



CARACTERIZAÇÃO E SEPARAÇÃO DE METAIS DE INTERESSE DE PAINÉIS SOLARES

DE SOUZA, R.A*.

VEIT, H.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –
PPGE3M

Laboratório de corrosão, proteção e reciclagem de materiais – LACOR

rodrigo.andradesouza@ufrgs.br

hugo.veit@ufrgs.br

Porto Alegre

Av. Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre, Brasil

* Autor correspondente: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento
Gonçalves 9500, Porto Alegre, RS, 91540-000.

RESUMO

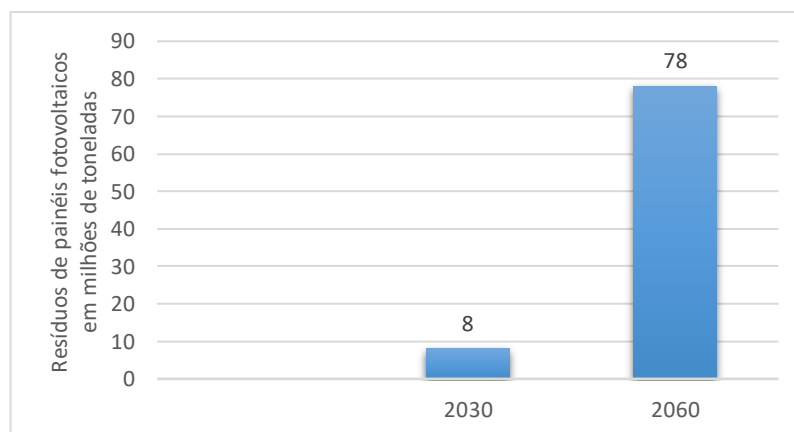
Nos últimos anos aumentou o interesse por alternativas na geração de energia , destacando-se a energia solar devido à sua abundância e baixo impacto ambiental. Os painéis solares são utilizados para capturar e converter energia solar em eletricidade, porém, sua vida útil limitada de 20 a 25 anos tem potencial para gerar grande quantidade de resíduos nas próximas décadas. Para mitigar esses impactos, a reciclagem desses materiais é crucial. Este estudo caracterizou os materiais presentes em painéis solares de silício policristalino por meio de técnicas como FRX e ICP-OES. Também examinou rotas para concentrar e extrair prata e silício cristalino dos módulos, incluindo etapas como cominuição, separação granulométrica, eletrostática e lixiviação ácida. A abordagem mais promissora envolveu a remoção manual da moldura de alumínio, moagem do resíduo, separação granulométrica da fração < 0,5mm e lixiviação da fração condutora, alcançando 87,7% de prata e 75,56% de silício cristalino concentrados.

Palavras-chave: Reciclagem, prata, silício, painel fotovoltaico.

INTRODUÇÃO

Devido ao cenário atual, marcado pela crescente integração de dispositivos elétricos e eletrônicos no dia a dia das pessoas, aliado ao avanço dos padrões de vida e à constante demanda por tecnologia, observa-se um significativo crescimento na geração de resíduos provenientes desses equipamentos **Erro! Fonte de referência não encontrada.****Erro! Fonte de referência não encontrada..** Consequentemente, a demanda por fontes de energia renovável tem se intensificado, com a energia solar emergindo como uma opção proeminente devido à sua abundância e acessibilidade. Isso tem levado a um notável aumento na fabricação de painéis fotovoltaicos e consequentemente na geração deste tipo de resíduo, podendo alcançar quase 80 milhões de toneladas (3), como é mostrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

Figura 1- Previsão de resíduos de painéis fotovoltaicos acumulados até 2060.

