



USO DE TIOSSULFATO PARA RECUPERAÇÃO DE PRATA NA RECICLAGEM DE MÓDULOS FOTOVOLTAICOS

Andrea Bettanin – bettaninandrea@gmail.com
UFRGS – Departamento de Materiais – Escola de Engenharia
Endereço Av. Bento Gonçalves, 9500, Setor IV, Prédio 43426
91509-900: Porto Alegre, RS, Brasil

Pablo Ribeiro Dias – pablo.dias@ufrgs.br
UFRGS – Departamento de Materiais – Escola de Engenharia

Hugo Marcelo Veit – hugo.veit@ufrgs.br
UFRGS – Departamento de Materiais – Escola de Engenharia

Resumo: Módulos fotovoltaicos são dispositivos capazes de converter a energia solar em energia elétrica. No entanto, estes apresentam uma vida útil de 20-25 anos, portanto a forma como este será descartado após seu funcionamento é de importância ambiental e econômica. Quando o descarte é feito em locais impróprios pode ocorrer a lixiviação de metais tóxicos e impossibilitar o reaproveitamento de materiais convencionais e metais raros, como a prata. O objetivo deste trabalho foi estudar a recuperação de prata contida nos módulos fotovoltaicos com o uso de tiossulfato de sódio, analisando a influência da variação de concentração deste reagente, bem como comparar o seu rendimento em relação ao ácido nítrico, reagente lixiviante utilizado convencionalmente. Dois diferentes módulos passaram por etapas de cominuição, separação granulométrica e lixiviação. As lixiviações foram realizadas com HNO_3 65% P.A, com relação sólido:líquido de 1:20, à temperatura ambiente durante 2 horas, e soluções constituídas por $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,2M e 0,4M), 0,05M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 1M de NH_4OH , com pH entre 10 e 10,5 ajustado com ácido sulfúrico, com relação sólido:líquido 1:20, à temperatura ambiente e durante 2 horas. Os resultados indicaram que não houve variação na quantidade de prata lixiviada com a variação da concentração de tiossulfato de sódio na solução lixiviante, indicando que esta etapa pode ocorrer com o menor consumo de reagente. Em comparação ao ácido nítrico, pode-se observar que estes não apresentaram uma variação em rendimento significativa na lixiviação de prata.

Palavras-chave: Reciclagem, Prata, Tiossulfato, Módulos fotovoltaicos.



USE OF THIOSULFATE FOR THE RECOVERY OF SILVER IN THE RECYCLING OF PHOTOVOLTAIC MODULES.

Abstract: Photovoltaic modules are devices capable of converting solar energy into electric energy. These devices have a lifespan of 20-25 years, therefore modules discarded after their use are an environmental and economic issue. Improper discard of photovoltaic modules can cause the leaching of toxic metals and preclude the recovery of conventional materials and noble metals, such as silver. The aim of this study was to investigate the recovery of silver from photovoltaic modules using sodium thiosulfate solutions, analyzing the influence of thiosulfate concentration, as well as to compare the efficiency of thiosulfate with the efficiency of nitric acid, a conventional leaching reagent of silver. Two different modules went through stages of comminution, grain size separation and leaching. The leaching experiment used HNO_3 65%, with a solid:liquid ratio of 1:20, at room temperature, for 2 hours and under magnetic agitation; Thiosulfate leaching used $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,2M and 0,4M), 0,05M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and 1M of NH_4OH , with pH kept between 10 - 10.5 using sulfuric acid, with solid:liquid ratio of 1:20, at room temperature, for 2 hours and under magnetic agitation. The results did not show a significant variance in the amount of silver leached between the two thiosulfate solutions. This result indicates that this stage can be done with less reagent. In comparison to nitric acid, no significant variation was found in silver leaching efficiency.

Keywords: Recycling, Silver, Thiosulfate, Photovoltaic modules.

