PEDRO FORASTIERI DE ALMEIDA PRADO

RECICLAGEM DE PAINÉIS FOTOVOLTAICOS E RECUPERAÇÃO DE METAIS

São Paulo

2018

PEDRO FORASTIERI DE ALMEIDA PRADO

Reciclagem de Painéis Fotovoltaicos e Recuperação de Metais

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção de título de Mestre em Ciências

São Paulo

2018

PEDRO FORASTIERI DE ALMEIDA PRADO

Reciclagem de Painéis Fotovoltaicos e Recuperação de Metais

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção de título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientação: Prof. Dra. Denise Crocce Romano Espinosa

São Paulo

2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 03 de DEZEMBRO de 2018

Assinatura do autor: Pedro F. de Almeida Prado

Assinatura do orientador:

Catalogação-na-publicação

, Pedro Forastieri de Almeida Prado
Reciclagem de painéis fotovoltaicos e recuperação de metais / P. F. A. P. -- versão corr. -- São Paulo, 2018.
136 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Painéis fotovoltaicos 2.Hidrometalurgia 3.Dissolução polimérica 4.Reciclagem I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Dedico este trabalho a minha família

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a minha orientadora Prof. Dra. Denise Crocce Romano Espinosa pela orientação e abertura às minhas propostas durante o programa de mestrado.

Agradeço também ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório, que sempre deu suporte às minhas propostas de pesquisa, incentivou e compartilhou seu conhecimento (e as pizzas à noite).

Aos colegas de pesquisa mais próximos: Mariana, Kristine, Juliana, Isadora e Kayo. Um abraço especial ao Hugo e seus conselhos. Aos colegas que me acompanharam nessa jornada científica Poli: Tamara e Vanderlei, parcerias de longa data da UFSCar.

Um agradecimento à Tati que me ajudou a revisar o presente trabalho e à Ana pela dedicação nas análises químicas dos meus experimentos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro através da bolsa de mestrado e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo suporte financeiro através do projeto temático 2012/51871-9.

Um agradecimento ao Prof. Dr. Luis Augusto Ruotolo, que acompanha minha trajetória desde a graduação; pela sua dedicação ao ensino, conversas e por ter sido quem me trouxe para o mundo da pesquisa e inovação.

Por fim, dedico esse trabalho aos meus pais Laís e Mário, avós Rosa e Dolores, ao meu falecido avô José e minha irmã Raquel, por terem dedicado tanto de suas vidas para minha formação profissional e moral. Pelos sacrifícios que eles fizeram e ainda fazem, e acima de tudo, pelo seu amor.

Do brasão da cidade de São Paulo:

“Non dvcor dvco”

RESUMO

Com a expansão do emprego de módulos fotovoltaicos para geração energética, surge o desafio do descarte adequado desse resíduo de equipamento eletroeletrônico. Através da elaboração de um processo multietapas, esse desafio torna-se possível de ser abordado. O presente estudo possui o objetivo de recuperar os materiais presentes nos módulos fotovoltaicos de silício cristalino e de silício amorfo. Diversas técnicas de caracterização física e química foram empregadas para determinar-se composição dos módulos fotovoltaicos e consequentemente o fluxo de processos necessários para recuperação dos materiais identificados. Foi identificado que o módulo de silício cristalino possuía no semicondutor alguns metais como prata (na concentração de 0,063% em massa do módulo) e silício, e na fase polimérica polidimetilsiloxano como encapsulante e PET como *backsheet*. A separação e recuperação dos polímeros foi realizada através do uso da teoria de dissolução de solventes de Hildebrand, abordando aspectos termodinâmicos e cinéticos. A separação ocorreu em 24h a 860rpm mergulhando-se os módulos em isopropanol, podendo ocorrer separação em até 6h a 860rpm utilizando-se tetrahidrofurano. A lixiviação da prata a partir do semicondutor foi possível com ácido sulfúrico 4mol.L^{-1}, 95°C, sob adição de 6mL de peróxido de hidrogênio a cada 15min, alcançando-se 100% de lixiviação em 2h. Alterando-se a temperatura para 30°C a lixiviação foi completa apenas em 6h de experimento Precipitou-se a prata em solução na forma de cloreto de prata com adição de cloreto de sódio. O módulo de silício amorfo continha EVA na fração polimérica e silício, germânio, prata, estanho e índio (concentração 0,34g/m^2 do módulo) na fração metálica, observados tanto por micrografias quanto por análise química quantitativa. A calcinação a 400°C permitiu a remoção do EVA e liberação dos contatos de prata. A lixiviação de índio foi de 100% para uma solução 1mol.L^{-1} de ácido fosfórico a 75°C, sob 800rpm de agitação e relação sólido-líquido 1g.10mL^{-1} em 1h.

Palavras-chave: Painéis fotovoltaicos, Hidrometalurgia, Dissolução polimérica, Reciclagem

ABSTRACT

As the photovoltaic module market grows, an increasingly challenging scenario arises for solar modules end of life management. Such a scenario can be tackled through a process comprising multiple steps. This study has the objective to recover materials present in photovoltaic modules of crystalline silicon and amorphous silicon. Several characterization techniques (physical and chemical) were employed to determine the composition of the modules and thus the process flow needed to recover the identified materials. Along the process, it was noticed that the crystalline silicon module had in its semiconductor metals such as silver (in concentration of at least 0,063% in weight of module) and silicon. Also polydimethylsiloxane was identified as encapsulant and polyethylene therephtalate as backsheet. A separation and recovery of these materials was possible using the theory of solvent dissolution of Hildebrand, comprising thermodynamics and kinetics. The separation occurred in 24h at 860rpm, rising the modules in isopropyl alcohol and potentially reaching 6h at 860rpm when rising them in tetrahydrofuran. The silver leaching from the semiconductor phase was possible in sulphuric acid 4 $mol.L^{-1}$, 95°C, under addition of 6mL of hydrogen peroxide every 15min, reaching 100% silver leached in 2h. Shifting the temperature to 30°C, the leaching would occur completely only after 6h of experiment. The silver was precipitated as a chloride from the solution by addition of sodium chloride. The amorphous silicon module showed that EVA was present in the polymeric phase and silicon, germanium, silver, tin and indium (the last one at concentration of $0,34g/m^2$ in area of the module) in the metallic phase, observed on the micrographies and chemical analyses. Calcination was performed at 400°C, removing the EVA and freeing the silver contacts. Indium was 100% leached with a $1mol.L^{-1}$ phosphoric acid solution at 75°C, under 800rpm and solid-liquid ratio of $1g.10mL^{-1}$ in 1h.

Keywords: Photovoltaic modules, Hydrometallurgy, Polymeric dissolution, Recycling

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolução da eficiência de diferentes tecnologias fotovoltaicas, medidas em laboratório (adaptado de [28]). 8

Figura 2. Representação de uma célula fotovoltaica, um módulo fotovoltaico (um conjunto de células fotovoltaicas) e um sistema fotovoltaico (conjunto de módulos fotovoltaicos). 9

Figura 3. Estratificação dos materiais em um módulo fotovoltaico de silício multicristalino (adaptado de [38]). 10

Figura 4. Células multicristalina e monocristalina (adaptado de [40]). As dimensões de uma célula fotovoltaica são, em média, 156,0 x 156,0 x 0,2 mm^3 [24]. 12

Figura 5. Fluxograma do processamento da sílica em silício monocristalino e multicristalino (adaptado de [41]). 13

Figura 6. Estrutura de célula do tipo *Al-BSF* (adaptado de [24]). 13

Figura 7. Micrografia de uma superfície de célula solar, denotando-se a região onde a pasta de prata é depositada [45]. 14

Figura 8. Microscopia óptica de amostra de módulo solar de silício cristalino, com magnificação de 100x [3]. 15

Figura 9. Encapsulante de EVA e materiais adjacentes em um módulo fotovoltaico (adaptado de [7]). 17

Figura 10. Projeções de quota de mercado para diferentes encapsulantes em aplicações fotovoltaicas (adaptado de [37]). 18

Figura 11. Principais polímeros utilizados como encapsulantes (adaptado de [52]). 19

Figura 12. Estrutura química 3D do polidimetilsiloxano, modelado com massa molar de 2432 $g.mol^{-1}$ (adaptado de [63]). 20

Figura 13. Calculadoras portando células de silício amorfo (destacado em vermelho). 21

Figura 14. Quota de mercado da matriz energética solar para diferentes tipos de tecnologias fotovoltaicas [67]. 21

Figura 15. Esquema do equipamento para o processo de deposição *roll-to-roll* (adaptado de [65]). 22

Figura 16. Configuração PIN e NIP em células de a-Si de junção simples e espessuras das camadas p, i e n (adaptado de [73]). 24

Figura 17. (a) Representação estratigráfica das camadas presentes em uma célula de silício amorfo de junção tripla NIP; (b) Eficiência quântica externa *(External Quantum Efficiency)* no espectro de 400-900 nm, representando a eficiência de absorção de cada camada semicondutora (adaptado de [64])…. 25

Figura 18. Projeção da geração de resíduos provenientes de módulos fotovoltaicos de 2016 a 2050 [86]. 29

Figura 19. Fluxograma de processo para reciclagem de módulos fotovoltaicos (adaptado de [2]). 36

Figura 20. Remoção de prata a partir de ácido sulfúrico, nítrico e clorídrico para módulos cristalinos (mono e multi) sem agentes oxidantes (adaptado de [2]). 47

Figura 21. Recuperação de prata por ácido nítrico e precipitação de cloreto de prata com ácido clorídrico [128]. 48

Figura 22. O índio apresenta alto risco de suprimento e é grande importância para sistemas de energias renováveis, como mostra a matriz de criticalidade (adaptado de [161]). 52

Figura 23. Abundância dos elementos (fração atômica) na crosta terrestre superior. Adaptado de [162]. 53

Figura 24. Metais base (cinza) e os subprodutos da mineração (em verde) [165]. 54

Figura 25. Produção mundial de índio de 1994 a 2014 (adaptado de [170])…. 55

Figura 26. Projeções de mineração e consumo cumulativas em relação aos recursos e reservas de metais críticos para tecnologias de energias renováveis até 2050 (adaptado de [5]). 56

Figura 27. Módulo de silício multicristalino utilizado nos experimentos de delaminação e lixiviação. 57

Figura 28. Vista explodida do módulo fotovoltaico de silício multicristalino..... 58

Figura 29. Amostras fracionadas do módulo de silício multicristalino. 58

Figura 30. Fluxograma dos experimentos exploratórios e de separação de componentes a partir do módulo de silício multicristalino (c-Si). 59

Figura 31. Balança termogravimétrica da marca NETZSCH, modelo STA 449 F1 Jupiter. 61

Figura 32. Forno tipo mufla utilizado na calcinação das amostras de módulo c-Si. 62

Figura 33. Amostras de módulos e solventes utilizados, da esquerda para direita: (1) acetato de etila, (2) ácido acético glacial, (3) tetrahidrofurano, (4) metil isobutil cetona, (5) isopropanol, (6) acetona, (7) etanol, (8) etileno glicol, (9) água. 64

Figura 34. Moinho de facas tipo Willey. 65

Figura 35. Agitador de peneiras vibratórias para classificação granulométrica.66

Figura 36. Reator Atlas Potassium. O computador de programação controla a temperatura do banho termostático, a fim de manter a temperatura de reação constante durante o experimento de lixiviação. 68

Figura 37. Módulo flexível de silício amorfo com *busbars* nas laterais..... 70

Figura 38. Módulo de silício amorfo com *busbars* removidos..... 71

Figura 39. Fluxograma dos experimentos exploratórios e de separação de componentes a partir do módulo de silício amorfo (a-Si). 72

Figura 40. Amostras embutidas em resina epóxi para análise transversal em MEV-EDS. 74

Figura 41. Espectro obtido por FTIR-ATR do encapsulante do módulo de c-Si e as ligações representadas..... 76

Figura 42. Termograma do encapsulante. 78

Figura 43. Espectro obtido por FTIR-ATR do backsheet de c-Si, com número de onda entre 2000 e 300 cm^{-1}, e as respectivas ligações representadas..... 79

Figura 44. Termograma do *backsheet*. 80

Figura 45. Calcinação a 600°C do módulo de silício cristalino gerou um pó branco e os contatos apresentaram degradação. 81

Figura 46. Módulos após 24h de imersão em (1) acetato de etila, (2) ácido acético glacial, (3) tetrahidrofurano, (4) metil isobutil cetona, (5) isopropanol, (6) acetona, (7) etanol, (8) etileno glicol e (9) água. 82

Figura 47. Precipitado obtido após a adição de água na mistura encapsulante-isopropanol..... 87

Figura 48. Espectro obtido por FTIR do precipitado decorrente da adição de água na mistura isopropanol-encapsulante..... 88

Figura 49. Módulo de c-Si e materiais recuperados por delaminação com isopropanol e precipitação do encapsulante com água..... 89

Figura 50. Distribuição granulométrica de módulo de c-Si delaminado com isopropanol..... 90

Figura 51. Diagrama de Pourbaix para $7.4.10^{-2}$ $mol.kg^{-1}$ prata em ácido sulfúrico $4mol.L^{-1}$, a 30°C e 95°C. 94

Figura 52. Lixiviação de prata com ácido sulfúrico a $2mol.L^{-1}$ por 8h, 600rpm de agitação e relação sólido-líquido $1g.10mL^{-1}$..... 96

Figura 53. Lixiviação de prata com ácido sulfúrico a $4mol.L^{-1}$ por 8h, 600rpm de agitação e relação sólido-líquido $1g.10mL^{-1}$..... 97

Figura 54. Fluxograma de processo proposto para reciclagem dos módulos de c-Si. 99

Figura 55. Espectro obtido por FTIR-ATR do filme polimérico presente na superfície do módulo de a-Si..... 100

Figura 56. Imagem de elétrons retro-espalhados obtida por MEV-EDS da superfície inferior do módulo de a-Si. Aumento de 950x..... 101

Figura 57. Imagem de elétrons retro-espalhados da área transversal do módulo de a-Si, analisando-se o *backsheet*. Ampliação de 400x. 102

Figura 58. Imagem de elétrons retro-espalhados da área transversal do módulo de a-Si, analisando-se o contato elétrico. Ampliação de 400x. 103

Figura 59. Imagens de elétrons retro-espalhados obtidas por MEV da superfície do contato elétrico. Ampliação de 410x e 2550x, respectivamente. 104

Figura 60. Imagem de elétrons retro-espalhados obtida por MEV da amostra obtida por raspagem da superfície do a-Si. Ampliação de 580x. 105

Figura 61. Superfície de módulo de a-Si tratado termicamente a 350°C. Aumento no contato de prata/cobre na superfície de a-Si. 106

Figura 62. Superfície de módulo de a-Si tratado termicamente a 400°C. 106

Figura 63. Superfície de módulo de a-Si tratado termicamente a 600°C. 107

Figura 64. Módulo de a-Si delaminado a 400°C, obtendo-se os contatos elétricos. 108

Figura 65. Diagrama de Pourbaix para o índio em meio de ácido fosfórico 1mol.L^{-1} a 30°C, 50°C e 75°C. 109

Figura 66. Lixiviação de índio com ácido fosfórico a 0,05mol.L^{-1} e 1,00mol.L^{-1}, a 75°C, 800rpm de agitação e relação sólido-líquido 1g.10mL^{-1}, após calcinação a 400°C ou lixiviando-se o módulo de a-Si não-tratado. 110

Figura 67. Lixiviação de índio com ácido fosfórico a 0,05mol.L^{-1}, 0,10mol.L^{-1}, 1,0mol.L^{-1}, 2,0mol.L^{-1}, a 75°C, 800rpm de agitação e relação sólido-líquido 1g.10mL^{-1}. 111

Figura 68. Lixiviação de índio com ácido fosfórico a 1,0mol.L^{-1} e 2,0mol.L^{-1} por 30 minutos, a 75°C, 800rpm de agitação e relação sólido-líquido 1g.10mL^{-1}. 112

Figura 69. Lixiviação de índio com ácido fosfórico a 1,0mol.L^{-1} e 2,0mol.L^{-1} por 75 minutos, a 75°C, 800rpm de agitação e relação sólido-líquido 1g.10mL^{-1}. 113

Figura 70. Porcentagem de lixiviação de índio com ácido fosfórico a 1mol.L^{-1}, a temperaturas de 25°C, 50°C e 75°C, a 800rpm de agitação e relação sólido-líquido 1g.10mL^{-1}..... 114

Figura 71. Fluxograma de processo proposto para reciclagem dos módulos de a-Si. 115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição relativa de um módulo solar de c-Si (adaptado de [8]). 11

Tabela 2. Comparação das propriedades do EVA e do gel de silicone (adaptado de [53]). 20

Tabela 3. Eficiência de células de a-Si (adaptado de [18]). 26

Tabela 4. Concentração máxima de metais no extrato obtido a partir do ensaio de lixiviação (adaptado de [100]). 32

Tabela 5. Elementos metálicos e semi-metálicos que podem ser recuperados de módulos fotovoltaicos. 33

Tabela 6. Parâmetros de solubilidade de Hildebrand para o polidimetilsiloxano (PDMS) e solventes [134]. 63

Tabela 7. Abertura das peneiras utilizadas para caraceterização granulométrica dos módulos de silício multicristalino. 67

Tabela 8. Grupos funcionais presentes no espectro do encapsulante do módulo de c-Si. 77

Tabela 9. Grupos funcionais presentes no espectro do *backsheet* do módulo de c-Si. 80

Tabela 10. Área do módulo multicristalino dissolvido ao longo do tempo de acordo com o solvente utilizado. 83

Tabela 11. Parâmetros de solubilidade de Hildebrand para os solventes empregados, PDMS [134]. 84

Tabela 12. Tempo para dissolução completa do encapsulante para diferentes solventes sob agitação magnética. 85

Tabela 13. Periculosidade, custo e tempo de dissolução do encapsulante para os três solventes que apresentaram menor tempo de dissolução. 86

Tabela 14. Composição metálica no módulo de c-Si obtidas por ICP-OES. Massa total incluindo *busbars*, vidro, semicondutor e *backsheet*. 91

Tabela 15. Composição de metais e semi-metais no módulo de c-Si, analisada por EDX. Massa total inclui somente o *wafer* de silício. 91

Tabela 16. Lixiviação de prata a partir de módulos de c-Si com ácido nítrico 5M. 92

Tabela 17. Condições de pH e potencial de oxirredução em soluções de ácido sulfúrico. 93

Tabela 18. Lixiviação de prata com ácido sulfúrico a diferentes concentrações e temperaturas, com ou sem adição de peróxido de hidrogênio, após 8h. 95

Tabela 19. Grupos funcionais presentes no espectro do filme polimérico do módulo de a-Si. 100

Sumário

1. INTRODUÇÃO 1

2. OBJETIVOS 4

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 5

3.1. MÓDULOS FOTOVOLTAICOS 5

3.1.1. MÓDULOS DE SILÍCIO CRISTALINO 9

3.1.1.1. CONTATOS DE PRATA 14

3.1.1.2. ENCAPSULANTE 16

3.1.2. MÓDULOS DE SILÍCIO AMORFO 21

3.1.2.1. ÓXIDO DE ÍNDIO-ESTANHO 27

3.2. FIM DE VIDA DE MÓDULOS FOTOVOLTAICOS 28

3.3. LEGISLAÇÃO 30

3.4. RECICLAGEM DE MÓDULOS FOTOVOLTAICOS 32

3.4.1. ESCALA INDUSTRIAL 34

3.4.2. DELAMINAÇÃO E SEPARAÇÃO FÍSICA 35

3.4.2.1. DISSOLUÇÃO DE POLÍMEROS 39

3.4.2.2. CINÉTICA DE DISSOLUÇÃO POLIMÉRICA 41

3.4.2.3. TERMODINÂMICA DE DISSOLUÇÃO POLIMÉRICA 42

3.4.3. PROCESSOS HIDROMETALÚRGICOS 44

3.4.3.1. PRATA 45

3.4.3.2. ÍNDIO 49

3.5. METAIS CRÍTICOS 51

3.5.1. ESCASSEZ FÍSICA 52

3.5.2. METAIS MINORITÁRIOS 53

3.5.3. IMPORTÂNCIA POLÍTICA E ESTRATÉGICA 56

4. MATERIAIS E MÉTODOS 57

4.1. MÓDULO DE SILÍCIO CRISTALINO: RECUPERAÇÃO DE PRATA.....57

4.1.1. FLUXOGRAMA EXPLORATÓRIO..... 57

4.1.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS 60

4.1.3 DELAMINAÇÃO DO ENCAPSULANTE..... 61

4.1.4 DELAMINAÇÃO DO ENCAPSULANTE POR DISSOLUÇÃO EM SOLVENTES..... 62

4.1.5 PRECIPITAÇÃO DO ENCAPSULANTE 64

4.1.6 COMINUIÇÃO..... 65

4.1.7 CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA..... 66

4.1.8 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA..... 67

4.1.9 LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DE PRATA 67

4.2 MÓDULOS DE SILÍCIO AMORFO: RECUPERAÇÃO DE ÍNDIO.....70

4.2.1 FLUXOGRAMA EXPLORATÓRIO..... 70

4.2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS 72

4.2.3. DELAMINAÇÃO DA COBERTURA POLIMÉRICA..... 73

4.2.4. CARACTERIZAÇÃO DOS METAIS PRESENTES NO SEMICONDUTOR, NO BACKSHEET E NOS CONTATOS ELÉTRICOS.... 73

4.2.5. LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DO ÍNDIO 74

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 76

5.1. MÓDULO DE SILÍCIO CRISTALINO 76

5.1.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS 76

5.1.1.1 CARACTERIZAÇÃO DO ENCAPSULANTE..... 76

5.1.1.2 CARACTERIZAÇÃO DO BACKSHEET 79

5.1.2 DELAMINAÇÃO 81

5.1.2.1 DELAMINAÇÃO POR CALCINAÇÃO 81

5.1.2.2 DELAMINAÇÃO POR SOLVENTES 82

5.1.3 SEPARAÇÃO DOS COMPONENTES POR DISSOLUÇÃO EM SOLVENTES E PRECIPITAÇÃO DO ENCAPSULANTE 86

5.1.4 COMINUIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA 89

5.1.5 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA 90

5.1.6 LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DE PRATA 92

5.1.6.1 IMPACTO DO MÉTODO DE DELAMINAÇÃO NA LIXIVIAÇÃO DE PRATA 92

5.1.6.2 LIXIVIAÇÃO ÁCIDA COM ÁCIDO SULFÚRICO 93

5.2 MÓDULO DE SILÍCIO AMORFO: RECUPERAÇÃO DO ÍNDIO 100

5.2.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS 100

5.2.1.1 CARACTERIZAÇÃO DO FILME POLIMÉRICO 100

5.2.1.2 CARACTERIZAÇÃO DO BACKSHEET 101

5.2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS METAIS PRESENTES 102

5.2.2.1 CARACTERIZAÇÃO TRANSVERSAL DO MÓDULO DE SILÍCIO AMORFO 102

5.2.2.2 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO MÓDULO DE SILÍCIO AMORFO 104

5.2.3 DELAMINAÇÃO 105

5.2.4 LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DE ÍNDIO 109

6. CONCLUSÕES 116

REFERÊNCIAS 118

1. INTRODUÇÃO

O emprego de sistemas energéticos baseados em fontes renováveis tem sido uma alternativa aos combustíveis fósseis para a redução das emissões de gases de efeito estufa. Embora a tecnologia de módulos solares seja vantajosa do ponto de vista das emissões de tais gases, muitos desafios ainda estão sendo estudados quanto ao fim-de-vida desse produto eletroeletrônico [1].

Os módulos fotovoltaicos empregam uma variedade de materiais cerâmicos, polímeros e principalmente metais, destacando-se a prata e o índio [2,3]. Os metais são as espécies de maior preocupação, já que o descarte dos módulos no meio ambiente pode ocasionar a sua lixiviação para corpos d'água e promover a morte da fauna e flora por toxicidade [4]. Portanto, o impacto ambiental do descarte indevido de módulos fotovoltaicos trará consequências negativas a longo prazo.

Paralelamente, os materiais presentes nos módulos solares possuem um valor econômico agregado. Metais como índio e prata são alvo de crises geopolíticas, enfrentam restrições de produção e possuem baixos teores nos seus minérios em comparação com outros metais. Tais fatores contribuem para que sejam considerados críticos ao desenvolvimento de tecnologias de energias renováveis e cobiçados por empresas e governos [5]. Ressalta-se, ainda, que o emprego de sistemas fotovoltaicos está em expansão mundialmente, pressionando fabricantes a aumentarem a produção de módulos. As reservas desses metais estarão sob pressão para acompanhar esse crescimento [6]. Por essas razões, a recuperação desses metais torna-se interessante economicamente.

Os módulos solares possuem um tempo de vida longo frente a outros produtos eletroeletrônicos, de aproximadamente 25 anos [7] e a tecnologia somente tornou-se disponível em larga escala (ultrapassando 1GW) a partir do início dos anos 2000. O mercado incipiente de energia fotovoltaica e a escassez de estudos aprofundados quanto aos impactos ambientais gerados pelo descarte desse resíduo têm atrasado medidas relativas ao manuseio e ao

tratamento dos resíduos gerados por essa tecnologia. A legislação brasileira vigente não engloba o descarte desse material. Apenas na União Europeia existem restrições de descarte e diretrizes para reciclagem, onde empresas relacionadas à cadeia de produção e comercialização de módulos fotovoltaicos inciaram a implantação de processos de reciclagem por responsabilidade ambiental [8].

Embora existam plantas e projetos piloto para reciclagem de módulos fotovoltaicos, eles ainda são restritos em termos de quantidade, eficiência, custo-benefício e ocasionam impactos ambientais. A etapa de separação dos materiais, normalmente empregando-se calcinação, envolve um alto custo energético e emissão de poluentes decorrentes da combustão dos polímeros presentes. A dissolução do encapsulante e sua posterior recuperação poderia contribuir para a reciclagem completa dos componentes presentes em módulos fotovoltaicos e eliminar a emissão de poluentes para a atmosfera [9].

Durante a etapa de recuperação de metais, métodos hidrometalúrgicos empregando-se ácido nítrico ou clorídrico são sugeridos na literatura. No entanto, esses ácidos emitem gases nitrosos e/ou clorídricos, os quais são corrosivos a equipamentos, nocivos à saúde de trabalhadores e, consequentemente, dificultam a possibilidade de escalabilidade de um processo [10,11]. A procura por processos hidrometalúrgicos que apresentem tanto viabilidade econômica quanto minimização de impactos ambientais é motivação para pesquisas e, para isso, um método de lixiviação com ácido sulfúrico pode auxiliar na atratividade ambiental da reciclagem de módulos fotovoltaicos.

Alguns tipos de módulos fotovoltaicos, a exemplo dos módulos de silício amorfo, não possuem solução para o seu fim de vida, não havendo processos de reciclagem estabelecidos até o momento. O desenvolvimento de tais processos poderá viabilizar ainda mais o uso de energias renováveis.

Esse trabalho teve como objetivo propor um fluxograma de processo para reciclagem de módulos fotovoltaicos, contendo etapas de separação dos materiais presentes em módulos fotovoltaicos de silício cristalino e recuperação da prata na forma de cloreto de prata. Um fluxograma de reciclagem para o módulo de silício amorfo também foi proposto, separando os materiais

presentes no módulo fotovoltaico de silício amorfo e lixiviando-se o índio presente na sua superfície.

2. OBJETIVOS

Esse trabalho tem como objetivos:

- Caracterizar os módulos fotovoltaicos de silício cristalino e de silício amorfo
- Utilizar rotas hidrometalúrgicas para extração seletiva de metais como a prata presente no módulo de silício cristalino e o índio presente no módulo de silício amorfo. Para isso serão determinadas as melhores condições de lixiviação, variando-se parâmetros como concentração de ácido, temperatura e necessidade de tratamento térmico.
- Recuperar a prata na forma de cloreto de prata por meio de precipitação com cloreto de sódio

Organização do trabalho:

O trabalho foi organizado em três etapas, tanto para o módulo de silício cristalino como para o módulo de silício amorfo:

1. Os módulos fotovoltaicos foram caracterizados, identificando-se os polímeros e metais presentes.
2. Um processo de delaminação foi proposto para separar os metais de interesse.
3. Um estudo exploratório hidrometalúrgico foi realizado para se determinar as melhores condições de recuperação dos metais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. MÓDULOS FOTOVOLTAICOS

O desenvolvimento de formas de geração de energia alternativas aos combustíveis fósseis teve início com a teoria dos gases de efeito estufa disseminada em estudos de climatologia nas décadas de 50 e 60, com destaque para o climatologista Charles D. Keeling [12,13]. Esses estudos revelaram ligações entre as emissões de gases, impactos ambientais e mudanças climáticas. O limite da concentração de CO_2 atmosférico, a fim de evitar-se um cenário catastrófico para o planeta e seus ecossistemas, seria por volta de 450 ppm [14]. Esse limite só deixará de ser atingido por meio de mudanças tecnológicas na matriz energética, alterando-se os métodos de produção, armazenamento e transmissão [15], historicamente atrelados aos combustíveis fósseis [16]. As Nações Unidas e o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas criaram medidas a fim de incentivar a transição para uma matriz energética global com menores emissões de gases de efeito estufa [17].

A tecnologia fotovoltaica tem sido uma das principais inovações com o intuito de substituir sistemas de emissão de gases de efeito estufa. A geração de energia elétrica, na forma de corrente contínua, é provida pelo efeito fotovoltaico [18], muito similar ao efeito fotoelétrico observado primeiramente por Alexandre Edmond Becquerel, na França, em 1839 [19]. Neste, um elétron é transferido de um estado de menor energia para um estado de maior energia por meio da energia fornecida por um fóton. Os dois efeitos diferem-se pelo fato de que, no caso do efeito fotovoltaico, o elétron de maior energia é utilizado em um circuito elétrico para gerar trabalho [20], enquanto que, no efeito fotoelétrico, normalmente esse elétron é lançado ao vácuo [21]. Experimentos envolvendo fotocondutividade foram estudados pelo cientista Smith no Reino Unido, em 1873, por meio do elemento selênio no estado sólido [18]. A primeira célula fotovoltaica somente foi fabricada em 1883 por Fritts, em Nova Iorque, utilizando-se um filme de selênio prensado sobre uma folha de

ouro como contato superior, com 30 cm^2 [22]. A explicação do efeito fotoelétrico, no entanto, só foi proposta em 1905, por Albert Einstein [23].

O elétron fotogerado, a fim de atingir o circuito no qual se quer realizar trabalho, deve ser submetido a uma diferença de potencial. Isso ocorre ao empregar-se materiais semicondutores que estabeleçam um campo elétrico. Materiais que possuem excesso de elétrons (carga negativa) caracterizam um semicodutor tipo-n. Materiais semicondutores com excesso de lacunas ou falta de elétrons (carga positiva) caracterizam semicondutores tipo-p. Esses semicondutores são conhecidos como extrínsecos, ou seja, possuem razão de lacunas-elétron não unitária. Essa razão pode ser alterada por meio de dopagem, chamadas de impurezas, com elementos que tenham excesso de elétrons, como o fósforo ou arsênio, os quais atuam como doadores, ou com elementos que tenham falta de elétrons (boro, gálio), que atuam como receptores. Ainda existem os semicondutores intrínsecos (tipo-i), os quais possuem um mesmo número de lacunas e de elétrons [20,24].

Ao posicionarem-se semicondutores tipo-p e tipo-n lado a lado, em tese, haveria uma diferença de potencial. No entanto, esses materiais se encontram em equilíbrio. Para haver passagem dos elétrons de um semicondutor para o outro, uma camada semicondutora de junção deve ser criada. A dopagem inversa a altas temperaturas cria essa junção, na qual um semicondutor tipo-p é dopado com impurezas de semicondutores tipo-n e vice-versa. O reordenamento dos elétrons/lacunas por difusão dentro do material cria uma diferença de cargas e de potencial, portanto, um campo elétrico interno (*built-in electric field*) [20].

As células fotovoltaicas podem ser classificadas de acordo com o tipo de tecnologia envolvida na camada semicondutora, sendo divididas em três gerações tecnológicas:

- Primeira geração: células fotovoltaicas de silício monocristalino e multicristalino (ambos conhecidos pela sigla c-Si) [25].
- Segunda geração: células fotovoltaicas de filmes finos de silício amorfo (a-Si), telureto de cádmio (CdTe), seleneto de cádmio (CdS), arseneto de gálio (GaAs), cádmio-índio-gálio-selênio (CIGS) e cádmio-índio-selênio (CIS) [25].

- Terceira geração: células fovoltaicas orgânicas/poliméricas [25,26]. Os módulos fotovoltaicos de terceira geração encontram-se ainda em fase de desenvolvimento e encontram problemas de escalabilidade [27].

O avanço da eficiência das células fotovoltaicas ao longo das décadas é reportado na Figura 1.

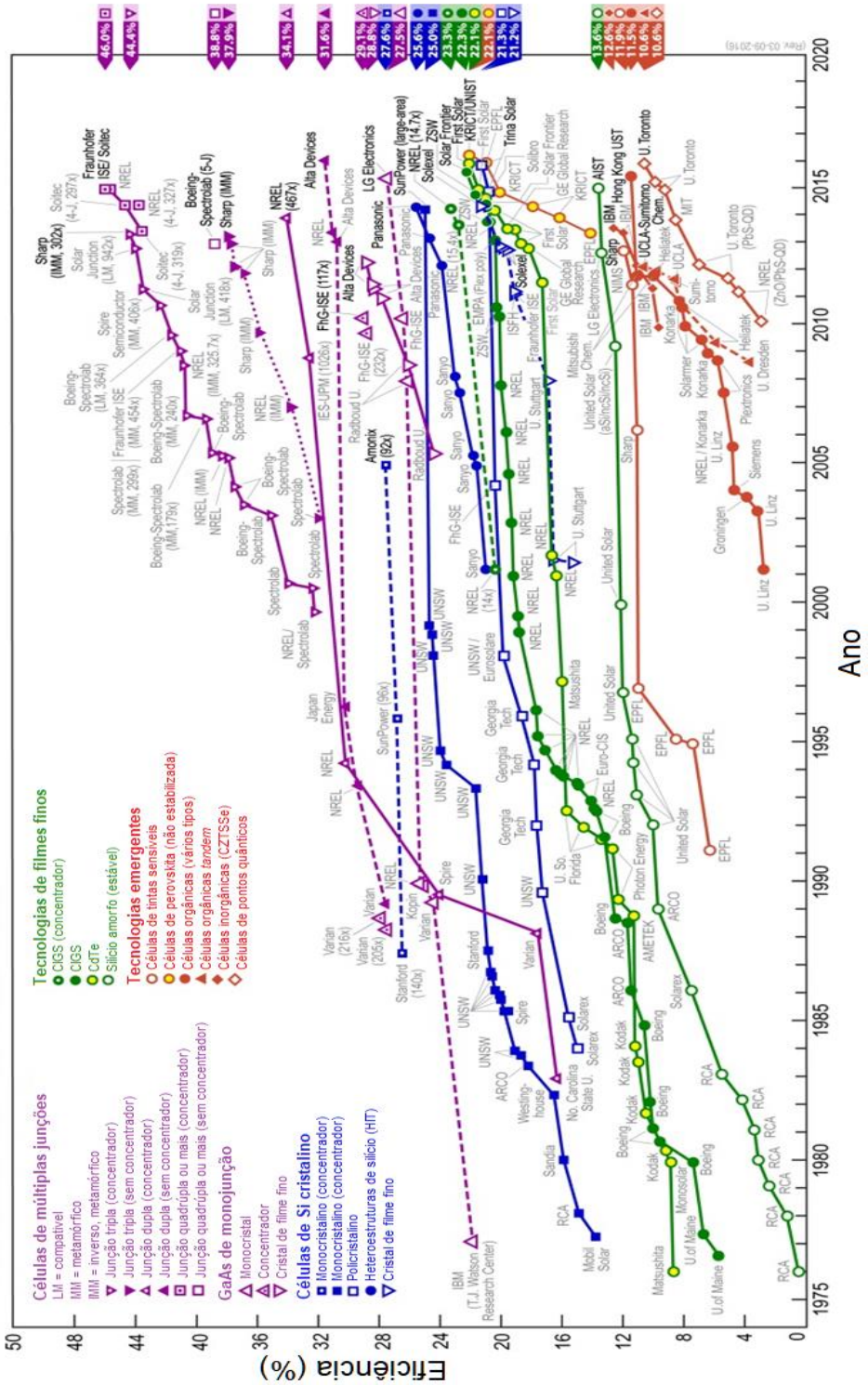

Figura 1. Evolução da eficiência de diferentes tecnologias fotovoltaicas, medidas em laboratório (adaptado de [28]).

Os módulos de silício compreendem 95% de todos os módulos solares existentes no mundo [29]. Dos módulos de silício, aqueles construídos com silício multicristalino são os mais comuns, produzindo mais de 90% da energia fotovoltaica no mundo [30,31]. Os módulos de silício amorfo correspondem a apenas 2% da produção mundial.

Em 2015, a potência instalada foi de 227GW e espera-se crescimento dessa fonte energética em até 86 vezes, podendo sair de 2% da matriz energética e atingir aproximadamente 10% da matriz em 2050 [5]. Uma das razões desse crescimento está na queda do custo do semicondutor empregado, a célula fotovoltaica, que apresentou diminuição de custo de aproximadamente 50% entre 2010 e 2015, sendo esse o componente de maior impacto no custo total dos módulos (60%) [32,33].

3.1.1. MÓDULOS DE SILÍCIO CRISTALINO

Os módulos fotovoltaicos de silício cristalino são constituídos de células fotovoltaicas e juntamente com um sistema de transmissão e conversão de energia, formam o sistema fotovoltaico (Figura 2).

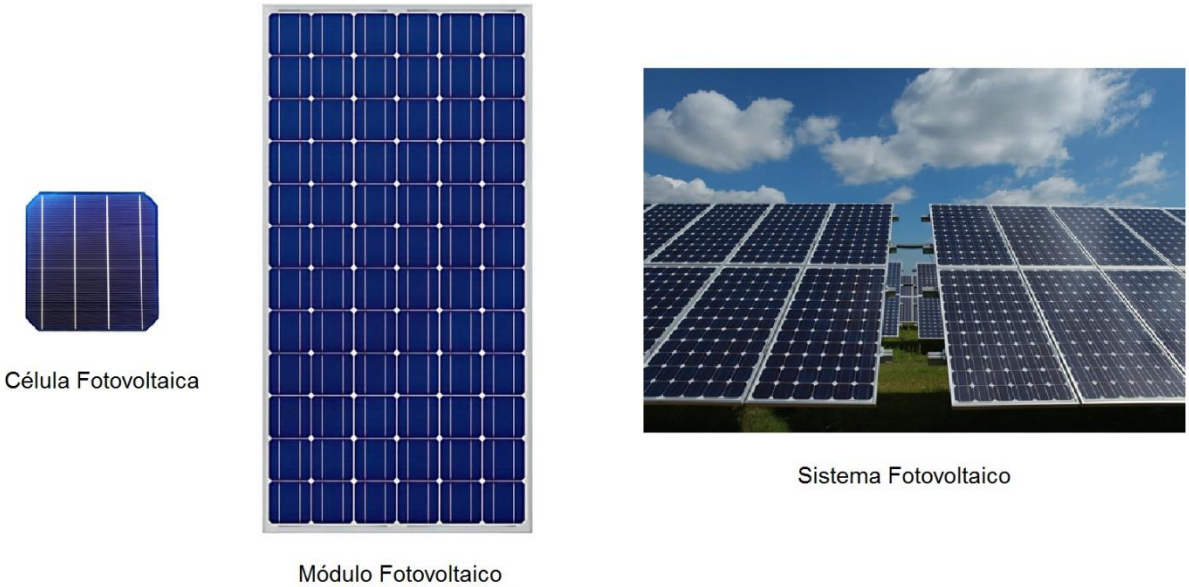

Figura 2. Representação de uma célula fotovoltaica, um módulo fotovoltaico (um conjunto de células fotovoltaicas) e um sistema fotovoltaico (conjunto de módulos fotovoltaicos).

Os componentes que auxiliam na transformação e conversão de energia, como inversores, os componentes que dão suporte físico, e outros acessórios incluindo subestações, são denominados *balance of system* (BOS) [34].

Cada módulo de silício cristalino é constituído de materiais com finalidades específicas. Uma camada de vidro temperado (soda-cal) fornece resistência mecânica e transparência óptica. Duas camadas de material polimérico isolante, denominado encapsulante, envolvem a célula fotovoltaica, que compreende o material semicondutor. Contatos metálicos de cobre recobertos com estanho e chumbo são inseridos entre a célula fotovoltaica e o encapsulante para conexão elétrica entre diferentes células. O *backsheet* é composto mais comumente de Tedlar/PET/Tedlar (TPT, 70% do mercado), Poliamida-PET-Poliamida (APA, 10% do mercado) ou ainda de Tedlar-PET-Poliamida (TPA), Poliolefina e vidro (em crescimento), conjugados a uma camada intermediária refletora de luz, composta de alumínio (configuração conhecida por Al-BSF, *aluminum back surface field*). Um suporte rígido de alumínio confere resistência e leveza à estrutura final. Selantes de silicone são empregados para selar a interface entre o vidro e a moldura de alumínio [35,36,37] (Figura 3).

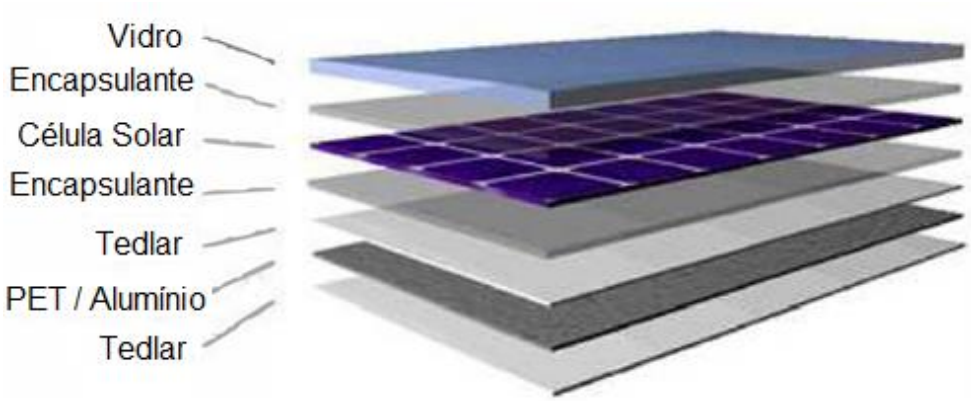

Figura 3. Estratificação dos materiais em um módulo fotovoltaico de silício multicristalino (adaptado de [38]).

A distribuição dos materiais em um módulo fotovoltaico de c-Si foi estimada por Latunussa et al. [8], indicado na Tabela 1.

Tabela 1. Composição relativa de um módulo solar de c-Si (adaptado de [8]).

Componente	**Porcentagem / %**
Vidro (com 0,01-1% Antimônio/kg de vidro)	70
Moldura de alumínio (Al)	18
Encapsulante (EVA)	5,1
Célula Solar (c-Si)	3,65
Backsheet (PVF)	1,5
Cabos (Cu e polímeros)	1
Condutor interno (Al)	0,53
Condutor interno (Cu)	0,11
Prata (Ag)	0,053
Outros Metais (Sn, Pb)	0,053
Total	100

As células fotovoltaicas monocristalinas e multicristalinas têm a mesma matéria-prima: um substrato de silício de alta pureza (99,999% ou 9N) dopado com boro, para o semicondutor tipo-p, e dopado com fósforo, para o semicondutor tipo-n [39]. A principal diferença entre essas células está na forma cristalina do silício. As células de silício multicristalino, ao contrário das células de silício monocristalino, são formadas por vários cristais (Figura 4).

