

# UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

# Escola de Engenharia

# Departamento de Engenharia Química



# ESTUDO DA RECUPERAÇÃO DE SILÍCIO DE PAINÉIS FOTOVOLTAICOS EM FIM DE VIDA ÚTIL

Aluno:

Wolmir Lourenço Duarte Neto Orientadores:

Professor Hugo Marcelo Veit

Professora Ligia Damasceno Ferreira Marczak

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Engenharia Química

Porto Alegre, abril de 2023.

#### RESUMO

A busca por fontes renováveis de energia é fundamental para mitigar as mudanças climáticas. Nesse contexto, as tecnologias fotovoltaicas vêm se destacando como uma das mais promissoras, mas é importante considerar que grandes quantidades de resíduos serão geradas nas próximas décadas e que há um limite de matéria prima disponível para a fabricação dos equipamentos. Por isso, a reciclagem desses dispositivos após sua vida útil é imprescindível. Este trabalho teve como objetivo determinar os melhores parâmetros para a recuperação de silício de painéis fotovoltaicos do tipo silício cristalino em fim de vida útil. Para isso, foi utilizado um processo que envolveu a cominuição do painel fotovoltaico, seguido por uma separação granulométrica. Apenas a fração mais fina, com maior concentração de silício e massa, foi selecionada e submetida a uma separação eletrostática, resultando em três frações: condutores, não condutores e mista. A fração mais concentrada em silício (fração condutora) foi utilizada na próxima etapa. Foram realizadas lixiviações com ácido sulfúrico, variando a concentração do ácido, a relação sólido-líquido e a temperatura. As melhores condições para as lixiviações resultaram em concentrações de 84,9 % e 96,5 % de silício no sólido obtido, mostrando que o desempenho desse processo é satisfatório e poderia ser utilizado, principalmente após sua otimização.

*Palavras chave:* reciclagem, recuperação, fontes renováveis de energia, painéis fotovoltaicos, silício cristalino.

#### ABSTRACT

The search for renewable energy sources is essential to mitigate climate change. In this context, photovoltaic technologies have been standing out as one of the most promising, but it is important to consider that large amounts of waste will be generated in the coming decades. Therefore, recycling these devices after their useful life is essential. This work aimed to determine the best parameters for the recovery of silicon from end-of-life crystalline silicon photovoltaic panels. For this purpose, a process was used that involved the comminution of the photovoltaic panel, followed by a granulometric separation. Only the finest fraction, with the highest concentration of silicon and mass, was selected and subjected to an electrostatic separation, resulting in three fractions: conductors, non-conductors, and mixed. The fraction with the highest silicon concentration (conductive fraction) was used in the next step. Leachings with sulfuric acid were performed, varying the acid concentration, solid-liquid ratio and temperature. The best conditions for leachings resulted in concentrations of 84.9 % and 96.5 % of silicon in the solid obtained, showing that the performance of this process is satisfactory and could be used, especially after its optimization.

*Keywords:* recycling, recovering, renewable energy sources, photovoltaic panels, crystalline silicon

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	7
1.1. OBJETIVOS	10
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1. ENERGIA SOLAR	11
2.2. HISTÓRICO E PROJEÇÃO DA ENERGIA SOLAR	14
2.3. SISTEMAS FOTOVOLTAICOS	17
2.3.1. Principais Tecnologias de Módulos FV	20
2.3.1.1. Silício Cristalino	22
2.4. RESÍDUOS ELETROELETRÔNICOS	23
2.4.1. Resíduos de Módulos Fotovoltaicos	26
2.5. RECICLAGEM	27
2.5.1. Métodos de Reciclagem de Painéis FV	30
2.5.1.1. Processos Físicos e Mecânicos	30
2.5.1.2. Processos Térmicos	31
2.5.1.3. Processos Químicos	32
3. METODOLOGIA	34
3.1. COMINUIÇÃO	35
3.2. SEPARAÇÃO GRANULOMÉTRICA	37
3.3. SEPARAÇÃO ELETROSTÁTICA	38
3.4. LIXIVIAÇÃO	39
4. RESULTADOS	42
4.1. COMINUIÇÃO	42
4.2. SEPARAÇÃO GRANULOMÉTRICA	42
4.3. SEPARAÇÃO ELETROSTÁTICA	43
4.4. LIXIVIAÇÃO	45
4.4.1. Análise do sólido por Fluorescência de Raios X (FRX)	45
4.4.2. Análise da solução pelo espectrômetro ICP-OES	49
4.5. ESTIMATIVA DO LUCRO DA RECUPERAÇÃO DE SILÍCIO	52
5. CONCLUSÃO	54
6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	55
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

#### LISTA DE FIGURAS

**Figura II** – a) 10 países com maiores capacidades produtivas de energia solar no mundo em 2021; b) 10 países que mais incrementaram sua capacidade produtiva de energia FV em 2021. Adaptado de (SCHMELA; ROSSI, 2022). . 13

**Figura XIV** - Moinho de facas SM3000 da marca Retsch. Foi utilizado na segunda moagem com uma peneira de 1 mm de abertura. Fonte: próprio autor.

**Figura XVI** - Separador eletrostático e seus componentes: a) alimentador vibratório; b) eletrodo de ionização; c) eletrodo de elevação; d) rolo; e) separadores/anteparos; f) caixas coletoras das frações não condutora, mista e condutora; g) medidor de umidade; h) painel de controle. Fonte: próprio autor.

Figura XXII – Fluxograma do balanço de massas dos processos realizados.

### 1. INTRODUÇÃO

A partir da Primeira Revolução Industrial, houve rápidos e sucessivos avanços tecnológicos, desde máquinas а vapor até dispositivos eletroeletrônicos, que dependeram, majoritariamente, da extração de matérias primas como petróleo, carvão, madeira e metais (YANG et al., 2021). Em contrapartida, os efeitos colaterais desse desenvolvimento exacerbado tardaram a serem notados pela sociedade, sendo os primeiros estudos sobre aquecimento global publicados na década de 1960 (MANABE; WETHERALD, 1967). Fundamentalmente, o crescimento populacional e o crescimento econômico são os principais impulsionadores do aumento das emissões que alteram o clima (INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. WORKING GROUP III et al., 2014). Dessa forma, a manutenção do modo de produção linear (extração de recursos naturais, manufaturamento, distribuição, consumo e descarte), do rápido crescimento populacional e do aumento da capacidade produtiva apresentado nas últimas décadas combinados com a lenta mitigação do impacto da ação humana na Terra continuará acarretando em problemas ambientais graves.

Dado que a humanidade depende diretamente do meio em que vive e que a pegada ecológica da população mundial em 2008 já excedia em 30% a capacidade regenerativa dos recursos naturais do planeta (HAILS et al., 2008), é necessário que a sociedade reveja suas relações de consumo e de produção, bem como seu relacionamento com a natureza a fim de manter nosso habitat viável. Em outras palavras, o ser humano deve utilizar racionalmente os recursos naturais finitos, reutilizá-los e reciclar não apenas matérias-primas, mas também energia. Nesse sentido, é imprescindível que os estados-nações criem leis ambientais e seus órgãos as fiscalizem, que indústrias otimizem seus processos e respeitem a legislação, que instituições promovam conscientização do impacto gerado pelos seres humanos e que indivíduos, além de descartarem adequadamente os resíduos gerados, consumam sustentavelmente.

Tendo em vista a continuidade de desenvolvimento tecnológico e a preservação dos recursos naturais, criou-se a hierarquia de resíduos, que é um conjunto de práticas que busca maximizar o uso de recursos, reduzir a geração

7

de resíduos e mitigar impactos negativos no meio ambiente (DIAS, 2015; NELEN et al., 2014); isso é alcançado através da criação de sistemas de produção e consumo que sejam sustentáveis, reutilizando materiais e energia ao máximo, prolongando a vida útil dos bens e transformando resíduos em novos recursos.

Concomitantemente à necessidade de aproveitar eficientemente os materiais, é preciso produzir energia de maneira sustentável em larga escala. Embora a extração e a utilização de combustíveis fósseis ainda sejam necessárias e estejam em crescimento, as fontes renováveis de energia vêm ganhando notoriedade científica e popularidade, com destaque para a produção de energia solar através de módulos fotovoltaicos (ZIELIŃSKI et al., 2022). Essa tecnologia apresenta vantagens como: ser virtualmente inesgotável, não emitir efluentes ou gases, operar de maneira silenciosa do equipamento e apresentar capacidade de suprir grandes demandas energéticas.

Em contrapartida, uma das principais desvantagens dos painéis fotovoltaicos é seu tempo de vida útil limitado (HUANG et al., 2017). A conversão da energia solar em energia elétrica decai ao longo do tempo, sendo que, após aproximadamente 25-30 anos de operação, atinge, em média, cerca de 80% de seu desempenho inicial (PORTALSOLAR, 2023). Juntamente a isso, diversos fornecedores oferecem garantias de 30 anos, fazendo com que muitos painéis sejam descartados após esse período de funcionamento. Devido à presença de substâncias perigosas como chumbo, cádmio, cromo e níquel em sua composição, o dispositivo disposto inadequadamente torna-se um potencial risco ao meio ambiente. Por isso, ainda que gerem eletricidade limpa por tempo considerável, os desafios inerentes ao manejo de painéis fotovoltaicos (FV) em fim-de-vida representarão um teste significativo de sustentabilidade a indústria fotovoltaica na próxima década (DENG et al., 2021).

Caso esses dispositivos sejam descartados em locais indevidos e expostos às intempéries, eles podem sofrer lixiviação de metais tóxicos e contaminar o solo, bem como os lençóis freáticos; se incinerados de forma não controlada, podem liberar gases tóxicos e contribuir com a poluição atmosférica, acarretando na contaminação da chuva e também do solo (DIAS, 2015). Além disso, por não ser um material biodegradável, o volume desse tipo de resíduo será cada vez maior, ocupando maiores extensões de terra. Ainda assim, países como Alemanha, Austrália, Brasil, China, Estados Unidos, Índia e Japão, têm aumentado expressivamente suas capacidades produtivas de energia solar nas últimas 3 décadas (SCHMELA; ROSSI, 2022). Como consequência disso, estima-se que o mercado de energia fotovoltaica aumentará suas demandas de silício (de 33 ktons em 2015 para 235 ktons em 2030 somente na União Europeia) e de prata (que já apresentou um acréscimo de 7 % em 2019 em relação ao ano anterior) (ANSANELLI et al., 2021).

