas numa estrutura é um módulo fotovoltaico (ou painel fotovoltaico).

A Figura 3 traz uma ilustração da diferença entre célula fotovoltaica e módulo fotovoltaico. Comumente, utiliza-se diversos módulos lado a lado para formar uma matriz e gerar mais energia elétrica (Figura 3c). Via de regra, quanto maior a área da matriz, maior seu potencial de geração de energia.

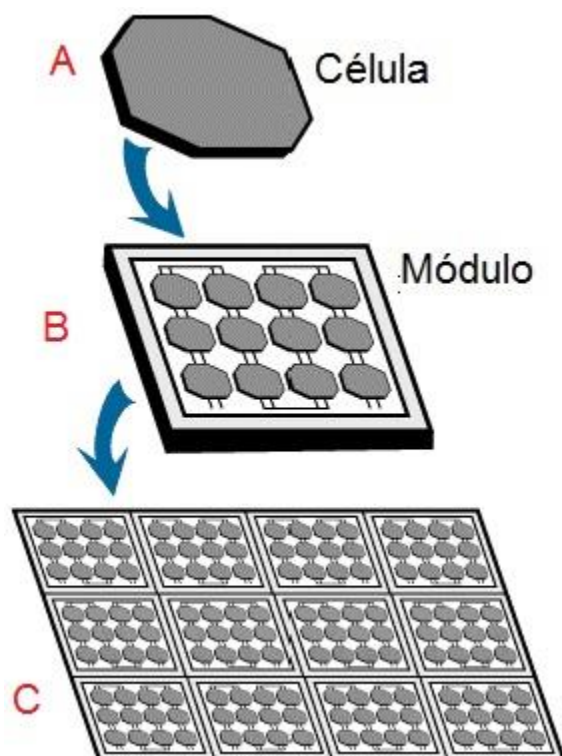


Figura 3: Ilustração de uma célula fotovoltaica (A), um módulo fotovoltaico (B) e um conjunto de módulos fotovoltaicos (C) (13).

### 3.6.2 Classificação dos Módulos

Dentre as diferentes formas de classificar os módulos fotovoltaicos, destaca-se a classificação por geração. A classificação por geração divide os módulos em três grupos: os de 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> geração. Os módulos de 1<sup>a</sup> geração são os módulos de silício cristalino (c-Si), de estrutura policristalina ou monocristalina. Os de 2<sup>a</sup> geração são os módulos constituídos de filmes finos (*thin film*), são feitos sobre um substrato (e.g. vidro, aço inoxidável, etc.) e que podem ser de uma ou mais camadas. O filme pode ser feito de diferentes materiais, como silício amorfo (a-Si), cádmio-telúrio ou CIGS (cobre, índio, gálio, selênio). A terceira geração é composta pelas tecnologias emergentes. Alguns exemplos são os módulos de CPV (*concentrator photovoltaics*), os módulos DSSC (*Dye-sensitized solar cell*), as células orgânicas e as células híbridas. O CPV utiliza lentes para focar a luz do sol e utiliza células de silício ou compostos do grupo III-V, como GaAs. Os DSSC são compostos por materiais orgânicos e inorgânicos como TiO<sub>2</sub>. As células orgânicas são compostas geralmente por materiais poliméricos ou pequenas moléculas orgânicas (33). Finalmente, as células híbridas são células que combinam silício cristalino e silício amorfo (34).

No mercado, atualmente, predominam os módulos de 1<sup>a</sup> geração, conforme mostra a Figura 4. Assim, a tendência é que os módulos de silício sejam maioria

na futura geração deste tipo de resíduo eletroeletrônico, conforme mostra projeção da Figura 5, baseada no consumo europeu (29) (33).

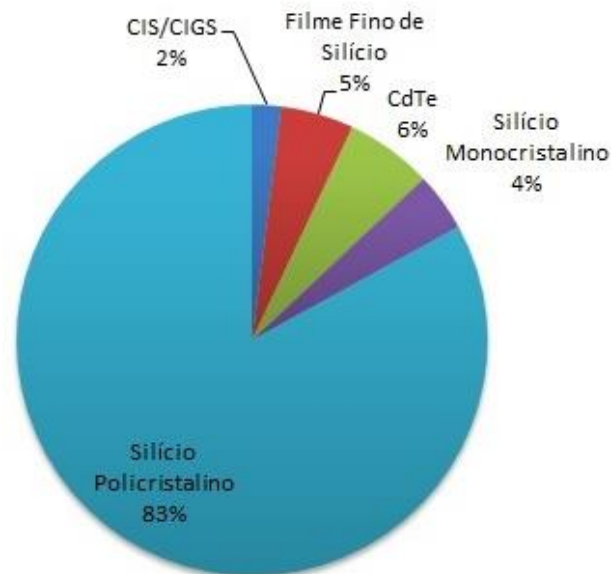


Figura 4: Distribuição dos materiais dos módulos em 2010 (29).

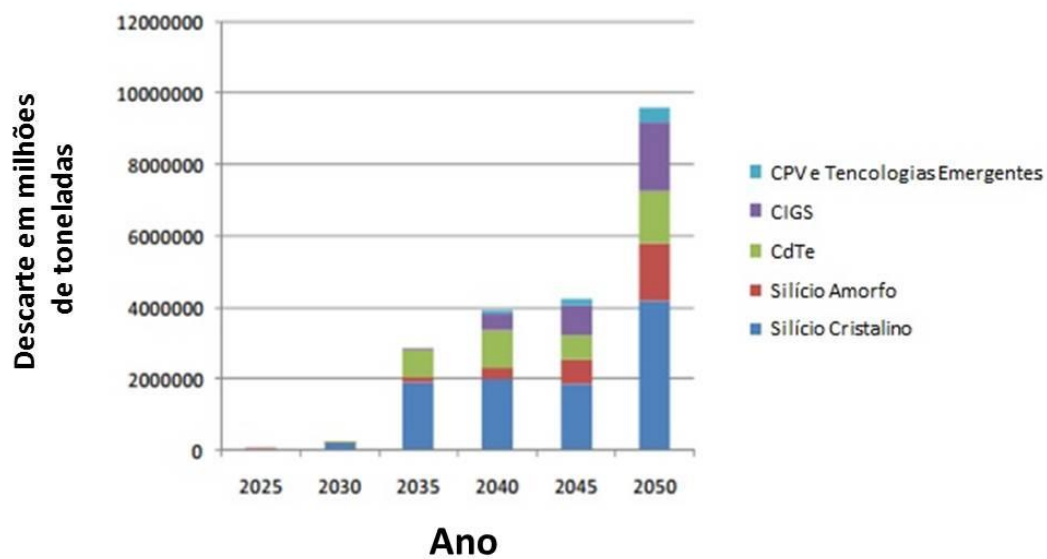


Figura 5: Projeção da distribuição de materiais no resíduo eletrônico, proveniente dos módulos solares (33).

Na Tabela 2, encontra-se uma relação entre os tipos de módulos e suas características.

**Tabela 2: Características físicas dos módulos de 1ª e 2ª geração (33)**

Tipo de módulo	Silício cristalino	Filmes Finos		
		a-Si	CdTe	CIS/CIGS
Peso por módulo (Kg)	5 a 28	11,7 a 20,0	9 a 15	10,2 a 20,0
Capacidade Normal	120 a 300 Wp	60 a 120 Wp		
Tamanho	Geralmente entre 1,4 e 1,7 m <sup>2</sup> , mas pode chegar a 2,5m <sup>2</sup>	1,4 a 5,7 m <sup>2</sup>	0,6 a 1,0 m <sup>2</sup>	

Como pode ser observado na Tabela 2, apesar de a tecnologia do silício cristalino ser a de primeira geração, ela ainda é a que tem maior potencial energético. O desenvolvimento das outras gerações tem diminuído essa diferença e a tendência é que a tecnologia de filmes finos ultrapasse a de silício cristalino no futuro.

Os materiais usados na composição de módulos fotovoltaicos são apresentados na Tabela 3 de acordo com sua tecnologia (35).

**Tabela 3: Composição dos módulos fotovoltaicos de primeira e segunda geração**

	Proporção em %			
	c-Si	a-Si	CIS	CdTe
Vidro	74	90	85	95
Alumínio	10	10	12	<0,01
Silício	3	<0,1	0	0
Polímeros	6,5	10	6	3,5
Zinco	0,12	<0,1	0,12	0,01
Chumbo	<0,1	<0,1	<0,1	<0,01
Cobre	0,6	0	0,85	1
Índio	0	0	0,02	0
Selênio	0	0	0,03	0
Telúrio	0	0	0	0,07
Cádmio	0	0	0	0,07
Prata	<0,006	0	0	<0,01

### 3.6.3 Componentes dos módulos

Dentre os diferentes tipos de módulos, este trabalho ater-se-á aos de silício cristalino porque esse é o semicondutor mais empregado atualmente (30). Esses módulos são compostos por diversas camadas. Primeiramente, revisa-se todas essas camadas e a seguir será dado maior enfoque à prata por ser foco de estudo deste trabalho.

### 3.6.3.1 As camadas dos módulos de silício cristalino

Conforme mostra a Figura 6, a primeira camada geralmente é feita de vidro (podendo também ser composta por filmes poliméricos). Em seguida é empregado o material encapsulante, sendo o mais comum e barato o etil vinil acetato (EVA); outros componentes utilizados podem ser, dentre outros, poliuretano termoplástico (TPU), polivinil butiral (PVB) ou silicones, que funcionam como adesivo, além de conectar os demais componentes do módulo (4).

Com a finalidade de transmitir o fluxo de elétrons (corrente elétrica), emprega-se diferentes contatos metálicos, conforme a Figura 7. Os contatos elétricos são componentes importantes, principalmente quando trata da questão da reciclagem, pois estes podem conter metais de interesse econômico como o cobre e a prata. A reutilização destes compostos pode significar grande economia de energia, corte de gastos e redução nos impactos ambientais.

A célula solar de silício (monocristalino ou policristalino) é colocada, juntamente com os contatos elétricos, entre duas camadas de material encapsulante (2). A camada traseira da célula pode ter composições diferentes, tais como TPT (Tedlar/PET/Tedlar), TPE (Tedlar/PET/EVA), TPOT (Tedlar/PET/Óxido/Tedlar), dentre outras.

A moldura externa, por fim, é geralmente feita de alumínio, o que confere resistência e leveza à estrutura do painel. Para selar a interface entre o vidro e a moldura em alumínio frequentemente são empregados seladores de silicone ou polibutil (4).

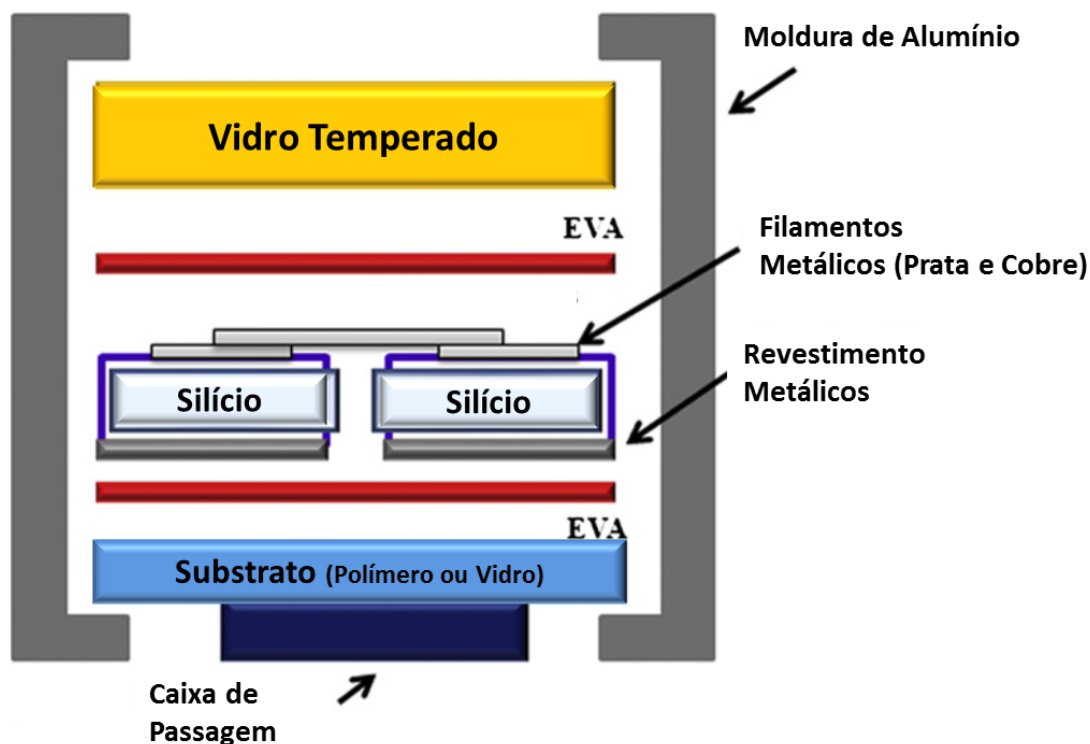


Figura 6: Representação esquemática das camadas de um módulo fotovoltaico de silício (3).

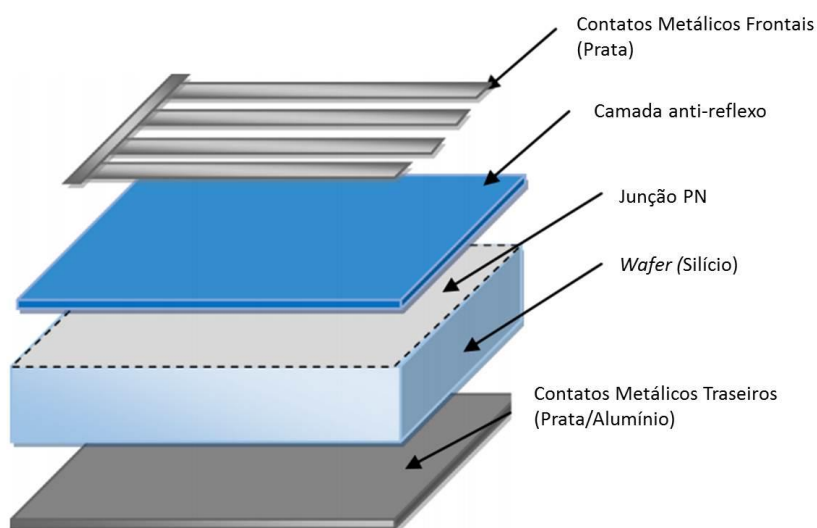


Figura 7: Representação esquemática de uma célula fotovoltaica de silício cristalino (36).

### 3.6.3.2 A prata e os módulos de silício cristalino

A prata é um metal precioso de alto valor agregado e alta demanda, incluindo a produção de eletroeletrônicos. Como visto no item anterior, a prata está presente nas células fotovoltaicas como um filamento metálico com a função de conduzir energia. A sua extração e reciclagem a partir destes resíduos está muito pouco documentada em publicações técnicas ou científicas, revelando uma carência na abordagem deste metal frente aos painéis fotovoltaicos. Os

métodos de extração de prata presentes nos módulos fotovoltaicos são citadas por alguns autores como Tao e Yu (36) e Radziemska (35) que sugerem uma lixiviação usando ácido nítrico 40% a 60 °C e posterior recuperação por eletrólise. Segundo Radziemska, há menos de 0,006% (60 g/t) de prata nos módulos de silício cristalino (ver Tabela 3, página 13), uma concentração que enquadraria os módulos fotovoltaicos como um minério de baixa concentração de prata (37). Essa classificação da concentração de prata em minérios é apresentada na Tabela 4.

**Tabela 4: Classificação do minério de prata segundo sua concentração (37)**

Classificação	Concentração	
	Gramas/toneladas (g/t)	Porcentagem (%)
Alta ( <i>Rich Silver</i> )	10000-6000	0,01-0,006
Média ( <i>High Grade</i> )	1100-800	0,0011-0,0008
Baixa ( <i>Low Grade</i> )	100-80	0,0001-0,00008
Muito Baixa ( <i>Ultra Low Grade</i> )	10 a 8	0,00001-0,000008

Ainda em relação aos minérios, um estudo baseado nas 6 maiores companhias produtoras de prata do mundo mostrou que o teor médio do metal (quantidade de metal no minério) na mineração vem diminuindo muito nos últimos anos, de 2005 para 2012 houve uma queda de 38% (Figura 8), sendo que a produção do metal manteve a média de 3600 toneladas por ano (38). Segundo o departamento geológico americano, para que a extração da prata seja economicamente viável nos EUA, é necessário que o minério possua concentração mínima de 700 g/t (39). Esse valor, no entanto, não é aplicável na prática pois a prata é geralmente encontrada aliada a outros metais de interesse como cobre, chumbo, zinco, ouro. Dessa forma a mineração torna-se economicamente viável em virtude da soma dos valores dos diferentes metais presentes. Isso explica a mineração brasileira, que produz prata mesmo possuindo minério de baixas concentrações, como mostra a Figura 9.

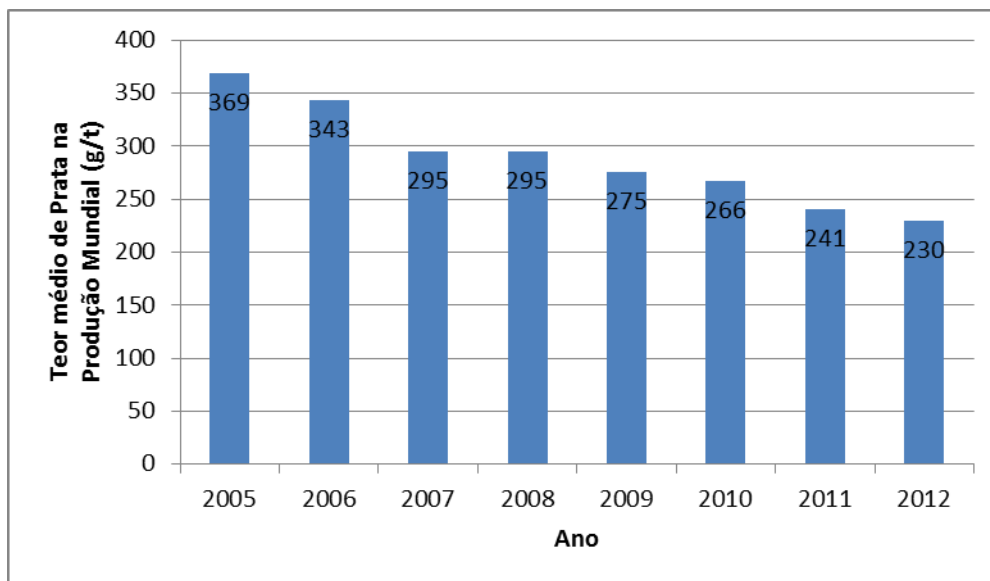


Figura 8: Teor médio de prata baseado nas seis maiores produtoras de prata do mundo (38).

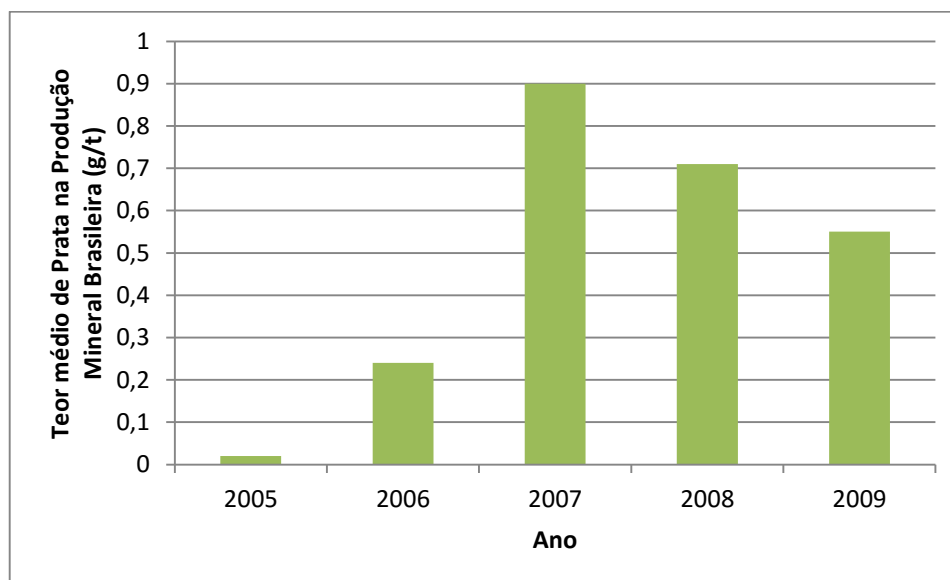


Figura 9: Teor médio de prata encontrada na mineração brasileira (40 - 44).

