UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

LARISSE SUZY SILVA DE OLIVEIRA

RECUPERAÇÃO DE PRATA DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS POR MEIO DE LIXIVIAÇÃO ÁCIDA E PRECIPITAÇÃO

Vitória – ES
2019

LARISSE SUZY SILVA DE OLIVEIRA

RECUPERAÇÃO DE PRATA DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS POR MEIO DE LIXIVIAÇÃO ÁCIDA E PRECIPITAÇÃO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável.

Orientadora: Profª. Drª. Luciana Harue Yamane.

Coorientador: Prof. Dr. Renato Ribeiro Siman.

Vitória – ES
2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por me sustentar a cada dia e por mostrar sempre seu amor por mim.

Ao meu marido, Vinícius, pela motivação, compreensão e companheirismo, e aos meus pais e meu irmão, por serem sempre meu porto seguro.

À minha orientadora, Luciana Yamane, e ao meu coorientador, Renato Siman, por estarem sempre próximos e dispostos a incentivar e ensinar.

À professora Maria Thereza por toda a paciência e dedicação, disponibilizando não só recursos como tempo e conhecimento.

À Prof Geilma Lima Vieira e aos técnicos do Lacar/Lemac por todo apoio.

À Prof Eliane Zandonade, pelo auxílio no planejamento estatístico no Lestat.

À Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES) pelo financiamento da pesquisa (Processo n° 68781369/2014 e Processo n° 83757392/2018).

Agradeço aos amigos de mestrado e laboratório pela amizade e por ajudarem a deixar os problemas mais leves.

RESUMO

Nos últimos anos, devido às inovações tecnológicas que proporcionaram reduções de custos, o crescimento do setor fotovoltaico tem se destacado dentre as fontes renováveis de energia. Como consequência, até o ano de 2050 estima-se que 78 milhões de toneladas de painéis fotovoltaicos precisarão ser descartados no mundo e cerca de 750 mil toneladas apenas no Brasil. Os painéis fotovoltaicos de silício, mais utilizados mundialmente, são compostos por moldura de alumínio, vidro temperado, célula fotovoltaica de silício com filamentos metálicos, material encapsulante e material polimérico de proteção *(backsheet*). Os principais metais presentes nos painéis fotovoltaicos são: alumínio, zinco, chumbo, cobre, índio, selênio, telúrio, cádmio e prata. Tendo em vista que a reciclagem deve ser estimulada sob o ponto de vista ambiental, e que ao mesmo tempo pode ser economicamente vantajosa sob o aspecto econômico, o presente estudo teve como objetivo verificar a viabilidade técnica da recuperação de prata de células fotovoltaicas empregando lixiviação ácida, seguida da avaliação dos processos de precipitações química e eletroquímica para avaliar suas eficiências. Para tanto, inicialmente foi determinada a composição gravimétrica de três modelos de painéis fotovoltaicos e a concentração de metais (Ag, Al, Pb, Cu e Fe) na células fotovoltaicas. Posteriormente, foram verificados os fatores concentração de HNO_3 (1-10M) e temperatura (25-60ºC) no processo de lixiviação da prata, utilizando o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) para o delineamento experimental. Finalmente, para as melhores condições experimentais, verificou-se o tempo de reação ideal e a melhor forma de recuperar a prata presente nas células fotovoltaicas testadas. Após o tratamento estatístico dos resultados, percebeu-se que foi possível solubilizar 100% da prata contida nas células fotovoltaicas, sendo os parâmetros otimizados: temperatura de 55ºC, concentração de HNO_3 de 2,3M e tempo de reação de 2h. A precipitação química por adição de HCl, assim como a eletroprecipitação possibilitaram a extração de mais de 99% da prata em solução. Assim, considerando toda a rota utilizada, obteve-se a recuperação de 99,98% da prata presente nas células fotovoltaicas.

Palavras-chave: painel fotovoltaico. prata. resíduo de equipamento eletroeletrônico. lixiviação ácida.

ABSTRACT

In recent years, due to the technological innovations that have brought about cost reductions, the growth of the photovoltaic sector has stood out among the renewable sources of energy. As a consequence, by the year 2050 it is estimated that 78 million tons of photovoltaic panels will need to be discarded in the world and about 750 thousand tons in Brazil alone. Silicon photovoltaic panels, most used worldwide, are composed of aluminum frame, tempered glass, silicon photovoltaic cell with metal filaments, encapsulating material and backsheet polymer material. The main metals present in the photovoltaic panels are: aluminum, zinc, lead, copper, indium, selenium, tellurium, cadmium and silver. Considering that the recycling should be stimulated from the environmental point of view and at the same time economically advantageous from an economic aspect, this study aimed to verify the technical viability of the silver recovery of photovoltaic cells using acid leaching, followed by the evaluation of the chemical and electrochemical precipitation processes to evaluate their efficiencies. To do so, the gravimetric composition of three photovoltaic panels and the concentration of metals (Ag, Al, Pb, Cu and Fe) in the photovoltaic cells were determined. Subsequently, the concentration factors of HNO3 (1-10M) and temperature (25-60ºC) in the silver leaching process were verified using the Rotational Central Compound Design (DCCR) method for the experimental design. Finally, for the best experimental conditions, it was verified the ideal reaction time and the best way to recover the silver present in the photovoltaic cells tested. After the statistical treatment of the results, it was possible to solubilize 100% of the silver contained in the photovoltaic cells, being the optimized parameters: temperature of 55ºC, concentration of HNO3 of 2,3M and reaction time of 2h. Chemical precipitation by addition of HCl as well as electroprecipitation made it possible to extract more than 99% of silver in solution. Thus, considering all the route used, the recovery of 99.98% of the silver present in the photovoltaic cells was obtained.

Keywords: photovoltaic panel. silver. waste electrical and electronic equipment. acid leaching.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Rotas ilustrativas das principais fontes de energia, e respectivo tipo de conversão e utilização. 15

Figura 2 - Estimativa da produção global de eletricidade por fonte energética em 2015. 16

Figura 3 - Estimativa da produção nacional de eletricidade por fonte energética em 2017. 17

Figura 4 – Sistema solar fotovoltaico e seus principais componentes. 21

Figura 5 - Representação esquemática das camadas de um painel fotovoltaico de silício (primeira geração). 22

Figura 6 - Componentes de um painel fotovoltaico de silício (primeira geração). 23

Figura 7 - Componentes de uma célula fotovoltaica de silício (primeira geração). ...24

Figura 8 - Diagrama de blocos das etapas metodológicas do trabalho.....37

Figura 9 - Representação do delineamento experimental. 39

Figura 10 – Modelos de painéis fotovoltaicos utilizados para a pesquisa. 41

Figura 11 - Esquema metodológico da Etapa 1. 42

Figura 12 - Esquema metodológico da Etapa 2. 43

Figura 13 - Processo de separação e cominuição das células fotovoltaicas.....44

Figura 14 - Esquema metodológico da Etapa 3. 47

Figura 15 – Esquema metodológico da Etapa 5.....51

Figura 16 - Representação da montagem de alguns dos equipamentos para a precipitação eletroquímica.....53

Figura 17 - Composição Gravimétrica do Modelo A de painel fotovoltaico. 54

Figura 18 - Composição Gravimétrica do Modelo B de painel fotovoltaico. 55

Figura 19 - Composição Gravimétrica do Modelo C de painel fotovoltaico. 57

Figura 20 – Média dos resultados de caracterização das células fotovoltaicas dos modelos de painéis fotovoltaicos analisados.....60

Figura 21 - Média dos resultados de caracterização das células fotovoltaicas do Modelo C de painel fotovoltaicos considerando a concentração da prata obtida pela solubilização em ácido nítrico.....61

Figura 22 – Solubilização de prata obtida nos ensaios de lixiviação ácida do painel fotovoltaico modelo C.....65

Figura 23 - Curva de interação entre variáveis para o delineamento composto central rotacional – Modelo C. 68

Figura 24 - Curva de contorno para o modelo delineamento composto central rotacional – Modelo C. 69

Figura 25 - Gráfico de Efeitos Principais para Solubilização de Ag (%) 70

Figura 26 - Porcentagem de extração de Ag, Pb e Al *versus* tempo do Modelo C de painel fotovoltaico.....72

Figura 27 - Percentual de extração de prata, chumbo e alumínio de células fotovoltaicas do Modelo C de painel fotovoltaico por precipitação química (HCl e Na_2CO_3) e eletroprecipitação. 74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição gravimétrica (%p/p) dos painéis fotovoltaicos silício (primeira geração). 23

Tabela 2 - Principais características dos painéis fotovoltaicos utilizados na pesquisa. 41

Tabela 3 - Condições operacionais de análise do F AAS. 45

Tabela 4 - Condições operacionais de análise do ICP-MS para o Cu.....46

Tabela 5 - Parâmetros máximos adotados e valores de alfa correspondentes. 49

Tabela 6 - Ensaios estipulados pelo DCCR. 49

Tabela 7 - Composição em massa do painel fotovoltaico modelo A 55

Tabela 8 - Composição em massa do painel fotovoltaico de modelo B. 56

Tabela 9 - Composição em massa do painel fotovoltaico de Modelo C. 57

Tabela 10 – Análise estatística da composição gravimétrica dos modelos de painel fotovoltaico. 58

Tabela 11 - Caracterização das células fotovoltaicas dos diferentes modelos de painéis fotovoltaicos. 59

Tabela 12 - Porcentagem em massa de metais na composição das células fotovoltaicas analisadas e de diferentes componentes de REEE reportados na literatura. 62

Tabela 13 – Resultados de concentração de prata, chumbo e alumínio obtidos nos ensaios de lixiviação ácida do Modelo C de painel fotovoltaico. 64

Tabela 14 – Tabela Anova gerada pela análise dos resultados – Modelo C.....66

Tabela 15 - Fatores estatisticamente significantes para o delineamento composto central rotacional – Modelo C.....66

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 12

2 OBJETIVOS 14

2.1 OBJETIVO GERAL 14

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 14

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 15

3.1 ENERGIAS RENOVÁVEIS 15

3.1.1 Energia solar 17

3.2 PAINÉIS FOTOVOLTAICOS 18

3.2.1 Classificação dos painéis fotovoltaicos 18

3.2.2 Funcionamento das células fotovoltaicas 20

3.2.3 Composição dos painéis fotovoltaicos 21

3.3 RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS 25

3.3.1 Reciclagem de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos 27

3.3.2 Concentração/Recuperação de metais 32

4 MATERIAIS E MÉTODOS 36

4.1 APRESENTAÇÃO DA PESQUISA 36

4.2 COLETA DOS PAINÉIS FOTOVOLTAICOS 40

4.3 ETAPA 1 - COMPOSIÇÃO GRAVIMÉTRICA DOS PAINÉIS FOTOVOLTAICOS 42

4.4 ETAPA 2 - CARACTERIZAÇÃO DAS CÉLULAS FOTOVOLTAICAS 43

4.5 ETAPA 3 - ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DAS CÉLULAS FOTOVOLTAICAS 46

4.6 ETAPA 4 - ANÁLISE DA LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DA PRATA *VERSUS* TEMPO 50

4.7 ETAPA 5 - RECUPERAÇÃO DA PRATA POR PRECIPITAÇÃO 50

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 54

5.1 ETAPA 1 - COMPOSIÇÃO GRAVIMÉTRICA DOS PAINÉIS FOTOVOLTAICOS 54

5.2 ETAPA 2 - CARACTERIZAÇÃO DAS CÉLULAS FOTOVOLTÁICAS 59

5.3 ETAPA 3 - ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DAS CÉLULAS FOTOVOLTAICAS.....64

5.4 ETAPA 4 - ANÁLISE DA LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DA PRATA *versus* TEMPO....71

5.5 ETAPA 5 - RECUPERAÇÃO DA PRATA POR PRECIPITAÇÃO 74

6 CONCLUSÃO.....76

REFERÊNCIAS.....77

APÊNDICE A 87

APÊNDICE B 89

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de fontes energéticas alternativas tem sido explorado com o objetivo de ampliar o fornecimento de energia e também substituir, ou reduzir, a exploração de fontes não renováveis (KANG *et al.*, 2012). Dentre as fontes renováveis de energia, a captação da energia solar por meio de painéis fotovoltaicos é um dos métodos mais utilizados e eficientes (EUROPE, 2018; KANG *et al.*, 2012).

O mercado de células fotovoltaicas tem crescido especialmente na Europa, China e Estados Unidos, e esta expansão tem ocorrido devido, principalmente, aos investimentos e desenvolvimento de tecnologias (SAMPAIO; GONZÁLEZ, 2017). No Brasil, devido à crise no setor de energia ocasionada pela escassez hídrica, a recente utilização de painéis fotovoltaicos tem ampliado o uso da energia solar na matriz energética brasileira (SAMPAIO; GONZÁLEZ, 2017).

Entretanto, em função do tempo de vida útil desses painéis ser de aproximadamente 30 anos, as informações sobre suas destinações (reciclagem) e disposição final ainda são escassas (WECKEND; WADE; HEATH, 2016). No entanto, somente no ano de 2017 estima-se que cerca de 26,2 milhões de painéis fotovoltaicos precisaram ser descartados (DALBERG ADVISORS; LIGHTING GLOBAL, 2018). Até o ano de 2050, 78 milhões de toneladas de painéis fotovoltaicos precisarão ser descartados no mundo e cerca de 750 mil toneladas no Brasil (WECKEND; WADE; HEATH, 2016).

Os painéis fotovoltaicos de silício, que são os mais utilizados, são compostos por moldura de alumínio, vidro temperado, célula fotovoltaica de silício com filamentos metálicos, que é envolta em duas lâminas de material encapsulante e por um material polimérico de proteção *(backsheet*) (BROUWER *et al.*, 2011). Os principais metais presentes nos painéis fotovoltaicos são: zinco, chumbo, cobre, índio, selênio, telúrio, cádmio e prata (DIAS; VEIT, 2015).

O descarte inadequado dos painéis fotovoltaicos, assim como de outros resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE), pode ocasionar danos ambientais e à saúde humana, tendo em vista a presença de metais como chumbo e cádmio em sua composição (BABU; PARANDE; BASHA, 2007). Além disso, materiais escassos ou metais preciosos, como o silício e a prata, justificam o interesse na exploração de painéis fotovoltaicos obsoletos e/ou danificados como fonte alternativa de recursos (GOE; GAUSTAD, 2014).

A recuperação de metais de REEE pode ser realizada a partir de diferentes processos, como os hidrometalúrgicos, eletrometalúrgicos, biohidrometalúrgicos e/ou pirometalúrgicos (CUI; ZHANG, 2008). Deste modo, estes processos podem ser empregados para a recuperação de metais a partir de painéis fotovoltaicos, tendo como foco não apenas o tratamento, mas também a recuperação de materiais valiosos.

Embora várias pesquisas sejam desenvolvidas visando a recuperação do silício, alumínio ou vidro em painéis fotovoltaicos (BENEVIT; DIAS; VEIT, 2014; FRISSON et al., 2000; GRANATA et al., 2014; KANG et al., 2012; WANG; HSIAO; DU, 2012), ainda é recente a exploração de métodos de extração da prata, havendo ainda a necessidade do aprimoramento dos processos e parâmetros utilizados (KUCZYŃSKA-ŁAŻEWSKA et al., 2018). Além disso, destaca-se a importância da realização de uma análise quanto à composição gravimétrica onde sejam considerados diferentes modelos e unidades de painéis fotovoltaicos, evidenciando as possíveis diferenças de composição em painéis de mesma geração.

Diante do exposto, o problema de pesquisa deste trabalho consiste no aprimoramento da recuperação da prata a partir de painéis fotovoltaicos, evitando o descarte deste metal precioso. Com este objetivo foi estudada uma rota composta por lixiviação ácida com ácido nítrico, para a solubilização da prata, e posteriormente sua recuperação por precipitação química e precipitação eletroquímica. O avanço nos processos de reaproveitamento dos componentes dos painéis fotovoltaicos possibilitará a minimização dos impactos ambientais gerados a partir de seu descarte inadequado e do consumo de recursos de fontes primárias.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a viabilidade técnica da recuperação da prata provenientes de células fotovoltaicas utilizando a lixiviação ácida com ácido nítrico e analisar o mais eficiente dentre os processos de recuperação do metal por precipitações química e eletroquímica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a composição gravimétrica dos componentes de painéis fotovoltaicos, bem como de metais de células fotovoltaicas;
- Avaliar o efeito da concentração de ácido nítrico, da temperatura e do tempo de reação no processo de lixiviação ácida de prata;
- Analisar dentre os processos de recuperação de prata por precipitações química e eletroquímica aquele mais eficiente.

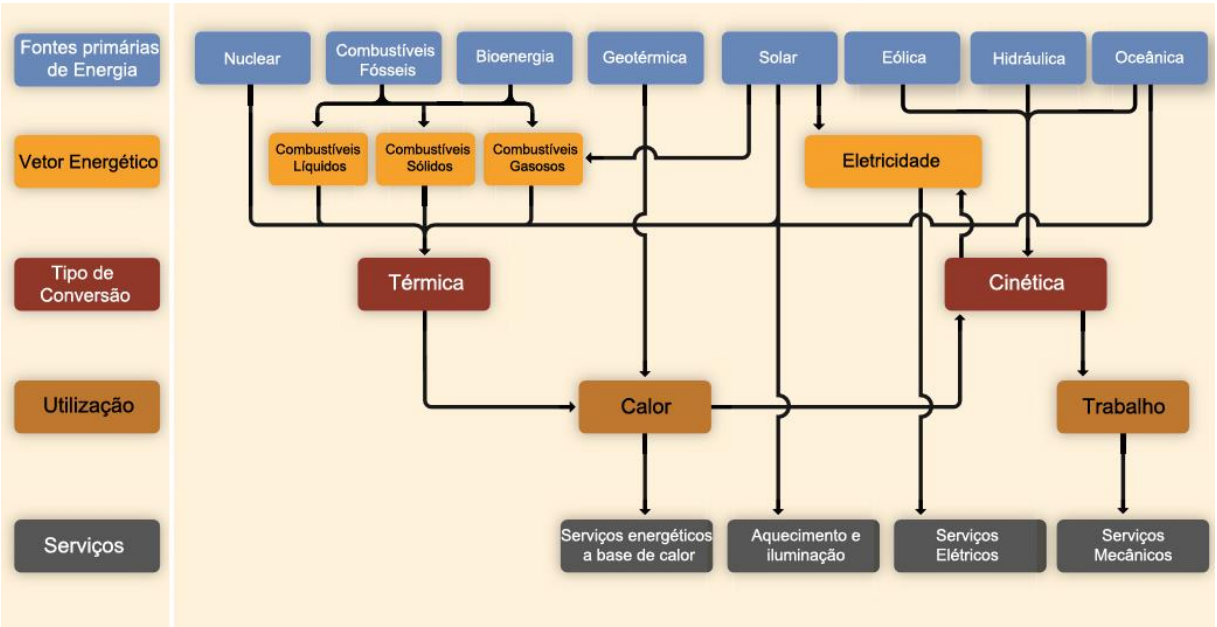
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ENERGIAS RENOVÁVEIS

Energia renovável pode ser entendida como aquela reabastecida por processos naturais a uma taxa que é igual ou superior à sua taxa de utilização, sendo obtida a partir de fluxos contínuos ou repetitivos de energia que ocorrem no ambiente natural e inclui recursos como biomassa, energia solar, calor geotérmico, hidroenergia, maré, ondas, energia térmica do oceano e energia eólica (ARVIZU *et al.*, 2011).

Os combustíveis fósseis, como o carvão, o petróleo, e o gás natural não se enquadram nesta definição, uma vez que não são reabastecidos com a mesma taxa de sua utilização, sendo conhecidos como fontes não renováveis de energia (ARVIZU *et al.*, 2011). A Figura 1 mostra as principais fontes energéticas exploradas, bem como suas respectivas formas de conversão e utilização. Na Figura 1, todas as linhas conectadas indicam possíveis rotas de energia.

Figura 1 - Rotas ilustrativas das principais fontes de energia, e respectivo tipo de conversão e utilização.



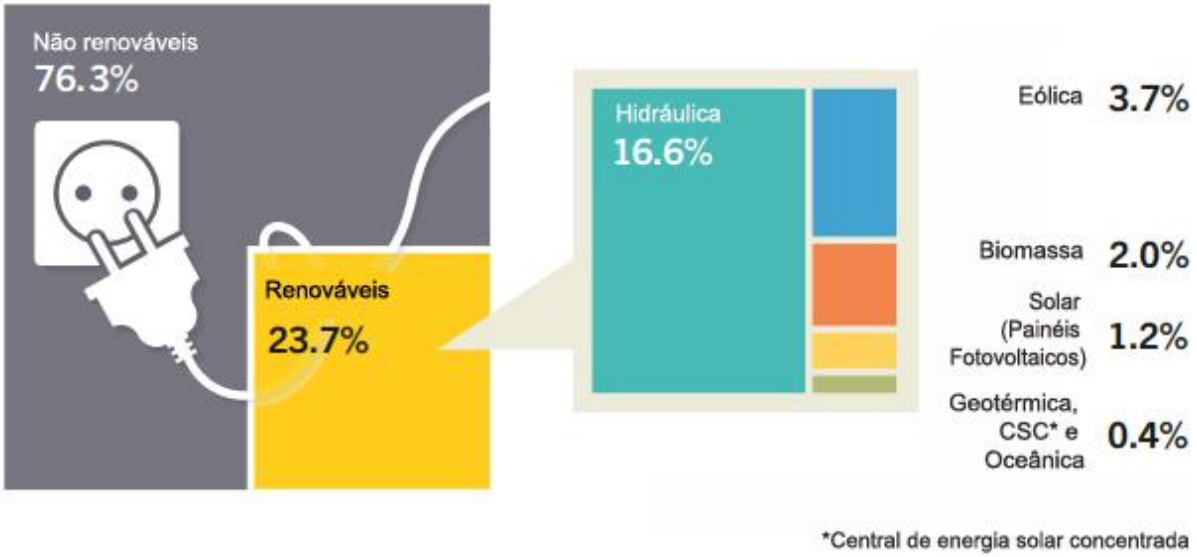
Fonte: Adaptado de Arvizu *et al.* (2011).

Como pode ser observado na Figura 1, embora as fontes de energias renováveis sejam numerosas quando comparadas as não renováveis, alguns dos desafios são a

captação, a armazenagem, a utilização destas fontes com uma favorável relação custo-benefício, a necessidade de mão de obra qualificada, estudos prévios do potencial de aplicação em cada local e a sazonalidade da captação (SEN; GANGULY, 2017).

A matriz energética pode ser entendida como toda a energia que é disponibilizada para ser transformada, distribuída e consumida nos diversos processos produtivos. (ANEEL, 2008). Enquanto a matriz energética é uma representação quantitativa da oferta de energia, mais especificamente, da quantidade de recursos energéticos oferecidos por um país, a matriz elétrica é formada pelo conjunto de fontes disponíveis apenas para a geração de energia elétrica. Dessa forma, podemos concluir que a matriz elétrica é parte da matriz energética. A Figura 2 mostra a estimativa da matriz elétrica global fonte energética para o ano de 2015.

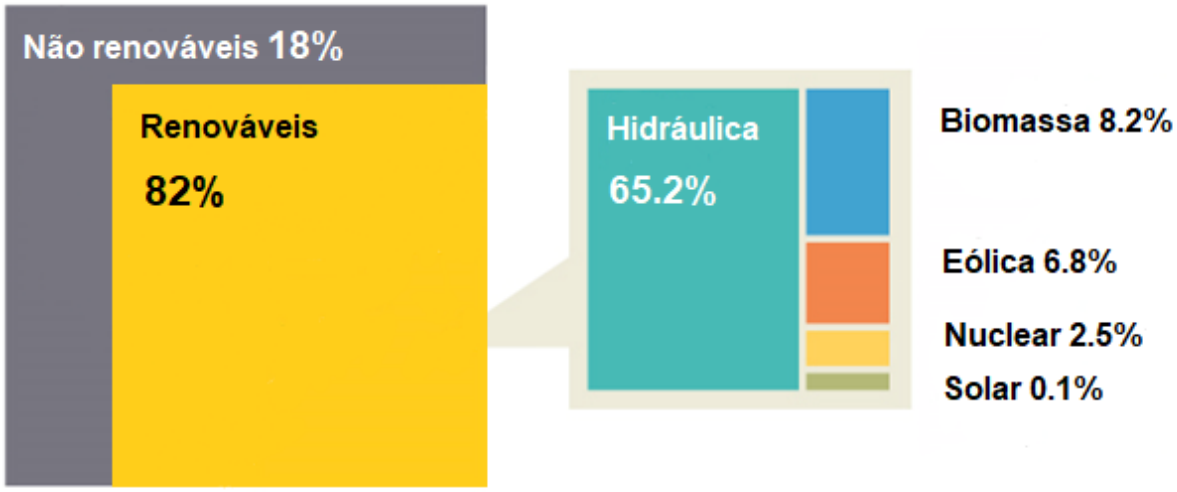
Figura 2 - Estimativa da produção global de eletricidade por fonte energética em 2015.



Fonte: Adaptado de Sawin (2016).

Na Figura 2 é possível constatar que apenas 23,7% da eletricidade gerada no mundo, no ano de 2015, provinham de fontes energéticas renováveis, sendo 1,2% provenientes de painéis fotovoltaicos (SAWIN, 2016). No entanto, segundo Sen e Ganguli (2017), o desenvolvimento de fontes renováveis de energia influencia positivamente o desenvolvimento socioeconômico, o acesso à energia, a segurança energética e a mitigação das mudanças climáticas. No Brasil, em 2017 cerca de 82% das fontes de energia elétrica são renováveis (EPE, 2018), como mostra a Figura 3.

Figura 3 - Estimativa da produção nacional de eletricidade por fonte energética em 2017.



Fonte: Autoria própria com base nos dados de EPE (2018).

A oferta interna de energia (total de energia disponibilizada no país) atingiu 292,1 Mtep em 2017, registrando um acréscimo de 1,3% em relação ao ano anterior. Parte deste aumento foi influenciada pelo comportamento das ofertas internas de gás natural e energia eólica, que subiram 6,7% e 26,5% no período, respectivamente (BEN, 2017).

Verificou-se também um avanço na oferta interna de 4,6 TWh (0,7%) em relação a 2016 de energia elétrica. Devido às condições hidrológicas desfavoráveis, houve redução de 3,4% da energia hidráulica disponibilizada em relação ao ano anterior. Apesar da menor oferta hídrica, a participação de renováveis na matriz elétrica atingiu 80,4% em 2017.

3.1.1 Energia solar

Dentre as fontes renováveis, a energia solar tem se destacado como fonte alternativa de energia, principalmente por não produzir ruído e não emitir gases tóxicos (KANG *et al.*, 2012). A energia gerada pelas usinas hidrelétricas, por exemplo, pode exigir a alteração do curso de rios e a consequente inundação de áreas de produção de alimentos ou de importantes ecossistemas.