Outra estatística relevante é que a massa global total de painéis fotovoltaicos descartados foi de 45.000 toneladas em 2016. Junto a isso, a Agência Internacional de Energia Renovável (IRENA) avalia que essa quantia chegue a 1,7 milhões de toneladas até 2030 e a 60 milhões de toneladas até 2050 (WECKEND; WADE; HEATH, 2016). Os materiais convencionais (como vidro, cobre e alumínio) e as substâncias críticas (como prata e silício cristalino de alta pureza) encontrados nesses dispositivos são elementos que possuem valor de mercado e, portanto, os de maior interesse em serem recuperados (DIAS, 2015). Estima-se que até 2050, os materiais recuperados possam render cumulativamente mais de U\$D 15 bilhões (WECKEND; WADE; HEATH, 2016).

A partir desse contexto, a reciclagem e a reutilização dos materiais presentes nos módulos fotovoltaicos começaram a ser discutidas e implementadas. Resíduos sólidos de dispositivos eletroeletrônicos costumam conter componentes de médio e de alto valores agregados, sendo alguns deles facilmente reciclados. Dessa maneira, o interesse na viabilização econômica da reintegração de seus componentes na cadeia produtiva - ao invés de serem meramente descartados -, está relacionado não somente à esfera ecológica, mas também à financeira.

Genericamente, os painéis fotovoltaicos são compostos por vidro, alumínio, elementos semicondutores (que variam de acordo com a tecnologia empregada e são os responsáveis diretos pela conversão da energia luminosa em elétrica através do efeito fotoelétrico), metais diversos para condução da corrente elétrica (como cobre e prata) e polímeros variados (que unem alguns componentes e ajudam na proteção do módulo) (DIAS, 2015). Atualmente, a tecnologia mais empregada e difundida é a de células de silício cristalino (c-Si) e, por consequência, também é a que apresenta a maior quantidade de equipamentos descartados (GAËTAN et al., 2022). Por isso, é a que tem sido mais estudada e será o enfoque desse trabalho.

Por fim, vale ressaltar que, apesar da crescente relevância e do interesse econômico e ecológico na conversão de energia solar em elétrica, ainda há poucos dados sobre a geração dos resíduos oriundos desse processo. Dessa forma, fica evidente que as principais adversidades relacionadas à disposição, à reutilização e à reciclagem dos painéis fotovoltaicos requerem mais estudos para consolidar as melhores práticas a serem adotadas.

### 1.1. OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo principal determinar os melhores parâmetros da lixiviação para a recuperação de silício de módulos fotovoltaicos do tipo silício cristalino (c-Si) em fim de vida.

Além disso, os objetivos específicos são:

- caracterizar os materiais presentes em módulos c-Si;
- obter frações concentradas em Si a partir das operações unitárias de cominuição e de separação eletrostática;
- estudar a lixiviação seletiva das principais componentes;
- recuperar seletivamente o silício.

### 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1. ENERGIA SOLAR

Com a preocupação crescente com o meio ambiente e a busca por fontes de energia mais sustentáveis, a tecnologia de painéis solares se apresenta como uma ótima alternativa, pois constitui uma forma de obtenção de energia consideravelmente limpa, inesgotável, segura e confiável. O resultado disso é que, dentre todas as fontes renováveis de energia (bioenergia, geotérmica, hidrelétrica, fotovoltaica, eólica e marítima), a energia solar representou 56 % (168 GW) da capacidade global que foi instalada em 2021 (INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY, 2022).

Ainda assim, há bastante espaço para o incremento não apenas dessa tecnologia, mas também das outras renováveis. Em 2021, por exemplo, os percentuais de produção de energia elétrica foram os seguintes: não renováveis (71,7 %), solar (3,7 %) e outras fontes renováveis (24,6 %) (SCHMELA; ROSSI, 2022). A Figura I ilustra a participação das principais fontes na geração global de energia elétrica das últimas décadas.



**Figura I** - Histórico da produção de energia elétrica pelas fontes mais utilizadas globalmente. Adaptado de (ZIELIŃSKI et al., 2022).

A tecnologia fotovoltaica também é relevante para a questão social de acessibilidade à eletricidade. Como a energia elétrica é produzida localmente, essa tecnologia pode promover a inclusão de comunidades isoladas ou carentes, uma vez que o acesso universal à eletricidade é um fator importante para o desenvolvimento e bem-estar dessas populações (OSWALD; OWEN; STEINBERGER, 2020). Um caso alarmante da falta de acesso à eletricidade é o continente africano. Estima-se que, em 2018, 55 % das pessoas na África Subsaariana (cuja população era aproximadamente 1,092 bilhões de pessoas em 2018 (O'NEILL, 2023) e que mais de 75 % da população de outros 13 países africanos não tinham acesso à energia elétrica até 2018 (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2019)

Seja pelas vantagens econômicas, ecológicas ou sociais, a obtenção de energia elétrica a partir de painéis fotovoltaicos tem se tornado cada vez mais relevante para todos os países, com destaque para potências mundiais (como China, EUA e alguns países europeus) e para alguns países em desenvolvimento (como Índia e Brasil). A Figura II mostra os 10 países com maior capacidade produtiva instalada de painéis FV até o ano de 2021. A Figura II, por sua vez, apresenta as capacidades totais instaladas pelos principais países desde 2010 a 2021 em *gigawatts-pico*, que é a unidade de medida usada

para indicar a capacidade máxima de um sistema FV em condições ideais de insolação. Vale salientar que há uma pequena diferença referente aos dados de capacidade global total de sistemas FV de 2021 informados pelas fontes consultadas; enquanto a Agência Internacional de Energia Renovável (IRENA) a estimou em 848 GWp, a Agência Internacional de Energia (IEA) indicou o valor de 945 GWp (GAËTAN et al., 2022; INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY, 2022).



**Figura II** – a) 10 países com maiores capacidades produtivas de energia solar no mundo em 2021; b) 10 países que mais incrementaram sua capacidade produtiva de energia FV em 2021. Adaptado de (SCHMELA; ROSSI, 2022).



**Figura III** – Capacidade cumulativa total instalada de sistemas FV dos principais países em GWp. Adaptada de (PHILIPPS; WARMUTH, 2022), com dados de (INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY, 2022).

## 2.2. HISTÓRICO E PROJEÇÃO DA ENERGIA SOLAR

Acredita-se que a primeira aplicação direta da utilização da energia solar tenha sido para acender fogueiras no século 7 a. C. Já no século 2 a.C., Arquimedes teria utilizado as propriedades reflexivas do latão para incendiar navios romanos que atacavam Siracusa. No século 3 d.C., gregos e romanos também teriam utilizado espelhos para concentrar raios solares. Projetos de edificações costumavam considerar a posição solar para que pudessem absorver o máximo possível de calor. Em 1767, Horace-Benedict de Saussure construiu uma célula solar capaz de atingir temperaturas acima de 110 °C. Esse dispositivo era basicamente uma caixa com três camadas de vidro. (THE RENEWABLE ENERGY HUB (UK), 2019).

A tecnologia fotovoltaica, entretanto, começou a ser desenvolvida em 1839 pelo francês Edmund Becquerel, que notou a geração de pequenas correntes elétricas quando um sistema de dois eletrodos metálicos imersos em um eletrólito era exposto à luz (AMERICAN PHYSICAL SOCIETY, 2009). Embora vários outros pesquisadores tenham percebido esse fenômeno no final do século XIX, esse foi o primeiro registro do efeito fotoelétrico. Curiosamente, a

observação dessa descoberta não foi particularmente surpreendente para os cientistas porque a física clássica era capaz de explicá-la (HEWITT, 2011). Na década de 1880, o cientista Charles Fritts desenvolveu o primeiro dispositivo capaz de converter luz solar diretamente em energia elétrica utilizando células solares de selênio (AMERICAN PHYSICAL SOCIETY, 2009). Desde então, houve uma busca pelo aprimoramento dessa tecnologia.

Considera-se que o início da era moderna da energia solar se deu nas décadas de 1940 e 1950, com a elaboração do processo de dopagem de silício por Calvin Fuller e com a criação da célula FV de silício pelo pesquisador do laboratório "*Bell Labs*", Russel Shoemaker Ohl (PORTAL SOLAR, 2023). Em 1954, essa organização fez uma demonstração do painel FV desenvolvido, cuja eficiência era aproximadamente 6 %, energizando uma roda gigante de brinquedo e um transmissor de rádio (AMERICAN PHYSICAL SOCIETY, 2009).

Embora a tecnologia já fosse promissora, ainda era muito onerosa, de forma que a indústria aeroespacial foi a primeira a se beneficiar dela, utilizando-a inicialmente em satélites. Devido ao seu aprimoramento e à expansão de sua produção, os sistemas FVs tornaram-se mais economicamente acessíveis, eficientes e, consequentemente, populares. Atualmente, as células FVs podem atingir, em condições ótimas, cerca de 40 % de eficiência (AMERICAN PHYSICAL SOCIETY, 2009). Por todas essas razões e pela crescente demanda energética da população, as tecnologias fotovoltaicas começaram a despontar como as mais promissoras dentre as fontes renováveis de energia.

A Figura IV compila o histórico das capacidades de geração de eletricidade das principais fontes de energia e ainda projeta dois possíveis cenários futuros. O primeiro, denominado "Políticas Estabelecidas", considera que os resultados das ações governamentais (como tratados internacionais e políticas públicas orientadas pela sustentabilidade) já em andamento surtirão efeitos futuros similares aos que já vem sendo notados. Em contraste, o cenário "Desenvolvimento Sustentável" repercutiria ações enfáticas mais е comprometidas em atingir os objetivos de mitigação das mudanças climáticas, de acesso popular a energia e a ar de boa qualidade, atendendo completamente as demandas de acordos como o Acordo de Paris.



**Figura IV** – Capacidade global instalada de geração de eletricidade das principais fontes de energia e seus possíveis cenários futuros. Adaptado de (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2019).

De acordo com a Agência Internacional de Energia (2019), caso seja seguido o caminho sustentável, a instalação de todas as tecnologias de geração de energia de baixo carbono deve se intensificar na maioria das regiões do planeta, chegando a representar cerca de 80% do aumento da capacidade energética total até 2040. Ainda nesse cenário, o prognóstico para sistemas FV destaca-se por ser notavelmente o mais acentuado, podendo expandir sua capacidade em 300 GW/ano até 2040. Em relação à projeção do primeiro cenário, percebe-se que a capacidade produtiva a partir de carvão tende a se manter no mesmo patamar após um século de crescimento, abrindo espaço para outras fontes energéticas mais sustentáveis.

É importante notar que, em ambos os casos, os sistemas FVs devem se consolidar como a principal matriz de eletricidade nas próximas duas décadas. Para que isso ocorra, entretanto, é imprescindível que as desvantagens (tais como o armazenamento da energia gerada, a quantidade limitada dos materiais que compõem as placas e o descarte dos painéis em fim de vida) relacionadas a esse tipo fonte sejam minimizadas.