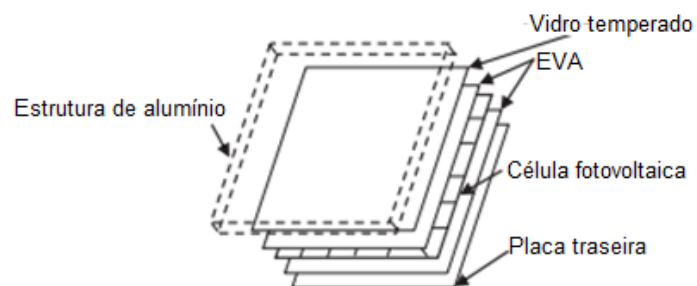


Fonte: (4)

Os painéis a base de silício cristalino consistem de uma estrutura na forma de camadas contendo uma moldura de alumínio, vidro, encapsulante EVA, células solares, uma caixa de junção e um filme polimérico traseiro, conforme ilustrado na Figura 2. Em termos econômicos, o silício puro recuperado de resíduos se destaca como um dos materiais mais valiosos devido ao seu custo e oferta limitada (5). Por esse motivo, a consideração da gestão do fim de vida útil torna-se crucial no processo de reciclagem de painéis fotovoltaicos, uma vez que os materiais

recuperados têm o potencial de ser reintegrados na economia. Um exemplo disso é a sua utilização na fabricação de novos painéis solares (6).

Figura 2- Componentes gerais de um painel fotovoltaico a base de silício cristalino



Fonte: (7)

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

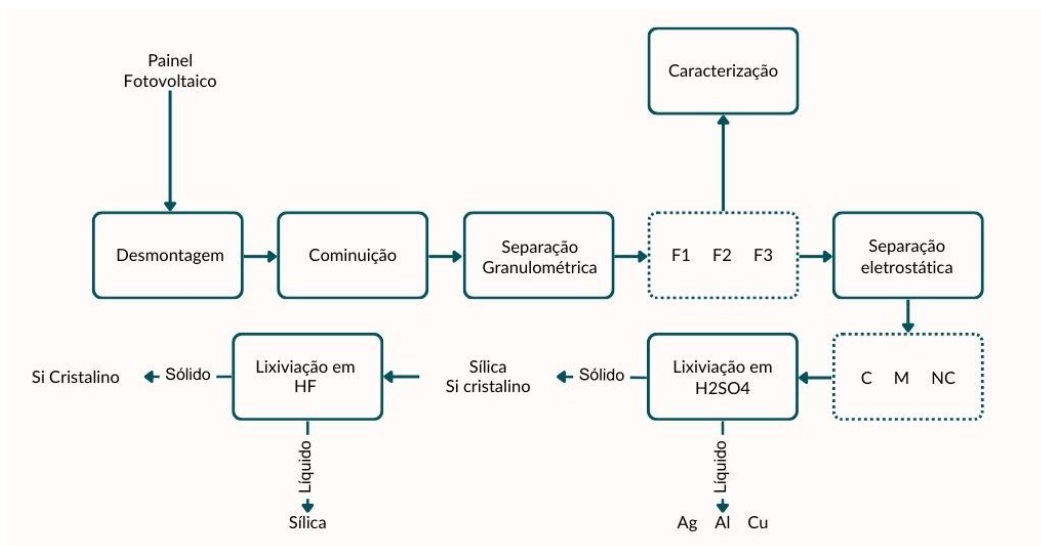
MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho utilizou resíduos de painéis fotovoltaicos de silício policristalino a fim de estudar os processos de separação e concentração. As principais etapas são mostradas na Figura 3.

Figura 3- Fluxograma das principais etapas e procedimentos realizados

C – Fração condutora; M – Fração Mista; NC – Fração não-condutora

$F_1 < 0,5 \text{ mm}$; $0,5 < F_2 < 1,0 \text{ mm}$; $F_3 > 1,0 \text{ mm}$



Cominuição

O processo de moagem foi realizado em duas etapas, utilizando dois moinhos de facas, um da marca Rone e outro da marca Retsch, em que foi moído 4,58 Kg de material. Primeiramente, o material foi cominuído utilizando uma peneira com abertura de 8 mm, seguido por um segundo processo utilizando outra peneira com abertura de 1,0 mm. Isto foi feito para obter uma amostra com granulometria inferior a 1,0 mm.