Quando comparada com a energia eólica, os painéis fotovoltaicos são silenciosos e podem ser usados em áreas urbanas, a partir da instalação nos telhados das residências, comércios e indústrias (SAMPAIO; GONZÁLEZ, 2017).

Outra vantagem da energia solar é que esta não precisa ser extraída, refinada ou transportada para o local de geração. No entanto, o processo de fabricação de células fotovoltaicas, montagem dos painéis fotovoltaicos e transporte do material podem consumir energia e emitir gases de efeito estufa em alguns estágios (HOSENUZZAMAN *et al.*, 2015; NISHIMURA *et al.*, 2010; RAZYKOV *et al.*, 2011).

No ano de 2016, a capacidade solar mundial instalada acumulada era de cerca de 303 GW, registrando um crescimento de aproximadamente 50% em relação ao ano anterior (IEA, 2017). Ainda segundo IEA (2017), estima-se que, neste mesmo ano, a produção global a partir de células fotovoltaicas de silício cristalino e de película fina tenha sido de cerca de 77 GW, e a maior produção de células fotovoltaicas, cerca de 51,22 GW em 2016, foi apresentada pela China, que registrou um aumento de 24% em relação ao ano anterior.

O apoio de subsídios, incentivos fiscais e financeiros indicam que o crescimento deste mercado ainda se extenderá pelos próximos anos (AVRUTIN; IZYUMSKAYA; MORKOÇ, 2011; DEVABHAKTUNI *et al.*, 2013; HOFFMANN, 2006).

3.2 PAINÉIS FOTOVOLTAICOS

Os painéis fotovoltaicos (também conhecidos como módulos fotovoltaicos ou painéis solares) são geradores de energia renovável, sendo compostos em sua maioria por materiais como silício, prata, cobre, alumínio e vidro (DIAS *et al.*, 2016). A composição, a classificação e o funcionamento dos painéis fotovoltaicos são informações que devem ser conhecidas afim de garantir o gerenciamento dos resíduos sólidos gerados e as possibilidades de recuperação de materiais.

3.2.1 Classificação dos painéis fotovoltaicos

Os painéis fotovoltaicos podem ser classificados de acordo com os materiais empregados em sua fabricação e/ou tecnologia aplicada, sendo conhecidos como: painéis de 1ª geração aqueles que utilizam o silício policristalino e o monocristalino (c-Si); os de 2ª geração, compostos de materiais como o cádmio e telúrio (CdTe); cobre,

índio, gálio e selênio (CIS/CIGS), silício amorfo (a-Si) – células de filme fino; e os de 3ª geração que utilizam tecnologias como as denominadas *Dye-Sensitized Photovoltaic* (DSPV), células solares orgânicas, e células híbridas (PAIANO, 2015).

O silício monocristalino possui ampla disponibilidade, sua tecnologia é bem estabelecida, e, para a confecção das células fotovoltaicas, deve ser purificado, derretido e disposto em lingotes onde será cristalizado para a formação de camadas (SILVA, AFONSO, 2009). O silício monocristalino possui uma estrutura molecular uniforme o que aumenta o seu rendimento de conversão da energia incidente na célula em eletricidade (RAMOS, 2006).

A fabricação das células de silício policristalino é semelhante à do silício monocristalino, no entanto, a superfície das células policristalinas possui um padrão aleatório de fronteiras de cristais e são menos eficientes energeticamente quando comparadas às células monocristalinas (cerca de 50-100% a menos) (MAH, 1998). Para a formação das células de película fina (*Thin film*), uma camada fina de semicondutor de material fotovoltaico é depositada em uma camada de vidro, metal ou folhas de plástico (SILVA, AFONSO, 2009). Por sua capacidade de absorção de luminosidade, a porção fotovoltaica necessária em sua composição é de menos do que um micrômetro (MAH, 1998).

O silício amorfo (a-Si) é uma forma não cristalina de silício, ou seja, os seus átomos encontram-se desordenados estruturalmente (RAMOS, 2006). As células formadas por a-Si possuem absorção de luz cerca de 40 vezes maior que o silício monocristalino, desta forma, finas camadas são necessárias para a confecção das células fotovoltaicas (EUROPEAN COMISSION, 2011). Sua utilização, no entanto, possui como desvantagem o seu baixo rendimento de conversão energética (5-9%), quando comparado às demais tecnologias (EUROPEAN COMISSION, 2011).

Já as células CdTe tem como fator determinante de sua eficiência o modo de fabricação de suas camadas, pois quando em altas temperaturas (600°C) e tendo como substrato células de vidro não alcalinas, podem chegar a até 16,5% de rendimento, enquanto para temperaturas baixas ou em outros substratos, o rendimento das células fotovoltaicas tende a ser menor do que 12% (EUROPEAN COMISSION, 2011).

Como exemplo da 3ª geração de painéis fotovoltaicos temos a célula nanocristalina sensibilizada por corante (CSNS) (*Dye-Sensitized Photovoltaic*), conhecida na

literatura como célula de *Grätzel* (O'REGAN, GRÄTZEL, 1991). Essas células fotovoltaicas podem ser fabricadas a partir de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2), composta de duas placas de vidro, recobertas por um substrato condutor transparente de óxido de estanho (SnO_2) ou material similar (AGNALDO; CRESSONI, 2006). O vidro é então aquecido a uma temperatura de 400ºC, adquirindo características de um semicondutor nanoporoso de elevada área de superfície, que é então dopada com um corante (AGNALDO; CRESSONI, 2006). Na outra placa de vidro é depositada uma camada catalisadora de platina ou grafite que será o eletrodo positivo da célula, as faces condutoras e semicondutoras são colocadas em contato através de um eletrólito líquido não aquoso de acetonitrila, onde existem íons de iodo em solução, a célula é então selada para que não ocorra vazamento do eletrólito (AGNALDO; CRESSONI, 2006).

Segundo Paiano (2015), apesar da existência de diferentes tecnologias, cerca de 80% da produção mundial utiliza células de silício mono e policristalino, sendo o semicondutor de cádmio-telúrio o segundo mais utilizado por produzir células mais finas.

3.2.2 Funcionamento das células fotovoltaicas

As células fotovoltaicas são dispositivos capazes de absorver fótons e, por essa absorção, emitir elétrons, gerando uma sucessiva emissão de elétrons vindo a formar uma corrente elétrica, que pode, por sua vez, ser utilizada como fonte de energia elétrica (SAMPAIO; GONZÁLEZ, 2017).

As células fotovoltaicas são estruturadas de modo a formar um campo elétrico, com um lado de carga positiva e outro de carga negativa, que mantém um fluxo contínuo de elétrons sendo emitidos e que são conduzidos por filamentos metálicos ligados às células (NASA, 2008).

Dentre os fatores que podem influenciar o funcionamento das células fotovoltaicas destaca-se principalmente a temperatura, a irradiação solar e a poeira que se deposita sobre o módulo e pode bloquear os raios solares (BHATTACHARYA; CHAKRABORTY; PAL, 2014; FUENTEALBA *et. al.*, 2015; KALDELLIS; KAPSALI; KAVADIAS, 2014; SAIDAN *et. al.*, 2016; TYAGI *et. al.*, 2013). A temperatura pode afetar drasticamente o desempenho das células fotovoltaicas e, alguns estudos como

o de Kaldellis, Kapsali e Kavadias (2014) têm-se centrado na investigação entre o aquecimento das células e sua relação com a perda da eficiência e o tipo de painel fotovoltaico instalado.

Em geral, um sistema solar fotovoltaico possui quatro componentes básicos: o painel fotovoltaico, composto por células fotovoltaicas que convertem diretamente energia solar em eletricidade; o controlador de carga, que tem a função de preservar as baterias de serem sobrecarregadas ou descarregadas completamente (aumentando sua vida útil); o inversor, responsável pela conversão da energia gerada para corrente alternada; e a bateria, que visa o armazenamento da energia excedente produzida a ser utilizada durante a noite ou em dias com baixa incidência de raios solares (Figura 4) (HOSENUZZAMAN *et al.*, 2015; SILVEIRA; TUNA; LAMAS, 2013).

Figura 4 – Sistema solar fotovoltaico e seus principais componentes.

Fonte: Portal Solar (2016a). Legenda: 1. O Painel Fotovoltaico produz energia elétrica em corrente continua; 2. O inversor de frequência transforma esta energia em corrente alternada; 3. A energia elétrica produzida pelas células fotovoltaicas nos painéis é transformada pelo inversor e conduzida ao quadro de distribuição; 4.Utilização da energia fotovoltaica pelos utensílios; 5. Relógio de luz bidirecional para contabilização da energia consumida da rede e da gerada pelos painéis fotovoltaicos.

3.2.3 Composição dos painéis fotovoltaicos

Conforme já exposto, a composição dos painéis fotovoltaicos varia de acordo com a tecnologia empregada, podendo ser de 1ª, 2ª ou 3ª geração. Neste tópico será

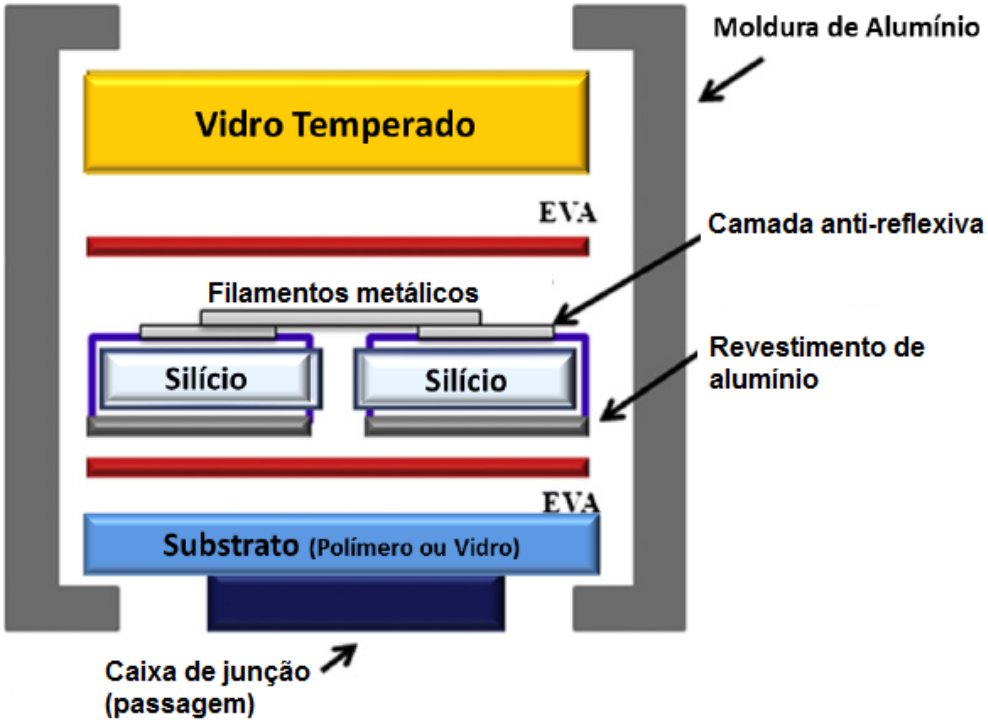
abordada a composição dos painéis fotovoltaicos de 1ª geração (mono e policristalinos) por corresponderem a 80% da produção mundial (PAIANO, 2015).

Os painéis fotovoltaicos de silício são compostos por 3 camadas envolvidas por uma moldura de alumínio, sendo (BROUWER *et al.*, 2011):

- Uma primeira camada de vidro temperado;
- A célula fotovoltaica de silício com seus filamentos metálicos, que é envolta em duas lâminas de material encapsulante (normalmente Etil Vinil Acetato - EVA);
- E a terceira e última camada formada comumente por um material polimérico de proteção *(backsheet*) e pela caixa de passagem.

A composição pode ser melhor entendida pelas Figuras 5 e 6.

Figura 5 - Representação esquemática das camadas de um painel fotovoltaico de silício (primeira geração).



Fonte: Adaptado de KANG *et al.* (2012). Legenda: EVA - Etil Vinil Acetato.

Figura 6 - Componentes de um painel fotovoltaico de silício (primeira geração).

Fonte: Adaptado de PORTAL SOLAR (2016b). Legenda: EVA - Etil Vinil Acetato.

Como pode ser observado nas figuras, os principais componentes dos painéis fotovoltaicos são a moldura de alumínio, o vidro, o EVA, as células fotovoltaicas, o *backsheet* e a caixa de junção. Os materiais utilizados na fabricação dos painéis fotovoltaicos de primeira geração e suas proporções são apresentados na Tabela 1.

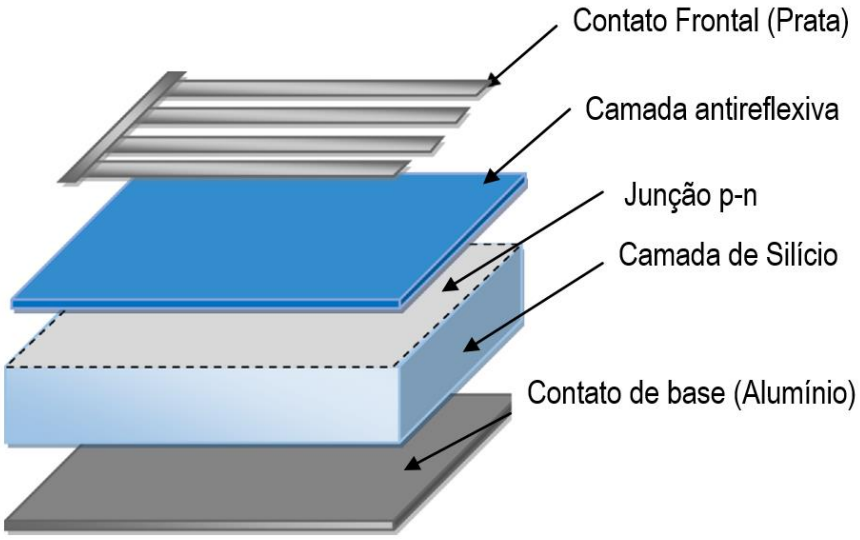
Tabela 1 - Composição gravimétrica (%p/p) dos painéis fotovoltaicos silício (primeira geração).

Elementos	Composição (% p/p)
Vidro	74,0
Alumínio	10,0
Silício	3,0
Polímeros	6,5
Zinco	0,12
Chumbo	<0,1
Cobre	0,6
Índio	0
Selênio	0
Telúrio	0
Cádmio	0
Prata	<0,006

Fonte: RADZIEMSKA (2014 *apud* DIAS; VEIT, 2015).

A Figura 7 mostra a composição de uma célula fotovoltaica de silício policristalino, destacando a camada de silício, os contatos frontais (Ag) e os dianteiros (Al).

Figura 7 - Componentes de uma célula fotovoltaica de silício (primeira geração).



Fonte: Adaptado de Tao; Yu (2015).

Nas células fotovoltaicas, propriamente ditas, a concentração dos metais é maior em relação ao painel fotovoltaico, proporcionalmente, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2 - Composição gravimétrica (%p/p) das células fotovoltaicas de duas placas solares (A e B).

Elemento	**A**	**B**	**Média**
	%	%	%
Silício	98,20	95,27	96,74
Prata	1,40	1,85	1,63
Cromo	0,14	1,12	0,63
Cobre	0,04	0,15	0,10
Chumbo	0,08	0,103	0,09

Fonte: Adaptado de Dias; Veit (2015).

O trabalho desenvolvido por Dias e Veit (2015) analisou a concentração de metais nas células fotovoltaicas, vide Tabela 2, onde o metal com maior concentração foi a prata. No entanto, este estudo não relata a concentração de alumínio nas células fotovoltaicas, relatado por Tao e Yu (2015) como um dos principais elementos componentes das mesmas.

Metais preciosos, como ouro e prata, devido ao valor intrínseco e ampla utilização na indústria eletroeletrônica, despertam o interesse econômico (VEIT *et al.*, 2006). Desta

forma, a reciclagem de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) tem se tornado uma fonte de recursos, atraindo iniciativas comerciais que visam recuperar os materiais valiosos (metais em particular) contidos em equipamentos descartados (MAGALINE; KUEHR; BALDÉ, 2015).

Para a extração economicamente viável da prata a partir do minério, a concentração mínima é 700ppm (0,07% p/p) (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2015). Como mostrado na Tabela 2, a concentração de prata nas células fotovoltaicas estudadas por Dias e Veit (2015) foi em média 1,63% em peso. Desta forma, justifica-se o interesse em estudar métodos de recuperação dos metais, em especial a prata, a partir de células fotovoltaicas, já que a concentração de prata na célula fotovoltaica supera o valor estipulado pela *U.S. Geological Survey* (2015) em aproximadamente 23 vezes.

Para a fabricação de painéis fotovoltaicos, o consumo de prata é estimado em aproximadamente 10g/m², sendo um dos principais fatores de custo no processo de fabricação das células (FELTRIN; FREUNDLICH, 2008).

Durante a última década, a demanda mundial de prata foi de cerca de 20 a 30% maior do que o fornecimento anual produzido nas minas, sendo o déficit de mercado resultante um incentivo à reciclagem de sucata de prata (GRANDELL; THORENZ, 2014). Desta forma, a reciclagem da prata de painéis fotovoltaicos poderia contribuir no suprimento de matéria prima para o próprio setor solar como também ser aplicado de forma a reduzir o déficit existente no mercado, por exemplo, na produção de moedas, joias, indústria fotográfica, ligas, baterias e dispositivos eletrônicos em geral (GRANDELL; THORENZ, 2014).

3.3 RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS

Os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) são aparelhos descartados que utilizam eletricidade, sendo compostos por computadores, televisores, *tablets*, telefones celulares, etc. incluindo produtos como frigoríficos e fornos (ROBINSON, 2009). A gestão de REEE no Brasil é regulada pela Lei nº 12.305/10 que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), trazendo princípios reguladores da gestão dos resíduos sólidos, e estabelecendo a implementação obrigatória da

responsabilidade compartilhada dos geradores de alguns grupos de resíduos sólidos como os de equipamentos eletroeletrônicos. Fabricantes, importadores, distribuidores, comerciantes, cidadãos e titulares de serviços de manejo dos resíduos sólidos urbanos são responsáveis pela Logística Reversa dos REEE (DEUS; BATTISTELLE; SILVA, 2017; MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2017 BRASIL, 2010).

A redução da vida útil da maioria dos equipamentos elétricos e eletrônicos tem sido causada pelo rápido desenvolvimento da tecnologia além da obsolescência programada (MILOVANTSEVA; SAPHORES, 2013).

A indústria eletrônica gera a cada ano até 41 milhões de toneladas de REEE, e, segundo previsões, este número pode chegar a 50 milhões de toneladas em 2017 (BALDÉ, *et al.*, 2017). Em 2016, foram gerados 44,7 milhões de toneladas métricas de resíduos eletrônicos, um aumento de 8% em relação ao ano de 2014, sendo previsto um crescimento de mais 17% (52,2 milhões de toneladas métricas) até 2021 (BALDÉ, *et al.*, 2017).

A composição dos REEE é heterogênea e pode conter metais pesados (por exemplo, antimônio, arsênio, mercúrio e chumbo), retardantes de chama e outras substâncias tóxicas, potencialmente prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana, entretanto, alguns componentes têm valor econômico e são escassos na natureza (BABU; PARANDE; BASHA, 2007). Componentes que despertam o interesse econômico podem conter metais preciosos (ouro, prata, paládio e platina), metais base (cobre, alumínio, níquel, estrôncio, zinco e ferro) e outros metais de interesse (mercúrio, berílio, índio, chumbo, cádmio, arsênio, antimônio, etc.) (HAGELUKEN, 2006; CUCCHIELLA *et. al.*, 2015).

A disposição final dos resíduos de equipamentos eletroeletrônicos deve evitar a contaminação do meio ambiente e a exposições ambientais a compostos tóxicos, como metais pesados, bifenilos policlorados (PCB) e retardadores de chama bromados, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos persistentes e contaminantes não intencionais, como dioxinas e furanos, dentre outros (MAGALINE; KUEHR; BALDÉ, 2015). A reciclagem de REEE é uma forma de evitar a contaminação ambiental e de recuperar materiais de interesse.

3.3.1 Reciclagem de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos

A reciclagem dos resíduos de equipamentos eletroeletrônicos podem incluir diferentes processos de tratamento, sendo geralmente consideradas três etapas básicas (SILVAS *et al.*, 2015):

a) Pré-tratamento: processamento manual, desmontagem de componentes eletrônicos e caracterização das frações do REEE (CUI; FORSSBERG, 2003; LI *et. al.*, 2004; VEIT; PEREIRA; BERNARDES, 2002); pode incluir processos de cominuição (CUI; FORSSBERG, 2003; DUAN *et. al.*, 2009), classificação granulométrica (YOO *et. al.*, 2009) e separação eletrostática e magnética (LI; XU; ZHOU, 2007; RUAN *et. al.*, 2016; RUAN; XU, 2016),

b) Concentração: processamento pirometalúrgico, hidrometalúrgico e biohidrometalúrgico (DIAS *et. al.*, 2016; KANG *et. al.*, 2012; MORAES, 2011; SILVAS *et. al.*, 2015; YAMANE, 2012; DEVECI, H., *et. al.*, 2010);

c) Recuperação/Purificação: podem ser utilizados processos de extração por solventes, precipitação por reação de dupla troca e de precipitação eletroquímica (LISTER; WANG; ANDERKO, 2014; PRANOLO; ZHANG; CHENG, 2010).

Processos de pré-tratamento (ou processamentos mecânicos) podem ser utilizados na recuperação de materiais. Duan e outros autores (2009) utilizaram um triturador impactante para a fragmentação de Placas de Circuito Impresso (PCI) em um meio aquoso, a uma velocidade de rotação de 1470rpm, fluxo de 6m^3/h e uma abertura da placa de peneira de 2,2mm. Desta forma foi obtido 95,87% do produto cominuído com tamanho inferior a 1,0mm e concentração de 94,30% da fração metálica das placas.

De forma a reduzir o tamanho, aumentar a área superficial e liberar os materiais das placas de circuito impresso, facilitando a recuperação de metais, Caldas e colaboradores (2015), realizaram o processamento físico de PCI utilizando moinho de facas com grelha de 9mm seguido de moagem em moinho de martelos com grelha de 2mm. A porcentagem de perda de massa total no processamento físico foi de 1,16%, sendo possível, posteriormente, lixiviar 96,6% da prata presente nas PCI.

Em sua pesquisa, Silvas *et al.* (2015) fragmentaram PCI em um moinho de facas com grade de 6mm e deram prosseguimento à cominuição em um moinho de martelos com uma grelha de 1 mm. De forma a concentrar os metais não magnéticos, realizaram a separação magnética das PCI cominuídas em um separador de tambor com velocidade no rolo magnético de 27rpm e percentual de vibração na alimentação de 25%. Seguiu-se com o processamento hidrometalúrgico, obtendo 100% de extração de cobre com fator de recuperação de 98,46.

Após as etapas de pré-tratamento, um dos processos de reciclagem de REEE utilizados são os processos hidrometalúrgicos, que consistem na concentração de metais em soluções utilizando processos químicos ou biológicos, como a lixiviação ácida ou a utilização de microrganismos (AKCIL; YAZICI; DEVECI, 2009; TUNCUK *et. al.*, 2012).

Os ácidos nítrico (HNO_3), clorídrico (HCl) e sulfúrico (H_2SO_4) são comumente utilizados na lixiviação ácida para extrair metais como cobre, chumbo, zinco, prata, dentre outros (BAS; DEVECI; YAZICI, 2014; CASTRO; MARTINS, 2009; SHENG; ETSELL, 2007). A combinação de HNO_3 e HCl, em uma proporção de 1:3, conhecida como água régia, é amplamente utilizada para a digestão não seletiva de metais base e metais preciosos (Cu, Pb, Zn, Ag, etc.) (BAS; DEVECI; YAZICI, 2014; CASTRO; MARTINS, 2009; LICÍNIO *et al.*, 2015; SHENG; ETSELL, 2007).

Assim como as PCI, já amplamente reportadas na literatura, os painéis fotovoltaicos podem ser reciclados a partir de diferentes processos e visando a recuperação de seus componentes.

As dificuldades para a reciclagem dos painéis fotovoltaicos são, principalmente, a etapa de coleta, transporte, desmantelamento e destinação final, levando em conta sua distribuição heterogênea no meio urbano e sua classificação como REEE, que requer uma gestão diferenciada (CELLURA *et. al.*, 2012).

O trabalho de Kang *et al.* (2012) abordou a recuperação do silício e do vidro temperado presente nos painéis fotovoltaicos. Na pesquisa foram utilizados solventes orgânicos, ataques químicos e tratamentos térmicos para remoção do vidro e de impurezas das células fotovoltaicas obtendo um rendimento de extração de 86% de silício com pureza de 99,999%.

Além do silício, a prata deve ser considerada no estudo da recuperação de componentes dos painéis fotovoltaicos, devido ao seu valor econômico e sua concentração.

Presente nos painéis fotovoltaicos, a prata é um metal que apresenta como características peso específico igual a 10,5g/mL, ponto de fusão de 960,5ºC, sendo insolúvel em ácido clorídrico, sulfúrico diluído (1M) e nítrico diluído (2M). No entanto, dissolve-se em ácidos mais concentrados como o ácido nítrico (8M) ou em ácido sulfúrico concentrado a quente (VOGEL, 1981, p. 227).

Dias e Veit (2015) estudaram a extração da prata de módulos fotovoltaicos a partir de dois métodos. A solubilização da prata foi realizada utilizando um total de 15g de painel fotovoltaico cominuído, que após o quarteamento foram lixiviados em 300mL de solução de ácido nítrico a 64% à temperatura ambiente durante 2h, sob agitação magnética. Este processo foi seguido de precipitação com adição de 1,5g de cloreto de sódio a 99%, onde foi alcançada recuperação de 94% da prata. No segundo método, as amostras foram submetidas à pirólise antes do processo de lixiviação ácida e a recuperação da prata foi de 92%. Concluíram, pelo processo de caracterização com água régia, que a concentração de prata nos painéis fotovoltaicos em estudo era de cerca de 600g/t (DIAS; VEIT, 2015).

Além da importância da recuperação de componentes dos painéis fotovoltaicos, estes devem, após o fim de sua vida útil, atender aos mesmos requisitos de gerenciamento impostos aos Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos (REEE).

O Quadro 1 mostra alguns trabalhos que buscaram a recuperação de materiais de PCI e painéis fotovoltaicos.

