



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **BR 102016025097-8 A2**

(22) **Data do Depósito:** 26/10/2016

(43) **Data da Publicação:** 15/05/2018



(54) Título: MÉTODO DE REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DO METAL DE PRATA DE MÓDULOS FOTOVOLTAICOS DE SILÍCIO CRISTALINO DE PRIMEIRA GERAÇÃO

(51) Int. Cl.: C22B 3/00

(52) CPC: C22B 11/046

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

(72) Inventor(es): PABLO RIBEIRO DIAS;
HUGO MARCELO VEIT

(57) Resumo: A presente invenção descreve um método de remoção e recuperação do metal de prata de módulos fotovoltaicos de silício cristalino de primeira geração utilizando operações mecânicas com moinhos e hidro metalúrgicas com soluções ácidas e sais para que ocorra a lixiviação e a decantação de prata. Especificamente, a presente invenção compreende a utilização de ácido nítrico e cloreto de sódio para as etapas de lixiviação e separação dos sais de cloreto de prata da solução. A presente invenção se situa no campo da química.



Relatório Descritivo de Patente de Invenção

MÉTODO DE REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DO METAL DE PRATA DE MÓDULOS FOTOVOLTAICOS DE SILÍCIO CRISTALINO DE PRIMEIRA GERAÇÃO

Campo da Invenção

[0001] A presente invenção descreve um método de remoção e recuperação do metal de prata de módulos fotovoltaicos de silício cristalino de primeira geração utilizando operações mecânicas com moinhos e hidro metalúrgicas com soluções ácidas e sais para que ocorra a lixiviação e a decantação de prata. A presente invenção se situa no campo da química.

Antecedentes da Invenção

[0002] Módulos fotovoltaicos são dispositivos capazes de converter a energia solar em energia elétrica. Apesar de serem equipamentos considerados “verdes” por produzir energia alternativa e renovável, seu tempo de vida é limitado (20-25 anos) e, ao fim da sua vida útil, ele torna-se um resíduo eletroeletrônico que necessita cuidados especiais. Existem 3 grupos distintos chamados de gerações. A primeira geração é composta pelos módulos de silício cristalino, a segunda geração é composta pelos módulos de filmes finos e a terceira geração é composta pelas tecnologias emergentes. O foco do invento proposto são os painéis de primeira geração que possuem em sua composição prata metálica.

[0003] Existem vários trabalhos que versam sobre a reciclagem de módulos de primeira geração, mas a prata não costuma ser o foco destes trabalhos, pois existem outros materiais de maior interesse econômico. No entanto, a reciclagem destes módulos está cada vez mais susceptível à reciclagem de materiais adicionais para viabilizar economicamente a reciclagem do módulo como um todo. Entre estes materiais encontra-se a prata.

[0004] A quantidade de prata em resíduos de módulos fotovoltaicos é de aproximadamente 600 gramas por tonelada de resíduo. Além de prata, os módulos contêm vidro, silício, alumínio, cobre e polímeros diversos numa estrutura sanduíche (Figura 1).

[0005] A produção primária de metais é um problema cada vez maior uma vez que há enorme consumo de energia, mão de obra e tempo nesse processo, além da quantidade cada vez menor de depósitos processáveis na crosta terrestre. Isso se intensifica para metais preciosos como a prata.

[0006] Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema:

[0007] O documento US 6,391,165 "*Reclaiming metallic material from an article comprising a non-metallic friable substrate*" revela maneiras de se obter metais a partir de substratos não metálicos, porém não cita módulos de silício cristalino (considerados módulos de primeira geração) mas sim métodos de recuperação para módulos de recuperação de metais para módulos de CdTe – Cádmio Telúrio (segunda geração). Ainda, a recuperação de prata deste documento é citada para recuperação de prata e chumbo em espelhos, não em módulos fotovoltaicos, em que esta técnica não permite ser adequada para tal.

[0008] O documento US 6,063,995, "*Recycling silicon photovoltaic modules*", revela maneiras de se reciclar módulos fotovoltaicos de primeira geração. Este documento traz um método que envolve o aquecimento do módulo solar e visa a recuperação das células de silício inteiras, ou seja, com a prata ainda depositada na célula. Tal solução, no entanto, não apresenta meios de remoção e de recuperação exclusivamente da prata que está depositada na célula, apresentando baixíssimo aproveitamento na recuperação deste material.