#### 3.6.4 Fim de vida dos módulos

Módulos solares descartados em locais impróprios podem gerar grandes impactos ambientais, como a lixiviação de metais tóxicos. Fthenakis e Vasilis (45) afirmam que tais dispositivos podem liberar cádmio e chumbo, ambos danosos ao meio ambiente. Cita-se, também, que o descarte impróprio elimina a possibilidade de reaproveitar (reciclar) materiais convencionais como vidro e alumínio e metais raros como como prata, índio, gálio e germânio (33).

Cyrs et al. (46) conduziram uma pesquisa sobre o descarte de módulos de CdTe (segunda geração), destacando o risco à saúde que esse descarte poderia



gerar. Os autores, também, avaliaram os possíveis riscos associados à reciclagem de painéis e compararam com os riscos do descarte desses mesmos painéis. A conclusão é que o descarte não representa grandes riscos à saúde no volume de produção atual, mas que é de grande importância a criação de um controle do fim-de-vida dos módulos fotovoltaicos de CdTe. A segunda conclusão que se chegou é que a comparação entre a reciclagem e o descarte não é possível pois há pouca informação sobre a reciclagem de tais módulos.

Wang e Xu (47) apontam que as frações não-metálicas de resíduos eletrônicos também podem ser uma ameaça ambiental. Frações não-metálicas de REEE, mesmo após tratamento, ainda podem conter metais pesados, retardadores de chama bromados (BFR) e outras substâncias tóxicas e perigosas.

A caracterização dos materiais presentes nos módulos torna-se necessária para determinar a correta forma de disposição desses equipamentos ao final de sua vida útil. Em média, a vida útil de um módulo fotovoltaico varia entre 20 e 25 anos (para produção de 80% da potência nominal), de acordo com diversos autores e fabricantes (48 - 54). Segundo Paiano (55), este é o motivo pelo qual ainda não se tem grandes quantidades deste tipo de resíduo eletrônico descartado. Entretanto, visto que o tempo de vida útil desses módulos é finito, faz-se necessária uma caracterização quanto à periculosidade desse equipamento para determinar quais os riscos do descarte incorreto e sustentar argumentos para a disposição apropriada. Ao mesmo tempo que a caracterização faz-se necessária, a reciclagem se apresenta como medida de recuperação de matérias-primas e de prevenção a disposição de resíduos danosos no ambiente.

### 3.6.5 Reciclagem dos módulos

A reciclagem de painéis fotovoltaicos de silício pode ser feita de maneira mecânica, química, térmica e até mesmo com a utilização de laser. Tais processos podem ser realizados individualmente ou em conjunto. Processos térmicos, por exemplo, para a remoção de componentes poliméricos e separação do vidro podem ser seguidos pela utilização de laser para a purificação da célula de silício, onde ocorre a remoção de metalizações e camadas antirreflexo, segundo Radziemska et al. (56). A primeira etapa, por outro lado, também pode ser seguida por processos químicos para a purificação da superfície das células.

Radziemska et al. (57), em outro artigo, citam que a melhor opção para separar os componentes dos módulos de silício é o tratamento térmico, por ser uma opção mais rápida, simples e economicamente vantajosa, além de não gerar efluentes que necessitam de tratamento. Após esse procedimento, é necessário o tratamento químico da célula de silício, com lixiviações a fim de

remover as camadas antirreflexo e a camada das junções PN para que a base de silício seja reaproveitada.

Outros autores, como Zeng (58), corroboram a ideia de que o processo de pirólise na etapa de separação de componentes é preferível aos processos químicos. Alguns resultados com esse tipo de técnica apontaram a alta eficiência da pirólise em reator de leito fluidizado, onde o leito é preenchido com areia de partículas muito finas que, a altas temperaturas, adquire propriedades de um líquido. Nesse ambiente ocorre o processo de gaseificação das camadas poliméricas do painel solar, que, ao passarem pelo escudo de chamas, servem também como fonte de calor para o reator. Do processo térmico, recupera-se o vidro e os semicondutores. O calor a que foram submetidas, no entanto, impede que as células sejam diretamente reaproveitadas, de modo que estas precisam passar por um processo de limpeza e lixiviação da camada de metalização (59). Kang et al. (3) estudaram a reciclagem de painéis fotovoltaicos de silício em um processo de três passos. O primeiro passo envolve a recuperação do vidro usando solventes orgânicos, em seguida, a camada de adesivo é removida por decomposição térmica, o que permite a recuperação do semicondutor, juntamente com outros materiais presentes nas células do painel. Finalmente, através da imersão da célula recuperada em soluções contendo ácido e surfactante, é possível obter 99,99% de silício puro.

Preocupadas com o aproveitamento de matérias-primas fundamentais que poderiam ser descartadas, algumas empresas já possuem planos de gerenciamento de resíduos que envolvem toda a cadeia produtiva. A empresa First Solar (60), por exemplo, já estabeleceu um sistema de coleta e reciclagem de painéis solares de filme fino. Realizado em cinco etapas, o processo prevê a redução de tamanho (quebra dos módulos), remoção do filme fino (utilizando  $H_2SO_4$  e  $H_2O_2$ ), separação sólido-líquido, separação da interface vidro-EVA, lavagem do vidro, precipitação e secagem (31).

A quebra do material, neste caso, é realizada em duas etapas, com a fragmentação em pedaços maiores, que serão reduzidos em pedaços de aproximadamente cinco milímetros com um moinho de martelos na etapa subsequente. A mistura de ácido sulfúrico com peróxido de hidrogênio, realizada em tambores rotativos, é responsável pela remoção do filme semicondutor. Em seguida, ocorre a separação do vidro do componente líquido. O líquido, por sua vez, sofre um processo de precipitação em três estágios, a pH crescente, onde será concentrado e obtido um sólido rico em metais, levado em seguida para o processamento e obtenção do semicondutor. Estima-se que, com esse processo, cerca de 95% do semicondutor contido nos painéis da empresa seja reciclado (60).

O projeto europeu RESOLVED (*Recovery of Solar Valuable Materials, Enrichment and Decontamination*), por outro lado, utiliza apenas o tratamento

térmico para a separação de materiais. Através de uma temperatura entre 450°C e 500°C, consegue-se destruir a camada de EVA e separar as camadas do módulo. A partir da eliminação da camada polimérica, procede-se com a moagem e separação do material semiconductor. A empresa Deutsche Solar, também utiliza processos térmicos para a separação de vidro e polímeros do restante do painel. Após a primeira etapa, os materiais são manualmente separados, para que cada um possua destinação apropriada. O silício, neste momento, sofre processos químicos que limpam a célula para que essa possa compor um novo módulo (2).

Berger et al. (61) estudaram a reciclagem de módulos fotovoltaicos de segunda geração evitando o uso de agentes químicos. O trabalho propõe uma separação mecânica à úmido. A recuperação de CdTe e de CIGS nos módulos foi possível através de um processo de desgaste, seguido de enxágue, peneiramento (150µm) e flotação. Seus resultados indicam que essa rota é a de menor impacto ambiental, superando as rotas envolvendo processos térmicos e superando, também, o descarte em aterros sanitários. Entretanto, apontam que ainda é necessário uma otimização maior no processo.

Gustafsson et al. (62), em 2014, tratam da importância de reciclar os painéis solares CIGS (*copper indium gallium selenide*), pois estes contêm elementos químicos raros que são de grande interesse para a indústria. Os autores ressaltam, no entanto, que para que este reaproveitamento ocorra, os processos de recuperação devem prover materiais de alta pureza (99,999%). Para essa tecnologia, elementos como escândio, titânio, vanádio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel e zinco são contaminantes que podem reduzir a eficiência das células. Com relação à recuperação do selênio, elemento de enfoque do artigo, sugere-se um processo diferenciado, que gaseifica o composto de interesse. Desse modo, é possível obter dióxido de selênio puro a partir do aquecimento a altas temperaturas em uma atmosfera de oxigênio. A reação é catalisada por óxidos de nitrogênio, cobre, cromo ou magnésio. O óxido de selênio gaseificado, ao se resfriar, forma cristais que podem ser coletados. O dióxido de selênio obtido, por sua vez, é reduzido à selênio de alta pureza.

Simon et al. (63) também salientam a importância da reciclagem de resíduos eletroeletrônicos frente à constante preocupação com a escassez de recursos naturais. Os autores atestam a dificuldade de realização de processos de recuperação de cádmio e telúrio provenientes de módulos de filmes finos frente às pequenas quantidades desses materiais empregadas em cada módulo. Para a reciclagem desses compostos, Simon et al. (63) propõem, em vez da utilização de processos químicos, o emprego de uma série de técnicas de separação térmica e mecânica. Assim, a primeira etapa passa pela remoção térmica das camadas poliméricas, com os módulos sendo submetidos à temperatura de 500°C. A camada semicondutora, por outro lado, é removida através de abrasão, em um equipamento que remove as partículas desprendidas

através de pressões negativas. A recuperação dos compostos de interesse, por fim, é realizada através de flotação.

McDonald e Pearce (64) estudaram a viabilidade econômica da reciclagem de módulos solares. Eles compararam cinco tipos de módulos utilizados na atualidade, quantificaram o lucro real e o lucro potencial da reciclagem e o compararam ao custo de descarte em aterros sanitários. Os pesquisadores chegaram à conclusão que a reciclagem não é vantajosa de um ponto de vista econômico e afirmam que políticas de incentivo devem ser implementadas, principalmente devido ao grande aumento do uso deste tipo de tecnologia.

Conforme demonstrado, apesar de existirem diversas técnicas sendo desenvolvidas para reciclar módulos fotovoltaicos, ainda se faz necessária a otimização dessas técnicas para que esta atividade torne-se economicamente vantajosa. Destaca-se, também, que a grande maioria dos trabalhos publicados até hoje concentram esforços para a recuperação do material semicondutor do módulo, seja ele de primeira ou de segunda geração. Há poucos estudos que visam a recuperação dos metais presentes nesses equipamentos. É sabido, também, que quanto mais matérias de um resíduo forem reciclados, mais vantajosa torna-se a reciclagem. Portanto, devido a esses motivos, este trabalho pretende caracterizar todos os componentes dos módulos de primeira geração a fim de avaliar a viabilidade técnica de reciclagem destes componentes. Pretende, também, estudar e otimizar a reciclagem dos metais presentes nos módulos fotovoltaicos de primeira geração, dando destaque maior à prata presente nesses equipamentos.

#### 4 Materiais e Métodos

Para a realização deste trabalho foram utilizados dois módulos solares fotovoltaicos que serão descritos no próximo capítulo. Estes módulos foram desmontados e os principais materiais foram caracterizados. Na sequência estudaram-se alternativas para segregação de materiais presentes nestes módulos a fim concentrar a prata presente e de se propor uma rota de reciclagem. Todas as principais etapas do trabalho estão demonstradas no fluxograma da Figura 10.

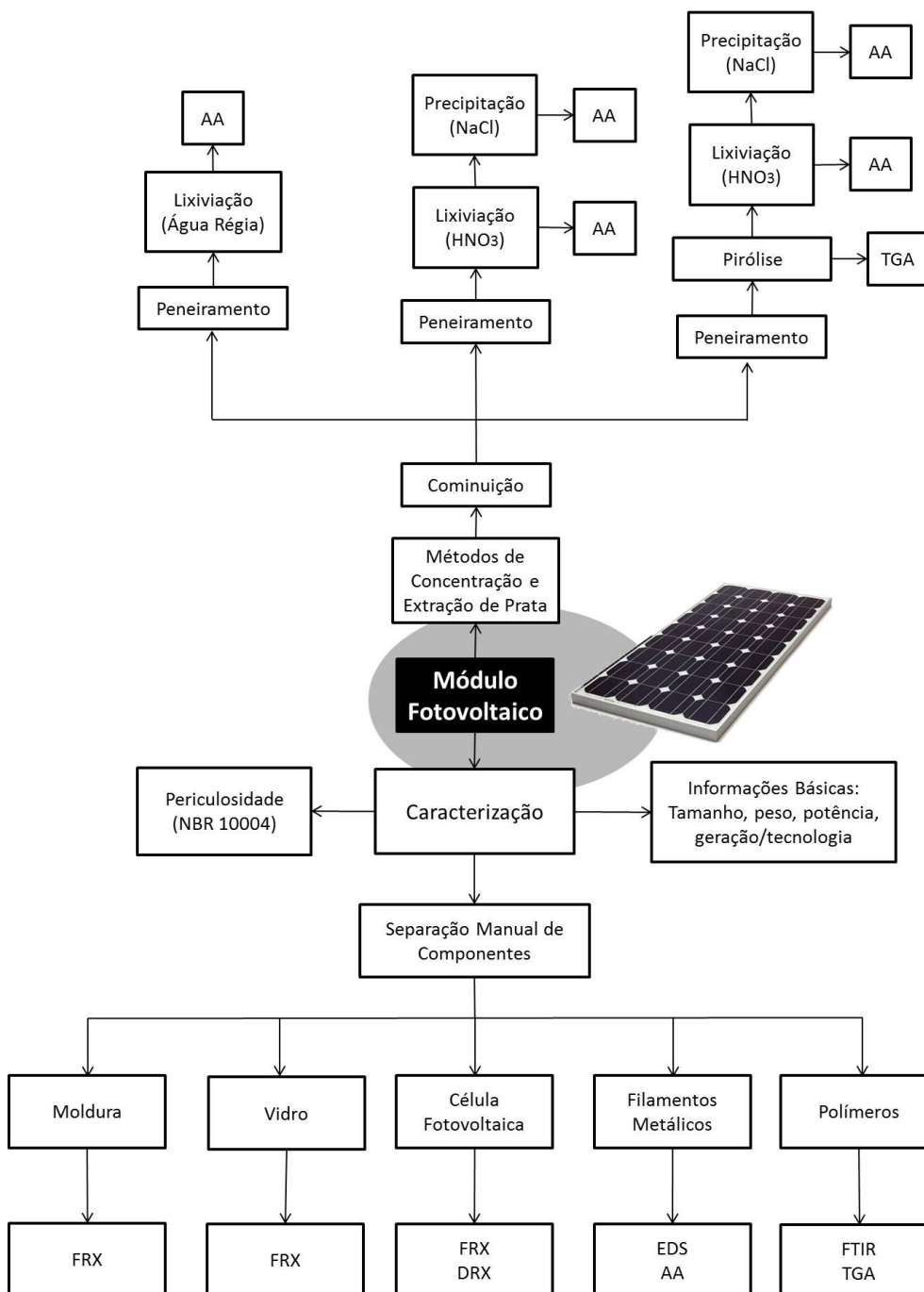


Figura 10: Fluxograma da metodologia utilizada neste trabalho.

#### 4.1 Informações Básicas dos Módulos

O primeiro módulo fotovoltaico coletado possuía as seguintes dimensões: 520 mm de comprimento, 352 mm de largura e 22 mm de espessura. A este módulo, foi dado o nome de “Módulo A”, ele pesava 2,42 Kg, conforme a Figura 11. Este módulo estava em uso e foi recebido com o vidro quebrado. O vidro quebrado permite que apenas uma fração da luz solar chegue à célula fotovoltaica e, portanto, diminui consideravelmente a capacidade de geração de energia do módulo. Esse defeito, no entanto, não altera nenhuma propriedade dos materiais presentes. Assim, procedeu-se com a pesquisa usando este módulo.

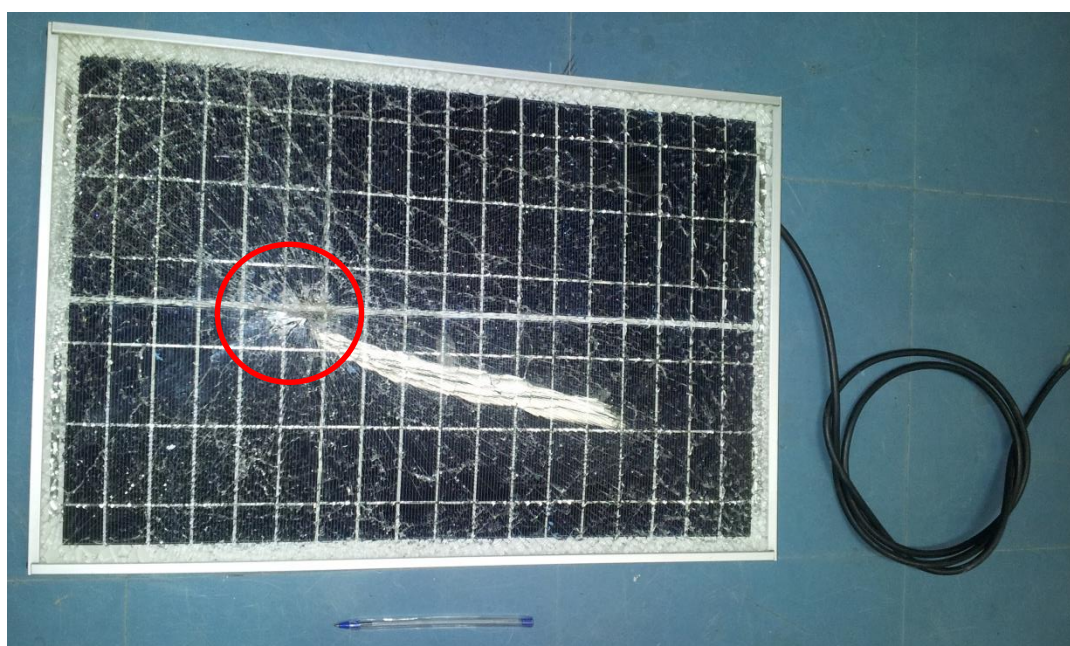


Figura 11: Módulo fotovoltaico no momento da coleta. “Módulo A”.

As especificações do módulo A são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Especificações técnicas do módulo A

Propriedade	Especificação
Marca	Solbratec
Potência Máxima	20 W 1000 W/m <sup>2</sup>
Massa de Ar (Air Mass)	AM 1.5 a 25°C
Corrente de Pico	1,16 A
Potencial de Pico	17,4 V
Corrente de Curto Circuito	1,24 A
Potencial de Circuito Aberto	21,7 V
Ano de Fabricação	2009

Um segundo módulo também foi coletado. A este foi dado o nome de “Módulo B”. Este módulo pesava 3,1 Kg, conforme a Figura 12. Este segundo módulo foi comprado para que se pudesse realizar a pesquisa com mais de um equipamento. Portanto, o módulo B estava novo e estava funcionando.