Quadro 1 - Compilação de trabalhos visando a recuperação de prata e outros materiais de painéis fotovoltaicos e placas de circuito impresso

Material recuperado	Condição	Resultados	Referência
Recuperação de metais e outros componentes de painéis fotovoltaicos			
Prata	Lixiviação com ácido nítrico em temperatura ambiente.	Concentração de 630 g de prata por tonelada de painel fotovoltaico. Remoção com eficiência de 94%.	(DIAS *et. al.*, 2016)
Vidro, Silício e Cobre	Tratamento térmico e químico (ácido nítrico e sulfúrico).	100% de recuperação do vidro, 85% do cobre e 62% do silício.	(WANG; HSIAO; DU, 2012)
Vidro	Tratamento térmico	Separação de 100% do vidro e de 80% das células.	(FRISSON *et. al.*, 2000)
Silício	Dissolução por solvente orgânico e lixiviação química.	86% de recuperação do Silício	(KANG *et. al.*, 2012)
Alumínio e Prata	Solubilização com ácido nítrico, ácido clorídrico, ácido sulfúrico e hidróxido de sódio.	99% de recuperação da prata e100% do alumínio	(LEE *et al.*, 2013)
Prata	Lixiviação por ácido metassulfônico com adição de peróxido de hidrogênio	Recuperação de toda a prata em 4h, com concentração de 99,8%.	(YANG *et al.*, 2017)
Recuperação de metais de placas de circuito impresso			
Prata	Lixiviação por ácido nítrico em diferentes temperaturas	Recuperação de até 68,2% da prata.	(BAS *et al.*, 2014)
Prata	Lixiviação por ácido nítrico sem agitação	Recuperação de 87,3% da prata.	(JODA; RASHCHI, 2012)

Fonte: Autoria própria.

A recuperação do vidro de painéis fotovoltaicos foi estudada por Wang, Hsiao e Du (2012) e por Frisson e colaboradores (2000) (Quadro 1), que obtiveram recuperação de 100% deste material utilizando tratamentos térmicos e químicos. Já as pesquisas relacionadas ao silício presente nos painéis fotovoltaicos (KANG et. al., 2012; WANG, HSIAO, DU, 2012) obtiveram até 86% de sua recuperação por meio de lixiviações químicas e com utilização de solventes orgânicos.

Yang e outros autores (2017) analisaram a lixiviação por ácido metassulfônico com adição de peróxido de hidrogênio, conseguindo recuperação de 100% da prata em 4h, com concentração de 99,8%. Outros estudos também pesquisaram a recuperação de

prata de PCI utilizando métodos hidrometalúrgicos (BAS et al., 2014; JODA, RASHCHI, 2012), obtendo até 87,3% de recuperação prata.

Rojas e Martins (2010) avaliaram o uso de uma rota hidrometalúrgica para tratar sucata de jóias de ouro, consistindo em: lixiviação inicial de amostras com teores acima e abaixo de 10% de prata (Ag) com HNO_3 para extração da prata, seguida de lixiviação com água-régia para extração do ouro contido no precipitado da etapa anterior.

Foi avaliada a influência de variáveis sobre o percentual de extração metálica, como: tempo de lixiviação, temperatura da solução aquosa de lixiviação e a relação sólido/líquido. Os resultados obtidos para a recuperação de ouro e prata a partir de sucata de jóias de 10 quilates foram: condições ótimas para a lixiviação total da Ag e Cu para 0,5g de amostra com HNO_3: 32mL de HNO_3, 1,5h e 42°C para a amostra acima de 10% de concentração e 45mL de HNO_3, 2,25h e 43°C para a amostra abaixo de 10% de concentração; e condições ótimas para a lixiviação total de Au com água régia: 0,140g de precipitado contendo ouro, 0,85h e 43°C para a amostra acima de 10% de concentração e 0,056g de precipitado contendo ouro, 0,78h e 43°C para a amostra abaixo de 10% de concentração. Foi possível obter até 100% de recuperação da prata, sendo a temperatura a variável que apresentou influência significativa durante os experimentos.(ROJAS; MARTINS, 2010).

Bas, Devaci e Yazici (2014) estudaram a extração de prata a partir de PCI de televisores analisando diferentes concentrações de ácido nítrico. O experimento foi realizado com solução de ácido nítrico de 65% e água destilada em diferentes proporções, avolumadas a 200mL e agitadas em agitador magnético (350rpm) até atingirem a temperatura desejada para cada amostra. As temperaturas estudadas foram de 30, 50 e 70°C, com densidades de polpa variando de 2 a 10%. Dentre os parâmetros analisados, a concentração do HNO_3 mostrou ter maior influência na extração da prata, sendo que a partir do aumento na concentração do ácido nítrico de 1M para 5M a extração de prata passou de 14,4% para 68,2% (BAS, DEVACI E YAZICI, 2014).

Naseri Joda e Rashchi (2012) também observaram incremento na extração de prata de PCI por meio do aumento da concentração de HNO_3. Em seu estudo foram

utilizadas frações de 5cm², sem agitação (visando redução de custos) e foi alcançada a recuperação de 87,3% da prata.

Em outro estudo, Özmetin et al. (2000) pesquisaram a reação entre a prata e o ácido nítrico considerando a influência de parâmetros como temperatura, proporção sólido-líquido, velocidade de agitação, concentração de ácido nítrico, tamanho da partícula e adição de nitrito de sódio. Dentre os resultados obtidos os parâmetros ótimos para a reação foram: temperatura de 65ºC, concentração de ácido nítrico de 7,22M e proporção sólido-líquido de 0,1g/cm³.

Os processos hidrometalúrgicos, quando comparados aos pirometalúrgicos, oferecem menor custo inicial de investimento, e não geram poluentes gasosos como dioxinas e furanos (ANDREWS; RAYCHAUDHURI; FRIAS, 2000; CUI; ZHANG, 2008; TUNCUK *et al.*, 2012). Além disso, podem chegar a uma taxa de 99% de recuperação de metais, além de serem empregados em pequenas escalas apresentando flexibilidade e sem requerer mão de obra especializada para o controle operacional (ANDREWS; RAYCHAUDHURI; FRIAS, 2000; CUI; ZHANG, 2008; TUNCUK *et al.*, 2012).

No entanto, Tuncuk *et al.* (2012) e Akcil, Deveci e Yazici (2009) ressaltam a importância de investigações adicionais centradas em testes-piloto dos processos hidrometalúrgicos, de forma a gerar dados operacionais e de custos com o objetivo final de comercialização para aplicações em escala comercial e não apenas em escala laboratorial.

3.3.2 Concentração/Recuperação de metais

Durante o processamento hidrometalúrgico, outros metais não desejáveis também podem ser solubilizados juntamente com o metal de interesse. Nas etapas de recuperação e purificação, as soluções lixiviadas podem então ser submetidas a processos de separação sólido-líquido ou de remoção de impurezas, como a precipitação, extração por solventes, cementação, adsorção e troca iônica ou eletrólise, visando à recuperação de metais puros (CUI; ZHANG, 2008; HUANG; GUO; XU, 2009; SHAMSUDDIN, 1986)

A extração por solventes é a separação de um componente de uma mistura por meio de um solvente, o qual deve ser escolhido a partir da facilidade de dissolução da substância e da facilidade com que se pode isolar o soluto a ser extraído (SOUZA; LEÃO; PINA, 2005).

A troca iônica consiste no processo de transferência de íons específicos desde uma solução aquosa pouco concentrada para outra mais concentrada, por meio de uma resina polimérica, fortemente ácida, contendo a função ácido sulfônico, ou fracamente ácidas, contendo a função ácido carboxílico (OUTOLA, *et al.*, 2001).

O trabalho realizado por Siqueira (2010) utilizou uma resina de troca iônica, convertida para forma ácida, para a remoção de níquel e cobalto a partir de licores de lixiviação de soluções sulfúricas com o objetivo de analisar a influência da temperatura no processo. Constatou-se que o aumento da temperatura resultou em um aumento na capacidade de adsorção do níquel e do cobalto pela resina para ensaios conduzidos com soluções simples, o que não ocorreu em soluções mistas de cobalto e níquel.

No processo de cementação, a força eletromotriz é usada para cementar seletivamente o elemento mais eletropositivo usando o elemento eletronegativo (JHA; KUMAR; SINGH, 2001). Abdel-Aal e Farghaly (2007) utilizaram a cementação com adição de pó metálico de Zn para deposição da prata lixiviada de filmes fotográficos, sendo possível obter cerca de 98% de prata, com eficiência de 100% do processo de cementação.

Gurung e colaboradores (2013) estudaram a adsorção seletiva, a partir de lixívia de PCI contendo prata e ouro, utilizando um preparo de biomassa de resíduos agrícolas. A biomassa utilizada como adsorvente foi capaz de adsorver os metais preciosos dissolvidos seletivamente e reduzir as espécies catiônicas adsorvidas de ouro ao ouro elementar.

Utilizada na indústria química e metalúrgica na recuperação de metais e no tratamento de efluentes aquosos, a precipitação química é realizada pela adição de determinadas substâncias químicas a uma fase aquosa, levando à precipitação seletiva de determinados íons, possibilitando sua separação/recuperação (KU; JUNG, 2001).

O processo típico de precipitação química envolve as seguintes etapas: adição dos reagentes e/ou ajuste do pH para a formação do precipitado; floculação; sedimentação; e separação sólido-líquido, que pode ser conduzida por filtração, centrifugação ou simplesmente por decantação e lavagem do precipitado (FU; WANG, 2011; LAKHERWAL, 2014; MORAIS; ALBUQUERQUE; LADEIRA, 2014).

Em seu trabalho já citado, Rojas e Martins (2010) empregaram, após o processo hidrometalúrgico, métodos para a recuperação da prata lixiviada: cementação com pó

de zinco, precipitação com sulfato ferroso ($FeSO_4$) e calcinação do cloreto de prata (AgCl). Já para a recuperação do ouro trataram-se os licores da lixiviação com água-régia pelos métodos: cementação com pó de zinco e precipitação com $FeSO_4$. A partir da calcinação de AgCl foi recuperado 94% da Ag, com teores de contaminação de Au e Sn próximos a 2% cada; e com a precipitação utilizando $FeSO_4$ foi recuperado 98,7% de Au, sendo Ag a principal impureza com um teor de 0,72%.

Processos eletroquímicos podem ser utilizados visando à geração anódica de oxidantes para acelerar a dissolução de metais a partir de REEE ou para a extração eletrolítica catódica de metais lixiviados para sua separação e recuperação (LISTER; WANG; ANDERKO, 2014).

A precipitação eletroquímica de metais ocorre quando os íons metálicos dissolvidos são reduzidos para serem capturados e separados da solução de lixiviação. Para tal, requer que o potencial de redução do metal seja semelhante ou mais positivo do que o potencial de redução da água para que não ocorra a formação de H_2 (LISTER; WANG; ANDERKO, 2014). A eletrodeposição tem sido empregada comercialmente para a recuperação de Ag, Cu ou Ni de soluções lixiviadas (ROJAS; MARTINS, 2010; MASAVETAS *et al.*, 2009; MECUCCI; SCOTT, 2002; OISHI *et al.*, 2007; VEGLIÒ *et al.*, 2003; VEIT *et al.*, 2006).

Su et al. (2009) recuperaram 99% da prata de águas residuais de chapeamento utilizando um campo elétrico pulsado formado por eletrodos de cilindro estático sob as seguintes condições: tempo médio de retenção 10min, intervalo entre os eletrodos de 50mm, pH 9,0, temperatura 45ºC, concentração inicial de Ag de 1000mg/L, frequência de pulso de 1200Hz, densidade de corrente 5,0A/m^2 e ciclo de pulso de 60%.

Raju, Chung e Moon (2009) aplicaram um processo eletroquímico para recuperar a prata de soluções de prata, em diferentes estados de oxidação, em ácido nítrico. O estudo foi realizado em uma célula indivisível com eletrodos, onde temperatura, densidade de corrente, concentração de Ag^+ nos eletrólitos, concentrações de ácido, taxa de agitação e distância entre eletrodos foram otimizadas alcançando uma eficiência de recuperação da prata de 99%.

No estudo realizado por Lee *et al.* (2013) a prata contida em painéis fotovoltaicos foi solubilizada em ácido nítrico e recuperado por eletrólise. Neste teste foi utilizada uma

placa de platina como eletrodo positivo e uma placa de aço inoxidável como eletrodo negativo. Foram utilizados 50mL de solução com densidade de corrente de 60A/m² por um período de 4h.

Desta forma, é possível a utilização de diversas técnicas visando a reciclagem e recuperação dos metais presentes nos REEE, sendo necessário avaliar aspectos técnicos, econômicos e ambientais para a escolha das rotas a serem empregadas.

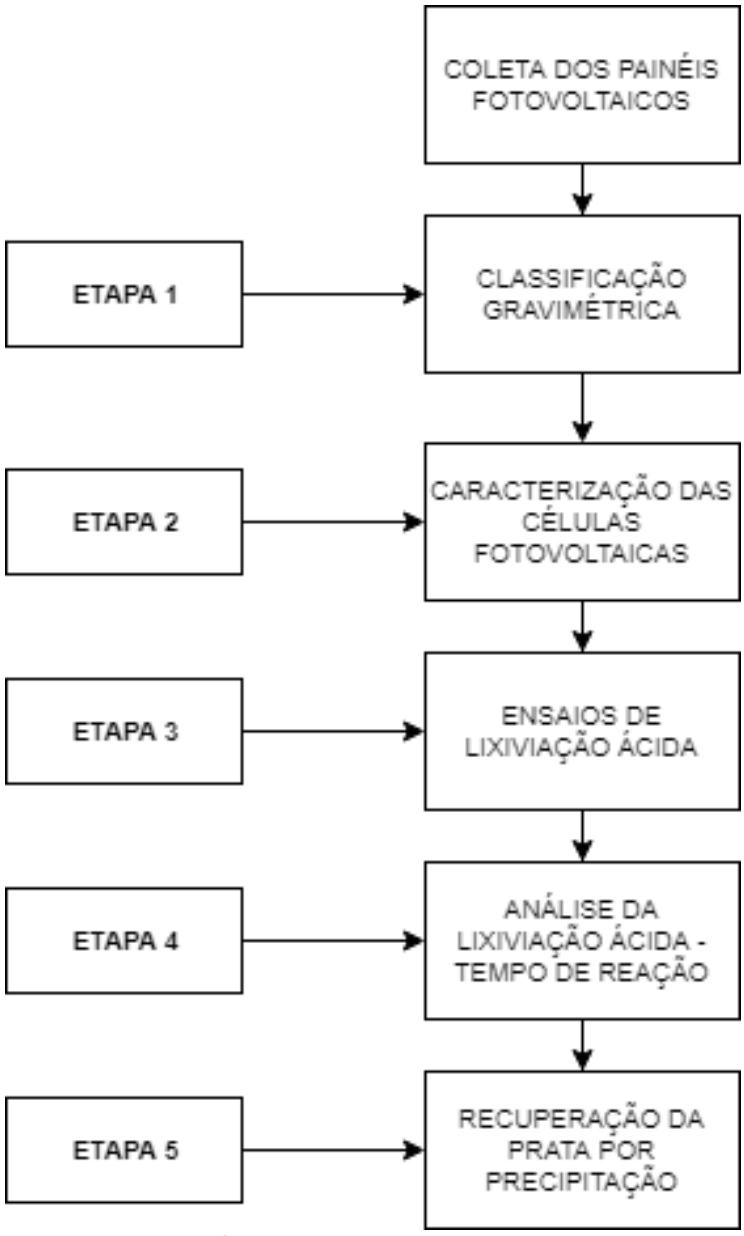
4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 APRESENTAÇÃO DA PESQUISA

A pesquisa bibliográfica para embasamento deste trabalho foi realizada principalmente com a utilização do portal de pesquisa da *Science Direct (Elsevier),* onde foram consultados artigos de periódicos como: *Waste Management, Journal of Cleaner Production, Hydrometallutgy, Journal of Hazardous Materials, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Renewable Energy, Journal of Solar Energy*, dentre outros.

O trabalho teve início com o planejamento do delineamento experimental e com a coleta dos painéis fotovoltaicos utilizados. Em seguida, foi realizada a determinação da composição gravimétrica dos painéis fotovoltaicas (ETAPA 1). As células fotovoltaicas foram removidas através de separação manual e térmica, e seguiram para a etapa de caracterização (ETAPA 2) e ensaios de lixiviação ácida (ETAPA 3 e 4). A recuperação da prata em solução foi realizada por meio de precipitação química e eletroquímica (ETAPA 5), e por fim os dados foram analisados estatisticamente. A Figura 8 esquematiza as principais etapas do trabalho, que serão descritas detalhadamente nos próximos tópicos.

Figura 8 - Diagrama de blocos das etapas metodológicas do trabalho



Fonte: Autoria própria.

Na Etapa 1 foi determinada a composição gravimétrica de cada modelo de painel fotovoltaico separadamente e, através de média aritmética e cálculos de proporção, obtidas as composições gravimétricas por modelo.

Na Etapa 2, de caracterização das células fotovoltaicas, as análises foram realizadas em três amostras de cada modelo de painel fotovoltaico. Ressalta-se que estes ensaios laboratoriais foram realizados em triplicata. Calcularam-se medidas de posição e dispersão dos resultados.

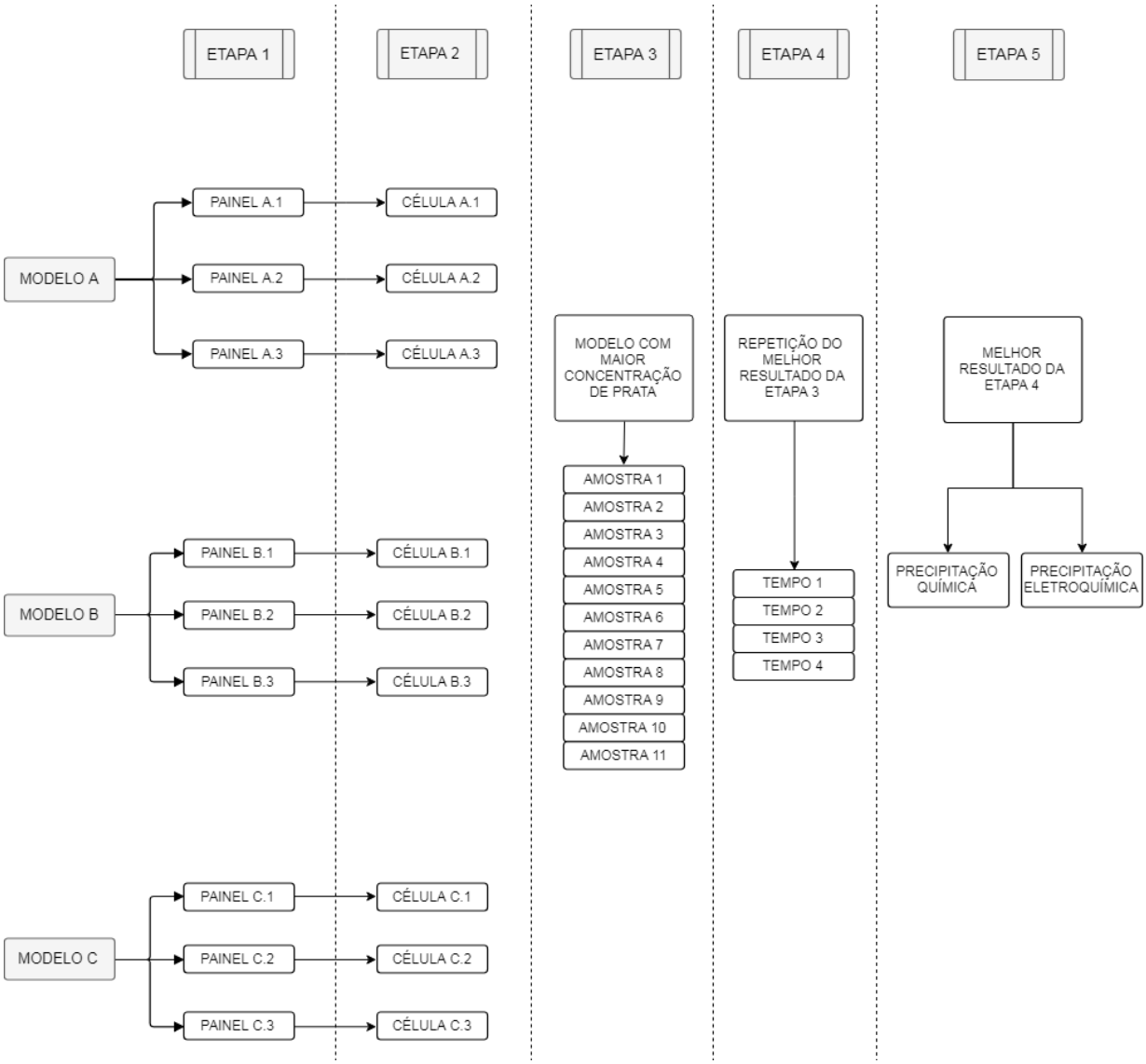
Na Etapa 3, que consistiu na lixiviação ácida das células fotovoltaicas para solubilização da prata, foi utilizado o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) com o objetivo de otimizar o processo de lixiviação ácida da prata gerando um modelo matemático-estatístico dos dados obtidos no experimento por meio do ajuste de uma função polinomial e determinando-se o tratamento ótimo pelo método de superfície de respostas.

Na Etapa 4 foi realizada a repetição da condição ótima de lixiviação ácida da prata contida nas células fotovoltaicas, determinada na etapa anterior, com o modelo de painel fotovoltaico que apresentou maior concentração de prata, sendo colhidas amostras a cada 30 min visando análise para otimização do tempo de reação.

A Etapa 5, de recuperação da prata da solução lixiviada, foi realizada utilizando amostras obtidas na quarta etapa. Foi estudada em cada amostra a precipitação química e a eletroquímica.

Os experimentos da etapa de caracterização das células fotovoltaicas foram realizados com três unidades de cada modelo de painel fotovoltaico. A Figura 9 ilustra o delineamento experimental adotado neste trabalho.

Figura 9 - Representação do delineamento experimental.



Fonte: Autoria própria.

Como apresentado na Figura 9, de cada modelo de painel fotovoltaico, foram utilizadas três amostras, totalizando, portanto, nove amostras empregadas nas Etapas 1 e 2.

Foi realizada, então, a análise estatística dos resultados obtidos em cada etapa, calculando-se média e desvio padrão para interpretação e comparação dos dados. Para análise dos resultados da Etapa 4 foi realizada a análise de variância (ANOVA) e geradas superfícies de resposta.

Para o planejamento e a realização destas etapas foram utilizados o Laboratório de Gestão do Saneamento Ambiental (LAGESA) coordenado pelo Prof. Dr. Renato Ribeiro Siman, o Laboratório de Caracterização Ambiental de Resíduos (LACAR) e o

Laboratório de Ensaios em Materiais e Construção (LEMAC) coordenados pela Prof. Dra Geilma Lima Vieira, e o Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Caracterização de Óleos Pesados (LabPETRO) coordenado pela Prof. Dra. Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro Lima, sendo todos na Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). O planejamento experimental contou com o apoio estatístico da Profa. Dra. Eliana Zandonade, do Laboratório de Estatística da UFES (LESTAT). A pesquisa contou ainda com o apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES), Processo de n° 68781369/2014.

Contando com esta estrutura, a partir dos resultados obtidos e com base nas ferramentas estatísticas foi avaliada a combinação de processos com maior taxa de recuperação de prata. O detalhamento de cada etapa é apresentado a seguir.

4.2 COLETA DOS PAINÉIS FOTOVOLTAICOS

A coleta dos painéis fotovoltaicos foi realizada por meio de contatos diretos por e-mail e telefone com empresas fabricantes e revendedoras no período de 08/2016 a 06/2017. Foi solicitada a doação de painéis fotovoltaicos que estivessem danificados ou em desuso por defeitos de fabricação ou mau funcionamento. Foram doados pela empresa Solar Brasil Tecnologia & Energia Fotovoltaica Ltda, da cidade de São Paulo – SP, três unidades de painéis fotovoltaicos que se encontravam com o vidro de proteção danificado.

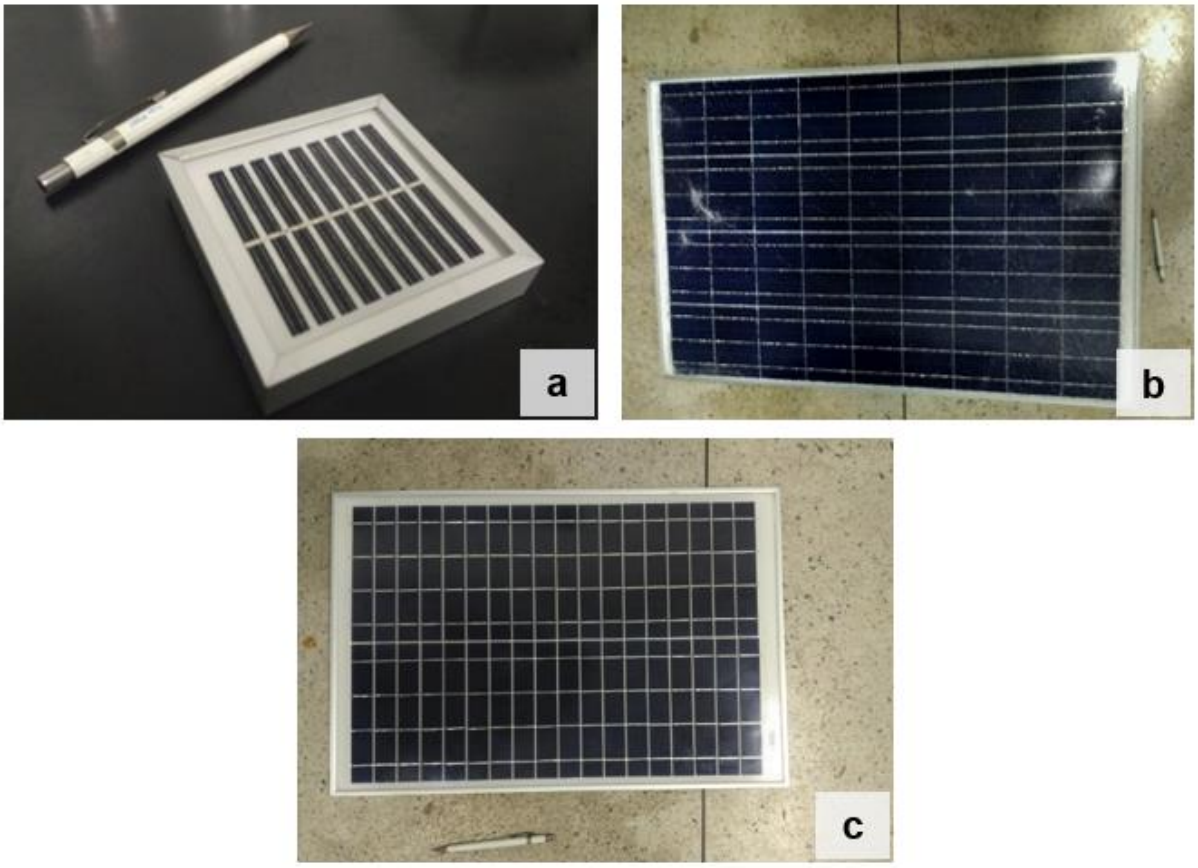
De forma a possibilitar a comparação dos resultados, foram adquiridos outros 6 exemplares de dois modelos distintos de painéis fotovoltaicos (3 de cada). Dessa forma, foram analisados 9 painéis fotovoltaicos (três modelos) formados de silício policristalino (1ª geração). A Tabela 2 mostra as principais características dos painéis e a Figura 10 ilustra uma unidade de cada modelo de painel fotovoltaico utilizado na pesquisa.