[0009] O documento CN103920698, "*One resource reclamation method of crystal silicon solar silicon cells spent*", revela maneiras de se reciclar células de módulos fotovoltaicos de primeira geração recuperando silício, prata e

alumínio. A patente trata da recuperação de prata a partir de células fotovoltaicas e não módulos fotovoltaicos. Isso significa que a patente não trata das etapas de remoção das camadas do módulo para que se chegue até a prata, visto que ela já pressupõe uma célula fotovoltaica livre de outros componentes como vidro, moldura, polímeros, encapsulante (ou camada adesiva), etc. O documento usa ácido clorídrico para precipitar a prata e também não traz parâmetros de reação (tempo, temperatura, agitação, etc). Nesta patente também não há etapas mecânicas como remoção de molduras e cominuição.

[0010] O documento CN103978021, "*Waste crystalline silicon solar cell panel disassembling and recovering method*", revela maneiras de se reciclar módulos fotovoltaicos de primeira geração recuperando silício, vidro, cobre, prata e alumínio. Este documento traz uma combinação de processos térmicos e processos químicos, e usa soluções alcalinas de NaOH antes de usar as soluções ácidas para extração da prata. O documento usa ácido clorídrico na concentração de 44% por 40 minutos para precipitar a prata e a patente não tem uma rota mecânica prévia (e.g. cominuição mecânica e separação granulométrica prévia).

[0011] O documento IT2013RM0286/WO2014184816, "*Process for treating spent photovoltaic panels*", trata de maneiras de se reciclar módulos fotovoltaicos de silício cristalino, amorfo e de cádmio telúrio (CdTe). Nenhuma das reivindicações dessa patente fala em recuperação de prata. O documento inicia seu método com processos térmicos de aquecimento e visa remover os EVA com solventes orgânicos ou com processos de degradação térmica. Por fim a fração fina utilizada para recuperação de prata na patente é menor a 0,1 mm. No processo da patente, o material moído é solubilizado com soluções alcalinas e o pH é elevado a 10-12, depois o pH é elevado a 12-14 e, finalmente, o pH é acidificado até 6 ou menos. A patente utiliza ácido sulfúrico para acidificar o resíduo moído, e as condições de acidificação também variam,

visto que a patente utiliza relação sólido líquido de 1:1 e temperaturas entre 30 e 60 °C.

[0012] O documento CN102629644, "*Reworking technology of finished crystalline silicon solar cell*", visa a melhoria do processo de produção de células fotovoltaicas de silício reaproveitando/refazendo células de baixa eficiência. A patente usa processos hidrometalúrgicos para remover a prata das células de silício porém a patente trata de células fotovoltaicas e não módulos fotovoltaicos. Isso significa que a patente não trata das etapas de remoção das camadas do módulo para que se chegue até a prata, visto que ela já pressupõem uma célula fotovoltaica livre de outros componentes como vidro, moldura, polímeros, encapsulante (ou camada adesiva), etc. As soluções usadas pela patente para lixiviação foram HCl 15% e NaOH.

[0013] O documento EP2556893, "*Method and assembly for the recovery of metals from composite materials, in particular from silicon solar modules, thin film solar modules, LCD displays or the like*" visa recuperar metais de módulos fotovoltaicos usando um método de resfriamento inicial para quebrar o equipamento em partículas menores. Além disso, a patente traz uma separação dos metais não ferrosos através de um equipamento específico para tal.

[0014] O documento DE102008058530, "*Method for recycling a thin layer solar module during simultaneous recovering of recyclable material, by loading photovoltaic cells to be processed so that the plastic portion is separated from remaining components of the module*", trata de reciclar materiais em módulos de filmes finos (segunda geração). O documento não trata da recuperação da prata, apenas cita a solubilização de metais presentes em módulos fotovoltaicos.

[0015] O documento DE102014102389, "*Hydrometallurgical process for recovery of metals and/or semimetals from waste materials containing compound semiconductor materials and/or back contact materials and/or transparent electrically conducting oxides (tcos)*" fala sobre a recuperação de

metais e semimetais de resíduos de materiais semicondutores. A patente fala sobre a dissolução de metais em módulos fotovoltaicos, mas não traz nenhum método de como se remover as diferentes partes do módulo antes de se dissolver os metais (e.g., moldura de alumínio, vidro).. A patente utiliza como solvente bisulfato de sódio, clorito de sódio e ácido sulfônico.