Separação Granulométrica

Para este processo, foi utilizado um agitador de peneiras, da marca Bertel, e duas peneiras: uma de abertura de 1,0 mm (MESH #18) e outra com abertura de 0,5 mm (MESH #35). Após este procedimento, obtiveram-se três frações com granulometrias diferentes, denominadas F₁, F₂ e F₃.

Caracterização

Após os processos de cominuição e separação granulométrica, foi realizado a etapa de caracterização para quantificar e qualificar qual fração obtém a maior concentração de metais de interesse. Para caracterizar alumínio e cobre, foi realizada uma digestão em água régia 3:1 (3 partes de HCl e 1 parte HNO₃), utilizando uma razão sólido/líquido 1:10, temperatura ambiente, em torno de 25°C,

no tempo de duas horas. A caracterização de prata seguiu o mesmo procedimento, porém utilizando apenas HNO_3 . Para quantificar silício cristalino e sílica, foi realizada uma digestão em HF 49%. Para isso, foi utilizada uma temperatura de 150 °C, razão sólido/líquido 1:20 e 30 minutos.

Separação eletrostática

Na etapa de separação eletrostática, com base nos resultados do processo de caracterização, foi utilizada apenas a fração F_1 . Usando um separador eletrostático, da marca Inbras, que separa materiais condutores de materiais não condutores, foram realizados os testes usando os parâmetros Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros usados para configurar o Separador Eletrostático

Parâmetros	Valor
Rotação	75 rpm
Tensão	38 KV
Distância do eletrodo de ionização em relação ao centro do rolo	25 cm
Ângulo do eletrodo de ionização em relação ao centro do rolo	55°
Distância do eletrodo de separação em relação ao centro do rolo	28 cm
Ângulo do eletrodo de separação em relação ao centro do rolo	65°

Lixiviação em H_2SO_4

Posteriormente aos estudos relacionados ao separador eletrostático, utilizou-se apenas a fração condutora para realizar as lixiviações utilizando H_2SO_4 com H_2O_2 em um microondas da marca Anton Paar. Os testes foram realizados com base no estudo de (TURAN, SARI e MILLER, 2016) usando os parâmetros demonstrados na Tabela 2

Tabela 2 - Parâmetros adotados para cada triplicata lixiviada com H_2SO_4

Temperatura	Identificação das triplicatas	Concentração molar (M)	Relação sólido/líquido
100°C	1	0,5	1:10
	2	1,0	1:10

120°C	3	0,5	1:20
	4	1,0	1:20
	5	0,5	1:10
	6	1,0	1:10
	7	0,5	1:20
	8	1,0	1:20

Lixiviação em HF

Visto que o FRX não é capaz de diferenciar silício cristalino de sílica, foi realizada uma digestão em HF para dissolver apenas SiO₂. A digestão com HF foi realizada a 150°C com uma relação S/L de 1:20 para a fração F₁ (pós processos de separação granulométrica) e na fração F₁ condutora (pós processo de separação granulométrica e lixiviação com H₂SO₄) a fim de tentar diferenciar o que era Si cristalino e Sílica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cominuição

No início do processo de moagem, foi utilizado 4,58 Kg e, após a cominuição no moinho com a peneira com abertura de 8 mm, obteve-se 4,06 Kg, perdas de 11,3%. Posteriormente, foi moído 2,0 Kg dessa amostra no moinho com a peneira com abertura de 1 mm, e obteve-se 1,96 Kg, perdas de 2%. O processo de cominuição teve perdas de massa na forma de poeira, material retido nas peneiras e/ou nas facas dos moinhos.