Tabela 2 - Principais características dos painéis fotovoltaicos utilizados na pesquisa.

Modelo	Marca	Potência (W)	Dimensões (cm) (Comprimento x Largura x Espessura)	Peso (kg)	Nº de células fotovoltaicas
A	Star Solar (Guangzhou)	0,5	8 x 8 x 1,2	0,13	18
B	Yingli	95	102 x 66 x 3	8,0	36
C	Komaes	20	50 x 35 x 2,5	2,4	36

Fonte: Autoria própria.

Figura 10 – Modelos de painéis fotovoltaicos utilizados para a pesquisa.



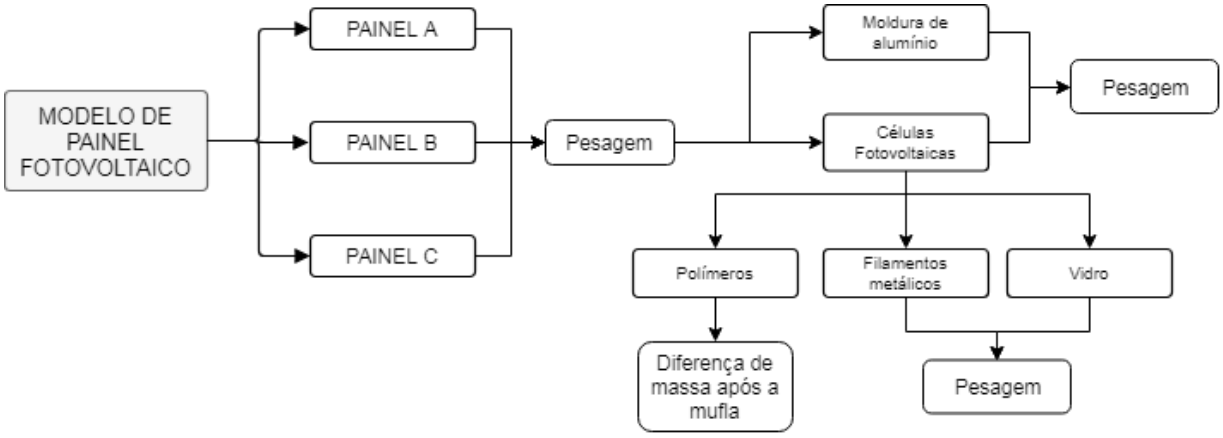
Fonte: Autoria própria. Legenda: a) Modelo A; b) Modelo B; c) Modelo C.

Os painéis fotovoltaicos adquiridos/doados (Figura 10), possuem características distintas de tamanho, potência e fabricante, no entanto, todos são formados de silício policristalino (1ª geração).

4.3 ETAPA 1 - COMPOSIÇÃO GRAVIMÉTRICA DOS PAINÉIS FOTOVOLTAICOS

A Figura 11 esquematiza a primeira etapa do trabalho, que consistiu na determinação da composição gravimétrica dos painéis fotovoltaicos.

Figura 11 - Esquema metodológico da Etapa 1.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 11 mostra as principais etapas realizadas para a determinação da composição dos painéis fotovoltaicos, ressaltando que apenas as células fotovoltaicas removidas dos painéis fotovoltaicos seguiram para as etapas seguintes de caracterização, lixiviação ácida, análise do tempo de reação e recuperação.

Os painéis fotovoltaicos coletados foram inicialmente pesados individualmente em uma balança da marca *Marte* com capacidade para 50kg.

Utilizando a separação manual, cada modelo de painel fotovoltaico foi analisado quanto às porcentagens de alumínio, vidro, células fotovoltaicas e material polimérico que os compõem.

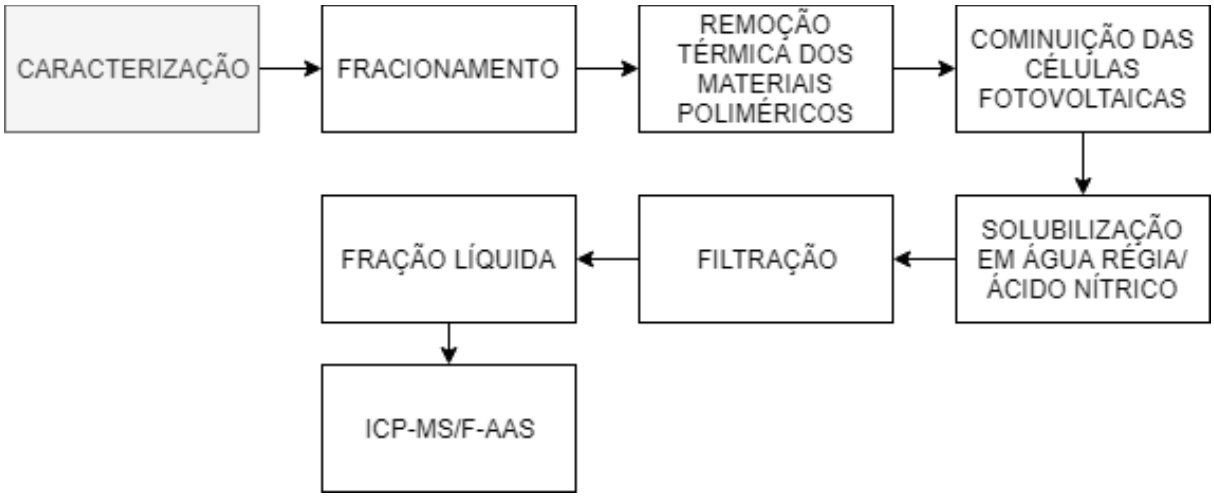
De forma a obter a separação do vidro, polímeros e células fotovoltaicas, nove porções (definidas pelo tamanho da célula) de cada modelo de painel fotovoltaico foram levados à mufla (marca Linn Elektro Therm) por 20min em uma temperatura de 600ºC, segundo a adaptação de trabalhos como os de Dias *et al.* (2016) e Kang *et al.* (2012). O material obtido foi pesado antes e após o tempo na mufla para contabilização da fração polimérica. Foi então separado manualmente o vidro, os filamentos metálicos e as células fotovoltaicas, sendo cada um destes pesados separadamente.

Foi calculada a média de composição de cada componente das porções analisadas, este valor foi multiplicado pelo número de células contido em cada painel fotovoltaico de forma a estimar a composição. Utilizando a média das porções foi calculada ainda a proporção de vidro e polímero com o objetivo de estimar o peso das bordas do painel que não continham células.

4.4 ETAPA 2 - CARACTERIZAÇÃO DAS CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

A segunda etapa teve por objetivo quantificar a prata nas células fotovoltaicas dos três modelos de painéis fotovoltaicos. A Figura 12 mostra o esquema metodológico da Etapa 2.

Figura 12 - Esquema metodológico da Etapa 2.

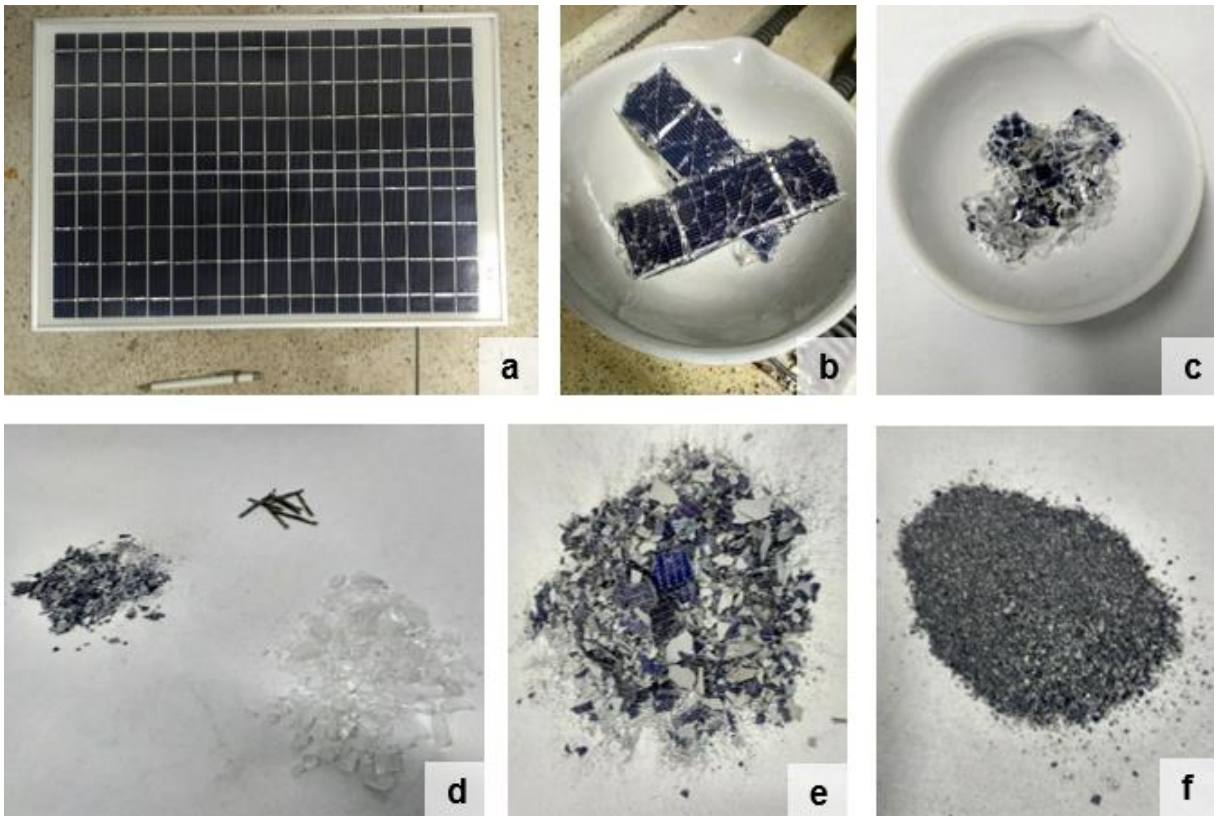


Fonte: Autoria própria. Legenda: ICP MS - *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry;* F AAS - *Flame Atomic Absorption Spectrometry.*

O diagrama de blocos mostrado na Figura 12 ilustra os passos realizados na etapa de caracterização das células fotovoltaicas, onde inicialmente as células fotovoltaicas foram fracionadas manualmente e submetidas a separação térmica, para a retirada do filme polimérico (EVA) que as envolve. Para isto foram levadas à mufla até a temperatura de 600ºC por 20 min (assim como na Etapa 1). Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaios em Materiais e Construção (LEMAC/UFES).

As células fotovoltaicas foram então manualmente separadas e cominuídas em almofariz de porcelana. Este processo é ilustrado na Figura 13.

Figura 13 - Processo de separação e cominuição das células fotovoltaicas.



Fonte: Autoria própria. Legenda: a) Painel fotovoltaico; b) Células fotovoltaicas separadas; c) Células fotovoltaicas após a mufla; d) Separação manual do vidro, filamentos metálicos e células fotovoltaicas; e) Células fotovoltaicas separadas; f) Células fotovoltaicas cominuídas.

Amostras das células fotovoltaicas de cada painel fotovoltaico foram utilizadas nas Etapas 2 e 3 para a determinação dos metais Ag, Cu, Al, Fe e Pb. Os metais analisados foram determinados de acordo com a composição de painéis fotovoltaicos já reportada na literatura (DIAS *et al.*, 2016; FRISSON *et al.*, 2000; LATUNUSSA *et al.*, 2016; LEE *et al.*, 2013)

A caracterização dos metais foi realizada inicialmente utilizando a água régia, tendo em vista que esta é comumente utilizada para a determinação da composição metálica de REEE (CHEHADE *et al.*, 2012; DIAS *et al.*, 2016; PETTER; VEIT; BERNARDES, 2014).

Nove células fotovoltaicas cominuídas de cada modelo de painel fotovoltaico seguiram para a digestão em água régia, compondo vinte e sete ensaios de caracterização ao todo. Os ácidos nítrico e clorídrico utilizados foram previamente destilados de forma a torna-los ultrapuros e minimizar a contaminação das amostras.

Realizou-se a digestão em água-régia das amostras em triplicata e sempre com um ensaio “branco” para referência utilizando *Erlenmeyers* com capacidade nominal de

250mL. As amostras foram mantidas na solução durante um período de 2h em uma proporção de 0,05g/mL e filtradas em papel filtro quantitativo C42 - faixa azul (*Unifil*) com retenção de partículas de 1-2µm, seguindo metodologia de trabalhos citados no Quadro 1 (Item 3.3.2).

Alíquotas da fração líquida obtida após a filtração foram enviadas para determinação quantitativa dos metais Cu pela técnica de Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) da marca *Perkin Elmer* modelo *NexIon 300D*, e também para determinação da concentração de Ag, Pb, Fe e Al por Espectrometria de Absorção Atômica com chama (F AAS) em equipamento da marca *Analytik Jena* modelo *Zeenit 700,* ambos no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Caracterização de Óleos Pesados (LabPETRO/UFES). As Tabela 4 e Tabela 3 a seguir descrevem as condições operacionais de análise por F AAS e ICP-MS.

Tabela 3 - Condições operacionais de análise do F AAS.

Espectrômetro				
Parâmetro	**Condição**			
	Al	**Fe**	**Pb**	**Ag**
Comprimento de onda (nm)	309,3	248,4	283,3	328,1
Fenda (nm)	1,2	0,5	1,2	1,2
Tipo da lâmpada	LCO	LCO	LCO	LCO
Corrente da lâmpada (ma)	7,0	6,0	4,0	4,0
Modo de integração	Área de Pico	Área de Pico	Área de Pico	Área de Pico
Tempo de integração (s)	3,0	3,0	3,0	3,0
Pmt (v)	241,0	348,0	267,0	209,0
Replicatas	4	4	4	4
Limite de Quantificação - LQ (mg/L)	3,56	0,31	0,72	0,03
Limite de detecção - LD (mg/L)	1,07	0,09	0,22	0,01
Chama				
Parâmetro	**Condição**			
	Al	**Fe**	**Pb**	**Ag**
Chama	C2H2/N2O	C2H2/N2O	C2H2/N2O	C2H2/N2O
Fluxo do combustível (l/h)	180	65	80	50
Tipo do queimador (mm)	50	100	100	100
Altura do queimador (mm)	6,0	6,0	6,0	6,0

Fonte: Autoria própria.

Tabela 4 - Condições operacionais de análise do ICP-MS para o Cu.

Parâmetro	**Condição**
Potência da Radiofrequência (W)	1550,00
Vazão do gás de nebulização (L.min^{-1})	1,04
Vazão do gás auxiliar (L.min^{-1})	1,20
Vazão do gás de plasma (L.min^{-1})	16,00
Padrão interno	Ir e Rh

Fonte: Autoria própria.

Tendo em vista que a prata pode reagir com o ácido clorídrico presente na água régia formando um precipitado (AgCl) (YANG *et al*., 2017; DIAS, 2015), optou-se pela utilização de um ensaio de solubilização da prata empregando o ácido nítrico para o valor da solubilização utilizado como referência para o cálculo de extração da prata nas etapas seguintes (PETTER, VEIT, BERNARDES, 2014; LEE *et al*., 2013; ÖZMETIN *et al*., 2000). Este ensaio foi realizado utilizando apenas amostras de células fotovoltaicas do modelo de painel fotovoltaico no qual foi identificada maior concentração de prata pelo processo de caracterização com água régia.

Desta forma, adotou-se como referência para a concentração de prata nas células fotovoltaicas o resultado obtido pela lixiviação com ácido nítrico (realizado em triplicata) nas seguintes condições: temperatura de 55ºC, concentração de HNO_3 de 2,3M em 2h de ensaio. Estas condições foram estabelecidas após a realização de diferentes ensaios de forma a otimizar a solubilização da prata.

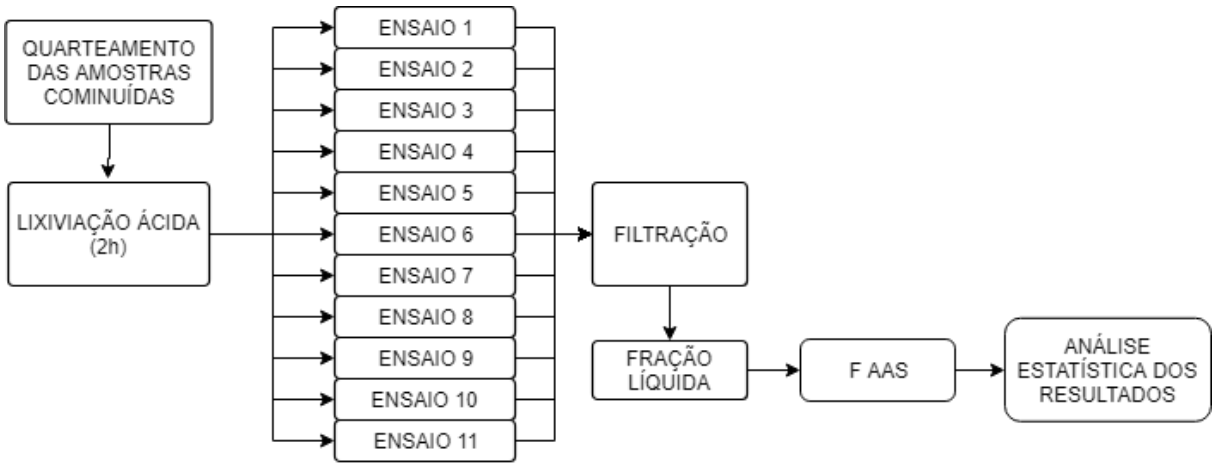
Com o objetivo de minimizar a contaminação das amostras e os erros de leitura, todas as vidrarias passaram por processo de limpeza e descontaminação, permanecendo em solução de detergente alcalino (5%) por 24h, posteriormente em meio ácido (15%) por 24h e então lavadas com água ultrapura (*milli-Q*).

A partir da determinação da concentração inicial de prata nas amostras de células fotovoltaicas foram realizados os ensaios de lixiviação ácida da etapa seguinte.

4.5 ETAPA 3 - ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DAS CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

Na Etapa 3 foi estudada a lixiviação ácida variando a temperatura e a concentração do ácido nítrico para a extração da prata do modelo com a maior concentração do metal dentre os modelos caracterizados. A Figura 14 ilustra a 3ª etapa do trabalho.

Figura 14 - Esquema metodológico da Etapa 3.



Fonte: Autoria própria. Legenda: F AAS - *Flame Atomic Absorption Spectrometry*.

Na Etapa 3 (Figura 14) foram utilizadas as células fotovoltaicas já cominuídas, que haviam sido mecanicamente processadas antes da Etapa 2 e armazenadas. Estas amostras que se encontravam separadas por células foram então homogeneizadas (mantendo a separação por modelo de painel fotovoltaico) e quarteadas para cada modelo, obtendo amostras de 5g de cada modelo de painel fotovoltaico separadamente. Seguiu-se então para realização da lixiviação ácida da prata utilizando ácido nítrico em diferentes concentrações e temperaturas controladas.

O processo de lixiviação ácida foi realizado com soluções de ácido nítrico destilado em diferentes concentrações e temperaturas, visando à comparação dos resultados obtidos. A relação sólido-líquido utilizada foi de 0,05g/mL, assim como a adotada por Petter, Veit e Bernardes (2014), que obtiveram 100% de extração de prata de PCI utilizando HNO_3 concentrado com tempos de ensaios de 2 e 4h. Outros trabalhos como o de Rojas e Martins (2010), Lee et al. (2013) e Özmetin et al. (2000) analisaram a solubilização de prata em HNO_3, sem no entanto testarem a extração da prata para uma relação sólido-líquido de 0,05g/ml sob as condições experimentais utilizadas no presente estudo. Não foi utilizada agitação magnética de forma minimizar custos energéticos.

Na etapa de lixiviação ácida foi utilizado o ácido nítrico em diferentes concentrações, simulando desde uma temperatura ambiente (25ºC) até temperaturas maiores (60ºC), passando ainda por ensaios com a mesma temperatura utilizada por Dias e Veit (2015) (42ºC), sugerida por Rojas (2009) como temperatura ideal para a solubilização da prata.

As vidrarias utilizadas seguiram o mesmo processo de limpeza e descontaminação já descrito na Etapa 2.

As análises foram realizadas em proporção de 1g de material cominuído para 20mL. Utilizou-se *Erlenmeyers* com capacidade nominal de 250mL acoplados a uma placa aquecedora com controle de agitação magnética (marca *Tecnal,* modelo TE-0853). Todos os procedimentos foram realizados no interior de uma capela de laboratório com ventilação forçada e a temperatura do sistema de lixiviação ácida foi monitorada pelo uso de um termômetro de mercúrio da marca *Incoterm* (-10/+110°C).

Foi utilizada uma balança analítica da marca *Quimis*, modelo Q-500L2010C, para pesagem das amostras de material cominuído. Após 2h cada uma das soluções lixiviadas obtidas foi filtrada em papel filtro quantitativo C42 - faixa azul (*Unifil*), com retenção de partículas de 1-2µm e seguiram para análise pela técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com chama (F AAS) no LabPetro para determinação quantitativa de prata, chumbo e alumínio.

Para o delineamento experimental da etapa de lixiviação ácida da presente pesquisa, empregou-se o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), tendo em vista que trabalhos como os de Joda e Rashchi (2012) e Motta (2018) mostraram que o DCCR pode ser empregado de forma a otimizar a quantidade de ensaio e insumos de lixiviação, chegando, no entanto, a resultados semelhantes aos obtidos pelo método fatorial completo.

Joda e Rashchi (2012) utilizaram o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) com o intuito de analisar parâmetros da lixiviação com ácido nítrico para recuperar Cu, Ag, Au e Pd de PCI. Foi estudada a concentração do lixiviado, temperatura, tempo e razão sólido-líquido, sendo possível recuperar 87.30% da Ag e 97.65% do Cu presente nas PCI. Em outra pesquisa, Motta (2018) utilizou o DCCR e o delineamento fatorial completo para avaliação da influência da concentração de ácido nítrico e da razão sólido líquido na lixiviação do cobre de PCI de *tablets*, sendo

obtida extração de 92,02% do Cu. Com a comparação dos resultados obtidos, concluiu-se que o DCCR utilizou menor quantidade de ensaio e insumos de lixiviação, chegando, no entanto, a um resultado semelhante.

Este planejamento experimental é recomendado na otimização de processos, possibilitando: gerar superfícies de resposta; quantificar os efeitos dos fatores independentes e de suas interações; reduzir o número de ensaios e os custos (JODA, 2012; PEREIRA, 2017). A partir deste delineamento foram analisadas a influência dos fatores independentes (temperatura e concentração) sobre o fenômeno de lixiviação da prata a partir de células fotovoltaicas.

No presente estudo, o número de ensaios foi determinado pelo DCCR utilizando dois fatores: concentração de ácido nítrico e temperatura, apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros máximos adotados e valores de alfa correspondentes.

Parâmetros	**Códigos**	**Valores de alfa (α)**				
		-1,41	**-1**	**0**	**1**	**1,41**
Concentração de HNO_3 (M)	X1	1	2,3	5,5	8,7	10
Temperatura (ºC)	X2	25	30	42	55	60

Fonte: Autoria própria.

Aplicando o DCCR foram gerados 4 pontos de vértice, 4 pontos axiais e 3 repetições no centro, totalizando 11 ensaios por modelo de painel fotovoltaico, como ilustra a Tabela 6.

Tabela 6 - Ensaios estipulados pelo DCCR.

Ensaios (nº)	**Concentração de HNO_3 (M)**	**Temperatura (ºC)**
1	2,3	30
2	8,7	30
3	2,3	55
4	8,7	55
5	1	42
6	10	42
7	5,5	25
8	5,5	60
9	5,5	42
10	5,5	42
11	5,5	42

Fonte: Autoria própria.

A partir dos resultados experimentais foi determinado um modelo matemático e foram geradas superfícies de respostas. O método de superfície de resposta (MSR) é uma ferramenta de otimização que consiste em um grupo de técnicas matemático-estatísticas utilizada para análise e modelagem de problemas, em que uma resposta particular é função de diversas variáveis e o principal objetivo é otimizar esta resposta (BOX; WILSON, 1961; BEZERRA et al., 2008).

Utilizando uma ferramenta estatística de análise de variância (ANOVA) foi testada a significância e adequação do modelo. Para análise dos dados também foi utilizada a razão de variação de Fischer (valor F), medida estatisticamente válida de quão bem os fatores descrevem a variação nos dados sobre sua média.

4.6 ETAPA 4 - ANÁLISE DA LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DA PRATA *VERSUS* TEMPO

Esta etapa teve como propósito analisar o tempo de reação na lixiviação ácida da prata das células fotovoltaicas. Com este objetivo, a combinação da temperatura e da concentração do ácido nítrico identificada na Etapa 3 como mais eficiente para lixiviação ácida da prata foi adotada em um novo ensaio. Neste experimento foram utilizadas 3 amostras quarteadas (triplicata) de 5g do modelo C de painel fotovoltaico e foram retiradas alíquotas de 10mL para análise a cada 30min, de forma a construir a curva de relação da extração da prata pelo tempo de reação, buscando a otimização do tempo de ensaio. Com os resultados das triplicatas foram calculadas as médias de extração para cada tempo de análise.