[0016] O documento DE102012018548, "*Recycling disused solar modules and solar cells, comprises separating cell breakage having silicon from starting materials, and treating the breakage with chloromethane/dichloromethane and hydrogen in the presence of catalyst*", trata de um método de separar as diferentes camadas presentes no módulos fotovoltaicos. A patente utiliza um líquido em dispersão e em escala nanométrica para diminuir a tensão superficial entre a "cola" que gruda as camadas do módulo (e.g. vidro-vidro, EVA-vidro).

[0017] O documento IT2013BO0701, "*De-assembling system for a photovoltaic panel enabling salvage of original materials*", traz um Sistema para desmontar módulos fotovoltaicos utilizando apenas ações mecânicas (sem técnicas térmicas ou químicas). A patente não trata diretamente da recuperação de metais, mas sim do método para separar as diferentes camadas de um módulo em diferentes frações granulométricas.

[0018] O documento "*Recovery of high value material of different photovoltaic technologies*" publicado em 2007, versa sobre a recuperação de metais preciosos (entre eles, a prata) de módulos fotovoltaicos. O trabalho faz, após a moagem, um processo de separação por densidade e outro por peneiramento. O trabalho utiliza eletrólise para remover a prata da solução e não cita quais reagentes foram usados para a lixiviação da prata e também não traz parâmetros de reação (tempo, temperatura, agitação, etc).

[0019] Assim, do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

Sumário da Invenção

[0020] Dessa forma, a presente invenção tem por objetivo resolver os problemas constantes no estado da técnica a partir de um método para a recuperação da prata presente nos módulos fotovoltaicos de primeira geração.

[0021] O presente invento oferece uma alternativa à produção primária uma vez que descreve como se obter prata pela produção secundária (reciclagem) a partir de um resíduo eletroeletrônico com enorme potencial de geração nas próximas décadas. Esse invento possui uma alta eficiência que fica entre 92-94% de recuperação da prata lixiviada dos módulos fotovoltaicos. Além disso, a recuperação de prata dos módulos fotovoltaicos auxilia na redução desse resíduo uma vez que facilita a recuperação e reciclagem de outros materiais. Além disso, utiliza métodos, equipamentos e reagentes de uso rotineiro em laboratórios e indústrias.

[0022] Outro problema que é resolvido pelo invento é a viabilidade econômica da reciclagem de módulos fotovoltaicos, visto que esta depende da recuperação do maior número de materiais possível. Um processo eficiente para se obter a prata aumenta o ganho econômico da reciclagem e pode tornar viável uma reciclagem que hora era feita sem a recuperação de prata.

[0023] O método foi desenvolvido para que se possa obter a prata a partir de um módulo em qualquer condição (funcionando, quebrado, estragado, queimado).

[0024] Ao final do método, tem-se prata na forma de cloreto de prata que pode ser reduzido à prata metálica ou utilizado na forma de sal.

[0025] O conceito inventivo comum a todos os contextos de proteção reivindicados é o desenvolvimento de um método de remoção e recuperação do metal de prata de módulos fotovoltaicos de silício cristalino de primeira geração utilizando operações mecânicas com moinhos e hidro metalúrgicas com soluções ácidas e sais para que ocorra a lixiviação e a decantação de prata.

[0026] Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente

valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento, e serão descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

Breve Descrição das Figuras

[0027] Com o intuito de melhor definir e esclarecer o conteúdo do presente pedido de patente, são apresentadas as presentes figuras:

[0028] A figura 1 mostra a estrutura do módulo em forma sanduíche.

[0029] A figura 2 mostra a remoção da moldura de alumínio do módulo.

[0030] A figura 3 mostra o fluxograma com as etapas do processo de recuperação do metal de prata dos módulos.

Descrição Detalhada da Invenção

[0031] A presente invenção revela um método de remoção e recuperação do metal de prata de módulos fotovoltaicos de silício cristalino de primeira geração através da cominuição do módulo fotovoltaico após remoção da moldura (quando houver moldura). A fração fina (sólidos menores que 0,5 mm) resultante da cominuição é separada da fração grosseira (sólidos maiores que 0,5 mm) é então separada por meio de filtração, que pode ocorrer por peneira ou outros método que incluem, mas não se limitam a vibração por exemplo.