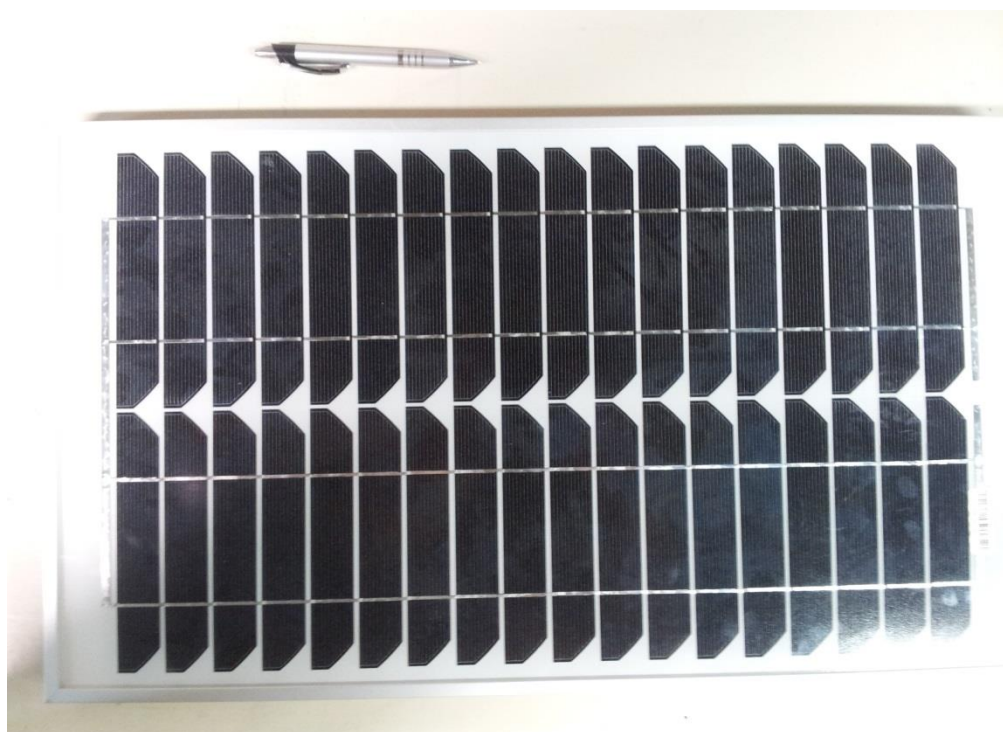


Figura 12: Módulo fotovoltaico no momento da coleta. “Módulo B”.

As especificações do módulo B são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6: Especificações técnicas do módulo B

Propriedade	Especificação
Marca	Solar Terra
Potência Máxima	25 W 1000 W/m <sup>2</sup>
Massa de Ar (Air Mass)	AM 1.5 a 25°C
Corrente de Pico	1,42 A
Potencial de Pico	17,62 V
Corrente de Curto Circuito	1,63 A
Potencial de Circuito Aberto	21,1 V
Ano de Fabricação	2012

## 4.2 Caracterização dos Componentes

A primeira parte deste trabalho foi remover os diversos tipos de componentes presentes nos módulos e caracterizar os materiais presentes.

### 4.2.1 Moldura

A moldura de ambos os módulos foram removidas de forma manual. Foram usadas ferramentas como chave de fenda, alicate e serra elétrica para a remoção, conforme a Figura 13.



**Figura 13: Procedimentos adotados para a remoção da moldura dos módulos. A - Utilização da serra elétrica para cortar moldura. B - Utilização de chaves para separar moldura do restante.**

Após a remoção das molduras, fez-se uma inspeção visual para inferir o tipo de material das molduras. Em seguida, foi realizada uma análise por fluorescência de raios-x para confirmar os resultados. A análise por fluorescência de raios x foi realizada num analisador portátil Thermo Niton XL3t (Thermo Scientific, USA). Foram feitas 3 medições para cada moldura (módulo A e módulo B). O tempo de análise para cada medição foi de aproximadamente 40 segundos.

### 4.2.2 Vidro

Amostras da camada de vidro presente nos módulos A e B (conforme a Figura 6) foram removidas de forma manual e em seguida foram cominuídas em um almofariz de alumina, conforme a Figura 14. Após a cominuição, o pó foi peneirado em peneira MESH #325 e encaminhado para análises de fluorescência de raios X.





Figura 14: Instrumentos utilizados para moer o vidro frontal dos módulos.

#### 4.2.3 Célula fotovoltaica

As células fotovoltaicas presentes nos módulos vem revestidas com materiais poliméricos diversos, de modo que foi necessário um processo usando solventes para remover o material. Foram feitos testes preliminares com diversos tipos de solventes (Ácido Fluorídrico, Ácido Sulfúrico, Álcool, Acetona e uma solução citada na literatura contendo 300 ml de HF 40% P.A., 30 ml de HNO<sub>3</sub> 65% P.A., 90 ml de H<sub>2</sub>O DI e 3 g de NH<sub>4</sub>F (65)). Foram escolhidos os procedimentos que melhor desprendiam a célula para cada módulo, por isso, foram adotados dois procedimentos diferentes, um para cada módulo.

Para o módulo A, pedaços de cerca de 1cm<sup>2</sup> foram mergulhados em HF 40% P.A. e deixados por 48 horas. O vidro desses pedaços foi previamente removido de forma manual. Essa imersão resultava na precipitação de pequenas quantidades de um pó de coloração preta. Esse procedimento foi repetido até que se obtivesse aproximadamente 10g de material. A seguir, a solução foi filtrada por gravidade em papel filtro 45 µm. O material filtrado foi lavado com água destilada, seco em estufa a 100 °C e moído em almofariz de alumina, para posterior análise por difração e fluorescência de raios X.

O material encapsulante do módulo B possuía uma superfície com maior área superficial (rugosa) do que o do módulo A. Portanto, o uso de HF 40% PA não foi efetivo na extração da célula. Portanto, para o módulo B, pedaços com cerca de 2cm<sup>2</sup> foram mergulhados em ácido sulfúrico P.A. e deixados por 48 horas,

submetidos à agitação magnética constante para facilitar a remoção do silício. Não houve separação prévia do vidro nas amostras do módulo B. Uma vez precipitado o material desejado, a solução foi filtrada por gravidade em papel filtro 45  $\mu\text{m}$ . O material filtrado foi lavado com água destilada, seco em estufa a 100  $^{\circ}\text{C}$  e moído em almofariz de alumina, para posterior análise por difração e fluorescência de raios X.

O material final era constituído de um pó fino de coloração preta. O material foi peneirado em mesh 325, de modo que as partículas possuíam tamanho menor ou igual a 0,044mm. Esse material foi analisado por difração de raios x e por fluorescência de raios x.



**Figura 15: Recipiente contendo amostra do módulo B após procedimento de extração da célula (em destaque).**

A análise por difração de raios x foi realizada num difratômetro Philips X'Pert MPD (Philips Analytical, Netherlands), empregando radiação  $\text{Cu-K}\alpha$ , goniômetro  $\theta$ - $\theta$  (theta-theta) e monocromador de grafite na entrada do detector. A análise de fases foi realizada através do software PANalytical X'Pert HighScore, utilizando a base de dados PDF-2 de 2003. A faixa angular de varredura de operação do difratômetro foi de 7 a 85 graus, o incremento (*step size*) foi de 0,03 graus e o tempo por incremento (*step time*) foi de 1 segundo.

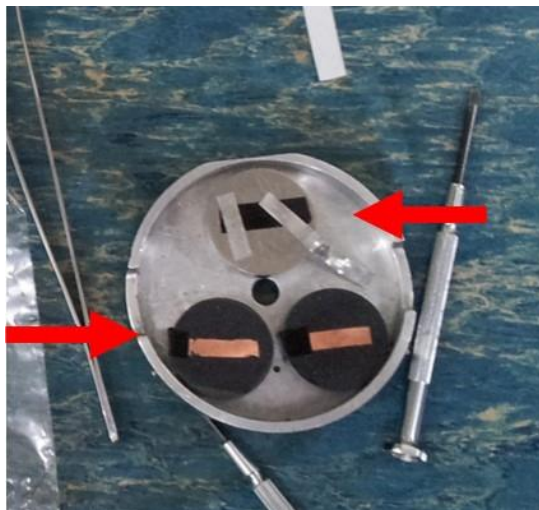
A análise por fluorescência de raios x foi realizado num analisador portátil Thermo Niton XL3t (Thermo Scientific, USA). Foram feitas 5 medições para o material extraído do módulo A e 5 medições para o material extraído do módulo B. O tempo de análise para cada medição foi de aproximadamente 40 segundos.

No intuito de analisar melhor a constituição da célula fotovoltaica, levou-se uma amostra do módulo A para o microscópio ótico. Para tal, removeu-se

manualmente a camada de vidro frontal e a camada adesiva de uma amostra de 2 cm<sup>2</sup> proveniente do módulo A.

#### 4.2.4 Filamentos Metálicos

Os filamentos metálicos presentes nos módulos foram separados manualmente e cortados em amostras pequenas. A fim de remover qualquer revestimento, um filamento de cada módulo (A e B) foi lixado, enquanto outro filamento foi mantido intacto, para o módulo A e para o módulo B, conforme a Figura 16.



**Figura 16: Filamentos metálicos do módulo A e B. Lixados (inferior) e não lixados (superior).**

Estes filamentos, lixados e não lixados (do módulo A e B) foram encaminhados para um microscópio eletrônico de varredura (MEV) com sonda acoplada para que se fizesse uma análise por espectroscopia de dispersão (EDS).

Em paralelo a essa análise, dissolveu-se um filamento não lixado de cada módulo (A e B) em recipientes separados. Para tal, preparou-se uma solução de água régia (3 partes de ácido clorídrico 38% para 1 de ácido nítrico 63%). Em um béquer de vidro, foram colocados aproximadamente 90 mg do filamento A e adicionados 60 ml da solução de água régia. O tempo de imersão foi de 2 horas à temperatura ambiente, sob agitação magnética. Repetiu-se esse procedimento para o filamento B. Ambas as soluções obtidas foram encaminhadas para análise elementar por absorção atômica para os seguintes elementos: Cobre, chumbo, estanho. A metodologia de análise é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7: Metodologia utilizada e os limites de detecção para os elementos analisados

Elemento	Metodologia	Limite de Detecção (mg/L)
Cobre	EAA/Chama Ar-Acetileno	0,005
Chumbo	EAA/Chama Ar-Acetileno	0,054
Estanho	EAA/Chama Óxido Nitroso-Acetileno	0,100

Nota: EAA – Espectroscopia de absorção atômica.

#### 4.2.5 Polímeros

Os módulos (A e B) possuíam, na parte traseira, um filme polimérico multicamadas. Os filmes foram delaminados mecanicamente, a fim de se obter as diferentes camadas de polímeros do substrato (ver 3.6.3, página 15) para posterior identificação. Foram selecionadas áreas de 2 cm<sup>2</sup> em cada camada de filme para caracterização em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100. Foi utilizada uma janela espectral de 4000 à 650 cm<sup>-1</sup> e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. Esse procedimento foi realizado para o substrato de ambos os módulos. Foi possível identificar e separar 3 camadas distintas, tanto do módulo A quanto do módulo B. Entretanto, não se pode afirmar que essas 3 camadas representem todas as camadas presentes nos módulos, uma vez que as camadas são constituídas de filmes muito finos unidos longitudinalmente, conforme a Figura 17. As lâminas do módulo A foram denominadas PA1, PA2 e PA3. As lâminas do módulo B foram denominadas PB1, PB2 e PB3.

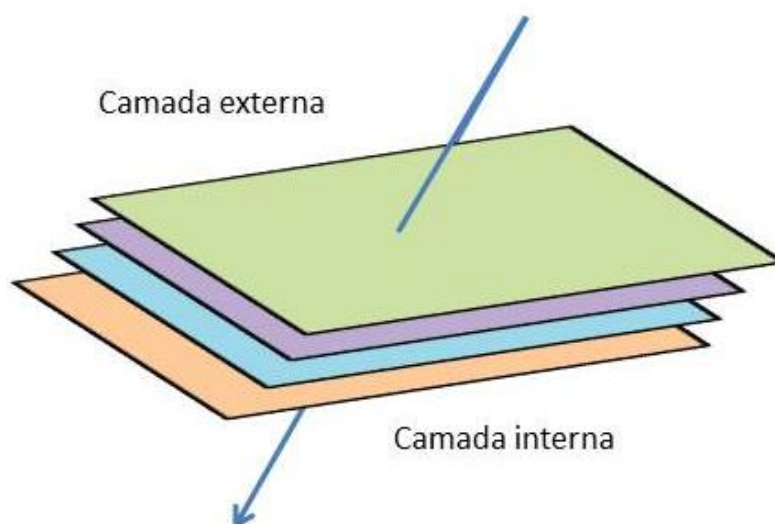


Figura 17: Ilustração das diferentes camadas poliméricas presentes em um módulo fotovoltaico.

Salienta-se que a camada mais externa fica em contato com o ambiente, enquanto que a camada mais interna fica em contato com o restante do módulo.

Os filmes poliméricos presentes também foram submetidos à uma análise termogravimétrica (TGA) para obtenção de dados de referência para a pirólise, realizada na segunda etapa deste trabalho. O equipamento utilizado foi um TGA Q50 da marca TA Instruments. Os parâmetros usados seguiram a norma ASTM E1131 e todas as amostras foram analisadas em atmosfera de nitrogênio (N<sub>2</sub>). Ao contrário da etapa de identificação por FTIR, onde as lâminas foram separadas de forma individual, a etapa de TGA analisou o sanduíche polimérico dos módulos. Para esta análise, foram separadas três amostras: T1, T2 e T3. A descrição das amostras é mostrada na Tabela 8. A amostra T1 foi preparada para simular a amostra a ser pirolisada na segunda etapa deste trabalho. Todas as análises termogravimétricas foram feitas em duplicata.

**Tabela 8: Descrição das amostras poliméricas submetidas à análise termogravimétrica**

Nome da Amostras	Proveniente do módulo	Camada do módulo	Descrição
T1	A e B	Substrato	Mistura dos substratos dos módulos A e B moídos.
T2	A	Camada Adesiva	Polímero incolor que unia o substrato do módulo à célula fotovoltaica. Separado manualmente
T3	B	Camada Adesiva	

#### 4.3 Classificação de Periculosidade

Em paralelo a todas as outras etapas do trabalho foi realizada a classificação dos módulos fotovoltaicos quanto à sua periculosidade. Desta forma, realizou-se o ensaio de lixiviação segundo a norma NBR 10005 e posterior classificação segundo a norma NBR 10004 (15) (16). Os ensaios de lixiviação foram realizados para ambos os módulos (A e B). As amostras para tal ensaio não continham a moldura de alumínio (removida previamente), mas continham todos os outros componentes dos módulos.

As alíquotas referentes aos módulos A e B foram encaminhadas para ensaio de absorção atômica. O ensaio foi realizado para fluoreto (metodologia de eletrodo de íon seletivo), prata, chumbo, cádmio e cromo total, tendo o "Standard Methods 21<sup>st</sup>" como referência (66). A metodologia das análises é apresentada na Tabela 9.

Tabela 9: Relação entre a metodologia utilizada e os elementos e íons analisados

Elemento	Metodologia	Limite de Detecção
Cádmio	EAA/Chama Ar-Acetileno	0,017
Chumbo	EAA/Chama Ar-Acetileno	0,054
Cromo Total	EAA/Chama Ar-Acetileno	0,012
Prata	EAA/Chama Ar-Acetileno	0,015
Fluoreto	Elemento de Íon Seletivo	0,100

Nota: EAA – Espectroscopia de absorção atômica.

#### 4.4 Processos de Concentração/Extração da Prata

Nesta segunda etapa do trabalho estudaram-se alternativas para a segregação dos materiais presentes a fim de permitir a proposição de uma rota de reciclagem. Foram utilizados procedimentos de moagem, separação granulométrica, lixiviação, precipitação e processo térmico (pirólise).

##### 4.4.1 Moagem

Inicialmente realizou-se a moagem em conjunto dos módulos A e B em moinhos de facas a fim de se fazer uma cominuição de todas as partes sem qualquer separação prévia (à exceção das molduras externas de alumínio). Os módulos passaram duas vezes por um moinho de facas da marca Rone (Figura 18) e duas vezes por um moinho de facas da marca Retsch (Figura 19). A grade do primeiro moinho (Figura 18) possui abertura de 15mm. No moinho Retsch, utilizou-se duas grades distintas, uma com abertura de 4mm e outra de 2mm. Modelo do moinho Rone: SRB 2305. Modelo do moinho Retsch: SM2000.

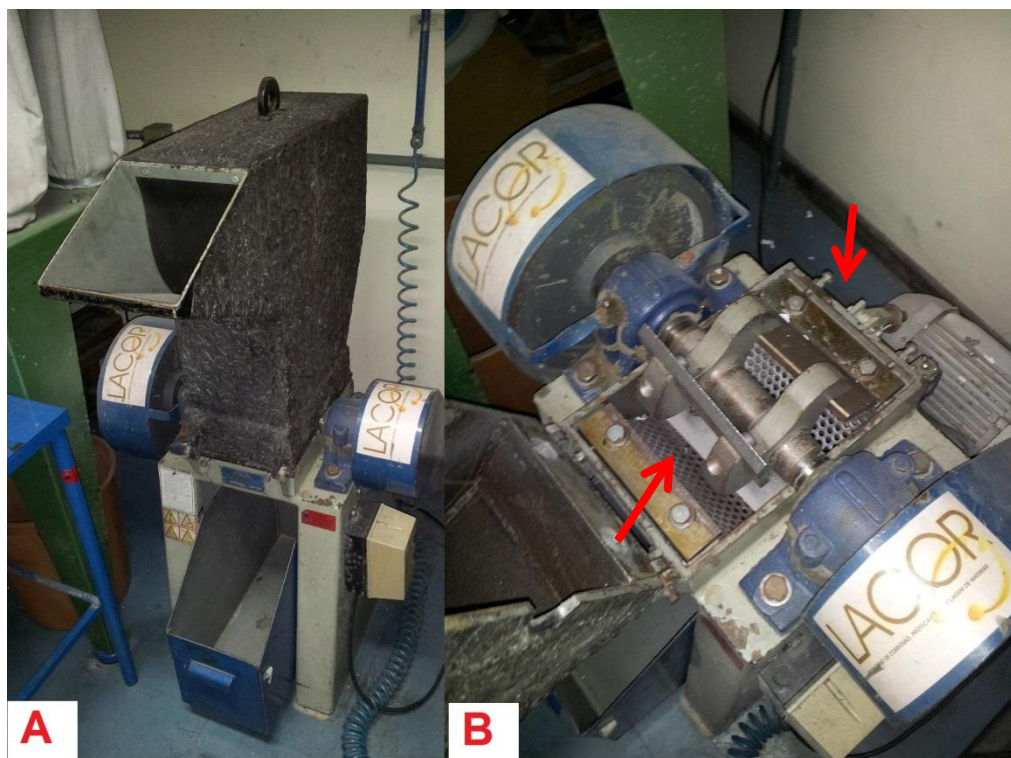


Figura 18: Moinho de facas da marca Rone, modelo SRB 2305 utilizado na cominuição. A: Moinho fechado. B: Moinho aberto, com destaque nas facas (laminas).



Figura 19: Moinho de facas da marca Retsch, modelo SM2000 utilizado na cominuição.

#### 4.4.2 Separação Granulométrica

Após a etapa de moagem, fez-se uma separação granulométrica usando uma peneira de *mesh* 18 (abertura de 1mm) e uma peneira de *mesh* 35 (abertura de 0,5mm), simultaneamente. A separação foi feita em um agitador de peneiras da marca Bertel (Figura 20). Para cada 300g de material, deixava-se 15 minutos peneirando com uma intensidade de amplitude de 1mm.



Figura 20: Agitador de peneiras utilizado na separação granulométrica.

As três diferentes frações obtidas foram estocadas separadamente e pesadas. Elas foram identificadas como F1, F2 e F3, sendo a fração  $< 0,5\text{mm}$  = F1, a fração intermediária ( $0,5\text{mm} < n < 1\text{mm}$ ) = F2 e a fração  $> 1,0\text{mm}$  = F3.

Cada fração foi, então, digerida em uma solução de água régia 3:1 (3 partes de ácido clorídrico 38% para 1 parte de ácido nítrico 64%), sob agitação. Foram usados 200 ml de água régia para 20 g de módulo cominuído, a imersão durou 2 horas a 60 graus Celsius. Esse procedimento foi repetido para as três frações (F1, F2 e F3).

As três soluções obtidas foram encaminhadas para a espectroscopia por absorção atômica, a fim de identificar qual fração continha mais metais de interesse, em especial a prata, e avaliar quão intensa deva ser a etapa de moagem. Apesar de haver o risco de precipitação de cloreto de prata, foi usada a água régia por ser uma solução usual em trabalhos de caracterização de metais em resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (67).