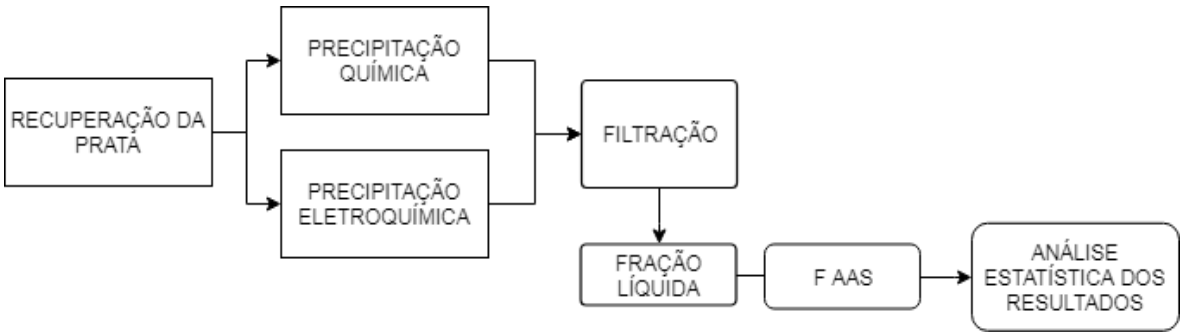
As alíquotas retiradas foram filtradas e avolumadas e seguiram para análise por F AAS para determinação da concentração de Ag, Pb e Al. As soluções lixiviadas e avolumadas foram separadas para que o aquele que apresentasse maior solubilização da prata fosse utilizado na Etapa 5.

4.7 ETAPA 5 - RECUPERAÇÃO DA PRATA POR PRECIPITAÇÃO

O objetivo desta etapa foi determinar a extração de prata por precipitação química e eletroquímica, comparando posteriormente os resultados obtidos.

A Figura 15 mostra as principais etapas realizadas para a recuperação da prata por precipitação.

Figura 15 – Esquema metodológico da Etapa 5.



Fonte: Autoria própria. Legenda: F AAS - Espectrometria de Absorção Atômica com chama.

A Figura 15 mostra, de forma geral, os processos para a recuperação da prata a partir de duas diferentes rotas. A precipitação química foi realizada no Laboratório de Caracterização Ambiental de Resíduos (LACAR), já a precipitação eletroquímica contou com o apoio do laboratório de eletroquímica do LabPetro.

4.7.1.1 Precipitação química da prata

Na precipitação química foram utilizados os reagentes carbonato de sódio e o ácido clorídrico, que foram selecionados com base nas informações de Vogel (1981) quanto à sua eficácia na precipitação da prata (baixa solubilidade em água e por se tratarem de reagentes acessíveis).

Desta forma, após a lixiviação ácida nas condições ótimas de extração da prata das células fotovoltaicas, cerca de 200mL da lixívia foram separadas para a etapa de precipitação.

Em 50mL da lixívia foi adicionada solução de 0,1M de carbonato de sódio (Na_2CO_3) para que ocorresse a precipitação de carbonato de prata (Ag_2CO_3), segundo a reação apresentada na Equação 1:

$$Na_2CO_3 + 2AgNO_3 \leftrightarrow Ag_2CO_3\downarrow + 2NaNO_3 \quad \text{(Eq. 1)}$$

A quantidade de solução de carbonato de sódio adicionada foi calculada por estequiometria, com adicional de 20% do valor calculado, tendo como base a concentração de prata determinada pela técnica de Espectrometria de Absorção

Atômica com chama (F AAS). As condições operacionais foram descritas na Tabela 3.

Em outra amostra de 50mL da lixívia foi adicionada solução de ácido clorídrico (HCl) 37% para que ocorresse a precipitação de cloreto de prata (AgCl), segundo a reação apresentada na Equação 2:

$$HCl + AgNO_3 \leftrightarrow AgCl\downarrow + HNO_3 \quad \text{(Eq. 2)}$$

A quantidade de solução de ácido clorídrico adicionada foi calculada por estequiometria, com adicional de 20% do valor calculado, tendo como base a concentração de prata determinada pela técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com chama (F AAS). As condições operacionais foram descritas na Tabela 3.

As soluções foram filtradas em papel filtro quantitativo C42 - faixa azul, com retenção de partículas de 1-2µm, e retirou-se uma alíquota da solução para análise por ICP MS para determinação da concentração de prata residual de cada ensaio.

4.7.1.2 Precipitação eletroquímica da prata

No ensaio de precipitação eletroquímica, também conhecido como eletrorrecuperação, 50mL das soluções lixiviadas foram submetidas a um processo eletroquímico para a precipitação da prata em solução.

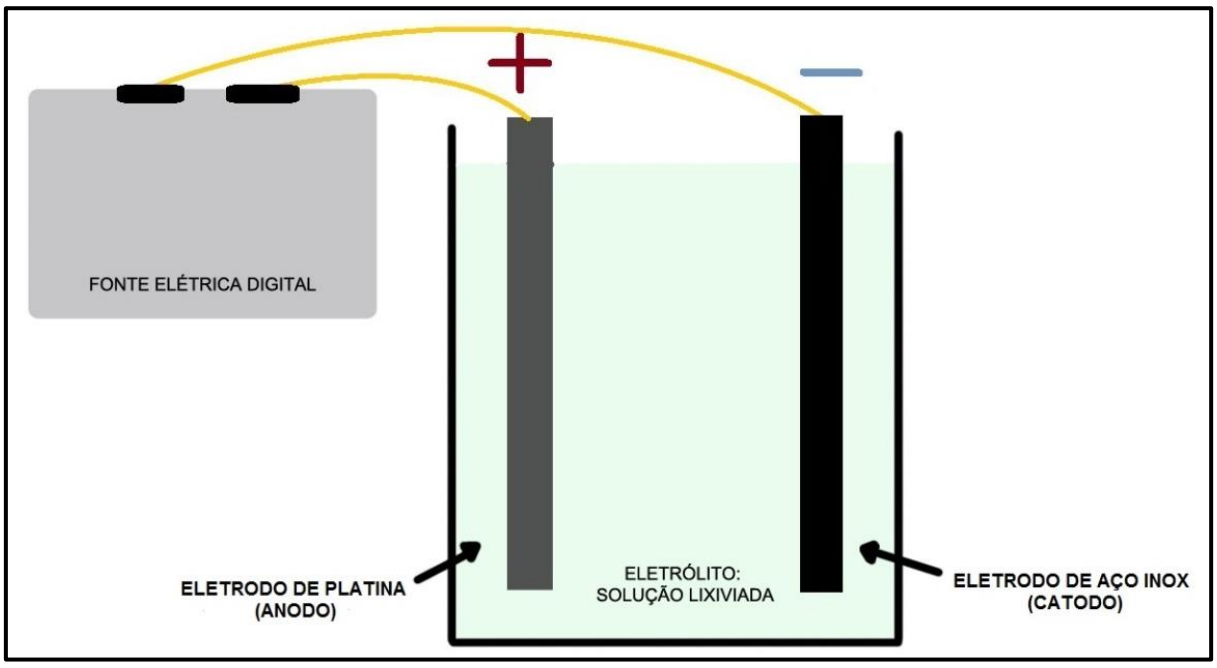
Alguns dos parâmetros adotados no processo eletroquímico tiveram como base o trabalho realizado por Lee *et al.* (2013), onde foi realizada a recuperação de prata de células fotovoltaicas por solubilização em ácido nítrico e eletroprecipitação. Em seu estudo, foi utilizada uma placa de platina (7cm × 2cm) como eletrodo positivo, enquanto uma placa de aço (7cm × 2cm) foi utilizada como eletrodo negativo. Foram mantidas condições de operação de: densidade de corrente de 60A/m² aplicados à 50mL de solução por período de 4h.

Neste trabalho foram utilizados os mesmos materiais como catodo e anodo, assim como a mesma densidade de corrente. No entanto, o tempo de duração do ensaio foi

de 1h, com base nas análises realizadas por Raju, Chung e Moon (2009). O espaço entre os elétrodos foi de 30mm e a temperatura de 21ºC (RAJU; CHUNG; MOON, 2011). O pH da solução no momento do ensaio era de 2,5.

Para realização do ensaio, uma célula eletrolítica, conforme ilustra a Figura 16, foi montada em um recipiente de vidro 100mL contendo um eletrodo de platina e outro de aço inoxidável, como anodo e catodo, respectivamente.

Figura 16 - Representação da montagem de alguns dos equipamentos para a precipitação eletroquímica.



Fonte: Autoria própria.

A temperatura ambiente foi mantida em 21ºC durante os experimentos. Os eletrodos foram ligados a uma fonte elétrica digital (Minipa, Modelo MPS-3005, 30V/5A) para que fosse fornecida corrente contínua, a tensão e a corrente foram monitorados utilizando um multímetro (Minipa, Modelo MA-149). A solução lixiviada foi então filtrada em papel filtro quantitativo, C42 - faixa azul, com retenção de partículas de 1-2µm e a fração líquida foi analisada por F AAS para determinação da concentração de prata residual. Todos os resultados obtidos foram analisados estatisticamente conforme proposto no planejamento experimental.

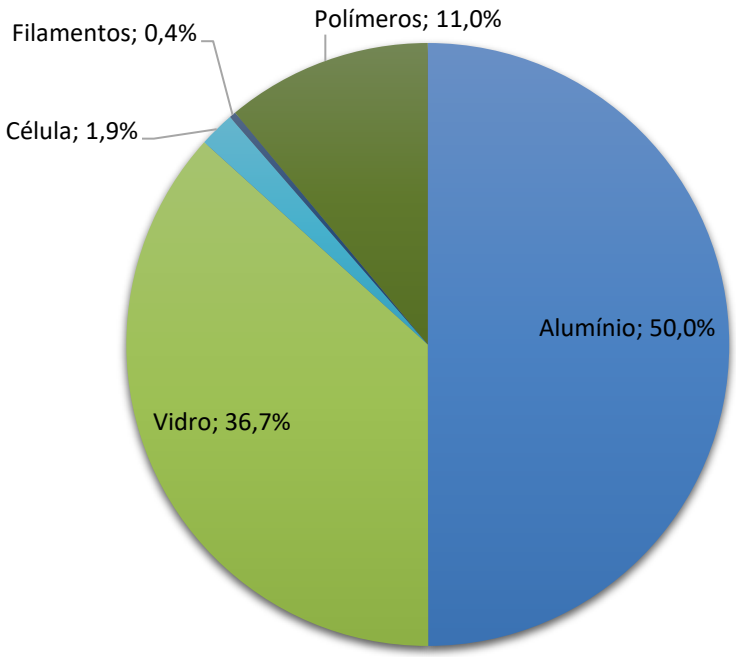
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir da coleta dos painéis fotovoltaicos e do planejamento e delineamento experimental obtiveram-se os resultados descritos nos tópicos a seguir.

5.1 ETAPA 1 - COMPOSIÇÃO GRAVIMÉTRICA DOS PAINÉIS FOTOVOLTAICOS

O resultado da composição gravimétrica dos modelos A, B e C de painéis fotovoltaicos é mostrado nas Figura 17, 18 e 19, respectivamente.

Figura 17 - Composição Gravimétrica do Modelo A de painel fotovoltaico.



Fonte: Autoria própria.

Conforme apresentado na Figura 17, metade da massa do painel fotovoltaico do Modelo A corresponde à moldura de alumínio, seguido de vidro (36,7%) e uma porcentagem menor de polímeros (11,0%). As células fotovoltaicas correspondem a 1,9% de todo o painel, representando cerca de 2,1g por Kg de painel fotovoltaico.

Estes resultados representam os valores médios obtidos para os três exemplares analisados. A massa total dos painéis fotovoltaicos do Modelo A teve desvio padrão de 0,74g entre os exemplares, como pode ser observado na Tabela 7.

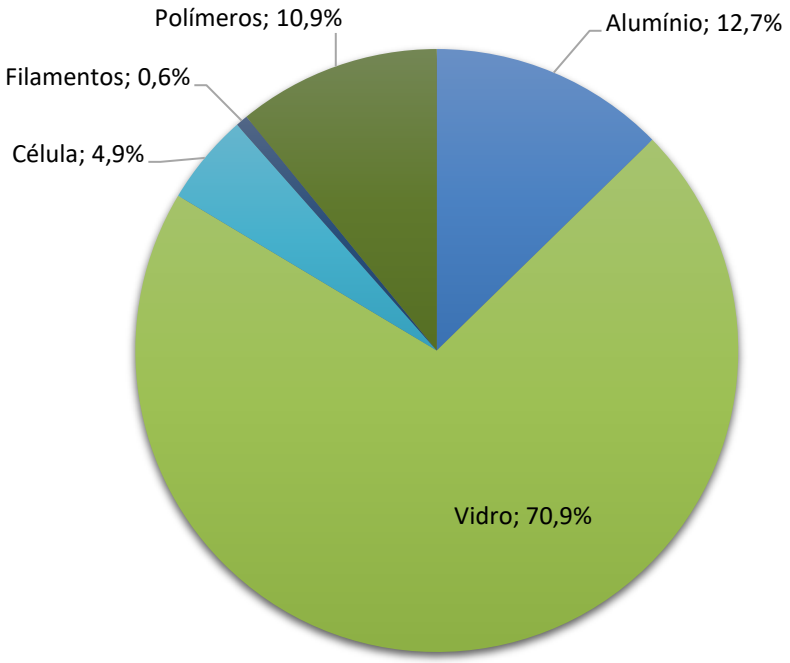
Tabela 7 - Composição em massa do painel fotovoltaico modelo A

Variável (g)	Painel fotovoltaico	Moldura de alumínio	Vidro	Polímeros	Célula fotovoltaica	Filamentos metálicos
Painel A.1	127,03	63,57	46,57	13,76	2,35	0,77
Painel A.2	126,86	63,37	42,90	17,57	2,68	0,34
Painel A.3	128,22	64,03	50,90	10,81	2,25	0,23
Média	127,37	63,66	46,79	14,05	2,43	0,45
σ	0,74	0,34	4,01	3,39	0,23	0,29
Média (%)	100,00	49,98	36,73	11,04	1,91	0,35

Fonte: Autoria própria. Legenda: σ = Desvio Padrão.

As maiores diferenças de composição entre os painéis ocorreram nas frações de vidros e de polímeros, apresentando maior consistência na composição de células fotovoltaicas. O resultado da composição gravimétrica do Modelo B de painéis fotovoltaicos é apresentado na Figura 18.

Figura 18 - Composição Gravimétrica do Modelo B de painel fotovoltaico.



Fonte: Autoria própria.

Diferentemente do Modelo A, o Modelo B (Figura 18) possui maior composição de vidro (70,9%), seguido de 12,7% de moldura de alumínio. As células fotovoltaicas

compõem 4,9% do painel, chegando a aproximadamente 48,9g por kg de painel fotovoltaico.

A massa total dos painéis solares fotovoltaicos do modelo B teve desvio padrão de 45,83g entre os exemplares, como pode ser observado na Tabela 8.

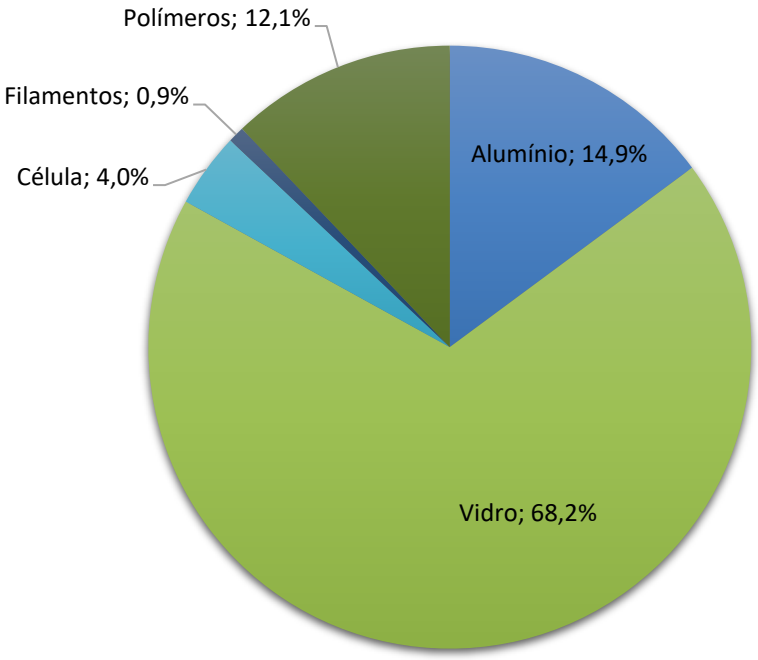
Tabela 8 - Composição em massa do painel fotovoltaico de modelo B.

Variável (g)	Painel fotovoltaico	Moldura de alumínio	Vidro	Polímeros	Célula fotovoltaica	Filamentos metálicos
Painel B.1	7360,00	938,50	5202,56	819,54	351,60	47,80
Painel B.2	7450,00	939,80	5279,19	704,48	372,80	48,04
Painel B.3	7420,00	941,10	5279,48	664,12	362,96	48,36
Média	7410,00	939,80	5253,74	729,38	362,45	48,07
σ	45,83	1,30	44,32	80,64	10,61	0,28
%	100,00	12,68	70,90	10,88	4,89	0,65

Fonte: Autoria própria. Legenda: σ = Desvio Padrão, % = porcentagem do componente em relação à massa total do painel.

Nos resultados dos painéis fotovoltaicos de Modelo B foi observada maior variação da quantidade em massa de polímeros entre os exemplares analisados, sendo possível observar pouca variação da composição gravimétrica das molduras de alumínio. A composição gravimétrica dos painéis fotovoltaicos do Modelo C é apresentada na Figura 19.

Figura 19 - Composição Gravimétrica do Modelo C de painel fotovoltaico.



Fonte: Autoria própria.

Os resultados apresentados na Figura 19 são os valores médios obtidos para os três exemplares analisados. O Modelo C apresentou maior composição de vidro (68,2%) em relação a porcentagem de moldura de alumínio (14,9%), assim como no Modelo B. O Modelo C possui 4,0% de células fotovoltaicas em sua composição, cerca de 40g por Kg de painel fotovoltaico.

A massa total dos painéis solares fotovoltaicos do Modelo C teve desvio padrão de 35,12g entre os exemplares, como pode ser observado na Tabela 9.

Tabela 9 - Composição em massa do painel fotovoltaico de Modelo C.

Variável (g)	Painel fotovoltaico	Moldura de alumínio	Vidro	Polímeros	Célula fotovoltaica	Filamentos metálicos
Painel C.1	2000,00	293,00	1395,90	223,06	73,88	14,16
Painel C.2	2040,00	303,00	1417,05	232,23	73,80	13,92
Painel C.3	1970,00	297,00	1284,82	271,38	92,80	24,00
Média	2003,33	297,67	1365,92	242,22	80,16	17,36
σ	35,12	5,03	71,03	25,66	10,95	5,75
Média (%)	100	14,9	68,2	12,1	4,0	0,9

Fonte: Autoria própria. Legenda: σ = Desvio Padrão.

A quantidade em peso de moldura de alumínio e dos filamentos metálicos apresentou maior consistência entre os painéis fotovoltaicos do Modelo C analisado, observando-se maior variação da composição de vidro.

A média dos resultados obtidos para os modelos A, B e C mostra que os painéis são compostos majoritariamente por vidro (58,6%) e moldura de alumínio (25,8%), seguidos pelas porções de polímeros (11,3%), células fotovoltaicas (3,6%) e filamentos metálicos (0,6%). A Tabela 10 mostra a média de composição de cada material analisado para os três modelos assim como o desvio padrão e a variância de cada valor.

Tabela 10 – Análise estatística da composição gravimétrica dos modelos de painel fotovoltaico.

Variável (%)	Moldura de Alumínio	Vidro	Célula	Filamentos	Polímeros
Média	25,84	58,60	3,60	0,62	11,34
Desvio padrão	20,93	18,99	1,53	0,26	0,67

Fonte: Autoria própria.

O desvio padrão apresentou valores elevados para a composição da moldura de alumínio (20,9%) e do vidro (18,99%), o que ocorreu principalmente pela diferença gravimétrica da moldura e do vidro do modelo A.

Em seu livro, Radziemska (2014 *apud* Dias; Veit, 2015) ressalta que os painéis fotovoltaicos são compostos por aproximadamente 74% de vidro, 10% de moldura de alumínio, 6,5% de polímeros, 3% de silício (que compõe cerca de 95% da célula fotovoltaica) e pequenas quantidades de metais. No presente estudo, as porcentagens de composição determinadas são semelhantes, observando-se diferença apenas na composição de vidro e alumínio (cerca de 15% cada).

Olson (2013) analisou a composição de um painel fotovoltaico de silício policristalino e concluiu em sua pesquisa que 69% do painel correspondiam à fração de vidro, 14% à célula fotovoltaica juntamente com o EVA, 11% à moldura de alumínio, 4% aos polímeros/*backsheet*, 1% ao cobre e 1% à caixa de junção. Em outro trabalho, Latunussa (2016) observou que o painel fotovoltaico era composto de: 70% de vidro, 18% de moldura de alumínio, 5,1% de EVA (polímero), 3,7% de célula fotovoltaica e 1,5% de *backsheet (polímero)*, dentre outros materiais.

Estes dados corroboram com o resultado obtido nesta etapa da pesquisa, mostrando diferenças quanto à porcentagem de vidro e alumínio do Modelo A, principalmente. O painel fotovoltaico do Modelo A é feito com um vidro de menor resistência, por outro lado, apresenta moldura de alumínio reforçada, justificando o resultado obtido. As demais diferenças observadas podem ocorrer com a variação do modelo e fabricante do painel fotovoltaico.

Apesar de a célula fotovoltaica representar apenas 3,6% da composição em massa dos painéis fotovoltaicos, nela está contida a toda prata destes equipamentos. Desta forma, visando a recuperação da prata, a determinação da composição da célula fotovoltaica é fundamental para determinar o potencial de reciclagem do painel fotovoltaico.

5.2 ETAPA 2 - CARACTERIZAÇÃO DAS CÉLULAS FOTOVOLTÁICAS

Os resultados da caracterização para a quantificação da concentração de prata nas células fotovoltaicas foram analisados, à priori, separadamente por modelo de painel fotovoltaico. A Tabela 11 a seguir sintetiza os resultados de caracterização das células fotovoltaicas dos três modelos e mostra a média de concentração de cada metal, os resultados detalhados por modelo de painel fotovoltaico são apresentados no APÊNDICE A.

Tabela 11 - Caracterização das células fotovoltaicas dos diferentes modelos de painéis fotovoltaicos.

Variável (%)	**Composição da célula fotovoltaica (% em massa)**						
	Prata (Ag)	**Cobre (Cu)**	**Alumínio (Al)**	**Chumbo (Pb)**	**Ferro (Fe)**	**Outros metais**	**Silício (Si)**
Modelo A	0,03	1,20	3,30	0,13	<LQ	3,78	91,55
Modelo B	0,09	0,02	6,73	0,27	0,005	2,18	90,71
Modelo C	0,26	0,01	5,77	0,06	0,006	0,96	92,93
Média	0,13	0,41	5,27	0,15	0,004	2,31	91,73
σ	0,12	0,69	1,77	0,11	0,003	1,41	1,12

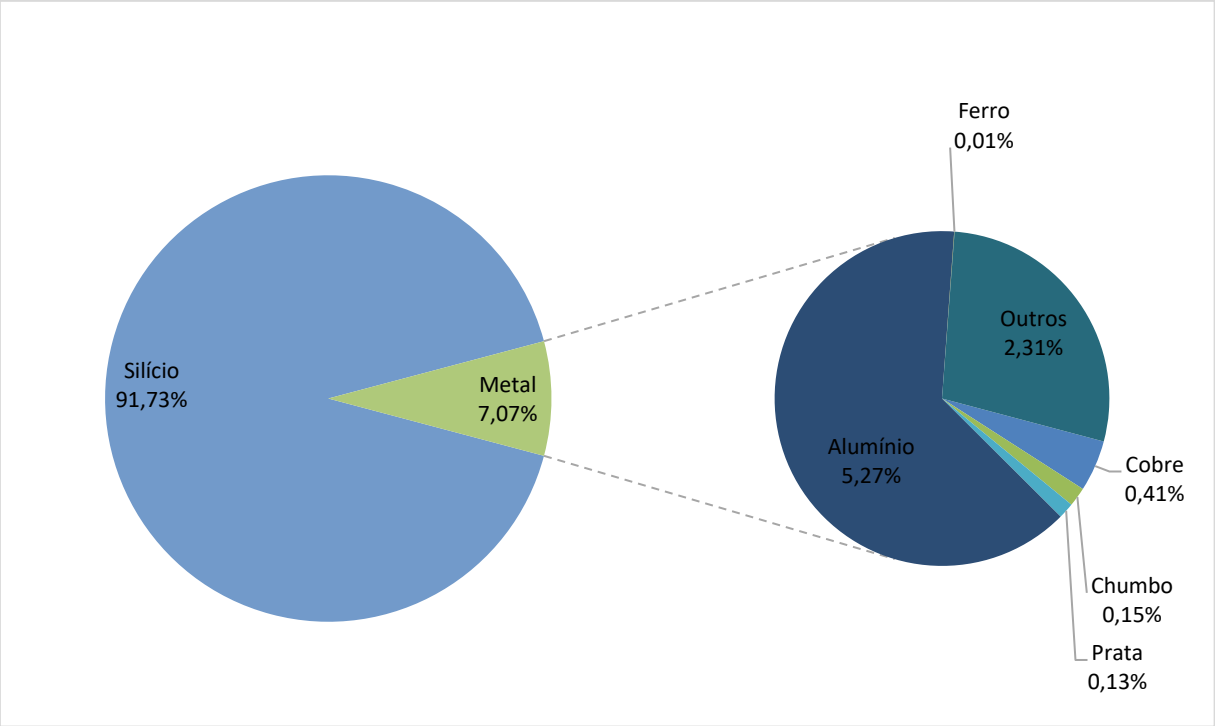
Fonte: Autoria própria. Legenda: σ = Desvio padrão; LQ = Limite de quantificação (LQ_{ferro} = 0,316mg/L).

Conforme observado na Tabela 11, a média dos resultados obtidos para os modelos A, B e C quanto a composição das células fotovoltaicas mostra que a maior parte da

célula fotovoltaica é composta por silício (91,7%), sendo que, dentre os metais identificados, a maior fração corresponde ao alumínio (5,3%).

A maior variação de composição dos modelos foi quanto a porcentagem de alumínio que compõe as células fotovoltaicas (1,8%), sendo que os metais com menor variação foram a prata (0,1%), o chumbo (0,1%) e o Fe (0,003%). A Figura 20 apresenta a composição média da célula fotovoltaica dos modelos de painéis fotovoltaicos analisados (as gráficos separados por modelo são apresentados no APÊNDICE B).

Figura 20 – Média dos resultados de caracterização das células fotovoltaicas dos modelos de painéis fotovoltaicos analisados.



Fonte: Autoria própria.