## 2.3. SISTEMAS FOTOVOLTAICOS

Um módulo FV consiste em um circuito de células protegidas por algumas camadas de materiais laminados, como pode ser visto na Figura V, que mostra a estrutura genérica de um painel FV de silício cristalino (c-Si).



**Figura V** - Componentes genéricos de um módulo FV do tipo c-Si. Fonte: Adaptado de (PADOAN; ALTIMARI; PAGNANELLI, 2019).

A Figura VI apresenta a nomenclatura dos componentes de sistemas FV usualmente utilizada na literatura, porém é necessário salientar que empresas do ramo, outros autores e consumidores finais podem referir-se a módulos, a painéis e a placas solares de forma intercambiável.



**Figura VI** - Ilustração esquemática de: a) uma célula FV; b) módulo FV; c) painel FV e d) arranjo FV. Adaptado de (FLORIDA'S PREMIER ENERGY RESEARCH CENTER AT THE UNIVERSITY OF CENTRAL FLORIDA (FSEC), 2023).

Módulos FV são equipamentos estáticos capazes de converter energia da luz do sol em energia elétrica. Essa capacidade se deve, sobretudo, ao efeito fotoelétrico, que é o fenômeno apresentado por certos materiais de emitirem os elétrons excitados pela absorção das partículas luminosas (fótons) provenientes da luz incidente (HEWITT, 2011). A conversão de energia solar em elétrica ocorre essencialmente nas células solares, que são as unidades básicas de módulos FV e estão representadas esquematicamente na Figura VII.



**Figura VII** – Ilustração da estrutura básica de uma célula fotovoltaica c-Si: (1) região tipo *n*; (2) região tipo *p*, (3) junção *pn* e o campo elétrico; (4) geração de par elétron-lacuna; (5) filme antirreflexo;(6) contatos metálicos. Fonte: (PINHO; GALDINO, 2014).

Essas células são feitas de materiais semicondutores dopados, sendo silício o mais utilizado em aplicações FV. A dopagem envolve a difusão de pequenas quantidades de impurezas ao cristal de semicondutor puro. O elemento introduzido determina se o silício dopado será um semicondutor do tipo *negative* (n) – com excesso de elétrons - ou um semicondutor do tipo *positive* (p) - com "lacunas" em excesso.

Quando lâminas de um semicondutor do tipo p e de um semicondutor do tipo n são postas em contato, forma-se uma estrutura chamada de junção pn. Logo após esse contato, elétrons da região tipo n próximos da interface migram para a região tipo p, gerando duas camadas carregadas e estáveis: uma positivamente na região tipo n; outra negativamente na região tipo p. Devido ao desequilíbrio de cargas formado na interface das lâminas, surge uma barreira energética intransponível para elétrons de menor energia que a requerida pela força elétrica do campo eletromagnético formado. Essa região é conhecida como zona de depleção ou de esgotamento e é análoga a diodos, que também impedem elétrons menos energéticos de transporem essa região (FLOYD, 2005). A Figura VIII apresenta uma visualização da formação das regiões da junção *pn*.



**Figura VIII** - Representação esquemática da formação da junção *pn*. Adaptado de: (FLOYD, 2005).

Em dispositivos FVs, a luz solar fornece energia suficiente aos elétrons da zona de depleção para que transponham a barreira. Dessa maneira, eles se acumulam ainda mais na lâmina do semicondutor tipo *n* e tornam o semicondutor tipo *p* ainda mais positivo. Ao conectar essa estrutura a um circuito externo, as cargas negativas situadas na região do tipo n migram ordenadamente em direção à região do tipo *p*, gerando corrente elétrica contínua (CC), e reinicia-se o processo sem haver redução ou oxidação dos semicondutores.

#### 2.3.1. Principais Tecnologias de Módulos FV

Como visto na seção anterior, sistemas FV são compostos por múltiplos componentes, sendo as células fotovoltaicas o cerne deles; são elas que sofrem

o efeito fotoelétrico, permitindo a conversão da energia solar em elétrica. Dessa maneira, é razoável classificar as diferentes tecnologias de acordo com o tipo de célula utilizada, sendo bastante usual a categorização descrita a seguir.

Primeira Geração:

- Silício monocristalino
- Silício policristalino

Segunda Geração:

- Cádmio-Telúrio (CdTe)
- Cobre-Índio-Gálio-Selênio (CIGS)

Terceira Geração/emergentes:

- Painéis FV de concentração (CPV)
- Painéis FV Orgânicos (OPV)
- Silício Cristalino Avançado
- Outros

A Figura IX apresenta estimativas de produção das principais tecnologias FVs ao longo dos anos nos países participantes do programa *"Photovoltaic Power Systems Programme"* de 2021 (Austrália, Áustria, Bélgica, Canadá, Chile, China, Dinamarca, Finlândia, França, Alemanha, Israel, Itália, Japão, Coréia, Malásia, México, Marrocos, Holanda, Noruega, Portugal, África do Sul, Espanha, Suécia, Suíça, Tailândia, Turquia e Estados Unidos da América) da Agência Internacional de Energia (IEA).



**Figura IX** - Produção de módulos FVs por tecnologia nos países da IEA PVPS 2021. Adaptado de (GAËTAN et al., 2022).

A partir desses dados, infere-se que as tecnologias de primeira geração seguem dominando o mercado até o momento, sendo que a produção das de segunda geração teve um pequeno acréscimo e que as de terceira geração ainda não têm produção significativa. Além disso, como somente a primeira geração tem grandes quantidades de painéis já instalados e seus tempos de vida útil tem aumentado, entende-se que essa será a tecnologia predominante pelas próximas décadas. Ainda assim, é importante ressaltar que alguma outra tecnologia pode atingir um custo-benefício melhor e torne-se mais relevante e atrativa para as populações e, especialmente, para as indústrias.

#### 2.3.1.1. Silício Cristalino

Esse tipo de tecnologia de geração de energia solar baseia-se no uso de duas formas de silício, o monocristalino e o policristalino, para produção de módulos FVs. A primeira delas, composta pelo silício de maior pureza, demanda um processo complexo. Nesse tipo de silício, a estrutura cristalina é uniforme e o retículo cristalino da amostra é contínuo e não apresenta fronteiras. Apesar de ter maior eficiência, a tecnologia de silício monocristalino era menos produzida

em relação ao policristalino até recentemente, devido aos maiores custos de produção. Devido a investimentos e estudos, o preço da produção do Si monocristalino vem caindo e sua produção, aumentando. Atualmente, essa é a tecnologia de geração de energia fotovoltaica mais utilizada, representando 84 % da produção de módulos FVs do tipo c-Si (PHILIPPS; WARMUTH, 2022).

Já as células solares baseadas em silício policristalino são formadas por diversos cristais menores e podem ser identificadas pela presença de grãos visíveis; conforme mostrado na Figura IX, foram os mais produzidos por alguns anos porque eram mais economicamente acessíveis do que as células monocristalinas, apesar de sua menor eficiência (PAIANO, 2015).

As tecnologias de células baseadas em *wafers* de c-Si já comprovaram suas excelentes estabilidade e confiabilidade operando em condições externas sem prejuízos a suas performances (PAIANO, 2015). Além disso, diferentemente da maioria das tecnologias alternativas (como CdTe e CIGS), módulos c-Si não utilizam terras raras ou metais críticos, tais como cádmio, índio e gálio (WECKEND; WADE; HEATH, 2016). Dessa maneira, por terem sido as pioneiras, pelo melhor custo benefício e por representarem menores riscos ambientais, células de silício cristalino foram a tecnologia mais consolidada das últimas décadas, dominando cerca de 95 % da produção global em 2021 (PHILIPPS; WARMUTH, 2022; WECKEND; WADE; HEATH, 2016). Por isso, serão o foco principal de estudo deste trabalho.

### 2.4. RESÍDUOS ELETROELETRÔNICOS

A intensa modernização que ocorreu nas últimas décadas culminou num exacerbado aumento da demanda por produtos eletroeletrônicos. Nos primórdios dos anos 2000, a União Europeia percebeu a necessidade de gerenciar esse fluxo de resíduos. Por isso, em 2003, o Parlamento Europeu publicou as diretivas 2002/96/EC e 2002/95/EC. Tais documentos foram os primeiros a abordar o tema e tinham como prioridade não apenas a redução de geração resíduos eletroeletrônicos, a reutilização e a reciclagem – a fim de diminuir o volume total de detritos -, mas também a limitação da presença de

23

substâncias perigosas como metais tóxicos. Essas diretivas também definiram os equipamentos eletroeletrônicos (EEE) como todos aqueles produtos cujo funcionamento depende do uso de campos eletromagnéticos ou de correntes elétricas. Por sua vez, os Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (REEE), também conhecidos por WEEE (*Waste Electrical and Electronic Equipment*), foram descritos como resíduos de tais dispositivos. Após essa primeira diretiva, uma revisão foi proposta e em 2012 a Diretiva 2012/19/EU (EUROPEAN COMISSION, 2012a) entrou em vigor.

Segundo a Diretiva 2002/96 EC (EUROPEAN COMISSION, 2003b), a denominação REEE inclui todos os componentes, subconjuntos de peças, acessórios periféricos e os materiais envolvidos na produção de equipamentos eletrônicos de grande demanda tais como computadores, celulares, monitores, televisores, entre outros. Além disso, Köhler e Erdmann (2004) citam que a distinção entre *E-waste* (de *electronic waste*, ou resíduos eletrônicos) e WEEE, que inclui também os resíduos não eletrônicos, está ficando cada vez menor, uma vez que microprocessadores programáveis estão sendo incorporados em equipamentos domésticos. Já a Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABID), em 2012, dividiu os REEE da seguinte maneira no relatório de "Logística Reversa de Equipamentos Eletroeletrônicos" (FERREIRA et al., 2012):

- <u>Linha Branca</u>: refrigeradores e congeladores, fogões, lavadoras de roupa e louça, secadoras, condicionadores de ar;
- <u>Linha Marrom</u>: monitores e televisores de tubo, plasma, LCD e LED, aparelhos de DVD e VHS, equipamentos de áudio, filmadoras;
- <u>Linha Azul</u>: batedeiras, liquidificadores, ferros elétricos, furadeiras, secadores de cabelo, espremedores de frutas, aspiradores de pó, cafeteiras;
- <u>Linha Verde</u>: computadores desktop e laptops, acessórios de informática, tablets e telefones celulares.