#### 4.4.3 Concentração de prata por lixiviação e precipitação

A fim de concentrar a prata identificada na célula fotovoltaica (ver 5.1.3, página 40), realizou-se uma lixiviação com ácido nítrico. Para tal experimento, escolheu-se a fração F1 visto que essa possui a maior concentração de prata, segundo a Tabela 17 (ver 5.3.1, página 55). Os procedimentos adotados foram



adaptados do trabalho de Rojas (68). 15 g de módulos moídos quarteados foram digeridos usando 300 ml de ácido nítrico 64%. A digestão ocorreu em temperatura ambiente por duas horas, sob agitação magnética. A solução foi filtrada, o precipitado foi reservado. A solução filtrada foi analisada via espectrometria de absorção atômica (AA) para quantificar a prata em solução, essa solução foi chamada de X1. Segundo Rojas (68), a quantidade de Cloreto de Sódio (NaCl) a ser adicionada pode ser determinada empiricamente fazendo a adição em duas etapas e observando a precipitação. Se não ocorrer precipitação na segunda etapa, infere-se que toda a prata iônica reagiu com o cloreto. Assim, adicionou-se 1,5 g de NaCl à solução filtrada a fim de precipitar a prata na forma de Cloreto de Prata (AgCl). A adição de NaCl ocorreu em duas etapas: Primeiro adicionou-se 1,05 g e agitou-se a solução com um bastão de vidro. Observou-se precipitação. Em seguida adicionou-se 0,45g para garantir precipitação total. Não se observou precipitação na segunda adição. Essa nova solução foi filtrada e novamente analisada via AA para quantificar a prata em solução, essa solução foi chamada de X2. O precipitado foi reservado. Esse procedimento foi feito em triplicata.

#### 4.4.4 Pirólise

A principal dificuldade encontrada na separação dos componentes deve-se ao material adesivo polimérico que unia a camada de vidro e a camada de semicondutor (célula). Mesmo quando a camada de vidro era removida manualmente, o adesivo polimérico mantinha-se grudado na camada de semicondutor. Portanto, a ideia da utilização de uma pirólise prévia visa a remoção dessa camada adesiva de antemão para facilitar uma posterior concentração da prata.

##### 4.4.4.1 Avaliação da Pirólise

A fim de verificar a possibilidade de se fazer uma pirólise prévia, bem como a fim de otimizar tal etapa, projetou-se um forno tubular capaz de atingir altas temperaturas e capaz de trabalhar em atmosfera livre de oxigênio, conforme a Figura 21.

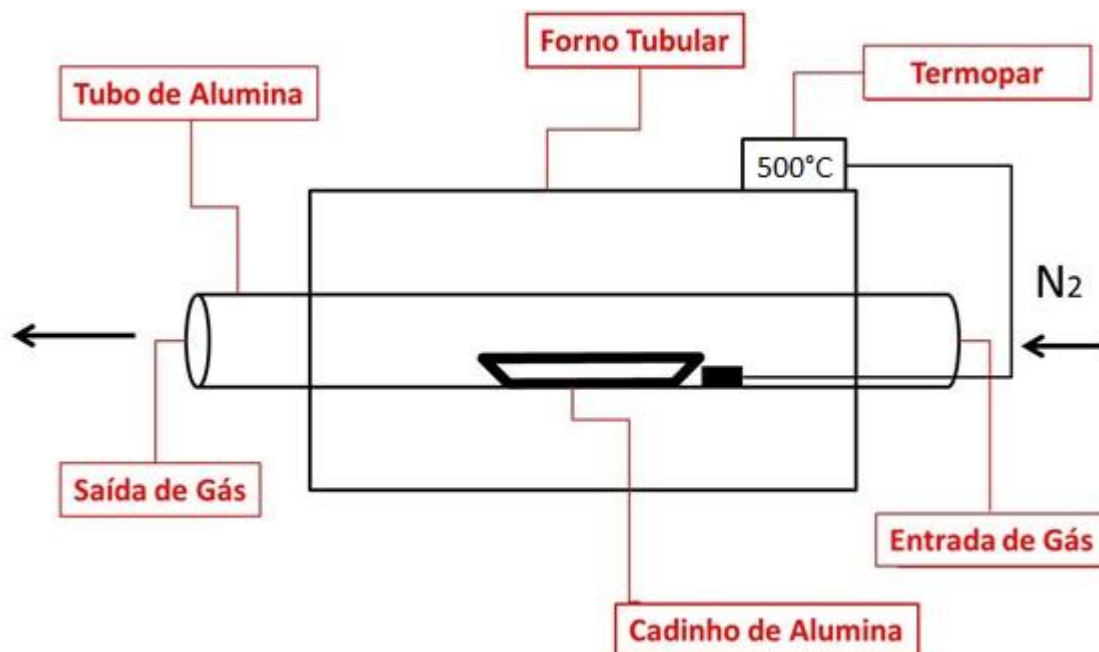


Figura 21: Forno Tubular projetado para realizar as pirólises.

As pirólises foram feitas usando cadinhos de alumina com dimensões de 150 x 30 mm<sup>2</sup>, os cadinhos eram encheidos com aproximadamente 9 g do material cominuído, pesados, colocados dentro do forno e removidos periodicamente para pesagem. A remoção envolvia retirar o cadinho do forno e deixá-lo resfriar dentro da capela sobre um tijolo refratário. Os intervalos de pesagem foram inseridos na Tabela 10 para facilitar a compreensão. O patamar de temperatura escolhido foi 500 °C, baseado nos resultados de TGA (ver 5.1.5, página 48), um fluxo de nitrogênio de 1 L/min foi mantido durante todo o processo. Essas pirólises foram feitas em quadruplicata para cada fração granulométrica F1, F2 e F3 (ver 4.4.2, página 35). O tempo de permanência da amostra no forno começava a ser contado assim que o termopar acoplado ao cadinho atingisse a temperatura de 500 °C. No intuito de avaliar a influência da remoção do cadinho quente do forno (e sua exposição à atmosfera oxigenada), fez-se uma última amostra nos mesmos parâmetros de massa, temperatura e fluxo de nitrogênio. Essa amostra foi chamada de Z1, foi pirolisada por 30 minutos e seu resfriamento foi feito em atmosfera de nitrogênio (dentro do tubo do forno).

Tabela 10: Relação dos parâmetros utilizados no processo de pirólise

Fração	Massa	Temperatura	Fluxo de N <sub>2</sub>	Intervalo de Pesagem	Tempo Total de Pirólise
F1	9 g	500-550 °C	1 L/min	60 minutos	3 Horas
F2				30 minutos	1 Hora
F3				20 minutos	1 Hora

A fim de avaliar a influência dos parâmetros tempo de pirólise e granulometria, fez-se uma análise de variância através do módulo GLM do software SAS (SAS Inst. Inc. Cary, MC, 1989), cuja significância foi testada pelo Teste F e as médias da perda de massa comparadas pelo *LSMean* (mínimos quadrados). A avaliação considerou as frações F1, F2 e F3, bem como os tempos de pirólise 20, 30, 60 e 180 minutos.

No intuito de verificar se as pirólises foram capazes de remover toda matéria orgânica presente, um novo ensaio de TGA foi realizado nas amostras pirolisadas. Os padrões do ensaio foram os mesmos do TGA anterior (ver 4.2.5, página 31), o equipamento usado também foi o mesmo.

#### 4.4.4.2 Concentração de prata por lixiviação e precipitação em amostras pirolisadas

Com o objetivo de comparar o efeito da pirólise na concentração/extração de prata, repetiu-se os procedimentos adotados em 4.4.3. Assim, foram preparadas soluções em triplicata contendo 5 g de amostra pirolisada (fração F1) e 100 ml de ácido nítrico 64% (relação sólido líquido de 1 para 20). As amostras foram solubilizadas durante duas horas em temperatura ambiente, sob agitação. A solução foi filtrada, o precipitado foi reservado. A solução filtrada foi analisada via espectrometria de absorção atômica (AA) para quantificar a prata em solução, essa solução foi chamada de Y1. A fim de manter a mesma relação sólido-líquido usada na precipitação anterior (ver 4.4.3, página 35), adicionou-se 0,5 g de Cloreto de Sódio (NaCl) à solução filtrada. A adição de NaCl ocorreu em duas etapas: Primeiro adicionou-se 0,35 g e agitou-se a solução com um bastão de vidro. Em seguida adicionou-se mais 0,15g. Essa nova solução foi filtrada e novamente analisada via AA para quantificar a prata em solução, essa solução foi chamada de Y2. O precipitado foi reservado. Este procedimento foi repetido para a amostra Z1.

## 5 Resultados

Os resultados serão apresentados em duas grandes etapas, seguindo o fluxograma da Figura 10. Inicialmente serão apresentados os resultados da caracterização dos materiais presentes nos módulos fotovoltaicos e na sequência, os resultados dos estudos de concentração e extração da prata.

### 5.1 Caracterização dos Componentes

#### 5.1.1 Moldura

Os resultados obtidos a partir da fluorescência de raios-x feita na moldura externa dos módulos A e B são apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11: Composição da moldura dos módulos A e B obtidos a partir da fluorescência de raios-x**

Elemento	FRX A	FRX B
<b>Al</b>	96,3 %	98,1 %
<b>Si</b>	3 %	N/D
<b>Fe</b>	0,5 %	0,3 %
<b>Ni</b>	N/A	0,9 %

A análise da Tabela 11 revela que a moldura de ambos os módulos é feita predominantemente de alumínio. A presença de outros elementos pode estar relacionada a impurezas de fabricação e à precisão do aparelho de raios-x, que indicou uma variação de até  $\pm 4,4\%$ . A presença de Si, embora comum em ligas de Al, na moldura do módulo A não caracteriza esta liga como da série 4000, pois nestas ligas o teor de Si é da ordem de 12%. Bem como o Si, o Fe e o Ni são elementos de liga comumente usados nas ligas de alumínio. Os resultados obtidos, portanto, indicam que a moldura, uma vez separada, pode ser reciclada através do processamento secundário do alumínio.

### 5.1.2 Vidro

As análises do vidro presente nos módulos fotovoltaico estão apresentadas na Tabela 12.

**Tabela 12: Porcentagem de componentes presentes no vidro de amostras retiradas dos módulos A e B**

<b>Analito</b>	<b>Módulo A</b> (% em massa)	<b>Módulo B</b> (% em massa)
SiO <sub>2</sub>	79,90	77,5
CaO	13,66	13,3
Na <sub>2</sub> O	2,41	2,7
MgO	1,44	1,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,00	2,2
SO <sub>3</sub>	0,70	0,5
K <sub>2</sub> O	0,62	0,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,26	0,2

É possível verificar que os vidros utilizados nos painéis não apresentaram componentes diversos àqueles usualmente encontrados em vidros comuns (soda cal). Esse resultado indica que, após a sua segregação, é possível enviá-lo para processos já conhecidos de reciclagem de vidro.

### 5.1.3 Célula Fotovoltaica

A seguir são apresentados os resultados da análise por difração de raios x empregada nas células fotovoltaicas. A Figura 22 apresenta o difratograma para o módulo A, e a Figura 23 para o módulo B.

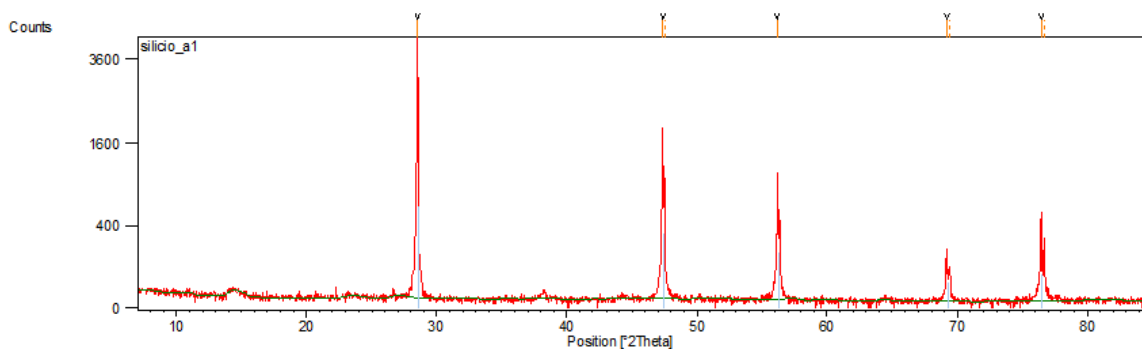


Figura 22: Gráfico de contagem por posição (2 theta) do módulo A, resultado da difração de raios x.

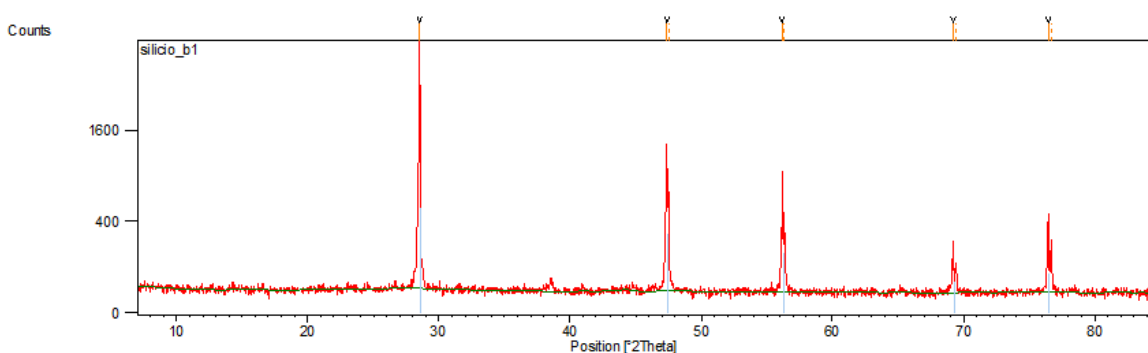


Figura 23: Gráfico de contagem por posição (2 theta) do módulo B, resultado da difração de raios x.

Inicialmente chama-se atenção para a semelhança dos padrões de difração do módulo A e do módulo B, os picos são bem definidos e encontram-se nas mesmas posição (2 theta) em ambos os módulos. A seguir é apresentado a comparação entre os picos encontrados e o banco de dados das fases cristalinas:

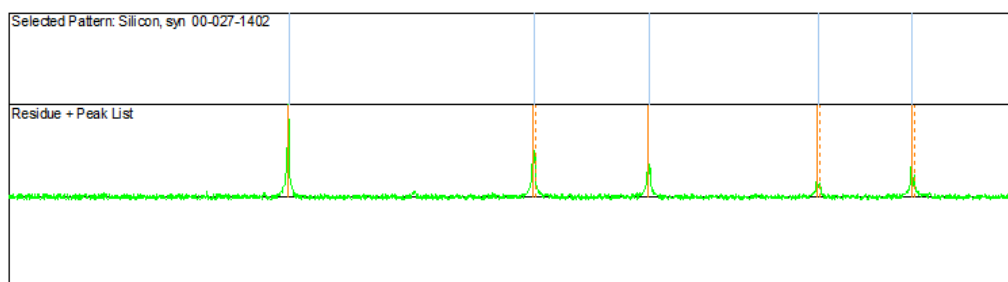
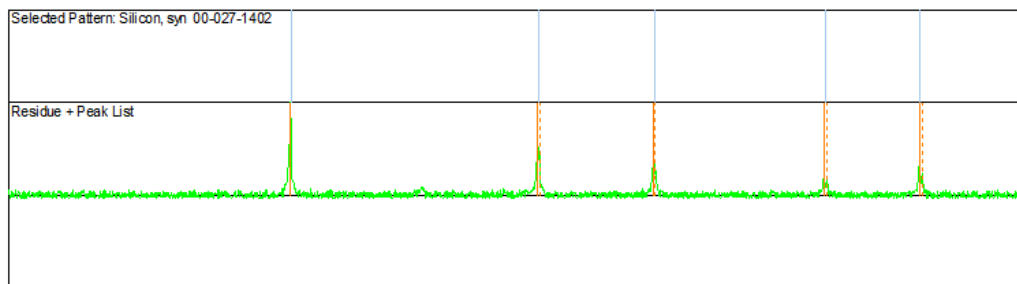


Figura 24: Comparação entre os picos encontrados no módulo A e os picos da fase alfa do Silício.



**Figura 25: Comparação entre os picos encontrados no módulo B e os picos da fase alfa do Silício.**

A análise com o banco de dados apontou o silício alfa (Silicon, syn) como a fase mais provável de ambos os módulos, o que condiz com a literatura e com as especificações do fabricante. Os picos mostrados na parte de cima, em azul (Figura 24 e Figura 25), são os picos referentes ao banco de dados para a fase alfa do silício, enquanto os picos em vermelho são os picos identificados nas amostras encaminhadas do módulo A e B.

Além da análise por Difração de Raio X, as Células Fotovoltaicas foram analisadas por Fluorescência de Raio X. Os resultados da fluorescência de raios x são apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13: Resultado da análise de FRX para o módulo A e B**

Elemento	A		B	
	%	Desvio ( $2\sigma$ )	%	Desvio ( $2\sigma$ )
Silício	98,20	$\pm 0,33$	95,27	$\pm 0,42$
Prata	1,40	$\pm 0,02$	1,85	$\pm 0,06$
Cromo	0,14	$\pm 0,01$	1,12	$\pm 0,02$
Cobre	0,04	$\pm 0,01$	0,15	$\pm 0,01$
Chumbo	0,08	$\pm 0,007$	0,103	$\pm 0,008$

Os resultados da Tabela 13 corroboram o fato de que o semicondutor é feito de silício aliado a filamentos metálicos de prata. A célula apresenta 98% de silício no módulo A e 95% no módulo B. A quantidade de prata encontrada no ensaio de fluorescência é apreciável. Segundo o departamento de pesquisas geológicas dos EUA (*U.S. Geological Survey*), a concentração de prata no minério que torna sua extração economicamente viável é 700 ppm ( $7 * 10^{-2} \%$ ) (69). A concentração de 1,6% de prata na célula fotovoltaica supera esse valor em aproximadamente 23 vezes. Assim, justifica-se plenamente o interessante em

estudar métodos de concentração desse metal nos painéis fotovoltaicos e coloca esse REEE sob a perspectiva de fonte secundária de prata.

A fim de visualizar a disposição da prata encontrada na célula fotovoltaica, fez-se uma microscopia ótica. A Figura 26 e a Figura 27 apresentam a microscopia com magnificação de 100 vezes e 200 vezes, respectivamente.

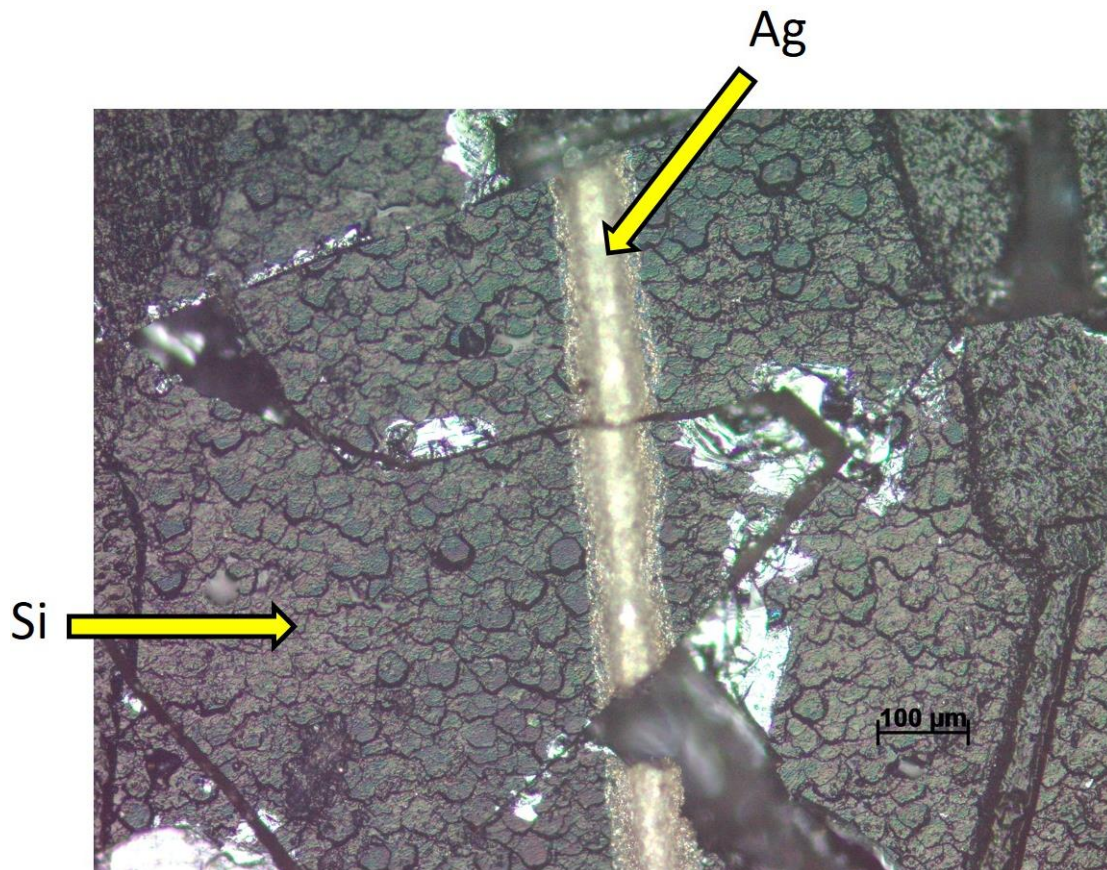


Figura 26: Magnificação de 100x de uma amostra de célula fotovoltaica proveniente do módulo A.