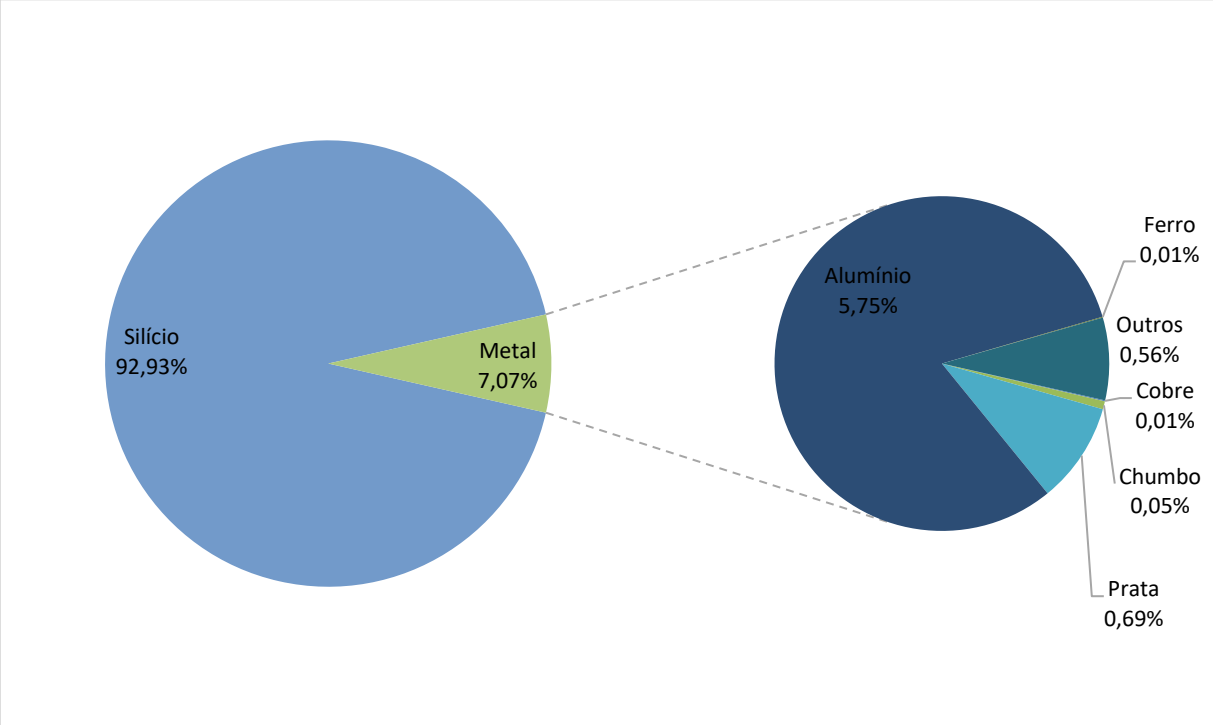
A média de composição de célula fotovoltaica dos modelos (Figura 20) apresentou composição majoritária de silício (91,7%), como reportado na literatura (DIAS *et al.*, 2016; LEE *et al.*, 2013; OLSON, C.L.; GEERLIGS, L.J.; GORIS, M.J.A.A.; BENNETT, I.J.; CLYNCKE, 2013).

Embora a média de prata por tonelada de célula fotovoltaica seja de 1,3kg, houve variação de até 1,2kg de prata/ton de célula fotovoltaica. Para o Modelo A, a prata possui uma concentração de 286g por tonelada de célula fotovoltaica. Já o Modelo B apresenta cerca de 856g de prata por tonelada de célula fotovoltaica, enquanto

aproximadamente 2,6kg de prata por tonelada de célula fotovoltaica podem ser encontradas no Modelo C.

A partir dos resultados obtidos da caracterização com água régia foi selecionado o Modelo C de painel fotovoltaico, por apresentar maior concentração de prata, para a realização de um ensaio de lixiviação com ácido nítrico. Neste ensaio foi obtida uma média de 344,78mg/L de prata na célula fotovoltaica, valor superior ao obtido na caracterização com água régia. A Figura 21 mostra a composição do painel fotovoltaico C considerando o resultado da nova concentração de prata.

Figura 21 - Média dos resultados de caracterização das células fotovoltaicas do Modelo C de painel fotovoltaicos considerando a concentração da prata obtida pela solubilização em ácido nítrico.



Fonte: Autoria própria.

Utilizando esta lixiviação de referência para a prata infere-se que é possível recuperar até 6,87kg de prata em uma tonelada de célula fotovoltaica. Desta forma, com base nestes resultados e visando a reciclagem da prata, a caracterização com ácido nítrico deve ser preferencialmente utilizada, já que possibilita maior solubilização deste metal em relação à digestão com água régia.

A Tabela 12 a seguir mostra a porcentagem em massa da prata e de outros metais que compõe os modelos analisados de painéis fotovoltaicos comparada com outros estudos de caracterização de REEE.

Tabela 12 - Porcentagem em massa de metais na composição das células fotovoltaicas analisadas e de diferentes componentes de REEE reportados na literatura.

Fonte	Elemento / EEE	Porcentagem em massa de REEE					
		Prata	**Cobre**	**Alumínio**	**Chumbo**	**Ferro**	**Silício**
Resultados obtidos no presente estudo	Célula Fotovoltaica	0,69	0,41	5,27	0,15	0,004	91,73
DIAS; VEIT (2015)	Célula Fotovoltaica	1,4	0,1	-	0,09	-	96,74
OLSON (2013)	Célula Fotovoltaica	0,08	-	-	-	-	-
DUBEY; JADHAV; ZAKIROVA (2013)	Célula Fotovoltaica	0,2	-	-	3,33	-	-
LEE *et al.*, (2013)	Célula Fotovoltaica	1,67	-	7,68	-	-	-
YAMANE (2011)	PCI de celular	0,21	34,5	0,26	1,87	10,57	-
YAMANE (2011)	PCI de computador	0,16	20,19	5,7	5,53	7,33	-
KASPER *et al.* (2011)	PCI de celular	0,06	38,57	0,64	1,22	4,27	-
MOTTA (2018)	PCI *tablet*	-	25,76	0,69	0,40	1,62	-
REBELLO (2018)	Lâmpadas de LED	0,038	9,45	11,09	-	-	-

Fonte: Autoria própria. Legenda: PCI – Placa de Circuito Impresso; "-": Metais não analisados.

Conforme observado na Tabela 12, a concentração de metais varia tanto entre REEE quanto entre células fotovoltaicas devido à diversidade de fabricantes e modelos, reagentes utilizados na caracterização, técnicas de determinação da concentração de metais, dentre outros fatores experimentais.

A presença do chumbo nos painéis solares, assim como nas PCI, foi constatada em quase todos os estudos apresentados na Tabela 12. O chumbo é considerado um

metal tóxico, podendo causar danos ao sistema nervoso, sanguíneo, renal e reprodutivo em seres humanos (BABU; PARANDE; BASHA, 2007). Desta forma, ressalta-se a importância da correta destinação destes resíduos sólidos.

Em sua pesquisa, Dias (2015) analisou a concentração de chumbo em painéis fotovoltaicos, segundo o método estipulado pela NBR 10005/2004, concluindo assim que, segundo a NBR 10004/2004, os resíduos sólidos de painéis fotovoltaicos devem ser considerados como resíduos sólidos Classe I (perigosos), por ultrapassar o limite de concentração máximo permitido para o chumbo no lixiviado (>1,0mg/L).

A concentração de cobre encontrada em células fotovoltaicas é inferior à obtida em PCI, no entanto, ressalta-se que uma porção do cobre dos painéis fotovoltaicos se encontra nos filamentos metálicos, que não foram analisados neste estudo. Em seu trabalho, Dias (2015) constatou que os filamentos metálicos são compostos de cobre (82,8%) revestido com estanho (10,4%) e chumbo (6,78%).

Com relação à prata, é possível observar que a faixa de concentração em células fotovoltaicas reportadas nos diferentes trabalhos citados (0,08 - 1,67%) é similar da encontrada em PCI (0,06 – 0,21%).

Segundo a *U.S. Geological Survey* (2015), para a extração economicamente viável da prata a partir do minério, a concentração mínima é 0,07% em massa. Desta forma, justifica-se a importância da recuperação da prata em células fotovoltaicas, que apresentam, segundo os experimentos realizados no presente estudo, até 0,69% de concentração.

O consumo de prata pelo setor fotovoltaico é estimado em aproximadamente 10g/m² de painel fotovoltaico, sendo que, durante a última década, esta demanda superou em até 30% o suprimento anual da mineração da prata (GRANDELL; THORENZ, 2014). Somado a estes dados, o mercado fotovoltaico apresentou um crescimento de 30% no ano de 2017 em relação ao ano anterior, com estimativas de contínuo crescimento para os próximos anos (SOLAR POWER EUROPE, 2018). Sendo assim, ressalta-se a importância do equilíbrio entre oferta e demanda pela reciclagem de prata de REEE, dentre eles, dos painéis fotovoltaicos.

5.3 ETAPA 3 - ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DAS CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

Na etapa de lixiviação ácida seguiu-se apenas com o Modelo C de painel fotovoltaico, haja vista que este apresentou maior concentração de prata nas células fotovoltaicas, segundo a Etapa 2 deste trabalho.

Os resultados obtidos para os ensaios para solubilização da prata das células fotovoltaicas, assim como os parâmetros utilizados, são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Resultados de concentração de prata, chumbo e alumínio obtidos nos ensaios de lixiviação ácida do Modelo C de painel fotovoltaico.

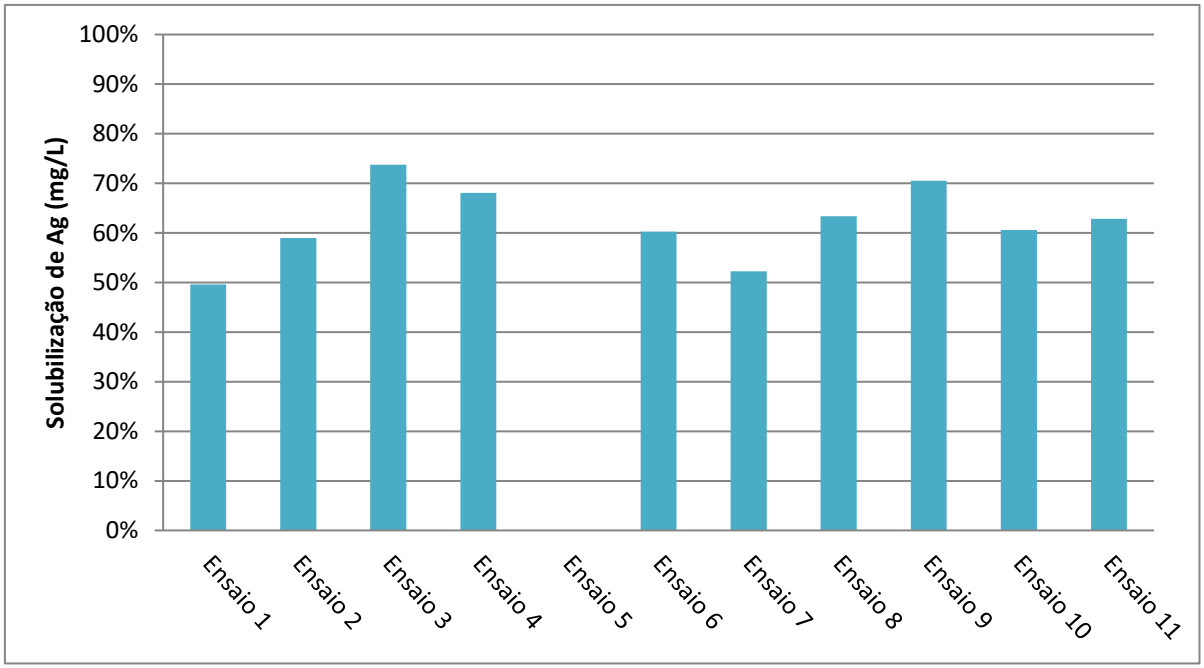
Ensaio (nº)	**Concentração de HNO_3 (M)**	**Temperatura (ºC)**	**Ag**		**Al**		**Pb**	
			mg/L	**%**	**mg/L**	**%**	**mg/L**	**%**
1	2,3	30	171,08	50	2492,75	74	42,25	30
2	8,7	30	203,25	59	2525,00	75	3,22	2
3	2,3	55	254,18	74	3490,00	100	55,00	39
4	8,7	55	234,73	68	2845,00	85	42,03	30
5	1	42	<LQ	<LQ	1686,75	50	16,70	12
6	10	42	207,85	60	2665,00	80	72,38	52
7	5,5	25	180,13	52	2252,75	67	46,43	33
8	5,5	60	218,53	63	3352,50	100	47,00	34
9	5,5	42	243,20	71	2637,50	79	52,30	37
10	5,5	42	208,83	61	3095,00	92	41,98	30
11	5,5	42	216,60	63	2757,50	82	84,08	60

Fonte: Autoria própria. Legenda: LQ = Limite de quantificação (LQ_{Ag} = 0,07754).

A Tabela 13 também mostra os resultados das concentrações de alumínio e chumbo solubilizadas, estes elementos foram analisados juntamente com a prata por terem apresentado maiores concentrações em relação aos demais metais analisados na etapa de caracterização.

Na Figura 22 é possível visualizar os resultados de solubilização de prata obtidos nas diferentes condições de temperatura e concentração de ácido nítrico, assim como sua comparação com os resultados de concentração de prata obtidos na lixiviação de referência (utilizando ácido nítrico).

Figura 22 – Solubilização de prata obtida nos ensaios de lixiviação ácida do painel fotovoltaico modelo C.



Fonte: Autoria própria.

Como pode ser observado na Figura 22, nos ensaios 3 e 4 que para uma mesma temperatura a elevação da concentração do ácido nítrico não resultou em aumento de extração de prata. De modo semelhante, ao comparar os ensaios no ponto central (9,10 e 11) com o ensaio 8, percebe-se que também não há aumento da extração da prata na elevação da temperatura de 42 para 60ºC. No entanto, comparando os ensaios 1 com 3 e 2 com 4, observa-se que há aumento da extração de prata com a elevação da temperatura de 30 para 55ºC. Para o modelo C de painel fotovoltaico, as condições ótimas de solubilização da prata foram temperatura de 55ºC e concentração de HNO_3 de 2,3M (ensaio 3). Entende-se assim que não foram necessárias altas concentrações de ácido nítrico ou o aumento da temperatura até o valor máximo estudado para que ocorresse a ótima solubilização da prata.

Apenas para o Ensaio 5 a quantidade de prata ficou abaixo do limite de detecção da técnica de análise (<0,02mg/L), devido, possivelmente, à concentração de ácido nítrico utilizada (1M), que pode ser insuficiente para solubilização da prata, como também foi identificado por outros autores (BAS; DEVECI; YAZICI, 2014; LEE *et al.*, 2013).

A partir dos resultados experimentais, e com auxílio do *software Action*, foi gerada a Tabela 14, que apresenta a análise estatística dos dados obtidos.

Tabela 14 – Tabela Anova gerada pela análise dos resultados – Modelo C.

Variáveis Independentes	G.L.	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F_{calc}	P-valor
$[HNO_3]^2$	1	25325,40	25325,40	687,95	$2,03x10^{-7}$
T^2	1	11921,44	11921,44	323,84	$1,89\ x10^{-6}$
$[HNO_3]$	1	2741,89	2741,89	74,48	0,0001
T	1	931,23	931,23	25,29	0,002
$[HNO_3]$:T	1	52,89	52,89	1,44	0,275
Resíduos	6	220,88	220,88		

Fonte: Autoria própria. Legenda: T=Temperatura; T=Temperatura quadrática; $[HNO_3]$ = Concentração de ácido nítrico; $[HNO_3]$ = Concentração de ácido nítrico quadrática; $[HNO_3]$:T = Relação entre a temperatura e a concentração.

Os dados da Tabela 14 mostram a interação dos parâmetros analisados nos resultados de solubilização da prata obtidos, assim como o desvio padrão dos resultados.

O *p-value* indica a influência dos parâmetros analisados para a solubilização da prata. De forma a obter a relação dos fatores significantes (*p-value* < 0,05), foram então retirados aqueles com *p-value* > 0,05, que corresponde à interação entre as variáveis.

Com os valores estatisticamente significantes, obteve-se a Tabela 15, onde são encontrados os coeficientes do modelo matemático.

Tabela 15 - Fatores estatisticamente significantes para o delineamento composto central rotacional – Modelo C.

Variáveis Independentes	Estimativa	Desvio Padrão	F_{calc}	P-valor
$[HNO_3]^2$	-0,39	0,23	-1,69	0,133
T^2	-0,15	0,01	-2,72	0,029
$[HNO_3]$	5,24	2,61	2,01	0,085
T	1,77	0,36	4,88	0,002

Desvio Padrão dos Resíduos	Graus de Liberdade	R^2	R^2 ajustado
6,07	6	0,99	0,98

Fonte: Autoria própria. Legenda: T=Temperatura; T=Temperatura quadrática; [HNO3] = Concentração de ácido nítrico; [HNO3] = Concentração de ácido nítrico quadrática.

Com os valores dos coeficientes estatisticamente significantes é possível escrever o modelo matemático (equação 3) que descreve o percentual de extração da prata em função da variável Temperatura.

$$\text{Solubilização da prata (\%)} = -0{,}39 \times [\mathrm{HNO_3}]^2 - 0{,}15 \times [\mathrm{T}]^2 + 5{,}24 \times [\mathrm{HNO3}] + 1{,}77 \times \mathrm{T} \quad (3)$$

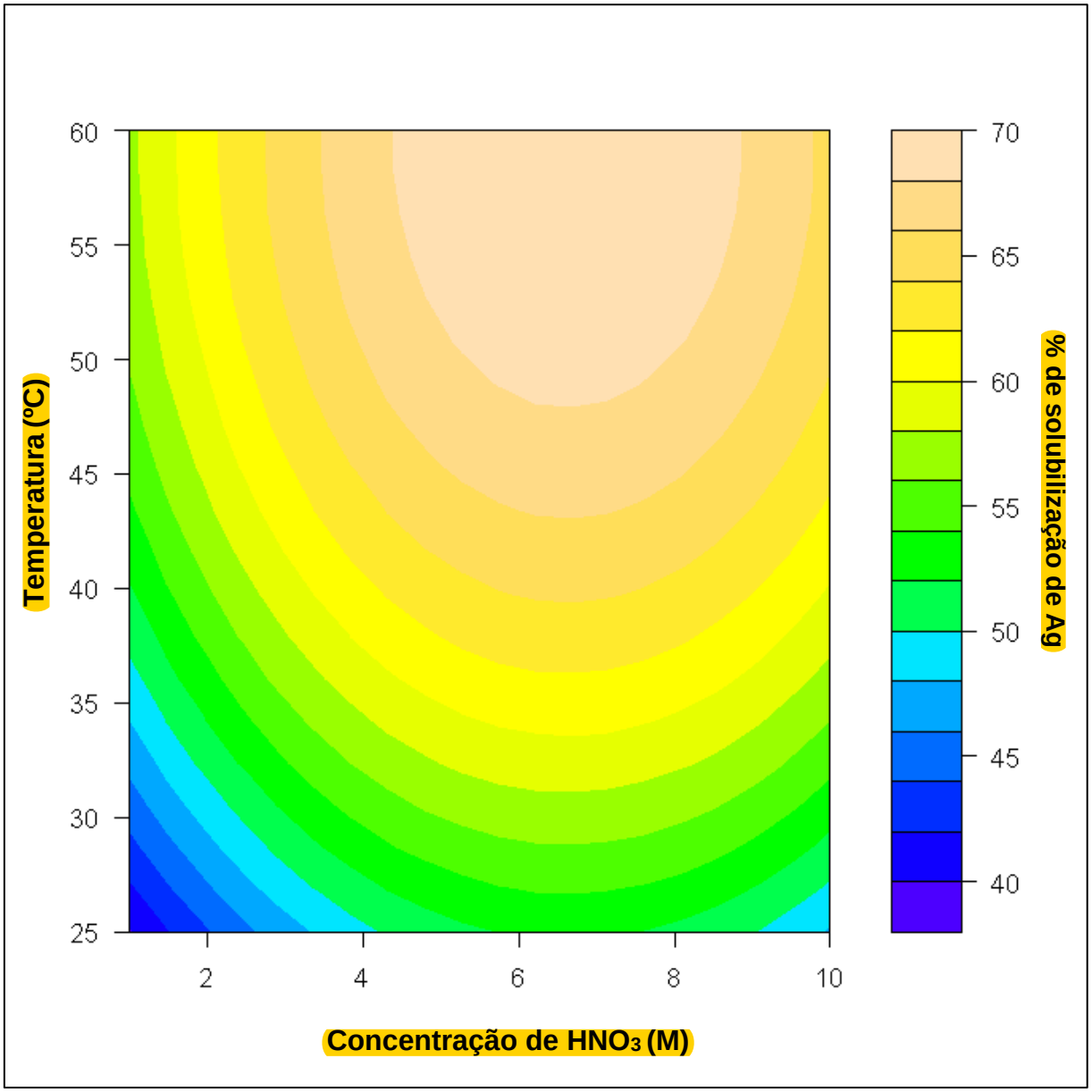
Como observado na Tabela 15, o modelo matemático para o DCCR apresentou R^2 = 0,99. Dessa forma, com base apenas no valor de R^2, o modelo DCCR pode ser utilizado como um modelo preditivo (FERREIRA *et al.*, 2007; NASERI JODA; RASHCHI, 2012).

Outra possível validação do modelo matemático é a análise dos valores de F_{calc} e $F_{tabelado}$. Se o valor de F_{calc} for maior que o valor de $F_{tabelado}$, podemos entender que o modelo matemático é estatisticamente significativo.

Considerando apenas os fatores significativos, para o modelo proposto pelo DCCR foi obtido F_{calc} = 261,56 e $F_{tabelado}$ = 4,12 respectivamente. Desta forma, o modelo matemático pode ser considerado estatisticamente significativo.

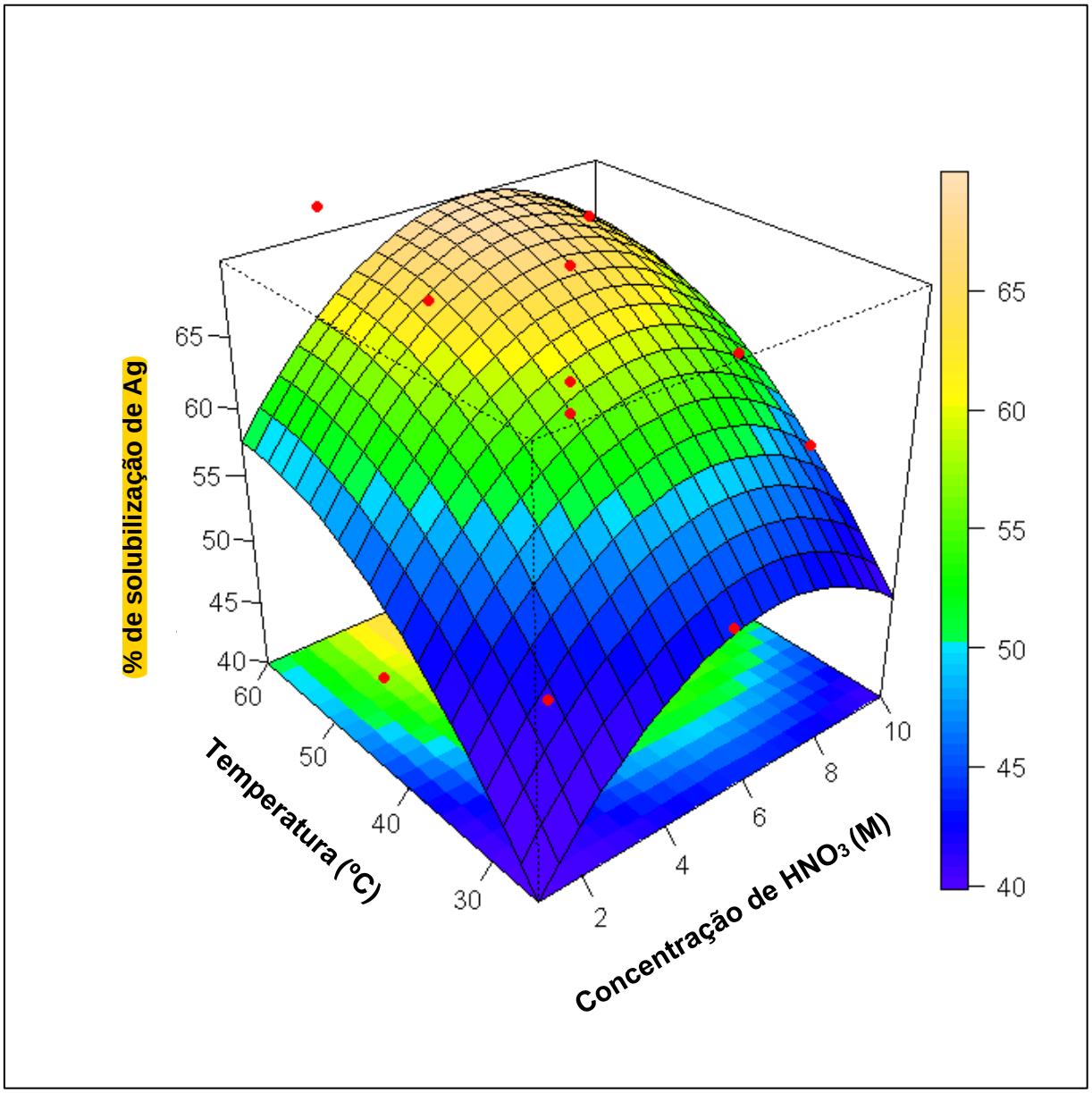
As Figura 23 e Figura **24** mostram a curva de interação entre as variáveis e a curva de contorno, respectivamente, geradas a partir do modelo matemático obtido com os parâmetros significativos e utilizando o *software Action*.

Figura 23 - Curva de interação entre variáveis para o delineamento composto central rotacional – Modelo C.



Fonte: Autoria própria.

Figura 24 - Curva de contorno para o modelo delineamento composto central rotacional – Modelo C.