[0032] Após esta primeira etapa de separação da fração fina (<0,5mm) ocorre então a lixiviação deste material com utilização de ácido nítrico concentrado (64%) e em uma razão sólido/líquido de 1:20 em temperatura ambiente por um período de 1 a 5 horas sob agitação magnética, sendo, em uma concretização preferencial, o período definido é de 1 hora. A solução líquida produto da lixiviação é separada e a parte sólida residual descartada do processo.

[0033] Esta fase líquida, produto da lixiviação, é então misturada ao cloreto de sódio para que ocorra a precipitação seletiva da prata. A quantidade

de cloreto de sódio adicionado nesta etapa ocorre na relação de 1 grama para cada 300 ml.

[0034] Sendo que esta etapa ocorre com a adição de 70% da massa de cloreto de sódio, agitando-se a solução e observando-se a precipitação de um pó branco. Este pó branco é removido e se procede com a adição dos 30% restantes para observação de nova precipitação. Se não houver mais precipitação quer dizer que a reação foi completa, caso ainda haja precipitação, repete-se o procedimento até que não haja mais precipitação.

[0035] Este material precipitado (pó branco) sofre enxague e secagem, que pode ocorrer com auxílio de estufa ou secagem natural.

[0036] Conforme já relatado anteriormente, o método conforme descrito na presente invenção apresenta alta eficiência, em torno de 92-94% de recuperação da prata lixiviada dos módulos fotovoltaicos. Com isso, o método permite alcançar viabilidade econômica da reciclagem de módulos fotovoltaicos, visto que esta depende da recuperação do maior número de materiais possível.

Exemplo

[0037] O exemplo aqui mostrado tem o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar, o escopo da mesma.

Exemplo 1. Realização Preferencial

[0038] O primeiro passo é a remoção da moldura de alumínio externa. A moldura é responsável pela estabilidade física da estrutura. A remoção da moldura pode ser feita com auxílio de ferramentas como chave de fenda, martelo e alicate. Outra opção é a utilização de uma pequena retífica para cortar partes da moldura (figura 2) e depois utilizar uma chave de fenda como alavanca. A remoção da moldura – se feita da forma descrita – pode quebrar o vidro, mas isso não inviabiliza o método.

[0039] Uma vez removida a moldura de alumínio, os módulos são colocados inteiros dentro de moinhos a fim de cominuir o equipamento. A moagem pode ser repetida uma vez caso a primeira não gere bons resultados, mais do que duas vezes não é recomendado, pois começa a cominuição de materiais que não são de interesse.

[0040] O interesse em cominuir o equipamento é separar a prata do resto do módulo. A partir dos conhecimentos adquiridos neste trabalho, sabe-se que a prata se concentra nas frações mais finas e, portanto, depois de moído, faz-se uma separação granulométrica para separar a fração mais fina da mais grosseira.

[0041] Para a separação granulométrica utiliza-se um equipamento de peneiração vibratório; para cada 300g de material, o equipamento vibra entre 15 e 45 minutos com uma amplitude de 1,0 mm, sendo, em uma concretização preferencial, o equipamento vibrando por 15 minutos. As duas frações (menor que 0,5mm e maior que 0,5 mm) são armazenadas separadamente.

[0042] A fração mais fina (<0,5mm) é usada para o método de extração da prata. O módulo moído é lixiviado com ácido nítrico (HNO_3 64%) em temperatura ambiente por 2 horas sob agitação magnética.

[0043] A quantidade de ácido é dada pela relação sólido-líquido 1:20.

[0044] A solução é filtrada (utilizando filtro de papel 45 μm) e a parte sólida separada. Depois da lixiviação e filtração, a prata que originalmente estava no módulo encontra-se na forma de íon na solução junto com alguns outros metais.

[0045] O passo seguinte é a precipitação seletiva da prata utilizando cloreto de sódio (NaCl). A quantidade de cloreto de sódio se dá pela relação 1 grama para cada 300 ml de solução. Agita-se a amostra com um bastão de vidro ou outro equipamento a fim de se observar a precipitação. A adição do cloreto de sódio se dá em duas etapas. A primeira etapa ocorre com a adição de 70% da massa de cloreto de sódio, agitando-se a solução e observando-se a precipitação de um pó branco. Este pó branco é removido e se procede com

a adição dos 30% restantes para observação de nova precipitação. No caso de não haver mais precipitação, significa que a reação foi completa, caso ainda haja precipitação, repete-se o procedimento até que não haja mais precipitação.