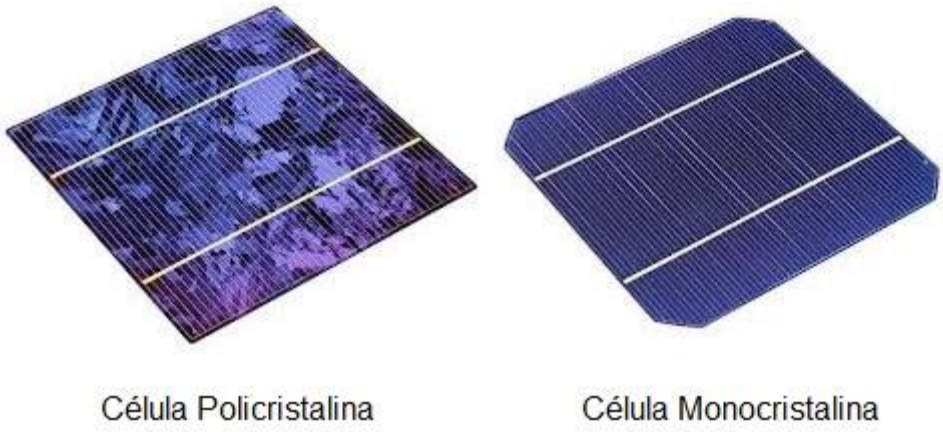

Figura 4. Células multicristalina e monocristalina (adaptado de [40]). As dimensões de uma célula fotovoltaica são, em média, 156,0 x 156,0 x 0,2 mm^3 [24].

Essa distinção explica a diferença de eficiência de células monocristalinas (15%) para multicristalinas (13%). Apesar disso, a produção de células multicristalinas apresenta menor custo, tornando-a mais competitiva [18]. Por essa razão, os módulos fotovoltaicos que empregam silício multicristalino têm garantido boa parte do mercado de energia solar.

Na produção do silício monocristalino, os lingotes de silício são obtidos como produto do processo de cristalização Czochralski (CZ), posteriormente fatiados em substratos conhecidos como *wafers*. Para a produção do silício multicristalino, no entanto, são utilizados fragmentos e resíduos obtidos do corte de silício monocristalino. O reprocessamento dos resíduos em cadinhos de quartzo confere menores custos ao *wafer* produzido por esse método (Figura 5 [41].

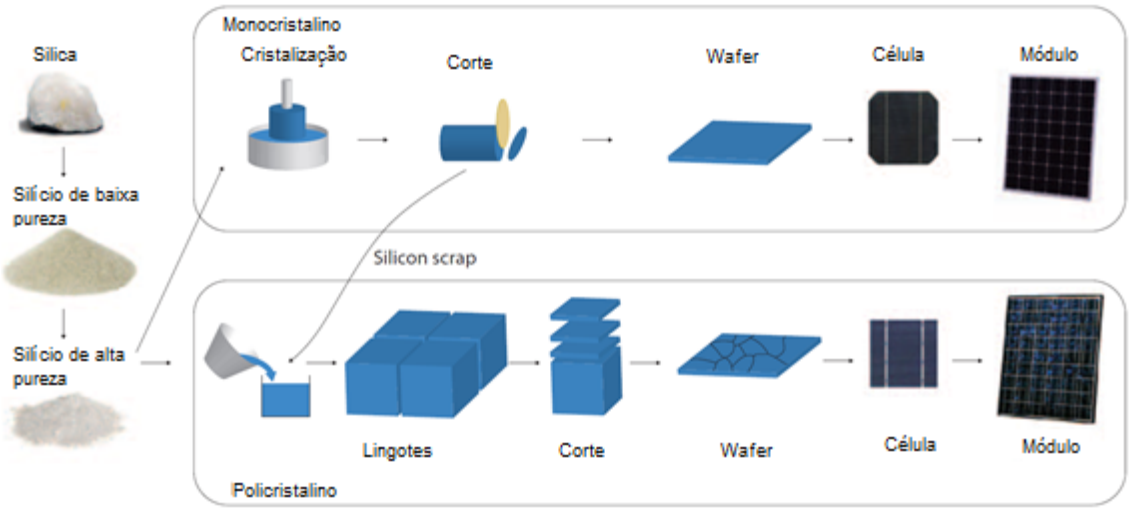

Figura 5. Fluxograma do processamento da sílica em silício monocristalino e multicristalino (adaptado de [41]).

Após a produção do silício, uma série de processos são realizados para adicionar o contato inferior de alumínio (Al-BSF, *aluminum backsurface*) e uma camada de nitreto de silício (SiN:H ou Si_3N_4, simplificado por SiN_x) por um processo de deposição a vapor conhecido por PECVD (*Plasma-enhanced chemical vapor deposition*) [42].

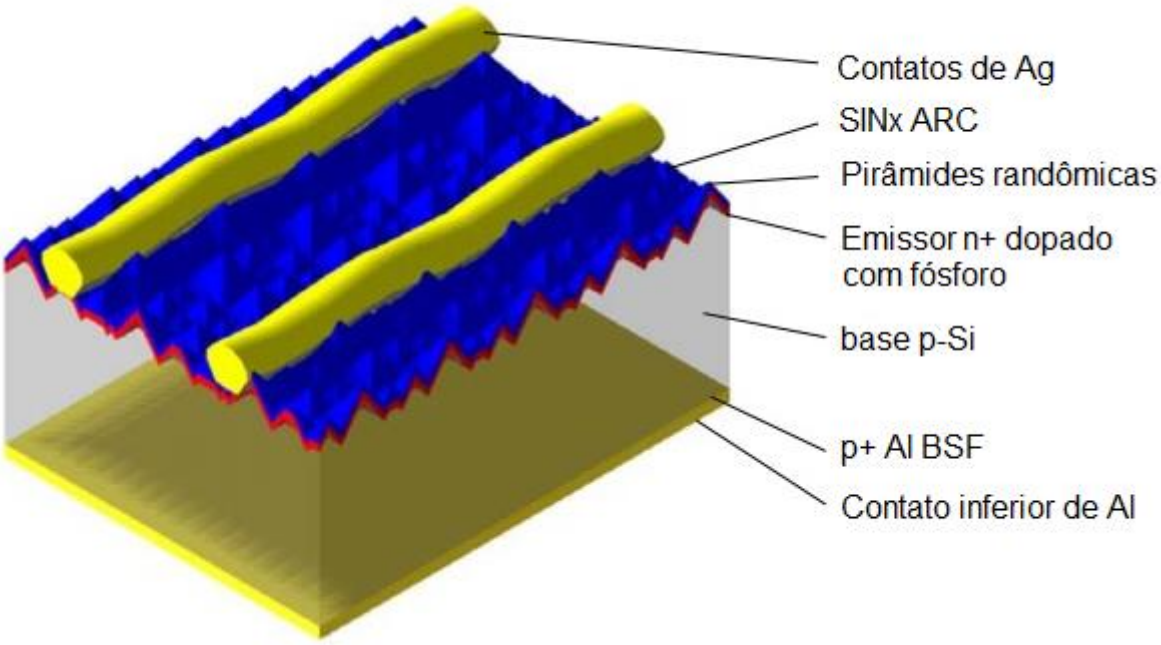

Figura 6. Estrutura de célula do tipo *Al-BSF* (adaptado de [24]).

Em células multicristalinas, a superfície da célula é texturizada com formas arredondadas randômicas. A absorção de energia pelo silício é aumentada quando os fótons percorrem uma maior distância dentro da camada de absorção.

3.1.1.1. CONTATOS DE PRATA

Contatos de prata, chamados de *fingers*, são fixados na superfície do semicondutor para coletar os elétrons fotogerados no semicondutor. Propriedades como condutividade, reflexão da luz e resistência a corrosão são as razões pelas quais a prata é o material mais empregado para esse fim, sendo utilizado em 90% de todos os módulos de silício cristalino existentes [43].

Os *fingers* são adicionados à superfície do semicondutor por meio de um processo térmico (*firing*) de uma pasta de solda contendo prata [30,44], e em alguns casos, chumbo [45]. Apesar disso, pastas *lead-free* estão se tornando mais comuns para o mercado fotovoltaico [44].

O padrão utilizado para os contatos é o de redes (*grids*), evitando-se o bloqueio da luz solar e permitindo a densidade elétrica por todo o módulo fotovoltaico (Figura 7) [45].

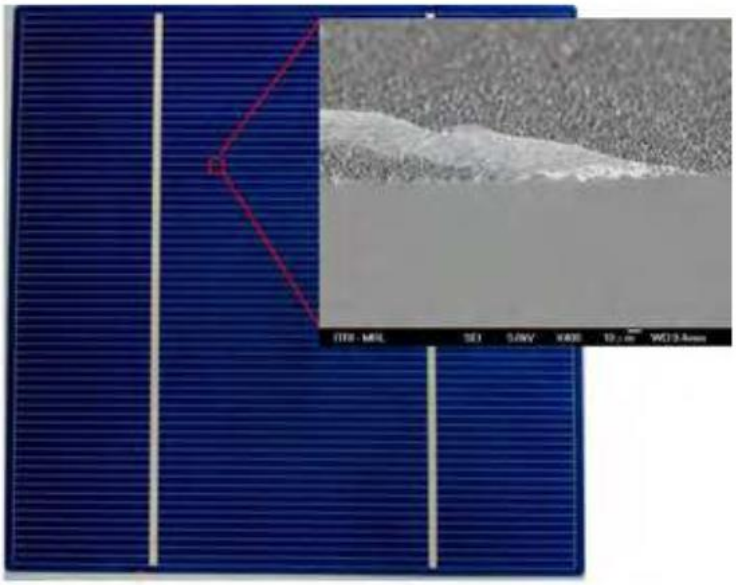

Figura 7. Micrografia de uma superfície de célula solar, denotando-se a região onde a pasta de prata é depositada [45].

Os filamentos possuem largura que pode variar de 50 µm [30] a 100 µm [3], distribuídos ao longo da camada semicondutora de silício cristalino, como observado na Figura 8. Quanto à quantidade de prata presente nos módulos fotovoltaicos, valores divergentes são apresentados na literatura, como indicado por Peeters [43]. A razão por trás disso está na inconsistência em reportar-se quais materiais do módulo foram considerados para a quantificação de prata. Sanders et al. [46] reportaram 0,006% Ag em massa, sem indicar qual era a amostra inicial. Dias et al. [3] indicaram 0,064% Ag em módulos sem molduras de alumínio e 0,0057% em massa total de módulo. Latunussa et al. [39] informaram concentração de 0,053%, obtida de uma planta piloto de reciclagem, porém sem detalhar qual era a amostra inicial. Por fim, a companhia Soltech reportou valor de 0,1239% de Ag em massa total de módulo [43].

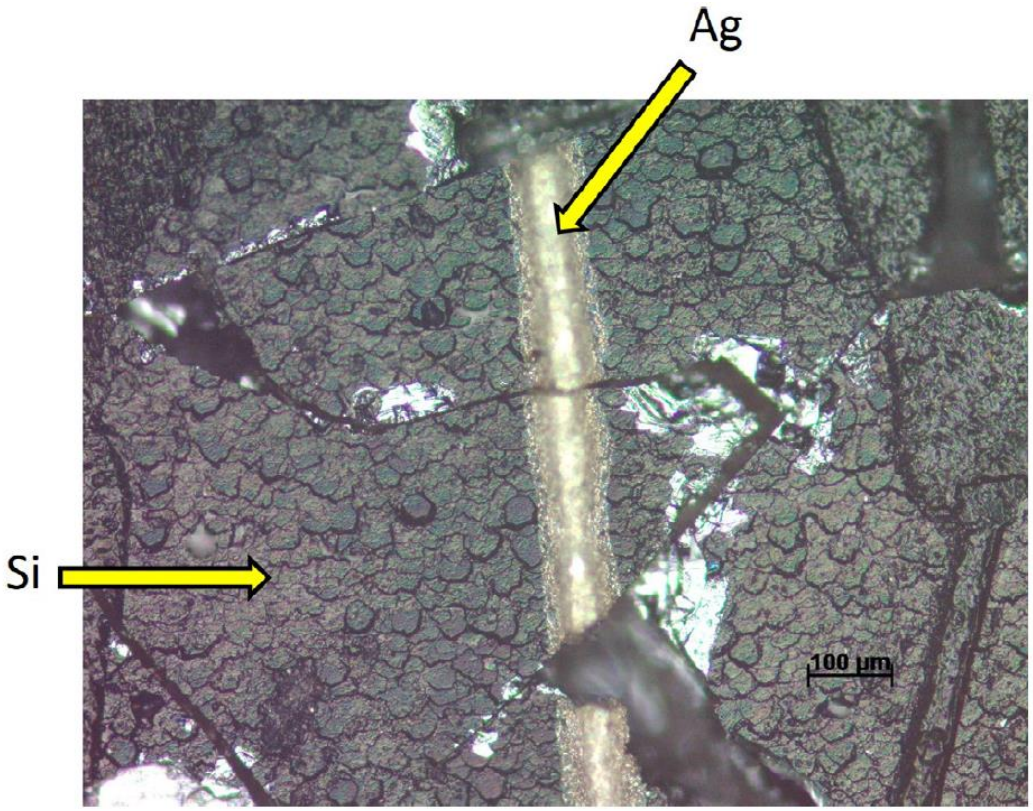

Figura 8. Microscopia óptica de amostra de módulo solar de silício cristalino, com magnificação de 100x [3].

A fim de reduzir gastos com prata para conectar as células entre si, os fabricantes optam por utilizar *busbars*, fitas compostas de metais de menor valor [43], normalmente de cobre cobertas por estanho e chumbo [35]. A prata está presente nos pontos de soldagem do *busbar*, em alguns casos [47,48]. Aproximadamente 6-10% da área de uma célula solar são cobertas por *fingers* e *busbars* [45].

A adição da pasta de prata ocorre por meio do processo de *screen printing*, atravessando a camada de SiN_x e formando um contato de baixa resistência com o material semicondutor. Nessa etapa, chamada de metalização, o hidrogênio presente na camada de SiN_x difunde para o material semicondutor [42], ocorrendo a passivação do semicondutor e aumento de eficiência. O mecanismo de formação dos contatos de prata em células fotovoltaicas já foi descrito extensivamente na literatura [30].

A deposição da pasta de prata é o processo mais crítico e caro depois da fabricação do silício cristalino [37,43]. Tentativas de diminuir seu consumo têm sido realizadas, já que o preço da prata em 15 de Maio de 2017 foi de US$538/kg [49].

3.1.1.2. ENCAPSULANTE

O encapsulante é um material polimérico empregado com o objetivo de fixar as células fotovoltaicas no módulo, aderindo o semicondutor às camadas adjacentes de backsheet e vidro (Figura 9), embora apresente outras funcionalidades. Contribui para o isolamento elétrico da célula e protege contra eventuais intempéries ambientais [50] como chuva, neve e granizo.

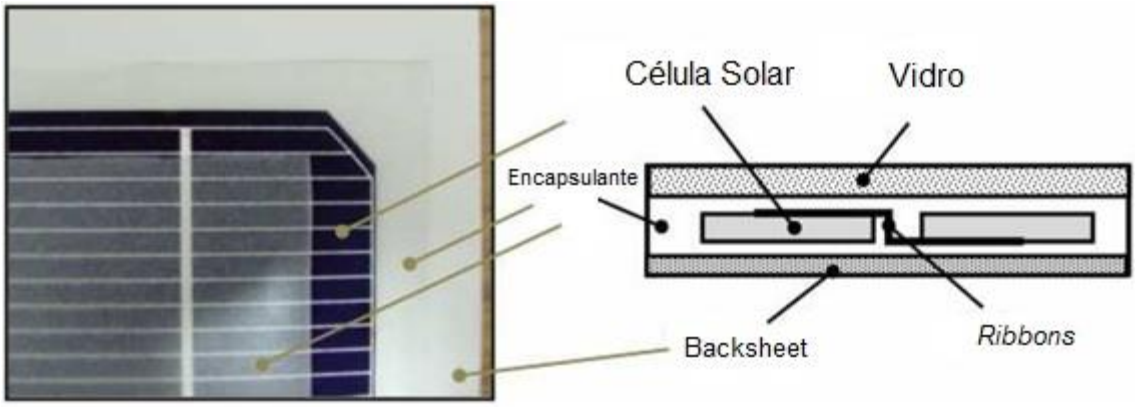

Figura 9. Encapsulante de EVA e materiais adjacentes em um módulo fotovoltaico (adaptado de [7]).

Como o encapsulante encontra-se na superfície da célula fotovoltaica, é importante que o polímero empregado tenha propriedades ópticas que permitam a passagem eficiente da luz. Para isso propriedades como transparência na região da luz visível, índice de refração e estabilidade frente à radiação ultravioleta são fatores importantes na escolha de um polímero encapsulante [51].

Os primeiros módulos fotovoltaicos fabricados a partir das décadas de 1970 e 1980 utilizavam polidimetilsiloxano (PDMS, um silicone) como encapsulante [50]. No entanto, devido à necessidade de atingir-se menores custos de produção, escolheu-se substituí-lo por poli[(etileno)-co-acetato de Vinila] (EVA), o qual se tornou o encapsulante mais utilizado até o momento [52]. A partir da década de 90, com o envelhecimento dos módulos instalados nas décadas passadas, notaram-se as desvantagens do EVA em sistemas fotovoltaicos e a utilização de novos materiais para esse fim é esperada (Figura 10).

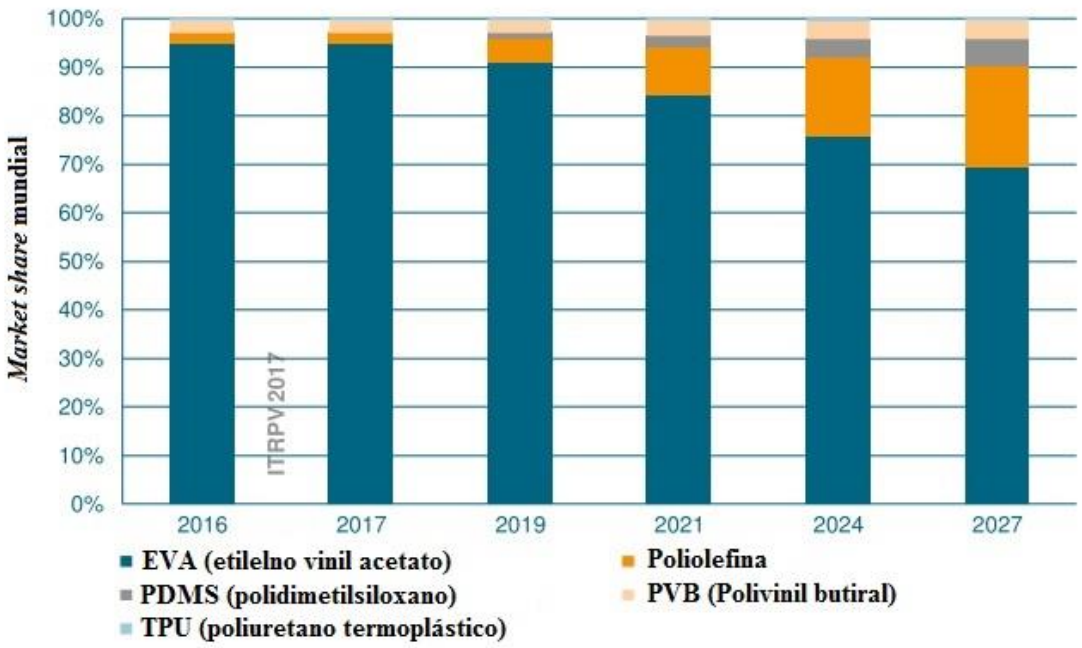

Figura 10. Projeções de quota de mercado para diferentes encapsulantes em aplicações fotovoltaicas (adaptado de [37]).

Dentre as desvantagens do EVA pode-se destacar a susceptibilidade à corrosão, instabilidade de características ópticas quando sob radiação solar, além da necessidade de gerenciamento dos gases voláteis gerados na laminação à vácuo [53].

Em sua forma original, sua transparência óptica e suas propriedades mecânicas não são interessantes para aplicações fotovoltaicas. Por essa razão, o EVA passa por um processo de *cross-linking*. O *cross-linking* é um processo utilizado em materiais poliméricos no qual rotas físicas ou químicas produzem um polímero ramificado e/ou interligado, possibilitando a mudança de propriedades como a densidade e a viscosidade de polímeros, antes lineares, para ramificados e/ou interligados [54]. O *cross-linking* do EVA ocorre por meio de uma reação química por radicais (peróxidos orgânicos ou ácidos policarboxílicos como iniciadores), formando-se uma rede polimérica em três dimensões, a qual aumenta a estabilidade mecânica e térmica do material. Torna-o, também, um material elastomérico e transparente, sendo, a partir de então, recomendável para aplicações em encapsulantes [51].

Os módulos fotovoltaicos sofrem uma diminuição de eficiência ao longo dos anos, possuindo um tempo de vida entre 20 e 30 anos. Esse tempo de vida corresponde à queda de eficiência para 80% do valor nominal instalado [55]. A razão dessa queda de eficiência está, em grande parte, relacionada à degradação do encapsulante polimérico de EVA causada pela radiação ultravioleta, em uma forma de degradação fotoquímica [56]. O EVA adquire coloração amarelada e sua absorção no espectro da luz solar diminui [57]. Este é um fator determinante no tempo de vida global do módulo [58,59].

Dentre os novos encapsulantes empregados, o poliuretano termoplástico (TPU), o polivinil butiral (PVB) e, particularmente, os compostos de polisiloxanos [60] (nome comercial do silicone), têm apresentado crescimento, como mostram a Figura 10 e a Figura 11. Os encapsulantes de poliolefina e PDMS se destacam entre os materiais empregados [37].

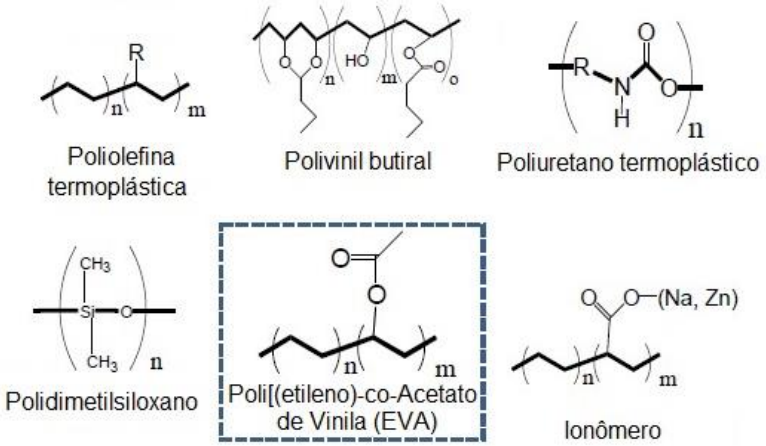

Figura 11. Principais polímeros utilizados como encapsulantes (adaptado de [52]).

Em comparação ao EVA, os silicones apresentam melhores propriedades para a aplicação fotovoltaica e podem estender a vida útil do módulo fotovoltaico em até 50 anos. Dentre as vantagens estão a maior resistência à umidade [60] e à radiação ultravioleta [61], além de maior estabilidade mecânica quanto às variações de temperatura ambiente [60]. A Tabela 2 compara as propriedades do EVA com as do gel de silicone.

Tabela 2. Comparação das propriedades do EVA e do gel de silicone (adaptado de [53]).

Característica	EVA	Gel de silicone
Temperatura operacional de longo prazo	-40 a +80°C	-60 a +250°C
Resistência à radiação UV	Baixa	Alta
Vida operacional	25 anos	50 anos
Consumo energético para laminação (por hora)	49kWh	4,5kWh
Índice de refração	1,482	1,406
Transparência (360 nm)	8%	90%
Transparência (400 nm)	62%	92%
Transparência (600-1000 nm)	91%	93%
Agente corrosivo na laminação	Ácido Acético	Nenhum
Agente corrosivo no envelhecimento	Ácido Acético	Nenhum

O polidimetilsiloxano é o silicone mais comum (Figura 11) e sua estrutura está representanda abaixo (Figura 12). Encontra-se no estado líquido à temperatura ambiente mas pode-se obter um elastômero por *cross-linking* [62].

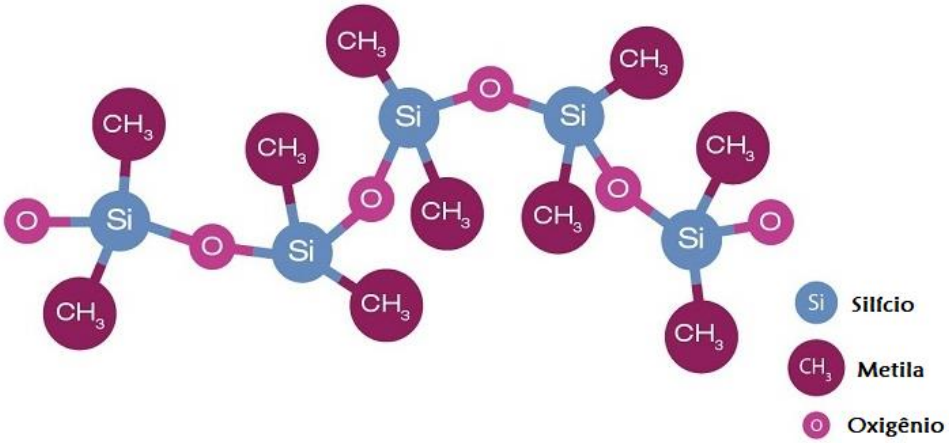

Figura 12. Estrutura química 3D do polidimetilsiloxano, modelado com massa molar de 2432 g.mol^{-1} (adaptado de [63]).

3.1.2. MÓDULOS DE SILÍCIO AMORFO

Carlson e Wronski [64] descreveram o primeiro tipo de célula de sílicio amorfo (conhecida como a-Si) comercialmente bem-sucedida em 1976. Essa tecnologia tem sido historicamente associada ao mercado consumidor de eletrônicos portáteis, como calculadoras portáteis (Figura 13).

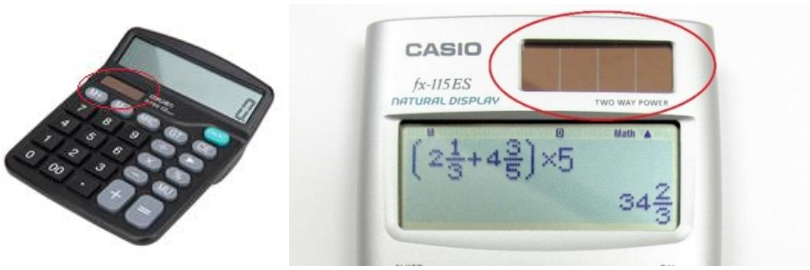

Figura 13. Calculadoras portando células de silício amorfo (destacado em vermelho).

A quota de mercado da tecnologia de a-Si (2% em 2015) é primariamente atribuído à menor eficiência de conversão desse tipo de célula em comparação com as células de silício cristalino [65]. O custo do gás de germânio (GeH_2), usado na deposição de semicondutor de a-SiGe, também é outro fator que limita a expansão da tecnologia [66]. Apesar disso, é esperado que a quota de mercado de a-Si alcance a do c-Si até 2050 (Figura 14) [67].

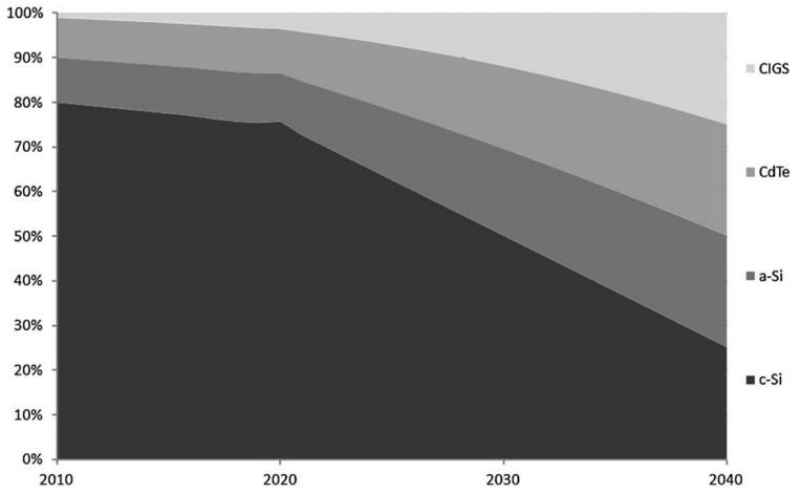

Figura 14. Quota de mercado da matriz energética solar para diferentes tipos de tecnologias fotovoltaicas [67].

As células solares de silício amorfo podem ser produzidas por meio de processos mais econômicos, do que os utilizados para produção de silício cristalino. Um exemplo é a etapa de deposição a vapor por plasma (PECVD), processo no qual são produzidas nanocamadas de semicondutor em larga escala, e que é impossível de ser realizado com monocristais [68].

O processo *roll-to-roll* é o mais utilizado para células flexíveis [69]. Esse processo se caracteriza por uma esteira a qual transporta a matéria-prima por câmaras onde ocorre a deposição a gás dos semicondutores (Figura 15) [65].

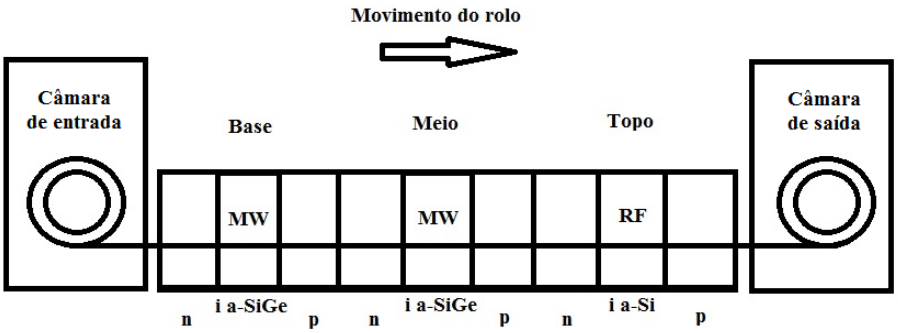

Figura 15. Esquema do equipamento para o processo de deposição *roll-to-roll* (adaptado de [65]).

A deposição da camada de alumínio e óxido de zinco (*back reflector*) é feita pelo método conhecido como *RF sputtering* [65]. Em seguida, as nove camadas de a-Si e a-SiGe são produzidas por um sistema de deposição química a vapor (CVD, do inglês *chemical vapor deposition*), depositando as camadas de base e do meio (tipo-n e tipo-i, respectivamente) por micro-ondas (MW-CVD). Ocorre, então, a deposição da camada semicondutora de topo por um processo de deposição por deposição química a vapor por radio frequência (RF-CVD, do inglês *radio frequency chemical vapor deposition*) [65]. A deposição de uma camada de óxido de índio-estanho ocorre por *sputtering* DC a vácuo [70]. O produto é então cortado em células individuais de 356 mm x 239 mm e aplica-se a grade metálica para coleta de corrente acima da camada de óxido transparente condutor (TCO, do inglês *transparent conducting oxide*) [65]. A camada polimérica de proteção mecânica é finalmente aplicada e busbars de cobre são conectados às extremidades do módulo para fechar contato com a grade metálica [71].

O silício amorfo, como o nome indica, não possui estrutura ordenada/cristalina e ligações covalentes não satisfeitas no silício, criando os chamados defeitos de coordenação (*dangling bonds*). Isso resulta em um material semicondutor com menor eficiência e indesejável para geração fotovoltaica em larga escala. Apesar disso, um processo de passivação por hidrogênio permitiu reduzir as ligações covalentes incompletas [68].

Dentre as vantagens de utilizar-se o silício amorfo como semicondutor está o fato de este possuir um coeficiente de absorção no espectro visível muito maior que o silício cristalino. Isso resulta em menor espessura e consequentemente, menor quantidade de material semicondutor, possibilitando a sua produção na forma de filmes finos [68], com camadas dopadas tipo-p com espessura mínima de 10 nm e tipo-n de 20 nm. A dopagem é necessária a fim de criar um campo elétrico que força os carregadores eletrogerados a regiões específicas do semicondutor, fechando o circuito [66]. Além disso, tanto a adição de uma camada intrínseca semicondutora (chamada de camada “i”), como a adição das camadas p e n, aumentam a formação de pares elétron-lacuna, viabilizando o silício amorfo como material fotovoltaico [65].

No entanto, esse tipo de célula possui limitações tecnológicas que restringem a sua aplicação. As células amorfas possuem apenas 15% de eficiência em laboratório (como visto na Figura 1), obtendo a menor eficiência dentre todos os tipos de células comerciailizadas. Além disso, apresentam queda de eficiência conforme são expostas a luminosidade, efeito conhecido como Staebler-Wronski, o qual separa o hidrogênio estabilizante da estrutura do a-SI e cria as chamadas *dangling bonds*. Apesar disso o material atinge um estado estacionário de eficiência após 1000h de uso [72].

Os semicondutores são normalmente dispostos em junção única (estrutura p-i-n) ou junção tripla (estrutura p-i-n-p-i-n-p-i-n) (Figura 16).

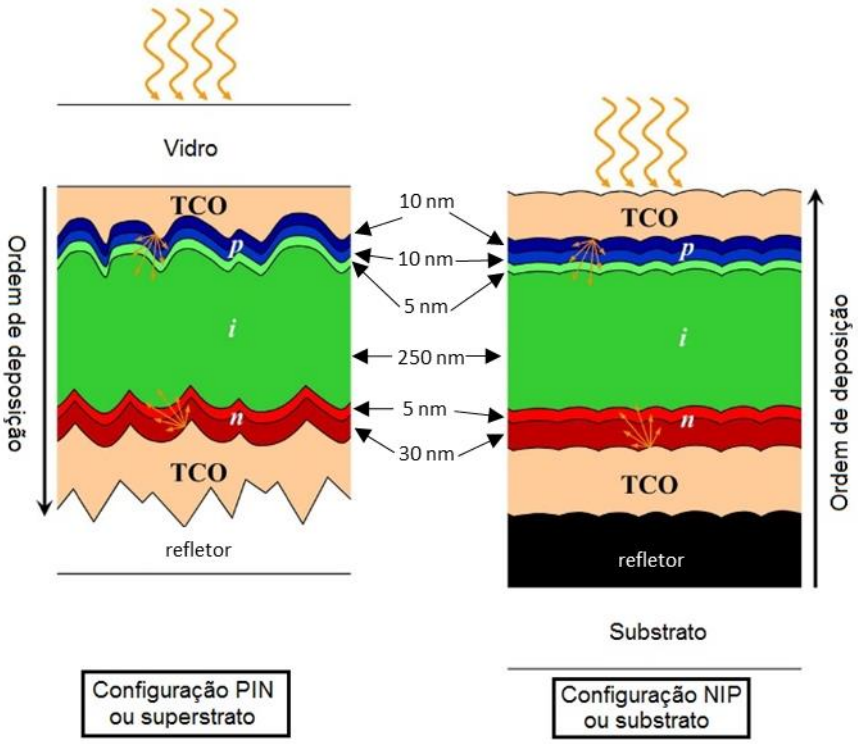

Figura 16. Configuração PIN e NIP em células de a-Si de junção simples e espessuras das camadas p, i e n (adaptado de [73]).

A estrutura de múltiplas junções (ou *tandem*) foi introduzida em 1997 como solução ao problema da voltagem de saída das células de junção única. O empilhamento da repetição p-i-n ocasiona a soma das voltagens de cada junção e, portanto, aumento da voltagem total do módulo e consequentemente, da potência. Posteriormente, descobriu-se que a estrutura de multijunções também aumenta a estabilidade global da célula, compensando, em parte, a perda de potência pelo efeito Staebler-Wronski [66].

Além da soma das voltagens, a potência da célula é incrementada por um melhor aproveitamento do espectro solar. Escolhendo-se um *gap* de energia diferente para cada junção, por meio de composições e ligas, como a-SiGe, a eficiência de absorção é aumentada. Essa idéia baseia-se no príncipio da divisão do espectro solar em seções separadas, as quais teriam cada uma, um semicondutor dedicado [65]. Capturam-se fótons de maior energia nas camadas superiores e fótons de menor energia nas camadas inferiores [66] (Figura 17).

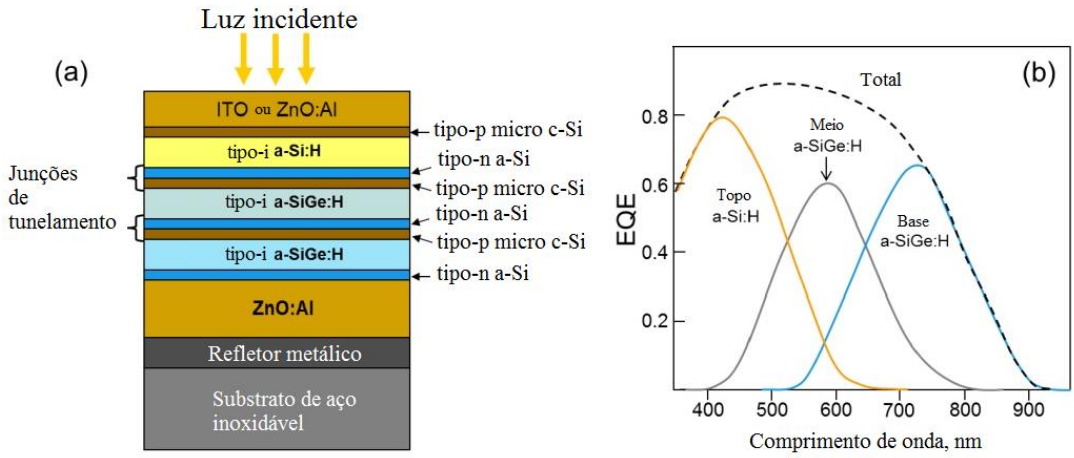

Figura 17. (a) Representação estratigráfica das camadas presentes em uma célula de silício amorfo de junção tripla NIP; (b) Eficiência quântica externa *(External Quantum Efficiency)* no espectro de 400-900 nm, representando a eficiência de absorção de cada camada semicondutora (adaptado de [64]).

Cada liga de semicondutor presente no módulo oferece um *gap* óptico diferente e, consequentemente, absorção de uma faixa diferente do espectro solar. A primeira camada, normalmente feita de a-Si, consiste de um gap óptico de 1,8 eV. A segunda camada, chamada de intrínseca (i), normalmente é feita de uma liga de silício amorfo e germânio (10-15% de Ge) com gap óptico de 1,6 eV. A terceira camada, também da liga de a-SiGe (40-50% Ge), tem um gap óptico de 1,4 eV, absorvendo os fótons vermelhos e na região do infravermelho, como mostra a Figura 17. O material resultante, portanto, captura uma maior porcentagem da luz incidente (aproximadamente 2,5 vezes mais) quando comparado à células de c-Si [72].

Um óxido transparente condutor (TCO), em geral o óxido de índio estanho (ITO), é depositado acima da junção tripla, a fim de transportar a carga gerada nas camadas semicondutoras e, ao mesmo tempo, permitir a passagem dos fótons até essas camadas. Um TCO mais barato, como o ZnO, é utilizado abaixo da junção tripla, promovendo o contato inferior. A fim de proteger o ITO contra intempéries do meio ambiente, EVA é depositado sobre o ITO [66].

Um refletor metálico, normalmente de alumínio ou prata, reflete os fótons não absorvidos de volta para a camada semicondutora durante a operação da célula solar [74]. O óxido de zinco funciona como condutor transparente, ou seja, é um dos eletrodos do sistema. Por ser texturizado, contribui para a

reflexão interna dos fótons na interface com o ITO. O substrato de aço inoxidável confere flexibilidade ao módulo [72].

Empresas de diversos setores de eletroeletrônicos adentraram o mercado de módulos de silício amorfo, como observado na Tabela 3.

Tabela 3. Eficiência de células de a-Si (adaptado de [18]).

Ligas utilizadas	Eficiência nominal (%)	Eficiência estabilizada (%)	Empresa
a-Si/a-SiGe/a-SiGe	15,2	13,0	United Solar
a-Si/a-SiGe/a-SiGe	11,7	11,0	Fuji
a-Si/a-SiGe/a-SiGe	12,5	10,7	U. Toledo
a-Si/a-SiGe/a-SiGe	-	10,2	Sharp
a-Si/a-SiGe	11,6	10,6	BP Solar
a-Si/a-SiGe	-	10,6	Sanyo
a-Si/µc-Si	-	12,0	U. Neuchatel
a-Si/µc-Si	13,0	11,5	Canon
a-Si/poli-Si/poli-Si	12,3	11,5	Kaneka
a-Si/a-SiGe/µc-Si	11,4	10,7	ECD
a-Si/a-SiGe	-	12,4	United Solar

Dentre as junções múltiplas mais empregadas estão a de silício amorfo estabilizadas por hidrogênio e conjugada a silício microcristalino (a-Si:H/µc-Si) e as de silício amorfo estabilizadas por hidrogênio conjugada a ligas de silício e germânio (a-Si:H/a-SiGe). A United Solar Ovonic é conhecida por ter desenvolvido o módulo com maior eficiência, atingindo 13% de eficiência com sua célula de junção tripla a-Si:H/a-SiGe:H/a-SiGe:H [66]. A planta de Auburn Hills, Michigan da United Solar possuía capacidade anual de 30 MWp em módulos de junção tripla por ano [69].

3.1.2.1. ÓXIDO DE ÍNDIO-ESTANHO

O óxido transparente condutor, conhecido como TCO (*transparent conducting oxide*) é um material utilizado tanto nas configurações NIP como PIN de célula de silício amorfo. O objetivo do TCO é agir como um eletrodo, permitindo a passagem de elétrons fotogerados no material semicondutor para a saída do circuito. Concomitantemente, é necessário que este tenha transparência em todo o espectro solar, a fim de possibilitar a passagem da luz ao semicondutor [66]. Ainda é desejável que o TCO apresente superfície irregular, promovendo maior difusão dos raios solares dentro do material semicondutor e aumentando o caminho percorrido pelos fótons, a fim de aumentar a sua eficiência de captura.

Os materiais mais comumente utilizados como TCOs são:

- Óxido de índio-estanho (ITO) composto por óxido de estanho (SnO_2) e óxido de índio (In_2O_3),
- Óxido de estanho (SnO_2)
- Óxido de zinco (ZnO)

Dentre esses materiais, o ITO é o material mais nobre para esse fim, com maior condutividade e transparência na região visível da luz [66,75]. A condutividade e a transparência relacionam-se de maneira inversamente proporcional, devendo-se controlar a espessura dos filmes de ITO a fim de encontrar-se a combinação de propriedades desejadas [76].

Na indústria semicondutora, o ITO é empregado em diodos emissores de luz, telas de LCD e outras aplicações ópticas, criando-se padrões na superfície por meio de um processo conhecido como fotolitografia [77]. O ácido fosfórico concentrado (85%) lixivia de maneira controlada seções da camada de ITO a fim de moldar estruturas condutoras em processos de fabricação de eletroeletrônicos [78,79].

A fim de substituir o ITO por outros materiais que possuam maior disponibilidade e menor custo, pesquisadores têm reportado materiais alternativos que, no entanto, ainda estão em fase de desenvolvimento ou não apresentam mercado [76,80,81,82,83].