Robinson (2009), por outro lado, apresenta uma tabela que, embora classifique todos esses resíduos como REEEs, apresenta o que é usualmente chamado de *E-waste* e de WEEE. Seguem alguns exemplos dessa tabela:

- <u>REEEs normalmente considerados lixo eletrônico</u>: computadores, telefones celulares, televisores, rádios, fotocopiadora, jogos eletrônicos, etc;
- <u>REEEs</u> usualmente não considerados como lixo eletrônico: congeladores, máquina de lavar louça, aquecedores elétricos, torradeiras, telefones, refrigeradores, congeladores, aparelho de micro ondas, aspiradores, máquina de lavar roupas, secador de cabelos, etc.

Vale salientar que, independentemente da classificação utilizada, os REEEs são química e fisicamente distintos de resíduos comuns, tendo uma composição bastante variada de metais e de compostos metálicos e orgânicos (FOWLER, 2017; IKHLAYEL, 2017). Dispositivos eletroeletrônicos em fim-de-vida contém não apenas materiais perigosos, mas também valiosos (KONG et al., 2012). Sugimura e Murakami (2016) também ressaltam que REEEs são, simultaneamente, potenciais poluentes e fonte de recursos de matéria prima secundária importantes. Como poluentes, a exposição humana a esse tipo de resíduo ocorre ocupacional e ambientalmente, de forma a afetar tanto a trabalhadores guanto a população civil devido à presença de cádmio, chumbo, mercúrio entre outros agentes tóxicos (BAKHIYI et al., 2018). Em compensação, é possível recuperar materiais valiosos como cobre, ouro, platina, prata e terras raras (EUROPEAN COMISSION, 2003b; IKHLAYEL, 2017; ROBINSON, 2009). Dessa maneira, infere-se que manejar adequadamente esse tipo de resíduo é importante tanto pelo aspecto socioambiental (evitando problemas sanitários e ecológicos), quanto pelo aspecto econômico (recuperando materiais valiosos com custos energéticos mais baixos em relação a obtê-los da natureza).

Após a revisão da primeira diretiva da União Europeia, que passou a valer em 2012, também foram incluídos resíduos de equipamentos de usos mais específicos como dispositivos eletrônicos da tecnologia da informação e de telecomunicações, de equipamentos hospitalares e de painéis FVs, que serão o foco desse trabalho.

#### 2.4.1. Resíduos de Módulos Fotovoltaicos

Em 2016, a razão entre painéis solares descartados e instalados era de apenas 0,1 %. Isso ocorre porque o mercado de energia FV ainda é jovem e a vida útil desses dispositivos é de algumas décadas. Estima-se que essa proporção pode chegar a 14 % até 2030 e para mais de 80 % em 2050, uma vez que a quantidade anual de resíduos oriundos dessa indústria deve ultrapassar 60 milhões de toneladas acumuladas até a metade do século (WECKEND; WADE; HEATH, 2016).

Como a tecnologia de silício cristalino representa mais de 90% do mercado (MULAZZANI; ELEFTHERIADIS; LEVA, 2022), sua composição é relevante para estimar a quantidade de cada elemento que pode ser reciclada e para o desenvolvimento do presente trabalho. A Tabela 1 apresenta o intervalo mássico em percentual de cada componente encontrado em painéis c-Si e a eficiência média de diferentes processos de reciclagem.

**Tabela 1** - Componentes e suas frações mássicas em módulos FV do tipoc-Si. Adaptado de (MULAZZANI; ELEFTHERIADIS; LEVA, 2022).

Partes do Módulo FV	Material	Faixa da Fração Mássica dos Materiais em Módulos FV (%)	Eficiência Média dos Processos de Reciclagem (%)
Vidro	Vidro Temperado	54,70 - 80,00	92,7
Quadro	Alumínio	8,00 - 20,00	94.4
Célula Fotovoltaica	Alumínio	0,12 - 2,01	54,4
	Silício	1,82 - 5,00	85,7
	Estanho	0,02 - 0,2	66,0
	Chumbo	0,01 - 0,1	99,0
	Prata	0,006 - 0,12	80,6
	Cobre	0,11 - 1,99	00.0
Junction Box	Cobre	0,45 - 1,90	69,9
e cabos	Plástico	1,16 - 2,85	
Encapsulante	EVA	4,52 - 11,25	0,0
Backsheet	Tedlar	1,00 - 4,30	

No âmbito econômico, é importante comentar que, baseando-se nas projeções de crescimento dessa indústria, no modelo de gerenciamento de resíduos e no valor dos componentes recuperáveis dos dispositivos FV, a IRENA estimou que as matérias primas recuperáveis podem render cumulativamente mais de U\$D 15 bilhões até 2050 (WECKEND; WADE; HEATH, 2016).

#### 2.5. RECICLAGEM

Ainda que existam diversas definições para o termo reciclagem na literatura, ela é basicamente a conversão de materiais em fim de vida - que seriam inutilizados ao serem descartados - em matéria prima secundária. Como consequência, conservam-se recursos naturais, reduz-se a poluição do ar e da água e diminui-se as emissões de gases de efeito estufa (NORRIS, 2021). A reciclagem em larga escala, entretanto, só é economicamente viável se o seu custo for menor que o de se obter o material de uma fonte primária. Além disso, é importante considerar os aspectos ambientais e as despesas que os resíduos podem acarretar, como a disposição em aterros sanitários. Diversos materiais reciclados não apenas requerem menos energia para serem reprocessados, como também apresentam maior pureza que a matéria prima original (DIAS, 2015).

Há décadas, as estratégias de gestão de resíduos utilizadas mundialmente já consideravam a reciclagem como fundamental para modos de produção e de consumo mais sustentáveis. Como consequência, desenvolveu-se uma hierarquia de resíduos que preconiza, nessa ordem, a redução dos resíduos, a reutilização dos materiais, a reciclagem, a recuperação e, como última opção, o seu descarte (NELEN et al., 2014). A Figura X mostra, em azul, o *modus operandi* da economia linear; já a em verde, as etapas em que se pode aplicar os conceitos da hierarquia de resíduos.



**Figura X** - Fluxograma do ciclo de vida de um produto manufaturado e as oportunidades de redução, de reuso e de reciclagem. Adaptado de (WECKEND; WADE; HEATH, 2016).

No contexto de painéis FVs, as ações reduzir, reutilizar e reciclar funcionariam da forma a seguir.

<u>Reduzir</u>

À medida que a pesquisa, o desenvolvimento e os avanços tecnológicos continuam em uma indústria em amadurecimento, a composição dos painéis tende a necessitar de menos matéria-prima (WECKEND; WADE; HEATH, 2016).

Um exemplo disso é a utilização de prata nos módulos, que tem diminuído consideravelmente seu consumo por *Watt* produzido na última década (ZHANG et al., 2021). Dessa maneira, não apenas se reduzirá o uso de materiais perigosos ou raros, mas também o custo do módulo sem afetar sua eficiência.

### • <u>Reutilizar</u>

A rápida popularização das tecnologias FVs deve gerar um mercado secundário robusto para componentes e materiais de painéis. As falhas precoces na vida útil de um painel apresentam oportunidades para a comercialização de equipamentos remodelados a preços reduzidos. Mesmo painéis ou componentes parcialmente reparados podem encontrar compradores dispostos em um mercado de segunda mão. Além de postergar o descarte de materiais, este mercado secundário apresenta uma oportunidade importante para compradores com recursos financeiros limitados que desejam se envolver no setor solar (WECKEND; WADE; HEATH, 2016). Um exemplo disso seria a venda de sistemas FVs de indústrias que necessitam dos painéis operando em alta eficiência para usuários residenciais.

#### <u>Reciclar</u>:

À medida que as instalações PV atuais chegam à fase final de desmantelamento, a reciclagem e a recuperação de materiais serão preferíveis à disposição de painéis; é comum que a indústria de reciclagem FV ainda trate os painéis em fim de vida útil dentro de plantas de reciclagem geral já existentes. Isso permite a recuperação de materiais de componentes como vidro, alumínio e cobre para painéis c-Si que podem ser recuperados com rendimentos de 85 %. Com o passar do tempo, as plantas específicas de reciclagem de módulos FVs devem aumentar as capacidades de tratamento e maximizar as receitas devido à melhor qualidade de saída e à capacidade de recuperar uma fração maior de materiais. No entanto, ainda é necessário estabelecer sistemas técnicos e regulatórios para garantir que os fluxos de resíduos de painéis solares sejam suficientemente grandes para uma operação lucrativa (WECKEND; WADE; HEATH, 2016).

#### 2.5.1. Métodos de Reciclagem de Painéis FV

Diversos estudos sobre o desenvolvimento de processos para reciclar painéis FVs foram publicados nas últimas duas décadas. De acordo com a literatura, a reciclagem de sistemas solares é tecnicamente viável e geralmente envolve três tipos de processos: mecânicos, térmicos e químicos ou uma combinação deles (MULAZZANI; ELEFTHERIADIS; LEVA, 2022; PADOAN; ALTIMARI; PAGNANELLI, 2019). Para uma reciclagem mais eficiente e sustentável, entretanto, normalmente utiliza-se uma combinação desses processos (IEA, 2018).

#### 2.5.1.1. Processos Físicos e Mecânicos

A fim de apresentar concentração e morfologia que otimizem a eficiência e o custo econômico do processo de extração de um metal desejado, é necessário beneficiar o composto metálico previamente às etapas subsequentes. Em processos metalúrgicos de extração e de refino, utiliza-se as seguintes operações mecânicas: fragmentação, classificação do fragmentado e concentração do classificado (MAURÍCIO PRATES DE CAMPOS FILHO, 1981).

No caso de módulos solares, é importante realizar o desmantelamento dos dispositivos antes de fragmentar o material, uma vez que possuem elementos de interesse já concentrados. Além disso, vale comentar que triagem, trituração, peneiramento, separação por densidade, separação magnética e separação eletrostática estão entre as técnicas geralmente empregadas na reciclagem de REEE (DIAS; VEIT, 2018).

Tokoro, Nishi e Tsunazawa (2021) estudaram a moagem secundária de módulos FV de c-Si como um método de separação do vidro da resina. Para isso, utilizaram um moinho excêntrico de agitação para moer seletivamente o vidro, separando-o da resina e concentrando-o em uma classificação mais estrita. O estudo descobriu que as partículas de vidro eram mais facilmente moídas do que as partículas de resina e que as partículas presas eram mais

facilmente moídas do que as partículas livres. A seletividade da moagem tornava-se mais significativa à medida que a velocidade de rotação aumentava. 97 % do vidro foi concentrado em partículas menores que 5,6 mm em 5 minutos utilizando a rotação ótima de 2500 rpm. As partículas de vidro resultantes apresentaram um teor de carbono de 1 % ou menos, tornando-as adequadas para a fabricação de fibra de vidro.