[0046] Depois de finalizada a etapa de precipitação, filtra-se o sólido. O sólido é então enxaguado e seco (em estufa ou ao ar livre).

[0047] Uma vez seco, tem-se cloreto de prata de alta pureza. Visto que o ácido é muito concentrado, é possível reutiliza-lo em outro processo de lixiviação de prata diversas vezes antes de ter-se que repor ácido novo. Este método tem uma eficiência de 94%, ou seja, 94% da prata que estava no pó fino inicial (<0,5mm) é convertido para cloreto de prata utilizando este método.

[0048] Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes, abrangidas no escopo das reivindicações anexas.

Reivindicações

1. Método de remoção e recuperação do metal de prata de módulos fotovoltaicos de silício cristalino de primeira geração, caracterizado por compreender ao menos as etapas de:

- cominuição do módulo fotovoltaico;
- separação granulométrica da fração fina da fração grosseira gerada após a cominuição;
- lixiviação da fração fina, após a etapa de separação, com ácido nítrico concentrado (64%), em temperatura ambiente por um período definido entre 1 até 5 horas sob agitação magnética;
- remoção de toda parte sólida residual da etapa de lixiviação através de filtração;
- precipitação seletiva da prata utilizando cloreto de sódio;
- agitação e observação da precipitação;
- filtração e separação do material precipitado após as etapas de adição de cloreto de sódio e agitação;
- enxague e secagem do material precipitado.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender etapa adicional, anterior à etapa de cominuição, em que ocorre a remoção de uma moldura do módulo fotovoltaico.

3. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado pela etapa de cominuição ser repetida em até duas vezes.

4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pela fração fina da etapa de separação granulométrica ser menor que 0,5mm e a fração grosseira maior que 0,5mm.

5. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pela etapa de separação granulométrica ocorrer em uma peneira com abertura de 0,5 mm e com amplitude de vibração de 1,0 mm em um período definido entre 15 e 45 minutos.

6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pela quantidade de ácido nítrico ser dada pela relação sólido líquido de 1:20 durante a etapa de lixiviação.

7. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pela etapa de filtração do material lixiviado ocorrer com filtro de papel 45 µm.

8. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pela quantidade de cloreto de sódio da etapa de precipitação seletiva da prata se dar pela relação 1 grama para cada 300 ml de solução.

9. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pela etapa de precipitação seletiva da prata com cloreto de sódio ocorrer por pelo menos uma vez através dos passos:

- adição de 70% da massa de cloreto de sódio, agitação da solução, observação da precipitação e separação do material precipitado

- adição dos 30% restantes da massa de cloreto de sódio, agitação da solução, observação da precipitação e separação do material precipitado.

10. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pela etapa de enxague e secagem do material precipitado ocorrer em estufa ou ao ar livre.