1. INTRODUÇÃO

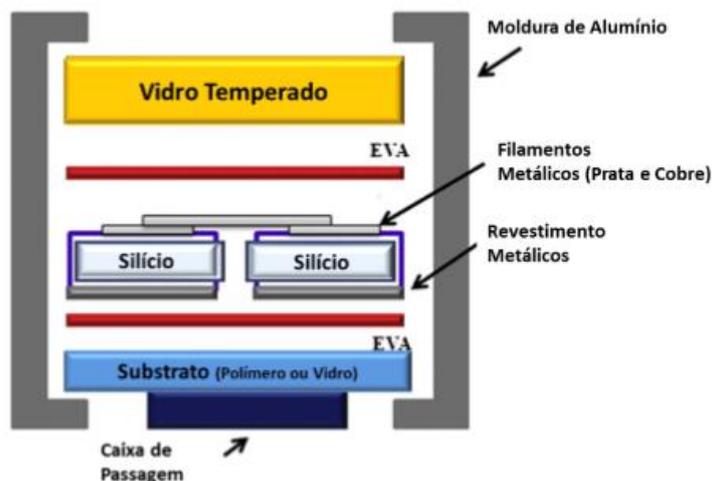
O impacto ambiental gerado pelo uso de fontes de energia não-renováveis alerta à necessidade da busca por fontes de energia alternativas. Uma destas alternativas é a energia solar, a qual trata-se de uma fonte virtualmente inesgotável de energia, capaz de ser convertida em energia elétrica sem a emissão de gases poluentes e de forma silenciosa, operando a partir de dispositivos sólidos chamados módulos fotovoltaicos (ou painéis solares) (KALOGIROU, 2009).

Os módulos fotovoltaicos são constituídos basicamente por materiais convencionais, como vidro e alumínio, um material semicondutor, o qual varia de acordo com a tecnologia utilizada para a conversão de energia, polímeros variados, responsáveis normalmente para unir os diferentes componentes e como material de proteção, e metais responsáveis pela condução de energia elétrica, como cobre e prata. No mercado atual, os módulos predominantes são os chamados de módulos de 1 geração (aproximadamente 90% do mercado de painéis fotovoltaicos), os quais são constituídos por um semicondutor de silício cristalino, podendo ser de estrutura policristalina ou monocristalina (KANG, *et al*, 2012). Estes módulos são compostos por diversas camadas, como pode ser visto na figura 1. A primeira camada geralmente é feita de vidro, a qual é acoplada ao semicondutor de silício e aos demais componentes dos módulos a partir de um material encapsulante, normalmente o etil vinil acetato (EVA), por ser mais comum e barato. Os filamentos metálicos são responsáveis pela transmissão de fluxo de elétrons, e são importantes quando se trata da questão de reciclagem, pois estes podem conter metais de interesse econômico, como ocorre no caso de cobre e prata. A moldura externa é geralmente feita de alumínio, conferindo resistência e leveza à estrutura do módulo fotovoltaico (PERN, 2014).

Apesar das vantagens ambientais obtidas com a utilização de módulos fotovoltaicos durante sua operação, estes têm uma vida útil limitada (20-25 anos), e, quando descartados em locais impróprios, podem gerar grandes impactos ambientais, como a lixiviação de metais tóxicos, além da impossibilidade de reaproveitamento de materiais convencionais e metais raros, como índio, gálio,

germânio e prata. A indústria de painéis fotovoltaicos tem adotado medidas de longo termo para preservar características ambientalmente amigáveis, e para isso a maneira como estes serão descartados ao final de sua vida útil é de grande importância (KANG *et al.*, 2012).

Figura 1: Representação esquemática das camadas de um módulo fotovoltaico de silício (Kang et al., 2012).



Em relação à prata contida nos módulos fotovoltaicos, este trata-se de um metal de alto valor agregado e de alta demanda, porém a sua extração e reciclagem a partir de resíduos está muito pouco documentada. Um estudo baseado nas 6 maiores companhias produtoras de prata do mundo mostrou que o teor médio do metal em minérios vem diminuindo muito nos últimos anos, porém com a produção do metal mantendo uma média constante (DOCTORS SILVER, 2013). É, portanto, de relevante importância a busca por processos que busquem a recuperação da prata contida em resíduos eletroeletrônicos, contemplando também os módulos fotovoltaicos. A tabela 1 apresenta a classificação de minério de prata segundo sua concentração.