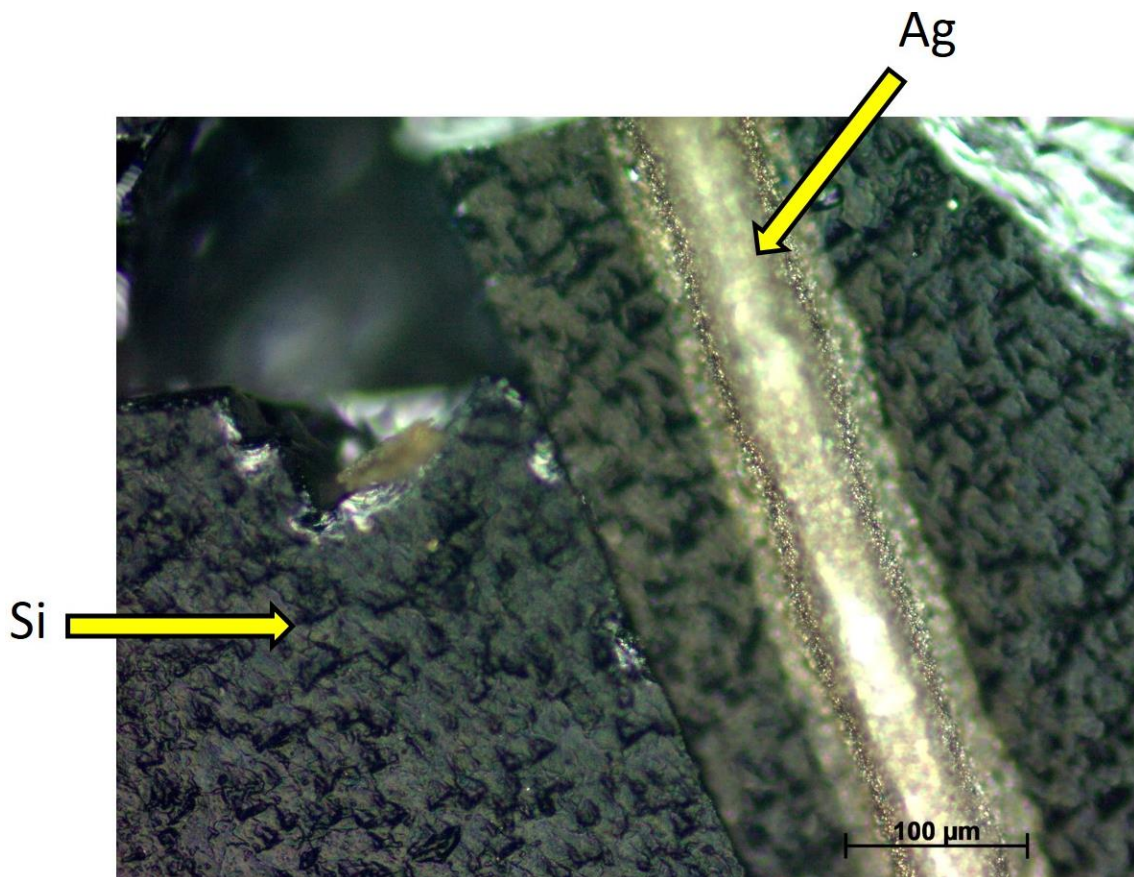


Figura 27: Magnificação de 200x de uma amostra de célula fotovoltaica proveniente do módulo A.

A Figura 26 revela que a prata é depositada sobre o semicondutor no formato de um filete. Esses filetes estão distribuídos por todo o módulo fotovoltaico. A Figura 27 mostra que esses filetes de prata possuem uma espessura de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ . A Figura 26 também revela a superfície rugosa da matriz de semicondutor.

#### 5.1.4 Filamentos Metálicos

Os resultados referentes às análises dos filamentos metálicos são apresentados a seguir. Primeiramente, discute-se os resultados provenientes da análise de MEV/EDS. As Figura 28 e Figura 29 apresentam os resultados para os filamentos que foram previamente lixados, removendo a camada de revestimento.

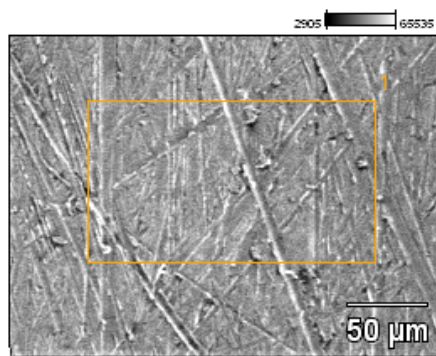


Image Name: a1

Accelerating Voltage: 20.0 kV

Magnification: 500

Full scale counts: 530

a1\_pt1

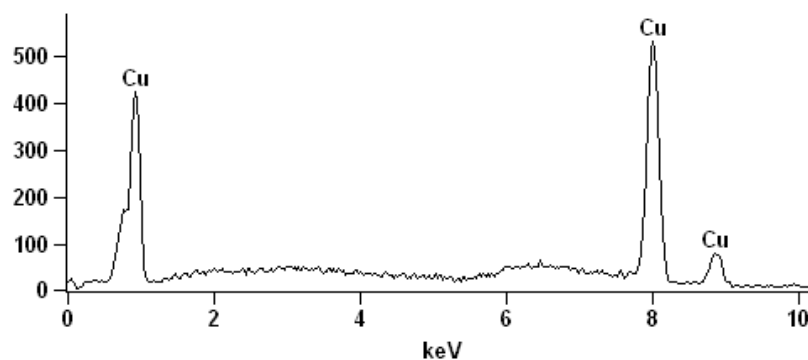


Figura 28: Magnificação de 500x do filamento lixado e embutido proveniente do módulo A e o espectro resultante da técnica de EDS.

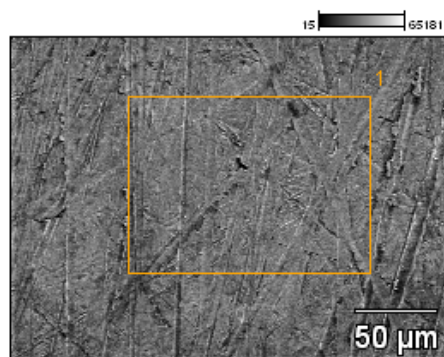


Image Name: b1

Accelerating Voltage: 20.0 kV

Magnification: 500

Full scale counts: 508

b1\_pt1

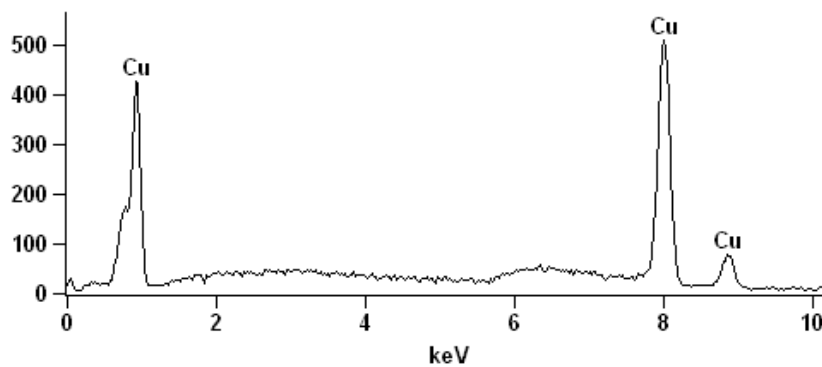


Figura 29: Magnificação de 500x do filamento lixado e embutido proveniente do módulo B e o espectro resultante da técnica de EDS.

Para todas as áreas e pontos escolhidos nas amostras lixadas o resultado foi somente o elemento cobre, tanto no módulo A quanto no B.

Os resultados obtidos para as amostras cujo revestimento foi mantido revelam a presença de estanho e chumbo, conforme a Figura 30 e a Figura 31.

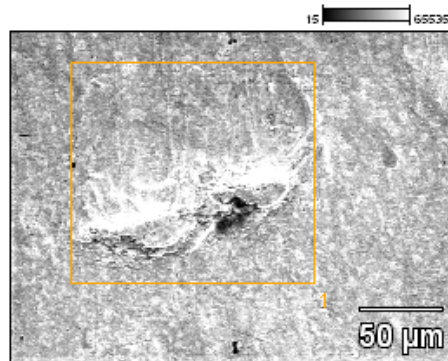


Image Name: a2

Accelerating Voltage: 20.0 kV

Magnification: 500

Full scale counts: 421

a2\_pt1

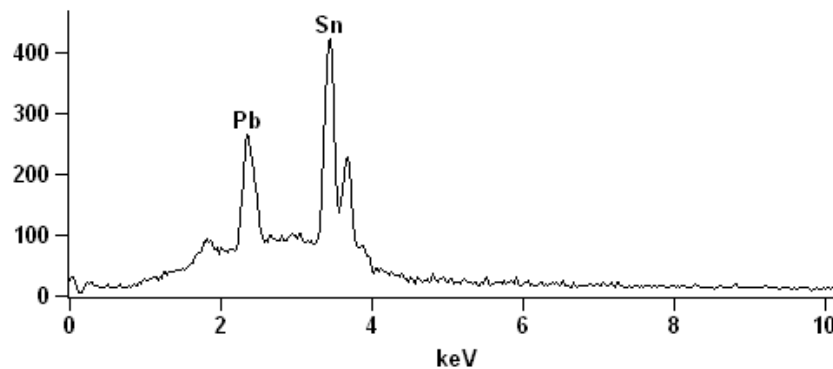


Figura 30: Magnificação de 500x do filamento intacto proveniente do módulo A e o espectro resultante da técnica de EDS.

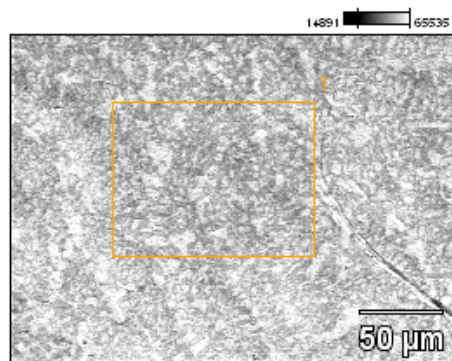


Image Name: b2

Accelerating Voltage: 20.0 kV

Magnification: 500

Full scale counts: 414

b2\_pt1

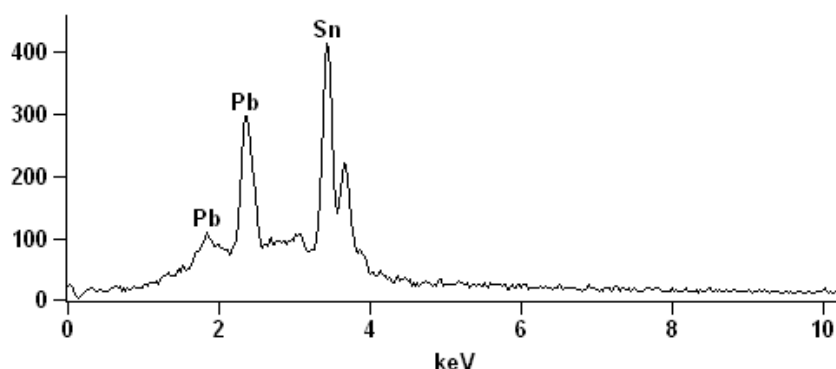


Figura 31: Magnificação de 500x do filamento intacto proveniente do módulo B e o espectro resultante da técnica de EDS.

A partir das análises do EDS, infere-se que os filamentos são feitos de cobre revestidos com chumbo-estanho. A fim de melhor quantificar as informações obtidas no EDS, os filamentos foram dissolvidos e analisados via absorção atômica. Os resultados obtidos a partir da absorção atômica para as soluções são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Resultados obtidos a partir da espectroscopia por absorção atômica dos filamentos metálicos do módulo A e B dissolvidos em água régia

Parâmetro	Resultado	
	Módulo A	Módulo B
Cobre	81,55 %	84,06 %
Chumbo	7,15 %	6,41 %
Estanho	11,3 %	9,53 %

Os resultados da Tabela 14 confirmam a presença de cobre, chumbo e estanho nos filamentos de ambos os módulos. O fato da concentração de cobre ser muito superior a dos outros elementos corrobora com a hipótese de que a liga chumbo-estanho é um revestimento. Destaca-se, ainda, que a quantidade dos três elementos encontrados é muito similar em ambos os módulos. O cobre, uma vez separado dos outros componentes do módulo fotovoltaico, pode ser reciclado através de processos de pirometalurgia secundária. O revestimento presente não inviabiliza esses processos.

### 5.1.5 Polímeros

Os resultados revelam a composição polimérica do substrato de cada módulo. As análises das diferentes camadas do módulo A (Amostra PA1, PA2 e PA3) através de FTIR são apresentadas na Figura 32.

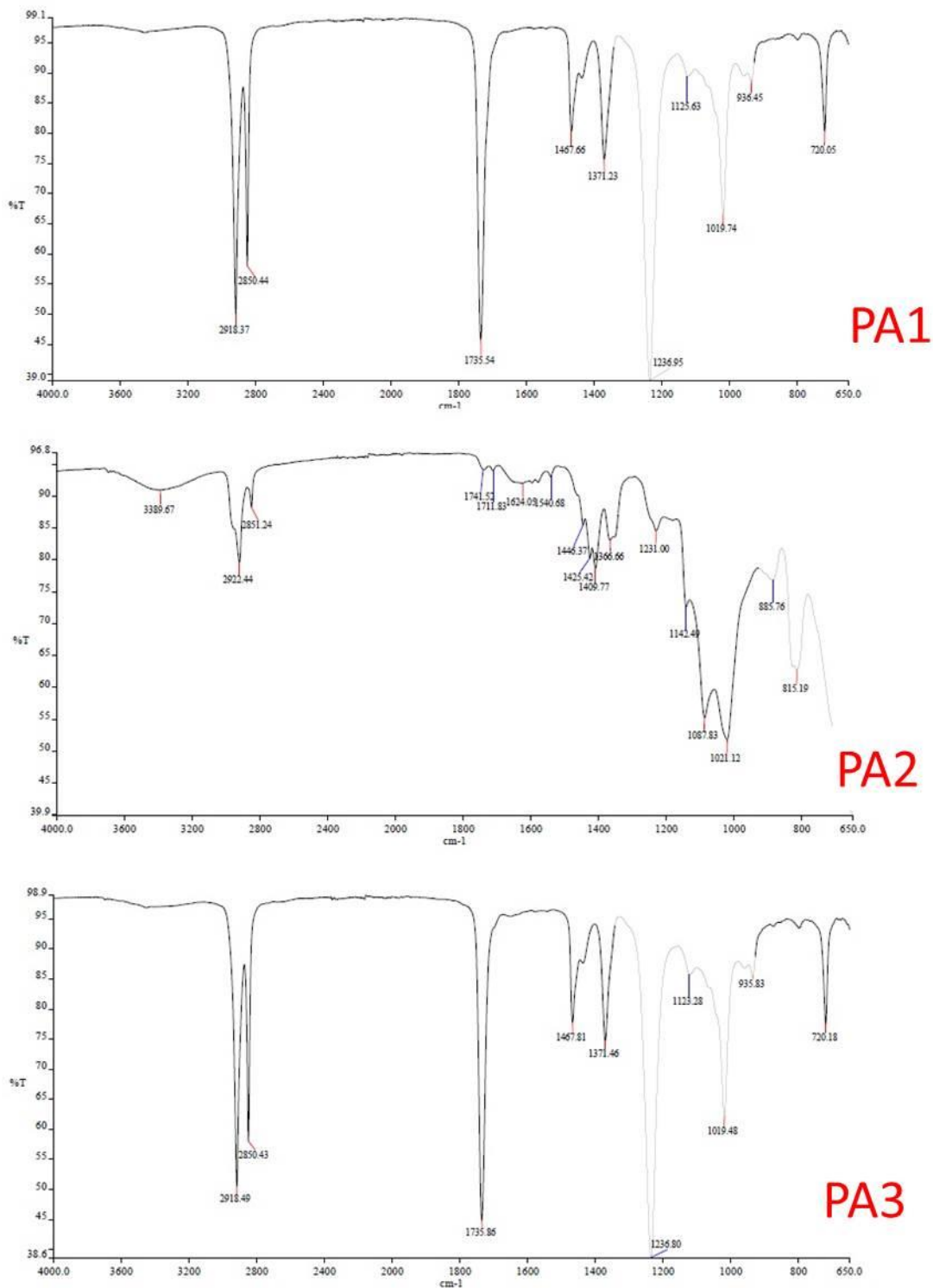


Figura 32: FTIR - % de transmitância pelo número de onda do feixe emitido para PA1, PA2 e PA3.

Inicialmente, chama-se atenção para a similaridade entre as amostras PA1 e PA3. Ambas possuem os mesmos picos, tanto em termos de intensidade quanto de número de onda. A partir dessa similaridade, assume-se que se trata do mesmo polímero. Uma comparação entre os picos encontrados no ensaio e o banco de dados do software Euclidean é apresentada nas Figura 33 e Figura 34.

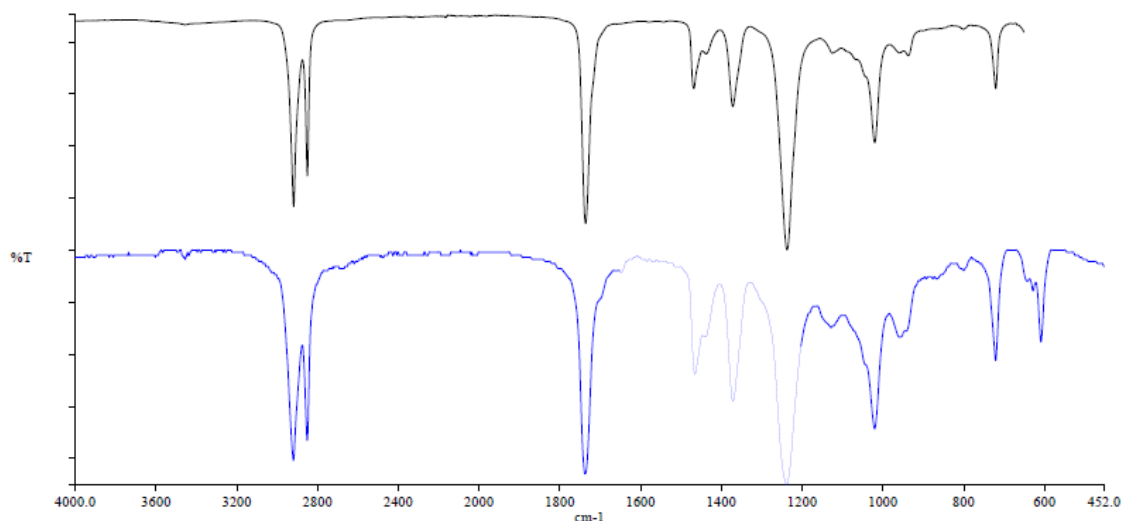


Figura 33: Comparação entre os picos das amostras PA1 e PA3 (preto) e os picos do EVA (azul).