Dias et al. (2018 b) utilizaram a separação eletrostática para separar resíduos de módulos FV c-Si após sua moagem mecânica. Os parâmetros ótimos de separação para metais, Si, vidro e polímeros foram avaliados com base na velocidade de rotação e na tensão do rolo. O estudo mostrou que a separação ótima é alcançada em tensões de operação entre 24 e 28 kV e em velocidades de rotação de 30 rpm ou superiores. Os resultados sugerem que essa técnica, embora possa ser ainda mais otimizada, é uma nova alternativa.

Pero et al. (2019) utilizaram uma planta de tratamento mecânico móvel para reciclar os módulos FV c-Si. Para isso, foram pré-tratados (separando cabos, conectores e molduras de alumínio) e introduzidos no sistema. A planta utiliza diversas técnicas de separação mecânica, tais como: a separação de vidro (moagem e separação mecânica de fragmentos), a separação de Si (moagem e tratamentos mecânicos para separação de materiais) e separação de frações de Cu e poliméricas (peneiramento do composto plástico-Cu). Essa abordagem consumiu 0,79 kWh durante o pré-tratamento, 0,51 kWh durante a separação de vidro, 0,46 kWh durante a separação de Si e 0,16 kWh durante a separação de frações de frações de Cu e poliméricas para cada 20 kg de módulos FV em fim da vida.

#### 2.5.1.2. Processos Térmicos

Processos térmicos visam remover os polímeros usados como selantes e encapsulantes em módulos FV; eles utilizam altas temperaturas e são amplamente empregados na reciclagem de resíduos de dispositivos solares para separar os componentes do módulo. O índice de fluidez desses polímeros diminui significativamente quando são submetidos a temperaturas acima de 200 °C, o que auxilia nos processos mecânicos de separação. Além disso,

temperaturas mais altas são capazes de degradar esses polímeros e removê-los completamente da mistura de materiais dos módulos (DIAS; VEIT, 2018).

Fiandra et al. (2019) desenvolveram um processo térmico de duas etapas para remover compostos poliméricos de módulos FV de c-Si para a recuperação de Si, Ag, Cu, Al e vidro. A primeira etapa removeu a camada polimérica traseira sem emitir substâncias fluoradas, enquanto a segunda etapa removeu completamente os polímeros restantes com baixas emissões de compostos orgânicos voláteis (VOCs). A degradação dos polímeros foi estudada em razões equivalentes de combustão (proporção da quantidade de combustível e de ar utilizada em relação a quantidade estequiométrica) variando de 0,5 a 2 e a 500 °C. Uma hora de tratamento térmico e uma atmosfera levemente oxidante possibilitaram separar e recuperar os materiais desejados, todos apresentando baixo teor de carbono, o que indica a completa degradação do polímero.

Frisson et al. (2000) estudaram dois métodos eficazes de pirólise para reciclar *wafers* de módulos FV de c-Si. O primeiro utilizava um forno de esteira transportadora. O segundo, um reator de leito fluidizado que alcançou o nível de desenvolvimento industrial em escala piloto. A relação custo-benefício do processo de reator de leito fluidizado foi corroborada pelo seu alto rendimento mecânico e pela qualidade dos *wafers* recuperados, uma vez que as células apresentaram alta eficiência após o reprocessamento. O EVA foi queimado em atmosfera de ar ou decomposto sob nitrogênio a temperaturas de 450 °C e 480 °C, respectivamente, e quase 100 % do vidro foi recuperado.

#### 2.5.1.3. Processos Químicos

Processos químicos ou hidrometalúrgicos baseiam-se principalmente na dissolução de materiais em solventes a fim de tratá-los ou de extrair algum metal desejado dele. São utilizados especialmente quando há baixo teor do metal almejado e dispensam matérias primas de custo elevado, como combustível, fundentes e refratários. Sua principal etapa é a lixiviação e pode ser utilizada para recuperar muitos metais de REEEs (TUNSU; RETEGAN, 2016). Além disso, recuperar Si de alta pureza requer a remoção de impurezas, o que é

possível utilizando esse método. Embora o uso de processos hidrometalúrgicos para reciclagem de móudos FV seja menos comum do que os térmicos, é crucial para recuperação de metais específicos (DIAS; VEIT, 2018).

O estudo de Klugmann-Radziemska et al. (2010) propôs a utilização de HNO<sub>3</sub> para extrair Ag, KOH para remover revestimentos de alumínio e a combinação sucessiva de HNO<sub>3</sub>, HF, ácido etanóico e Br para remover a camada antirreflexiva.

Pablo et al. (2016) desenvolveram um processo para extrair e concentrar Ag de painéis do tipo Si. As etapas envolveram subsequentemente a remoção da moldura de alumínio, a trituração do painel e a peneiração para obter frações maiores que 0,5 mm e menores que 0,5 mm. Após, a fração menor foi lixiviada usando ácido nítrico a 64% e NaCl foi adicionado para obter um precipitado de AgCl. Essa metodologia foi capaz de concentrar 94 % de Ag presente nos módulos.

Yi et al. (2014) demonstraram a viabilidade técnica da recuperação de Si a partir de módulos FVs por um processo químico no qual as células de Si são primeiro lixiviadas em HNO<sub>3</sub> 3,0 M para remover Ag, e depois em hidróxido de sódio 3,0 M por 2 h para remover Al e N. Após essas etapas do processo, foi realizada uma fusão a 1520 °C com CaO-CaF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> para eliminar as impurezas restantes e, assim, recuperar Si com pureza superior a 99,998%.

### 3. METODOLOGIA

Para esse estudo, foram moídos recortes de módulos FVs em fim de vida compostos por: quadro de alumínio, vidro temperado, encapsulante EVA, circuito de células FVs de c-Si e *backsheet*. Uma vez que o quadro de alumínio pode ser imediatamente reciclado após sua remoção (DIAS; VEIT, 2018), ele foi retirado previamente ao processo de cominuição.

A Figura XI apresenta o fluxograma com todas as principais etapas utilizadas para a realização desse trabalho. A Figura XII mostra a condição do módulo FV após a primeira etapa do processo.



Figura XI - Fluxograma dos experimentos e das etapas realizadas nesse trabalho.



**Figura XII** - Condição do módulo fotovoltaico utilizado logo após a remoção da moldura de alumínio. Fonte: autoria própria.

# 3.1. COMINUIÇÃO

Para a etapa de cominuição, além da remoção prévia da moldura de alumínio, os módulos foram cortados em pedaços menores a fim de possibilitar a sua inserção nos equipamentos de moagem. A fragmentação de 5,546 kg de módulos em fim de vida útil foi realizada sequencialmente em dois equipamentos. A primeira moagem foi realizada no moinho apresentado na Figura XIII com uma grade de 8 mm de abertura. O segundo moinho é mostrado na Figura XIV e foi utilizado com uma peneira de 1 mm de abertura.



**Figura XIII** - Moinho de facas SRB 2305 da marca Rone utilizado na primeira moagem do módulo. Em a), o moinho está em operação. Já em b), o moinho está aberto para mostrar as facas. Fonte: autoria própria.



**Figura XIV** - Moinho de facas SM3000 da marca Retsch. Foi utilizado na segunda moagem com uma peneira de 1 mm de abertura. Fonte: próprio autor.

# 3.2. SEPARAÇÃO GRANULOMÉTRICA

Para a separação granulométrica, utilizou-se peneiras com aberturas de 1 mm e de 0,5 mm (*meshes* #16 e #32 respectivamente) baseado nos trabalhos de Pablo et al. (2018) e de Veit (2005). A Figura XV mostra o agitador de peneiras utilizado para essa etapa. A quantidade máxima de material a ser separado era de 500 g por vez e o tempo de operação era de 20 min. Após esse processo, a fração mais fina (< 0,5 mm) foi mantida em estufa a 60 °C por pelo menos 24 h a fim de remover a umidade do material para viabilizar a etapa seguinte. Cabe ressaltar que a sequência do trabalho foi realizada apenas com a fração mais fina, uma vez que essa tende a conter maior concentração de metais de interesse (DE SOUZA; VEIT, 2023; DIAS et al., 2018; VEIT et al., 2005).



**Figura XV** - Agitador de peneiras da marca Bertel. a) Equipamento em operação. b) Material fragmentado pelos moinhos antes de ser classificado. Fonte: próprio autor.

## 3.3. SEPARAÇÃO ELETROSTÁTICA

A seguir, foi feita a separação eletrostática a fim de separar materiais condutores de não condutores. O equipamento utilizado para essa etapa, que pode ser visto na Figura XVI, foi o modelo ESP-14/O1S da marca Inbras-Eriez. Os parâmetros utilizados nesse trabalho basearam-se no estudo que Souza et al. (2023) realizaram sobre separação eletrostática e são apresentados na Tabela 2. O tempo de duração dessa etapa depende da quantidade de amostra inserida, sendo que, para cada 250 g de material, leva-se em torno de 35 min. Nesse processo, separou-se 1,00 kg do material moído e peneirado através do separador eletrostático.



**Figura XVI** - Separador eletrostático e seus componentes: a) alimentador vibratório; b) eletrodo de ionização; c) eletrodo de elevação; d) rolo; e) separadores/anteparos; f) caixas coletoras das frações não condutora, mista e condutora; g) medidor de umidade; h) painel de controle. Fonte: próprio autor.

Parâmetro	Valor ótimo
Diferença de Potencial	38 kV
Umidade do Ar	< 50%
Rotação	75 rpm
Intensidade de ∨ibração do alimentador	20%
Distância do eletrodo de ionização do rolo	25 cm
Ângulo do eletrodo de ionização em relação ao rolo	55°
Posição do eletrodo de ionização no painel (eixos x e y)	x: 120-270 y: 140-291
Distância do eletrodo de atração do rolo	28 cm
Ângulo do eletrodo de atração em relação ao rolo	15°
Posição do eletrodo de atração no painel (eixos x e y)	x: 210-350 y: 15-160
Posição do coletor de amostras (eixo x)	x: 400
Ângulo do separador de condutores	15°
Ângulo do separador de não condutores	15°

Tabela 2 – Parâmetros utilizados na separação eletrostática.

Neste processo são geradas 3 frações (fração de material condutor, mista e não-condutor). A sequência do trabalho irá utilizar apenas a fração considerada condutora, pois é a que contém a maior concentração de silício (DE SOUZA; VEIT, 2023).

# 3.4. LIXIVIAÇÃO

A seguir, foram realizadas lixiviações do material condutor em ácido sulfúrico com peróxido de hidrogênio – a fim de aumentar o poder oxidativo da solução -

a 5 % por 2 h (PECINA et al., 2008; RUIZ; GALLARDO; PADILLA, 2009) utilizando colunas de recondensação em contracorrente, mostrado na Figura XVII. Os parâmetros estudados foram: temperatura; relação sólido-líquido (1 g de sólido para x ml de líquido) e concentração do ácido.