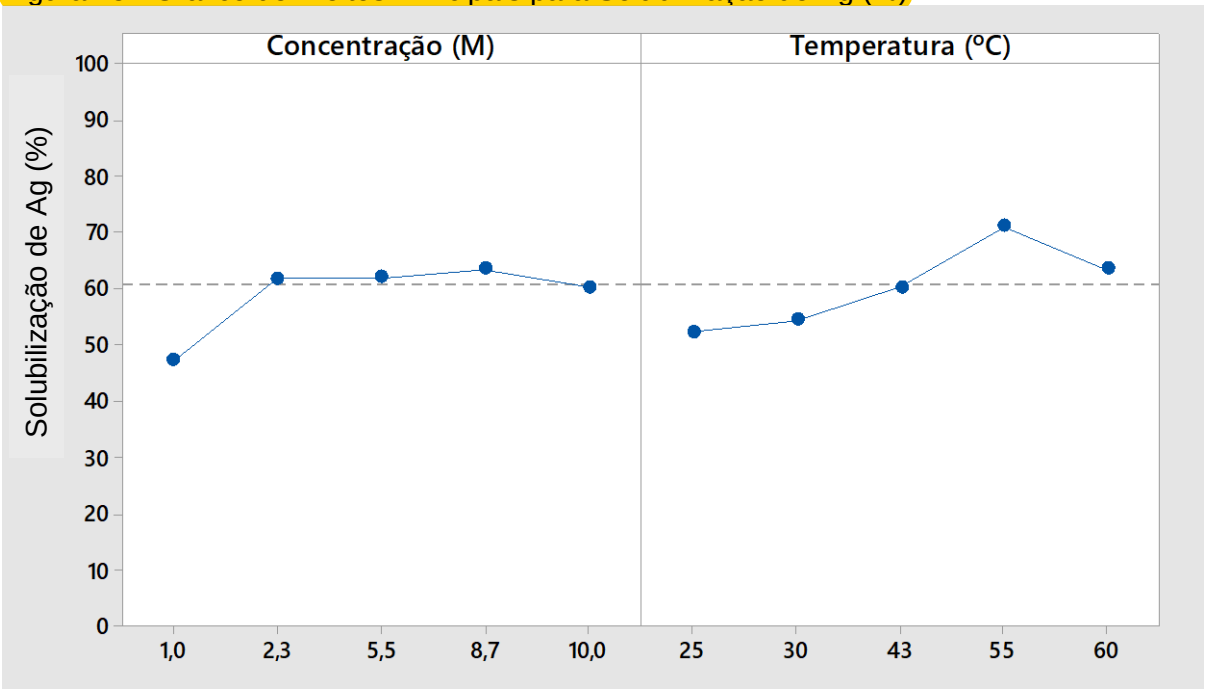


Fonte: Autoria própria. *Para que fossem gerados os gráficos foi estimado por interpolação o valor de concentração de Ag para o ensaio 5 ($Ag_{ensaio\ 5}$ = 47%).

A área de cor amarelo-laranja no gráfico apresentada na Figura 24 mostra a combinação de temperatura e concentração de ácido nítrico em que é possível obter melhores resultados de solubilização da prata (60-70%). A superfície de resposta gerada a partir dos resultados obtidos sugere que temperaturas entre 50–60ºC combinadas com concentração de HNO_3 entre 2–10M sejam melhor aplicáveis, dentre as faixas de parâmetros analisadas, para solubilização da prata presente em células fotovoltaicas.

Com o auxílio do software *Minitab* foi gerado o gráfico de efeitos principais, mostrado na Figura 25 a seguir.

Figura 25 - Gráfico de Efeitos Principais para Solubilização de Ag (%)



Fonte: Autoria própria.

Como observado na Figura 25, não há grande variação na porcentagem de solubilização da prata (60-63%) no intervalo de concentração de ácido nítrico de 2,3-10M, desta forma, neste trabalho, optou-se por adotar como parâmetros ótimos os mesmos utilizados no ensaio 3 (temperatura de 55ºC e concentração de HNO_3 de 2,3M), tendo em vista que este ensaio possibilitou a solubilização de 74% da prata. Estes parâmetros foram definidos ainda de forma a minimizar o emprego de ácido nítrico, uma vez que é utilizada menor concentração do reagente.

Rojas e Martins (2010), ao estudarem parâmetros para a lixiviação de prata com HNO_3, concluíram que a temperatura ótima seria de cerca de 42ºC, valor inferior, porém próximo da faixa obtida neste estudo. Já Özmetin et al. (2000) chegaram a parâmetros ótimos de 65ºC, concentração de ácido nítrico de 7,22M e tempo de reação de 20min. Embora a temperatura proposta por Özmetin et al. (2000) seja próxima da faixa ideal obtida neste trabalho, a concentração de ácido nítrico necessária se mostrou superior à concentração proposta (2,3M), diminuindo, no entanto, o tempo de reação para 20 min. Em seu trabalho, a dissolução em

concentrações ácidas abaixo de 3,95M foi insignificante, não sendo, portanto, analisadas.

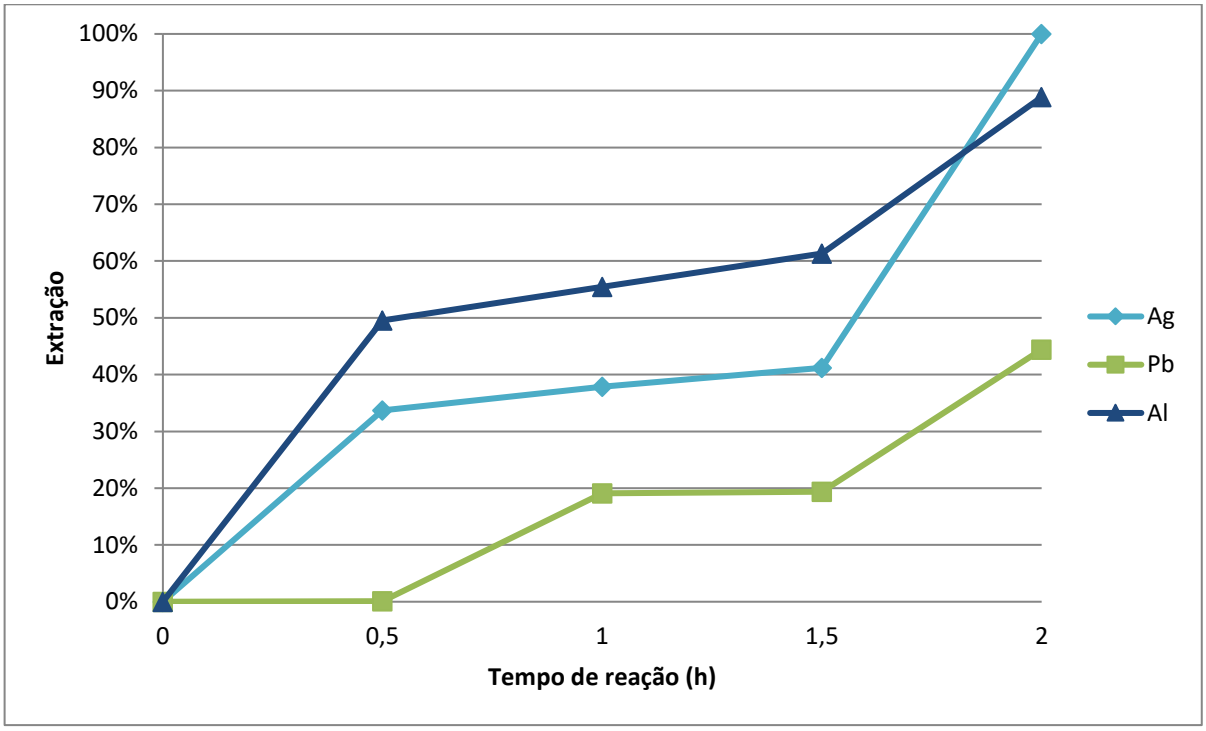
Bas, Devaci e Yazici (2014) determinaram como parâmetros ótimos para extração de prata de PCI a concentração de HNO_3 de 5M com temperatura de 70ºC, também com 2h de ensaio. No presente estudo foi determinado menor valor de concentração de HNO_3 (2,3M) e de temperatura (55ºC) provavelmente devido à ausência de outros metais presentes em PCI que também podem consumir o ácido nítrico. Além disso, esses parâmetros podem variar, dentre outros fatores, de acordo com o material lixiviado e sua cominuição, assim como pela razão sólido-líquido utilizada no experimento.

Em seu estudo, Naseri Joda e Rashchi (2012), utilizaram o DCCR e realizaram a lixiviação ácida, obtendo até 87,3% de solubilização de prata com temperaturas entre 60-70ºC e concentrações de HNO_3 entre 3-4M. Estes parâmetros também são próximos aos calculados neste trabalho como ideais para extração da prata.

5.4 ETAPA 4 - ANÁLISE DA LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DA PRATA *VERSUS* TEMPO

Nesta etapa, as condições ótimas de temperatura (55ºC) e concentração do ácido nítrico (2,3M), identificadas pelo método de superfície de resposta para lixiviação ácida da prata, foram adotadas em um novo ensaio para análise do tempo de reação de 2h, tendo como base os trabalhos de Dias e colaboradores (2016), Joda e Rashchi (2012) e de Lee e outros autores (2013), que mostram extração de até 100% da prata com tempos de ensaio entre 1-2h. A Figura 26 apresenta as porcentagens de extração ao longo do tempo de Ag, Al e Pb.

Figura 26 - Porcentagem de extração de Ag, Pb e Al *versus* tempo do Modelo C de painel fotovoltaico.



Fonte: Autoria própria.

Os valores de extração da prata por tempo, apresentados na Figura 26, foram calculados com base na relação entre a concentração de prata obtida na lixiviação de referência (ácido nítrico) e os resultados obtidos por tempo na presente etapa. A solubilização dos demais metais (Pb e Al) foi comparada com a média obtida na caracterização com água régia.

Partindo do tempo 0h, onde teve início o experimento, pode-se observar o aumento da concentração de todos os elementos analisados após 2h de ensaio. Para a prata e o alumínio houve maior diferenciação da solubilização dos metais nos 30min iniciais, observando-se extração de 49,5% do alumínio e 45,7% da prata. Com o tempo de reação de 2h foi possível extrair 100% da prata presente na célula fotovoltaica.

Como observado na Figura 26, foi possível solubilizar aproximadamente 90% do Al contido nas células fotovoltaicas. Considerando que as células fotovoltaicas são compostas majoritariamente por Al, Ag e Si, após o processo de lixiviação ácida, o material cominuído e filtrado remanescente será, em grande parte, formado pelo Silício. O Si contido nas células fotovoltaicas é utilizado na fabricação de vários componentes eletrônicos, sendo considerado um recurso escarço diante da atual demanda de produção (LEE *et al.*, 2013; PAIANO, 2015).

Em seu trabalho, Lee *et al.* (2013) obtiveram a extração máxima de prata com o tempo de 1h e com concentração de ácido nítrico de 6M, não observando aumento da solubilização com o aumento do tempo de reação. No presente estudo, em concentração de 2,3M de HNO_3 houve aumento da solubilização da prata em 43,6% com o acréscimo do tempo de reação de 1h para 2h.

Quando comparado ao ensaio realizado por Lee e outros autores (2013) com concentração de 2M de HNO_3, é possível observar um comportamento similar de reação do obtido no presente estudo. Lee e colaboradores extraíram cerca de 50% da prata em solução com 1h de experimento, somente 1% a menos dos resultados da presente pesquisa.

Observa-se desta forma que o aumento da concentração de ácido nítrico possibilita a diminuição do tempo de reação para extração da prata, no entanto, acarreta no aumento do uso de reagentes.

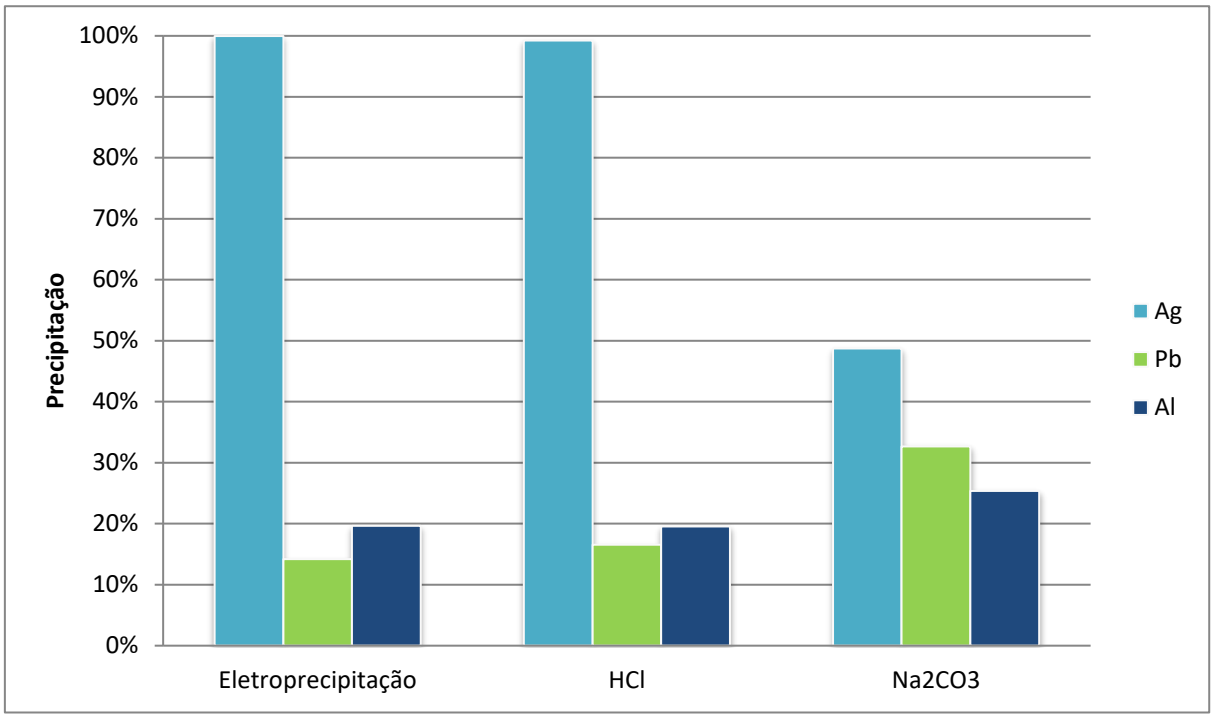
Rojas e Martins (2010) estudaram a recuperação de Ag de sucata de jóias utilizando ácido nítrico concentrado e concluíram como tempo ideal de reação cerca de 2h a uma temperatura de 43ºC. Estes resultados corroboram com os encontrados no presente estudo, onde o tempo de reação de 2h com temperatura de 55ºC foi capaz de solubilizar 95% da prata presente na célula fotovoltaica. Embora a temperatura utilizada seja 12ºC superior à utilizada no estudo de Rojas e Martins, foi utilizado o ácido nítrico diluído (2,3M).

Para o reaproveitamento da prata é importante que ocorra sua extração de forma seletiva, proporcionando um metal de maior grau de pureza, no entanto também foi solubilizado cerca de 88% do alumínio e 44% do chumbo. Desta forma, faz-se necessária a utilização de outros processos para separação destes metais. Assim, a solubilização do Al e do Pb indica que a lixiviação com ácido nítrico também possa ser utilizada para recuperação destes metais, que possui valor econômico, como o alumínio, ou necessite ser removido de forma a evitar contaminação, como o chumbo que é considerado um metal pesado.

5.5 ETAPA 5 - RECUPERAÇÃO DA PRATA POR PRECIPITAÇÃO

Nesta etapa foi determinada a extração de prata por precipitação química e eletroquímica para comparação destes resultados. Para realização destes ensaio foi empregada a solução lixiviada obtida na Etapa 4 utilizando os seguintes parâmetros: temperatura de 55ºC, concentração de HNO_3 de 2,3M e tempo de reação de 2h. A Figura 27 mostra o percentual de extração de prata obtido por cada método avaliado.

Figura 27 - Percentual de extração de prata, chumbo e alumínio de células fotovoltaicas do Modelo C de painel fotovoltaico por precipitação química (HCl e Na_2CO_3) e eletroprecipitação.



Fonte: Autoria própria.

Foram analisadas as porcentagens de precipitação por adição de ácido clorídrico, carbonato de sódio e também por eletroprecipitação, conforme a Figura 27.

A precipitação química com carbonato de sódio extraiu cerca de 48% da prata em solução, não se mostrando um reagente adequado sob as circunstâncias analisadas neste experimento. Além disso, juntamente com a prata, foi o método onde ocorreu maior precipitação dos demais metais em solução (32% de Pb e 25% de Al) conferindo maior contaminação do precipitado.

Dias *et al.* (2016) precipitou 94% da prata solubilizada, proveniente de células fotovoltaicas, utilizando 1,5g de cloreto de sódio com 99% de concentração. Na

presente pesquisa, foi utilizado como alternativa ao cloreto de sódio o carbonato de sódio, no entanto, a extração de prata da solução foi de apenas 48%.

Os métodos que apresentaram maior eficiência de remoção da prata foram a eletroprecipitação e a adição de ácido clorídrico, nas quais foi possível recuperar 99,98%, e 99,93% da prata em solução, respectivamente.

Lee *et al.* (2013) analisou a precipitação de prata pela adição de HCl e pela eletroprecipitação. Em seu estudo, foi adicionado HCl em solução contendo Ag, a reação foi mantida por 2h a diferentes temperaturas, obtendo o máximo de recuperação de 89.74%. Na análise eletroquímica, o experimento foi conduzido por 4h com 50ml da solução eletrolítica a uma densidade elétrica de 60A/m^2 em pH 5, obtendo recuperação de 87,44% da prata em solução.

No presente estudo foi possível precipitar mais de 99% da prata com a adição de HCl e tempo de reação de 5min. No ensaio eletroquímico também foi possível precipitar mais de 99% da prata aplicando uma densidade de corrente de 60A/m^2 em pH 2,5 e tempo de reação de 1h. Desta forma, no presente estudo, obteve-se resultados semelhantes aos de Lee *et al.* (2013) com menor tempo de reação, tanto na precipitação química como na eletroquímica.

Raju, Chung e Moon, (2009) estudaram a recuperação eletroquímica de prata de solução de prata usada em processos de eletro-oxidação mediada. Em seu estudo, indicaram, com tempo de ensaio de 1h, a densidade de corrente ideal para precipitação da prata de 1200A/m², superior à utilizada no presente trabalho. No entanto, este fator pode variar com diversos parâmetros, como: temperatura, distância entre os eletrodos, concentração de ácido nítrico, taxa de agitação e concentração de prata inicial na amostra.

Como observado, o processo eletroquímico e a precipitação química com adição de HCl se mostraram equivalentes em relação a extração de prata, sendo que na eletroprecipitação houve uma menor contaminação de chumbo no precipitado, no entanto, outros fatores devem ser analisados para determinação da técnica mais adequada a ser utilizada. Zhang e Xu, (2016) ressaltam a importância da análise de outros fatores como: o custo de investimento, geração de águas residuais, nível de industrialização do método, grau de toxicidade dos materiais utilizados e acessibilidade destes.

6 CONCLUSÃO

Segundo o resultado da composição gravimétrica, a composição média em massa de célula fotovoltaica dentre os painéis fotovoltaicos analisados é de cerca de 3,6%, no entanto esta é a fração onde é encontrada a prata, justificando sua importância ainda que não represente grande porção do painel fotovoltaico.

A análise das células fotovoltaicas, segundo os resultados para a lixiviação com HNO_3, apresentou maior solubilização da prata, mostrando que pode ser encontrado até 6,7kg de prata por tonelada de células fotovoltaicas.

A solubilização da prata utilizando ácido nítrico, em uma relação sólido-líquido de 0,05g/mL e 2h de tempo de reação, indicou como parâmetros ótimos: temperatura de 55ºC e 2,3M de concentração de HNO_3. A avaliação estatística indicou que a temperatura e a concentração de ácido nítrico são fatores significativos na solubilização da prata.

Com relação ao tempo de reação para solubilização da prata, utilizando os parâmetros ótimos obtidos, em 2h de experimento foi possível solubilizar 100% da prata em solução. Observou-se aumento de 49% de extração de prata com o acréscimo de 1h para 2h de reação.

O ensaio de precipitação química com adição de ácido clorídrico permitiu extrair cerca de 99,93% da prata em solução. Já a precipitação eletroquímica possibilitou a extração de 99,98% da prata. Somente a precipitação química com adição de carbonato de cálcio não apresentou um resultado satisfatório, nas condições do presente estudo, com cerca de 48% de extração de prata.

O processo eletroquímico e a precipitação química com adição de HCl se mostraram equivalentes em relação a extração de prata, sendo que na eletroprecipitação houve menor contaminação de chumbo no precipitado. A precipitação do alumínio ocorreu de forma semelhante nestes dois processos, sendo extraído da solução cerca de 20% deste metal.

A rota de reciclagem estudada mostrou a possibilidade de recuperação de até 99,98% da prata de células fotovoltaicas através da combinação de processos envolvendo a lixiviação ácida por ácido nítrico seguido de processo de eletroprecipitação.

REFERÊNCIAS

ABDEL-AAL, E. A.; FARGHALY, F. E. Preparation of silver powders in micron size from used photographic films via leaching–cementation technique. **Powder Technology**, v. 178, n. 1, p. 51-55, 2007.

AGNALDO, J. S.V.; CRESSONI, J. C.; VISWANATHAN, G. M. TiO2 dye sensitized solar cells. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 28, n. 1, p. 77-84, 2006.

AKCIL, A.; YAZICI, E.Y.; DEVECI, H. E-wastes: mines of future. Waste management. **Recycling and Environmental Technologies Magazine,** v. 10, p. 65–73, 2009.

ANDREWS, D.; RAYCHAUDHURI, A.; FRIAS, C. Environmentally sound technologies for recycling secondary lead. **Journal of Power Sources**, v. 88, n. 1, p. 124–129, 2000.

ARVIZU, D. T. BRUCKNER, H. CHUM, O. EDENHOFER, S. ESTEFEN, A. FAAIJ, M. FISCHEDICK, G. HANSEN, G. HIRIART, O. HOHMEYER, K. G. T. HOLLANDS, J. HUCKERBY, S. KADNER, Å. KILLINGTVEIT, A. KUMAR, A. LEWIS, O. LUCON, P. MATSCHOSS, L. MAURICE, M. MIRZA, C. MITCHELL, W. MOOMAW, J. MOREIRA, L. J. NILSSON, J. NYBOER, R. PICHS-MADRUGA, J. SATHAYE, J. SAWIN, R. SCHAEFFER, T. SCHEI, S. SCHLÖMER, K. SEYBOTH, R. SIMS, G. SINDEN, Y. SOKONA, C. VON STECHOW, J. STECKEL, A. VERBRUGGEN, R. WISER, F. YAMBA,T. ZWICKEL. Technical Summary. In: **IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation**. [O. Edenhofer, R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, K. Seyboth, P. Matschoss, S. Kadner, T. Zwickel, P. Eickemeier, G. Hansen, S. Schlömer, C. von Stechow (eds)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, p. 246, 2011.

AVRUTIN, V.; IZYUMSKAYA, N.; MORKOÇ, H. Semiconductor solar cells: Recent progress in terrestrial applications. **Superlattices and Microstructures**, v. 49, n. 4, p. 337–364, 2011.

BABU, B. R.; PARANDE, A. K.; BASHA, C. A. Electrical and electronic waste: a global environmental problem. **Waste Management & Research**, v. 25, n. 4, p. 307–318, 2007.

BALDÉ, C.P.; FORTI V.; GRAY, V.; KUEHR, R.; STEGMANN,P. **The Global E-waste Monitor - 2017**. United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Vienna. p. 116, 2017.

BAS, A. D.; DEVECI, H.; YAZICI, E. Y. Treatment of manufacturing scrap TV boards by nitric acid leaching. **Separation and Purification Technology**, v. 130, p. 151–159, 2014.

BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 965-977, 2008.

BHATTACHARYA, T.; CHAKRABORTY, A. K.; PAL, K. Effects of Ambient Temperature and Wind Speed on Performance of Monocrystalline Solar Photovoltaic Module in Tripura, India. **Journal of Solar Energy**, v. 2014, p. 1–5, 2014.

BRASIL. Lei n° 12.305, de 02 de agosto de 2010. **Política Nacional de Resíduos Sólidos.**

BROUWER, K. A.; GUPTA, C.; HONDA, S.; ZARGARIAN, M. **Methods and Concerns for Disposal of Photovoltaic Solar Panels**. Dissertação de mestrado. Departamento geral de engenharia. San Jose State University, San Jose. 77f, 2011.

CALDAS, M. P. K.; MORAES, V. T. D.; JUNCA, E.; TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R. Reciclagem de Placas de Circuito Impresso Visando Recuperação de Prata: Estudo de uma Rota Hidrometalúrgica. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 12, n. 2, p. 102, 2015.

CASTRO, L. A.; MARTINS, A. H. Recovery of tin and copper by recycling of printed circuit boards from obsolete computers. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, p. 649–657, 2009.

CELLURA, M.; DI GANGI, A.; LONGO, S.; ORIOLI, A. Photovoltaic electricity scenario analysis in urban contests: An Italian case study. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 4, p. 2041–2052, 2012.

CHEHADE, Y.; Siddique, A.; Alayan, H.; Sadasivam, N.; Nusri, S.; Ibrahim, T. Recovery of gold, silver, palladium, and copper from waste printed circuit boards. **In: Proceedings of the international conference on chemical, civil and environment engineering (ICCEE)**, Dubai, United Arab Emirates. 2012. p. 24-25.

CUCCHIELLA, F.; D'ADAMO, I.; KOH, S. L.; ROSA, P. Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 263-272, 2015.

CUI, J.; FORSSBERG, E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 99, n. 3, p. 243–263, 2003.

CUI, J.; ZHANG, L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, n. 2–3, p. 228–256, 2008.

DALBERG ADVISORS; LIGHTING GLOBAL. **Off-grid solar market trends report 2018**. International Finance Corporation. Disponível em: <https://www. lightingglobal. org/2018-global-off-grid-solar-market-trendsreport>. Acesso em 7 de nov. 2018.

DEUS, R. M.; BATTISTELLE, R. A. G.; SILVA, G. H. R. Current and future environmental impact of household solid waste management scenarios for a region of Brazil: carbon dioxide and energy analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 155, p. 218-228, 2017.

DEVABHAKTUNI, V.; ALAM M.; DEPURU S. S. S. R.; GREEN R. C.; NIMS D.; NEAR C. Solar energy: trends and enabling technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 19, p. 555–564, 2013.

DEVECI, H.; YAZICI, E.Y.; AYDIN, U.; YAZICI, R.; AKCIL, A. **Extraction of Copper from Scrap TV Boards by Sulphuric Acid Leaching Under Oxidising Conditions**. Proceedings of Going Green-CARE INNOVATION. Vienna, Austria. p. 8-10, 2010.

DIAS, P. R.; VEIT, H. M. **Caracterização e Reciclagem de Materiais de Módulos Fotovoltaicos**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, 83f., 2015.

DIAS, P.; JAVIMCZIK, S.; BENEVIT, M.; VEIT, H.; BERNARDES, A. M. Recycling WEEE: Extraction and concentration of silver from waste crystalline silicon photovoltaic modules. **Waste Management**, v. 57, p. 220–225, 2016.

DUAN, C.; WEN, X.; SHI, C.; ZHAO, Y.; WEN, B.; HE, Y. Recovery of metals from waste printed circuit boards by a mechanical method using a water medium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 478–482, 2009.