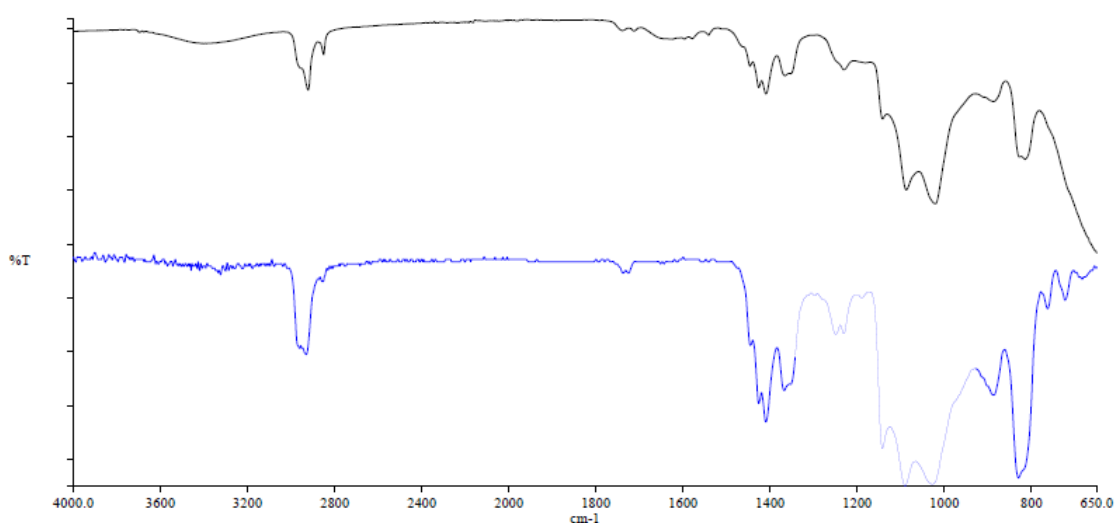


Figura 34: Comparação entre os picos da amostra PA2 (preto) e os picos do PVF (azul).

A Figura 33 apresenta, em azul, os picos referentes ao polímero EVA (*Ethylene Vinyl Acetate*). Uma análise quantitativa de semelhança entre o EVA e os picos encontrados na amostra PA1 aponta que 98% dos picos são equivalentes. O mesmo resultado foi encontrado na análise dos picos da amostra PA3. A Figura 34 apresenta, em azul, os picos referentes ao PVF (*Polyvinyl fluoride*). Uma análise quantitativa de semelhança entre o PVF e os picos da amostra PA2 aponta equivalência de 89% dos picos. A partir desses resultados,

infe-re-se que o substrato do módulo A é constituído de múltiplas camadas de EVA e PVF.

As análises de diferentes camadas do módulo B através de FTIR são apresentadas na Figura 35.

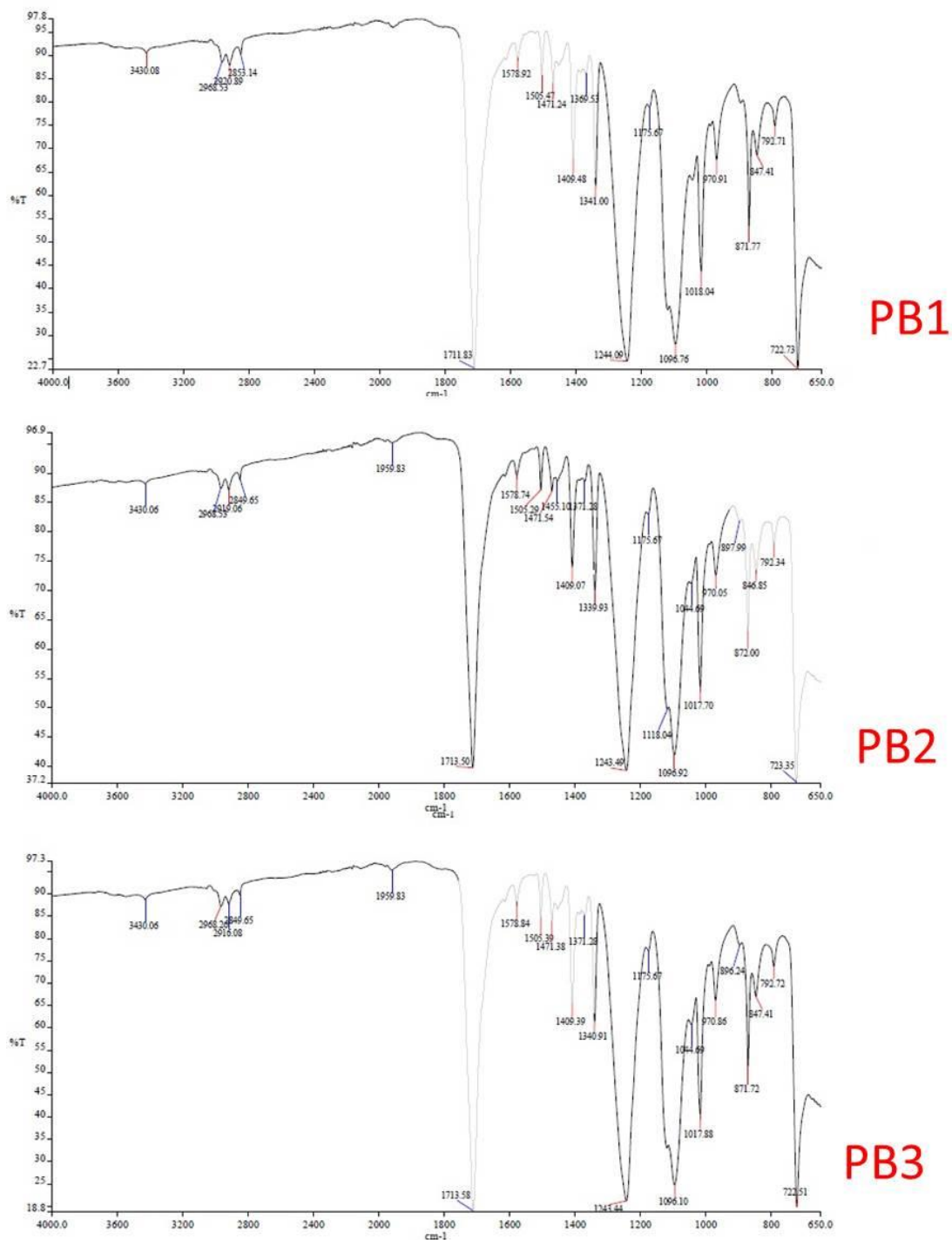
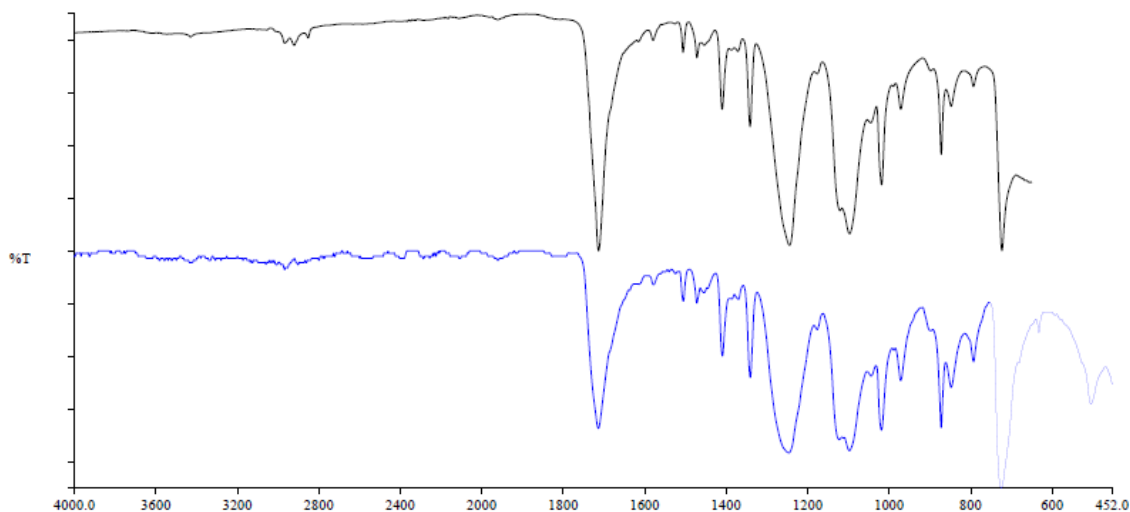


Figura 35: FTIR - % de transmitância pelo número de onda do feixe emitido para PB1, PB2 e PB3.

É possível observar grande similaridade entre as três amostras. Todas possuem os mesmos picos, tanto em termos de intensidade quanto em termos

de número de onda. Uma comparação entre os picos encontrados no ensaio e o banco de dados do software Euclidean é apresentada na Figura 36.



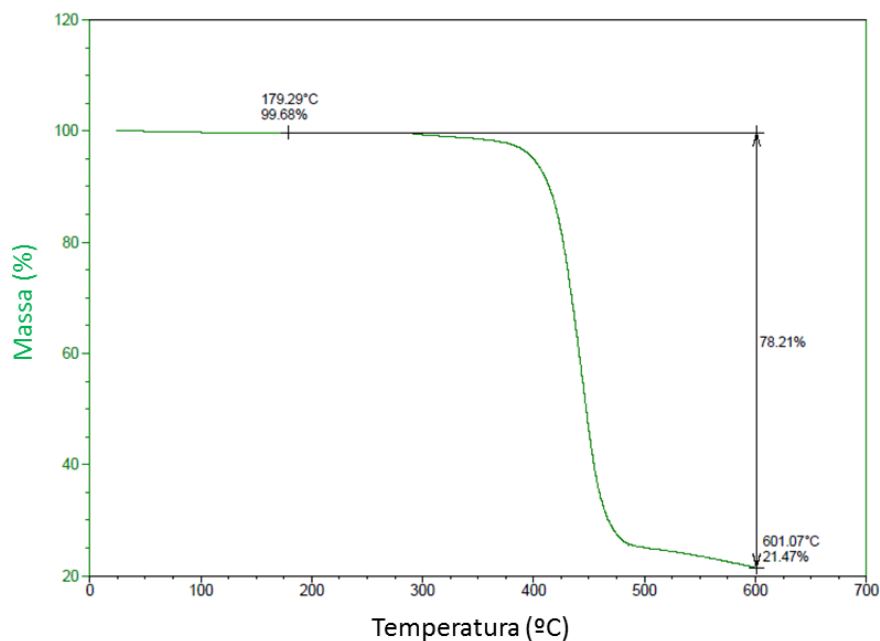
**Figura 36: Comparação entre os picos da Figura 35 (preto) e os picos do PET (azul).**

A Figura 36 apresenta, em azul, os picos referentes ao polímero PET (*Polyethylene terephthalate*). Uma análise quantitativa de semelhança entre o PET e os picos da amostra PB1 aponta que 93% dos picos são equivalentes. A semelhança mantém-se no mesmo percentual quando os picos das amostras PB2 e PB3 são analisados. A partir desses resultados, infere-se que o substrato do módulo B é constituído de múltiplas camadas de PET.

A fim de avaliar o comportamento térmico dos polímeros encontrados nos módulos fotovoltaicos, realizou-se uma análise termogravimétrica nas amostras T1, T2 e T3, conforme a Tabela 8 (ver 4.2.5, página 31). Os resultados das análises termogravimétricas são apresentados a seguir.

A Figura 37 é referente ao TGA da amostra T1 dos módulos A e B misturados. A análise foi feita em uma faixa de temperatura de 20 a 600°C. É possível observar que até aproximadamente 470°C, há uma grande perda de massa. Depois dessa temperatura, a velocidade de perda de massa diminui.

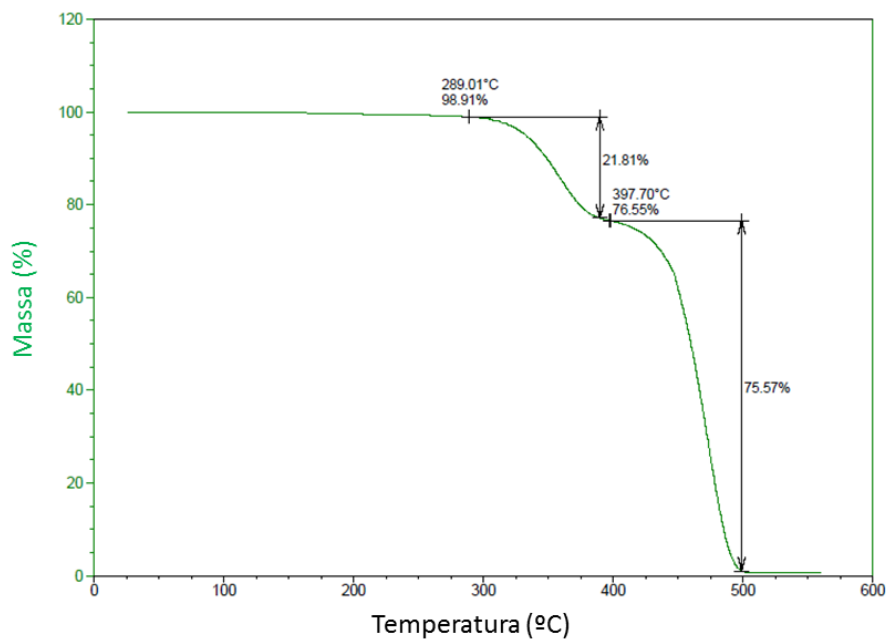




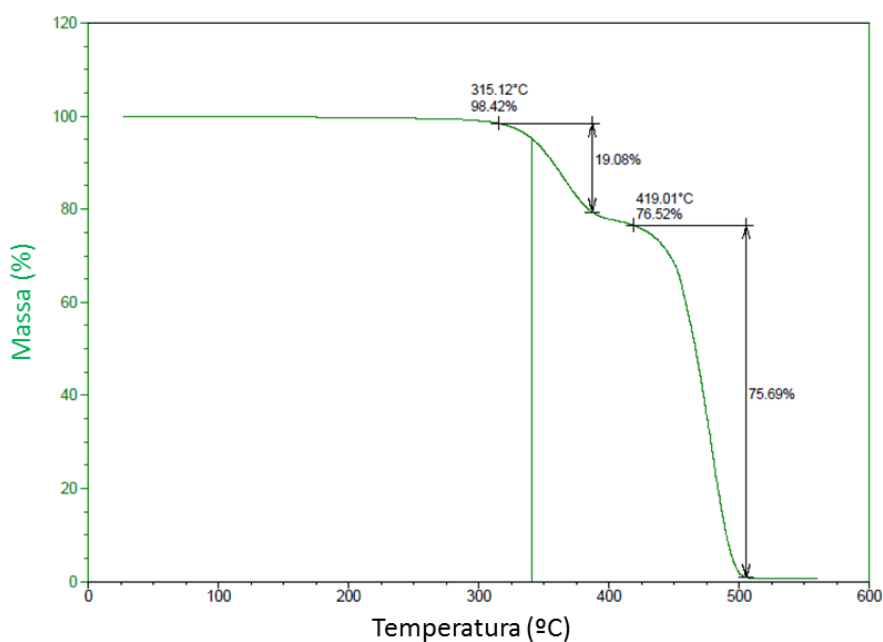
**Figura 37: Análise termogravimétrica de amostra T1, proveniente dos módulos A e B misturados. Variação de temperatura de 20 a 600 °C.**

A Figura 37 mostra que a maior decomposição de material se dá entre as temperaturas de 400 °C e 500 °C. Uma análise quantitativa revela que a perda de massa é máxima na temperatura de 441 °C e atinge os  $1,48 \frac{\%}{^{\circ}\text{C}}$ , enquanto a perda de massa máxima atingida após os 500 °C é  $0,04 \frac{\%}{^{\circ}\text{C}}$ . A perda de massa média entre 400 e 500 °C é  $0,25 \frac{\%}{^{\circ}\text{C}}$  e  $0,04 \frac{\%}{^{\circ}\text{C}}$  após 500 °C.

A mesma análise foi feita para as amostras T2 e T3 dos módulos A e B. Os resultados são exibidos na Figura 38 e na Figura 39.



**Figura 38: Análise termogravimétrica de T2, proveniente do módulo A.**



**Figura 39: Análise termogravimétrica de T3, proveniente do módulo B.**

As Figura 38 e Figura 39 indicam que todo o material presente na análise foi decomposto quando a temperatura atingiu os 500°C. Isso é um indicativo que uma pirólise realizada a 500°C pode eliminar essa camada adesiva. Esse resultado também aponta que, uma vez atingida a temperatura de 500°C, pode haver o desprendimento da célula de silício, pois esta é fixada com T2 e T3. Esses resultados concordam com Zeng et al. (58) que afirma que a pirólise de EVA de módulos fotovoltaicos, ocorre entre 460°C e 570°C. Contudo, os autores

advertem que para se eliminar toda a matéria orgânica, são necessárias temperaturas superiores a 570 °C e que essas temperaturas podem danificar os *wafers* de silício.

## 5.2 Classificação de Periculosidade

Os resultados obtidos através da espectroscopia de absorção atômica para a solução resultante do ensaio de lixiviação (NBR 10005) é apresentado na Tabela 15.

**Tabela 15: Resultados obtidos a partir do ensaio de absorção atômica da solução lixiviada segundo a NBR 10005 dos módulos A e B**

Parâmetro	Unidade	Resultado		Limite de Detecção (LD)	Limite Máximo (NBR 10004)
		A	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

Nota: ND – Não Detectado.

Através da comparação dos resultados obtidos no ensaio (Tabela 15) e os limites máximos descritos na norma, nota-se que à exceção do chumbo, todos os elementos estão abaixo do limite. Entretanto, um único elemento acima do limite é o suficiente para caracterizar o resíduo como perigoso. Portanto, a partir da Tabela 15, infere-se que os módulos estudados são resíduos sólidos perigosos, classificados como classe I, segundo a norma NBR 10004. Isto também significa que se estes módulos não forem reciclados eles devem ser dispostos junto a resíduos industriais perigosos e não podem ser descartados junto com qualquer tipo de resíduo sólido municipal.

## 5.3 Processos de Concentração/Extração da Prata

Nesta segunda etapa do trabalho, usaram-se os módulos inteiros (apenas com a remoção da moldura de Alumínio) a fim de estudar métodos de concentração e extração dos materiais presentes e possibilitar a indicação de uma rota tecnicamente viável para recuperar os principais materiais, o enfoque maior foi dado à prata encontrada na célula fotovoltaica (ver 5.1.3, página 40).

### 5.3.1 Moagem e Separação Granulométrica

**Tabela 16: Nomenclatura e granulometria das três frações obtidas**

Fração	Granulometria	Massa	Distribuição
F1	$n < 0,5\text{mm}$	864 g	33%
F2	$0,5 < n < 1\text{mm}$	740 g	28%
F3	$n > 1\text{mm}$	1032 g	39%
Total	-	2636 g	100%

As três frações obtidas em 4.4.2 foram digeridas e encaminhadas para a absorção atômica, a fim de se descobrir a distribuição dos metais nas frações. Os resultados referentes à absorção atômica são exibidos na Tabela 17.

**Tabela 17: Resultado da absorção atômica feita com as três frações granulométricas**

Parâmetro	Unidade	Resultado		
		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

Segundo a Tabela 17, a simples separação granulométrica já é eficaz para concentrar o cobre e prata. A Tabela 17 mostra que o cobre tende a permanecer na porção de tamanho de partícula maior, enquanto a prata tende a acumular-se na porção de tamanho de partícula menor. 81% da prata concentra-se na fração F1 e 71% do cobre na fração F3. Assim, através da separação granulométrica, já é possível obter frações concentradas destes metais. Uma otimização no processo de peneiramento deve resultar em uma separação ainda mais eficiente dos metais prata e cobre. A otimização pode ser feita dividindo o material cominuído em apenas duas frações (maior e menor do que 0,5 mm), visto que F2 não concentrou nenhum metal. Pode-se também, fazer um processo de moagem de maior ou menor duração. Essa otimização pode, ainda, ser feita usando outras peneiras/grades e, assim, outras granulometrias. Estanho e chumbo não se acumularam em qualquer fração, salienta-se que estes metais estão em pequenas quantidades e sua recuperação não é um objetivo principal

neste trabalho. Ainda de acordo com a Tabela 16 e com a Tabela 17, é possível determinar a concentração média dos metais prata e cobre em módulos fotovoltaicos. A concentração da prata é 630 g/t e a do cobre 3.000 g/t (0,3%). A concentração de prata encontrada é 10 vezes superior à concentração informada na Tabela 3 (ver 3.6.2, página 13).