Separação granulométrica

Para a separação granulométrica utilizou-se 1,96 Kg resultantes da moagem. A fração F₁ apresentou 1,55 Kg, totalizando mais de 70 % de todo o material, enquanto a F₂ teve 13,29% e a F₃ 2,58%, além de 1,84 % relativos a perdas no

processo (poeira) e 3,06 % que se refere ao backsheet desprendido da parte traseira dos módulos durante a moagem.

Caracterização

Na etapa de caracterização foi possível observar qual fração apresentava maior concentração dos metais de interesse através das digestões em meio ácido e análise química, mostrada na Tabela 3. Não foi possível quantificar a concentração de silício devido à sua insolubilidade nos ácidos utilizados.

Tabela 3 - Análise química por ICP-OES para as três frações granulométricas apresentando as quantidades de metais de interesse (Ag, Al e Cu) em %

F ₁	Ag	0,0003
	Al	0,008
	Cu	0,0023
F ₂	Ag	0,00003
	Al	0,0006
	Cu	0,038
F ₃	Ag	0,000006
	Al	0,0003
	Cu	0,20

Através de análises de fluorescência de raios-X (FRX), foi possível verificar a concentração de Si em cada fração, mostrado na Tabela 4. Essa técnica não é capaz de diferenciar o silício cristalino da sílica, por isso, foi realizada uma digestão em HF, que será discutida nos próximos capítulos.

Tabela 4 - Análise por FRX das três frações granulométricas apresentando as quantidades de Si

	Si
F ₁	29,10%
F ₂	26,12%
F ₃	21,86%

Separação eletrostática

Nesta etapa, utilizando a fração F₁, a concentração de metais de interesse, após a separação eletrostática, é mostrada na Tabela 5.

Tabela 5 - Concentração de metais de interesse com o uso do separador eletrostático para a amostra separada em NC (Não-Condutora) e C (Condutora)

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

Lixiviação em H₂SO₄

Na etapa de lixiviação em H₂SO₄ foram realizados 8 processos. A Tabela 6 apresenta as concentrações médias dos elementos dissolvidos em H₂SO₄ (prata, alumínio e cobre) para cada triplicata.

Tabela 6 - Concentração média de Ag, Al e Cu de cada triplicata após lixiviação em H₂SO₄

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

De maneira geral, a triplicata 3 foi considerada a melhor opção, pois exibiu a maior concentração de prata e a segunda maior de cobre. Portanto, a triplicata 3 foi selecionada para prosseguir com os testes de lixiviação em HF.

Lixiviação em HF

A fração sólida resultante da lixiviação com H_2SO_4 (triplicata 3) foi digerida em micro-ondas com HF. Após a lixiviação, onde apenas a sílica foi dissolvida, a concentração de Si-C na fração sólida foi de 91%. Este resultado indica que a separação eletrostática não só foi eficiente para concentrar a Ag na fração condutora, mas também muito eficaz em concentrar o Si cristalino nesta mesma fração. Isso é significativo, pois a sílica (vidro) proveniente dos PV possui baixo valor de mercado, ao contrário do Si-C.

CONCLUSÃO

A partir deste estudo, utilizando painéis fotovoltaicos de silício policristalino, foi possível caracterizar os materiais presentes, estudar técnicas para concentrar prata e silício cristalino e mensurar a eficácia dos processos utilizados. Em relação aos processos de separação e concentração dos metais de interesse (Si e Ag), pode-se concluir que o processo de cominuição seguido de separação granulométrica colabora na segregação e concentração dos metais de interesse. A fração F₁ apresentou mais de 70% da massa total e F₂ e F₃ apresentaram, respectivamente, 13,29% e 2,58%.