É importante comentar que, embora esse processo seja o cerne do trabalho, ainda não foram realizadas réplicas desses experimentos devido ao tempo limitado. Esse trabalho é um estudo preliminar das melhores condições para se obter silício dos painéis FVs em fim de vida. Anteriormente às condições testadas e apresentadas nesse trabalho, foram testadas outras 4 relações sólido líquido (1:4, 1:5, 1:5,4, 1:6,25) e 4 temperaturas (ambiente, 50 °C, 75 °C e 100 °C), o que demandou bastante material e tempo. Como os resultados prévios não foram satisfatórios, buscou-se aprimorá-los. Por isso, não foi possível realizar uma análise estatística até o momento.



**Figura XVII** - Equipamentos utilizados para ensaios de lixiviação. Fonte: próprio autor.

A massa de sólido utilizado foi de 2,0 g. As concentrações testadas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foram de 0,5 mol/L e de 1,0 mol/L (RAO et al., 2022). As temperaturas estudadas

foram de 50 °C e de 100 °C, ao passo que as relações sólido-líquido selecionadas foram 1:20 e 1:10. A Tabela 3 apresenta as condições dos experimentos realizados e suas denominações.

Experimento	xperimento Concentração do H <sub>2</sub> SO <sub>4(I)</sub> (mol/L)		Relação Sólido-Líquido	
A		۶۵°C	1:20	
В	0.5	50 C	1:10	
С	0,5	100°C	1:20	
D		100 C	1:10	
E		FO°C	1:20	
F	F 1.0	50 C	1:10	
G	G 1,0		1:20	
н		100 C	1:10	

Tabela 3 – Condições das lixiviações realizadas e suas denominações.

Após a lixiviação, filtrava-se o material. A solução filtrada era avolumada (de modo a lavar o sólido) em um balão volumétrico de 250 ml e analisada em um espectrômetro ICP-OES modelo 5110 da marca Agilent. O material sólido retido no filtro foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas ou até ser analisado. Utilizou-se a fluorescência de raios X (FRX) (equipamento Niton XL3t da marca Thermo Scientific) para caracterizá-lo.

#### 4. RESULTADOS

### 4.1. COMINUIÇÃO

Dos 5,546 kg de painéis FV iniciais, 4,478 kg passaram pela peneira de 8 mm do primeiro moinho e foram coletados. Durante essa moagem, 0,440 kg de polímeros aderidos ao circuito das células FV ficaram retidos na peneira. Isso ocorreu devido à maleabilidade desse tipo de material polimérico, que não se fragmenta tanto quanto os outros componentes. Dessa maneira, a perda da primeira moagem foi de aproximadamente 0,628 kg.

Dos 4,478 kg inseridos no segundo moinho, obteve-se 4,400 kg do material de interesse. Foram retidos 0,058 kg de polímeros em sua peneira. Ainda assim, o processo de cominuição não foi capaz de removê-los completamente, já que as frações dos polímeros se mantêm aderidas a materiais particulados e passam através da peneira junto com eles. A aparência do material resultante após as duas moagens pode ser vista na Figura XV.

# 4.2. SEPARAÇÃO GRANULOMÉTRICA

A separação granulométrica dos 4,400 kg resultou em 3 frações denominadas F1, F2 e F3 com as respectivas granulometrias: F1 < 0,5 mm; 0,5 mm < F2 < 1, 00 mm e F3 > 1,0 mm. A quantidade obtida da fração F1 - cuja concentração de silício, segundo a literatura, é da ordem de 29,1 % (DE SOUZA; VEIT, 2023) - foi de 2,476 kg, constituindo mais de 56 % da massa total. A aparência do material de interesse pode ser vista na Figura XVIII. As frações F2 e F3, por conterem baixa concentração de silício, foram descartadas.



**Figura XVIII** - Resultado da fração fina após separação granulométrica. Fonte: próprio autor.

# 4.3. SEPARAÇÃO ELETROSTÁTICA

Na Figura XIX - Frações resultantes da separação eletrostática. , pode-se perceber que o material classificado como não condutor apresentou uma aparência mais opaca e menos metálica que as outras frações, sendo um ótimo indício qualitativo de que a grande parte dos polímeros e, principalmente, do vidro foi separada. As frações condutora e mista mostraram-se bastante similares visualmente, o que já era esperado uma vez que Souza e Veit (2023) encontraram composições semelhantes para ambas as separações. Ainda assim, optou-se apenas pela condutora a fim de obter melhores resultados preliminares.



Figura XIX - Frações resultantes da separação eletrostática. Fonte: próprio autor.

A Tabela 4 mostra os resultados em termos mássicos da separação eletrostática. Obteve-se as seguintes eficiências mássicas médias após todas as separações: 89,1 % de não condutores; 2,0 % da fração mista e 2,2 % de condutores. Além disso, houve uma perda de 6,7 % em razão da dispersão do material, que se fixava aos componentes do equipamento ou depositava-se fora das caixas coletoras. Vale comentar que a terceira alimentação apresentou perda negativa devido ao acúmulo da fração não condutora da separação anterior nas paredes do funil das caixas coletoras.

Alimentações do equipameneto	1	2	3	4	Total (g)
Quantidade de amostra (g)	250,28	250,11	250,43	249,19	1000,01
Fração condutora (g)	5,48	5,6	5,43	5,84	22,35
Fração mista (g)	5,88	5,04	4,66	4,64	20,22
Fração não condutora (g)	215,77	207,88	241,55	225,54	890,74
Perdas (g)	23,15	31,59	-1,21	13,17	66,7

 Tabela 4 - Resultados mássicos da separação eletrostática.

Uma pequena quantidade de fração condutora já era esperada uma vez que, como visto na Tabela 1, até 80 % da massa de módulos FV c-Si é constituída de vidro. Além disso, embora a separação da fração condutora seja da ordem de 2%, existe uma tendência de que dezenas de milhões de toneladas de painéis FV virem resíduo até 2050 conforme apresentado na seção 2.4.1, o que potencialmente viabilizaria economicamente esse processo.

### 4.4. LIXIVIAÇÃO

A etapa de lixiviação da fração condutora resultou em uma solução líquida (lixiviado), que continha todas as substâncias dissolvidas pelo solvente, e em um sólido (filtrado) mais puro em silício. Dessa maneira, esperava-se que os melhores resultados da análise da solução deveriam apresentar as maiores concentrações de AI, Ag e Cu e as menores concentrações de Si. Já os resultados da análise do sólido, deveriam apresentar, sobretudo, altas concentrações de Si e as pequenas concentrações de todos os outros elementos.

4.4.1. Análise do sólido por Fluorescência de Raios X (FRX)

A Tabela 5 apresenta um compilado das condições de cada experimento e os resultados obtidos através da análise de fluorescência de raio X do sólido, bem como a massa medida após a lixiviação. Os melhores resultados estão destacados em vermelho. Para uma melhor visualização dos resultados, também são apresentados os gráficos gerados a partir da tabela abaixo na Figura XX.

	i viago co.							
Experimento	Quantidade de amostra após lixiviação (g)	Concentração do H <sub>2</sub> SO <sub>4(l)</sub> (mol/litro)	Temperatura	Relação Sólido-Líquido	Silício	Alumínio	Elementos de número atômico inferior a 12	Outros elementos
A	1,94		FORC	1:20	73,9%	2,1%	19,9%	4,1%
В	1,88	0.5	50 C	1:10	75,1%	3,8%	19,0%	2,1%
С	1,93	0,5	100%	1:20	69,7%	0,2%	26,7%	3,4%
D	1,88		100 C	1:10	96,5%	0,0%	0,0%	2,0%
E	1,92		FORC	1:20	77,4%	0,7%	20,5%	1,3%
F	1,97	10	50 C	1:10	80,0%	3,1%	14,2%	2,1%
G	1,87	1,0	100%	1:20	85,9%	0,0%	11,9%	1,5%
Н	1,91		100 C	1:10	79,7%	0,3%	17,1%	2,9%

 Tabela 5 - Resultados das análises de FRX das amostras sólidas após as

 lixiviações



**Figura XX** – Gráficos resultantes da análise de FRX das amostras sólidas após as lixiviações.

Inicialmente, é importante comentar que o equipamento de FRX utilizado era capaz de distinguir somente elementos de números atômicos maiores que 12. Dessa forma, elementos como carbono, oxigênio e outros foram contabilizados em um único grupo. Nesse trabalho, é provável que o principal elemento contido nesse grupo seja o oxigênio proveniente do vidro, já que ele é composto por sílica (SiO<sub>2</sub>). Ainda assim, é possível que haja carbono devido aos resquícios de polímeros não eliminados nas etapas preliminares. Dessa maneira, ainda que as concentrações de Si sejam altas, nem todo ele se encontra na forma metálica.

O grupo denominado "Outros Elementos", que representou entre 2,0 e 4,1 % da composição do sólido purificado, engloba todos os elementos de menor interesse para esse trabalho. Dentre eles, os que apresentaram maior concentração foram Ca, S, Pb, Fe, Sn, K e Cr, mas também se detectou baixíssimas concentrações de elementos como Mo, Th, Ti, Cd, Pd e Sb. Além disso, nem todos os experimentos somam 100 % para a fração mássica devido à presença de elementos que ficaram abaixo do limite de quantificação do equipamento.

Em relação aos parâmetros utilizados, percebe-se que os melhores resultados ("D" e "G") – ambos obtidos a 100 °C – sugerem que há uma influência considerável da temperatura na eficiência da lixiviação para aumento de concentração de silício. Ao comparar os experimentos "G" e "E", em que se alterou somente a temperatura, obteve-se um aumento de 8,5 % de Si. Fazendo a mesma análise para o melhor resultado obtido, experimento "D", com o "B", nota-se uma melhora de 21,4 %. Em contrapartida, ao comparar os experimentos "A" e "C", houve uma piora de 4,2 % no desempenho com o aumento da temperatura. Por fim, o experimento "H" também obteve uma concentração de Si 0,3 % menor que o "F".

Para estudar a influência da concentração, comparou-se os seguintes pares de experimentos: "A" e "E", "B" e "F", "C" e "G" e "D" e "H". As três primeiras comparações resultaram, respectivamente, em melhoras de 3,5 %, 4,9 % e 10,8 % para a concentração de Si ao utilizar a concentração de 1,0 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Por outro lado, o último par examinado mostrou uma piora de 16,8 % ao aumentar a concentração do solvente, o que pode ter ocorrido devido ao desempenho excepcional do experimento "D".