Em módulos de silício amorfo, o contato superior de ITO tem tipicamente espessura de 60nm e são gastos aproximadamente 0,4g ITO.m^{-2} de módulo de silício amorfo [5]. Louwen et al. [32], no entanto, mostraram que a quantidade de ITO depositada em módulos fotovoltaicos de múltiplas junções cristalinas não contribui para o custo geral de um módulo. Em uma camada de 80nm, com 0,03g de ITO por célula (239 cm^2), obtêm-se 1,25 g ITO/m^2. Como o custo do processo de sputtering de ITO é de U$0,087/wafer e 31% desse custo representa a matéria-prima (*target*) de ITO, o ITO corresponderia a 0,8-1,8% do preço da célula e 0,5-1,1% do preço do módulo. A substituição do ITO por outros TCOs provavelmente aumentaria os custos finais, ao diminuir a eficiência da célula por um material de propriedades ópticas inferiores.

Não obstante, se reconhece que a produção primária do metal será um obstáculo no futuro [32] e que a reciclagem poderia ser uma alternativa para abordar esse desafio [83].

3.2. FIM DE VIDA DE MÓDULOS FOTOVOLTAICOS

Os módulos fotovoltaicos têm, em média, de 25 a 30 anos de operação com até 80% da eficiência nominal [55]. Após esse período, a eficiência cai e considera-se que o módulo atingiu seu fim de vida. Os principais processos degradativos de um módulo fotovoltaico cristalino referem-se à: erosão da superfície de vidro, expondo as camadas inferiores, a difusão de cátions/ânions pela fase polimérica (como o oxigênio e a água do ambiente para o encapsulante), a degradação fotoquímica oxidativa do encapsulante e a corrosão dos contatos, que aumenta a resistência interna e, consequentemente, diminui a potência e a eficiência [56]. A deterioração do encapsulante, causada por radiação ultravioleta, é o fator determinante no tempo de vida dos módulos [58,84].

A tecnologia fotovoltaica não é normalmente associada à geração de resíduos sólidos, já que não há produção de resíduos durante seu funcionamento. Porém, apresenta a peculiaridade de possuir um atraso (*lag time)* do tempo de produção ao tempo de disposição [1,2,85]. Como consequência, é previsto que dentro de 15 a 20 anos haverá um desafio

relacionado à gestão de resíduos para disposição de módulos solares [1,85] (Figura 18).

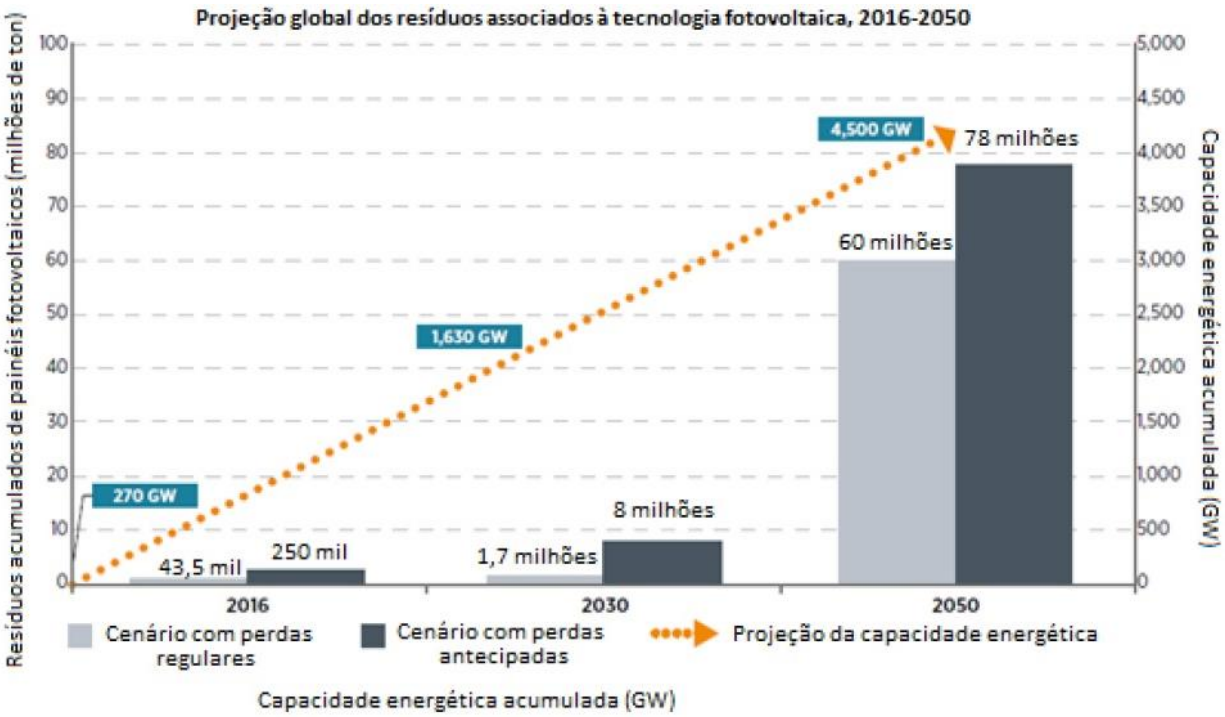

Figura 18. Projeção da geração de resíduos provenientes de módulos fotovoltaicos de 2016 a 2050 [86].

Em países nos quais não há legislação para resíduos de módulos fotovoltaicos, estes são descartados em aterros, sem qualquer processamento ou reciclagem [84]. Apesar disso, alguns tipos de módulos solares, como os de telureto de cádmio (CdTe) e cádmio-índio-gálio-selênio (CIGS), possuem materiais perigosos e tóxicos, como cádmio, telúrio, chumbo e selênio, associados à inúmeras doenças em seres humanos, atacando pulmões, rins e ossos. Portanto, é importante notar que uma quantidade de resíduos, incluindo materiais perigosos, será gerada no futuro e que será responsabilidade dos governos regularem o seu correto destinamento [1].

A recuperação de módulos solares danificados ou no fim do ciclo-de-vida é interessante do ponto de vista ambiental, já que o consumo de água, de energia, de materiais e as emissões de gases efeito estufa (em até 2400 tCO_2eq/módulo [87]) são aliviados. O chamado de Tempo de Retorno da Energia (do inglês *Energy Payback Time)*, que é uma medida para expressar em quantos anos um módulo solar recupera a energia despendida e a poluição

associada à sua produção por meio da geração de energia fotovoltaica [88], pode ser reduzido em até 4 anos [89].

A análise de ciclo de vida (ACV), é uma ferramenta que prevê e avalia impactos ambientais durante a extração de matérias-primas, o seu processamento, a fabricação de produto, a venda, o uso e o descarte de produtos [90]. Essa ferramenta aponta que os maiores fatores contribuintes para o impacto ambiental associado aos módulos de silício cristalino seriam relacionados (1) ao uso de combustíveis fósseis durante a etapa de instalação e (2) à exploração de recursos minerais na etapa de manufatura, devido ao consumo de minérios para produção de contatos elétricos e dos aparatos de rede elétrica. Analisando-se o ciclo de vida do módulo, as etapas de maior impacto na cadeia seriam a produção e a disposição dos módulos [91]. A questão da depleção de reservas minerais como uma das categorias mais relevantes na análise de impactos ambientais de módulos de silício cristalino também foi identificada em outros trabalhos de ACV [92-94] e, portanto, levanta a importância de estudar a disposição e a recuperação dos metais presentes.

3.3. LEGISLAÇÃO

A presença de elementos como chumbo, selênio e cádmio nos módulos fotovoltaicos e o crescente aumento desse tipo de resíduo têm levado governos a elaborarem legislações e diretivas para o seu gerenciamento [2].

Na União Européia, a partir de 2012, os módulos fotovoltaicos foram formalmente classificados como resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE) na Diretiva Européia de REEE 2012/19/EU [39] e a logística reversa foi imposta a fornecedores, fabricantes, importadores e revendedores de módulos fotovoltaicos. As empresas do ramo são obrigadas a coletar e reciclar os módulos que atingem seu fim de vida [2,92].

Apesar disso, a reciclagem dos módulos na União Européia iniciou-se de maneira voluntária pela própria indústria, movida por responsabilidade ambiental. A organização sem fins lucrativos PV CYCLE, em Bruxelas, na Bélgica, foi criada por membros da indústria fotovoltaica e oferece soluções de larga escala para coleta e gerenciamento de resíduos no bloco europeu [95].

Iniciou suas operações em 2007, estabelecendo um programa voluntário de coleta e reciclagem.

Ademais, a diretiva européia *Restriction on Hazardous Substances* (RoHS), embora não abranja módulos fotovoltaicos, é esperada ser revista em 2021. Isso poderia incluir a exigência de eliminar-se chumbo de todo módulo utilizado em território europeu [37,96].

Nos EUA, não há um programa ou legislação específica para a disposição de módulos fotovoltaicos. Recai sobre os módulos a classificação de resíduos perigosos, caso não passem nos testes da *Environmental Protection Agency* (EPA), órgão ambiental que submete resíduos ao teste *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* [97]. Tal procedimento verifica a potencialidade de contaminação do meio ambiente por metais como prata e chumbo presentes nos resíduos.

No Brasil, não há não legislação específica para a reciclagem de módulos fotovoltaicos. A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS, instituída em 2010 pela Lei nº 12.305/10) incentivou a logística reversa de REEE e estabeleceu metas para evitar o destinamento desses resíduos aos chamados “lixões”, com o intuito de acabar com essa modalidade de destinação [98]. A Norma Brasileira Regulamentadora (NBR) 16156 de 2013, intitulada “Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos – Requisitos para atividade de manufatura reversa” determina condições para minimizar impactos ao meio ambiente ao realizar-se a manufatura reversa de resíduos eletroeletrônicos.

Resíduos são classificados pela ABNT segundo a Normal Brasileira Regulamentadora (NBR) 10004, indicando a periculosidade e o destinamento correto de acordo com as classes: I (perigoso), IIA (não perigoso e não inerte) e IIB (não perigoso e inerte). Os resíduos fotovoltaicos, em particular, por não serem contemplados na NBR 10004, são submetidos a ensaios de lixiviação similares aos praticados pela EPA nos EUA, regulados pela norma “NBR 10005:2004 - Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos”, analisando-se a concentração de metais no lixiviado [99]. Em especial destaca-se a prata, o cobre e o chumbo (Tabela 4).

Tabela 4. Concentração máxima de metais no extrato obtido a partir do ensaio de lixiviação (adaptado de [100]).

Parâmetro	Limite máximo no lixiviado (mg/L)
Prata	5,0
Chumbo	1,0

Em particular no estado de São Paulo, a lei 13576, de 6 de julho de 2009, estabelece que importadores, fabricantes e distribuidores são responsáveis pela disposição dos resíduos relacionados aos seus produtos [101,102].

3.4. RECICLAGEM DE MÓDULOS FOTOVOLTAICOS

A reciclagem de módulos fotovoltaicos é um tema abrangente, que envolve esferas políticas, tecnológicas e sociais. Existem diversas dificuldades e desafios para sua implantação em larga escala no momento [2]. Muitos desses desafios assemelham-se aos encontrados no gerenciamento de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE): coleta [9,85], rotas de processamentos economicamente viáveis [39,87], volume atual de resíduos [2,39] e falta de legislação específica na maior parte do mundo.

Do ponto de vista econômico, a reciclagem dos módulos à base de silício (cristalino e amorfo) apresenta-se pouco atrativa [1,87]. Os produtos reciclados a partir de módulos de silício cristalino, tanto na reciclagem de vidro e semicondutores [1], como também do cobre e do alumínio [87], apresentam a desvantagem do preço de revenda frente ao custo total da reciclagem. A reciclagem desse tipo de módulo é, atualmente, realizada por responsabilidade ambiental [1]. No entanto, os autores não consideram a recuperação de prata a partir desses resíduos.

Em especial, para o caso dos módulos de silício amorfo, a reciclagem manteve-se inexistente até pelo menos 2012 [89] e ainda não é possível estimar a viabilidade desse tipo de processo. A massa de semicondutor no módulo é da ordem de 1 $g.m^{-2}$ [1] e não há vidro nos painés flexíveis. Apesar disso, os autores desconsideram a reciclagem de outros metais de valor

agregado presentes, como o índio presente na camada de óxido condutor transparente. Pearce e McDonald [1] afirmam que futuras pesquisas são necessárias acerca da reciclagem de metais a partir dessa camada, já que os custos de manufatura de células fotovoltaicas de silício amorfo estão majoritariamente associados a ela.

Como observado, a reciclagem de muitos dos metais presentes ainda não é explorada, o que poderia justificar economicamente a reciclagem dos módulos [2,38]. Latunussa et al. [39] afirmam que, dentre os materiais perdidos no fim-de-vida de módulos fotovoltaicos cristalinos, estão o vidro, o alumínio e o cobre, os quais compõem a maior parte da massa do módulo. No entanto, elementos como silício, prata (na pasta) e antimônio (no vidro) possuem grande potencial econômico inexplorado [103]. Yi et al. [2] indicam que Ag, Cu e Al serão os metais de interesse na reciclagem de módulos entre 2030 e 2050, metais esses que correspondem de US$0,54/W a US$1,70/W do custo dos módulos de silício cristalino. No futuro, as estratégias de reciclagem deixarão de ter foco na recuperação do vidro e do semicondutor, passando a ter foco na recuperação de metais (Tabela 5).

Tabela 5. Elementos metálicos e semi-metálicos que podem ser recuperados de módulos fotovoltaicos.

Materiais recuperados	**Preço / US$.kg^{-1}** [104], [105]* [106]**	**Massa por potência / kg.MW^{-1} (c-Si)** [2]	**Massa por potência / kg.MW^{-1} (a-Si)** [2]	**Tipos de módulos** [2]
Alumínio (Al)	1,89	10700	100	c-Si
Cobre (Cu)	6,00	583	-	c-Si
Silício 9N (Si)	14,27*	3069	18	c-Si / a-Si
Prata (Ag)	530	5,115	-	c-Si
Índio (In)	540**	300	900	a-Si, CIS, CIGS
Gálio (Ga)	300	-	-	CIGS
Germânio (Ge)	1760**	-	Somado ao In	a-Si

Peeters et al. [43] argumentam que a prata é o material mais caro na fabricação das células de silício cristalino e a sua reciclagem é um importante

fator na viabilidade da reciclagem no fim de vida dos módulos [9]. Somente em 2015, 14% de todo o consumo de prata mundial foi decorrente do seu uso em módulos fotovoltaicos, correspondendo a 2171t de prata [107].

A reciclagem de índio tem sido um tópico frequentemente visitado na reciclagem de produtos eletroeletrônicos, a exemplo de telas de LCD [108-116], os quais possuem uma camada de ITO similar à empregada em módulos solares de a-Si.

Embora a reciclagem de índio seja reportada como maior que 50% [117], esse dado normalmente refere-se a quantidades recicladas a partir de resíduos de processo durante a produção do óxido, processo esse considerado maduro [118]. A quantidade de índio recuperada por reciclagem de produtos no fim-de-vida é mínima, já que as fontes de índio estão dispersas em baixas concentrações nos eletroeletrônicos [117].

3.4.1. ESCALA INDUSTRIAL

Industrialmente, a reciclagem de módulos fotovoltaicos ainda é incipiente. Dentre as iniciativas existentes até 2015, destacam-se as das empresas First Solar, Deutsche Solar AG, ANTEC Solar GmbH e SASIL S.p.A.

A SolarWorld realiza a reciclagem de módulos fotovoltaicos de silício cristalino. Os módulos são calcinados a 600°C em um processo que evita a degradação do semicondutor. Os sólidos são então separados manualmente em correntes de vidro, metais e semicondutor, sendo o último purificado por fresagem química (em inglês *etching).* Recuperam-se 90% do vidro e 95% do semicondutor [9,119].

A First Solar é uma empresa americana que produz e recicla módulos de filmes finos de CdTe, com plantas de reciclagem instaladas nos EUA e na Alemanha, reciclando 90% de todos os seus módulos comercializados pelo sistema de logística reversa da empresa. Os módulos são cominuídos por moinhos de facas e martelos, seguido de lixiviação ácida com peróxido de hidrogênio em tambor rotativo. A empresa recupera 90% do vidro, 95% do semicondutor e 80% do telúrio (pureza de 99,7%) [9,119].

A ANTEC Solar GmbH possui uma planta piloto na Alemanha, reciclando módulos de CdTe e CdS. Uma etapa de cominuição reduz o tamanho das partículas do módulo para a etapa de calcinação a 300°C em atmosfera de oxigênio. Uma etapa de fresagem química ocorre ao expor os fragmentos resultantes em uma atmosfera de gás cloro. A condensação de $CdCl_2$ e $TeCl_4$ ocorre e os compostos podem ser precipitados por resfriamento [9].

A companhia italiana SASIL S.p.A. criou uma planta em escala piloto para reciclagem de módulos c-Si. O processo utilizado foi batizado de FRELP e utiliza etapas de separação mecânica e química, operando com capacidade de 1t/h e 8000t/ano. Foi reportada recuperação de prata (94%), cobre (99%), silício metálico (95%), alumínio (99%) e vidro (98%) [8,39].

O orgão PVCYCLE possui dois projetos distintos para implantação de soluções em reciclagem de módulos fotovoltaicos. O projeto *Full Recovery End-of-Life Photovoltaic* (FRELP), dando suporte a projetos focados na redução de gastos energéticos na reciclagem de módulos e o *Photovoltaic Mobile Recycling Device* (PV MOREDE), o qual desenvolve uma unidade móvel de reciclagem [120].

3.4.2. DELAMINAÇÃO E SEPARAÇÃO FÍSICA

Os processos de reciclagem de módulos fotovoltaicos descritos até o momento compreendem três etapas [9]. A primeira etapa é a delaminação, na qual se eliminam as fases poliméricas. A segunda refere-se à separação dos materiais. Por fim, a terceira etapa compreende a extração de metais ou purificação.

A remoção do encapsulante na etapa de delaminação é a etapa mais problemática para a reciclagem de módulos de silício cristalino [7,8]. Os métodos mais empregados envolvem a calcinação, a fim de degradar o EVA presente, seguida pelo tratamento físico em moinhos de facas ou martelos, para cominuição do sólido em frações menores. Só então são utilizados processos de lixiviação e refino para recuperação dos metais presentes e, no caso de módulos não danificados, do *wafer* de silício [2,11,58,89,121,122]. Processos de separação física em módulos com encapsulante de silicone

ainda não foram reportados na literatura. Um fluxograma de processo genérico é mostrado na Figura 19.

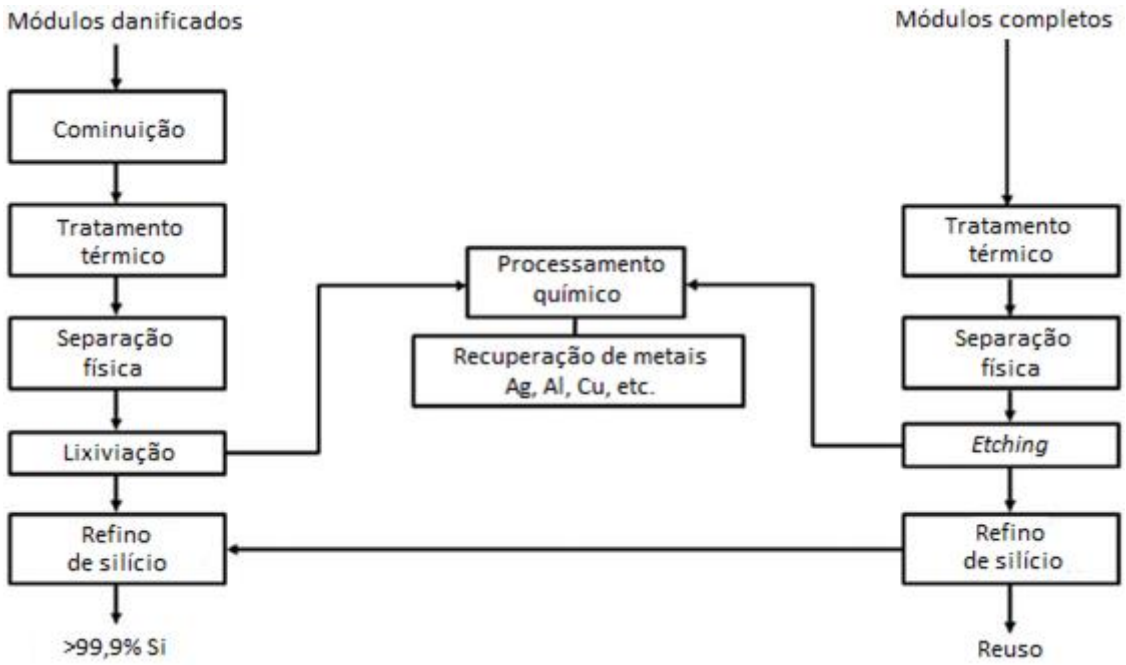

Figura 19. Fluxograma de processo para reciclagem de módulos fotovoltaicos (adaptado de [2]).

A eliminação do EVA a partir dos módulos fotovoltaicos é majoritariamente realizada pelo método de calcinação proposto por Frisson et al. [123], no ano de 2000. Esta etapa é realizada em 45 min, a 450°C, em atmosfera de ar ou a 480°C em atmosfera de nitrogênio (pirólise), ressaltando que o processo a ar resulta em rachamento das células, devido a uma reação exotérmica que ocorre nessas condições. Em 2004, Zeng et al. [124] investigaram a pirólise do EVA e identificaram que ela ocorre por volta de 500°C, mas que seria necessário permanecer a 570°C para remover o EVA por completo. Enquanto isso, Dias et al. [35] indicaram que uma temperatura de 500°C seria necessária para todas as frações poliméricas serem degradadas. Esse método foi tradicionalmente considerado econômico e ecológico, em comparação com processos os quais empregam reagentes químicos. Apesar de ser o método utilizado por diversos pesquisadores até momento

[3,7,11,125], novos estudos têm mostrado que esse procedimento apresenta desvantagens à saúde e ao meio ambiente.

Primeiramente, há a eliminação de compostos tóxicos durante a decomposição do encapsulante de EVA [7]. A formação de dioxinas e furanos [57], substâncias cancerígenas, pode ocorrer em situações onde há disponibilidade de átomos de cloro, carbono e oxigênio em contato com uma fonte de calor [125]. Além disso, tem sido reportado que metais tóxicos, como cádmio, prata, cromo, arsênio, cobre, chumbo e gálio também são emitidos para a atmosfera durante a etapa de calcinação [39,126].

Zhong et al. [93] realizaram uma análise de ciclo de vida de um processo de reciclagem de módulos de silício cristalino, considerando-se o cenário de 74% de taxa de reciclagem de vidro, 10% de alumínio, 6,55% de EVA, 3,48% de células solares, 0,08% de prata e 0,57% de cobre, dentre outros materiais. O processo de separação escolhido foi a calcinação. A análise revelou que a reciclagem por essa rota contribuiria para o consumo de combustíveis fósseis durante o processamento, em comparação com a disposição direta dos resíduos.

Latunussa et al. [8] também realizaram uma análise de ciclo de vida do processo de reciclagem de módulos fotovoltaicos de silício cristalino e identificaram que, durante a reciclagem, a etapa de incineração das fases poliméricas é a mais crítica do ponto de vista do impacto ambiental no proceso de reciclagem, contribuindo para 35% de todo o impacto na categoria de mudanças climáticas. Isso vai completamente contra a proposta de redução de gases de efeito estufa oferecida pela tecnologia fotovoltaica. A incineração também produziu cinzas volantes, as quais representam 0,2% do módulo em massa e necessitam ser enviadas a um aterro sanitário para resíduos periogosos. Em comparação, 24% do impacto na mesma categoria foi causado pela etapa de recuperação de metais.

Granata et al. [119] estudaram a etapa de separação física na reciclagem de módulos de c-Si, a-Si e CdTe, com o objetivo de recuperar a fração de vidro. Os autores investigaram duas rotas de cominuição. A primeira rota envolveu o uso de moagem a facas com dois rotores seguida de calcinação. A segunda rota envolveu o mesmo método de moagem, seguido de

um moinho de martelos. O método mais eficaz identificado foi a moagem com facas, seguida de moagem com martelos conjugado a uma eventual calcinação, a fim de eliminar o EVA em partículas maiores que 1mm, recuperando-se de 80 a 85% do vidro.

Pagnanelli et al [127] estudaram a recuperação da fração de vidro e analisaram a composição metálica em diferentes frações, utilizando cominuição tripla seguida de calcinação a 650°C, com taxa de 10°C.min^{-1}, em 1 hora, a fim de eliminar-se o EVA. Os autores realizaram ainda lixiviação dos metais presentes utilizando ácido sulfúrico 3M, adicionando-se H_2O_2 a 5% em volume, com razão sólido-líquido 1:3 por 3h a 60°C. Apesar disso não apresentaram a fração de prata recuperada através desse processo de reciclagem, apenas mencionando que o vidro pôde ser recuperado em até 80% de sua massa.

Jung et al. [128] realizaram a separação dos materiais por calcinação em duas etapas. A primeira etapa envolveu aquecimento gradual até 250°C, para retirar a moldura de alumínio do módulo, degradando o material adesivo presente entre o vidro e a moldura. A segunda etapa ocorreu aquecendo-se o módulo remanescente até 480°C em atmosfera de ar, com taxa de aquecimento de 15°C/min. Entre 260°C e 370°C, ocorreu a degradação primária do EVA em ácido acético. Entre 370 e 480°C, a degradação secundária ocorreu, destruindo a cadeia de carbono principal. O autor recuperou o vidro intacto, fios de cobre e as células solares foram recuperadas intactas por esse método.

A necessidade da calcinação para a recuperação de módulos foi analisada por Dias et al. [3]. Concluiu-se que a pirólise não é necessária para recuperar-se a prata presente nos módulos, chegando a diminuir a eficiência de recuperação de prata devido a perdas de massa nessa etapa. Não há menção a outros materiais sendo recuperados nesse processo, portanto, uma posterior etapa de separação física seria requerida para obter-se outros materiais de interesse, como o vidro livre de polímeros.

Ácidos inorgânicos concentrados, como ácido nítrico [129], hidrofluorídrico e sulfúrico [35], aplicados a fim de destruir o encapsulante, foram explorados, porém a emissão de gases tóxicos por esses ácidos não é interessante do ponto de vista ambiental e de segurança de processo [7].

Ademais, a introdução de polímeros solúveis no lixiviado pode dificultar a recuperação de metais nas etapas de refino.

Finalmente, tratamentos térmicos a temperaturas maiores que 450°C e o uso de ácidos inorgânicos danificam as células solares de módulos nos quais não há danos físicos, impedindo a sua reutilização [9].

Uma metodologia alternativa para separação de componentes utiliza solventes orgânicos, os quais dissolvem o encapsulante de EVA [58,84]. Apesar disso não há indicação de que esse método já tenha sido utilizado para remoção do PDMS.

3.4.2.1. DISSOLUÇÃO DE POLÍMEROS

A dissolução polimérica pode ser uma etapa importante para processos de reciclagem, já que um mesmo solvente pode dissolver diferentes polímeros em várias temperaturas, gerando um processo seletivo. A recuperação normalmente se dá por meio da evaporação, com a qual o solvente é recuperado e o polímero remanescente é redissolvido a temperaturas maiores [130].

O campo de dissolução de polímeros na reciclagem de módulos fotovoltaicos foi pouco explorado até o momento [58,85]. Em nenhum dos casos, no entanto, um método científico foi estabelecido para escolha dos solventes ou desenvolvida uma discussão acerca da eficiência de cada solvente no processo.

A remoção dos polímeros por meio de processos tradicionais de cominuição tornam as etapas posteriores de lixiviação de prata ineficientes, requerindo quantidades excessivas de ácidos para extrair a prata conjugada à fase polimérica [43].

Além disso, a remoção polimérica é importante, não só para liberar o semicondutor e os *busbars*, como também para recuperar-se o vidro com a maior pureza possível. A produção de vidro soda-cal aceita cacos ou fragmentos de vidro advindos de resíduos sólidos somente quando os mesmos estão livres de contaminação por polímeros. Do contrário, o uso desse resíduo é apenas destinado à produção de fibra de vidro [119].

Kang et al. [84] realizaram a dissolução de amostras de resina de EVA utilizando isopropanol, 4-metil-2-pentanona, tolueno, acetona, etanol, glicerina, diclorobenzeno, tetrahidrofurano, tricloroetileno e benzeno. Os autores indicaram quando o EVA dissolveu, inchou, separou-se do módulo, ou não apresentou mudanças. Para amostras de EVA virgem, o tetrahidrofurano, tricloroetileno, tolueno e diclorobenzeno dissolveram o EVA em menor tempo, aproximadamente 1 minuto. No entanto, ao utilizarem o EVA proveniente de módulos fotovoltaicos, os autores somente conseguiram separar o vidro quando os módulos foram imersos em tolueno por 2 dias a 90°C. Não obstante, o EVA não foi completamente desprendido do semicondutor, sendo necessária uma etapa de calcinação a 600°C por 1h para esse fim.

Doi et al. [58] realizaram a dissolução do EVA de módulos fotovoltaicos a 80°C, aplicando-se pressão sobre as células para evitar o rachamento delas. Os solventes utilizados foram: acetona, tolueno, thinner, benzina, etanol, isopropanol, metil isobutil cetona, metil etil cetona, tetrahidrofurano, etileno glicol, tricloroetileno e glicerina. Notou-se que, ao utilizar-se amostras de EVA que sofreram cross-linking (mais próximas das condições encontradas em módulos fotovoltaicos), a separação do EVA só ocorreu ao utilizar tricloroetileno a 80°C. Houve sucesso recuperando-se o material semicondutor sem danos após imersão do módulo em tricloroetileno a 80°C por 10 dias.

Kim et al. [131] estudaram a dissolução do EVA presente em módulos de silício cristalino por solventes orgânicos aplicando-se radiação ultrassônica. Concluiram que as melhores condições utilizadas foram orto-diclorobenzeno (O-DCB) 3mol.L^{-1} a 70°C e 900W de potência de ultrassom. Essa combinação dissolveu o EVA em 30min e recuperou as células sem criar rachaduras durante o inchamento do EVA. A proposta de Kim et al., conseguiu eliminar o EVA em tempo equivalente ou menor quando comparado a processos tradicionais de calcinação.

O mecanismo de dissolução envolve uma etapa de inchaço da matriz polimérica e rachaduras nas células solares podem ocorrer com a tensão criada. A imobilização das células por pressão [58] mostrou-se eficaz para evitar esse problema. Para células oriundas de módulos danificados, esse método não seria necessário.

3.4.2.2. CINÉTICA DE DISSOLUÇÃO POLIMÉRICA

O processo de dissolução de um polímero em um solvente é diferente da dissolução de substâncias de menor peso molecular, como sais inorgânicos. Polímeros possuem cadeias em configurações randômicas, as quais apresentam uma massa molecular maior que a massa das moléculas de solvente, com forças dipolo-dipolo, pontes de hidrogênio, forças de dispersão e forças de indução mantendo a coesão da estrutura polimérica. O solvente, quando em contato com o polímero, pode causar instabilidade pela influência das mesmas forças presentes, resultando na superposição das interações soluto-soluto pelas interações solvente-soluto, ocasionando na dissolução do polímero [132].

Três etapas podem ser distinguidas no processo de dissolução. A primeira etapa é caracterizada pela difusão de espécies de solvente do seio do solvente para a matriz polimérica. Ocorre a completa cobertura da matriz polimérica com moléculas do solvente, criando instabilidade quando as forças solvente-soluto ultrapassam as forças soluto-soluto. As moléculas de solvente penetram na matriz, quebrando os segmentos e transformando as cadeias, antes interligadas, em “galhos soltos”, acelerando a solvatação. A agitação pode acelerar a difusão de moléculas do seio do solvente à matriz polimérica [132].

A segunda etapa, chamada de *swelling* (inchamento), envolve a quebra das ligações intermoleculares existentes entre as cadeias poliméricas, pela interação do solvente que penetrou na matriz [132].

A terceira etapa consiste na difusão das cadeias poliméricas a partir da matriz polimérica para o seio do solvente. Essa etapa só ocorre quando todo o polímero atingiu o estado máximo de inchamento. As cadeias poliméricas livres difundem para fora da matriz de maneira randômica, ainda mantendo parte do solvente no seu volume hidrodinâmico. Esse processo de transferência de massa pode ser otimizado por agitação, já que a taxa de dissolução nessa etapa é controlada pela difusão das espécies poliméricas envoltas em solvente [132].

3.4.2.3. TERMODINÂMICA DE DISSOLUÇÃO POLIMÉRICA

A força motriz do processo de dissolução polimérica é a diferença de pontecial químico entre o polímero e o solvente [133]. A espontaneidade do processo de dissolução de um polímero pode ser determinada pelo cálculo da energia livre de Gibbs de mistura (Equação 1) [132].

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T.\Delta S_m \quad (1)$$

A entropia de mistura (ΔS_m) em um processo de transformação da fase sólida para fase líquida é sempre positiva, já que há aumento do nível de desordem. Deve-se analisar o calor de reação (ΔH_m) para verificar-se a espontaneidade do processo de diluição [133]. De acordo com Hildebrand [134], o calor de dissolução pode ser definido pela Equação 2.

$$\Delta H_m = V_m \left[\left(\frac{\Delta E}{V_1}\right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E}{V_2}\right)^{1/2} \right]^2 . \emptyset_1 . \emptyset_2 \quad (2)$$

Em que V_m é o volume da mistura, ϕ_i é o volume parcial da espécie i, $\Delta E/V_i$ a energia requerida para vaporizar uma unidade de volume da espécie i. Hildebrand e Scatchard nomearam o termo $\Delta E/V_i$ como densidade de energia coesiva (CED, *cohesive energy density*), que representa a razão entre a energia de coesão (ΔE) e o volume V_i da espécie i. A densidade de energia coesiva é a energia associada com as interações intermoleculares em base volumétrica de material, equivalente a energia necessária para quebrar todas as ligações intermoleculares presentes. Quando as densidades de energia coesivas de dois materiais são similares, as moléculas de solvente conseguem penetrar nas moléculas de soluto, atingindo os requerimentos energéticos para separar as últimas [135].

Hildebrand e Scott definiram que a raiz quadrada da densidade de energia coesiva seria chamada de parâmetro de solubilidade total ou parâmetro de solubilidade de Hildebrand da especie “i”.

$$\frac{\Delta E_i}{V_i} = CED = \delta^2 \quad (3)$$

Portanto, ao substituir a Equação 3 na Equação 2, temos:

$$\Delta H_m = V_m[\delta_1 - \delta_2]^2 . \emptyset_1 . \emptyset_2 \quad (4)$$

Logo, seria condição para solubilidade quando $\Delta H_m = 0$, o que ocorreria se, e somente se, os parâmetros de Hildebrand das duas espécies fossem iguais.

$$\Delta H_m = 0 \leftrightarrow \delta_1 = \delta_2 \quad (5)$$

Essa equação, no entanto, só representa a solubilidade para substâncias que tenham parâmetros próximos, inviabilizando misturas com calor de reação negativo. Além disso, Hildebrand restringiu essa metodologia a polímeros amorfos e solventes apolares, já que a teoria é baseada em forças de dispersão. Polímeros semi-cristalinos (como o PDMS e o EVA) e solventes polares (como água e acetona), não são contemplados por essa teoria [134].

Para encontrar uma equação válida tanto para solventes polares, apolares, polímeros cristalinos e polímeros amorfos, Patterson e Delmas [136] incluíram todos os efeitos de energia livre, com exceção da entropia combinatória da mistura, em uma equação (Equação 6) de energia livre de Gibbs.

$$\Delta G_{m,noncomb} = \emptyset_1 . \emptyset_2 . V_m . (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (6)$$

Em que V_m é o volume da mistura, ϕ_i é o volume parcial da espécie i e δ_i é o parâmetro de solubilidade de Hildebrand. Embora similar à Equação 4, a Equação 6 representa a energia livre não combinatória (não inclui efeitos combinatórios de entropia), cobrindo valores de calor de reação tanto positivos como negativos, além de ser válida para polímeros semi-cristalinos e solventes polares.

Por fim, substâncias com parâmetros de Hildebrand muito parecidos podem não apresentar o mesmo comportamento de inchamento de um polímero com solventes diferentes. Isso foi explicado por Hansen, descrevendo a presença de três componentes dentro do parâmetro de solubilidade total (δ), provenientes de interações moleculares na densidade de energia coesiva. As contribuições seriam das pontes de hidrogênio (δ_H), forças de dispersão (δ_D) e polaridade (δ_P) e a soma dos seus quadrados seria equivalente ao parâmetro total.

3.4.3. PROCESSOS HIDROMETALÚRGICOS

A hidrometalurgia compreende processos de extração de metais em meio aquoso. Comparado à pirometalurgia, a hidrometalurgia oferece soluções para sistemas de menor escala, com menores custos e maior seletividade. Os métodos hidrometalúrgicos empregam a lixiviação, um processo no qual um agente de lixiviação extrai um metal da fase sólida para a fase aquosa [10]. A reação envolvida na lixiviação é normalmente uma reação de oxidação, pela qual o estado de oxidação de um metal aumenta. A fase aquosa contendo o metal lixiviado é normalmente chamada de “licor”.

Processos de lixiviação podem ser termodinamicamente previstos pela equação de Nernst [137], na Equação 7.

$$E = E_0 - \frac{R.T}{e.F}\ln(Q) \tag{7}$$

Em que E é o potencial de equilíbrio entre dois estados de oxidação de um mesmo elemento, E_0 é o potencial padrão de redução, R é a constante dos gases (8,31447 $J.mol^{-1}.K^{-1}$), F a constante de Faraday (96485,3415 $s.A.mol^{-1}$), *e* corresponde ao número de elétrons da reação, T é a temperatura e Q é o coeficiente relacionando às atividades das espécies.

Por meio de cálculo dos potenciais de equilíbrio para cada composição, é possível construir diagramas relacionando o potencial de equilíbrio com o pH (por meio da concentração de íons hidrogênio). Estes são chamados de

diagramas de Pourbaix, delimitando regiões nas quais determinadas formas de uma espécie química são mais estáveis [138].

3.4.3.1. PRATA

A recuperação de prata a partir de fontes como concentrados de mineração, placas de circuito impresso e rejeitos de filmes fotográficos é normalmente realizada por métodos hidrometalúrgicos, ou seja, em solução aquosa. Tiossulfatos, tiouréia, haletos e cianetos são os compostos químicos mais utilizados para esse fim [139].

Os cianetos têm sido os compostos mais empregados no último século para esse fim, principalmente devido ao custo e eficiência, possuindo um mecanismo complexante de metais. Apesar disso, sua toxicidade aos seres vivos e meio ambiente é uma desvantagem, promovendo a procura por compostos alternativos [10,140].

O ácido sulfúrico para recuperação de prata tem sido apontado como um reagente menos tóxico que poderia tomar o lugar do cianeto como agente de lixiviação. Oliveira et al. [141] tentaram recuperar prata de placas de circuito impresso com ácido sulfúrico (1mol.L^{-1}), nítrico (2mol.L^{-1}) e clorídrico (2mol.L^{-1}) a 25°C e 90°C, sem uso de agentes oxidantes, por 4h. Nessas condições, os autores indicaram que o ácido sulfúrico teve o pior desempenho, lixiviando somente o ferro. A recuperação de prata com ácido nítrico foi a mais efetiva (70% de prata recuperada). Esse resultado era previsto pelo maior poder oxidante do ácido nítrico. Portanto seria necessário aumentar o poder oxidante do ácido sulfúrico para viabilizar o seu uso na lixiviação de prata.

Quando o poder oxidante de agentes de lixiviação não é suficiente para atingir regiões do diagrama de Pourbaix nas quais as espécies metálicas estejam na forma aquosa, empregam-se agentes oxidantes ao processo [10].

Jiang et al. [142] recuperaram 85% de prata a partir de minérios refratários de manganês, utilizando 0,8mol.L^{-1} de ácido sulfúrico e 0,8mol.L^{-1} de peróxido de hidrogênio como agente oxidante, a 25°C em 2h de lixiviação. O emprego de peróxido de hidrogênio, um forte agente oxidante, permitiu recuperar tanto o manganês como a prata [143]. Os autores observaram que a

concentração de peróxido aumentou logaritmicamente a recuperação de prata até 85%, próximo da concentração de 0,8mol.L^{-1} de peróxido, embora deva-se ressaltar que o manganês presente também foi oxidado e recuperado em 98%. O peróxido reage com a prata elementar, formando prata no estado aquoso (Equação 8) e o oxigênio gerado pela decomposição do peróxido atua como agente oxidante da prata (Equação 9):

$$2Ag + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Ag^+ + 2H_2O \qquad \Delta E_0 = 0{,}971V \tag{8}$$

$$4Ag + O_2 + 4H^+ = 4Ag^+ + 2H_2O \qquad \Delta E_0 = 0{,}430V \tag{9}$$

Caldas [144] realizou a lixiviação de prata a partir de placas de circuito impresso com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio. O autor identificou que as melhores condições para lixiviar 100% de prata eram ácido sulfúrico 2mol.L^{-1}, temperatura de 95°C, relação sólido-líquido 1g:10mL^{-1} e adição de 15mL de peróxido de hidrogênio a cada 15min em um reator de 2L. Esse trabalho revelou que a lixiviação de prata com ácido sulfúrico é possível quando peróxido de hidrogênio é dosado.

Existem poucos trabalhos publicados abordando a recuperação de prata de módulos solares, apesar da sua demanda e contínuo aumento de preço ao longo de décadas [3]. Os métodos utilizados atualmente empregam ácido nítrico como agente de lixiviação.

Yi et al. [2] extraíram prata de módulos de silício cristalino a 20°C e 40°C. Os autores utilizaram os ácidos sulfúrico, clorídrico e nítrico, variando-se as concentrações de 1mol.L^{-1} a 3mol.L^{-1}, sob razão sólido-líquido de 0,2 em experimentos de 2h e utilizando tratamento ultrassônico para aumentar a taxa de lixiviação. O ácido nítrico mostrou ser o melhor agente lixiviante para a prata, extraindo-se aproximadamente 100% do elemento presente (Figura 20). A utilização dos ácidos sulfúrico e clorídrico não recuperou mais que 10% da prata em 2h, mesmo ao em concentração de 3mol.L^{-1}. Possivelmente, o potencial do meio reacional não foi suficiente para condições oxidantes suficientes, a fim de oxidar a prata, ou a cinética da reação foi muito lenta,

embora o autor não apresente a velocidade de agitação sob a qual realizou a lixiviação.

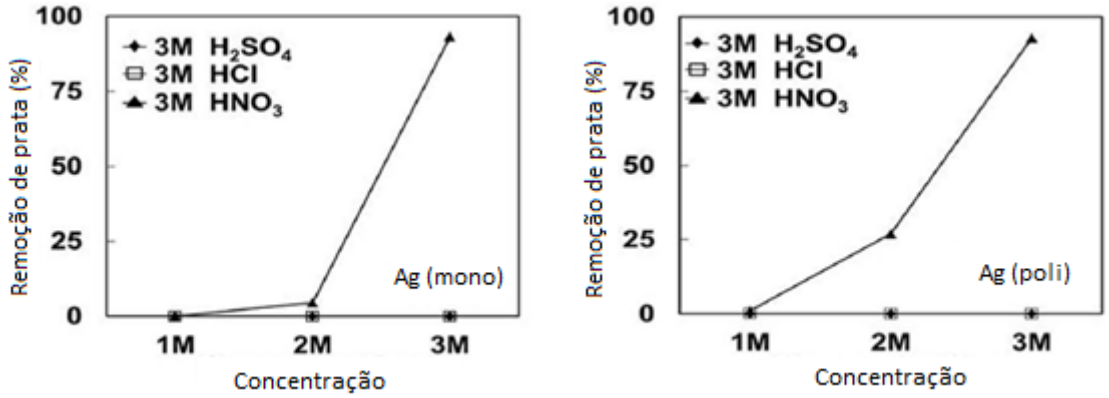

Figura 20. Remoção de prata a partir de ácido sulfúrico, nítrico e clorídrico para módulos cristalinos (mono e multi) sem agentes oxidantes (adaptado de [2]).