Utilizando o processo de separação eletrostática, foi possível separar com eficácia os materiais condutores de não condutores. Embora concentre apenas 3,73% da massa na fração condutora, a taxa de concentração de prata é de 87,7% e 91% de silício cristalino. O processo de lixiviação ácida, utilizando H₂SO₄ + peróxido de hidrogênio, mostrou-se eficaz para dissolver cobre, prata e alumínio, resultando em uma fração sólida não lixiviada que, após uma digestão em HF, conseguiu concentrar 91% de silício cristalino. Quanto aos elementos lixiviados, na fase aquosa, a triplicata 3, com temperatura de 120°C, concentração ácida de 0,5 M e relação sólido/líquido 1:20 mostrou-se ser a melhor opção, principalmente por utilizar uma concentração ácida mais baixa e conseguiu dissolver 100% de cobre, 87,72% de prata e 97,5% de alumínio.

Logo, através dos experimentos realizados, conseguiu-se apresentar uma rota de reciclagem capaz de recuperar 87,7% de prata e 91% de silício cristalino. Este processo de reciclagem é constituído dos seguintes passos, nessa ordem: retirada da moldura de alumínio, moagem dos módulos destacados, separação granulométrica dos resíduos cominuídos, escolha da fração menor que 0,5 mm, separação eletrostática, lixiviação da fração condutora em ácido sulfúrico + peróxido de hidrogênio e digestão em ácido fluorídrico da fração sólida resultante da lixiviação anterior.

BIBLIOGRAFIA

- (1) LIU, J. et al. Why are obsolete mobile phones difficult to recycle in China? **Resources, Conservation & Recycling**, Tianjin - China, Outubro 2018. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.10.030>
- (2) QU, Y. et al. Decision strategies for the WEEE reverse supply chain under the “Internet + recycling” model. **Computers & Industrial Engineering**, Dalian City - China, Agosto 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cie.2022.108532>.
- (3) SEO, B.; KIM, J. Y.; CHUNG, J. Overview of global status and challenges for end-of-life crystalline silicon photovoltaic panels: A focus on environmental impacts. **Waste Management**, Seoul - Korea, Maio 2021. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.04.045>.
- (4) CONTRERAS-LISPERGUER, R. et al. Cradle-to-cradle approach in the life cycle of silicon solar photovoltaic panels. **Journal of Cleaner Production**, Jaén - Spain, Agosto 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.206>.
- (5) KLUGMANN-RADZIEMSKA, E. et al. Experimental validation of crystalline silicon solar cells recycling by thermal and chemical methods. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, Gdansk - Poland, Agosto 2010. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.07.025>.
- (6) DANZ, P. et al. Experimental Study on Fluorine Release from Photovoltaic Backsheet Materials Containing PVF and PVDF during Pyrolysis and Incineration in a Technical Lab-Scale Reactor at Various Temperatures. **Toxics**, Oberhausen - Alemanha, Setembro 2019. <https://doi.org/10.3390/toxics7030047>.
- (7) YAN, X. et al. Global status of recycling waste solar panels: A review. **Waste Management**, Beijing - China, Fevereiro 2018. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.01.036>.
- (8) TURAN, M. D.; SARI, Z. A.; MILLER, J. D. Leaching of blended copper slag. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, Elazig - Turkey, Setembro 2016. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60161-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60161-4)

CHARACTERIZATION AND SEPARATION OF METALS OF INTEREST FROM SOLAR PANELS

ABSTRACT

In recent years, there has been an increased interest in alternative energy generation methods, with solar energy standing out due to its abundance and low environmental impact. Solar panels are used to capture and convert solar energy into electricity; however, their limited lifespan of 20 to 25 years poses the potential to generate a significant amount of waste in the coming decades. To mitigate these impacts, recycling these materials is crucial. This study characterized the materials present in polycrystalline silicon solar panels using techniques such as XRF (X-ray Fluorescence) and ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy). It also examined methods for concentrating and extracting silver and crystalline silicon from the modules, including steps such as comminution, particle size separation, electrostatic separation, and acid leaching. The most promising approach involved the manual removal of the aluminum frame, grinding of the residue, particle size separation of the < 0.5mm fraction, and leaching of the conductive fraction, achieving 87.7% silver and 75.56% crystalline silicon concentration.

Keywords: Recycling, silver, silicon, photovoltaic panel.