### 5.3.2 Concentração de prata por lixiviação e precipitação

A fim de concentrar a prata identificada na célula fotovoltaica (ver 5.1.3, página 40), realizou-se uma lixiviação com ácido nítrico seguida de precipitação com cloreto de sódio na fração de menor granulometria (fração F1), visto que essa fração apresentava maior concentração de prata, segundo a Tabela 17. O resultado da espectrometria realizada na solução lixiviada X1 (antes da precipitação) e na solução pós precipitação X2 é apresentada na Tabela 18.

**Tabela 18: Relação de concentração de prata na solução X1 e X2**

	Amostra	Duplicata	Triplicata	Média	Desvio Padrão
X1	0,19%	0,16%	0,16%	0,17%	0,014
X2	0,018%	0,008%	0,006%	0,011%	0,005
Extração de prata por adição de NaCl	90,75%	95,01%	95,96%	93,91%	2,263

Os resultados da Tabela 18 mostram que é possível concentrar 93,91% em média da prata lixiviada por ácido nítrico seguido de precipitação com cloreto de sódio. Portanto, a totalidade de prata do módulo foi separada em frações, 81% desse total ficou concentrada na fração F1. 93,91% da prata encontrada em F1 foi concentrada pela lixiviação e precipitação. Assim, a rota de moagem, separação granulométrica, lixiviação e precipitação foi capaz de concentrar 75,8% da prata presente no módulo fotovoltaico na forma de cloreto de prata. Ressalta-se, ainda, que o valor encontrado nessa lixiviação é um pouco superior ao apresentado na Tabela 17. Acredita-se que parte da prata lixiviada precipitou devido aos íons cloreto do ácido clorídrico usado na digestão.

### 5.3.3 Pirólise

A discussão do processo de pirólise foi dividida em duas partes. Na primeira, discute-se os padrões observados na pirólise e a relação entre os parâmetros estudados. Num segundo momento, faz-se um estudo de concentração de prata no intuito de comparar as amostras pirolisadas das amostras obtidas em 5.3.2 (lixiviação e precipitação).

#### 5.3.3.1 Avaliação da Pirólise

Pirólises foram realizadas para todas as frações de tamanho (F1, F2, F3). Os resultados mostram a diminuição de peso médio medido ao longo do

experimento. Amostras em triplicata foram utilizadas para cada fração granulométrica, a média de cada fração é revelada na Tabela 19. Observa-se que a perda de massa aumenta à medida que aumenta o tamanho de partícula, isso indica que os materiais poliméricos tendem a se concentrar no grupo de maior tamanho de partícula: concentração de polímero =  $F3 > F2 > F1$ . Plotando as informações da Tabela 19, resulta na Figura 40. A Figura 40 salienta que a perda de massa da segunda hora de pirólise para a terceira hora é muito pequena. O mesmo pode ser dito ao avaliar a perda de massa da primeira hora de pirólise para o segunda. Com base nestes resultados, infere-se que não é necessário mais do que 1 hora a 500 °C de pirólise para realizar uma pirólise eficiente, isso é válido para as três frações granulométricas estudadas.

Tabela 19: Resultado das pirólises para as frações granulométricas F1, F2 e F3. Intervalo de pesagem = 60 minutos (1 hora)

Tempo de Pirólise (Hora)	F1		F2		F3	
	Massa %	DP	Massa %	DP	Massa %	DP
t = 0	100	-	100	-	100	-
t = 1	93,54	1,50	91,54	2,18	85,14	1,51
t = 2	93,74	1,02	91,61	2,18	84,91	1,26
t = 3	93,69	1,11	91,54	2,15	84,91	1,26

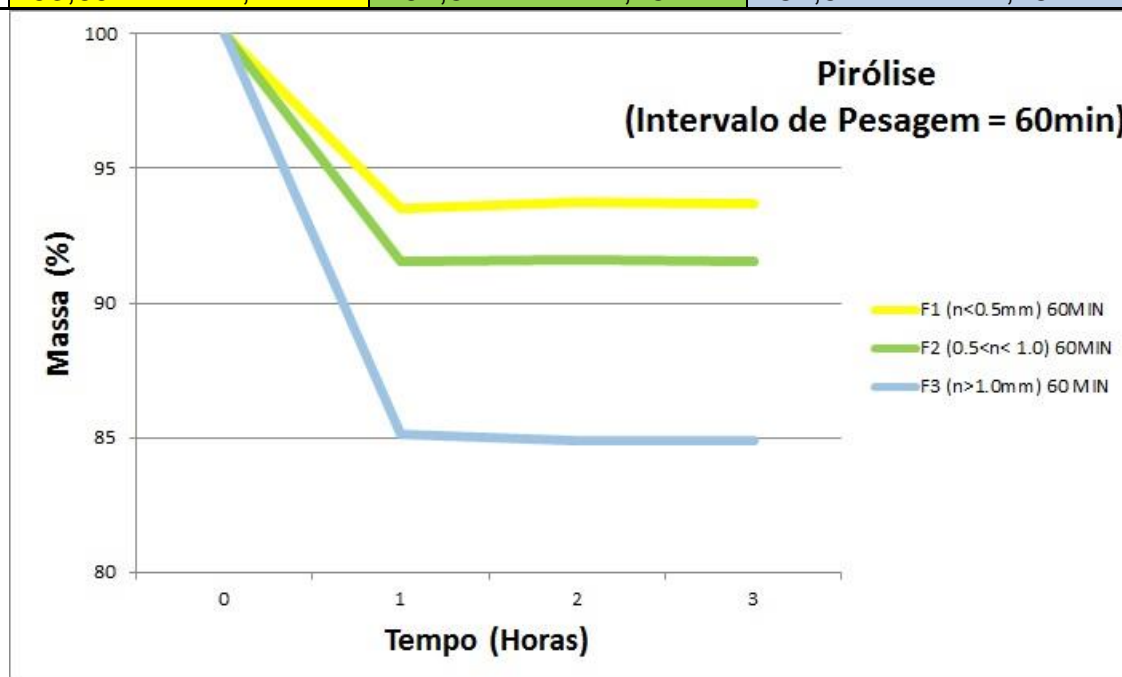


Figura 40: Comparação entre as pirólises de F1, F2 e F3. Intervalo de pesagem = 60 minutos (1 hora).

A Figura 41, a Figura 42 e a Figura 43 mostram o resultado dos TGAs realizados a fim de verificar se as pirólises realizadas foram capazes de remover toda a matéria orgânica presente nas amostras. A Figura 41 refere-se à fração menor (F1), a Figura 42 à fração intermediária (F2) e Figura 43 à fração maior

(F3). Nota-se que nos três casos não houve perda de massa durante o ensaio, isso indica que as pirólises realizadas foram capazes de remover a matéria orgânica presente nas amostras de módulo fotovoltaico moído.

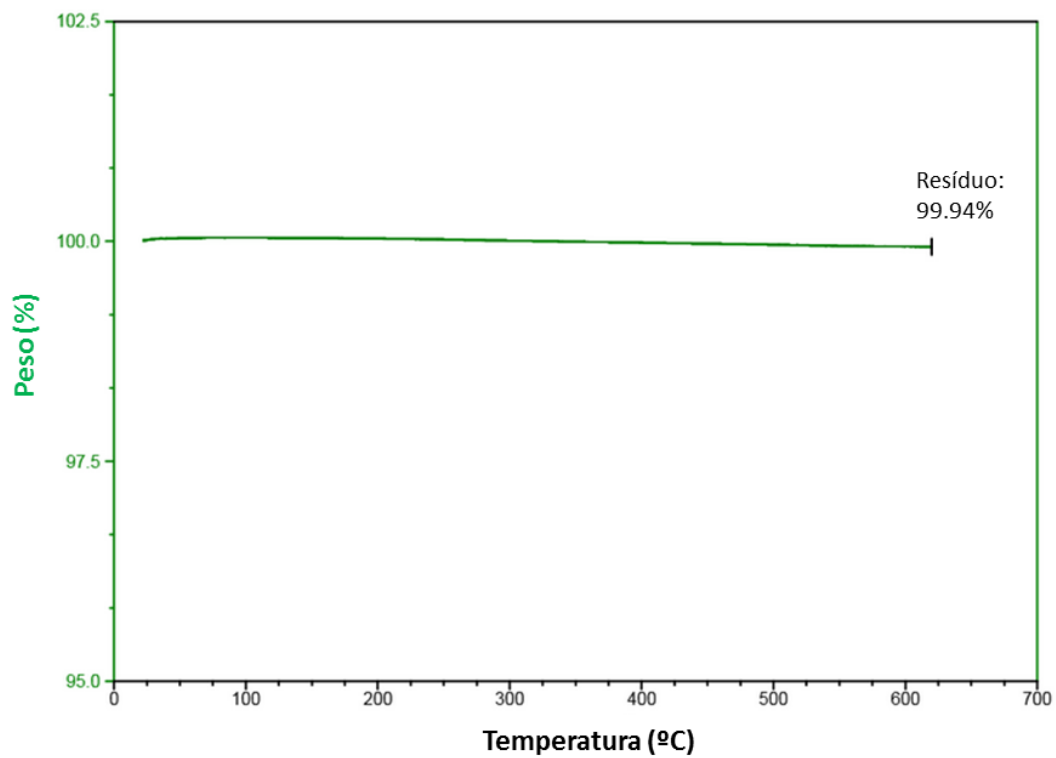


Figura 41: TGA da amostra pirolisada. Fração F1.

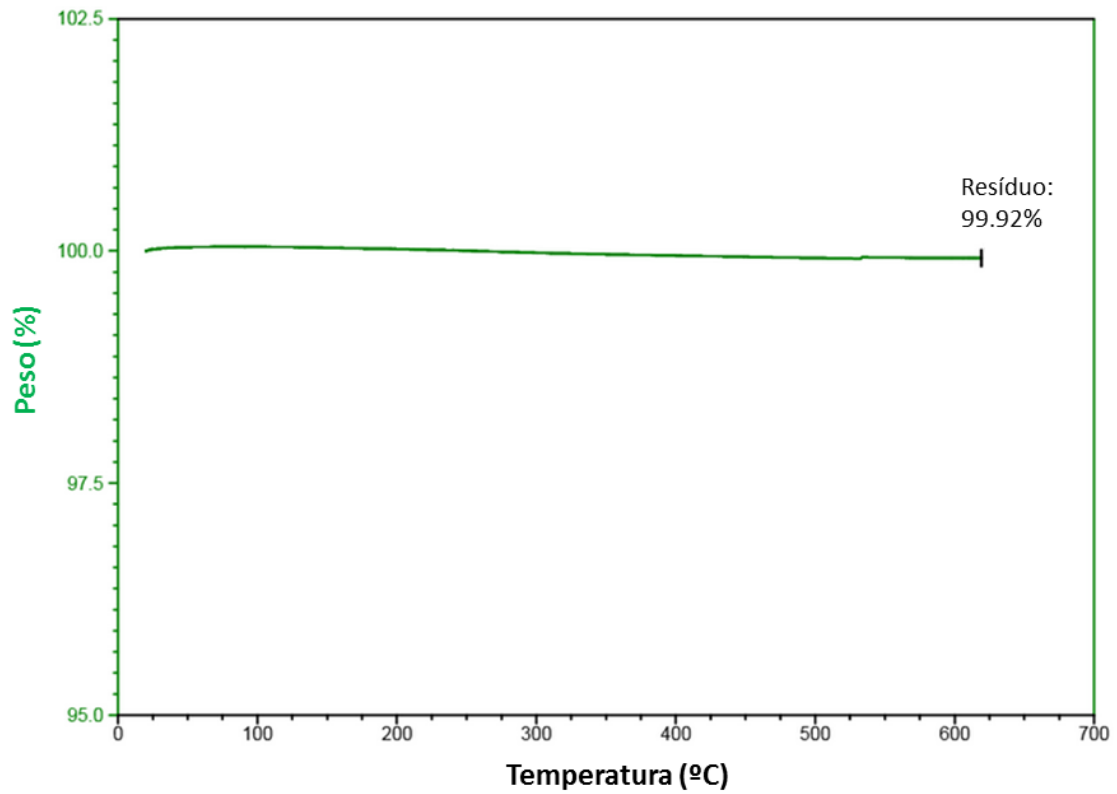


Figura 42: TGA da amostra pirolisada. Fração F2.

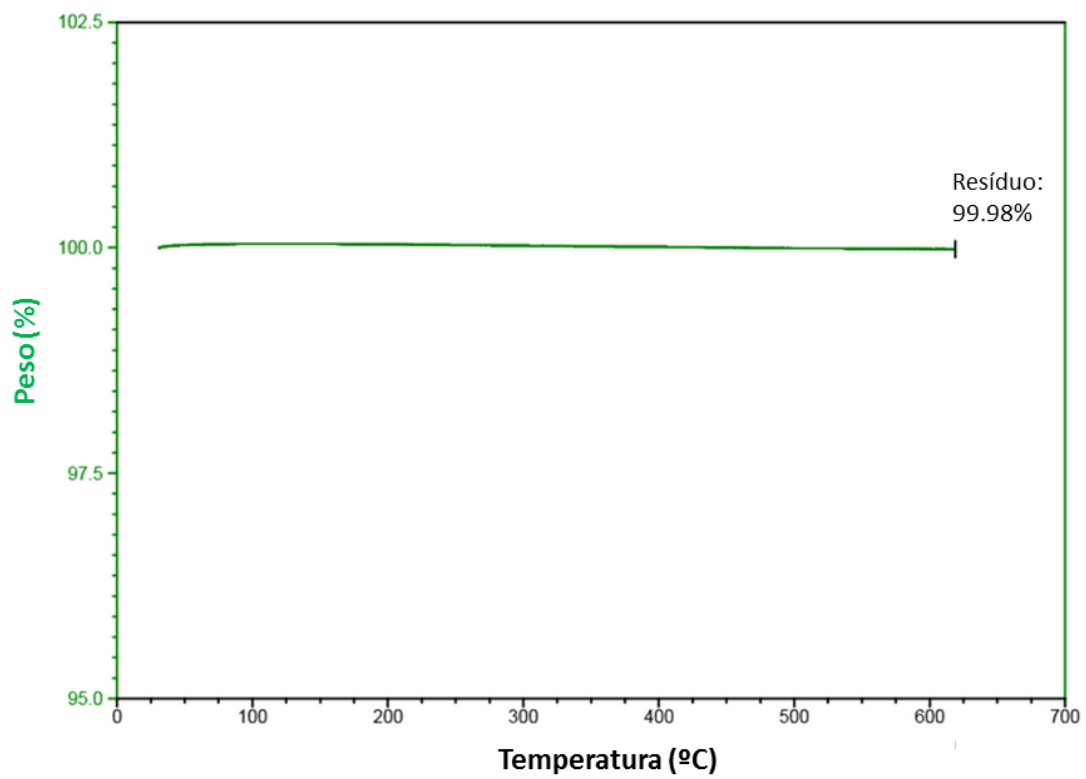


Figura 43: TGA da amostra pirolisada. Fração F3.



Investigações adicionais foram realizadas com intervalos de pesagem de 30 min e 20 min para avaliar a eficiência de pirólise em menos de 1 hora. Os resultados estão apresentados na Tabela 20

**Tabela 20: Influência da granulometria e do tempo de pirólise na perda de massa**

Granulometria	Massa (%)	Erro
F1	93,55 a	±0,97
F2	90,65 b	±0,94
F3	82,69 c	±0,97
P	<0,001	
Tempo de pirólise (min)		
20	91,58 a	±1,20
30	87,5 b	±1,08
60	88,42 b	±1,08
180	88,35 b	±1,08
P	0,08	

A análise apresentada na Tabela 20 indica que a granulometria influencia significativamente na perda de massa ( $p = 0,01$ ). Esses resultados corroboram a hipótese de que os polímeros concentram-se na fração maior, seguida da fração intermediária e estão em menor concentração na fração menor, onde a perda de massa também é menor. A Tabela 20, indica também que as pirólises de 30, 60 e 180 minutos não diferem estatisticamente entre si, ou seja, uma pirólise com duração de 30 minutos terá uma perda de massa tão significativa quanto uma pirólise com duração de 60 ou 180 minutos para  $p = 0,08$ . Contudo, a pirólise de 20 minutos difere estatisticamente das demais. Isso significa que uma pirólise realizada em 20 minutos terá perda de massa diferente de uma pirólise de 30, 60 ou 180 minutos. Portanto, baseado na análise termogravimétrica e nos resultados estatísticos apresentados acima, o tempo de pirólise de 30 min é ótimo pois é o menor tempo que garante uma pirólise completa independentemente da fração granulométrica. Esses resultados tem validade para amostras de aproximadamente 9 g (escala de bancada); investigações futuras devem ser feitas para avaliar o comportamento da amostra em escalas maiores.

#### 5.3.3.2 Concentração de prata por lixiviação e precipitação em amostras pirolisadas.

Com o propósito de comparar o comportamento da lixiviação e posterior precipitação da prata nas amostras que foram pirolisadas e as amostras que não foram, repetiu-se os procedimentos adotados em 4.4.3. O resultado da espectroscopia é apresentado na Tabela 21. A solução Y1 representa a solução lixiviada (pós pirólise) e a solução Y2 a solução pós precipitação.

Tabela 21: Relação de concentração de prata na solução Y1 e Y2

	Amostra	Duplicata	Triplicata	Média	Desvio Padrão
Y1	0,12%	0,15%	0,16%	0,14%	0,018
Y2	0,09%	0,12%	0,15%	0,12%	0,022
Extração de prata por adição de NaCl	20,91%	22,62%	8,96%	17,50%	6,080

Os resultados da Tabela 21 indicam que a pirólise não colaborou com o processo de lixiviação da prata visto que se observa um decréscimo de 0,3% em relação à Tabela 18. Além disso, os resultados de extração de prata indicam que a pirólise inibiu a precipitação da prata por adição de Cloreto de Sódio. Acredita-se que a remoção da amostra para pesagem em atmosfera ambiente (na presença de oxigênio) pode ter oxidado parte da prata, e essa oxidação pode ter afetado a precipitação pela adição de cloreto de sódio. Assim, analisou-se a amostra Z1 para avaliar a influência dessa remoção à quente dos cadinhos de dentro do forno. A amostra Z1 é uma amostra pirolisada que foi deixada em atmosfera de nitrogênio para resfriamento. O resultado da absorção atômica da amostra Z1 lixiviada indicou 0,16% de prata antes da precipitação por cloreto de sódio e 0,01% após a precipitação. Esses valores indicam uma precipitação de 93% da prata na forma de cloreto de prata. Assim, a partir dos resultados obtidos, conclui-se que essa rota de recuperação de prata a partir da lixiviação com ácido nítrico e posterior precipitação com cloreto de sódio pode ser feita antes ou depois do processo de pirólise visto que este não exerce influência sobre a concentração de prata final, conforme demonstrado pela comparação das amostras X1 e X2 com a amostra Z1. Conclui-se, também, que é necessário um cuidado durante a pirólise pois a presença de oxigênio pode prejudicar a concentração de prata posterior, conforme demonstrado pelas amostras Y1 e Y2.

## 6 Conclusões

A partir dos estudos realizados com os módulos fotovoltaicos foi possível caracterizar seus componentes, estudar métodos de concentrar a prata presente nesses equipamentos e avaliar a otimização do processo de pirólise.

Em relação a caracterização dos materiais, verificou-se que a moldura utilizada em ambos os módulos pode ser reciclada, uma vez separada do resto do módulo. A moldura é composta majoritariamente por alumínio (96% ou mais), sendo que alguns outros elementos como silício, ferro e níquel também foram identificados em pequenas quantidades.