Nieland et al. [38] lixiviaram prata de módulos de silício cristalino utilizando peróxido de hidrogênio em combinação com catalisadores orgânicos (enzimas) e inorgânicos (compostos de ferro), porém não especificaram a taxa de recuperação de prata.

Sondergaard et al. [145] recuperaram 95% da prata presente em trilhas de módulos poliméricos de terceira geração com ácido nítrico, afirmando que utilizaram esse ácido devido a reação ser documentada na literatura e que pode ser realizada em escala laboratorial.

Park et al. [33] utilizaram uma mistura de 4 partes de ácido nítrico 60% para e 1 parte de ácido fluorídrico 49%, lixiviando prata dos contatos em temperatura ambiente. Os mesmos autores utilizaram ácido nítrico 60% para lixiviar a prata em outro trabalho [146].

Dias et al. [3] estudaram um processo de lixiviação de prata, a fim de obter cloreto de prata ao final do processo. Uma rota consistiu de cominuição, peneiramento e lixiviação de sólidos com ácido nítrico 64%, adicionando-se cloreto de sódio 99% para precipitar a prata do licor. Essa rota resultou em 94% da prata recuperada. Em uma segunda rota, houve a cominuição, peneiramento e pirólise a 500°C, eliminando o encapsulante que poderia interferir na lixiviação. A lixiviação foi realizada com ácido nítrico 64% e a precipitação foi feita com cloreto de sódio 99%. A eficiência da segunda rota foi

de 92% de prata recuperada, valor menor quando comparado à primeira rota, provavelmente devido às perdas de massa na etapa de pirólise.

Jung et al. [128] recuperaram os metais presentes em módulos de silício cristalino. Após a calcinação, a célula solar obtida foi dissolvida em ácido nítrico 5M por 1h a 200rpm, recuperando-se a célula contendo silício e alumínio e o licor contendo prata, estanho, chumbo e cobre. A prata e o chumbo foram isolados ao adicionar-se um solvente orgânico, 2-hidroxi-5-nonil acetofenona oxima (conhecido por LIX84-I). A prata foi separada do chumbo na fase aquosa com a adição de ácido clorídrico, precipitando-se cloreto de prata. Obteve-se óxido de prata por meio da dissolução do cloreto de prata em hidróxido de sódio, seguido de redução do óxido em pó de prata utilizando hidrato de hidrazina em água e etanol. O pó foi fundido a 1100°C por 2h e o material resultante foi submetido a um processo de refino eletrolítico, obtendo-se Ag com 99,99% de pureza. A taxa de recuperação de prata por esse processo foi de 90% [128] (Figura 21).

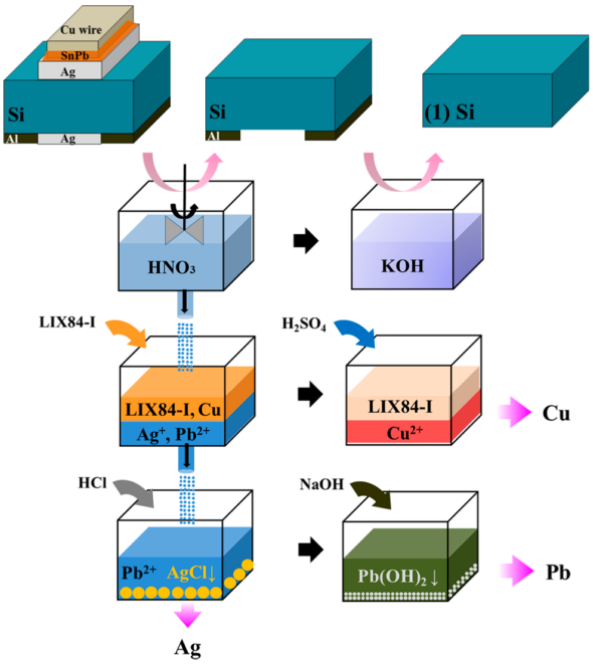

Figura 21. Recuperação de prata por ácido nítrico e precipitação de cloreto de prata com ácido clorídrico [128].

O chumbo foi recuperado pela adição de hidróxido de sódio, precipitando-o como hidróxido de chumbo. O cobre foi recuperado, a partir do

LIX84-I, por reextração com ácido sulfúrico. O alumínio foi retirado da célula solar por imersão da mesma em hidróxido de potássio [128].

Apesar de eficaz, a lixiviação da prata com ácido nítrico, clorídrico ou água régia não são processos interessantes comercialmente. A liberação de gases nitrosos e vapores de cloreto podem causar envenenamento no ambiente de trabalho [10] e equipamentos de altos custos são necessários para suportar as condições corrosivas.

A etapas posteriores de recuperação de prata por eletrólise apresentam desvantagens ao utilizar-se ácido nítrico como meio aquoso. Latunussa et al. [8] estudaram a análise de ciclo de vida de um processo de recuperação de prata e cobre a partir de módulos de silício cristalino. O licor foi obtido por meio de lixiviação com ácido nítrico e durante a eletrólise da solução, gases nitrosos foram formados na taxa de 2kg por tonelada de resíduo fotovoltaico. A liberação desses gases gera impactos ambientais, como a formação fotoquímica de ozônio, eutrofização marinha, acidificação terrestre e emissão de materiai particulados. O uso de ácido nítrico, clorídrico ou água régia é, portanto, desinteressante.

3.4.3.2. ÍNDIO

Até 2012, ainda não haviam sido reportados processos para recuperação de índio a partir de módulos de silício amorfo [89]. A recuperação de índio do semicondutor de módulos CIS e CIGS foi reportada por alguns autores. Berger at al. [147], por exemplo, citaram que o índio é lixiviado de módulos de filmes finos utilizando-se ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio.

Apesar disso, há literatura acerca da lixiviação de índio a partir de ITO para resíduos de telas de LCD [108-110,113-116,148,149]. O ácido sulfúrico é o agente de lixiviação mais escolhido, seguido de uma etapa de extração com solventes orgânicos para concentrar o índio. Solventes organofosforados diluídos em querosene são indicados como os mais interessantes para a remoção de íons com carga trivalente, como o índio, devido à maior estabilidade do complexo formado, menor solubilidade em água (e consequentemente, facilidade de separação de fases) e seletividade para íons

metálicos [148]. O ácido bis-(2-etil-hexil) fosfórico (D2EHPA) diluído é o solvente orgânico mais utilizado para esse tipo de processo, com eficiência de extração maior que extratantes comerciais conhecidos como TBP, Cyanex 923 e Cyanex 272 [113]. Para o processo de retirada do metal a partir do solvente, a reextração (ou *stripping)*, ácido sulfúrico 1 M e temperaturas abaixo de 50°C são as melhores condições [149].

Apesar da popularidade, esse processo tem revelado ser ineficiente para soluções contendo metais contaminantes como o ferro, ocorrendo co-extração e dificultando a separação do índio [150]. Para a lixiviação de índio a partir de módulos flexíveis, não seria interessante empregar ácido sulfúrico, já que uma grande parte do módulo é composta por aço inoxidável, como mostrado na Figura 17. Consequentemente, a extração com D2EHPA e purificação do índio seria inviável.

Dentre os ácidos inorgânicos existentes, o ácido fosfórico ainda não foi explorado para a lixiviação de índio. Embora possua poder oxidante menor que o ácido sulfúrico, possui a vantagem de ser mais barato. 1L de ácido sulfúrico 85% (grau analítico) custa aproximadamente R$30, enquanto 1L de ácido sulfúrico 95-99% (grau analítico) custa aproximadamente R$150, de acordo com cotações na Sigma Aldrich [151].

O enriquecimento de urânio é um dos poucos processos que utiliza o ácido fosfórico como agente de lixiviação. A concentração do urânio ocorre por extração com o solvente orgânico D2EHPA [152,153].

O ácido fosfórico também é conhecido por ser um agente de fresagem química na indústria de semicondutores, tanto para óxido de índio (In_2O_3) [78,154] como para silício [155,156]. Portanto, a utilização de ácido fosfórico para lixiviação de índio poderia apresentar vantagens ao remover a camada inferior de silício amorfo e aumentar a superfície de contato do ITO, logo abaixo, atuando como agente de lixiviação.

3.5. METAIS CRÍTICOS

Um desafio para a expansão do emprego de tecnologias de energias renováveis, incluindo a energia fotovoltaica, seria a indisponibilidade de recursos minerais. Métricas de indisponibilidade de materiais são tema de vários trabalhos e, normalmente, envolvem apenas um aspecto, em geral a escassez física do elemento, avaliada com base em dados de recursos, reservas e taxas de produção. Apesar disso, vários aspectos permeiam a disponibilidade de um elemento, como instabilidade política, toxicidade, questões ambientais e importância econômica [157]. Aborda-se a indisponibilidade de recursos minerais pelo termo “criticalidade”, chamando-se de “materiais críticos” as substâncias cujas reservas correm riscos de não atenderem à futura demanda no emprego de tecnologias renováveis [157,158].

Atualmente, mais de 17 elementos da tabela periódica são considerados materiais críticos. Dentre eles: germânio (Ge), platina (Pt), arsênio (As), índio (In), estanho (Sn) e prata (Ag) [157]. Dos metais utilizados em módulos fotovoltaicos, a prata representa o material mais crítico para a transição do setor de energia em geral [5,39] e o índio o metal com menor taxa de reciclagem.

Dentre as principais organizações mundiais que desenvolvem estudos acerca de recursos minerais, a United Nations Environmental Programme listou o índio como metal crítico [159] e a Comissão Européia levantou questões de risco para a oferta de índio no futuro, destacando a importância econômica desse metal ao mercado europeu (Figura 22) [160].

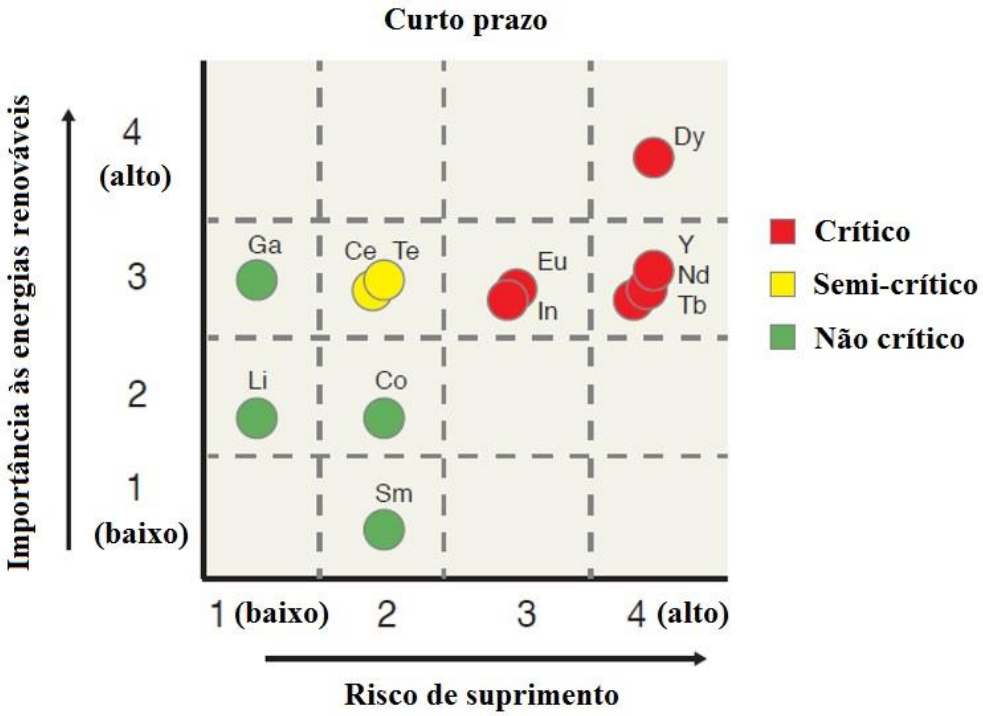

Figura 22. O índio apresenta alto risco de suprimento e é grande importância para sistemas de energias renováveis, como mostra a matriz de criticalidade (adaptado de [161]).

As razões pelas quais os materiais listados encontram-se em estado de criticalidade são inúmeras. O índio, por exemplo, é um metal secundário, de baixa concentração geológica, altos custos de processamento e reciclagem, com a produção concentrada em poucos países asiáticos e encontra-se em alta demanda no momento. A prata sofre com problemas de instabilidade nos países exportadores e é um elemento que tóxico aos seres vivos [157]. Alguns dos aspectos pertinentes à prata e ao índio serão descritos a seguir.

3.5.1. ESCASSEZ FÍSICA

A começar pela escassez física, a presença na crosta terrestre dos metais utilizados na fabricação de módulos fotovoltaicos, em especial o índio, utilizado na forma de ITO, e a prata, utilizada nos contatos elétricos, é diminuta frente a outros elementos (Figura 23).

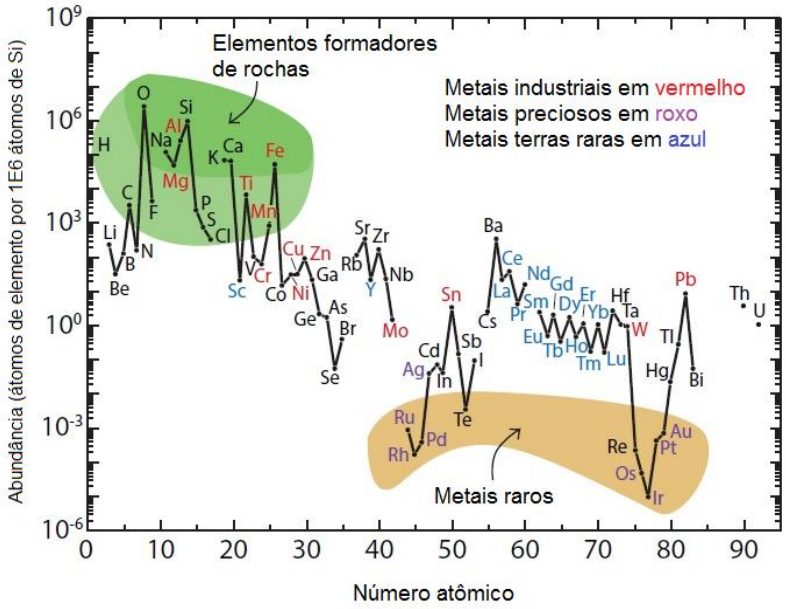

Figura 23. Abundância dos elementos (fração atômica) na crosta terrestre superior. Adaptado de [162].

A prata (número atômico 47) e o índio (número atômico 49) estão em situação muito similar em termos de abundância natural, muito próximos do grupo dos metais raros, em concentrações ao redor de 0,1ppm na crosta terrestre. O índio está em concentração de 56ppb na crosta [163]. Agravando essa situação, o teor de prata em minerais de cobre e chumbo tem caído gradativamente com a exaustão das reservas minerais, um desafio de viabilidade econômica e tecnológica encontrado pela indústria nas últimas décadas [164]. Com a queda de teor dos minérios, a produção de metais e seus subprodutos torna-se mais custosa.

3.5.2. METAIS MINORITÁRIOS

Metais como a prata e o índio são subprodutos (metais minoritários) da mineração de outros metais e, portanto, sofrem consequências econômicas na flutuação dos preços [165]. O índio é um subproduto da mineração de depósitos sulfetados de chumbo, estanho e zinco [166], em concentração de 1 a 100 ppm [167]. A prata é um subproduto das cadeias produtivas de cobre, zinco e chumbo [168] (Figura 24).

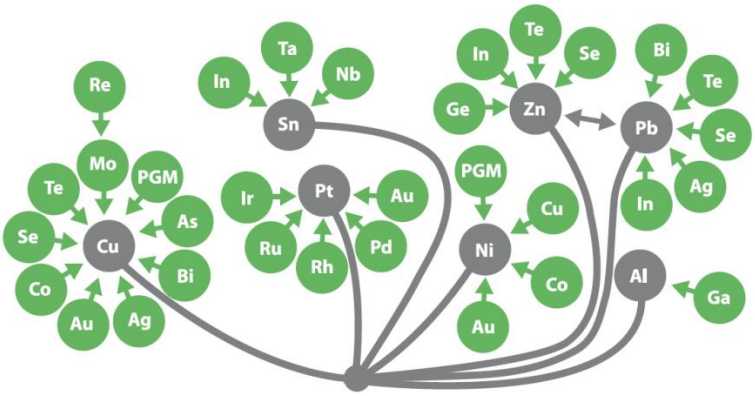

Figura 24. Metais base (cinza) e os subprodutos da mineração (em verde) [165].

O metal minoritário pode ser uma impureza do metal base, gerando custos de processo, como também pode ser fonte de renda, caso uma oportunidade economicamente viável de purificá-lo e comercializá-lo seja encontrada [165]. O beneficiamento desses metais é realizado por poucos produtores. Aproximadamente 70% de sua produção está concentrada em 3 empresas do ramo. A sensibilidade às alterações na cadeia produtiva, como acidentes ambientais, paradas de processo e influênciais políticas, é maior do que quando comparada aos metais base, que possuem uma variedade maior de produtores [165].

Não existem dados sobre reservas e produção de índio por país, devido à presença de poucas empresas no ramo e consequente de falta de transparência por razões competitivas [169]. A produção global de índio em 2010 foi estimada por volta de 600t [167] e em mais de 800t em 2014 [170], apresentando crescimento mundial a partir dos anos 2000. A China possui mais da metade da produção mundial (Figura 25).

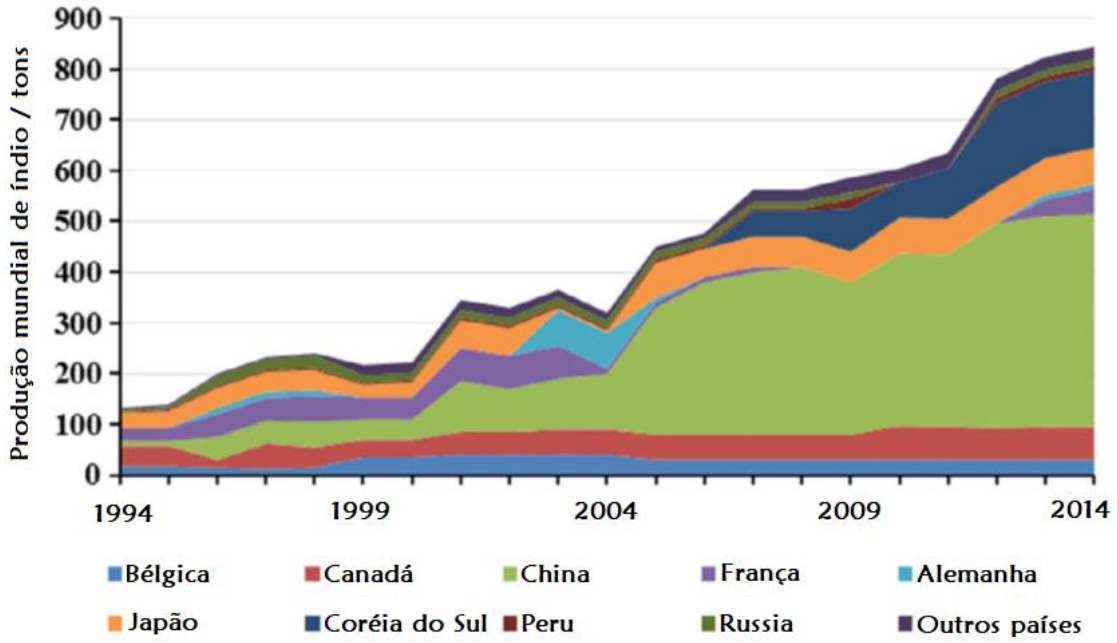

Figura 25. Produção mundial de índio de 1994 a 2014 (adaptado de [170]).

O aumento de consumo de índio observado a partir de 1999 foi causado pela produção de novos eletroeletrônicos que empregam os óxidos transparentes condutores, destacando-se o aparecimento dos celulares, tablets e laptops [118].

Enquanto isso, a produção de prata em 2016 foi de 27kt, liderada pelo México (5,6kt), Peru (4,1kt) e China (3,6kt). As reservas, no entanto, estão concentradas no Peru (120kt), Austrália (89kt) e Polônia (85kt), totalizando 570kt no mundo. Em 2016, 18% do consumo de prata (1,3kt) teve como origem a reciclagem desse metal [168].

Estimativas indicam que a demanda cumulativa de prata em relação aos recursos e reservas será, respectivamente, de 300% e 450%. A mineração projetada, no entanto, ficará próxima de 100% para reservas e recursos. Para o índio, embora o cenário não seja tão alarmante quanto para a prata, é o segundo metal mais importante ao se comparar a demanda esperada e mineração em relação aos recursos. As diferenças observadas entre os valores de demanda muito superiores aos de mineração podem ser explicadas pela quantidade de metais sendo reciclados [5] (Figura 26).

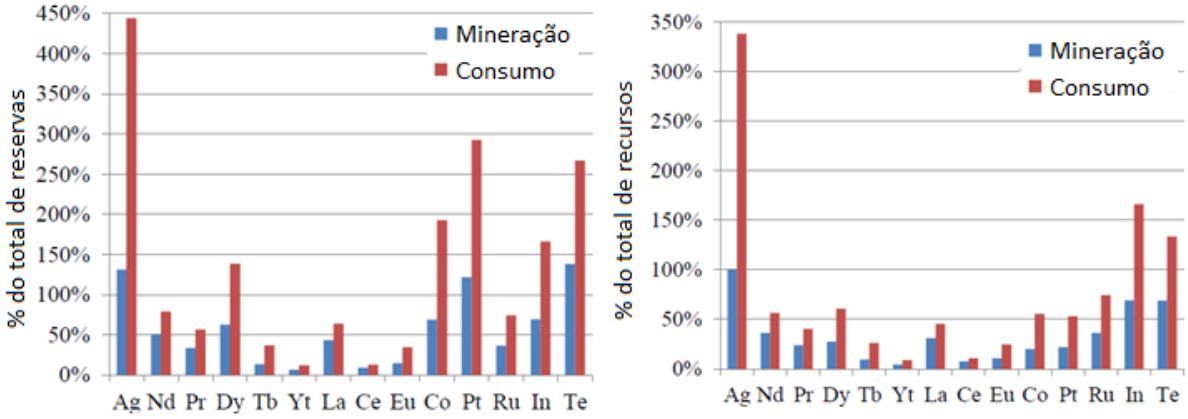

Figura 26. Projeções de mineração e consumo cumulativas em relação aos recursos e reservas de metais críticos para tecnologias de energias renováveis até 2050 (adaptado de [5]).

3.5.3. IMPORTÂNCIA POLÍTICA E ESTRATÉGICA

Outro aspecto da criticalidade é a importância estratégica e política dos metais minoritários. Metais concentrados em algumas poucas reservas ao redor do mundo são utilizados como ferramenta política e econômica entre nações. A China é o maior produtor mundial de índio e o governo controla indiretamente a produção [160,171], inclusive estabelecendo cotas de exportação [172] para dificultar o fornecimento do metal ao mercado global e fundindo empresas estatais de extração para aumentar o controle da produção [83]. Dentre as razões para a austeridade chinesa nas medidas de controle estatal, está o interesse de adiar a depleção das reservas, assegurando o suprimento de metais para o mercado interno [173]. A diminuição da poluição ambiental pela atividade mineradora do índio também têm sido utilizada pelo governo como argumento [83].

Devido à presença de poucos produtores e aos rumores de novas aplicações tecnológicas, o índio apresentou flutuação de preços de US$87/kg, em 2002, para US$961/kg, em 2005 [118], aumentando em mais de 10 vezes. Uma tendência inversa foi observada a partir de 2006, com o aumento dos estoques desse metal [117]. A volatilidade do mercado de índio é uma preocupação de muitos países que dependem da produção industrial de equipamentos eletroeletrônicos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MÓDULO DE SILÍCIO CRISTALINO: RECUPERAÇÃO DE PRATA

4.1.1. FLUXOGRAMA EXPLORATÓRIO

Os experimentos foram realizados a partir de um módulo de silício multicristalino (c-Si) de dimensões 80cm por 130cm, conforme mostrado na Figura 27.

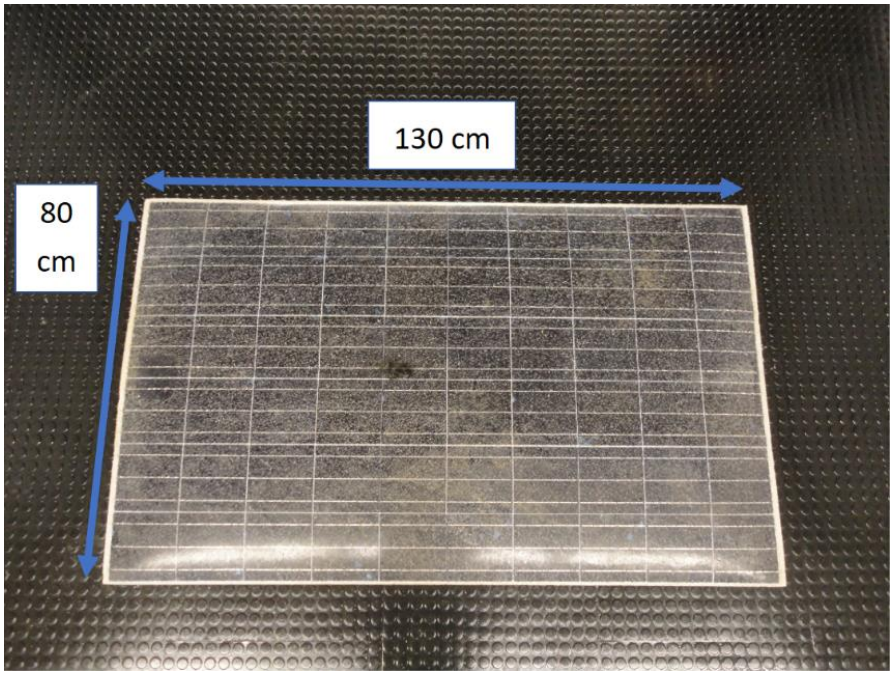

Figura 27. Módulo de silício multicristalino utilizado nos experimentos de delaminação e lixiviação.

O módulo foi cedido pelo Instituto de Energia e Meio Ambiente da Universidade de São Paulo (IEE-USP) e não possuía identificação do fabricante. A superfície de vidro estava estilhaçada e a moldura de alumínio havia sido previamente retirada, conforme estrutura presente na vista explodida da Figura 28.

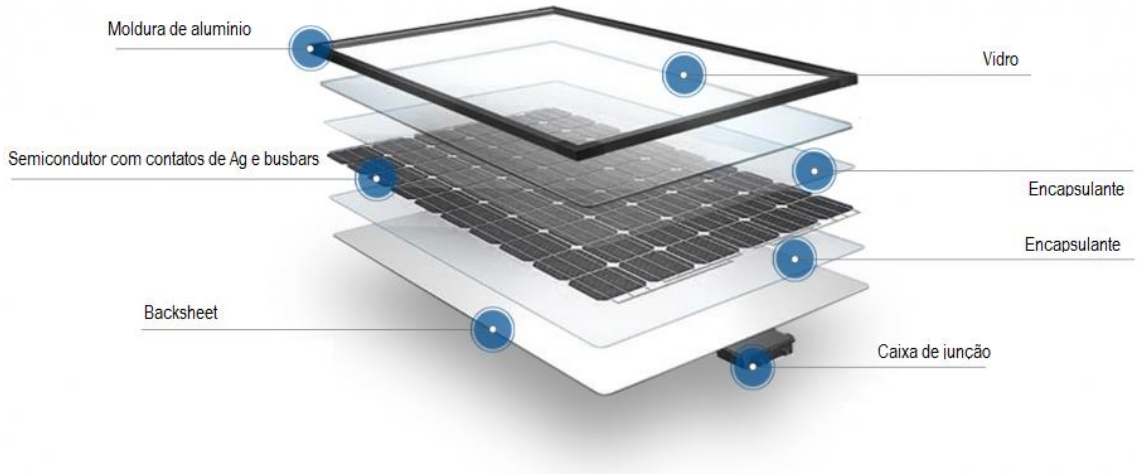

Figura 28. Vista explodida do módulo fotovoltaico de silício multicristalino.

O módulo foi fracionado em pedaços de 5cm por 5cm, com o uso de uma tesoura de ferro, para facilitar os ensaios de dissolução de polímeros e cominuição (Figura 29).

Figura 29. Amostras fracionadas do módulo de silício multicristalino.

O fluxograma abaixo (Figura 30) descreve as etapas realizadas para os experimentos exploratórios e de caracterização (caixas de processo pontilhadas) e o fluxo das etapas para separação dos componentes presentes no módulo de silício multicristalino (caixas de processo cheias).

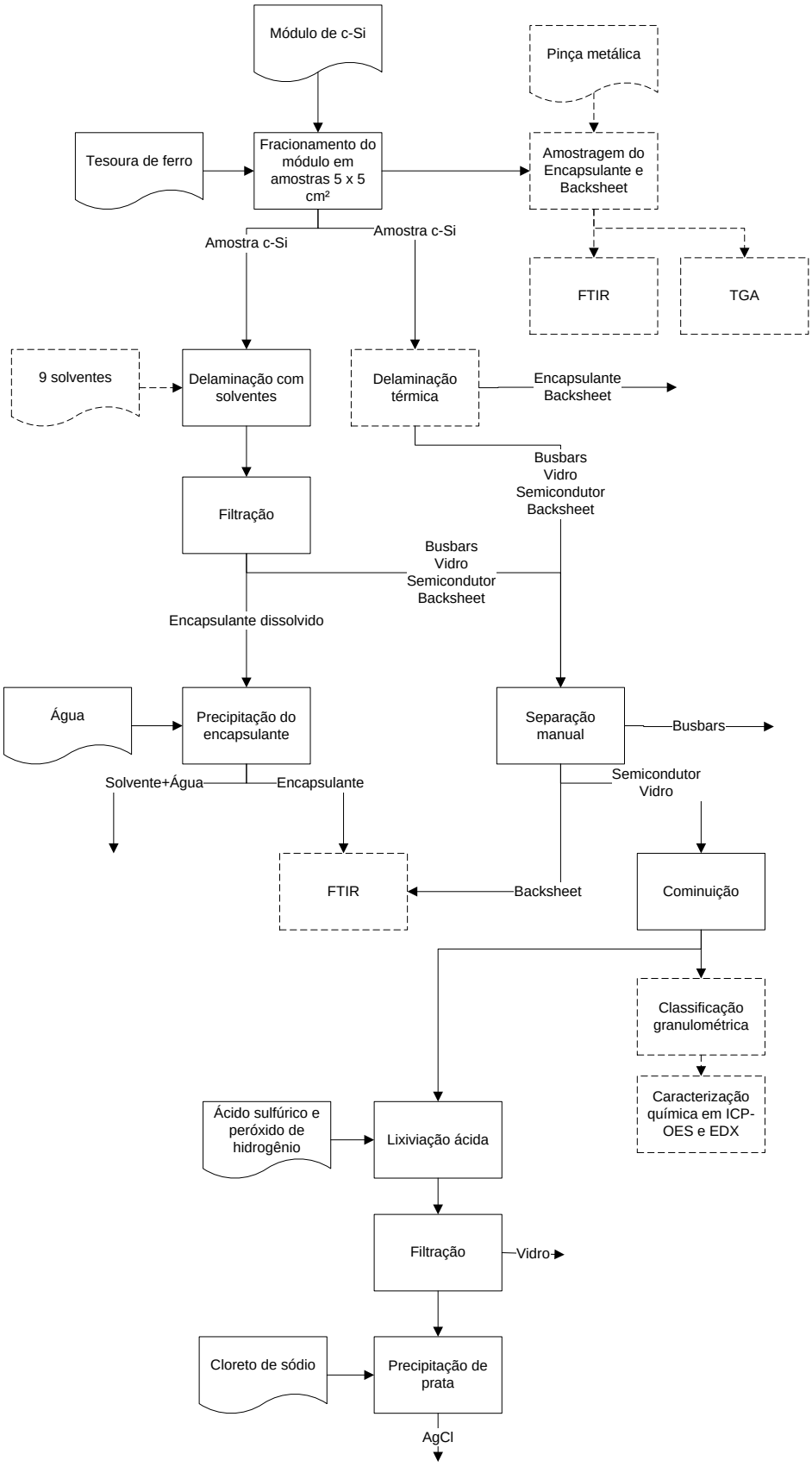

Figura 30. Fluxograma dos experimentos exploratórios e de separação de componentes a partir do módulo de silício multicristalino (c-Si).

4.1.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS

A fim de determinar-se o melhor método de delaminação e processo hidrometalúrgico, caracterizaram-se os materiais poliméricos do módulo quanto à composição e ao comportamento térmico. Amostras 1cm² do encapsulante e do *backsheet* foram retiradas do centro e da parte traseira do módulo, respectivamente, com o auxílio de uma pinça metálica.

A primeira técnica utilizada foi a caracterização da composição por espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR). Essa técnica não invasiva identificou os grupos funcionais presentes nos encapsulantes tanto do módulo de silício multicristalino como do módulo de silício amorfo. Os grupos são identificados por meio de picos de absorbância ou de transmitância, em faixas de frequências características de ligações químicas. Esse método é tradicionalmente empregado para a identificação de polímeros [174-176]. As análises de FTIR-ATR foram realizadas utilizando-se o espectróscopio BRUKER Tensor 27, na faixa de 400 a 4000cm^{-1} em 32 varreduras. Os picos foram identificados por meio da tabela de frequências fornecidas por Nakanishi [175] e verificada pelo banco de dados existente no software Bio-Rad KnowItAll.

A segunda técnica utilizada foi a análise termogravimétrica (TGA). O objetivo desta análise foi identificar o comportamento térmico dos polímeros existentes no módulo. Essa técnica é importante para determinar as condições de delaminação. A balança termogravimétrica utilizada foi a NETZSCH STA 449 F1 Jupiter com forno de carboneto de silício, conforme (Figura 31).

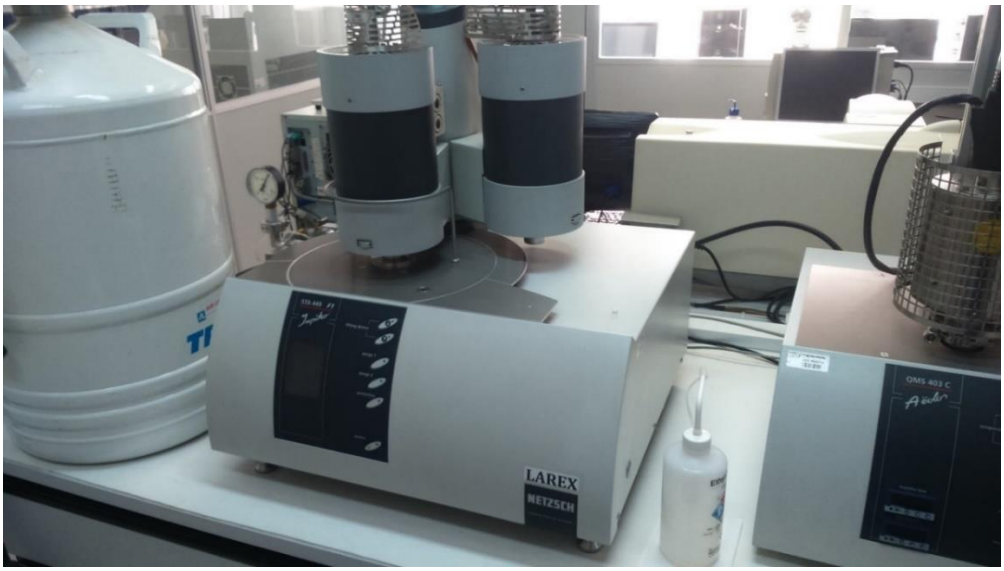

Figura 31. Balança termogravimétrica da marca NETZSCH, modelo STA 449 F1 Jupiter.

A TGA do encapsulante do módulo de silício multicristalino foi realizada em concordância com o trabalho de Camino [177], o qual realizou a TGA de PDMS, varrendo-se a temperatura a partir da temperatura ambiente até 800°C, utilizando atmosfera de nitrogênio a 50°C.min^{-1}, nitrogênio a 50mL.min^{-1}. O experimento realizado neste trabalho aplicou condições similares, de 20°C a 800°C, com taxa de aquecimento de 50°C.min^{-1}, vazão de gás inerte 50mL.min^{-1} N_2 e gás de proteção a 10mL.min^{-1} N_2.

A TGA do *backsheet* do módulo de silício multicristalino foi realizada na faixa de temperatura de 20°C a 800°C, taxa de aquecimento de 50°C.min^{-1}, atmosfera de nitrogênio a 50mL.min^{-1} e gás de proteção a 10mL.min^{-1} N_2. Os resultados foram comparados com o reportado por Dias [35], o qual utilizou 20°C a 600°C a 10°C.min^{-1}.

4.1.3 DELAMINAÇÃO DO ENCAPSULANTE

A delaminação foi necessária para liberação dos materiais presentes no módulo solar, incluindo o semicondutor que continha os metais de interesse. Um dos métodos de delaminação empregados foi a calcinação. As condições

da calcinação das amostras foram determinadas por meio dos ensaios de TGA para o encapsulante e o *backsheet*.

Um forno do tipo mufla foi utilizado (Figura 32), introduzindo-se as amostras de 5cm por 5cm de módulo c-Si a 500°C sob taxa de 10°C.min^{-1}, durante 1h, em navículas de alumínio, com o objetivo de degradar os polímeros e preservar os metais na amostra.

Figura 32. Forno tipo mufla utilizado na calcinação das amostras de módulo c-Si.

4.1.4 DELAMINAÇÃO DO ENCAPSULANTE POR DISSOLUÇÃO EM SOLVENTES

A fim de separarem-se os componentes presentes nas amostras de 5cm por 5cm, foi desenvolvido um método empregando-se a imersão dos módulos em diferentes substâncias orgânicas e inorgânicas. A substância que satisfizesse os critérios: separação em menor tempo, menor quantidade necessária, menor custo e menor impacto à saúde e ao meio ambiente seria escolhida para separar os módulos e utilizada na etapa de lixiviação dos metais.

Nove substâncias foram escolhidas para o estudo de dissolução: acetato de etila, ácido acético glacial, tetrahidrofurano, metil isobutil cetona, isopropanol, acetona, etanol, etileno glicol e água. Essas substâncias foram escolhidas com base na proximidade dos parâmetros de Hildebrand, comparando-se o valor do parâmetro de Hildebrand do solvente com o do

polímero presente no encapsulante, anteriormente caracterizado. Os parâmetros estão expressos na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros de solubilidade de Hildebrand para o polidimetilsiloxano (PDMS) e solventes [134].

Substância	Parâmetro total (δ)
PDMS [178]	7,3 [135]
Isopropanol	11,5
Acetona	9,7
Ácido Acético Glacial	10,5
Etanol	13,0
Água	23,4
Metil isobutil cetona	8,3
Tetrahidrofurano	9,5
Etil acetato	14,6
Monoetilenoglicol	16,1

A dissolução foi realizada em béqueres de 250mL em temperatura ambiente. Utilizaram-se 100mL de solvente para aproximadamente 20g de módulo solar (amostras de dimensões de 5cm por 5cm), mantendo-se relação de 0,2g.mL^{-1}. As amostras de módulo incluiam os *busbars*, o vidro, o semicondutor, o backsheet e o encapsulante (Figura 33). As amostras de módulo foram submersas no solvente e mantidas em repouso por até 5 dias, medindo-se a área superficial liberada pela dissolução a cada hora no primeiro dia e a cada 24 horas a partir do segundo dia.

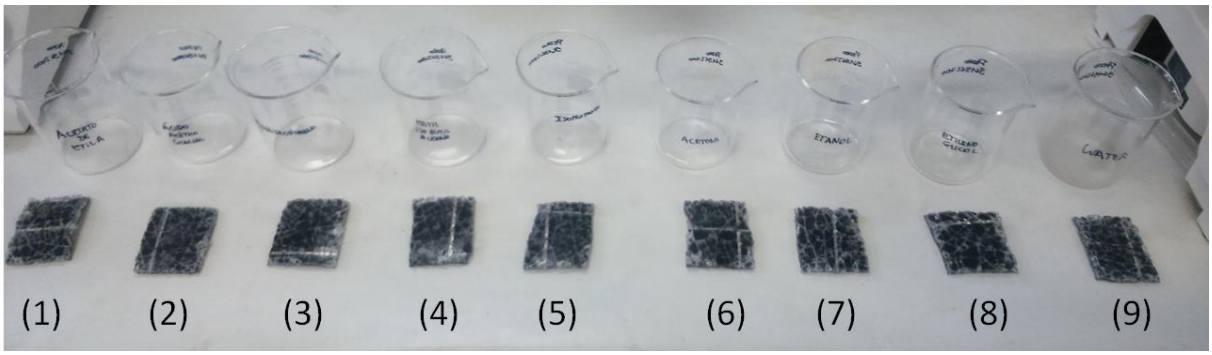

Figura 33. Amostras de módulos e solventes utilizados, da esquerda para direita: (1) acetato de etila, (2) ácido acético glacial, (3) tetrahidrofurano, (4) metil isobutil cetona, (5) isopropanol, (6) acetona, (7) etanol, (8) etileno glicol, (9) água.

O tempo de dissolução completa do encapsulante foi avaliado para cada uma das amostras. Considerou-se como *completamente separado* os módulos que apresentaram liberação do vidro, dos *busbars* e do semicondutor do *backsheet*, deslocando-os ao fundo do béquer. Ao final dos experimentos, os sólidos foram filtrados com papel de filtro de velocidade de filtração média (8µm), separando-se o *backsheet* do vidro, do semicondutor e do *busbar*.

A fim de agilizar a dissolução do encapsulante, também foi avaliada a dissolução utilizando-se agitação magnética. A agitação magnéticia aumentaria a velocidade de difusão das moléculas de encapsulante de dentro da matriz polimérica para o seio do solvente, reduzindo o tempo total de dissolução. Esse método foi empregado para dois solventes orgânicos escolhidos com base nos resultados da etapa anterior (os que apresentaram melhor dissolução), com rotação de 860rpm e razão sólido-líquido 0,2g.mL^{-1}. Ao final do experimento, os sólidos foram igualmente separados com papel de filtro de velocidade de filtração média (8µm).

4.1.5 PRECIPITAÇÃO DO ENCAPSULANTE

Foi proposta a recuperação do encapsulante após a sua dissolução com o solvente orgânico de menor tempo de dissolução. Isso abriria a possibilidade do encapsulante poder ser utilizado novamente em outros módulos, diminuindo os custos de produção de novos painéis e diminuindo a poluição atmosférica gerada pela destruição dos polímeros. O método utilizado foi a adição de um

solvente com parâmetro de Hildebrand o mais distante possível daquele do encapsulante e do solvente, precipitando o encapsulante, ou seja, obtendo-se uma fase polimérica ao fundo do béquer. Para tanto, adicionou-se à mistura encapsulante-solvente, um segundo solvente, dessa vez em proporção de 20mL para 100mL de mistura. A composição química do precipitado foi analisada por espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) na faixa de 400 a 4000cm^{-1} em 32 varreduras, utilizando-se o espectróscopio BRUKER Tensor 27.

4.1.6 COMINUIÇÃO

As amostras obtidas a partir da delaminação do encapsulante por solventes, as quais foram produto da etapa de filtragem, foram escolhidas para os ensaios de lixiviação. Para isso, incluiu-se uma etapa de cominuição, a fim de manter a reprodutibilidade dos experimentos de lixiviação, incluindo o vidro e o semicondutor. Após a delaminação, os *busbars* e o *backsheet* foram manualmente retirados, restando o vidro e partes do *wafer* de semicondutor para a cominuição. A cominuição foi realizada em um moinho de facas tipo Willey, com 1 rotor e motor de 1cv (Figura 34). Na primeira etapa foi utilizada uma grelha de 3mm e na segunda etapa, uma grelha de 1mm.