Para investigar as diferentes relações sólido-líquido utilizadas, comparou-se os seguintes pares de experimentos: "A" e "B", "C" e "D", "E" e "F" e "G" e "H". As três primeiras comparações resultaram em pioras nas concentrações de Si de, respectivamente, 1,2 %, 26,8 % e 2,6 % ao elevar a quantidade de solvente de 1:10 para 1:20. Em contrapartida, o último par mostrou uma melhora de 6,2% ao aumentar a quantidade de solvente.

Embora a literatura mostre que, em geral, a solubilidade de sólidos em líquidos aumente com a temperatura e com concentração do solvente (ATKINS; JONES, 2012), não foi possível constatar tais comportamentos de maneira clara com a metodologia utilizada, uma vez que dois pares ("A" e "C" e "F" e "H") de experimentos mostraram pioras com o aumento da temperatura e um par ("D" e "H") teve uma piora significativa com o aumento de concentração. Além disso, esperava-se que, quanto maior a quantidade de solvente utilizado, maior seria a concentração de Si, o que se mostrou ainda menos evidente pelos resultados obtidos, principalmente no par "C" e "D". Essas divergências podem estar relacionadas à complexidade e interações dos elementos presentes, bem como a erros experimentais, uma vez que não foram realizadas réplicas duplicatas dos experimentos.

Em relação à quantidade de amostra dissolvida, dos 2 g de amostra utilizados nas lixiviações, 4,38 % da massa de amostra (ou 0,0875 g) foram dissolvidos em média. Os melhores resultados nesse quesito foram os experimentos "B", "D" e "G", que conseguiram dissolver, respectivamente, 6,0 %, 6,0 % e 6,5 % da massa inicial de amostra. A análise da solução pelo ICP permitirá avaliar se somente impurezas foram lixiviadas.

#### 4.4.2. Análise da solução pelo espectrômetro ICP-OES

A Figura XXI apresenta os percentuais dos elementos dissolvidos durante o processo de lixiviação. Nesse caso, os melhores resultados são as condições que dissolveram a maior quantidade de impurezas e o mínimo de silício. A fim de possibilitar uma análise mais detalhada, a Tabela 6 mostra os resultados em massa obtidos a partir da análise da solução pelo ICP-OES.



**Figura XXI** - Resultados percentuais da análise da solução lixiviada pelo espectrômetro ICP-OES.

Concentração do solvente	Temperatura	Relação sólido-líquido	Elemento	Massa dissolvida do elemento (mg)	Experimento							
			Ag	0,08								
		1.20	AI	34,20	•							
		1:20	Cu	2,07	А							
	50%0		Si	0,00								
	50°C		Ag	0,00								
		1.10	AI	27,07	5							
		1:10	Cu	6,33	В							
0.5.14			Si	0,41								
0,5 M			Ag	0,22								
		1.20	AI	74,38	0							
		1:20	Cu	5,23	C							
	10000		Si	1,18								
	100°C		Ag	0,24								
		1:10	Al	68,79	_							
			Cu	4,09	D							
			Si	0,47								
			Ag	0,38								
			AI	64,60								
		1:20	Cu	14,50	E							
			Si	2,41								
	50°C		Ag	0,02								
		1:10	AI	40,94								
			Cu	6,69	F							
			Si	0,00								
1,0 M			Ag	0.41								
			AI	73.41								
		1:20	Cu	16.98	G							
			Si	4,01								
	100°C		Ag	0.14								
			Al	69.22								
		1				1:10	1:10	1:10	1:10	Cu	6.44	Н
			Si	0,00								

# Tabela 6 - Resultados da análise do ICP-OES para a solução lixiviada.

Comparando os resultados do FRX e do ICP pode-se dizer que os experimentos "G" e "H" estão entre as melhores condições experimentais. O experimento "C", ainda que tenha dissolvido 4,0 % de impurezas, não resultou em um sólido com alta concentração de Si. Já os experimentos "E" e "H" resultaram em sólidos com 77,4 % e 79,7 % de silício, podendo ser considerados satisfatórios. Já o experimento "D", que obteve o resultado excepcional de 96,5 % de pureza de silício no sólido, dissolveu 3,6 % de impurezas – o que é satisfatório, mas não explica seu excelente resultado prévio.

A Tabela 7 apresenta o balanço de massa desse processo. Como foram utilizados 2,0 g de amostra, esperava-se que a soma das massas lixiviadas e dos sólidos após as lixiviações resultam-se no mesmo valor. A soma dos experimentos "C" e "F" ultrapassaram os 2,0 g devido à exatidão de apenas uma casa decimal utilizada no momento de pesar as amostras para a lixiviação. As que ficaram abaixo desse valor, provavelmente tiveram algum erro devido à perda de massa do filtro durante sua secagem, já que alguns tiveram suas extremidades queimadas.

Experimento	Concentração do H <sub>2</sub> SO <sub>4(l)</sub> (mol/litro)	Temperatura	Relação Sólido-Líquido	Quantidade de amostra após lixiviação (g)	Massa de silício dissolvida (mg)	Massa de impurezas dissolvidas (mg)	Soma das massas lixiviadas e dissolvidas (g)
А		FORC	1:20	1,94	0,00	36,34	1,98
В	0.5	100°C	1:10	1,88	0,41	33,40	1,91
С	0,5		1:20	1,93	1,18	79,82	2,01
D			1:10	1,88	0,47	73,12	1,95
E		FUSC	1:20	1,92	2,41	79,47	2,00
F	1.0	100°C	1:10	1,97	0,00	47,64	2,02
G	1,0		1:20	1,87	4,01	90,80	1,96
Н			1:10	1,91	0,00	75,80	1,99

Tabela 7 – Balanço das massas lixiviadas e não lixiviadas.

A análise da Tabela 7 também mostra que os 4 melhores parâmetros para se obter um sólido mais rico em silício ("D", "G", "F" e "H") foram, respectivamente, os 5°, 1°, 6° e 4° experimentos que mais dissolveram impurezas. Embora os desempenhos de "D" e de "F" nessa análise não sejam condizentes com seus resultados para o sólido, os desempenhos dos experimentos "G" e "H" confirmam que seus parâmetros são satisfatórios e servem como referência para mais estudos.

# 4.5. ESTIMATIVA DO LUCRO DA RECUPERAÇÃO DE SILÍCIO

Por fim, estimou-se o lucro bruto da venda de silício metálico recuperado de 1 tonelada de módulos FVs baseando-se nos desempenhos obtidos nesse trabalho. Para tanto, utilizou-se o balanço de massas apresentado na Figura **XXII**. É importante comentar que apenas 1,00 kg do total de 2,48 kg da fração fina F1 foi utilizada nesses ensaios. Além disso, como as lixiviações resultaram em recuperações mássicas diversas, não foram apresentadas no balanço.



Figura XXII – Fluxograma do balanço de massas dos processos realizados.

Maximizando as perdas e minimizando as eficiências das etapas, considerouse as seguintes reduções mássicas até purificar o silício a 85 %: 21 % (moagem), 45 % (separação granulométrica); 98 % (separação eletrostática); 7 % (lixiviação). Dessa maneira, 1 tonelada de módulo recuperado resultaria em aproximadamente 8,08 kg de silício metálico. A média aritmética do preço médio desse metal de 2021 e 2022 foi de 6,84 U\$D/kg (GARSIDE, 2023), portanto seria possível obter em torno de 55 U\$D/tonelada de módulos em fim de vida somente com a venda de silício.

### 5. CONCLUSÃO

A caracterização do dispositivo utilizado mostrou que módulos c-Si apresentam uma grande variedade de materiais, tais como diversos metais, polímeros e vidro. Ainda assim, foi possível obter frações concentradas em silício a partir de operações unitárias mecânicas razoavelmente simples – o que é uma enorme vantagem em relação a utilização de processos térmicos ou químicos com os mesmos objetivos. Por fim, foi possível determinar os principais parâmetros a serem estudados mais profundamente a fim de otimizar a lixiviação seletiva do silício. Por isso, a metodologia aplicada e seus resultados mostraram-se satisfatórios uma vez que os objetivos propostos foram atingidos.

Embora tenham gerado apenas 4,40 kg de material de interesse a partir de 5,55 kg de módulo, as duas etapas de cominuição mostraram-se eficazes porque, além de possibilitarem a separação granulométrica, removeram aproximadamente 0,50 kg de material polimérico aderido ao circuito das células FV. A separação granulométrica também foi eficaz, uma vez que apresentou perdas da ordem de 0,16 kg e resultou em 2,48 kg de fração fina – equivalente a mais de 56 % da massa total inserida no equipamento. Além disso, a concentração de silício era da ordem de 29 %.

A separação eletrostática mostrou-se capaz de separar componentes não condutores das outras frações, mas as frações mista e condutora resultaram em aparências muito similares. As recuperações dessas frações, embora sejam, respectivamente, da ordem de 2,0 % e 2,2 % em relação a massa inserida, são provavelmente eficazes economicamente em processos de larga escala.

Ainda que ajustes e mais análises e etapas possam aprofundar o entendimento do processo de lixiviação e otimizá-lo, a pureza média de silício no sólido foi próxima de 80 %, sendo que os dois melhores parâmetros atingiram purezas de 85,9 % e 96,5 %. A fim de confirmar suas condições ótimas, seria interessante realizar essa etapa em duplicata ou triplicata, já que a comparação das análises de FRX e do ICP-OES mostraram algumas divergências.

# 6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

• Estudar a possibilidade de misturar as frações mista e condutora após a separação eletrostática.

 Realizar mais lixiviações a fim de explorar diferentes parâmetros tais como: concentração do solvente, relação sólido-líquido, temperatura e outros solventes.

• Realizar lixiviações em duplicata.

• Realizar análises de difração de raios X após as lixiviações para determinar as quantidades de silício amorfo e de silício cristalino.

• Realizar lixiviações com ácido fluorídrico para remover o silício amorfo e refazer a análise de difração para determinar a eficácia dessas lixiviações.

### 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN PHYSICAL SOCIETY. APS NEWS v. 18, n. 4. abr. 2009.

ANSANELLI, G. et al. A Life Cycle Assessment of a recovery process from End-of-Life Photovoltaic Panels. **Applied Energy**, v. 290, 15 maio 2021.

ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5th. ed. [s.l.] Bookman, 2012.

BAKHIYI, B. et al. Has the question of e-waste opened a Pandora's box? An overview of unpredictable issues and challenges. Environment InternationalElsevier Ltd, , 1 jan. 2018.

DE SOUZA, R. A.; VEIT, H. M. Study of electrostatic separation to concentrate silver, aluminum, and silicon from solar panel scraps. **Circular Economy**, p. 100027, fev. 2023.

DEL PERO, F. et al. Innovative device for mechanical treatment of End of Life photovoltaic panels: Technical and environmental analysis. **Waste Management**, v. 95, p. 535–548, 15 jul. 2019.