DUBEY, S.; JADHAV, N. Y.; ZAKIROVA, B. Socio-economic and environmental impacts of silicon based photovoltaic (PV) technologies. **Energy Procedia**, v. 33, p. 322-334, 2013.

EUROPE, S. P. **Global Market Outlook for Solar Power 2018-2022.** Europa, p. 81, 2018. Disponível em: <http://www.solarpowereurope.org/wp-content/uploads/2018/09/Global-Market-Outlook-2018-2022.pdf>. Acesso em 1 de nov. 2018.

FELTRIN, A.; FREUNDLICH, A. Material considerations for terawatt level deployment of photovoltaics. **Renewable energy**, v. 33, n. 2, p. 180-185, 2008.

FERREIRA, S. L. C.; Bruns, R. E.; Silva, E. G. P. da; Santos, W. N. L. dos; Quintella, C. M.; David, J. M.; Neto, B. B. Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic systems. **Journal of Chromatography,** v. 1158, p. 2–14, 2007.

FRISSON, L.; LIETEN, K.; BRUTON, T.; DECLERCQ, K.; SZLUFCIK, J.; DE MOOR, H.; ACEVES, O. Recent improvements in industrial PV module recycling. **Proceedings of 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, p. 1–4, 2000.

FTHENAKIS, V. M.; KIM, H. C.; COLLI, A.; KIRCHSTEIGER, C. Evaluation of risks in the life cycle of photovoltaics in a comparative context. **Proceedings of 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference.** Dresden, Alemanha. p. 7, 2006.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **Journal of environmental management**, v. 92, n. 3, p. 407-418, 2011.

FUENTEALBA, E.; FERRADA, P.; ARAYA, F.; MARZO, A.; PARRADO, C.; PORTILLO, C. Photovoltaic performance and LCoE comparison at the coastal zone of the Atacama Desert, Chile. **Energy Conversions and Management.** v. 95, p. 181–6, 2015.

GOE, M.; GAUSTAD, G. Identifying critical materials for photovoltaics in the US: A multi-metric approach. **Applied Energy**, v. 123, p. 387–396, 2014.

GRANDELL, L.; THORENZ, A. Silver supply risk analysis for the solar sector. **Renewable energy**, v. 69, p. 157-165, 2014.

GURUNG, M.; ADHIKARI, B. B.; KAWAKITA, H.; OHTO, K.; INOUE, K.; ALAM, S. Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acidothiourea leaching followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tannin. **Hydrometallurgy**, v. 133, p. 84-93, 2013.

HAGELUKEN, C. Improving metal returns and eco-efficiency in electronics recycling-a holistic approach for interface optimisation between pre-processing and integrated metals smelting and refining. **Proceedings of the 2006 IEEE International Symposium**. IEEE, 2006. p. 218-223.

HOFFMANN, W. PV solar electricity industry: Market growth and perspective. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, n. 18, p. 3285–3311, 2006.

HOSENUZZAMAN, M.; RAHIM, N. A.; SELVARAJ, J.; HASANUZZAMAN, M.; MALEK, A. B. M. A.; NAHAR, A. Global prospects, progress, policies, and environmental impact of solar photovoltaic power generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 284–297, 2015.

HUANG, K.; GUO, J.; XU, Z. Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2, p. 399–408, 2009.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Photovoltaic Applications – Executive summary**. p. 12. 2017.

JHA, M.; KUMAR, V.; SINGH, R. Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 33, n. 1, p. 1–22, 2001.

JODA, N. N.; RASHCHI, F. Recovery of ultra fine grained silver and copper from PC board scraps. **Separation and Purification Technology**, v. 92, p. 36–42, 2012.

KALDELLIS, J. K.; KAPSALI, M.; KAVADIAS, K. A. Temperature and wind speed impact on the efficiency of PV installations. Experience obtained from outdoor measurements in Greece. **Renewable Energy**, v. 66, p. 612–624, 2014.

KANG, S.; YOO, S.; LEE, J.; BOO, B.; RYU, H. Experimental investigations for recycling of silicon and glass from waste photovoltaic modules. **Renewable energy**, v. 47, p. 152-159, 2012.

KASPER, Angela C. *et al.* Printed wiring boards for mobile phones: Characterization and recycling of copper. **Waste management**, v. 31, n. 12, p. 2536-2545, 2011.

KIM, H. C.; FTHENAKIS, V.; CHOI, J. K.; TURNEY, D. E. Life cycle green house gas emissions of thin film photovoltaic electricity generation: systematic review and harmonization, **Journal of Industrial Ecology.** v. 16, p. 110–121, 2012.

KU, Y.; JUNG, I.L. Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. **Water Research**. v. 35, p. 135-142, 2001.

LAKHERWAL, D. Adsorption of heavy metals: a review. **International journal of environmental research and development**, v. 4, n. 1, p. 41-48, 2014.

LATUNUSSA, C. E. L.; Ardente, F.; Blengini, G. A.; Mancini, L. Life Cycle Assessment of an innovative recycling process for crystalline silicon photovoltaic panels. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 156, p. 101-111, 2016.

LEE, C. H.; HUNG, C. E.; TSAI, S. L.; POPURI, S. R.; LIAO, C. H. Resource recovery of scrap silicon solar battery cell. **Waste Management & Research**, v. 31, n. 5, p. 518-524, 2013.

LI, J.; SHRIVASTAVA, P.; GAO, Z.; ZHANG, H. C. Printed circuit board recycling: A state-of-the-art survey. **IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing**, v. 27, n. 1, p. 33–42, 2004.

LI, J.; XU, Z.; ZHOU, Y. Application of corona discharge and electrostatic force to separate metals and nonmetals from crushed particles of waste printed circuit boards. **Journal of Electrostatics**, v. 65, n. 4, p. 233–238, 2007.

LICÍNIO, M. V. V. J.; LEÃO, R. T.; GAUDERETO, F. G.; COSTA-GONÇALVES, A.; PATCHNEELAN, S. R.; CARNEIRO, M. T. W. D.; FREITAS, A.C.; EVANGELISTA, H. S.; RIBEIRO, J. N.; PEREIRA, M. G.; RIBEIRO, A. V. F. N. Tendências históricas das taxas de sedimentação e acúmulo de elementos traço no baixo curso do Rio Doce, Espírito Santo, Brasil. **Cadernos de Geociências**, v. 12, n. 1-2, p. 13-24, 2016.

LISTER, T. E.; WANG, P.; ANDERKO, A. Recovery of critical and value metals from mobile electronics enabled by electrochemical processing. **Hydrometallurgy**, v. 149, n. 2014, p. 228–237, 2014.

LONG LE, H. *et al.* Hydrometallurgical process for copper recovery from waste printed circuit boards (PCBs). **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 32, n. January 2014, p. 90–104, 2011.

MAGALINI, F.; KUEHR, R.; BALDÉ, C.P. **E-waste in latin america: statistical analysis and policy recommendations**. United Nations University, p. 37, 2015.

MAH, O. **Fundamentals of Photovoltaic Materials.** National Solar Power Research Institute. **Inc., California**, p.10, 1998.

MASAVETAS, I.; MOUTSATSOU, A.; NIKOLAOU, E.; SPANOU, S.; PAVLATOU, E. A.; SPYRELLIS, N. Production of copper powder from printed circuit boards by electrodeposition. **Global NEST**, v. 11, n. 2, p. 241–247, 2009.

MECUCCI, A.; SCOTT, K. Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 77, n. 4, p. 449–457, 2002.

MILOVANTSEVA, N.; SAPHORES, J. D. Time bomb or hidden treasure? Characteristics of junk TVs and of the US households who store them. **Waste Management**, v. 33, n. 3, p. 519–529, mar. 2013.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. 2017. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/pol%C3%ADtica-de-res%C3%ADduos-s%C3%B3lidos>. Acesso em: 4 de jul. 2017.

MORAES, V. T. de. **Recuperação de metais a partir do processamento mecânico e hidrometalúrgico de placas de circuito impresso de celulares obsoletos**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Paulo. 119f, 2011.

MORAIS, C. A. DE; ALBUQUERQUE, R. O. DE; LADEIRA, A. C. Q. Processos Físicos e Químicos Utilizados na Indústria Mineral. **Cadernos temáticos de química nova na escola**. v. 8, p. 9-17, 2014.

MOTTA, V. C. N. **Extração de cobre de placas de circuito impresso de *tablets* por lixiviação ácida e precipitação seletiva.** Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico, dissertação de mestrado, 66f. Vitória, 2018.

NASA – National Aeronautics and Space Administration. Gil Knier. **How Do Photovoltaics Work?** 2008. Disponível em: <https://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2002/solarcells/>. Acesso em 03 de fev. de 2017.

NISHIMURA, A.; HAYASHI, Y.; TANAKA, K.; HIROTA, M.; KATO, S.; ITO, M.; AKARY, K.; HU, E. J. Life cycle assessment and evaluation of energy payback time on high-concentration photovoltaic power generation system. **Applied Energy**, v. 87, n. 9, p. 2797–2807, 2010.

O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized. **Nature**, v. 353, n. 6346, p. 737-740, 1991.

OISHI, T.; KOYAMA, K.; ALAM, S.; TANAKA, M.; LEE, J. C. Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions. **Hydrometallurgy**, v. 89, n. 1–2, p. 82–88, set. 2007.

OLSON, C.; Geerligs, B.; Goris, M.; Bennett, I.; Clyncke, J. Current and future priorities for mass and material in silicon PV module recycling. In: **28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition**. 2013.

OUTOLA, P.; LEINONEN, H.; RIDELL, M.; LEHTO, J. Acid/base and metal uptake properties of chelating and weak base resins. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, v. 19, n. 4, p. 743-756, 2001.

OZMETIN, C.; COPUR, M.; YARTASI, A.; KOCAKERIM, M. M. Kinetic investigation of reaction between metallic silver and nitric acid solutions. **Chemical Engineering & Technology**, v. 23, n. 8, p. 707–711, 2000.

PAIANO, A. Photovoltaic waste assessment in Italy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 99-112, 2015.

PETTER, P. M. H.; VEIT, H. M.; BERNARDES, A. M. Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones. **Waste Management**, v. 34, n. 2, p. 475–482, fev. 2014.

PORTAL SOLAR. **Célula fotovoltaica**. 2016. Disponível em: <http://www.portalsolar.com.br/celula-fotovoltaica.html>. Acesso em: 25 de jun. 2017.

PORTAL SOLAR. **Passo a passo da fabricação de painel solar**. 2016. Disponível em: <http://www.portalsolar.com.br/passo-a-passo-da-fabricacao-do-painel-solar.html>. Acesso em: 26 de nov. 2016.

PRANOLO, Y.; ZHANG, W.; CHENG, C. Y. Recovery of metals from spent lithium-ion battery leach solutions with a mixed solvent extractant system. **Hydrometallurgy**, v. 102, n. 1–4, p. 37–42, 2010.

RADZIEMSKA, E. K. **Recycling of Photovoltaic Solar Cells and Modules - The State-Of-Art**. Saarbrucken, Alemanha: LAP LAMBERT Academic Publishing, p. 52 2014.

RAJU, T.; CHUNG, S. J.; MOON, I. S. Electrochemical recovery of silver from waste aqueous Ag(I)/Ag(II) redox mediator solution used in mediated electro oxidation process. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 4, p. 1053–1057, 2011.

RAMOS, C. DE M. **Procedimentos para caracterização e qualificação de módulos fotovoltaicos.** Dissertação de mestrado. USP, São Paulo, 141f., 2006.

RAZYKOV, T. M.; FEREKIDES, C. S.; MOREL, D.; STEFANAKOS, E.; ULLAL, H.S.; UPADHYAYA, H.M. Solar photovoltaic electricity: current status and future prospects. **Solar Energy**, v. 85, n. 8, p. 1580–1608, 2011.

REBELLO, R.Z. **Recuperação de ouro e prata de lâmpadas de LED inservíveis por lixiviação em tiouréia**. Universidade Federal do Espírito Santo, Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Ambiental, 68f. Vitória, 2018.

ROBINSON, B. H. E-waste: An assessment of global production and environmental impacts. **Science of The Total Environment**, v. 408, n. 2, p. 183–191, 2009.

ROJAS, C. E. B.; MARTINS, A. H. Reciclagem de sucata de jóias para a recuperação hidrometalúrgica de ouro e prata. **Metalurgia & Materiais**, v. 63, p. 315-323, 2010.

ROJAS, C. E. B. **Reciclagem de sucata de joias para a recuperação hidrometalúrgica de ouro e prata.** Dissertação de mestrado. UFMG, Belo Horizonte, 185f., 2009.

RUAN, J.; DONG, L.; ZHENG, J.; ZHANG, T.; HUANG, M.; XU, Z. Key factors of eddy current separation for recovering aluminum from crushed e-waste. **Waste Management**, v. 60, p. 84-90, 2016.

RUAN, J.; XU, Z. Constructing environment-friendly return road of metals from e-waste: Combination of physical separation technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 54, p. 745–760, 2016.

SAIDAN, M.; ALBAALI, A. G.; ALASIS, E., KALDELLIS, J. K. Experimental study on the effect of dust deposition on solar photovoltaic panels in desert environment. **Renewable Energy**, v. 92, p. 499–505, 2016.

SAMPAIO, P. G. V.; GONZÁLEZ, M. O. A. Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, p. 590–601, 2017.

SAWIN, J. L. Global overview. In: ZERVOS, A. (chair). **Renewables Global Status Report (REN21)**. Paris: REN21 Secretariat. p. 26-38, 2016.

SEN, S.; GANGULY, S. Opportunities, barriers and issues with renewable energy development - A discussion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 69, p. 1170–1181, 2017.

SHAMSUDDIN, M. Metal recovery from scrap and waste. **JOM**, v. 38, n. 2, p. 24-31, 1986.

SHENG, P. P.; ETSELL, T. H. Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua régia. **Waste Management & Research**, v. 25, n. 4, p. 380–383, 2007.

SILVA, H. G.; AFONSO, M**.** Energia solar fotovoltaica: Contributo para um roadmapping do seu desenvolvimento tecnológico. **IET Working Papers Series.** p. 55, 2009.

SILVAS, F. P.; CORREA, M. M. J.; CALDAS, M. P. de MORAES, V. T.; ESPINOSA, D. C.; TENÓRIO, J. A. Printed circuit board recycling: Physical processing and copper extraction by selective leaching. **Waste Management**, v. 46, p. 503–510, 2015.

SILVEIRA, J. L.; TUNA, C. E.; LAMAS, W. D. Q. The need of subsidy for the implementation of photovoltaic solar energy as supporting of decentralized electrical power generation in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 20, p. 133–141, 2013.

SIQUEIRA, P. DE F. **Utilização de Resina de Troca Iônica para o Tratamento de Licor de Lixiviação Contendo Níquel e Cobalto (Adsorção)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 94f, 2010.

SOUZA, R. M. P.; LEÃO, V. A.; PINA, P. DO S. Metalurgia & Materiais sólidos: o caso das baterias de celular. **Metalurgia & Materiais**, v. 58, n. 4, p. 375–379, 2005.

SU, Y. B.; LI, Q. B.; WANG, Y. P.; WANG, H. T.; YANG, X. Electrochemical reclamation of silver from silver-plating wastewater using static cylinder electrodes

and a pulsed electric field. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2–3, p. 1164–1172, 2009.

TAO, J.; YU, S. Review on feasible recycling pathways and technologies of solar photovoltaic modules. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 141, p. 108-124, 2015.

TUNCUK, A.; STAZI, V.; AKCIL, A.; YAZICI, E. Y.; DEVECI, H. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. Minerals Engineering. **Minerals Engineering**, v. 25, n. 1, p. 28–37, 2012.

TYAGI, V. V.; RAHIM, N. A.; JEYRAJ, A.; SELVARAJ, L. Progress in solar PV technology: Research and achievement. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 20, p. 443–461, 2013.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral commodity sumaries.** p. 199, 2015.

VATS, M. C.; SINGH, S. K. Assessment of gold and silver in assorted mobile phone printed circuit boards (PCBs): Original article. **Waste Management**, v. 45, p. 280–288, 2015.

VEGLIÒ, F.; QUARESIMA, R.; FORNARI, P.; UBALDINI, S. Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning. **Waste Management**, v. 23, n. 3, p. 245–252, 2003.

VEIT, H. M.; BERNARDES, A. M.; FERREIRA, J. Z.; TENÓRIO, J. A. S.; MALFATTI, C. DE F. Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 3, p. 1704–1709, 2006.

VEIT, H. M.; PEREIRA, C. C.; BERNARDES, A. M. Using mechanical processing in recycling printed wiring boards. **JOM - Journal of the Minerals, Metals and Materials Society**, v. 54, n. 6, p. 45–47, 2002.

VOGEL, A. I. **Quimica analítica qualitativa**. 5. ed. São Paulo: Ed. Mestre Jou. cap. 3, p. 227, 1981.

WANG, T. Y.; HSIAO, J. C.; DU, C. H. **Recycling of materials from silicon base solar cell module.** Proceedings of 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. Austin, Texas, USA, p. 2355-2358, 2012.

WECKEND, S.; WADE, A.; HEATH, G. **End-of-life management: solar photovoltaic panels.** National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States). p. 100, 2016.

WIDMER, R.; OSWALD-KRAPF, H.; SINHA-KHETRIWAL, D.; SCHNELLMANN, M.; BÖNI, H. Global perspectives on e-waste. **Environmental impact assessment review**, v. 25, n. 5, p. 436-458, 2005.

YAMANE, L. H. **Recuperação de metais de placas de circuito impresso de computadores obsoletos através de processo biohidrometalúrgico**. Tese de doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 128f, 2012.

YAMANE, L. H.; Moraes, V. T. de; Espinosa, D. C. R.; Alberto, J. S. T. Recycling of WEEE: characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. **Waste Management**, v. 31, n. 12, p. 2553-2558, 2011.

YANG, E. H.; LEE, J. K.; LEE, J. S.; AHN, Y. S.; KANG, G. H.; CHO, C. H. Environmentally friendly recovery of Ag from end-of-life c-Si solar cell using organic acid and its electrochemical purification. **Hydrometallurgy**, v. 167, p. 129–133, 2017.

YOO, J. M.; JEONG, J.; YOO, K.; LEE, J. C.; KIM, W. Enrichment of the metallic components from waste printed circuit boards by a mechanical separation process using a stamp mill. **Waste Management**, v. 29, n. 3, p. 1132–1137, 2009.

APÊNDICE A

Caracterização e análise estatística da célula fotovoltaica – Modelo A

Variável (%)	Cu	Pb	Ag	Al	Fe
Célula A.1.1	1,33	0,14	0,04	4,97	<LQ
Célula A.1.2	2,22	0,06	0,05	3,59	<LQ
Célula A.1.3	2,43	0,06	0,04	4,07	<LQ
Célula A.2.1	0,91	0,06	0,03	3,46	<LQ
Célula A.2.2	0,71	0,03	0,03	3,26	<LQ
Célula A.2.3	0,36	0,14	0,02	2,48	<LQ
Célula A.3.1	0,92	0,11	0,02	2,82	<LQ
Célula A.3.2	0,76	0,35	0,02	2,58	<LQ
Célula A.3.3	1,20	0,25	0,02	2,49	<LQ
Média	1,20%	0,13%	0,03%	3,30%	-
Desvio padrão	0,69%	0,10%	0,01%	0,84%	-

Fonte: Autoria própria. Legenda: LQ = Limite de quantificação (LQ_{ferro} = 0,316mg/L).

Caracterização e análise estatística da célula fotovoltaica – Modelo B

Variável (%)	Cu	Pb	Ag	Al	Fe
Célula B.1.1	0,01	0,26	0,08	7,61	0,005
Célula B.1.2	0,01	0,21	0,08	6,21	0,004
Célula B.1.3	0,01	0,20	0,08	6,80	<LQ
Célula B.2.1	0,01	0,07	0,08	7,45	0,005
Célula B.2.2	0,01	0,27	0,08	7,74	0,005
Célula B.2.3	0,01	0,14	0,08	7,18	0,006
Célula B.3.1	0,07	0,60	0,11	5,41	0,005
Célula B.3.2	0,02	0,52	0,10	6,28	0,006
Célula B.3.3	0,01	0,12	0,08	5,86	0,006
Média	0,02	0,27	0,09	6,73	0,005
Desvio padrão	0,02	0,18	0,01	0,83	0,001

Fonte: Autoria própria.

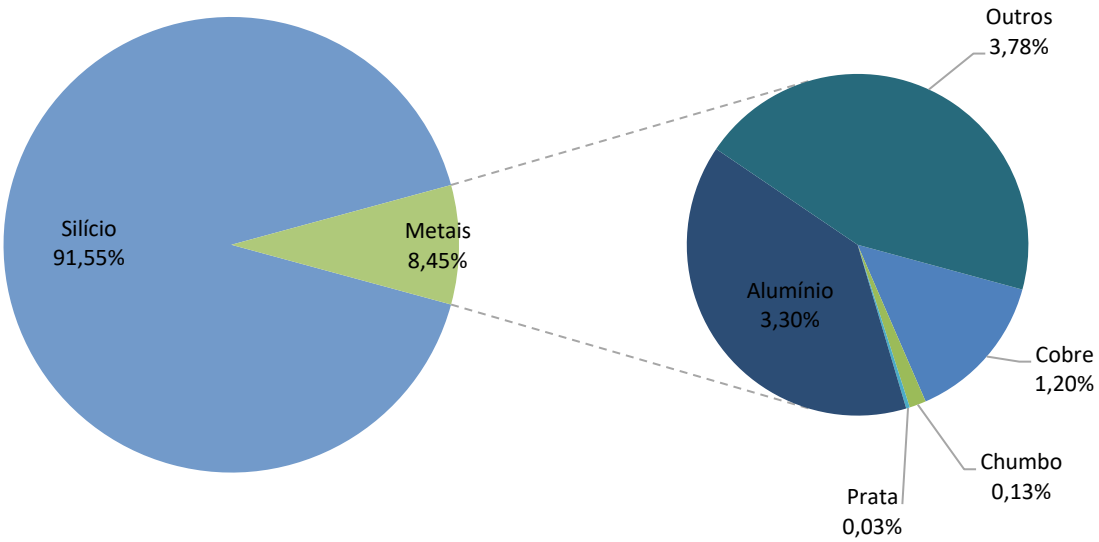
Caracterização e análise estatística da célula fotovoltaica – Modelo C.

Variável (%)	Cu	Pb	Ag	Al	Fe
Célula C.1.1	0,01%	0,07%	0,32%	5,93%	0,005%
Célula C.1.2	0,00%	0,05%	0,27%	6,39%	0,005%
Célula C.1.3	0,00%	0,08%	0,26%	6,01%	0,010%
Célula C.2.1	0,00%	0,05%	0,32%	6,53%	0,008%
Célula C.2.2	0,00%	0,05%	0,19%	5,45%	0,015%
Célula C.2.3	0,02%	0,08%	0,37%	5,31%	0,000%
Célula C.3.1	0,01%	0,04%	0,29%	6,35%	0,005%
Célula C.3.2	0,01%	0,06%	0,19%	4,61%	0,000%
Célula C.3.3	0,00%	0,03%	0,18%	5,37%	0,004%
Média	0,01%	0,06%	0,26%	5,77%	0,006%
Desvio padrão	0,01%	0,02%	0,07%	0,63%	0,005%

Fonte: Autoria própria.

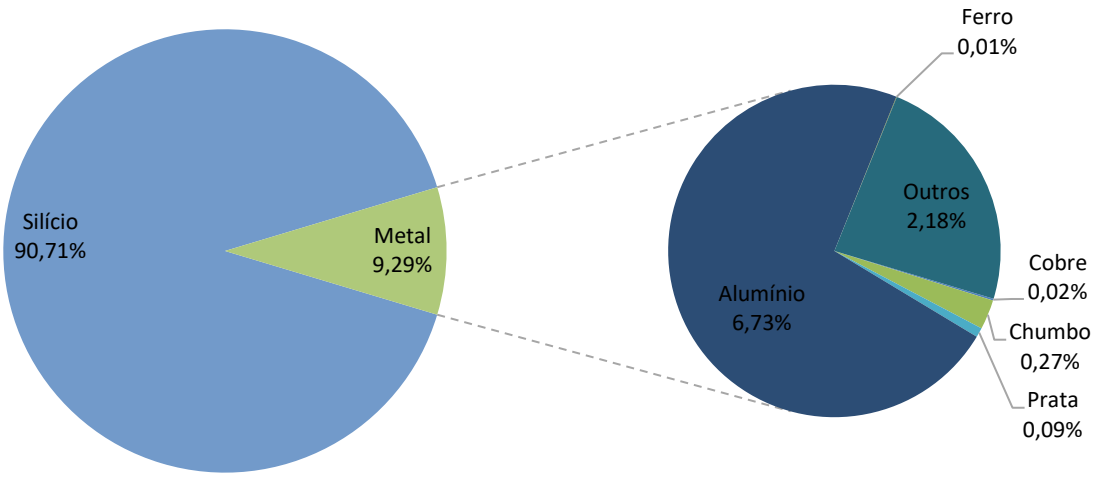
APÊNDICE B

Caracterização das células fotovoltaicas - Modelo A.



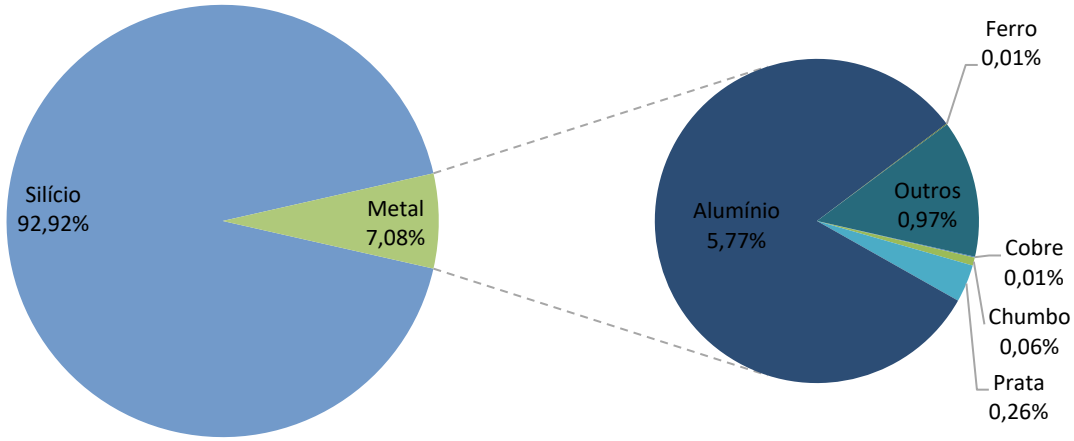
Fonte: Autoria própria.

Caracterização das células fotovoltaicas - Modelo B.



Fonte: Autoria própria.

Caracterização das células fotovoltaicas - Modelo C.



Fonte: Autoria própria.