Figura 34. Moinho de facas tipo Willey.

4.1.7 CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA

De acordo com Dias et al. [3] aproximadamente 81% da prata em módulos de c-Si concentra-se em partículas menores que 0,5mm. A fim de eleger a melhor fração granulométrica para os ensaios de lixiviação, a classificação granulométrica do material cominuído foi realizada utilizando-se um agitador de peneiras vibratórias (Figura 35) por 15min. As peneiras foram pesadas antes e após a agitação mecânica, a fim de identificar-se a massa retida em cada faixa de diâmetro.

Figura 35. Agitador de peneiras vibratórias para classificação granulométrica.

O conjunto de peneiras utilizadas para a classificação granulométrica está descrito na Tabela 7.

Tabela 7. Abertura das peneiras utilizadas para caraceterização granulométrica dos módulos de silício multicristalino.

Abertura de peneiras (mm)	Mesh (Tyler)
1	18
0,500	35
0,250	60
0,125	120
0,075	200
0,038	400
Fundo	

4.1.8 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A concentração dos metais presentes na superfície do módulo de c-Si foi avaliada quantitativamente por meio de digestão em água régia, analisando-se a fase aquosa em um Espectrômetro de Emissão Óptica por Plasma Acoplado (ICP-OES) da marca Varian 720 ES e em um Espectrômetro de raios-X por energia dispersiva (EDX) da marca Panalytical, modelo Epsilon 3-XL. Para preparação da água régia, utilizaram-se 3 partes de ácido clorídrico e 1 parte de ácido nítrico, com razão sólido-líquido de 10g de módulo para 100mL de água régia, sob agitação magnética, a 60 °C por 2h. Para evitar a possível precipitação da prata na água régia proveniente dos contatos de prata no módulo de silício multicristalino, realizou-se também a digestão química do mesmo módulo em ácido nítrico PA (64%) com 15g de módulo para 300mL de ácido nítrico, sob agitação magnética, em temperatura ambiente por 2h (método utilizado por Dias [3]).

4.1.9 LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DE PRATA

A fim de extrair os metais da fase sólida para a fase aquosa, foi empregada a técnica de lixiviação, uma técnica pertencente ao grupo dos

processos hidrometalúrgicos [139]. Esses processos envolvem reações químicas em meio aquoso e, portanto, são tradicionalmente empregados. Além disso, necessitam equipamentos de operabilidade simplificada em comparação às técnicas pirometalúrgicas. As rotas hidrometalúrgicas possibilitam a extração de metais em temperatura ambiente, enquanto os processos pirometalúrgicos utilizam temperaturas acima do ponto de ebulição da água e eliminam gases tóxicos. Outras técnicas de lixiviação, como a biolixiviação na qual são empregados microorganismos, apresentam menor velocidade de lixiviação [179]. Os ensaios de lixiviação da prata foram realizados no reator automatizado Atlas Potassium (Figura 36), monitorando-se e controlando-se a temperatura do meio reacional pela programação no computador.

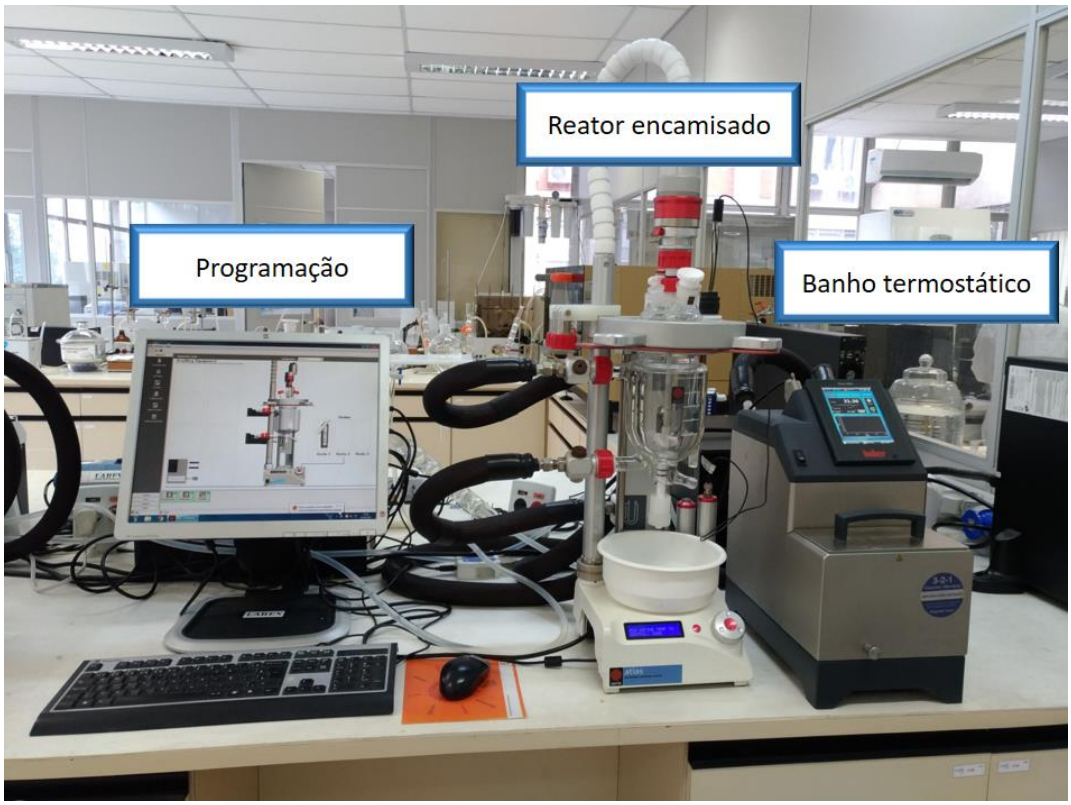

Figura 36. Reator Atlas Potassium. O computador de programação controla a temperatura do banho termostático, a fim de manter a temperatura de reação constante durante o experimento de lixiviação.

As lixiviações de prata foram realizadas com a fração de semicondutor e vidro obtidas após a etapa de cominuição em moinho de facas.

As condições de lixiviação empregadas foram baseadas nos experimentos de Caldas [144] que utilizou ácido sulfúrico e um agente oxidante, o peróxido de hidrogênio, adicionado a cada 15min de reação. O autor utilizou 15mL de peróxido de hidrogênio a cada 15min para um volume de solução de 2L. A fim de manter-se a mesma relação de volume de peróxido para volume de solução utilizada nos experimentos desse autor, para um sistema de 400mL foram adicionados 6mL de H_2O_2 a cada 15min de experimento.

Os parâmetros de lixiviação estudados foram:

- Temperatura: 95°C (proporcional às condições utilizadas em [144]), 65°C e 30ºC (ambiente), a fim de avaliar o impacto da temperatura na cinética de reação
- Volume de peróxido de hidrogênio: 6mL (proporcional às condições utilizadas em [144]), 3mL e 0mL (sem agente oxidante), a fim de avaliar o impacto do uso de agentes oxidantes na cinética de reação
- Tempo de reação: 2h, 4h, 6h, 8h.

Todos os experimentos foram realizados com ácido sulfúrico $2mol.L^{-1}$ como agente lixiviante (melhor concentração reportada por Caldas [144] para lixiviação de prata). Explorou-se, ainda, a concentração de $4mol.L^{-1}$, a fim de se atingir a lixiviação total da prata. A razão sólido-líquido foi de $0,1g.mL^{-1}$, conforme reportada por Caldas [144] para placas de circuito impresso. A agitação utilizada foi de 600rpm, valor mínimo necessário para manter 40g de módulo fotovoltaico cominuído em suspensão em uma solução ácida de 400mL O potencial de oxirredução e o pH ao final da reação foram medidos com auxílio de eletrodos de potencial de oxiredução compostos de Ag/AgCl, para verificar as condições nas quais ocorreu a lixiviação e possibilitar a comparação com as regiões obtidas do diagrama de Pourbaix.

O diagrama de Pourbaix para o sistema prata e ácido sulfúrico foi simulado no software HSC 5.1, utilizando as equações de equilíbrio envolvendo essas espécies em uma solução aquosa. A concentração utilizada nesse diagrama foi de 0,0004M de prata, equivalente a 76 ppm. Esse valor seria o

equivalente à massa total de prata presente em 40g de um módulo de c-Si dissolvido em 400mL de solução, ou seja, referente à remoção total de prata durante uma lixiviação. A concentração de 2mol.L^{-1} de ácido sulfúrico foi a utilizada para os cálculos, a 30°C e 95°C.

4.2 MÓDULOS DE SILÍCIO AMORFO: RECUPERAÇÃO DE ÍNDIO

4.2.1 FLUXOGRAMA EXPLORATÓRIO

Foram adquiridos módulos “L-Strip AA-Class” da marca United Solar, de dimensões 33cm por 24cm, 2,2V, 3,5A e potência nominal 7,59W (Figura 37).

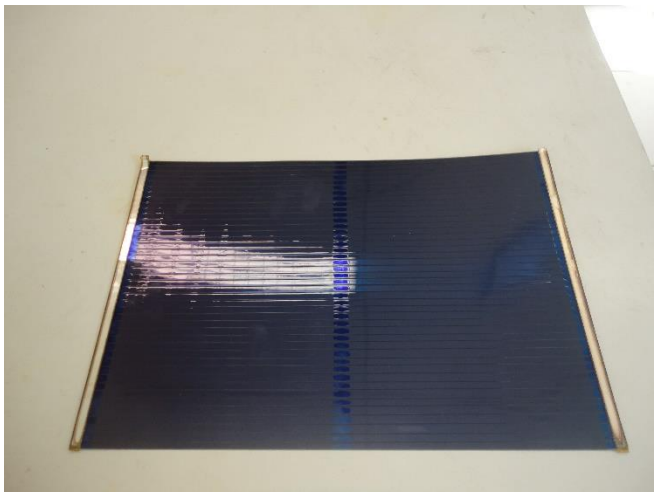

Figura 37. Módulo flexível de silício amorfo com *busbars* nas laterais.

Os *busbars* localizados nas laterais do módulo estavam conectados ao *grid* de contatos elétricos (linhas horizontais fixadas ao módulo por meio de uma cobertura adesiva) (Figura 38). Os *busbars* foram retirados manualmente.

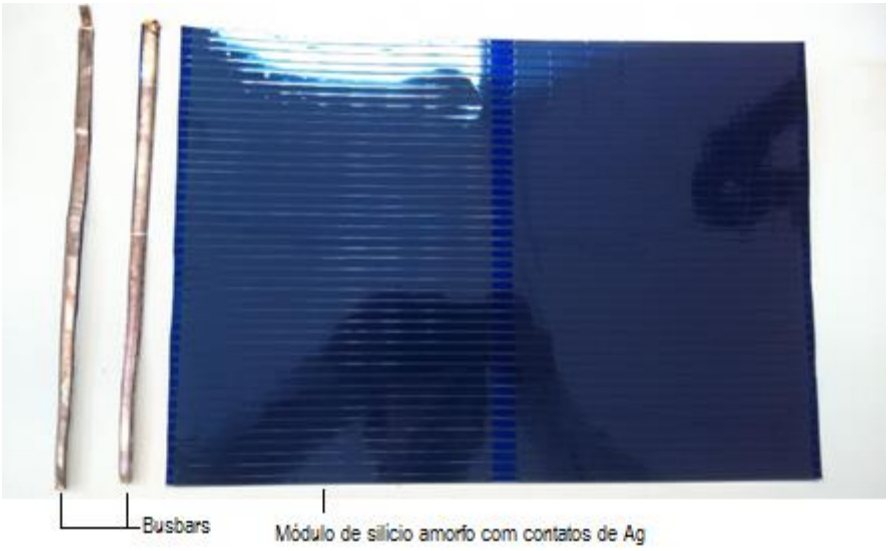

Figura 38. Módulo de silício amorfo com *busbars* removidos.

O fluxograma abaixo (Figura 39) descreve as etapas realizadas para os experimentos exploratórios e de caracterização (caixas de processo pontilhadas) e o fluxo das etapas para separação dos componentes presentes no módulo de silício amorfo (caixas de processo cheias).

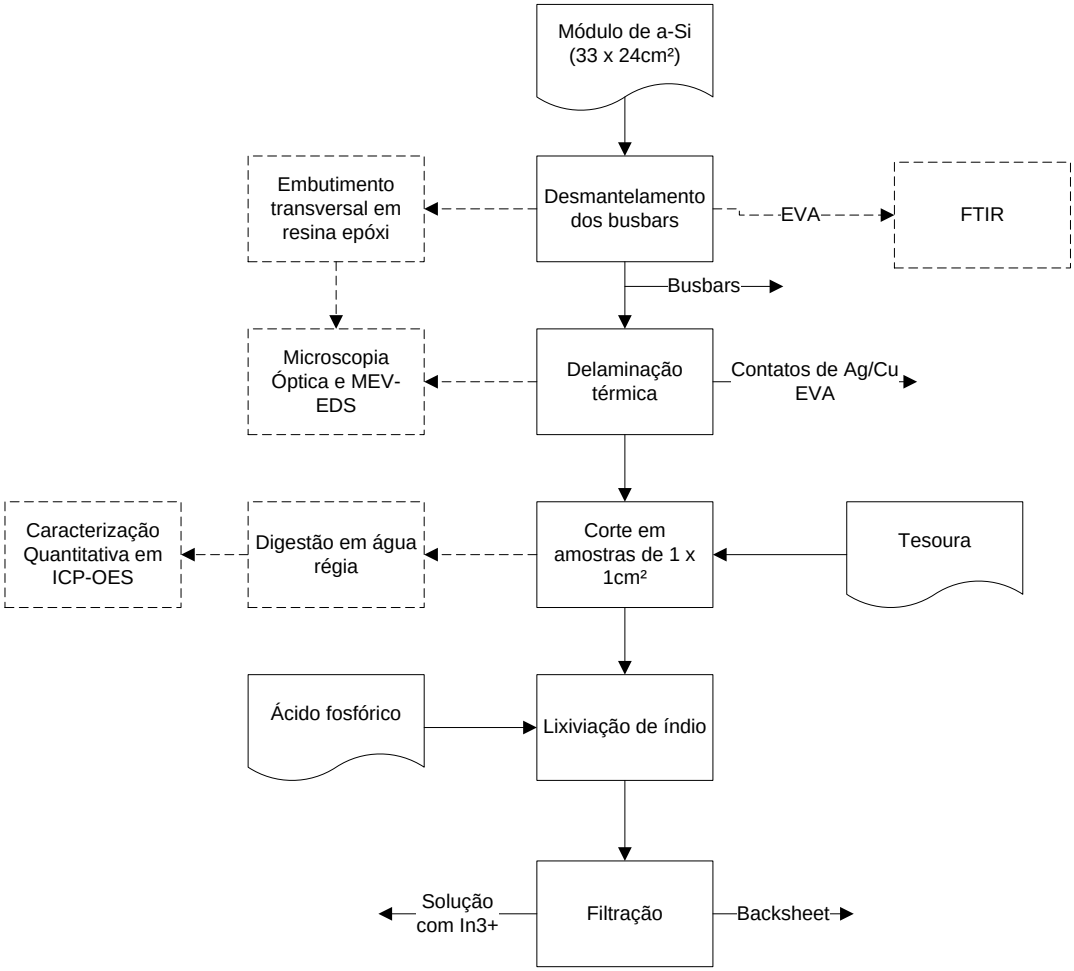

Figura 39. Fluxograma dos experimentos exploratórios e de separação de componentes a partir do módulo de silício amorfo (a-Si).

4.2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS

A existência de uma camada polimérica na superfície do módulo poderia impedir o acesso do agente de lixiviação ao ITO em um processo hidrometalúrgico. Além disso, os contatos elétricos horizontais na superfície do módulo também estavam aderidos por uma camada polimérica. Sua lixiviação juntamente com o índio presente no ITO poderia conferir uma maior complexidade nos processos de refino dos metais posteriormente [180]. Seria necessário, portanto, identificar a cobertura polimérica e removê-la.

A cobertura polimérica foi caracterizada por espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR), identificando-se as bandas de frequência características de ligações químicas. Analogamente ao método utilizado para o módulo solar de silício multicristalino mencionado na

seção 4.1.2., foi utilizada faixa de varredura entre 400 a 4000cm^{-1} com 32 varreduras.

4.2.3. DELAMINAÇÃO DA COBERTURA POLIMÉRICA

O módulo de silício amorfo foi submetido à calcinação para expor a camada de ITO e retirar os contatos elétricos, com o objetivo de ser posteriormente encaminhado à etapa de hidrometalurgia. O tratamento foi realizado a 350°C, a 400°C e a 600°C, no forno tipo mufla mencionado na seção 4.1.3. A superfície das amostras tratadas e da amostra original foi inspecionada por meio de um microscópio óptico ZEISS, a fim de se verificar visualmente destruição das camadas inferiores do módulo, e consequentemente, alterações na camada de ITO.

4.2.4. CARACTERIZAÇÃO DOS METAIS PRESENTES NO SEMICONDUTOR, NO BACKSHEET E NOS CONTATOS ELÉTRICOS

A análise por microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS) foi utilizada a fim de investigar os metais presentes nas camadas do módulo de a-Si, já com a superfície polimérica removida por calcinação além dos metais presentes nos contatos elétricos. Adicionalmente, uma amostra obtida por raspagem da superfície do módulo e um dos contatos elétricos manualmente retirados foram analisados por essa técnica também. A vantagem desse método qualitativo é a sua rapidez, através do EDS, para identificar metais. O equipamento empregado para esse fim foi o Phenom Pro-X.

Além da análise da superfície, uma amostra de módulo com dimensão 1,5cm por 0,7cm foi embutida em resina epóxi, com o auxílio de clipes de papel, para identificar-se transversalmente os metais presentes em cada camada do módulo. Essa amostra foi mergulhada em resina epóxi e após a cura a frio (5°C) por 3 dias, a superfície (Figura 40) foi lixada em água corrente, de maneira sequencial, com as seguintes lixas: Hidrolix 180, Tatu 220, Hidrolix

320, Hidrolix 400, Hidrolix 600 e Norton 1200. Após a limpeza da superfície, a amostra foi inserida no MEV-EDS para análise qualitativa de metais.

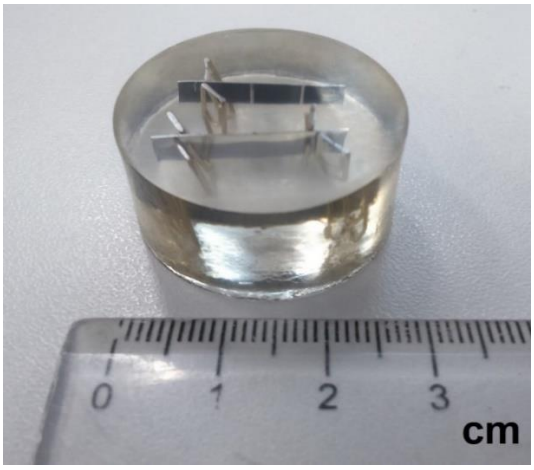

Figura 40. Amostras embutidas em resina epóxi para análise transversal em MEV-EDS.

A concentração de índio presente no módulo de a-Si foi avaliada quantitativamente por meio de digestão em água régia, analisando-se a fase aquosa em um Espectrômetro de Emissão Atômica por Plasma Acoplado (ICP-OES) da marca Varian 720 ES. A água régia foi preparada com 3 partes de ácido clorídrico e 1 parte de ácido nítrico, com razão sólido-líquido de 1,14g de módulo (3,0 x 3,6 cm^2) para 32mL de água régia, sob agitação, a 60°C, por 2h.

4.2.5. LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DO ÍNDIO

Após a calcinação das amostras de módulo de a-Si, elas foram fracionadas em quadrados de 1cm por 1cm utilizando-se uma tesoura, para a posterior lixiviação no reator Atlas. O agente de lixiviação escolhido foi o ácido fosfórico, um ácido inorgânico mais barato do que o ácido sulfúrico comumente empregado em processos de lixiviação de índio [151]. As soluções foram preparadas a partir do ácido ortosfosfórico de 85% de pureza.

Os parâmetros de lixiviação estudados foram:

- Temperatura: 25°C (ambiente), 50°C e 75°C – a fim de avaliar a cinética da reação.

- Concentração de ácido fosfórico: 0,05M; 0,10M; 1,00M; 2,00M – a fim de avaliar o impacto da concentração na cinética de reação.
- Tempo de reação: 15min; 30min; 45min; 1h; 2h; 3h; 5h.
- Com e sem calcinação prévia – a fim de avaliar o impacto do tratamento térmico para remoção da camada polimérica.

A agitação foi escolhida em 800rpm, já que as amostras não eram solubilizadas em valores de agitação menores.

As soluções foram alimentadas ao reator Atlas Potassium e a temperatura selecionada por meio de um controlador PI. Somente após se atingir a temperatura desejada, as amostras sólidas eram adicionadas e o experimento iniciado.

O pH e o potencial de oxirredução do meio foram medidos antes e após os experimentos para verificação das condições de lixiviação pelo diagrama de Pourbaix.

O diagrama de Pourbaix para o sistema índio e ácido fosfórico foi construído no software HSC 5.1, utilizando as equações de equilíbrio envolvendo essas espécies em uma solução aquosa. A concentração utilizada nesse diagrama foi de 40ppm de índio. Esse valor corresponde a estimativa de massa realizada por Deng [72] para filmes de ITO e considerando dissolução total em 200mL de solução de ácido fosfórico, volume utilizado nos experimentos. A concentração de ácido fosfórico foi de $1 mol.L^{-1}$, a 25°C, 50°C e 75°C.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. MÓDULO DE SILÍCIO CRISTALINO

5.1.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS

5.1.1.1 CARACTERIZAÇÃO DO ENCAPSULANTE

Os polímeros presentes no módulo fotovoltaico de silício cristalino (c-Si) foram caracterizados por FTIR-ATR e por TG. O espectro de absorção para o encapsulante (Figura 41) revelou que o polímero era o polidimetilsiloxano (PDMS), o principal composto do grupo dos silicones.

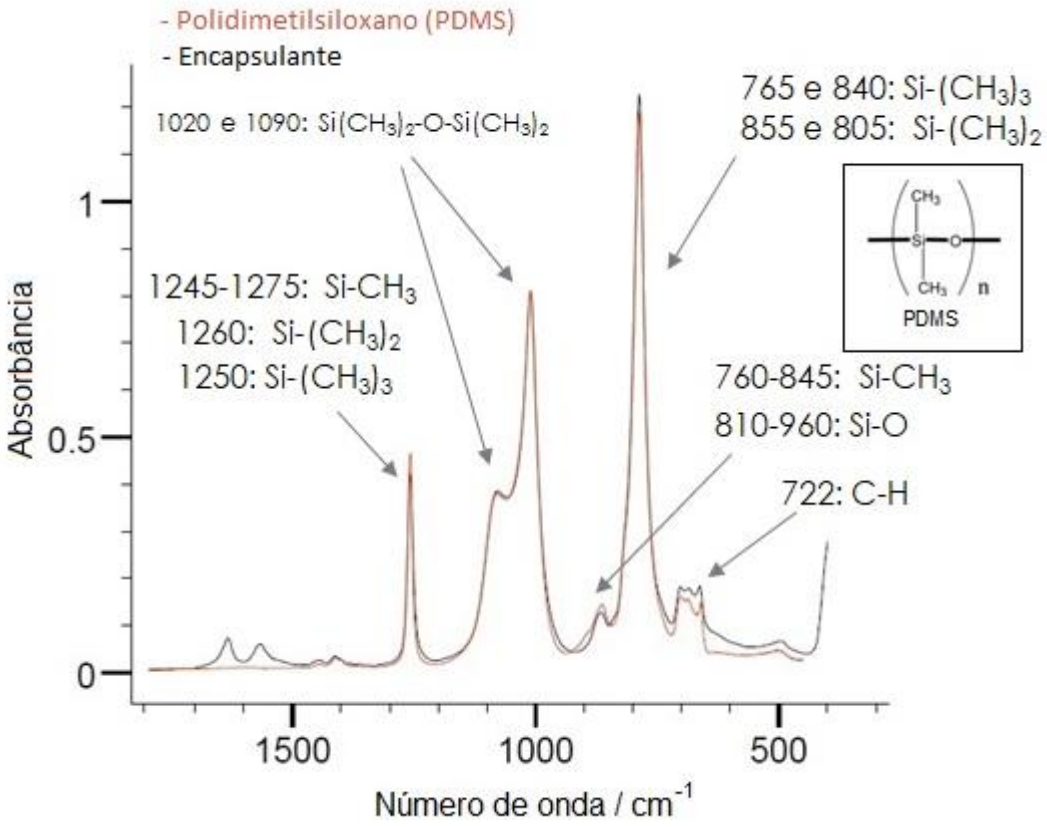

Figura 41. Espectro obtido por FTIR-ATR do encapsulante do módulo de c-Si e as ligações representadas.

Na Tabela 8 estão representados os grupos funcionais presentes no espectro do encapsulante.

Tabela 8. Grupos funcionais presentes no espectro do encapsulante do módulo de c-Si.

Número de onda / cm-1	Ligação
722	C-H
810-960	Si-O
760-845, 1245-1275	Si-CH3
765, 840, 1250	Si-(CH3)3
855, 805, 1260	Si-(CH3)2
1020 e 1090	Si(CH3)2-O-Si(CH3)2

No comprimento de onda 810 cm^{-1} a ligação Si-O surgiu na mesma região das ligações $Si-(CH_3)_3$ e $Si-(CH_3)_2$ e, portanto, a princípio não se poderia afirmar qual a natureza do composto. No entanto, as ligações presentes na faixa de 1020 a 1090 cm^{-1}, indicando um estado vibracional de $Si-(CH_3)_2-O-Si-(CH_3)_2$, confirmaram a hipótese de ser um polisiloxano [175], [181].

O software KnowItAll foi utilizado para consulta à base de dados e confirmou-se pelos produtos comercialmente disponíveis que o encapsulante era de fato PDMS. Além disso, o espectro de infra-vermelho indicou a presença de terminais metil ao fim da cadeia. Isso pode estar representado em 1245-1275 cm^{-1} e 760-845 cm^{-1}, porém há outras bandas sobrepondo-se. O PDMS é empregado em módulos mais recentes como encapsulante. A curva em vermelho mostrada na Figura 41 foi a indicada pelo banco de dados do software KnowItAll, confirmando se tratar do espectro do PDMS.

A análise termogravimétrica do encapsulante foi realizada sob atmosfera inerte de nitrogênio (50mL.min^{-1}), na faixa de temperatura de 25°C a 1000°C e com taxa de aquecimento de 20°C.min^{-1} (Figura 42).

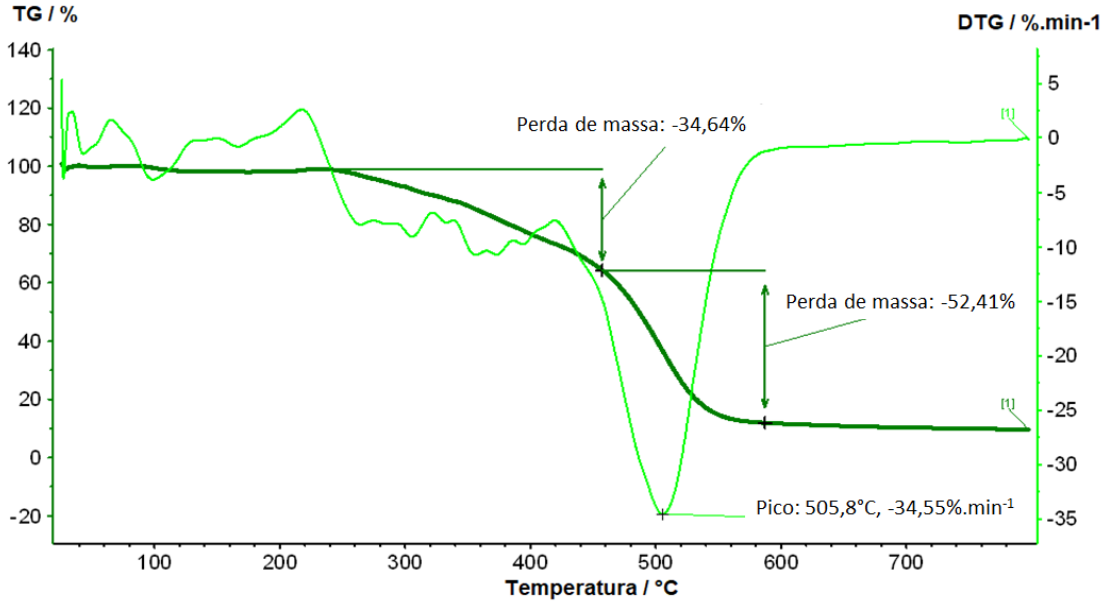

Figura 42. Termograma do encapsulante.

Na Figura 42 observa-se a existência de duas regiões distintas de mudaças térmicas. A primeira região, entre 200°C e 400°C, e uma segunda região, entre 400°C e 600°C. A 600°C fica claro, tanto pela DTG como pela TG, que a reação foi concluída reduzindo a amostra a uma cinza de massa próxima de zero.

Os siloxanos de cadeias lineares podem ser reestruturados em anéis quando se aumenta a temperatura. A degradação das ligações Si-O inicia-se em 250°C e das ligações Si-C inicia-se a 600°C. Algumas das propriedades observadas, como a presença de grupos de terminal de cadeia diferentes, a exemplo de grupos silanol, têm grande importância no processo de decomposição [182].

A degradação completa do PDMS até 600°C e a formação de um resíduo preto, indicado como oxicarboneto de silício [177], estavam de acordo com o reportado na literatura para cadeias lineares de PDMS a taxas de aquecimento entre 1°C.min^{-1} e 50°C.min^{-1} [177]. Apesar disso, a primeira perda de massa, possivelmente relacionada à liberação de compostos voláteis, não é relatada na literatura ao utilizar-se atmosfera de nitrogênio. Essa perda de massa geralmente é observada ao utilizar-se atmosfera de oxigênio, a qual catalisa a formação de compostos voláteis por volta de 290°C, incluindo oligômeros, CO_2 e água.

A rota de decomposição pode ser afetada pelo grau de *crosslinking* do polímero. Como apontado anteriormente, os encapsulantes passam por processos de *crosslinking* visando o fortalecimento de sua estrutura em aplicações fotovoltaicas. A despolimerização do PDMS é particularmente governada pela estrutura molecular e pela cinética e não por energias de ligação [177]. Portanto o processo de *crosslinking* pode ter afetado a degradação térmica e desencadeado a perda de massa entre 200 e 400°C.

5.1.1.2 CARACTERIZAÇÃO DO BACKSHEET

Analogamente ao encapsulante, o *backsheet* foi caracterizado por FTIR-ATR e por TGA (Figura 43).

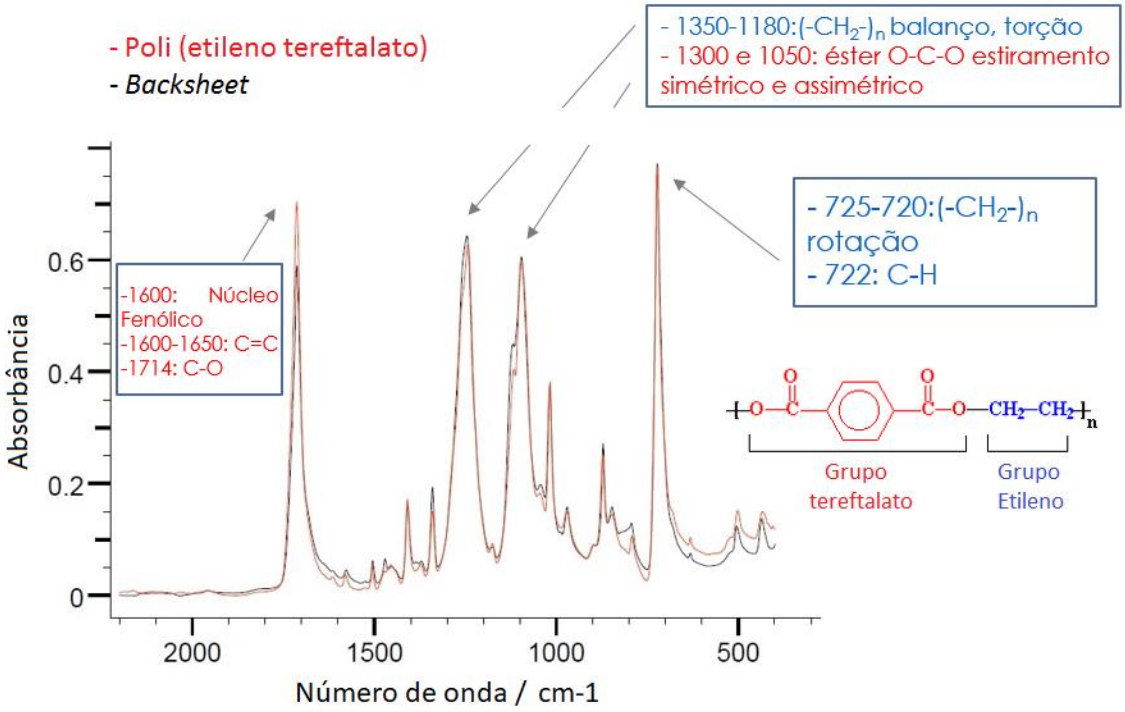

Figura 43. Espectro obtido por FTIR-ATR do backsheet de c-Si, com número de onda entre 2000 e 300 cm^{-1}, e as respectivas ligações representadas.

Na Tabela 9 estão representados os grupos funcionais presentes no espectro do *backsheet*.

Tabela 9. Grupos funcionais presentes no espectro do *backsheet* do módulo de c-Si.

Número de onda / cm-1	Ligação
722	C-H
720-750	(CH2)n
1180-1350	(CH2)n
1050-1300	O-C-O
1600	Núcleo fenólico
1600-1650	C=C
1714	C-O

Os picos relacionados ao grupo tereftalato são observados através das ligações C=C (1600-1650 cm^{-1}), C-O (1714 cm^{-1}), O-C-O (1300 e 1050 cm^{-1}) e o núcleo fenólico em 1600 cm^{-1}. Os picos relacionados ao grupo etileno estão representados nas ligações C-H (722 cm^{-1}) e ligações $(-CH_2-)_n$ (1180-1350 cm^{-1} e 720-725 cm^{-1}) [175]. Os resultados obtidos estão de acordo com o observado na literatura para politereftalato de etileno (PET) [183]. A curva em vermelho é a fornecida pelo banco de dados do software KnowItAll, também indicando que o espectro obtido se tratava do polímero PET.

A análise exploratória do *backsheet* por TGA sob atmosfera de nitrogênio resultou no termograma a seguir (Figura 44).

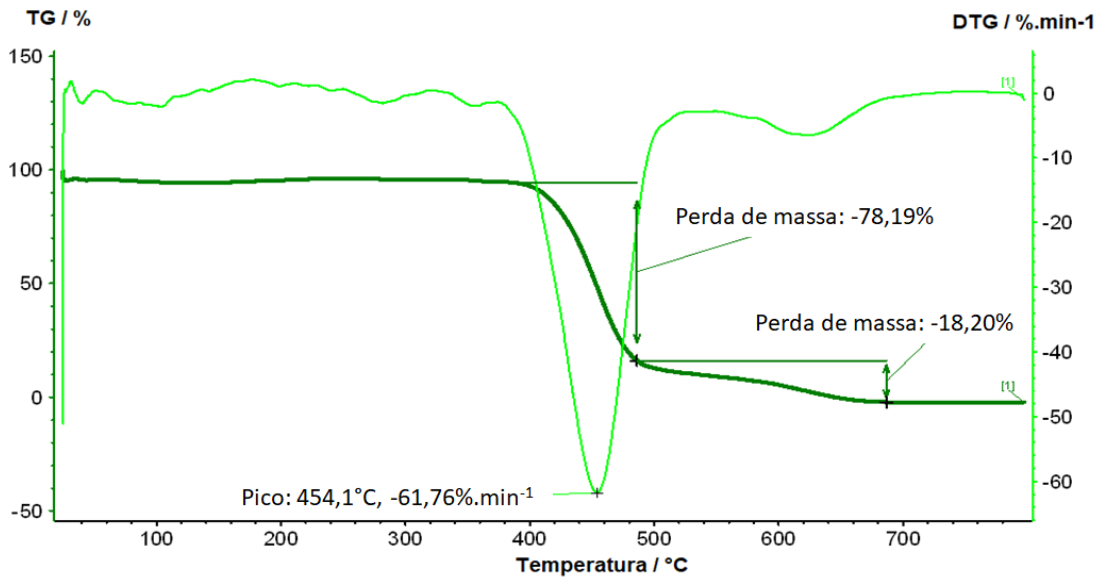

Figura 44. Termograma do *backsheet*.

O termograma para o *backsheet* revelou que 80% do material foi decomposto entre 400°C e 500°C. Isso significa que, caso o encapsulante fosse removido por calcinação, o *backsheet* também seria degradado na faixa de temperatura utilizada. A total degradação do *backsheet,* no entanto, só ocorreria após 600°C.

5.1.2 DELAMINAÇÃO

5.1.2.1 DELAMINAÇÃO POR CALCINAÇÃO

Após o módulo de silício cristalino (c-Si) ser desmantelado, amostras de aproximadamente 5cm por 5cm foram retiradas e separadas por dois métodos diferentes, sendo o primeiro por calcinação em forno e outro dissolvendo-se o encapsulante por solventes.

O método de remoção por calcinação compreendeu a queima dos polímeros a 600°C, temperatura na qual todo o encapsulante foi degradado no termograma da Figura 44. Ao submeter-se a amostra a 600°C, o encapsulante e o *backsheet* foram decompostos e o vidro escureceu. O pó branco resultante da calcinação é conhecido como microsílica (*sílica fume*), uma forma muito fina do dióxido de silício (SiO_2), composto esse resultante da calcinação de silicones [184]. Observaram-se, ainda, mudanças físicas nos *busbars*, resultado da oxidação dos metais presentes nesses contatos (Figura 45).

Figura 45. Calcinação a 600°C do módulo de silício cristalino gerou um pó branco e os contatos apresentaram degradação.

A calcinação, portanto, impediu a reciclagem do PDMS, do *backsheet* e dos *busbars*. Para módulos intactos, descartados sem danos físicos, esse método seria menos interessante ainda, já que o semicondutor é degradado acima de 450°C e sua reutilização seria dificultada [9].

5.1.2.2 DELAMINAÇÃO POR SOLVENTES

A delaminação por dissolução com solventes sem agitação mostrou-se de acordo com o esperado pela teoria de Scatchard-Hildebrand [132]. Os parâmetros de solubilidade dos solventes de fato indicaram facilidade ou dificuldade de dissolução ao serem colocados em contato com o encapsulante de PDMS. A dissolução do PDMS ocorreu com maior facilidade quando se adicionavam solventes com o parâmetro de solubilidade próximo ao do PDMS (Figura 46).

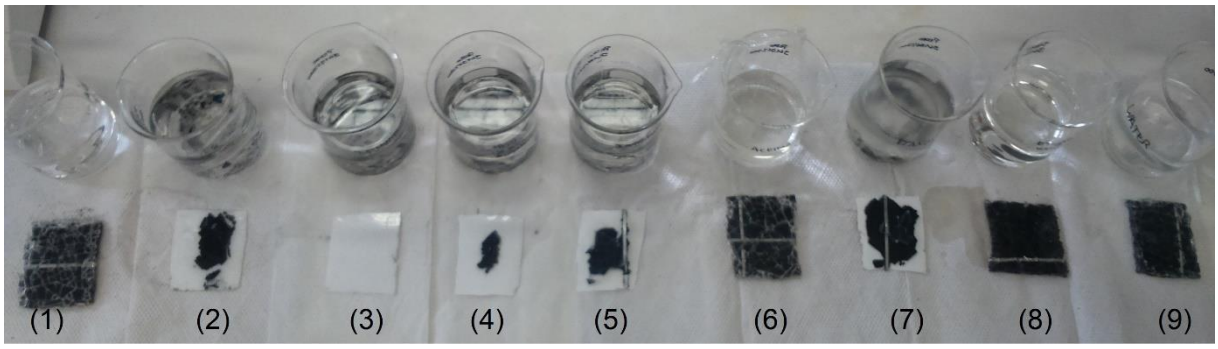

Figura 46. Módulos após 24h de imersão em (1) acetato de etila, (2) ácido acético glacial, (3) tetrahidrofurano, (4) metil isobutil cetona, (5) isopropanol, (6) acetona, (7) etanol, (8) etileno glicol e (9) água.

A Tabela 10 mostra os tempos necessários para ocorrer dissolução do encapsulante por solvente até um período máximo de 96h.

Tabela 10. Área do módulo multicristalino dissolvido ao longo do tempo de acordo com o solvente utilizado.

t / h	Área do módulo multicristalino sem encapsulante (%)								
	Tetrahidro-furano	Metil isobutil cetona	Isopropanol	Etanol	Ácido acético	Acetona	Acet. de etila	Etileno-glicol	Água
1	0	0	5	0	0	0	0	0	0
2	10	0	10	0	0	0	0	0	0
3	20	5	15	5	5	0	0	0	0
4	40	10	20	15	10	0	0	0	0
5	50	15	40	20	15	0	0	0	0
6	60	20	45	20	20	0	0	0	0
24	100	80	70	50	50	5	0	0	0
36	100	100	90	80	80	5	0	0	0
48	100	100	100	90	90	5	0	0	0
96	100	100	100	100	100	5	0	0	0

Observou-se que o tetrahidrofurano obteve total dissolução primeiro, atingindo em 24h. O próximo solvente que promoveu dissolução total do encapsulante foi o metil isobutil cetona em 35h. O isopropanol foi o terceiro solvente mais rápido, dissolvendo o encapsulante em 48h. Após 96h, o etanol e o ácido acético dissolveram por completo o encapsulante.

O etileno glicol, o acetato de etila e a água não apresentaram mudanças no módulo durante as 96h de experimento. A baixa absorção de água pelo encapsulante de PDMS é uma das vantagens frente ao EVA [50], e portanto, esperava-se resistência quanto a água penetrar na matriz polimérica do PDMS.

Visualmente, o *backsheet* não sofreu degradação por nenhum solvente, possivelmente devido à presença de materiais conjugados, como o Tedlar, que tornariam o *backsheet* mais resistante a solventes (conforme mostrado na Figura 3).

A partir dos resultados obtidos, os três solventes mais eficientes foram: tetrahidrofurano, metil isobutil cetona e isopropanol. A Tabela 11 mostra os parâmetros de solubilidade de Hildebrand para os solventes utilizados [134]. A partir desses parâmetros, foi possível inferir a facilidade que esses solventes encontrariam em dissolver o silicone.

Tabela 11. Parâmetros de solubilidade de Hildebrand para os solventes empregados, PDMS [134].

Substância	Fórmula química	Parâmetro total (δ)	Dispersão (δ_D)	Polaridade (δ_P)	Parâmetro ligação de hidrogênio (δ_H)
PDMS [178]	-	7,3 [135]	6,0	0,1	4,2
Isopropanol	C_3H_8O	11,5	7,7	3,0	8,0
Acetona	C_3H_6O	9,7	7,6	5,1	3,4
Ácido Acético Glacial	$C_2H_4O_2$	10,5	7,1	3,9	6,6
Etanol	C_2H_6O	13,0	7,7	4,3	9,5
Água	H_2O	23,4	7,6	7,8	20,7
Metil isobutil cetona	$C_6H_{12}O$	8,3	7,5	3,0	2,0
Tetrahidrofurano	C_4H_8O	9,5	8,2	2,8	3,9
Etil acetato	$C_4H_8O_2$	14,6	7,7	2,6	3,5
Monoetilenoglicol	$C_2H_6O_2$	16,1	8,3	5,4	12,7

Alcóois possuem alta polaridade, podendo formar fortes pontes de hidrogênio intra e intermoleculares [185]. Essa contribuição de polaridade gera um valor do parâmetro de solubilidade para os alcóois acima do parâmetro do PDMS, explicando a razão da menor solubilidade do isopropanol em comparação com o tetrahidrofurano ou metil isobutil cetona, componentes com pouca contribuição de pontes de hidrogênio e que possuem parâmetros de solubilidade total mais próximo ao do PDMS.