DENG, R. et al. Remanufacturing end-of-life silicon photovoltaics: Feasibility and viability analysis. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 29, n. 7, p. 760–774, 1 jul. 2021.

DIAS, P. et al. Recycling WEEE: Extraction and concentration of silver from waste crystalline silicon photovoltaic modules. **Waste Management**, v. 57, p. 220–225, 1 nov. 2016.

DIAS, P. et al. Recycling Waste Crystalline Silicon Photovoltaic Modules by Electrostatic Separation. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 4, n. 2, p. 176– 186, 1 jun. 2018.

DIAS, P. R. Caracterização e Reciclagem de Materiais de Módulos Fotovoltaicos (Painéis Solares). [s.l: s.n.].

DIAS, P.; VEIT, H. Recycling Crystalline Silicon Photovoltaic Modules. **Emerging Photovoltaic Materials**, p. 61–102, 3 dez. 2018. EUROPEAN COMISSION. DIRECTIVE 2012/19/EU OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 4 July 2012 on waste electrical and electronic equipment (WEEE). Disponível em: <a href="https://eurlex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/HTML/?uri=CELEX:02012L0019-20180704&from=EN>">https://eurlex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/HTML/?uri=CELEX:02012L0019-20180704&from=EN>. Acesso em: 23 jan. 2023a.

EUROPEAN COMISSION. DIRECTIVE 2002/96/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE). [s.l: s.n.].

FERREIRA, C. M. N. et al. Logística Reversa de Equipamentos EletroeletrônicosAnálise de Viabilidade Técnica e EconômicaBrasília. [s.l: s.n.].

FIANDRA, V. et al. End-of-life of silicon PV panels: A sustainable materials recovery process. **Waste Management**, v. 84, p. 91–101, 1 fev. 2019.

FLORIDA'S PREMIER ENERGY RESEARCH CENTER AT THE UNIVERSITY OF CENTRAL FLORIDA (FSEC). Cells, Modules, Panels and Arrays - FSEC<sup>®</sup>. Disponível em:

<a href="https://energyresearch.ucf.edu/consumer/solar-technologies/solar-electricity-basics/cells-modules-panels-and-arrays/>">https://energyresearch.ucf.edu/consumer/solar-technologies/solar-electricity-basics/cells-modules-panels-and-arrays/</a>. Acesso em: 22 jan. 2023.

FLOYD, T. L. Electronic Devices: Conventional Current Version. 7th. ed. [s.l.] Pearson/Prentice Hall, 2005.

FOWLER, B. A. Metals, Metallic Compounds, Organic Chemicals, and E-Waste Chemical Mixtures. Em: **Electronic Waste**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 17– 31.

FRISSON, L. et al. Recent Improvements in Industrial PV Module Recycling. Sixteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference, maio 2000.

GAËTAN, M. et al. **TRENDS IN PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS 2022**. 2022. ed. [s.l: s.n.].

GARSIDE, M. Silicon price by type U.S. 2022 | Statista. Disponível em: <a href="https://www.statista.com/statistics/301564/us-silicon-price-by-type/">https://www.statista.com/statistics/301564/us-silicon-price-by-type/</a>. Acesso em: 20 mar. 2023.

HAILS, C. et al. **LIVING PLANET REPORT 2008**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.footprintnetwork.org>.

HEWITT, P. G. Física Conceitual. 11. ed. [s.l.] Pearson Education, 2011.

HUANG, W. H. et al. Strategy and technology to recycle wafer-silicon solar modules. **Solar Energy**, v. 144, p. 22–31, 2017.

IEA. Wordl Energy Outlook 2018. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/77ecf96c-5f4b-4d0d-9d93d81b938217cb/World\_Energy\_Outlook\_2018.pdf>. Acesso em: 28 fev. 2023.

IKHLAYEL, M. Environmental impacts and benefits of state-of-the-art technologies for E-waste management. **Waste Management**, v. 68, p. 458–474, 1 out. 2017.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. WORKING GROUP III et al. Climate change 2014 : Mitigation of Climate Change : Working Group III Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. [s.l: s.n.].

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **WORLD ENERGY OUTLOOK 2019**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.iea.org/weo>.

INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY. **RENEWABLE** ENERGY STATISTICS 2022. [s.l: s.n.].

KLUGMANN-RADZIEMSKA, E.; OSTROWSKI, P. Chemical treatment of crystalline silicon solar cells as a method of recovering pure silicon from photovoltaic modules. **Renewable Energy**, v. 35, n. 8, p. 1751–1759, ago. 2010.

KÖHLER, A.; ERDMANN, L. Expected environmental impacts of pervasive computing. Human and Ecological Risk Assessment, out. 2004.

KONG, S. et al. The Status and Progress of Resource Utilization Technology of e-waste Pollution in China. **Procedia Environmental Sciences**, v. 16, p. 515–521, 2012. MANABE, S.; WETHERALD, R. T. Thermal Equilibrium of the Atmosphere with a Given Distribution of Relative Humidity. **Journal of the Atmospheric Sciences**, v. 24, n. 3, p. 241–259, maio 1967.

MAURÍCIO PRATES DE CAMPOS FILHO. INTRODUÇÃO Á METALURGIA EXTRATIVA E SIDERURGIA. Rio de Janeiro: [s.n.].

MULAZZANI, A.; ELEFTHERIADIS, P.; LEVA, S. Recycling c-Si PV Modules: A Review, a Proposed Energy Model and a Manufacturing Comparison. **Energies**, v. 15, n. 22, 1 nov. 2022.

NELEN, D. et al. A multidimensional indicator set to assess the benefits of WEEE material recycling. **Journal of Cleaner Production**, v. 83, p. 305–316, 15 nov. 2014.

NORRIS, J. L. **Master Recycler Program**. Portland: [s.n.]. Disponível em: <a href="https://writingworks.info">https://writingworks.info</a>>.

O'NEILL, A. **Sub-Saharan Africa - total population 2011-2021 | Statista**. Disponível em: <a href="https://www.statista.com/statistics/805605/total-population-sub-saharan-africa/">https://www.statista.com/statistics/805605/total-population-sub-saharan-africa/</a>. Acesso em: 8 fev. 2023.

OSWALD, Y.; OWEN, A.; STEINBERGER, J. K. Large inequality in international and intranational energy footprints between income groups and across consumption categories. **Nature Energy**, v. 5, n. 3, p. 231–239, 1 mar. 2020.

PADOAN, F. C. S. M.; ALTIMARI, P.; PAGNANELLI, F. Recycling of end of life photovoltaic panels: A chemical prospective on process development. Solar EnergyElsevier Ltd, , 1 jan. 2019.

PAIANO, A. Photovoltaic waste assessment in Italy. Renewable and Sustainable Energy ReviewsElsevier Ltd, , 2015.

PECINA, T. et al. Leaching of a zinc concentrate in H2SO4 solutions containing H2O2 and complexing agents. **Minerals Engineering**, v. 21, n. 1, p. 23–30, jan. 2008.

PHILIPPS, S.; WARMUTH, W. **Photovoltaics Report**. Freiburg: [s.n.]. Disponível em:

<https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studi es/Photovoltaics-Report.pdf>. Acesso em: 6 fev. 2023.

PINHO, J. T.; GALDINO, M. A. Manual de Engenharia para Sistemas Fotovoltaicos. p. 112–112, 2014.

PORTAL SOLAR. História da Energia Solar: Quem Criou a Energia Solar? | Portal Solar. Disponível em: <a href="https://www.portalsolar.com.br/historiae-origem-da-energia-solar">https://www.portalsolar.com.br/historiae-origem-da-energia-solar</a>. Acesso em: 12 fev. 2023.

PORTALSOLAR. Quanto tempo duram os painéis solares? | Portal Solar. Disponível em: <a href="https://www.portalsolar.com.br/quanto-tempo-duram-os-paineis-solares">https://www.portalsolar.com.br/quanto-tempo-duram-os-paineis-solares</a>. Acesso em: 31 jan. 2023.

RAO, S. et al. Hydrothermal oxidative leaching of Cu and Se from copper anode slime in a diluted H2SO4 solution. **Separation and Purification Technology**, v. 300, 1 nov. 2022.

ROBINSON, B. H. E-waste: An assessment of global production and environmental impacts. Science of the Total Environment, 20 dez. 2009.

RUIZ, M. C.; GALLARDO, E.; PADILLA, R. Copper extraction from white metal by pressure leaching in H2SO4-FeSO4-O2. **Hydrometallurgy**, v. 100, n. 1–2, p. 50–55, jan. 2009.

SCHMELA, M.; ROSSI, R. Global Market Outlook For Solar Power For Solar Power 2022-2026. [s.l: s.n.].

SUGIMURA, Y.; MURAKAMI, S. Problems in Japan's governance system related to end-of-life electrical and electronic equipment trade. **Resources**, **Conservation and Recycling**, v. 112, p. 93–106, 1 set. 2016.

THE RENEWABLE ENERGY HUB (UK). History of Solar PV | The Renewable Energy Hub. Disponível em:

<https://renewableenergyhub.co.uk/main/solar-panels/the-history-of-solarpower/>. Acesso em: 12 fev. 2023.

TOKORO, C.; NISHI, M.; TSUNAZAWA, Y. Selective grinding of glass to remove resin for silicon-based photovoltaic panel recycling. **Advanced Powder Technology**, v. 32, n. 3, p. 841–849, 1 mar. 2021.

TUNSU, C.; RETEGAN, T. Hydrometallurgical Processes for the Recovery of Metals from WEEE. Em: **WEEE Recycling: Research, Development, and Policies**. [s.l.] Elsevier, 2016. p. 139–175.

VEIT, H. M. et al. Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap. **Waste Management**, v. 25, n. 1, p. 67–74, 2005.

WECKEND, S.; WADE, A.; HEATH, G. End-of-Life Management: Solar Photovoltaic Panels. [s.l: s.n.].

YANG, J. et al. Evolution of energy and metal demand driven by industrial revolutions and its trend analysis. **Chinese Journal of Population Resources and Environment**, v. 19, n. 3, p. 256–264, 1 set. 2021.

YI, Y. K. et al. Recovering valuable metals from recycled photovoltaic modules. **Journal of the Air and Waste Management Association**, v. 64, n. 7, p. 797–807, 2014.

ZHANG, Y. et al. Design considerations for multi-terawatt scale manufacturing of existing and future photovoltaic technologies: Challenges and opportunities related to silver, indium and bismuth consumption. **Energy and Environmental Science**, v. 14, n. 11, p. 5587–5610, 1 nov. 2021.

ZIELIŃSKI, M. et al. Global Electricity Review 2022. [s.l: s.n.].