O vidro empregado na fabricação dos módulos é perfeitamente reciclável, desde que corretamente segregado, pois na sua composição não foram encontrados elementos contaminantes. Sendo assim, classificou-se o vidro dos módulos como vidro comum de soda-cal.

As células fotovoltaicas dos módulos eram constituídas majoritariamente por silício cristalino fase alfa (95% ou mais) e por prata (1.4-1.8%). Ambos os materiais são passíveis de reciclagem.

A partir dos resultados obtidos no EDS e na AAS, pode-se concluir que os filamentos metálicos presentes nos painéis fotovoltaicos estudados são compostos por cobre revestido com chumbo e estanho. O cobre desses filamentos metálicos pode ser reciclado a partir da sua segregação. A quantidade de Pb-Sn presente é muito pequena para reciclagem.

A caracterização dos polímeros presentes nos módulos revelou a estrutura multicamadas de composição variada. A partir do FTIR identificou-se PET, EVA e PVF como polímeros usados no substrato dos módulos. A caracterização via TGA revelou que os polímeros presentes são passíveis de serem removidos termicamente. A temperatura de 500 °C apresentou-se como ótima visto que elimina aproximadamente 80% dos polímeros presentes no substrato e 100% do EVA que compõem a camada adesiva. A perda de massa que se observa em temperaturas acima de 500 °C ocorre a taxas pequenas ( $0,04\frac{\%}{^{\circ}\text{C}}$ , em média).

O estudo quanto à periculosidade dos módulos fotovoltaicos indicou que este é um resíduo classe I. Portanto, perigoso segundo os critérios da NBR 10004 e com grande restrição quanto as possibilidades de disposição após o fim da vida útil, sendo a reciclagem uma alternativa a ser considerada.

Quanto aos processos de concentração e extração estudados, pode-se concluir que a moagem seguida de peneiramento auxilia na segregação do cobre e da prata, visto que o cobre tende a permanecer na fração de maior granulometria (71% de cobre em F3) e a prata na de menor granulometria (81% de prata em F1). Os metais chumbo e estanho não se concentram em fração

alguma. A concentração de prata e cobre em painéis fotovoltaicos encontrada foi de aproximadamente 600 g/t e 3000 g/t, respectivamente.

Em média, 93,91% da prata lixiviada por ácido nítrico foi precipitada com a adição de cloreto de sódio. Esse processo foi capaz de concentrar, em média, 75,8% da prata presente nos módulos fotovoltaicos de silício estudados. Esse mesmo resultado é obtido para as amostras pirolisadas. Conclui-se, portanto, que essa rota de concentração de prata pode ser realizada antes ou depois do processo de pirólise. Se as condições de pirólise não forem capazes de manter uma atmosfera livre de oxigênio, pode haver inibição do processo de precipitação da prata por cloreto de sódio.

O processo de pirólise pode ser realizado para remoção dos polímeros presentes. Esse processo auxilia na segregação de materiais pois elimina a camada adesiva polimérica, além de concentrar os metais existentes nos módulos. Uma pirólise realizada por uma hora a 500 °C em atmosfera de nitrogênio por 30 minutos é capaz de remover aproximadamente 100% da matéria orgânica presente no resíduo de módulo moído. A partir dos resultados da pirólise, conclui-se que os polímeros presentes nos módulos tendem a se concentrar na fração de maior granulometria.

Dentre as rotas estudadas, a que apresentou melhores resultados para a concentração de prata segue essa ordem: remoção da moldura de alumínio, moagem do resíduo, separação granulométrica, seleção da fração granulométrica menor do que 0,5 mm, lixiviação em ácido nítrico, precipitação com cloreto de sódio. Essa rota foi capaz de concentrar 75,8% da prata presente nos módulos estudados na forma de cloreto de prata.

## 7 Sugestões para Trabalhos Futuros

A presente pesquisa não esgota os inúmeros métodos que podem ser empregados para a separação de componentes de módulos fotovoltaicos de silício. Algumas sugestões para trabalhos futuros incluem:

- Análise de custos para que se possa avaliar a viabilidade econômica de recuperação de materiais. A análise de custo deve levar em conta a quantidade de material passível de recuperação, seu custo de recuperação e seu valor de mercado.
- A viabilidade de uma linha de desmontagem e recuperação dos materiais de interesse: silício, prata, cobre, alumínio e vidro.
- A viabilidade dos processos de segregação estudados em escala industrial.
- A aplicabilidade dos processos estudados em módulos fotovoltaicos de outras gerações.
- A comparação direta entre materiais recuperados em resíduo pirolisados *versus* resíduo não pirolisados. Essa comparação deve levar em conta a taxa de recuperação em relação ao custo de pirólise.
- Estudar a combinação da rota proposta por Kang et al. (3) com a rota proposta neste trabalho a fim de avaliar taxa de concentração e recuperação de prata em módulos fotovoltaicos. Kang et al. estudaram uma rota que visa recuperar o vidro temperado do módulo e silício com alto grau de pureza. Dentre os processos usados pelos autores, cita-se a pirólise. Portanto, a combinação da rota de concentração de prata com a rota proposta por Kang et al. poderia ser aplicada antes ou depois da etapa de pirólise.

## 8 Bibliografia

1. **CEEMPRE.** Ceempre Review 2013. Disponível em: <[http://www.cempre.org.br/newsletter/CEMPRE\\_review\\_2013.pdf](http://www.cempre.org.br/newsletter/CEMPRE_review_2013.pdf)>. Acesso em: 18/11/2013.
2. **Brouwer, Karen Ann, et al.** Methods and Concerns for Disposal of Photovoltaic Solar Panels. 2011. 77f. Project Report (Master of Science In Engineering) - Department of General Engineering, San Jose State University, San Jose, 2011. Disponível em: <[http://generalengineering.sjsu.edu/docs/pdf/mse\\_prj\\_rpts/fall2011/METHODS%20AND%20CONCERNS%20FOR%20DISPOSAL%20OF%20PHOTOVOLTAICS.pdf](http://generalengineering.sjsu.edu/docs/pdf/mse_prj_rpts/fall2011/METHODS%20AND%20CONCERNS%20FOR%20DISPOSAL%20OF%20PHOTOVOLTAICS.pdf)> Acesso em: 24/04/2014.
3. **Kang, S., Yoo, S., Lee J., Boo, B., Ryu H.** Experimental investigations for recycling of silicon and glass from waste photovoltaic modules. *Renewable Energy*. 42, 152-159. 2012.
4. **Pern, John.** APP International PC Reliability Workshop. Module Encapsulation Materials, Processing and Testing. SJTU, Shanghai, China: 2008. Acesso em: 25/04/2014.
5. **International energy agency .** Photovoltaic power systems programme – trends 2013 in photovoltaic applications. 2013.
6. **Rao, S. Ramachandra.** Resource recovery and recycling from metallurgical wastes. *First Edition*. Amsterdam. : Elsevier., 2006.
7. **Hayes, Peter C.** Process principles in minerals and materials production. Brisbane. Hayes publishing co. 1993.
8. **Nelen D., Manshoven S., Peeters J. R., Vanegas P., D'Haese N.,** A multidimensional indicator set to assess the benefits of WEEE material recycling. *Journal of Cleaner Production* 83 (2014) 305-316.
9. **Ambiente, Brasil. Ministério do Meio.** Convenção de Basiléia. Disponível em:<<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-perigosos/convencao-de-basileia>>. Acesso em: 04/12/2014.
10. **Li, Jinhui, Brenda N. Lopez N., Lili Liu, Nana Zhao, Keli Yu, Lixia Zheng.** Regional or global WEEE recycling. Where to go? *Waste Management* 33 (2013) 923–934.
11. **Brasileiro, Portal do Governo.** Reciclagem atinge apenas 8% dos municípios brasileiros. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/meio-ambiente/2012/04/reciclagem-atinge-apenas-8-porcento-dos-municipios-brasileiros>>. Acesso em 12/11/2013.

12. **Bahia., Secretaria de Administração do Estado da.** Meio Ambiente e Consumo. 2002. Disponível em: <[http://www.saeb.ba.gov.br/vs-arquivos/HtmlEditor/file/compraspublicas/novo/cartilha\\_meio\\_ambiente\\_inmetro.pdf](http://www.saeb.ba.gov.br/vs-arquivos/HtmlEditor/file/compraspublicas/novo/cartilha_meio_ambiente_inmetro.pdf)>. Acesso em 24/02/2015.
13. **Comercial, SENAC - Serviço Nacional de Aprendizagem.** Senac Ambiental - O futuro não precisa ir para o lixo. 2013. Disponível em: <[http://www.senac.br/media/48227/senac\\_ambiental\\_4.pdf](http://www.senac.br/media/48227/senac_ambiental_4.pdf)>. Acesso em 24/02/2015.
14. **Brasil.** Política Nacional de Resíduos. [Lei n. 12.305, de 2 de agosto de 2010]. Câmara dos Deputados, Edições Câmara. 2. ed. 73 p. 2002.
15. **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.** NBR10004, Resíduos sólidos – Classificação. 2004. Disponível em: <http://aslaa.com.br/legislacoes/NBR%20n%2010004-2004.pdf>. [Acesso em: 04/04/14].
16. —. NBR10005, Procedimento para obtenção de extrato. 2004. Disponível em: <http://wp.ufpel.edu.br/residuos/files/2014/04/ABNT-NBR-10005-Lixiviacao-de-Residuos.pdf>. [Acesso em: 04/04/14].
17. **Parliament, European.** EU directive 2002/96/EC. Disponível em <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?jsessionid=5rGvTwJJvx6f48jy5gsXcY0Jn0bL31tYCBt1JpDjX1kq2PRjnh8N!34308876?uri=CELEX:32002L0096>>. Acesso em: 24/03/2014. 2002.
18. **Sinha-Khetriwal, D., Kraeuchi, P., Schwaninger, M.** A comparison of electronic waste recycling in Switzerland and in India. *Environmental Impact Assessment Review* 25 (2005) 492– 504.
19. **Robinson, B.H.** E-waste: An assessment of global production and environmental impacts. *Science of the Total Environment* 408 (2009) 183–191.
20. **UNEP.** Call for Global Action on E-waste. United Nations Environment Programme; 2006. Available online: <[http://www.unep.org/pdf/Recycling\\_From\\_e-waste\\_to\\_resources.pdf](http://www.unep.org/pdf/Recycling_From_e-waste_to_resources.pdf)>. Acesso em 08/03/2015.
21. **Araújo, M. G., Magrini, A., Mahler, C. F., Bilitewski, B.** A model for estimation of potential generation of waste electrical and electronic equipment in Brazil. *Waste Management* 32 (2012) 335–342.
22. **Rocha, H.T.R., Gomes, F.V.B., Streicher-Porter, M., Portugal, S.M., Almeida, R.N., Ribeiro, J.C.J.,** Diagnóstico da Geração de Resíduos

Eletrônicos no Estado de Minas Gerais. *Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM)*. Belo Horizonte, Junho de 2009.

23. **Ongondo, F.O, Williams, I.D., Cherrett T.J.** How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes. *Waste Management* 31 (2011) 714–730.

24. **Widmer, R., Oswald-Krapf, H., Sinha-Khetriwal D., Schnellmann M., Boñi H.** Global perspectives on e-waste. *Environmental Impact Assessment Review* 25 (2005) 436– 458 .

25. **Nnorom, I. C., Osibanjo O.** Electronic waste (e-waste): Material flows and management practices in Nigeria. *Waste Management* 28 (2008) 1472–1479.

26. **Veit, H. M.** Reciclagem de cobre de sucatas de placas de circuito impresso. s.l. : 2005. 101 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

27. **Commission, European.** Waste Electrical & Electronic Equipment (WEEE). 2015. Disponível em: [http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/index_en.htm). Acesso em: 29/07/2015.

28. **Kiddee, P., Naidu, R., Wong, M.H.** Electronic waste management approaches: An overview. *Waste Management*. 33, 1237–1250. 2010.

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

30. **Kalogirou, Soteris A.** Solar Energy Engineering. . 1ª Edição. London: Elsevier, 2009.

31. **Giacchetta, G., Leporini, M., Marchetti, B.** Evaluation of the environmental benefits of new high value process for the management of the end of life of thin film photovoltaic modules. *Journal of Cleaner Production*, 51, 214-224, Jan. 2013.

32. **NASA - National Aeronautics and Space Administration. Gil Knier.** How Do Photovoltaics Work? Disponível em: <<http://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2002/solarcells/>>. Acesso em: 13/08/2014.

33. **Weee, European Commision - Environment - Waste -.** Study on photovoltaic panels supplementing the impact assessment for a recast of the weee directive. Disponível em: [http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/studies\\_weee\\_en.htm](http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/studies_weee_en.htm). 2011.

34. **Wu, L., Tian, W., Jiang, X.** Silicon-based solar cell system with a hybrid PV module. s.l. : Solar Energy Materials & Solar Cells 87 (2005) 637–645.



35. **Radziemska, E. K.** Recycling of Photovoltaic Solar Cells and Modules - The State-Of-Art. *Saarbrücken, Alemanha: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014.*
36. **Tao, J. , Yu, S.** Review on feasible recycling pathways and technologies of solar photovoltaic modules. *Solar Energy Materials & Solar Cells 141 (2015) 108–124.*
37. **Swerdrup, 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 83 , pp. 121-40. 2014.*
38. **Doctors, Silver.** Silver Price to Rise as Top Miner's Production Evaporates. 2013. *Disponível em: <http://www.silverdoctors.com/silver-price-to-rise-as-top-miners-production-evaporates/>. Acesso em: 29/07/2015.*
39. **USGS e EUA, Departamento de pesquisas geológicas dos.** MINERAL COMMODITY PROFILES - Silver. 2005. *U.S. Geological Survey, Reston, Virginia 2005.*
40. **DNPM; Mineral., Departamento Nacional de Produção.** Anuário Mineral Brasileiro. 2006. *Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/anuario-mineral/arquivos/anuario-mineral-brasileiro-2006>. Acesso em: 29/07/2015.*
41. —. Anuário Mineral Brasileiro. 2007. *Disponível em: [http://www.dnpm.gov.br/assuntos/ao-publico/anuario-mineral/arquivos/ANUARIO\\_MINERAL\\_2007.pdf/view](http://www.dnpm.gov.br/assuntos/ao-publico/anuario-mineral/arquivos/ANUARIO_MINERAL_2007.pdf/view). Acesso em: 29/07/2015.*
42. —. Anuário Mineral Brasileiro. 2008. *Disponível em: [http://www.dnpm.gov.br/assuntos/ao-publico/anuario-mineral/arquivos/ANUARIO\\_MINERAL\\_2008.pdf/view](http://www.dnpm.gov.br/assuntos/ao-publico/anuario-mineral/arquivos/ANUARIO_MINERAL_2008.pdf/view). Acesso em: 29/07/2015.*
43. —. Anuário Mineral Brasileiro. 2009. *Disponível em: [http://www.dnpm.gov.br/assuntos/ao-publico/anuario-mineral/arquivos/ANUARIO\\_MINERAL\\_2009.pdf/view](http://www.dnpm.gov.br/assuntos/ao-publico/anuario-mineral/arquivos/ANUARIO_MINERAL_2009.pdf/view). Acesso em: 29/07/2015.*
44. —. Anuário Mineral Brasileiro. 2010. *Disponível em: [http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/anuario-mineral/arquivos/ANUARIO\\_MINERAL\\_2010.pdf](http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/anuario-mineral/arquivos/ANUARIO_MINERAL_2010.pdf). Acesso em: 29/07/2015.*
45. **Fthenakis, Vasilis M.** End-of-life management and recycling of PV modules. *Energy Policy, 28, 1051-1058, 2000.*
46. **Cyrs, William, et al.** Landfill waste and recycling: Use of a screening-level risk assessment tool for end-of-life cadmium telluride (CdTe) thin-film photovoltaic (PV) panels. *Energy Policy, 68, 524–533, 2014.*

47. **Wang, R., Xu Z.** Recycling of non-metallic fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review. *Waste Management*. 34, 1455–1469. 2014.
48. **Kyocera.** Limited Warranty for Kyocera Photovoltaic Module(s) 2013. Disponível em: <<http://www.kyocerasolar.com/assets/001/5151.pdf>>. Acesso em: 30/04/2014.
49. **SunPower.** SunPower Limited Product and Power Warranty for PV Modules 2012. Disponível em: <<http://us.sunpowercorp.com/>>. Acesso em: 30/04/2014.
50. **FactorEnergia.** Fotovoltaicos 2012. Disponível em: <<http://www.factorenergia.pt/renewal-panels.html>>. Acesso em: 30/04/2014.
51. **Solar, IBC.** Garantía de módulos 2014. Disponível em: <[http://www.ibc-solar.es/garantia\\_modulos.html](http://www.ibc-solar.es/garantia_modulos.html)>. Acesso em: 30/04/2014.
52. **NeoSolarEnergia.** Qual é a vida útil do sistema? 2013. Disponível em: <<http://www.neosolar.com.br/aprenda/perguntas-frequentes#perg17>>. Acesso em: 30/04/2014.
53. **Tèchne.** Força solar. São Paulo. PINI, 2011-. Edição 170 p. 52 a 61.
54. **Zuser, A., Rechberger, H.** Considerations of resource availability in technology development strategies: The case study of photovoltaics. *Resources, Conservation and Recycling* 56 (2011) 56–65.
55. **Paiano, A.** (2015) Photovoltaic waste assessment in Italy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 41, 99–112.
56. **Radziemska, E., et al.** Chemical, thermal and laser processes in recycling of photovoltaic silicon solar cells and modules. *Ecological Chemistry and Engineering S. Vol. 17, No. 3.* 2010.
57. **Radziemska, E. K. e Ostrowski, P.** Chemical treatment of crystalline silicon solar cells as a method of recovering pure. *Renewable Energy*, 35, 1751–1759, 2010.
58. **Zeng, De-wn, Born, Manfred e Wambach, Karsten.** Pyrolysis of EVA and its application in recycling of photovoltaics. *Journal of Environmental Sciences*, Vol 16, 6, 889-893, 2004.
59. **Frisson, L., Lieten, K., Bruton, T., Declercq, K., Szlufcik, J., de Moor, H., Goris, M., Benali, A., Aceves, O.** Recent Improvements in Industrial PV Module Recycling. *Europeana Photovoltaic Solar Energy Conference*, 16, 2000, Glasgow, Reino Unido. 2000.

60. **First Solar.** Recycling Services 2014. Disponível em: <<http://www.firstsolar.com/en/technologies-and-capabilities/recycling-services>>. Acesso em: 15/08/2014.
61. **Berger, W., et al.** A novel approach for the recycling of thin film photovoltaic modules. *Resources, Conservation and Recycling* 54, 711–718, 2010.
62. **Gustafsson, A.M.K., Foreman, M.R.StJ., Ekberg, C.** Recycling of high purity seleni-um from CIGS solar cell waste materials. *Waste Management*. 34, 1775-1782. 2014.
63. **Simon, F.-G., Holm, O., Berger, W.** Resource recovery from urban stock, the example of cadmium and tellurium from thin film module recycling. *Waste Management*. 33, 942-947. 2013.
64. **McDonald, N.C. e J.M.Pearce.** Producer responsibility and recycling solar photovoltaic modules. *Energy Policy*, 38, 7041–7047, 2010.
65. **An J., Shi Y., Liu Z. G., et al.** The influence of NH<sub>4</sub>F on silicon etching in HF/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O system. *Proc ISES World Congress 2007 (Vol. I–Vol. V)*, 4, p. 1051–1054, 2009.
66. **APHA-AWWA-WEF.** American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. . 2005;21st ed. Washington DC.
67. **Veit, H. M.** Reciclagem de Cobre de Sucatas de Placas de Circuito Impresso. 2005. 115f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/6530>>.
68. **Rojas, C. E. B.** Reciclagem de Sucata de Jóias para a Recuperação Hidrometalúrgica de Ouro e Prata. Dissertação de Mestrado UFMG. 2009. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/MAPO-7QJP4W>.
69. **USGS e EUA, Departamento de pesquisas geológicas dos.** U.S. Geological Survey. MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2015. 2015. Disponível em: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2015/mcs2015.pdf>>. Acesso em: 29/07/2015.