Embora os valores de parâmetros de solubilidade de Hildebrand utilizados tenham sido úteis para a escolha dos melhores solventes e para predição do comportamento da dissolução, a teoria dita a dissolução do ponto de vista termodinâmico e não cinético. Poderia-se sugerir que o aumento da transferência de massa (convecção), por meio de agitação, poderia acelerar a etapa de difusão do gel de silicone para fora da matriz polimérica.

A fim de diminuir-se os efeitos difusivos do processo de dissolução, foram refeitos os ensaios com os melhores solventes (tetrahidrofurano, metil isobutil cetona e isopropanol) porém agora sob agitação, revelando que o tempo total de dissolução pode ser reduzido em até 50%. Ao utilizar-se o solvente tetrahidrofurano sob agitação magnética a 860 rpm, em 1 hora, 20% do encapsulante do módulo fotovoltaico foi dissolvido. Em 6h, todos os materiais haviam sido liberados com o PDMS dissolvido. Ao utilizar-se tanto o metil isobutil cetona como o isopropanol, foram necessárias 24h para total dissolução do PDMS a partir das amostras do módulo de silício multicristalino (Tabela 12).

Tabela 12. Tempo para dissolução completa do encapsulante para diferentes solventes sob agitação magnética.

Solvente	Tempo de dissolução / h
Tetrahidrofurano	6
Metil isobutil cetona	24
Isopropanol	24

O solvente mais adequado para um possível processo de reciclagem seria aquele que tivesse menor toxicidade, menor flamabilidade, menor reatividade, tempo de dissolução otimizado e tivesse o menor custo. A Tabela 13 mostra essas propriedades e resume os resultados de dissolução por solventes obtidos.

Tabela 13. Periculosidade, custo e tempo de dissolução do encapsulante para os três solventes que apresentaram menor tempo de dissolução.

Substância	Tetrahidrofurano	Isopropanol	Metil isobutil cetona
Diagrama de Hommel* [186]			
Preço / US$.lb [187]	1,55	0,65	0,77
Tempo de dissolução sem agitação / h	22	48	36
Tempo de dissolução com agitação / h	6	24	24

O diagrama de Hommel expressa periculosidade de risco à saúde (azul), flamabilidade (vermelho), reatividade (amarelo) e outros riscos específicos (branco).

O isopropanol foi o solvente escolhido para os experimentos de delaminação dos módulos de c-Si nesse trabalho. Dentre as vantagens, está o menor custo, toxicidade inferior à dos outros dois solventes orgânicos e a disponibilidade de métodos para separação da fase binária isopropanol-água na literatura.

5.1.3 SEPARAÇÃO DOS COMPONENTES POR DISSOLUÇÃO EM SOLVENTES E PRECIPITAÇÃO DO ENCAPSULANTE

A partir dos resultados de dissolução em solventes orgânicos, a solução de isopropanol contendo o PDMS dissolvido foi encaminhada a testes de precipitação para recuperar o encapsulante. A idéia é que a mesma teoria de Hildebrand utilizada para dissolver o PDMS em um solvente poderia ser utilizada para realizar a rota inversa, ou seja, precipitar o encapsulante a partir da adição de um não-solvente, que é uma solução que contém o parâmetro de Hildebrand mais afastado do parâmetro para o PDMS. Portanto, ao adicionar-se água, que é um solvente polar e com um parâmetro de solubilidade de

Hildebrand baixo, o polímero reprecipitou ao fundo do béquer, formando uma fase gel (Figura 47).

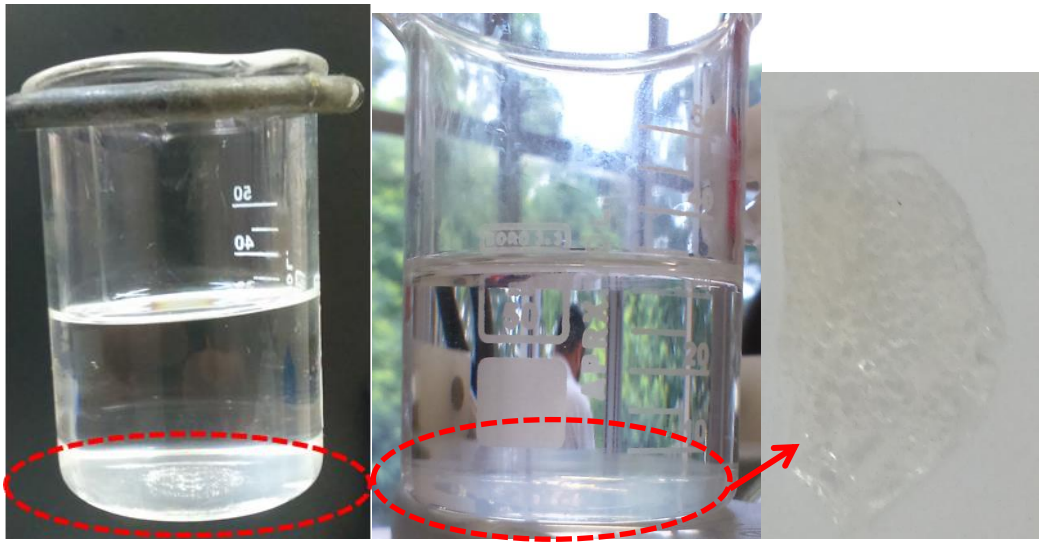

Figura 47. Precipitado obtido após a adição de água na mistura encapsulante-isopropanol.

Isso pode ser explicado pela mudança de entalpia e de entropia causada no sistema. Quando o PDMS está dissolvido em isopropanol, a entalpia de reação é negativa e, portanto, o polímero é solvatado. A partir do momento no qual a água é adicionada, a entalpia de reação torna-se mais positiva, já que para o sistema água-PDMS a entalpia é mais positivado que para o sistema isopropanol-PDMS, culminando na precipitação do polímero. Para o PDMS, o isopropanol é um solvente e a água, um não-solvente conforme a Tabela 11.

Em aproximadamente 12h, um gel precipitou e pôde ser retirado manualmente com uma pinça. O gel foi lavado com água deionizada e secado a temperatura ambiente por 15 dias. A fim de se confirmar a sua composição, o gel foi analisado em FTIR. Comparou-se o espectro obtido da amostra de PDMS retirada do módulo solar com o espectro obtido a partir do precipitado decorrente da adição de água (Figura 48).

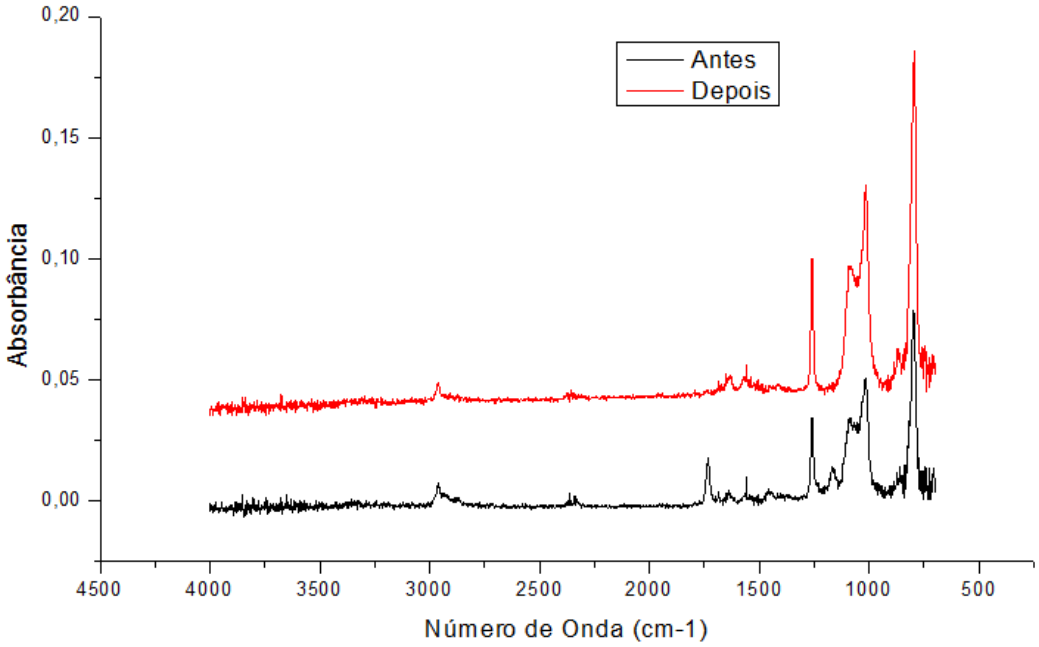

Figura 48. Espectro obtido por FTIR do precipitado decorrente da adição de água na mistura isopropanol-encapsulante.

Os espectros observados estavam muito próximos, indicando que o precipitado poderia ser composto por PDMS. Observa-se na Figura 48 que dois picos, em 1750 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} desapareceram no gel precipitado. Possivelmente se tratavem de resquícios do *backsheet* que estavam presentes no PDMS retirado do módulo, já nessas regiões estão presentes as ligações C-O e O-C-O respectivamente. É possível que esses resíduos de PET não tenham precipitado junto com o PDMS ao adicionar-se a água.

Ao fim desse procedimento, foram recuperados todos os componentes do módulo fotovoltaico de c-Si (Figura 49).

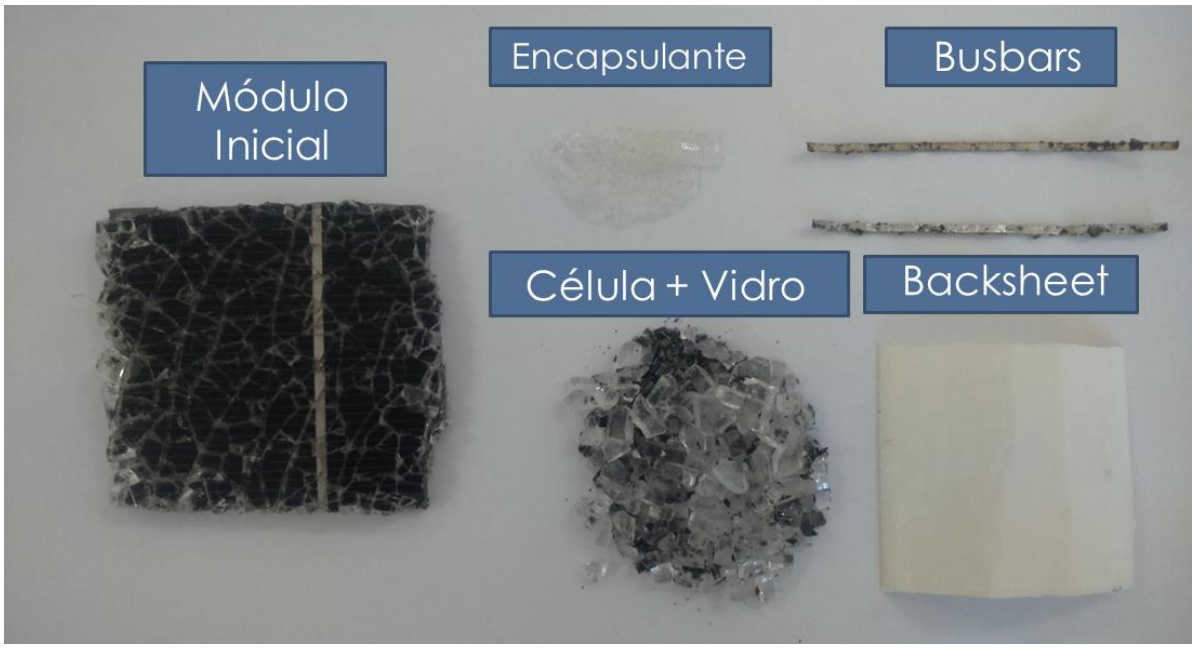

Figura 49. Módulo de c-Si e materiais recuperados por delaminação com isopropanol e precipitação do encapsulante com água.

Destaca-se que o processo de delaminação e recuperação proposto são válidos para outros polímeros e solventes, aplicando-se a teoria do parâmetro de solubilidade de Hildebrand das substâncias envolvidas. Também se ressalta que o processo pode ser aplicado a módulos fotovoltaicos constituídos por estrutura dupla de vidro, nos quais tanto a camada frontal como o backsheet são de vidro (chamadas de estruturas vidro-vidro) e há um encapsulante separando as camadas.

5.1.4 COMINUIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA

A fração contendo a célula fotovoltaica e o vidro foi cominuída em moinho de facas com grelhas de 3mm e 1mm. A moagem foi feita tanto para o produto da delaminação com isopropanol quanto para o produto da delaminação por calcinação, separadamente. Ambas distribuições granulométricas apresentaram resultados muito próximos (Figura 50).

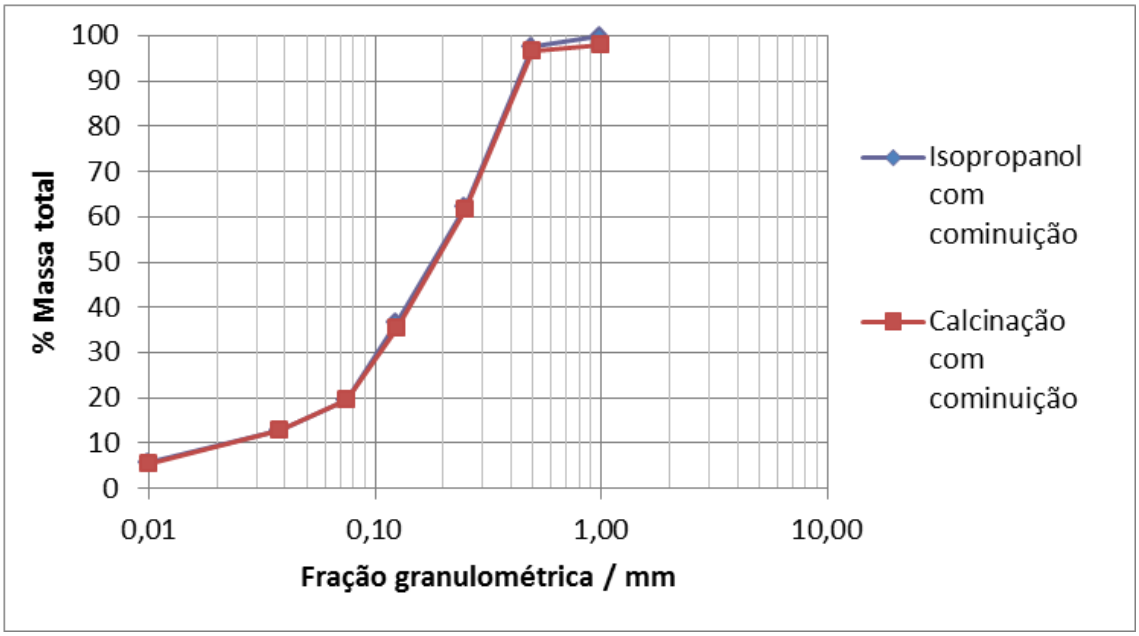

Figura 50. Distribuição granulométrica de módulo de c-Si delaminado com isopropanol.

Mais de 95%, em massa, das amostras obtidas na moagem apresentaram granulometria inferior a 0,5mm para ambos os módulos. De acordo com Dias [35], 81% da prata presente em módulos de c-Si se concentra em partículas menores que 0,5mm. Portanto, não seria necessário selecionar uma faixa de granulometria para realizar a lixiviação de prata. Portanto, a fração total das amostras foi utilizada nos ensaios posteriores de lixiviação.

5.1.5 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A caracterização química do módulo de c-Si foi realizada em duas soluções diferentes, em água régia e ácido nítrico 64% em ICP-OES. Somente foram utilizados o vidro e semicondutor, ou seja, as frações de interesse para a lixiviação de prata. A concentração média, a partir das amostras digeridas em ácido nítrico e água régia está disposta na Tabela 14.

Tabela 14. Composição metálica no módulo de c-Si obtidas por ICP-OES. Massa total incluindo *busbars*, vidro, semicondutor e *backsheet*.

Elemento	% em massa
Ag	0,0633
Al	0,0020
Ca	0,0001
Pb	0,0059
Zn	$4,6.10^{-5}$

A concentração de prata no módulo está de acordo com o reportado por Dias [3]. O autor cita uma fração 0,0635% de prata em massa de módulo. Pelo resultado de ICP-OES (Tabela 14) obteve-se 0,0633%.

Os resultados da digestão do semicondutor por água régia e ácido nítrico foram obtidos por análise em EDX, conforme mostra a Tabela 15.

Tabela 15. Composição de metais e semi-metais no módulo de c-Si, analisada por EDX. Massa total inclui somente o *wafer* de silício.

Elemento	% em massa
Si	78,74
Ag	14,50
Pb	1,18
Cl	2,62
S	1,87
Ca	0,04
As	0,03

A relação entre a porcentagem mássica entre a prata e o chumbo foi de 10,75 para o módulo de c-Si (anáise por ICP-OES, Tabela 14) enquanto que

para o semicondutor essa relação foi de 12,24 (análise por EDX, Tabela 15). A relação entre os elementos analisado no ICP-OES manteve-se próxima da observada nos resultados obtidos por EDX, mostrando concordância dos valores obtidos por EDX com ICP-OES.

5.1.6 LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DE PRATA

5.1.6.1 IMPACTO DO MÉTODO DE DELAMINAÇÃO NA LIXIVIAÇÃO DE PRATA

A lixiviação de prata por ácido nítrico 5M a partir de módulos delaminados por métodos diferentes mostrou que não há impacto do método de delaminação na lixiviação (Tabela 16).

Tabela 16. Lixiviação de prata a partir de módulos de c-Si com ácido nítrico 5M.

Método de delaminação	Prata lixiviada
Isopropanol	95%
Isopropanol e Cominuição	86%
Calcinação e Cominuição	84%

A menor taxa de prata lixiviada nas amostras cominuídas pode ser explicada por perdas de massa na etapa de moagem, na qual ocorre o manuseamento da amostra na forma de pó e uma parte da fração granulométrica mais fina pode ficar presa no moinho de facas. A diferença entre a calcinação e a dissolução por solvente pode ter explicação pela ocorrência de perdas para atmosfera de partículas contendo prata, como já mostrado por Tammaro et al. [126] e Latunussa et al. [8]. Apesar disso, tanto para a delaminação por isopropanol quanto por calcinação, não houve influência negativa desses métodos na lixiviação de prata.

A cominuição também pode não ter influência no aumento da superfície de contato durante a lixiviação devido a prata estar presente na superfície do *wafer*.

5.1.6.2 LIXIVIAÇÃO ÁCIDA COM ÁCIDO SULFÚRICO

As condições de pH e de potencial de oxirredução para as soluções de 4mol.L^{-1}, 2mol.L^{-1}, 1mol.L^{-1} e 0,5mol.L^{-1} de ácido sulfúrico foram medidas e estão dispostas na Tabela 17.

Tabela 17. Condições de pH e potencial de oxirredução em soluções de ácido sulfúrico.

[H_2SO_4] / mol.L^{-1}	**0,5**	**1**	**2**	**4**
pOx / mV	720	761	796	769
pH	0,32	0,10	-0,22	-0,66

Embora Yi et al. [2] tenham mostrado que o ácido sulfúrico na faixa de 1mol.L^{-1} a 3mol.L^{-1} não promove a lixiviação da prata, o diagrama de Pourbaix para esse meio reacional mostra que uma solução de 4mol.L^{-1} de ácido sulfúrico apresenta condições próximas para que isso seja termodinamicamente possível (Figura 51). Conforme mencionado na seção 4.1.9, a concentração de prata utilizada foi de 0,0004M, equivalente a quantidade de prata disponível em 40g de módulo de silício multicristalino dissolvido completamente em uma solução de 400mL.

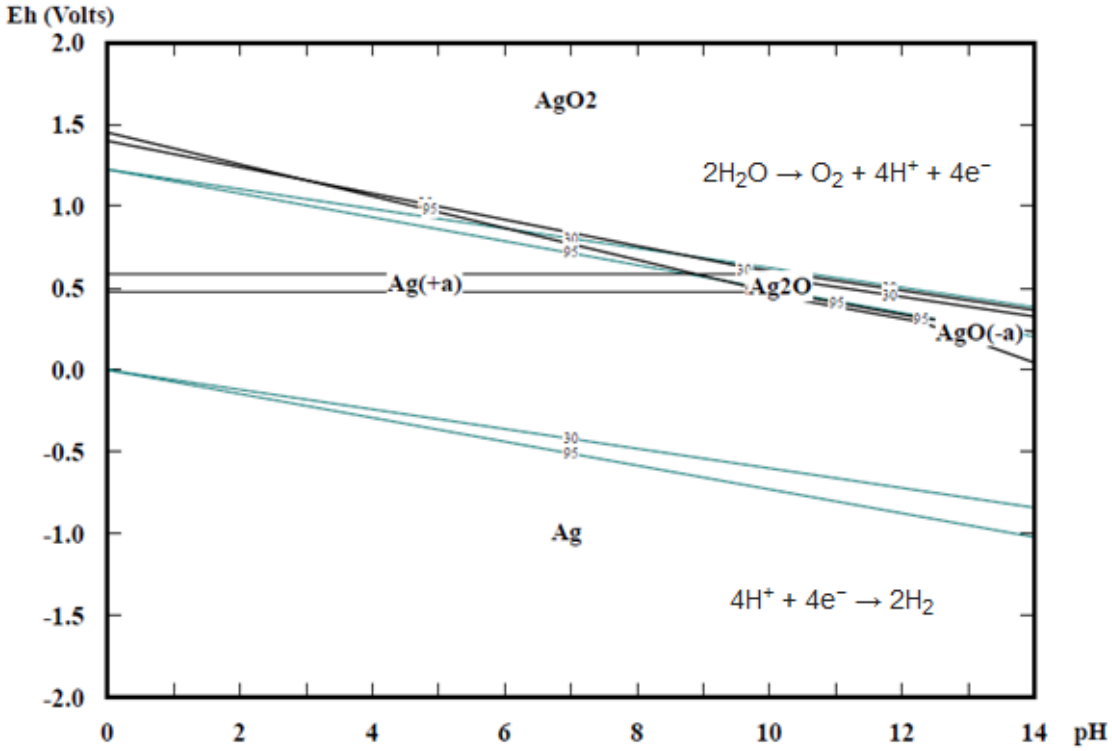

Figura 51. Diagrama de Pourbaix para $7.4.10^{-2}$ mol.kg^{-1} prata em ácido sulfúrico 4mol.L^{-1}, a 30°C e 95°C.

Mesmo com a concentração de ácido sulfúrico 2mol.L^{-1}, 1mol.L^{-1} ou 0,5mol.L^{-1}, as curvas de equilíbrio das reações de oxirredução para a prata não apresentaram variação com a concentração de ácido sulfúrico e, por isso, não foram reproduzidas aqui.

A adição de agentes de oxidação, como peróxido de hidrogênio, pode elevar o potencial a partir da região na qual a prata está na forma reduzida (Ag^0) para a região em que a prata monovalente está presente (Ag^+).

Os resultados obtidos de pH, potencial de oxirredução e prata lixiviada com ácido sulfúrico podem ser resumidos na Tabela 18.

Tabela 18. Lixiviação de prata com ácido sulfúrico a diferentes concentrações e temperaturas, com ou sem adição de peróxido de hidrogênio, após 8h.

$[H_2SO_4]$ / mol.L^{-1}	**Temp. / °C**	**Peróxido de Hidrogênio / mL.min^{-1}**	**$pH_{inicial}$**	**pH_{final}**	**pOx inicial / mV**	**pOx final / mV**	**% Ag lixiviada**
2	30	**-**	-0,12	-0,12	796	685	0
2	95	**-**	-0,12	-0,88	796	670	25
2	30	**6 mL a cada 15 min**	-0,22	-0,22	792	849	52
2	95	**6 mL a cada 15 min**	-0,56	-0,08	805	843	68
4	30	**-**	-0,66	-0,36	769	746	0
4	95	**-**	-0,66	-0,35	769	730	80
4	30	**6 mL a cada 15 min**	-0,66	-0,25	769	882	100
4	95	**6 mL a cada 15 min**	-0,66	-0,28	769	777	100

A partir das medições de potencial de oxirredução (obtidas com eletrodo de Ag/AgCl) e de pH, notou-se que as coordenadas no diagrama de Pourbaix para essas condições situam-se na região da prata monovalente Ag^+, conforme a Figura 51. As melhores porcentagens de lixiviação foram obtidas conforme o potencial de oxirredução aumentou, atingindo a região de prata solúvel no diagrama de Pourbaix da Figura 51. O pH permaneceu na região próxima do zero ao longo dos experimentos.

Variando-se a temperatura e adição de peróxido, obtêm-se para 2mol.L^{-1} a Figura 52.

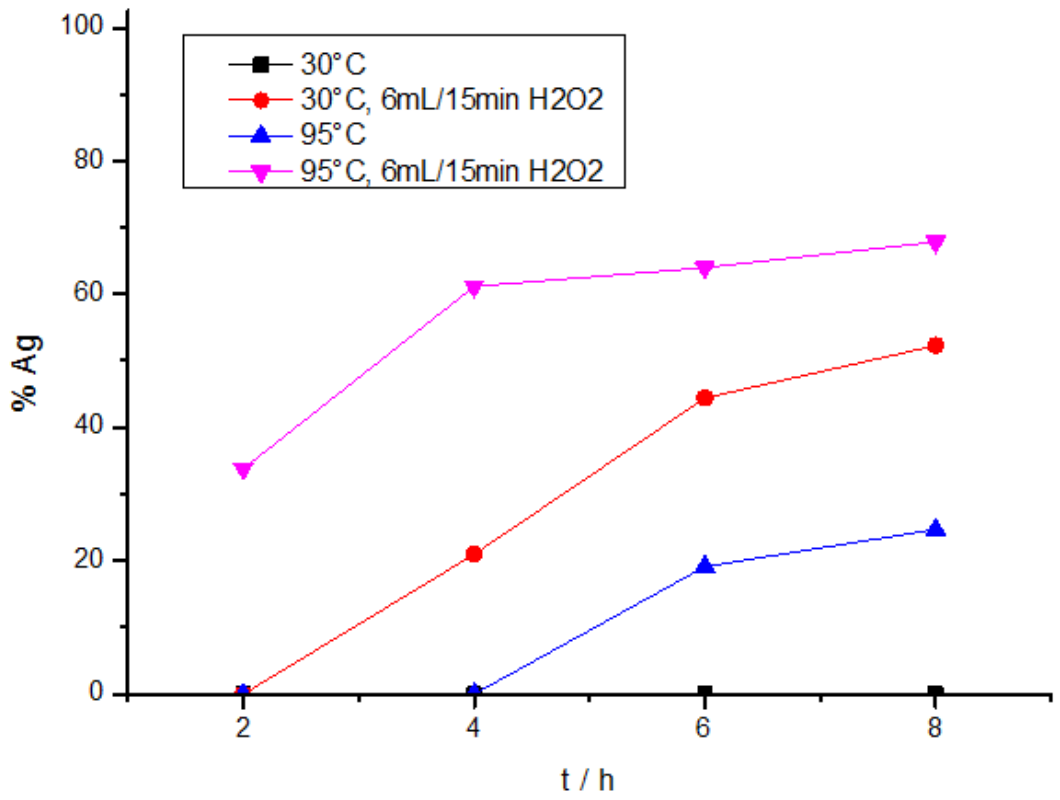

Figura 52. Lixiviação de prata com ácido sulfúrico a 2mol.L^{-1} por 8h, 600rpm de agitação e relação sólido-líquido 1g.10mL^{-1}.

Utilizando-se H_2SO_4 2mol.L^{-1}, não foi possível atingir 100% de lixiviação de prata. A melhor condição ocorreu ao adicionar 6mL de peróxido de hidrogênio a cada 15 min de experimento, atingindo-se aproximadamente 80% de prata em solução. Também se verificou que, a 30°C, sem a adição de peróxido, não foi possível lixiviar a prata. Apesar disso, ao aumentar a temperatura para 95°C, observou-se aproximadamente 25% de prata lixiviada. A condição de 30°C com adição de peróxido apresentou-se mais efetiva do que utilizar 95°C sem adição de peróxido, evidenciando a importância do peróxido na cinética de lixiviação de prata.

Variando-se a temperatura e adição de peróxido para a solução de 4mol.L^{-1} obtêm-se as seguintes porcentagens de lixiviação de prata de acordo com a Figura 53.

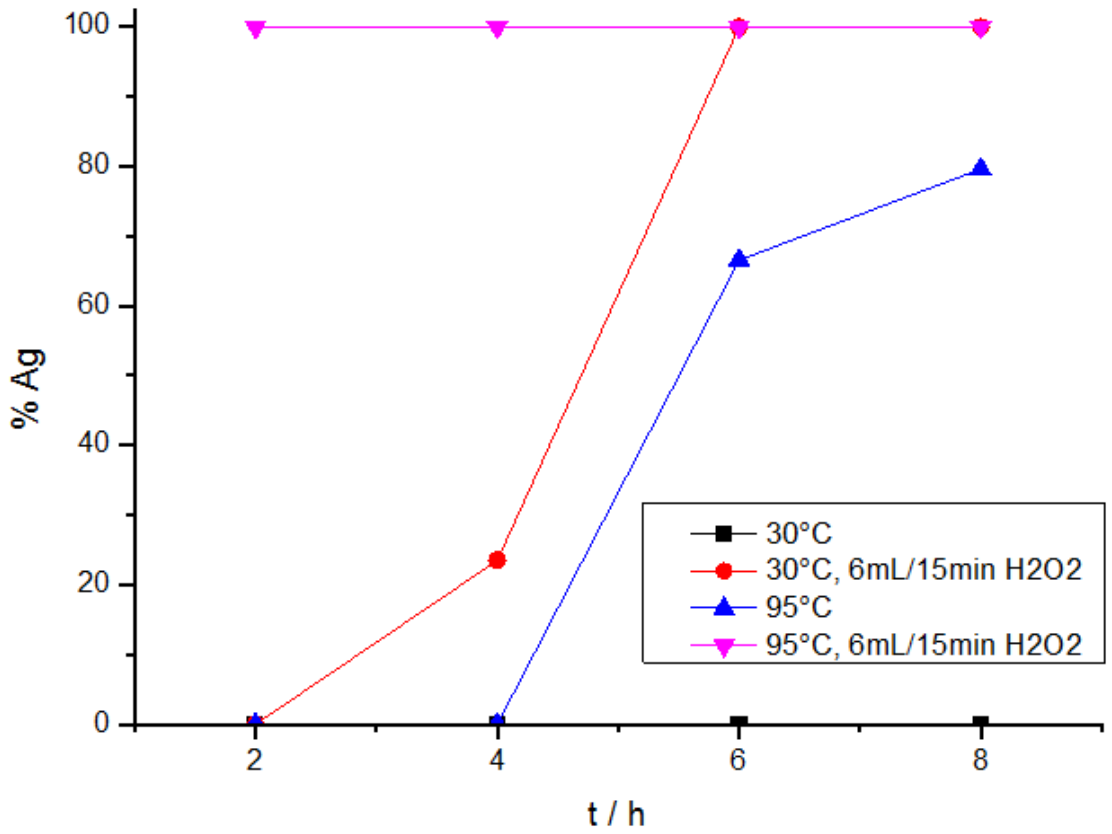

Figura 53. Lixiviação de prata com ácido sulfúrico a 4mol.L^{-1} por 8h, 600rpm de agitação e relação sólido-líquido 1g.10mL^{-1}.

Para a solução de H_2SO_4 4mol.L^{-1}, a melhor condição observada foi de 95°C, com adição de 6mL de peróxido a cada 15min de experimento. Atingiu-se 100% de prata lixiviada em 2h de experimento. A contribuição de maior concentração de espécies H^+ acelerou a reação de lixiviação quando comparado com a concentração de 2mol.L^{-1}.

Novamente, a condição de 30°C com adição de 6mL de peróxido a cada 15min apresentou-se como a segunda melhor condição, para concentração de 4mol.L^{-1}, atingindo 100% de prata lixiviada em 6h de experimento.

Utilizando-se somente o aumento de temperatura, até 95°C, sem adição de peróxido, a lixiviação alcançou 80% de prata em 8h de experimento.Mesmo utilizando a concentração de 4mol.L^{-1}, não foi possível lixiviar prata a 30°C sem o uso de peróxido, em até 8h de lixiviação.

Pôde-se observar, portanto, que a adição de peróxido foi fundamental para o aumento de lixiviação de prata, mesmo a temperaturas (30°C) e concentrações mais baixas (2mol.L^{-1}), a porcentagem de prata lixiviada foi de

50%. Aumentando-se a concentração do lixiviante, a quantidade de prata lixiviada dobrou e foi retirada 100% da prata presente no módulo fotovoltaico.

A contribuição da temperatura também foi relevante, se tornando mais evidente para a concentração de 4mol.L^{-1} sem adição de peróxido de hidrogênio. O aumento da temperatura de 30°C para 95°C aumentou em até 60 pontos percentuais a lixiviação de prata (para 2mol.L^{-1} e para 4mol.L^{-1}), principalmente nos experimentos nos quais não foi utilizado o peróxido de hidrogênio. O aumento foi de 40 pontos percentuais para os experimentos nos quais foi utilizado peróxido de hidrogênio.

Alguns fenômenos decorrentes do aumento de temperatura também foram observados. O aumento de temperatura contribuiu para uma menor solubilidade do oxigênio na solução, diminuindo o potencial de oxirredução do meio para todos os experimentos. Observou-se, também, que nos experimentos nos quais não houve adição de peróxido de hidrogênio, o potencial de oxirredução caiu ao longo dos experimentos, já que ao longo do experimento a disponibilidade do oxigênio cai no processo de lixiviação do metal.

A melhor condição para se realizar a lixiviação de prata a partir de ácido sulfúrico foi: relação sólido:líquido 1/10, concentração de ácido 4mol.L^{-1}, 95°C, adição de 6mL de peróxido de hidrogênio a cada 15 min. Essa condição proporcionou a remoção de 100% da prata presente no módulo de c-Si em 2h.

Após as etapas de lixiviação, foi possível obter a prata na forma sólida partindo-se da solução com prata dissolvida e adicionando-se cloreto de sódio em excesso. A precipitação de cloreto de prata ocorreu ao fundo do béquer. Esse sólido pode ser processado em prata metálica de acordo com métodos já estabelecidos na literatura [145].

FLUXOGRAMA DE PROCESSO

Com base nos processos de separação descritos anteriormente, o fluxograma proposto para o processo de reciclagem do módulo de silício multicristalino está descrito na Figura 54.

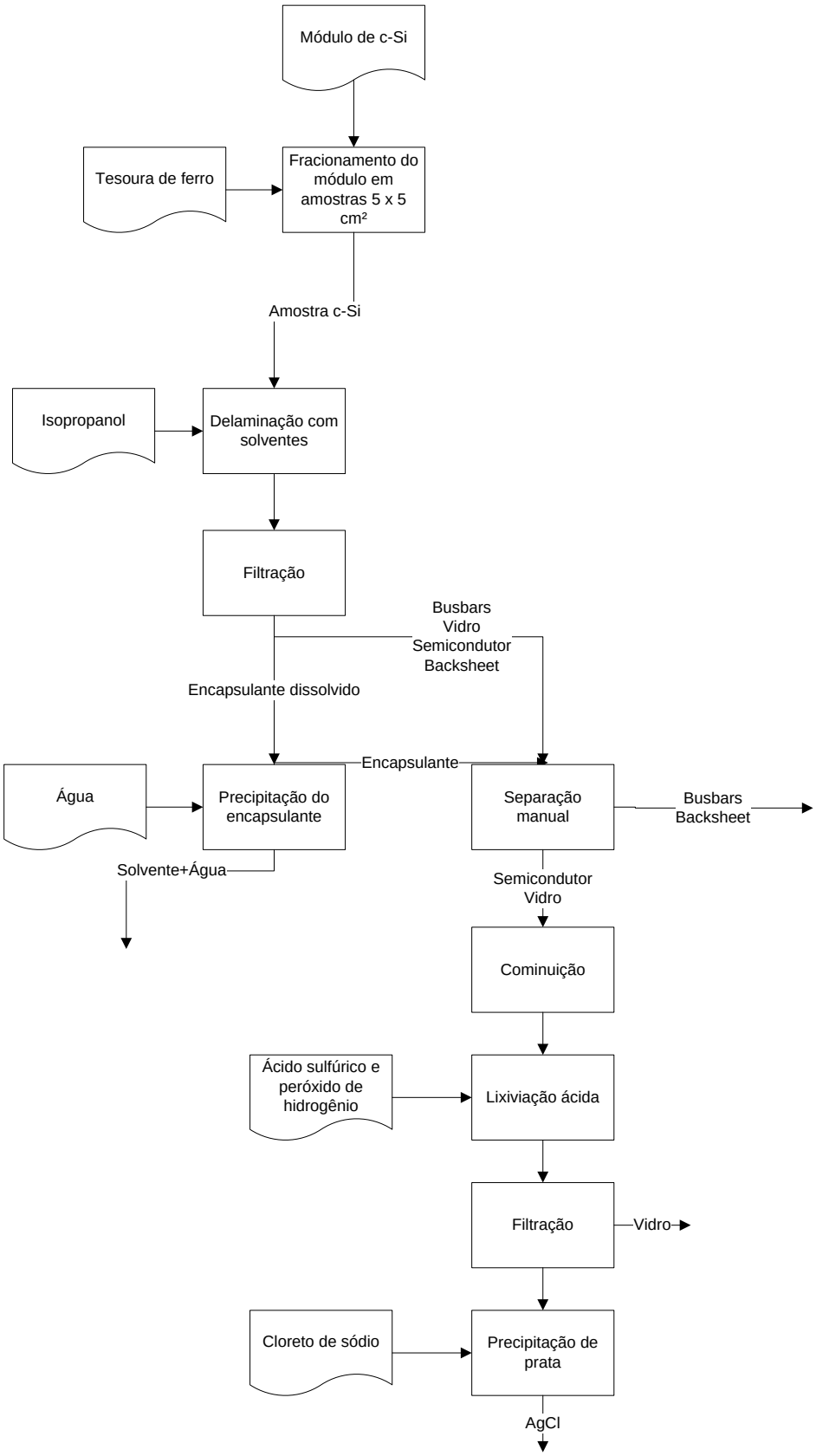

Figura 54. Fluxograma de processo proposto para reciclagem dos módulos de c-Si.

5.2 MÓDULO DE SILÍCIO AMORFO: RECUPERAÇÃO DO ÍNDIO

5.2.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS

5.2.1.1 CARACTERIZAÇÃO DO FILME POLIMÉRICO

O filme polimérico presente na superfície do módulo de a-Si foi caracterizado por FTIR-ATR. O espectro está representado na Figura 55.

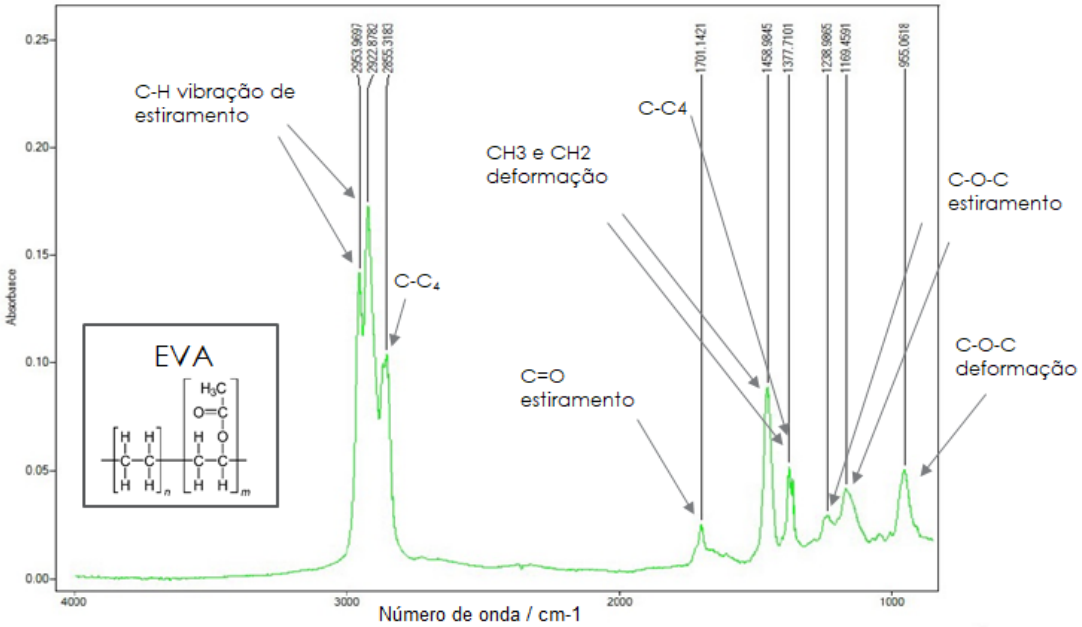

Figura 55. Espectro obtido por FTIR-ATR do filme polimérico presente na superfície do módulo de a-Si.

Os grupos funcionais identificados no espectro da Figura 55 estão dispostos na Tabela 19.

Tabela 19. Grupos funcionais presentes no espectro do filme polimérico do módulo de a-Si.

Número de onda / cm-1	Ligação
1169, 1238	C-O-C
955	C-O-C
1701	C=O
1377, 2855	C-C
1377, 1458	CH3, CH2

A partir do espectro, identifica-se ligações éster bem definidas, em 1238 cm^{-1} e 1169 cm^{-1} os quais representam ligações C-O-C (estiramento). Também estão presentes picos em 955 cm^{-1}, evidenciando novamente ligações C-O-C (deformação). Identifica-se também ligações C=O (estiramento) em 1701 cm^{-1}. As ligações C-C (2855 cm^{-1} e 1377 cm^{-1}) e grupos CH_3 e CH_2 (deformação, 1458 cm^{-1} e 1377 cm^{-1}) apontam para uma cadeia carbônica. Com o auxílio do software KnowItAll, identifica-se que o espectro se assemelha ao do EVA (etileno vinil acetato). Essa afirmação é válida, já que o EVA é um polímero utilizado para laminação superficial de módulos de a-Si, tendo a função de proteger a superfície contra intempéries físicas [188].

5.2.1.2 CARACTERIZAÇÃO DO BACKSHEET

O backsheet do módulo de a-Si foi caracterizado qualitativamente por MEV-EDS (Figura 56).

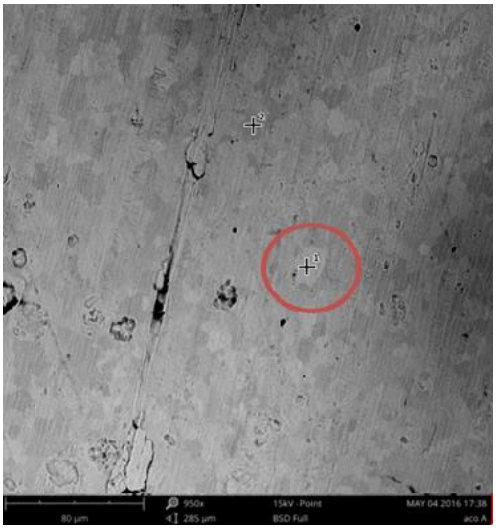

Figura 56. Imagem de elétrons retro-espalhados obtida por MEV-EDS da superfície inferior do módulo de a-Si. Aumento de 950x.