FIGURAS

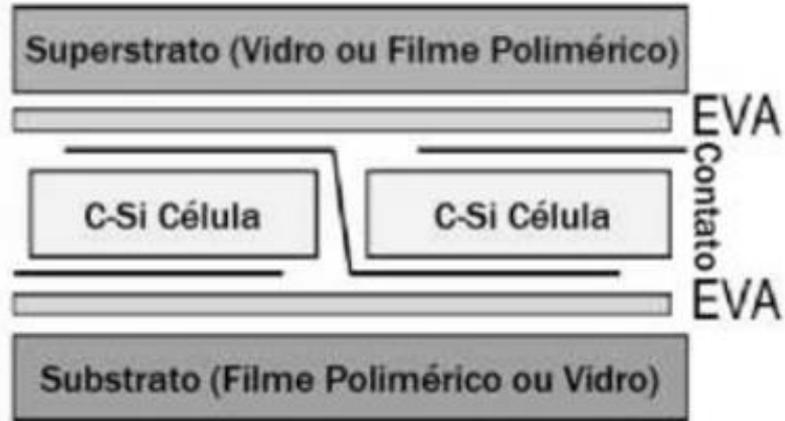


Figura 1



Figura 2

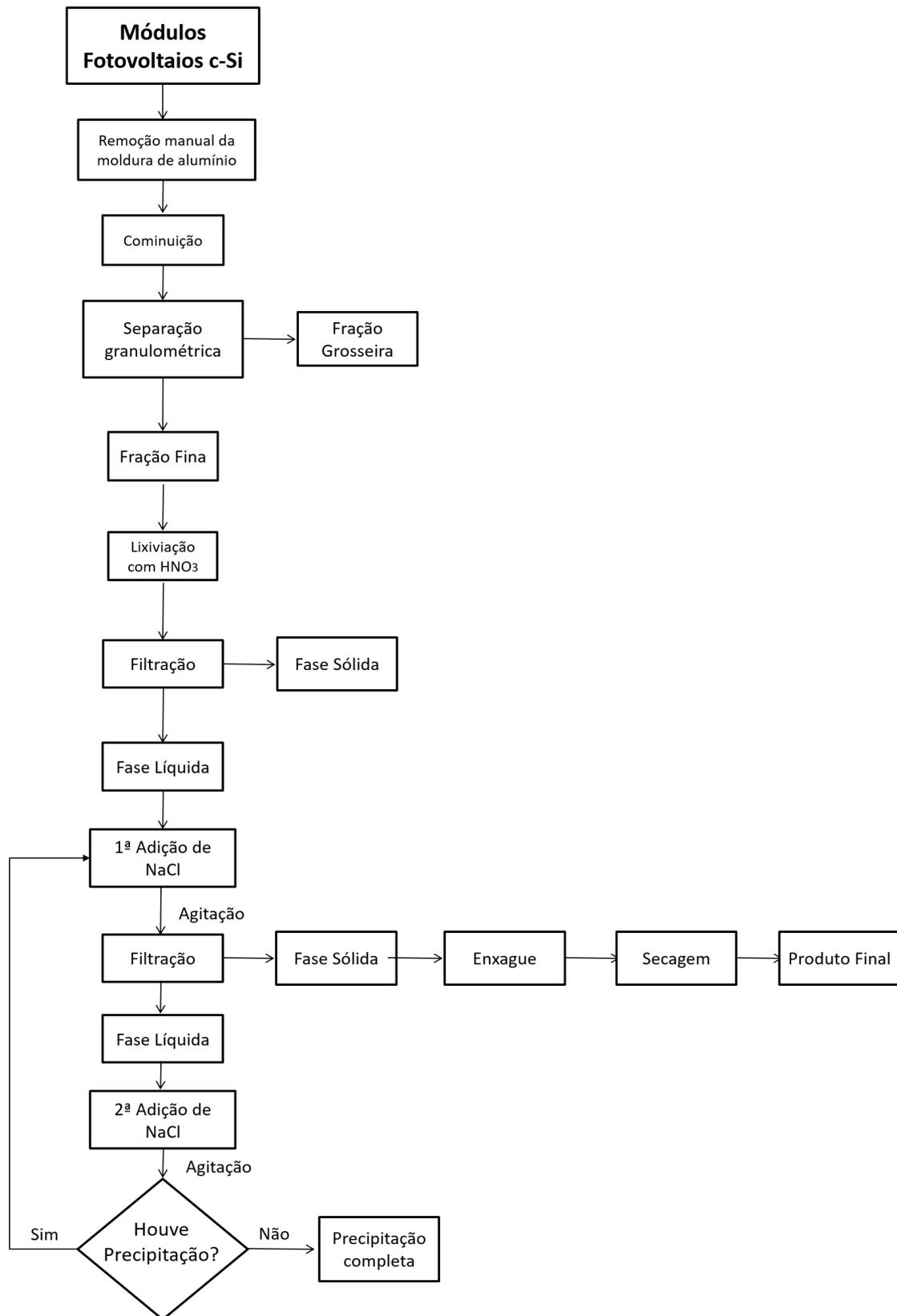


Figura 3

Resumo**MÉTODO DE REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DO METAL DE PRATA DE
MÓDULOS FOTOVOLTAICOS DE SILÍCIO CRISTALINO DE PRIMEIRA
GERAÇÃO**

A presente invenção descreve um método de remoção e recuperação do metal de prata de módulos fotovoltaicos de silício cristalino de primeira geração utilizando operações mecânicas com moinhos e hidro metalúrgicas com soluções ácidas e sais para que ocorra a lixiviação e a decantação de prata. Especificamente, a presente invenção compreende a utilização de ácido nítrico e cloreto de sódio para as etapas de lixiviação e separação dos sais de cloreto de prata da solução. A presente invenção se situa no campo da química.