A micrografia qualitativa na Figura 56 indicou que o *backsheet* era composto majoritariamente de ferro (84%), cromo (15%) e o restante, carbono e silício (1%), concluindo-se ser aço inoxidável. Esse resultado está de acordo com o reportado por Poortmans et al. [66] e Izu et al. [71].

5.2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS METAIS PRESENTES

5.2.2.1 CARACTERIZAÇÃO TRANSVERSAL DO MÓDULO DE SILÍCIO AMORFO

A amostra imobilizada por resina epóxi do módulo de a-Si possibilitou a análise em MEV, em seção transversal, conforme mostra a Figura 57.

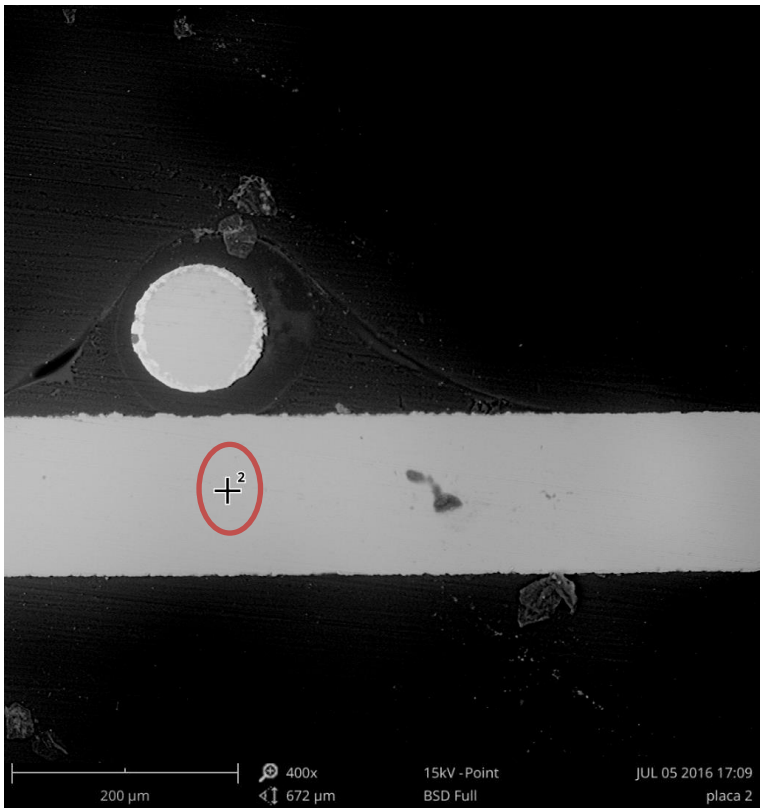

Figura 57. Imagem de elétrons retro-espalhados da área transversal do módulo de a-Si, analisando-se o *backsheet*. Ampliação de 400x.

Pela micrografia da Figura 57, é possível observar a existência de uma camada metálica e um corpo cilíndrico, o contato elétrico, coberto por um material de menor massa molar, o *coating* polimérico. Analisando-se a camada metálica, conclui-se que ela é constituída por aço inoxidável identificado também na Figura 56.

Ao realizar a análise pontual na seção transversal do contato elétrico, notaram-se duas regiões distintas no MEV (Figura 58).

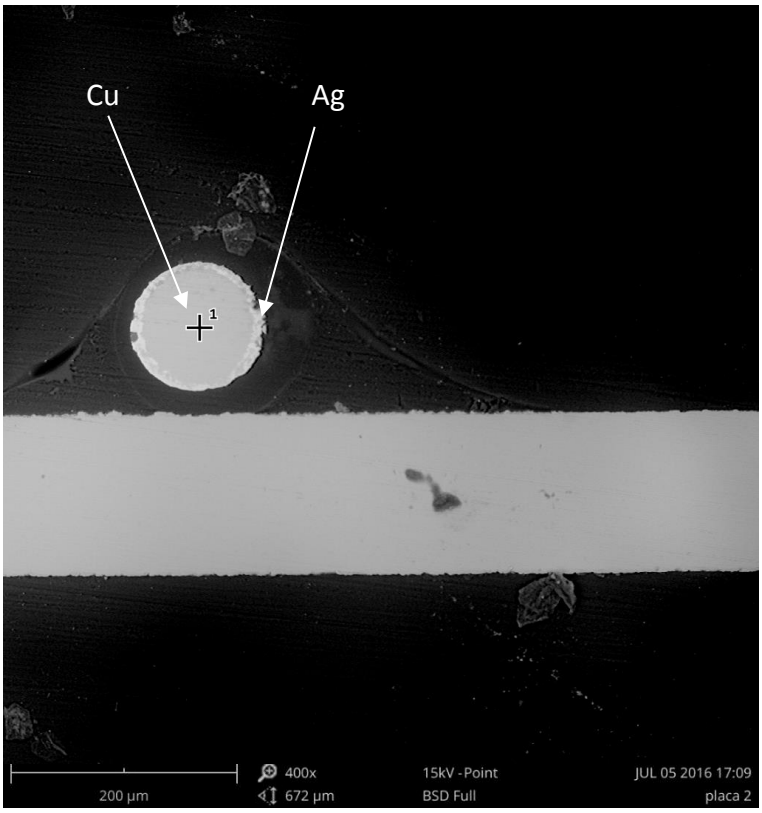

Figura 58. Imagem de elétrons retro-espalhados da área transversal do módulo de a-Si, analisando-se o contato elétrico. Ampliação de 400x.

Conforme mostra a Figura 58, o contato elétrico é composto de dois metais. A região mais escura, no centro, revelou ser composta de cobre (condutividade: $1{,}58.10^{-8}$ Ω.m; [189]). A região exterior revelou ser constituída de prata (condutividade: $1{,}47.10^{-8}$ Ω.m; [189]). Em fios condutores, a condução de elétrons ocorre de maneira radial, concentrando-se nas regiões externas do fio. Portanto, a presença de um melhor condutor, como a prata, é preferida na região externa.

Retirando-se do módulo um dos fios condutores, ficou evidente que a superfície toda era recoberta com prata (Figura 59).

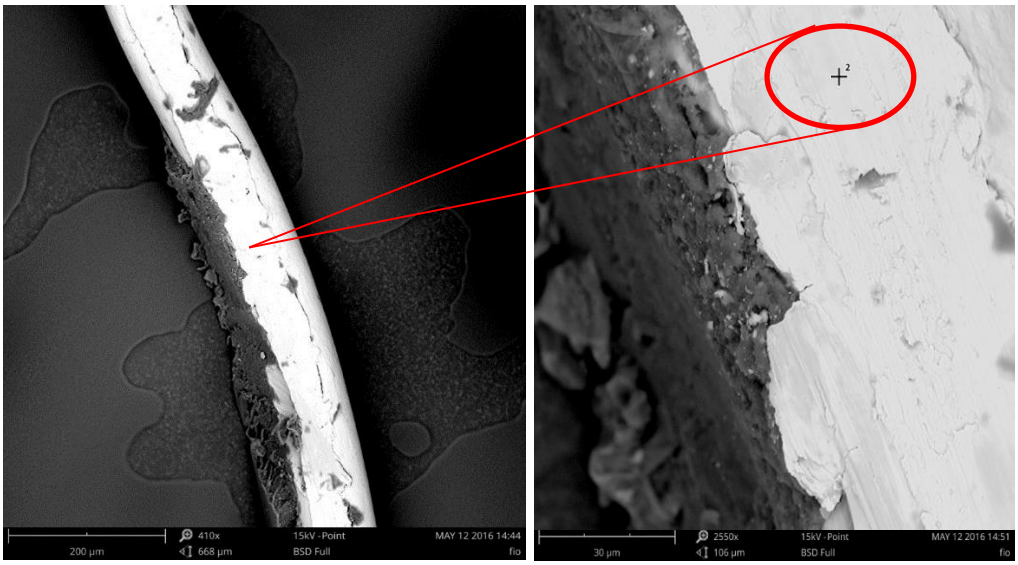

Figura 59. Imagens de elétrons retro-espalhados obtidas por MEV da superfície do contato elétrico. Ampliação de 410x e 2550x, respectivamente.

A análise de EDS revelou que a superfície mais clara era composta somente de prata. O material mais escuro observado na superfície do fio condutor é o EVA presente na superfície do módulo de a-Si. A separação da prata e do cobre dos contatos não será alvo desse trabalho, já que a separação desses metais já foi documentada em outros trabalhos [144,190].

5.2.2.2 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO MÓDULO DE SILÍCIO AMORFO

Foi realizada uma raspagem da superfície de módulo de a-Si e a amostra obtida foi analisada por MEV/EDS. Foi possível identificar os elementos presentes nas camadas semicondutoras e os constituintes do óxido transparente condutor (Figura 60).

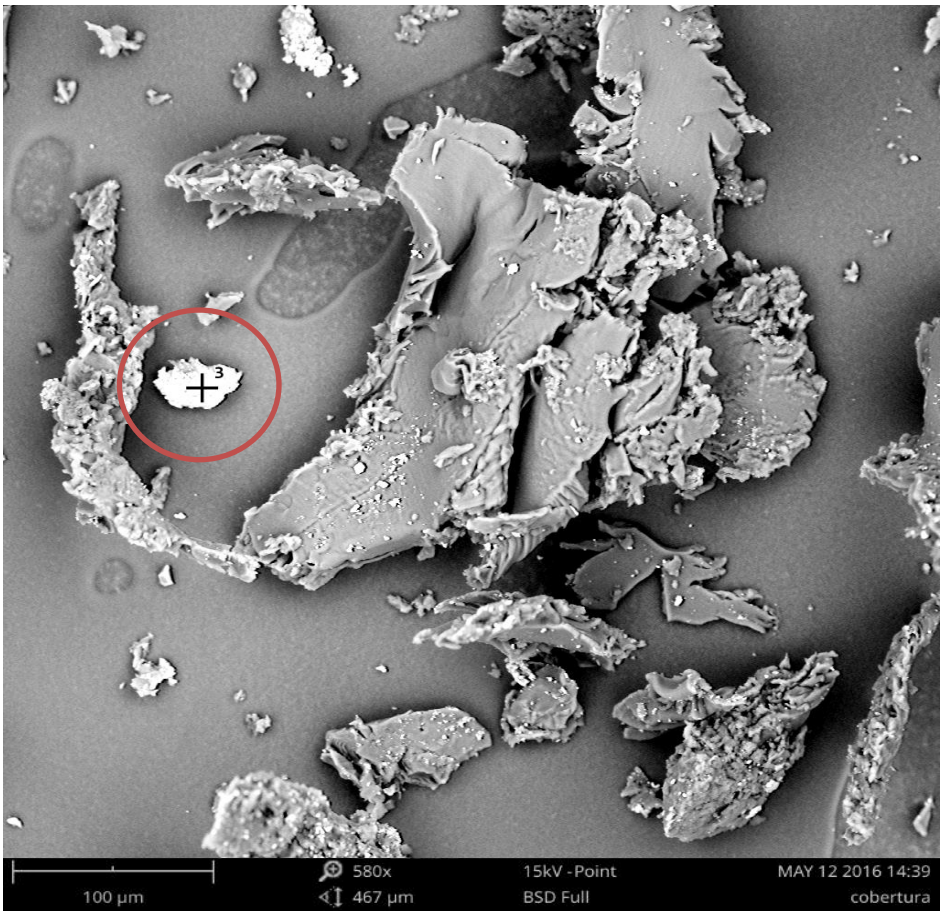

Figura 60. Imagem de elétrons retro-espalhados obtida por MEV da amostra obtida por raspagem da superfície do a-Si. Ampliação de 580x.

A análise por EDS no ponto 3 indicou a presença de germânio e silício, elementos presentes no material semicondutor. Além disso, foram observados índio e estanho, elementos presentes no óxido condutor transparente. Alumínio e zinco apareceram em menor concentração, porém, ainda assim são utilizados como material refletor [64], como mostrado anteriormente na Figura 17.

5.2.3 DELAMINAÇÃO

A calcinação para delaminação foi estabelecida por meio de três diferentes experimentos, em temperaturas de 350°C, 400°C e 600°C.

A calcinação a 350°C não liberou todos os contatos presentes no módulo de a-Si (Figura 61) e, consequentemente, indicou que, provavelmente, a camada de ITO ainda não estava exposta.

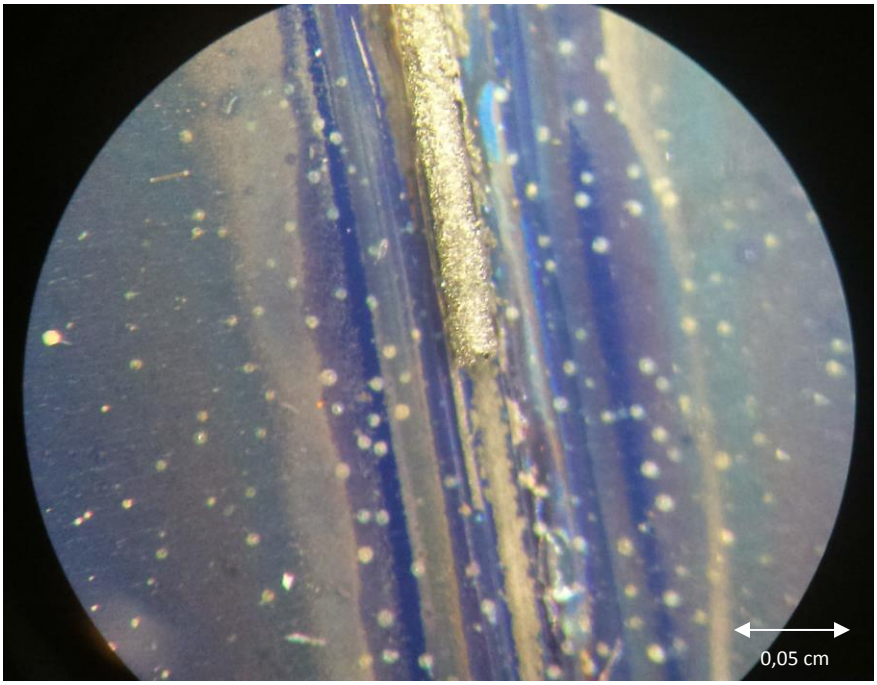

Figura 61. Superfície de módulo de a-Si tratado termicamente a 350°C. Aumento no contato de prata/cobre na superfície de a-Si.

Em temperatura de 400°C, todos os contatos puderam ser removidos (Figura 62).

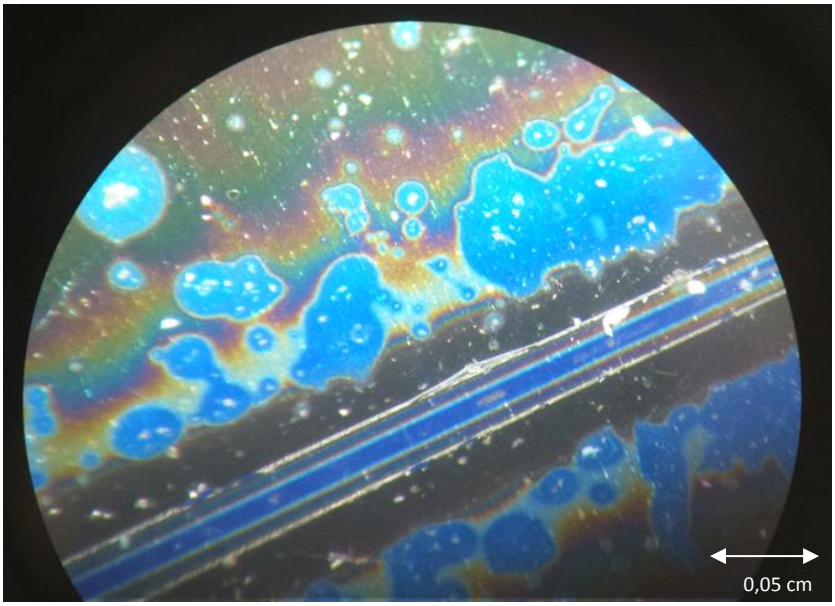

Figura 62. Superfície de módulo de a-Si tratado termicamente a 400°C.

Ao realizar-se a calcinação a 600°C, o módulo de a-Si apresentou degradação. Não apenas os contatos foram removidos, como também as camadas semicondutores (e, consequentemente, o ITO) aparentemente foram danificados, expondo-se a camada refletora de zinco e alumínio (Figura 63) identificadas previamente na Figura 60.

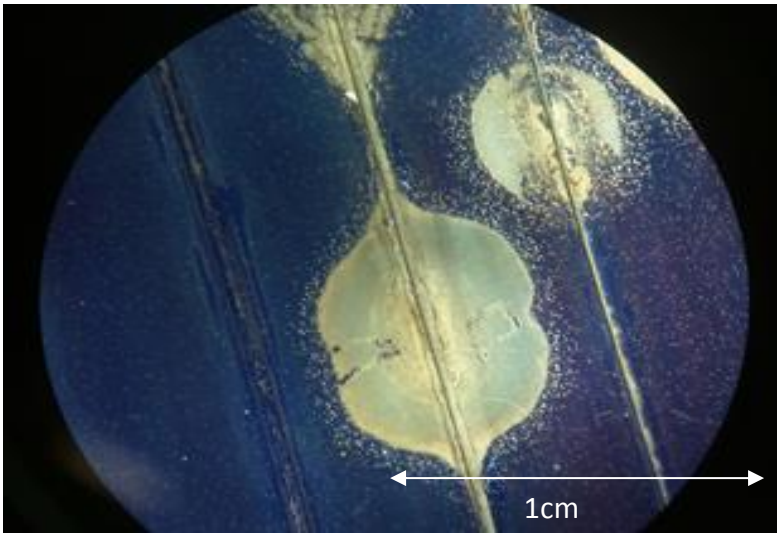

Figura 63. Superfície de módulo de a-Si tratado termicamente a 600°C.

Apesar de indícios de degradação do ITO somente após 700°C [191], a temperatura de 600°C foi evitada. Portanto, foi escolhida a calcinação a 400°C para a separação dos contatos e para remoção da camada polimérica (Figura 64).

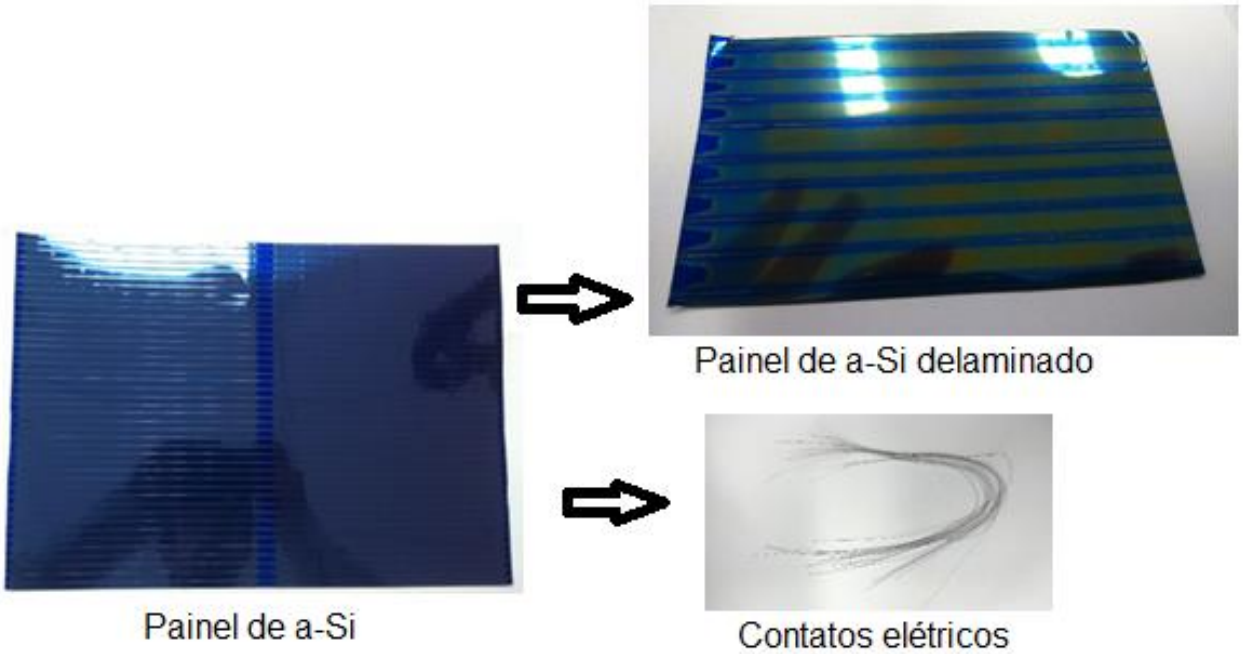

Figura 64. Módulo de a-Si delaminado a 400°C, obtendo-se os contatos elétricos.

O módulo foi pesado após a remoção dos contatos elétricos, revelando que havia aproximadamente 1,25% da sua massa em contatos de Ag/Cu. A massa de película polimérica é desprezível frente ao peso dos contatos elétricos.

CARACTERIZAÇÃO QUANTITATIVA DE ÍNDIO

A caracterização quantitativa de índio no módulo de a-Si foi realizada por meio de digestão em água régia e posterior análise em ICP-OES. Os resultados indicaram que a presença de índio no módulo era de aproximadamente 0,34g In/m^2 de módulo de a-Si. Essa concentração está próximo do apontado por Grandell [5], que era de, aproximadamente 0,40g In.m^{-2}. A menor utilização de índio com o tempo é esperada para diminuição de custos [159].

5.2.4 LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DE ÍNDIO

O diagrama de Pourbaix para um sistema contendo índio e ácido sulfúrico está expresso na Figura 65.

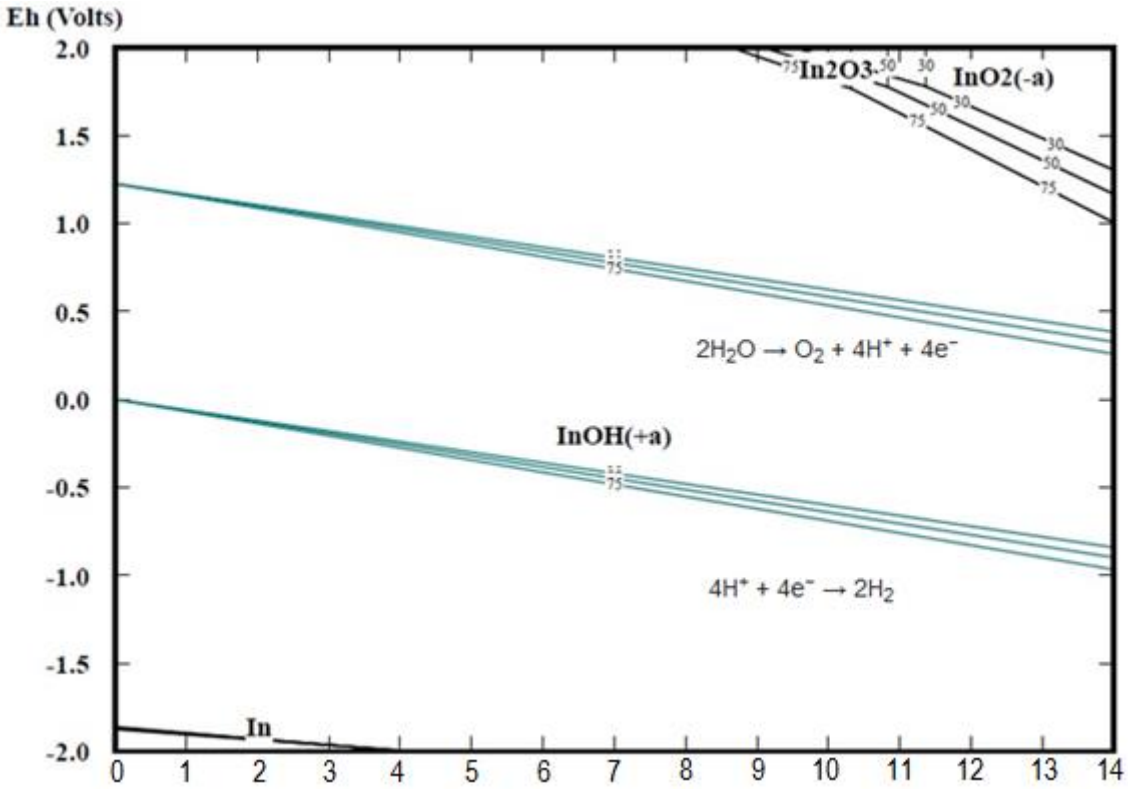

Figura 65. Diagrama de Pourbaix para o índio em meio de ácido fosfórico 1mol.L^{-1} a 30°C, 50°C e 75°C.

As curvas de equilíbrio indicaram que, em praticamente toda a faixa de pH, o índio encontra-se solúvel em ácido fosfórico, com excessão de potenciais de oxirredução negativos próximos a -2.0 V, EH e valores de pH próximos de zero. O índio em forma solúvel pode ser encontrado em potenciais de 1 a 2V abaixo do pH 9.

Pela Figura 65, nota-se que há poucas mudanças nas curvas de equilíbrio com o aumento de temperatura, embora não se possa afirmar o mesmo quanto à cinética.

Avaliando-se o potencial de oxirredução e pH das soluções de ácido fosfórico em concentrações de 0,05 a 2,0mol.L^{-1}, notou-se que, para qualquer um dos casos, os potenciais de oxirredução localizam-se ao redor de 460mV e

o pH 1,5. A partir dessa informação e do diagrama de Pourbaix, confirma-se que há possibilidade, do ponto de vista termodinâmico, de lixiviar o índio com as soluções de ácido fosfórico de concentração 0,05 a 2,0mol.L^{-1}.

- I. Impacto da calcinação

O impacto da calcinação na remoção dos contatos elétricos de prata foi avaliado por lixiviação com ácido fosfórico (Figura 66).

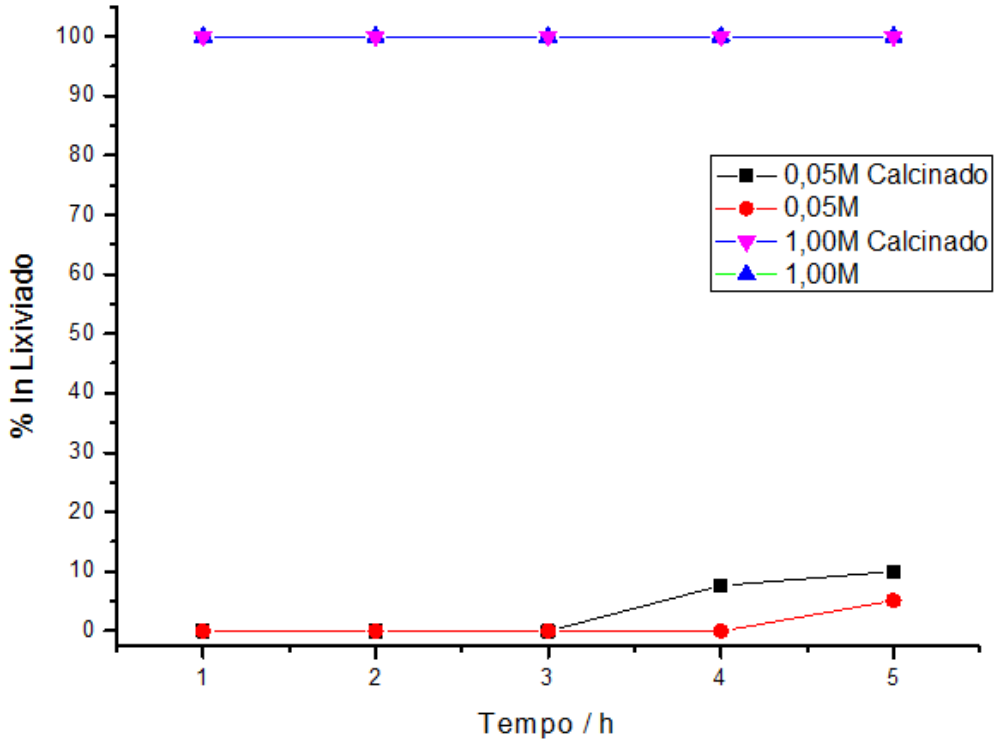

Figura 66. Lixiviação de índio com ácido fosfórico a 0,05mol.L^{-1} e 1,00mol.L^{-1}, a 75°C, 800rpm de agitação e relação sólido-líquido 1g.10mL^{-1}, após calcinação a 400°C ou lixiviando-se o módulo de a-Si não-tratado.

A concentração de índio obtida após a lixiviação do módulo de a-Si com uma solução de ácido fosfórico em concentração 0,05mol.L^{-1} foi a mesma, tanto para o módulo calcinado como para o módulo virgem (0% lixiviado). Notou-se que a lixiviação de índio não ocorreu com a solução de ácido fosfórico a 0,05mol.L^{-1}. No entanto, ao utilizar ácido fosfórico 1mol.L^{-1}, a lixiviação atingiu 100% do índio presente, tanto para a amostra de a-Si virgem quanto para a amostra calcinada. A partir disso, pode-se inferir que a calcinação não influenciou na recuperação do índio a partir do módulo de a-Si.

- II. Influência da concentração de ácido fosfórico

A lixiviação de índio a partir do módulo de a-Si tratado termicamente foi realizada a diferentes concentrações de ácido fosfórico e está descrita na Figura 67.

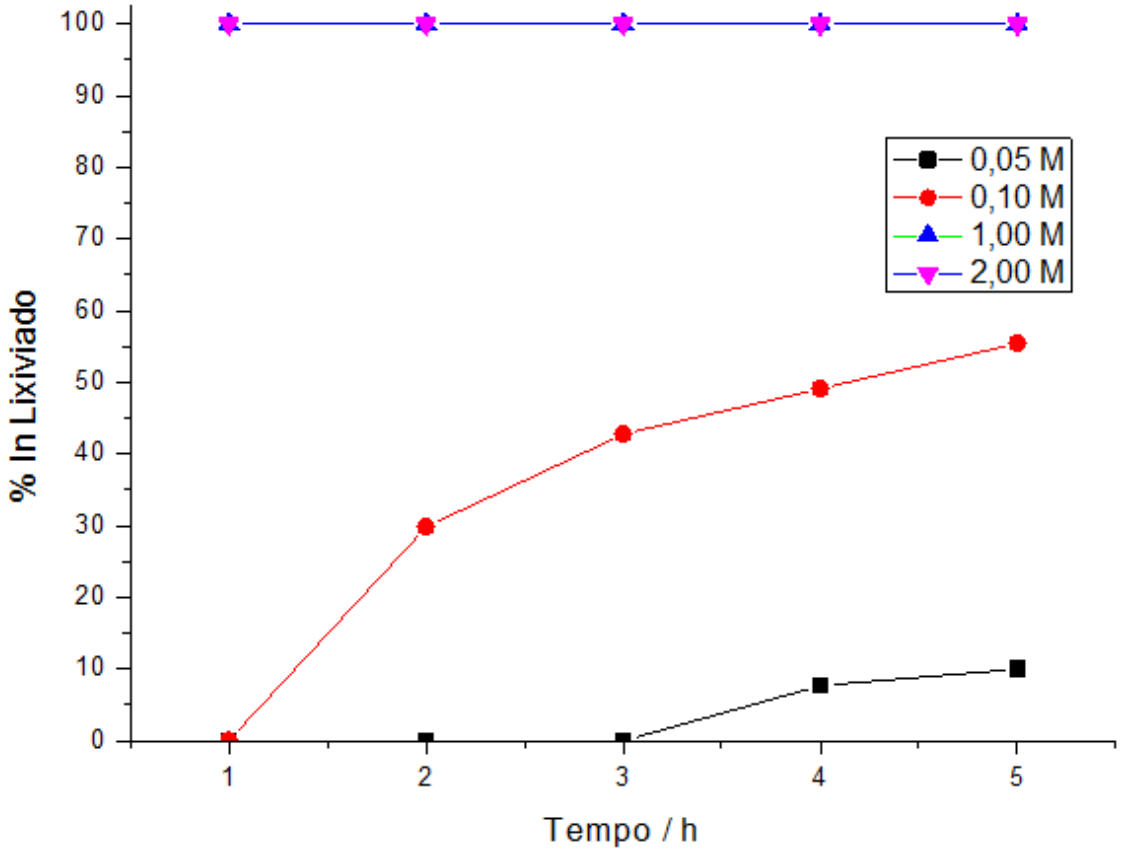

Figura 67. Lixiviação de índio com ácido fosfórico a 0,05mol.L^{-1}, 0,10mol.L^{-1}, 1,0mol.L^{-1}, 2,0mol.L^{-1}, a 75°C, 800rpm de agitação e relação sólido-líquido 1g.10mL^{-1}.

Notou-se que as concentrações de ácido fosfórico 2mol.L^{-1} e 1mol.L^{-1} apresentaram as maiores taxas de lixiviação de índio, alcançando-se 100% de lixiviação em 1h de experimento. A solução de 0,10mol.L^{-1} promoveu a lixiviação de aproximadamente 60% do índio e a solução de 0,05mol.L^{-1} alcançou 10%, sendo esperada menor cinética de reação para concentrações mais baixas.

Observando-se que em apenas 1h foi possível obter 100% do índio em solução para as concentrações de 1 e 2mol.L^{-1}, aumentou-se a resolução do

experimento através de um menor tempo de amostragem, agora de 5 em 5 minutos (Figura 68).

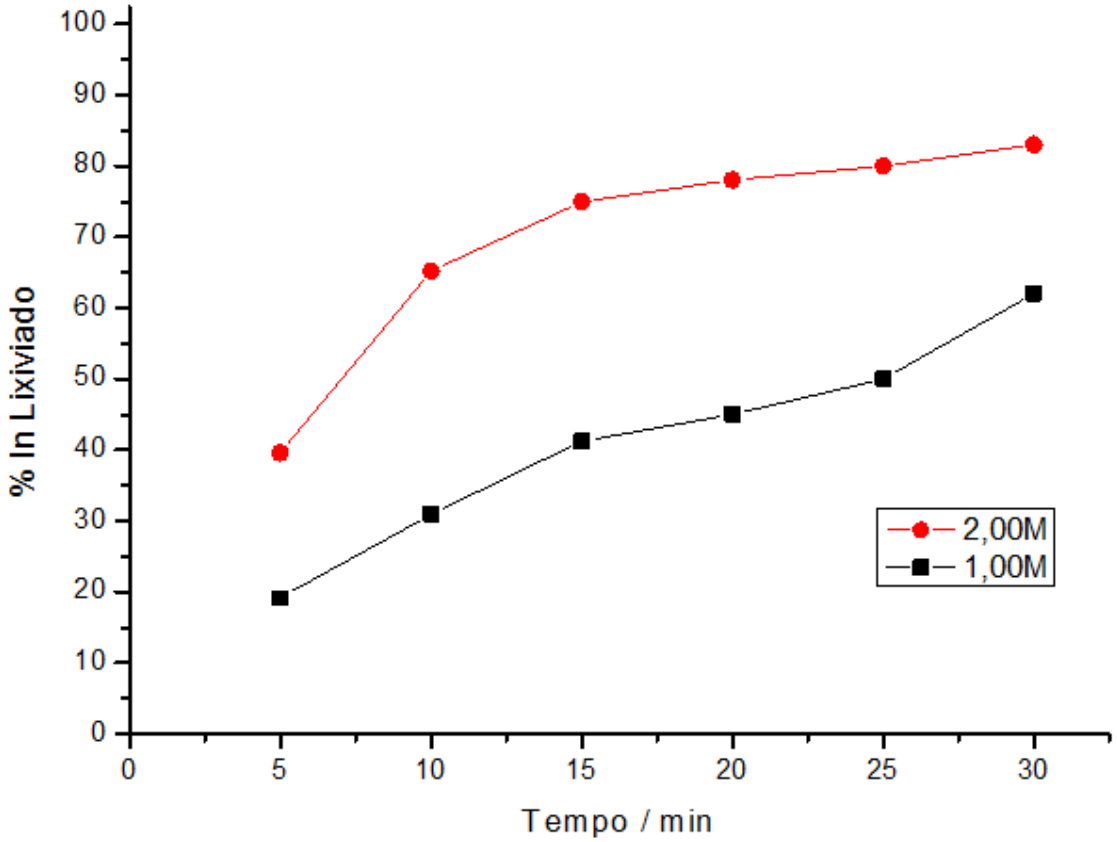

Figura 68. Lixiviação de índio com ácido fosfórico a 1,0mol.L^{-1} e 2,0mol.L^{-1} por 30 minutos, a 75°C, 800rpm de agitação e relação sólido-líquido 1g.10mL^{-1}.

Observou-se que a lixiviação a 2mol.L^{-1} ocorre de maneira mais acelerada. No entanto notou-se que 30 minutos de experimento não foram suficientes para atingir a lixiviação total do índio. Por isso, o tempo de experimento foi extendido realizando-se a amostragem de 15 em 15 minutos por 75 minutos (Figura 69).

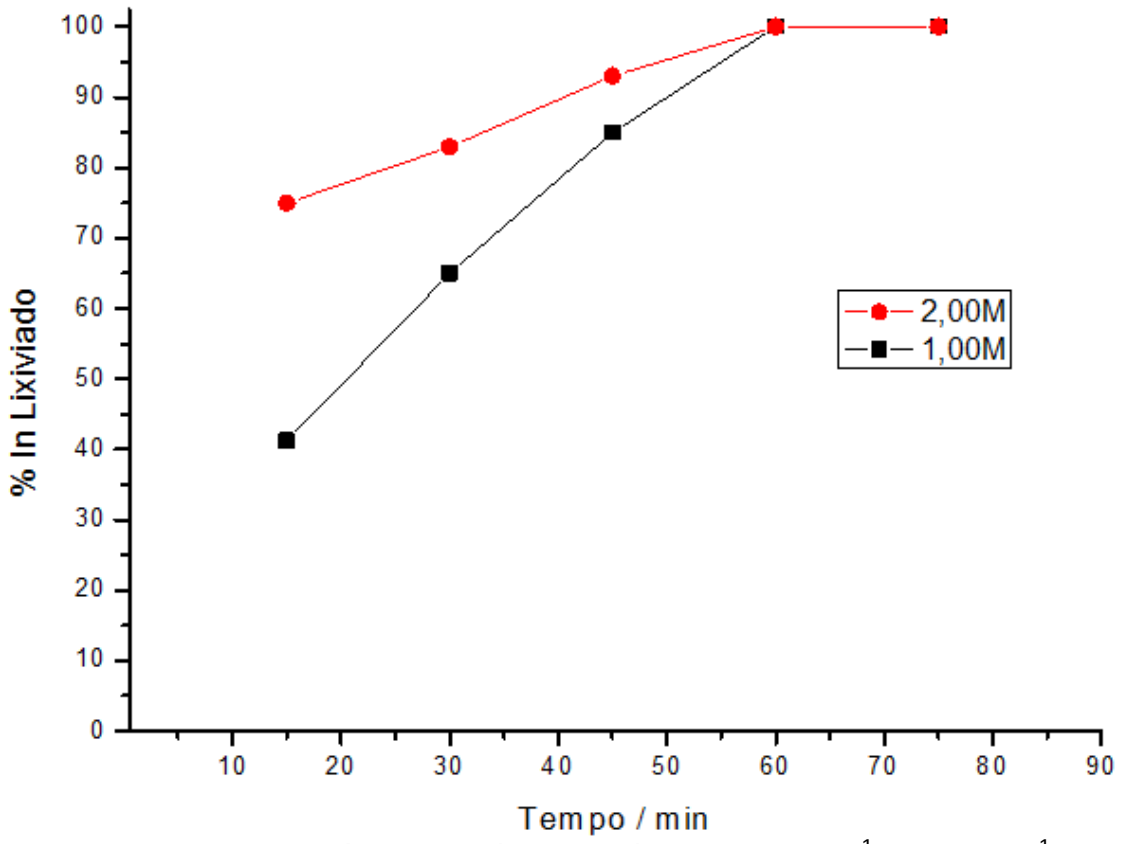

Figura 69. Lixiviação de índio com ácido fosfórico a 1,0mol.L^{-1} e 2,0mol.L^{-1} por 75 minutos, a 75°C, 800rpm de agitação e relação sólido-líquido 1g.10mL^{-1}.

Em aproximadamente 1h, tanto a solução de 2,0mol.L^{-1} como a solução de 1,0mol.L^{-1} lixiviaram o índio presente no módulo de a-Si por completo. O uso do ácido fosfórico em menor concentração para obter 100% do índio lixiviado, pode economizar em custo de reagentes e acarretar em menor periculosidade de operação em um processo de escala industrial.

- III. Influência da temperatura

Determinada a melhor concentração de ácido fosfórico para a lixiviação de índio, estudou-se a variação de temperatura, em 75 minutos de experimento, empregando-se soluções a 25°C, 50°C e 75°C para a concentração de 1mol.L^{-1} (Figura 70).

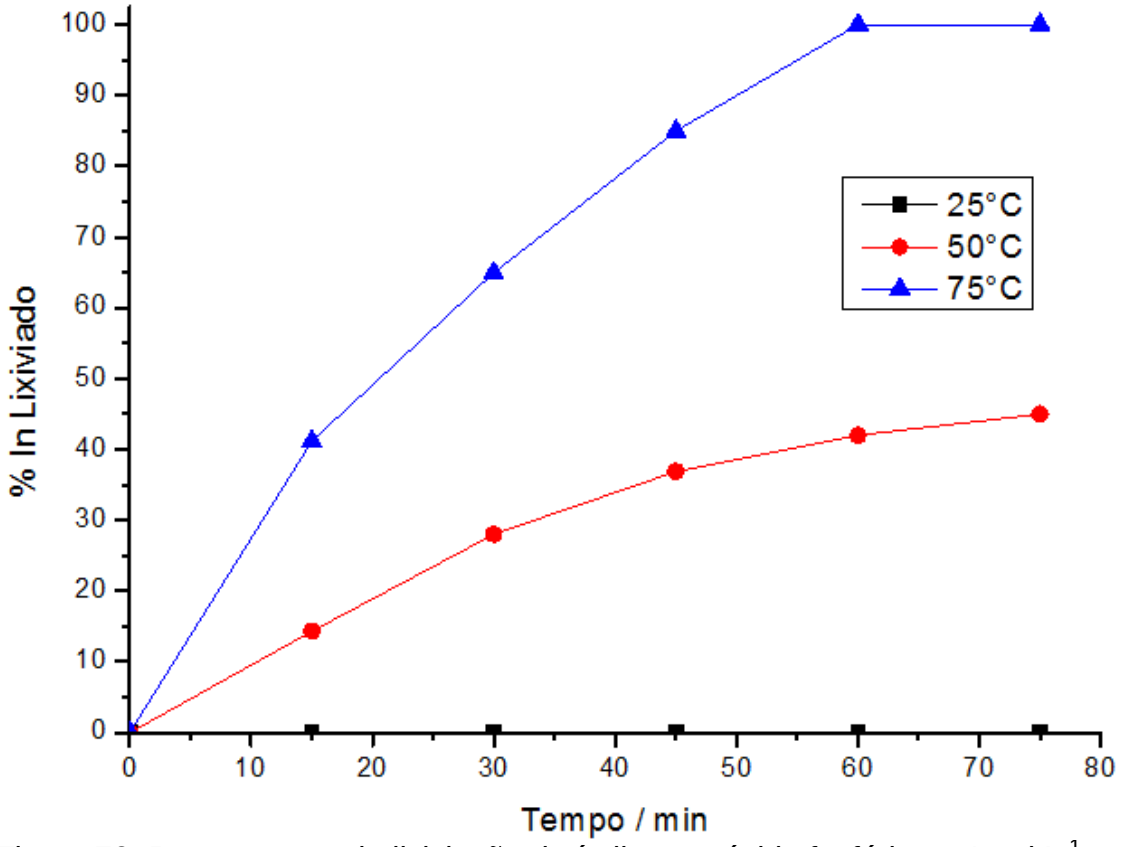

Figura 70. Porcentagem de lixiviação de índio com ácido fosfórico a 1mol.L^{-1}, a temperaturas de 25°C, 50°C e 75°C, a 800rpm de agitação e relação sólido-líquido 1g.10mL^{-1}.

A lixiviação em temperatura ambiente (25°C) não ocorreu nos primeiros 60 minutos de experimento. A 50°C, foi possível obter índio em solução, porém atingiu-se a melhor condição para a lixiviação a 75°C. Portanto, a lixiviação de índio foi otimizada com o aumento da temperatura.

FLUXOGRAMA DE PROCESSO

Com base nos processos de separação descritos anteriormente, o fluxograma proposto para o processo de reciclagem do módulo de silício multicristalino está descrito na Figura 71.

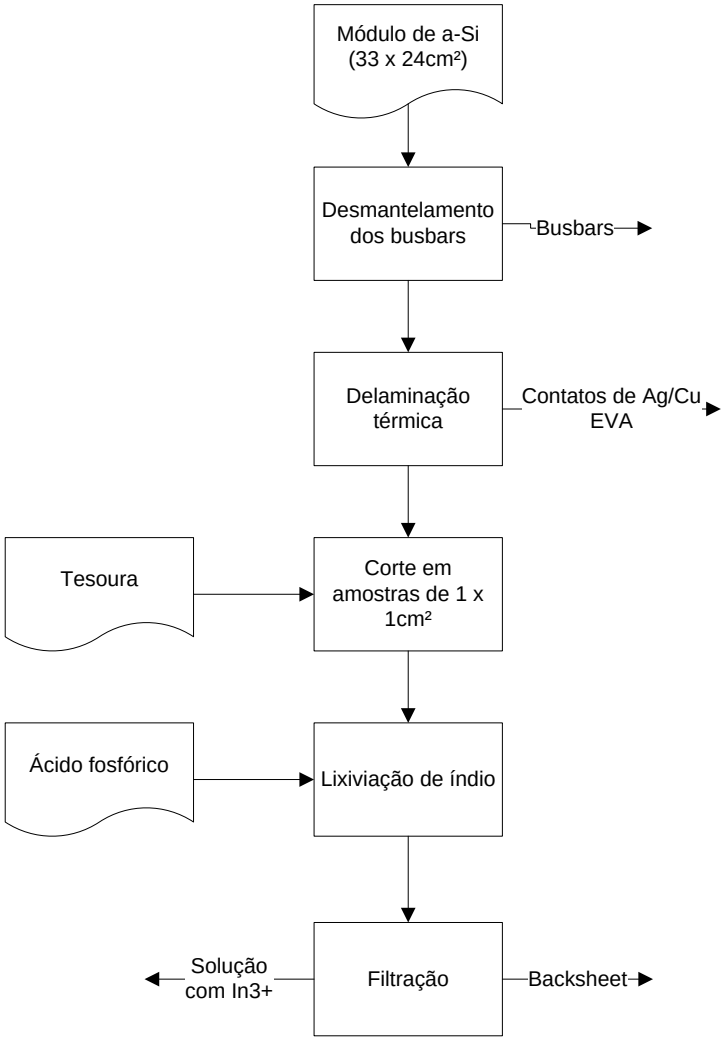

Figura 71. Fluxograma de processo proposto para reciclagem dos módulos de a-Si.

6. CONCLUSÕES

Conclui-se, a partir dos resultados obtidos para o módulo de c-Si que:

- O módulo de c-Si analisado possuía polidimetilsiloxano como encapsulante e PET como *backsheet*. A concentração de prata foi de 0,063% em massa de módulo de c-Si (sem a moldura de alumínio).
- Os módulos de c-Si puderam ser delaminados tanto por calcinação como por uso de solventes.
- A calcinação a 500°C degradou o encapsulante e o *backsheet*. O semicondutor e o vidro puderam ser recuperados ao fim do processo.
- A delaminação por solventes mostrou-se mais eficaz com o solvente tetrahidrofurano, em temperatura ambiente, com agitação de 860rpm, separando os componentes em até 6h. Ao utilizar-se o isopropanol como solvente com agitação a 860rpm, pôde-se recuperar os materiais em 24h e precipitar o encapsulante em até 12h, por adição de 20mL de água.
- A lixiviação da prata foi possível com ácido sulfúrico 4mol.L^{-1} como agente lixiviante, a 95°C, com adição de peróxido de hidrogênio (6mL a cada 15min), alcançando 100% de lixiviação do metal em 2h. Alternativamente, pôde-se também lixivar 100% do metal utilizando-se uma solução de 4mol.L^{-1} a 30°C com adição de peróxido de hidrogênio (6mL a cada 15min) em 6h de reação.

Para o módulo de a-Si, conclui-se que:

- O módulo de a-Si analisado possuía materiais poliméricos (EVA) conjugados ao semicondutor de silício e germânio, e ao *backsheet* de aço inoxidável. A camada de ITO pôde ser identificada pela presença de índio e estanho nas micrografias. A concentração de índio no módulo é de 0,34 g In.m^2.
- A calcinação a 400°C promoveu a remoção da camada polimérica e a liberação dos contatos elétricos.

- A lixiviação de índio com ácido fosfórico mostrou-se promissora para a solução de 1mol.L^{-1}, 75°C, 800rpm, relação sólido-líquido 1g.10mL^{-1}, obtendo-se 100% de índio em solução.
- A temperatura aumentou a taxa de lixiviação de índio.
- A concentração de ácido fosfórico aumentou a lixiviação de índio para o lixiviado, alcançando-se 100% em 1h tanto para a solução de ácido fosfórico 1mol.L^{-1} quanto para ácido fosfórico 2mol.L^{-1}.
- A calcinação não influenciou na lixiviação de índio. A obtenção dos contatos de prata antes da lixiviação de índio é uma alternativa.
- Os módulos de fotovoltaicos podem ser reciclados utilizando-se uma metodologia na qual se empregou solventes para liberação do semicondutor e agentes de lixiviação mais brandos que ácido nítrico e clorídrico como o ácido sulfúrico, evitando-se emissões gasosas, além de possiblitar a utilização de equipamentos industriais com menos restrições a corrosão.

REFERÊNCIAS

[1] McDonald, N. C.; Pearce, J. M. Producer responsibility and recycling solar photovoltaic modules. **Energy Policy**, v. 38, n. 11, p. 7041–7047, 2010.

[2] Yi, Y. K.; Kim, H. S.; Tran, T.; Hong, S. K.; Kim, M. J. Recovering valuable metals from recycled photovoltaic modules Recovering valuable metals from recycled photovoltaic modules. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 64, n. 7, 797-807, 2016.

[3] 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.

[4] Hsu, L.-C.; Huang, C.-Y.; Chuang, Y.-H.; Chen, H.-W.; Chan, Y.-T.; Teah, H. Y.; Chen, T.-Y.; Chang, C.-T.; Liu, Y.-T.; Tzou, Y.-M. Accumulation of heavy metals and trace elements in fluvial sediments received effluents from traditional and semiconductor industries. **Scientific Reports Nature**, v. 6, 34250, 2016.

[5] Grandell, L.; Lehtilä, A.; Kivinen, M.; Koljonen, T.; Kihlman, S.; Lauri, L. S. Role of critical metals in the future markets of clean energy technologies. **Renewable Energy**, v. 95, p. 53–62, 2016.

[6] Hallstedt, S. I.; Isaksson, O. Material criticality assessment in early phases of sustainable product development. **Journal of Cleaner Production**, v. 161, p. 40–52, 2017.

[7] Klugmann-Radziemska, E.; Ostrowski, P. Chemical treatment of crystalline silicon solar cells as a method of recovering pure silicon from photovoltaic modules. **Renewable Energy**, v. 35, n. 8, p. 1751–1759, 2010.

[8] 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 & Solar Cells**, v. 156, p. 101–111, 2016.

[9] Tao, J.; Yu, S. Review on feasible recycling pathways and technologies of solar photovoltaic modules. **Solar Energy Materials & Solar Cells,** v. 141, p. 108–124, 2015.

[10] Veit, H. M.; Bernardes, A. M. **Electronic Waste - Recycling Techniques**, 1ª edição. Springer, 2015. p. 100-102.

[11] Klugmann-Radziemska, E.; Ostrowski, P.; Drabczyk, K.; Panek, P.; Szkodo, M. Experimental validation of crystalline silicon solar cells recycling by thermal and chemical methods. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 94, n. 12, p. 2275–2282, 2010.

[12] Keeling, C. D. Climate change and carbon dioxide: an introduction. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 94, n. 16, p. 8273–8274, 1997.

[13] Harris, D. C. Charles David keeling and the story of atmospheric CO2 measurements. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 19, p. 7865–7870, 2010.

[14] Solomon, S.; Plattner, G.-K.; Knutti, R.; Friedlingstein, P. Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States**. v. 106, n. 6, p. 1704–9, 2009.

[15] Hoffert, M. I.; Caldeira, K.; Benford, G.; Criswell, D. R.; Green, C.; Herzog, H.; Jain, A. K.; Kheshgi, H. S.; Lackner, K. S.; Lewis, J. S.; Lightfoot, H. D.; Manheimer, W.; Mankins, J. C.; Mauel, M. E.; Perkins, L. J.; Schlesinger, M. E.; Volk, T.; Wigley, T. M. L. Engineering: Advanced technology paths to global climate stability: Energy for a greenhouse planet. **Science**, v. 298, n. 5595, p. 981–987, 2002.

[16] Solomon, B. D.; Krishna, K. The coming sustainable energy transition: History, strategies, and outlook. **Energy Policy**, v. 39, n. 11, p. 7422–7431, 2011.

[17] Lupangu, C.; Bansal, R. C. A review of technical issues on the development of solar photovoltaic systems," **Renewable Sustainable**

Energy Reviews, v. 73, p. 950–965, 2017.

[18] Hegedus, S. S.; Luque, A. **Handbook of photovoltaic science and engineering**. Wiley, 2003.

[19] Becquerel, E. Mémoire sur les efffets électriques produits sous l'influene des rayons solaires. **Comptes Rendus**, v. 9, p. 561–567, 1839.

[20] Messenger, R.; Ventre J. **Photovoltaic Systems Engineering**. 2ª Edição. Boca Raton: CRC Press, 2005.

[21] Wheaton, B. R. **Photoelectric Effect**. Heidelberg: Springer, 2009.

[22] Fritts, C. E. On the Fritts selenium cells and batteries. **Journal of the Franklin Institute**, v. 119, n. 3, p. 221–232, 1885.

[23] Einstein, A. On a Heuristic Viewpoint Concerning the Production and Transformation of Light. **Annals of Physics**, v. 17, n. 6, p. 132–148, 1905.

[24] Glunz, S. W.; Preu, R.; Biro, D. Crystalline silicon solar cells. State-of-the-art and future developments. **Comprehensive Renewable Energy**. 1ª Edição. Elsevier, 2012. pp. 353–387.

[25] Goetzberger, A.; Hebling, C.; Schock, H.-W. Photovoltaic materials, history, status and outlook. **Materials Science and Engineering Reports**, v. 40, n. 1, p. 1–46, 2003.

[26] Parida, B.; Iniyan, S.; Goic, R. A review of solar photovoltaic technologies. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 3, p. 1625–1636, 2011.

[27] Agrawal, N.; Ansari, M. Z.; Majundar, A.; Gahlot, R.; Khare, N. Efficient up-scaling of organic solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 157, p. 960–965, 2016.

[28] NREL. **Best Research-Cell Efficiencies**. Disponível em: http://www.nrel.gov/. Acesso em: 22 julho 2017.

[29] Asim, N. Asim; Sopian, K.; Ahmadi, S.; Saeedfar, K.; Alghoul, M. A.; Saadatian, O.; Zaidi, S. H. A review on the role of materials science in solar cells. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p.

5834–5847, 2012.

[30] Fields, J. D.; Ahmad, M. I.; Pool, V. L.; Yu, J.; Van Campen, D. G.; Parilla, P. A.; Toney, M. F.; Van Hest, M. F. A. M. The formation mechanism for printed silver-contacts for silicon solar cells. **Nature Communications**, v. 7, p. 11143, 2016.

[31] Beiter, P.; T. Tian. **2015 Renewable Energy Data Book**. Disponível em: *www.nrel.gov/docs/fy17osti/66591.pdf.* Acesso em: 22 de julho de 2017.

[32] Louwen, A.; Van Sark, W.; Schropp, R.; Faaij, A. A cost roadmap for silicon heterojunction solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 147, p. 295–314, 2016.

[33] Park, J.; Park, N. Wet Etching Processes for Recycling Crystalline Silicon Solar Cells from End-of-life Photovoltaic Modules. **RSC Advances**, v. 4, p. 34823–34829, 2014.

[34] Fthenakis, V. M.; Kim, H. C. Photovoltaics: Life-cycle analyses. **Solar Energy**, v. 85, n. 8, p. 1609–1628, 2011.

[35] Dias, P. R.; Benevit, M. G.; Veit, H. M. Photovoltaic solar panels of crystalline silicon: Characterization and separation. **Waste Management & Research**, v. 34, n. 3, p. 235–45, 2016.

[36] Fthenakis, V. M.; Kim, H. C.; Alsema, E. Emissions from Photovoltaic Life Cycles Emissions from Photovoltaic Life Cycles. **Environmental Scienec & Technology**, v. 42, n. 6, p. 2168–2174, 2008.

[37] ITRPV, **International Technology Roadmap for Photovoltaic 2016**. Disponível em: *www.itrpv.net/Reports/Downloads/* Acessado em: 22 Julho 2017.

[38] Nieland, S. E.; Neuhaus, U.; Pfaff, T.; Rädlein, E. New approaches for component recycling of crystalline solar modules. In: **Electronics Goes Green 2012+**, 2012. Berlin.

[39] Latunussa, C. E. L.; Mancini, L.; Blengini, G. A.; Ardente, F.; Pennington, D. **Analysis of Material Recovery from Silicon Photovoltaic Panels**. Ispra, 2016.

[40] Tindo Solar. **Mono vs polycrystalline solar cells.** Disponível em: http://www.tindosolar.com.au/learn-more/poly-vs-mono-crystalline/. Acesso em: 10 maio 2017.

[41] Saga, T. Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production. **NPG Asia Materials**, v. 2, n. 3, p. 96–102, 2010.

[42] El amrani, A.; Menous, I.; Mahiou, L.; Tadjine, R.; Touati, A.; Lefgoum, A. Silicon nitride film for solar cells. **Renewable Energy**, v. 33, n. 10, p. 2289–2293, 2008.

[43] Peeters, J. R.; Altamirano, D.; Dewulf, W.; Duflou, J. R. Forecasting the composition of emerging waste streams with sensitivity analysis: A case study for photovoltaic (PV) panels in Flanders. **Resources Conservation Recycling**, v. 120, p. 14–26, 2017.

[44] Lee, W.; Lee, T.; Lo, C. Environmentally-friendly, Pb-free Cu front electrode for Si-based solar cell applications. **Journal of Alloys Compounds**, v. 686, p. 339–346, 2016.

[45] Lin, C. H.; Hsu, S. P.; Hsu, W. C. Silicon Solar Cells: Structural Properties of Ag-Contacts/Si-Substrate. In: Kosyachenko, L. A. **Solar Cells - Silicon Wafer-Based Technologies.** Ed. InTech, 2011, pp. 93–110.

[46] Sander, K.; Schilling, S.; Wambach, K.; Schlenker, S.; Müller, A.; Springer, J.; Fouquet, D.; Jelitte, A.; Stryi-Hipp, G.; Chrometzka, T. **Studie zur Entwicklung eines Rücknahme- und Verwertungssystem für photovoltaische Produkte**. Hamburgo, 2007.

[47] Moon, G.; Yoo, K. Separation of Cu, Sn, Pb from photovoltaic ribbon by hydrochloric acid leaching with stannic ion followed by solvent extraction. **Hydrometallurgy**, v. 171, p. 123–127, 2017.

[48] Chen, K. J.; Hung, F. Y.; Lui, T. S.; Chen, L. H.; Qiu, L. W.; Chou, T. L. Effects of Electrical Current on Microstructure and Interface Properties of Sn-Ag-Cu/Ag Photovoltaic Ribbons. **Materials Transactions**, v. 54, n. 7, p. 1155–1159, 2013.

[49] SilverPrice.org. **Price of Silver.** Disponível em: http://silverprice.org/silver-price-per-kilo.html. Acesso em: 5 agosto 2017.

[50] Hasan, O.; Arif, A. F. M. Performance and life prediction model for photovoltaic modules: Effect of encapsulant constitutive behavior. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 122, p. 75–87, 2014.

[51] Hirschl, C.; Biebl-Rydlo, M.; Debiasio, M.; Mühleisen, W.; Neumaier, L.; Scherf, W.; Oreski, G.; Eder, G.; Chernev, B.; Schwab, W.; Kraft, M. Determining the degree of crosslinking of ethylene vinyl acetate photovoltaic module encapsulants - A comparative study. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 116, p. 203–218, 2013.

[52] Kempe, M. Overview of scientific issues involved in selection of polymers for PV applications. In: **Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference**, 2011. p. 5-9.

[53] Poulek, V.; Strebkov, D. S.; Persic, I. S.; Libra, M, Towards 50 years lifetime of PV panels laminated with silicone gel technology. **Solar Energy**, v. 86, n. 10, p. 3103–3108, 2012.

[54] Hernandez-Ortiz, J. C.; Vivaldo-Lima, E. **Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing.** 1st Ed. Wiley, 2013. p. 187–204.

[55] Kazmerski, L. L. Solar photovoltaics R & D at the tipping point: A 2005 technology overview. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 150, p. 105–135, 2006.

[56] Czanderna, A. W.; Pern, F. J. Encapsulation of PV modules using ethylene vinyl acetate copolymer as a pottant: A critical review. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 43, n. 2, p. 101–181, 1996.

[57] Pern, F. J.; Czanderna, A. W. Characterization of ethylene vinyl acetate (EVA) encapsulant: Effects of thermal processing and weathering degradation on its discoloration. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 25, n. 1–2, p. 3–23, 1992.

[58] Doi, T.; Tsuda, I.; Unagida, H.; Murata, A.; Sakuta, K.; Kurokawa, K. Experimental study on PV module recycling with organic solvent method. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 67, n. 1–4, p. 397–403, 2001.

[59] Kang, H. N.; Lee, J. Y.; Kim, J. Y. Recovery of indium from etching waste

by solvent extraction and electrolytic refining. **Hydrometallurgy**, v. 110, n. 1–4, p. 120–127, 2011.

[60] Ketola, B.; McIntosh, K. R.; Norris, A.; Tomalia, M. K. Silicones for Photovoltaic Encapsulation. In: **23rd EUPVSEC**, 2008. p. 2969–2973.

[61] Dross, F.; Labat, A.; Lopez, M. A. P.; Raudez, R.; Bruce, A.; Kinne, S.; Komp, R. Vacuum-free, cost-effective, developing-country-material-available solar cell encapsulation. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 90, n. 14, p. 2159–2166, 2006.

[62] Lewicki, J. P.; Liggat, J. J.; Patel, A. The thermal degradation behaviour of polydimethylsiloxane/montmorillonite nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 9, p. 1548–1557, 2009.

[63] **CES Silicones Europe.** Disponível em: http://silicones.eu. Acesso em: 5 agosto 2017.

[64] Avrutin, V.; Izyumskaya, N.; Morkoc, H. Amorphous and micromorph Si solar cells : current status and outlook. **Turkish Journal of Physics**, p. 526–542, 2014.

[65] Hamakawa, Y. **Thin-Film Solar Cells Next Generation Photovoltaics and Its Applications.** Heidelberg: Springer: 2003.

[66] Poortmans J.; Arkhipov, V. **Thin Film Solar Cells Fabrication , Characterization and Applications**. Wiley, 2006.

[67] Zuser, A.; Rechberger, H. Considerations of resource availability in technology development strategies: The case study of photovoltaics. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 56, n. 1, p. 56–65, 2011.

[68] Vijh, A. Triple Junction Amorphous Silicon based Flexible Photovoltaic Submodules on Polyimide Substrates. **Power**, 2005.

[69] Markvart, T.; Castaner, L. **Practical Handbook of Photovoltaics**. 1ª Edição. Academic Press, 2003.

[70] Nascente, P. A. P.; Gobbi, A. L. D.C. Sputtering. In: Wang, Q. J.; Chung, Y.-W. **Encyclopedia of Tribology**. New York: Springer, 2013. p. 699–706.

[71] Izu, M.; Ellison, T. Roll-to-roll manufacturing of amorphous silicon alloy solar cells with in situ cell performance diagnostics. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 78, n. 1–4, p. 613–626, 2003.

[72] Deng X.; Schiff, E. A. **Amorphous silicon based solar cells**. Wiley, 2003.

[73] Stuckelberger, M.; Biron, R.; Wyrsch, N.; Haug, F. J.; Ballif, C. Review: Progress in solar cells from hydrogenated amorphous silicon. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 76, pp. 1–27, 2017.

[74] Yan, B.; Yang, J.; Guha, S. Amorphous and nanocrystalline silicon thin film photovoltaic technology on flexible substrates Amorphous and nanocrystalline silicon thin film photovoltaic technology on flexible substrates. **Journal of Vacuum Science Technology**, v. 30, n. 4, 2012.

[75] Granqvist, C. G.; Hultåker, A. Transparent and conducting ITO films: new developments and applications. **Thin Solid Films**, v. 411, n. 1, p. 1–5, 2002.

[76] Pla, J.; Tamasi, M.; Rizzoli, R.; Losurdo, M.; Centurioni, E.; Summonte, C.; Rubinelli, F. Optimization of ITO layers for applications in a-Si/c-Si heterojunction solar cells. **Thin Solid Films**, v. 425, n. 1–2, p. 185–192, 2003.

[77] Huang, C. J.; Su, Y. K.; Wu, S. L. The effect of solvent on the etching of ITO electrode. **Materials Chemistry & Physics**, v. 84, n. 1, p. 146–150, 2004.

[78] Ratcheva, T.; Nanova, M. Etching of In2O3:Sn and In2O3:Te thin films in dilute HCl and H3PO4. **Thin Soild Films**, v. 141, p. 87–89, 1986.

[79] Minami, T. Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 17, p. 5822–5828, 2008.

[80] Stadler, A. Transparent Conducting Oxides—An Up-To-Date Overview. **Materials (Basel)**, v. 5, n. 12, p. 661–683, 2012.

[81] Granqvist, C. G. Transparent conductors as solar energy materials: A

panoramic review. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 91, n. 17, p. 1529–1598, 2007.

[82] Aleksandrova, M.; Kurtev, N.; Videkov, V.; Tzanova, S.; Schintke, S. Material alternative to ITO for transparent conductive electrode in flexible display and photovoltaic devices. **Microelectron. Eng.**, vol. 145, pp. 112–116, 2015.

[83] Rabe, W.; Kostka, G.; Stegen, K S. China's supply of critical raw materials: Risks for Europe's solar and wind industries?. **Energy Policy**, v. 101, p. 692–699, 2017.

[84] 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.

[85] Fthenakis, V. M. End-of-life management and recycling of PV modules. **Energy Policy**, v. 28, p. 1051–1058, 2000.

[86] Weckend, S.; Wade, A.; Heath, G. **End of life management: Solar photovoltaic panels**. 2016.

[87] Adamo, I. D.; Miliacca, M.; Rosa, P. Economic Feasibility for Recycling of Waste Crystalline Silicon Photovoltaic Modules. **International Journal of Photoenergy**, v. 2017, p. 1–7, 2017.

[88] NREL. **What is the energy payback for PV?**. 2004.

[89] Klugmann-Radziemska, E. Current Trends in Recycling of Photovoltaic Solar Cells and Modules Waste. **Chemistry-Didactics-Ecology-Metrology**, v. 17, n. 1–2, p. 89–95, 2012.

[90] Treyer, K.; Bauer, C. The environmental footprint of UAE's electricity sector: Combining life cycle assessment and scenario modeling. **Renewable & Sustainaible Energy Reviews**, v. 55, n. April, p. 1234–1247, 2016.

[91] Desideri, U.; Proietti, S.; Zepparelli, F.; Sdringola, P.; Bini, S. Life Cycle Assessment of a ground-mounted 1778kWp photovoltaic plant and comparison with traditional energy production systems. **Applied Energy**,

v. 97, p. 930–943, 2012.

[92] Desideri, U.; Zepparelli, F.; Morettini, V.; Garroni, E. Comparative analysis of concentrating solar power and photovoltaic technologies: Technical and environmental evaluations," **Applied Energy**, v. 102, p. 765–784, 2013.

[93] Zhong, Z. W.; Song, B.; Loh, P. E. LCAs of a polycrystalline photovoltaic module and a wind turbine. **Renewable Energy**, v. 36, n. 8, p. 2227–2237, 2011.

[94] Menoufi, K.; Chemisana, D.; Rosell, J. I. Life Cycle Assessment of a Building Integrated Concentrated Photovoltaic scheme. **Applied Energy**, v. 111, p. 505–514, 2013.

[95] PV Cycle. **PV Cycle Annual Report 2015**, 2015. Disponível em: http://www.pvcycle.org/downloads/. Acesso em 23 julho 2017.

[96] Shin, J.; Park, J.; Park, N. A method to recycle silicon wafer from end-of-life photovoltaic module and solar panels by using recycled silicon wafers. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 162, 2016, p. 1–6, 2017.

[97] Environmental Protection Agency. **Toxicity Characteristic Leaching Procedure**, 1992.

[98] Ministério do Meio Ambiente. **Política Nacional de Resíduos Sólidos,** 2010. Disponível em: http://www.mma.gov.br/política-de-resíduos-sólidos. Acesso em: 24 julho 2017.

[99] ABNT. **ABNT NBR 10005:2004 - Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 2004.

[100] ABNT. **ABNT NBR 10004:2004 - Resíduos Sólidos - Classificação**. Rio de Janeiro, 2004.

[101] Oliveira, C. R.; Bernardes, A. M.; Gerbase, A. E. Collection and recycling of electronic scrap: A worldwide overview and comparison with the Brazilian situation. **Waste Management**, v. 32, n. 8, p. 1592–1610, 2012.

[102] Assembléia Legislativo do Estado de São Paulo, *Lei do Lixo Tecnológico - Número 13.576*. Brasil, 2009.

[103] Paiano, A. Photovoltaic waste assessment in Italy. **Renewable &. Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 99–112, 2014.

[104] Info Mine. **Metal Prices 2017**. Disponível em: www.infomine.com/investment/metal-prices. Acesso em: 26 julho 2017.

[105] PV Insights. **PV Poly Silicon Weekly Spot Price 2017**. Disponível em: http://pvinsights.com/. Acesso em: 26 julho 2017.

[106] U.S. Geological Survey. **Mineral Commodities Summaries 2016**. Reston, 2016.

[107] The Silver Institute. **World Silver Survey 2014**. 2014.

[108] Ferella, F.; Belardi, G.; Marsilii, A.; De Michelis, I.; Vegliò, F. Separation and recovery of glass, plastic and indium from spent LCD panels. **Waste Management**, v. 60, p. 569–581, 2017.

[109] Zhang, K.; Li, B.; Wu, Y.; Wang, W.; Li, R.; Zhang, Y. N.; Zuo, T. Recycling of indium from waste LCD: A promising non-crushing leaching with the aid of ultrasonic wave. **Waste Management**, v. 64, n. 100, p. 236–243, 2017.

[110] Wang, S.; He, Y.; Zhang, T.; Zhang, G. Recovery of valuable components from waste LCD panel through a dry physical method. **Waste Management**, v. 64, p. 255–262, 2017.

[111] Rocchetti, L.; Amato, A.; Beolchini, F. Recovery of indium from liquid crystal displays. **Journal of Cleaner Production**, v. 116, p. 299-305, 2016.

[112] Yang, J.; Retegan, T.; Steenari, B. M.; Ekberg, C. Recovery of indium and yttrium from Flat Panel Display waste using solvent extraction. **Seperation and Purification Technology**, v. 166, p. 117–124, 2016.

[113] Yang, J.; Retegan, T.; Ekberg, C. Indium recovery from discarded LCD panel glass by solvent extraction. **Hydrometallurgy**, v. 137, p. 68–77, 2013.

[114] Amato, A.; Rocchetti, L.; Beolchini, F. Environmental impact assessment of different end-of-life LCD management strategies. **Waste Management**, v. 59, p. 432–441, 2017.

[115] Swain, B.; Mishra, C.; Hong, H. S.; Cho, S. S. Beneficiation and recovery of indium from liquid-crystal-display glass by hydrometallurgy. **Waste Management**, v. 57, p. 207–214, 2016.

[116] Boundy, T.; Boyton, M.; Taylor, P. Attrition scrubbing for recovery of indium from waste liquid crystal display glass via selective comminution. **Journal of Cleaner Production**, v. 154, p. 436–444, 2017.

[117] Hagelüken, C. Securing the supply of precious and special metals - the need of closing the loop. In: Ohji, T.; Singh, M.; Kirihara, S.; Widjaja, S. **Advanced Processing and Manufacturing Technologies for Structural and Multifunctional Materials VII**, v. 34. Hanau: Wiley, 2013.

[118] Yoshimura, A.; Daigo, I.; Matsuno, Y. Global Substance Flow Analysis of Indium. **Materials Transactions**, v. 54, n. 1, p. 102–109, 2013.

[119] Granata, G.; Pagnanelli, F.; Moscardini, E.; Havlik, T.; Toro, L. Recycling of photovoltaic panels by physical operations. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 123, n. 2014, p. 239–248, 2014.

[120] Cucchiella, F.; D'Adamo, I.; Rosa, P. End-of-Life of used photovoltaic modules: A financial analysis. **Renewable &. Sustainable. Energy Reviews**, v. 47, p. 552–561, 2015.

[121] Marín, M. L.; Jiménez, A.; López, J.; Vilaplana, J. Thermal degradation of ethylene (vinyl acetate) Kinetic analysis of thermogravimetric data. **Journal of Thermal Analalysis**, v. 47, n. 1, p. 247–258, 1996.

[122] 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.

[123] Frisson, L.; Lieten, K.; Declercq, K.; Szlufcik, J.; De Moor, H.; Goris, M.; Benali, A.; Aceves, O. Recent improvements in industrial PV module recycling. In: **16th European Photovoltaic Solar Energy Conference**. 2000, pp. 1–4.

[124] Zeng, D.W.; Born, M.; Wambach, K. Pyrolysis of EVA and its application in recycling of photovoltaic modules. **Journal of environmental sciences (China)**, v. 16. p. 889–893, 2004.

[125] McKay, G. Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: Review. **Chemical Engineering Journal**, v. 86, n. 3, p. 343–368, 2002.

[126] Tammaro, M.; Rimauro, J.; Fiandra, V.; Salluzzo, A. Thermal treatment of waste photovoltaic module for recovery and recycling: Experimental assessment of the presence of metals in the gas emissions and in the ashes. **Renewable Energy**, v. 81, p. 103–112, 2015.

[127] Pagnanelli, F.; Moscardini, E.; Granata, G.; Atia, T. A.; Altimari, P.; Havlik, T.; Toro, L. Physical and chemical treatment of end of life panels: An integrated automatic approach viable for different photovoltaic technologies. **Waste Management**, v. 59, p. 422–431, 2017.

[128] Jung, B.; Park, J.; Seo, D.; Park, N. Sustainable System for Raw-Metal Recovery from Crystalline Silicon Solar Panels: From Noble-Metal Extraction to Lead Removal. ***ACS Sustainable Chemistry &I Engineering***, v. 4, n. 8, p. 4079–4083, 2016.

[129] Bruton, T. M. Recycling of high value, high energy content components of silicon PV modules. In: **12th EU-PVSEC**. 1994, pp. 303–304.

[130] Miller-Chou, B. A.; Koenig, J. L. A review of polymer dissolution. **Progress in Polymer Sciences**, v. 28, n. 8, p. 1223–1270, 2003.

[131] Kim, Y.; Lee, J. Dissolution of ethylene vinyl acetate in crystalline silicon PV modules using ultrasonic irradiation and organic solvent. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 98, p. 317–322, 2012.

[132] Gowariker, V. R.; Visnathan, N. V.; Sreedhar, J. **Polymer Science**. New Age International, 2005.

[133] Francuskiewicz, F. **Polymer Fractionation**. Dresden: Springer Verlag, 2010.

[134] Hansen, C. M. **Hansen Solubility Parameters - A User's Handbook**. Boca Raton: CRC Press, 2000.

[135] Lee, J. N.; Park, C.; Whitesides, G. M. Solvent compatibility of poly (dimethylsiloxane)-based microfluidic devices. **ACS Analytical**

Chemistry, v. 75, n. 23, p. 6544–6554, 2003.

[136] Patterson, D.; Delmas, G. New Aspects of Polymer Solution Thermodynamics. **Off. Dig. Federal Society of Paint Technology**, v. 34, n. 450, p. 677–692, 1962.

[137] Atkins, P.; Paula, J. **Physical Chemistry**. 10ª Edição. Oxford: LTC Press, 2014.

[138] Pourbaix, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqeuous solutions**, 2ª Edição. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974.

[139] Syed, S. Silver recovery aqueous techniques from diverse sources: Hydrometallurgy in recycling. **Waste Management**, v. 50, p. 234–256, 2016.

[140] Wang, X.; Forssberg, K. S. E. The Chemistry of Cyanide-Metal Complexes in Relation to Hydrometallurgical Processes of Precious Metals. **Mineral Processing and Extraction Metallurgy Review: an international journal**, v. 6, n. 1–4, p. 81–125, 1990.

[141] Oliveira, P. C.; Cabral, M.; Taborda, F. C.; Margarido, F.; Nogueira, C. A. Leaching studies for metals recovery from printed circuit boards scrap. In: **2nd International Conferecence EBR'09 – Electronics & Battery Recycling '09**. 2009, v. 09, pp. 1-2.

[142] Jiang, T.; Yang, Y.; Huang, Z.; Qiu, G. Simultaneous leaching of manganese and silver from manganese-silver ores at room temperature. **Hydrometallurgy**, v. 69, n. 1–3, p. 177–186, 2003.

[143] Jiang, T.; Yang, Y. B.; Zhang, B.; Huang, Z. C. Kinetics of silver leaching from manganese-silver associated ores in sulfuric acid solution in the presence of hydrogen peroxide. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 33, n. 6, p. 813–816, 2002.

[144] Caldas, M. P. K. **Síntese de nanopartículas de prata a partir da reciclagem de placas de circuito impresso**. 2017. p. 50-61. Dissertação - Universidade de São Paulo, 2017.

[145] Sondergaard, R. R.; Espinosa, N.; Jorgensen, M.; Krebs, F. C. Efficient

decommissioning and recycling of polymer solar cells: justification for use of silver. **Energy Environmental Science**, v. 7, n. 3, p. 1006–1012, 2014.

[146] Park, J.; Kim, W.; Cho, N.; Lee, H.; Park, N. An eco-friendly method for reclaimed silicon wafers from a photovoltaic module: from separation to cell fabrication. **Green Chemistry**, v. 18, n 6, pp. 1706–1714, 2016.

[147] Berger, W.; Simon, F.; Weimann, K.; Alsema, E. A. A novel approach for the recycling of thin film photovoltaic modules. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 54, n. 10, p. 711–718, 2010.

[148] Yen, F. C.; Chang, T. C.; Laohaprapranon, S.; Chen, Y. L.; You, S. J. Recovery of Indium from LCD Waste by Solvent Extraction and the Supported Liquid Membrane with Strip Dispersion Using D2EHPA as the Extractant. **Solvent Extraction Research and Development**, v. 23, n. 1, p. 63–73, 2016.

[149] Yang, J.; Ekberg, C.; Retegan, T. Optimization of indium recovery and separation from LCD waste by solvent extraction with bis(2-ethylhexyl) phosphate (D2EHPA). **International Journal of Chemical Engineering**, 2014.

[150] Rout, P. C.; Sarangi, K. Comparison of hollow fiber membrane and solvent extraction techniques for extraction of cerium and preparation of ceria by stripping precipitation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 90, n. 7, p. 1270–1280, 2015.

[151] Aldrich, S. **Cotações 2017**. Disponível em: https://www.sigmaaldrich.com/. Acesso em: 1 agosto 2017.

[152] IAEA. **The recovery of uranium from phosphoric acid**. Viena, 1987.

[153] Chiang, P. T. The effect of solvent uranium loading on the extraction of iron in the DEPA-TOPO extraction process for recovering uranium from wet-process phosphoric acid. **Hydrometallurgy**, v. 17, p. 85–90, 1986.

[154] Bradshaw, G.; Hughes, A. J. Etching methods for indium oxide/tin oxide films. **Thin Solid Films**, v. 33, n. 2, p. 5–8, 1976.

[155] Chung, B. C.; Pearce, C. W. **Method of etching silicon materials.** 1999.

[156] Lee, K. H.; Yu, C. H. D. **Integrated circuit etching of silicon nitride and polysilicon using phosphoric acid**. 1997.

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

[158] Fromer, N.; Eggert, R. G.; Lifton, J. **Critical Materials for Sustainable Energy Applications**. Pasadena: California Institute of Technology, 2011.

[159] Buchert, M.; Schüler, D.; Bleher, D. **Critical Metals for Future Sustainable Technologies and their Recycling Potential**. Darmstadt: 2009.

[160] Comissão Européia. **Report on Critical Raw Materials for the EU: Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials**. 2014.

[161] Departamento de Energia dos Estados Unidos. **Critical Materials Strategy**. 2011.

[162] Bozic-Weber, B.; Constable, E. C.; Housecroft, C. E. Light harvesting with Earth abundant d-block metals: Development of sensitizers in dye-sensitized solar cells (DSCs). **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, n. 21–22, p. 3089–3106, 2013.

[163] Rudnick, R. L.; Gao, S. Composition of the continental crust. In: Turekian, H. D.; Holland, K. K. **Treatise on Geochemistry**. 2ª Edição. Oxford: Elsevier, 2014. p. 1–51.

[164] Sverdrup, H.; Koca, D.; Ragnarsdottir, K. V. Investigating the sustainability of the global silver supply, reserves, stocks in society and market price using different approaches. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 83, p. 121–140, 2014.

[165] Hagelüken, C.; Meskers, C. E. M. Complex Life Cycles of Precious and Special Metals. In: Graedel, V. **Linkages of Sustainability**. Cambridge: MIT Press, 2009. p. 163–197.

[166] Anctil, A.; Fthenakis, V. Critical metals in strategic photovoltaic technologies: abundance versus recyclability. **Progress In Photovoltaics: Research and Applications**, vol. 21, pp. 1253–1259, 2013.

[167] U.S. Geological Survey. **Mineral Commodity Summary: indium**. 2017.

[168] U.S. Geological Survey. **Mineral Commodity Summary: silver**. 2017.

[169] Fthenakis, V.; Wang, W.; Chul, H. Life cycle inventory analysis of the production of metals used in photovoltaics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 493–517, 2009.

[170] Zhang, S.; Ding, Y.; Liu, B.; Chang, C. Supply and demand of some critical metals and present status of their recycling in WEEE. **Waste Management**, v. 65, p. 113–127, 2016.

[171] Duan, H.; Wang, J.; Liu, L.; Huang, Q.; Li, J. Rethinking China's strategic mineral policy on indium: implication for the flat screens and photovoltaic industries. **Progress In Photovoltaics: Research and Applications**, v. 24, p. 83–93, 2016.

[172] Comissão Européia. **EU takes legal action against export restrictions on Chinese raw materials**. Disponível em: http://europa.eu/rapid/press-release_IP-16-2581_en.htm. Acesso em: 07 junho 2017.

[173] Stegen, K. S. Understanding China's global energy strategy. **International Journal of Emerging Markets**, v. 10, n. 2, p. 194–208, 2015.

[174] Stuart, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. Wiley, 2004.

[175] Kōji Nakanishi, P. H. S. **Infrared Absorption Spectroscopy**. 1ª Edição. São Francisco: Emerson-Adams Press, 1977.

[176] Coates, J. **Interpretation of Infrared Spectra: A Practical Approach**. 2000.

[177] Camino, C.; Lomakin, S. M.; Lazzari, M. Polydimethylsiloxane thermal degradation part 1. Kinetic aspects. **Polymer**, v. 42, n. 6, p. 2395–2402,

2001.

[178] Su, X.; Shi, B.; Wang, L. Investigation on Three-Dimensional Solubility Parameters for Explanation and Prediction of Swelling Degree of Polydimethylsiloxane Pervaporation Membranes. **Journal of Macromolecular Science, Part *B***, v. 54, n. 10, p. 1248–1258, 2015.

[179] Bosecker, K. Bioleaching: Metal solubilization by microorganisms. **FEMS Microbiol. Rev.**, v. 20, n. 3-4, pp. 591-604, 1997.

[180] Liu, F.; Beernink, K.; Hu, C.; Xu, X.; Banerjee, A.; Demaggio, G.; Pietka, G.; Yang, J.; Guha, S. Coating and interconnect development for a-Si:H/a-SiGe:H/a-SiGe:H triple-junction solar cells on polymer substrate for space and stratospheric applications. In: **Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference**, 2008.

[181] Mark, J. E. **Polymer Data**. 1ª Edição. Nova Iorque: Oxford University Press, 1999.

[182] Rhein, R. A. **Thermally Stable Elastomers: A Review**. China Lake, 1983.

[183] Voronko, Y.; Eder, G. C.; Knausz, M.; Oreski, G.; Koch, T.; Berger, K. A. Correlation of the loss in photovoltaic module performance with the ageing behaviour of the backsheets used. **Progress in Photovoltaics: Research & Application**, v. 23, n. 11, p. 1501–1515, 2015.

[184] Gamble, W. Cement, mortar and concrete. In: **Mark's Handbook for Mechanical Engineers**. 8ª Edição. Baumeister: McGraw-Hill. p. 177.

[185] Yilgor, E.; Atilla, G. E.; Ekin, A.; Kurt, P.; Yilgor, I. Isopropyl alcohol: An unusual, powerful, 'green' solvent for the preparation of silicone-urea copolymers with high urea contents. **Polymer**, v. 44, n. 26, p. 7787–7793, 2003.

[186] NFPA. **NFPA 704**. Disponível em: https://www.nfpa.org. Acesso em: 21 agosto 2017.

[187] Reed Business Information. **ICIS – Chemical Prices 2016**. Disponível em: https://www.icis.com/. Acesso em: 21 agosto 2017.

[188] Izu, M. **Continuous roll-to-roll a-Si photovoltaic manufacturing technology**. Troy: 1995.

[189] Brandes, E. A.; Brook, G. B. **Smithells Metals Reference Book**. 7ª Edição. Oxford: Butterworth-Heinmann, 1992. p. 1160–1161.

[190] Kim, S.; Lee, J. C.; Lee, K. S.; Yoo, K.; Alorro, R. D. Separation of tin, silver and copper from waste Pb-free solder using hydrochloric acid leaching with hydrogen peroxide. **Materials Transactions**, v. 55, n. 12, p. 1885–1889, 2014.

[191] Takahashi, K.; Sasaki, A.; Dodbiba, G.; Sadaki, J.; Sato, N.; Fujita, T. Recovering indium from the liquid crystal display of discarded cellular phones by means of chloride-induced vaporization at relatively low temperature. **Metallurgical and Materials Transactions A - Physical Metallurgy Materials Science**, v. 40, n. 4, p. 891–900, 2009.