Tabela 1 - Classificação do minério de prata segundo sua concentração (SWERDRUP *et al.*, 2014)

Classificação	Concentração (%)
Alta (<i>Rich Silver</i>)	0,01 – 0,006
Média (<i>High Grade</i>)	0,0011 – 0,0008
Baixa (<i>Low Grade</i>)	0,0001 – 0,00008
Muito baixa (<i>Ultra Low Grade</i>)	0,00001 – 0,000008

O uso de ácido nítrico como reagente lixiviante em processos de recuperação de prata é comum, devido à sua eficiência na lixiviação do metal e facilidade na execução da lixiviação e de obtenção deste na forma metálica a partir da sua forma iônica em solução (RADZIEMSKA, 2014). No entanto, considerando-se questões ambientais, a produção de HNO₃ é altamente poluidora, ocorrendo a partir da oxidação de amônio com consequente liberação de gases NO_x e N₂O (SEARLES, 1973). Os efeitos tóxicos de dióxido de nitrogênio são conhecidos: a exposição do homem a concentrações de 300 ppm do óxido pode causar bronco-pneumonia, enquanto que plantas expostas ao mesmo durante longo termo pode causar danos às folhas e diminuir o rendimento de frutas (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1971).



Como alternativa ao uso de ácido nítrico na recuperação de prata, tem-se estudado soluções de tiosulfato de sódio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). O tiosulfato vem substituindo o uso de agentes lixiviantes convencionais na indústria de mineração. Este apresenta a habilidade em formar complexos com o ouro e a prata, é um reagente de menor custo, e produz um impacto de menor intensidade no meio ambiente e na saúde do trabalhador em relação aos outros reagentes (PETTER *et al.*, 2015). Estudos reportam que a cinética de lixiviação da prata pode ser favorecida com um aumento da concentração de tiosulfato no sistema (ZIPPERIAN *et al.*, 1988). Apesar das vantagens obtidas com o uso de tiosulfato, este apresenta algumas desvantagens, pois com o uso deste ocorre um alto consumo de reagente, e a reação de lixiviação é muito lenta, tendo como consequência a necessidade de adição de catalisadores, como sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de amônio (NH_4OH). A adição destas substâncias eleva o pH da solução e torna o processo mais complexo. O cobre atua como catalisador da reação a partir da formação do complexo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, enquanto que a amônia apresenta o papel de estabilizar o Cu^{2+} . A adição de oxigênio dissolvido ou outro oxidante faz-se necessária para manter o cobre na forma iônica Cu^{2+} (AYLMORE & MUIR, 2001).

A inserção de reagentes adicionais, como EDTA, tem sido estudada em alguns sistemas para a formação de complexos de EDTA com cobre iônico, a fim de diminuir o consumo de íons cúpricos e tiosulfato na reação, e, desta forma, aumentar a viabilidade da aplicação deste processo em escala comercial (PUENTES-SILLER, 2013).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Módulos fotovoltaicos

Neste trabalho foram utilizados dois diferentes módulos fotovoltaicos. O primeiro módulo fotovoltaico, denominado “Módulo A”, apresentava dimensões de 520 mm de comprimento, 352 mm de largura e 22 mm de espessura, e massa de 2,42 kg. O segundo módulo fotovoltaico, denominado “Módulo B”, pesava 3,1 kg.

2.2. Concentração e extração da prata

Nesta etapa foram utilizados procedimentos de moagem, separação granulométrica e lixiviação.

Moagem

No primeiro estágio do trabalho foi realizada uma moagem em conjunto dos módulos A e B em moinhos de faca. Foi realizada, previamente à moagem, a separação da moldura externa de alumínio, a qual foi feita manualmente com o auxílio de ferramentas como chave de fenda, alicate e serra elétrica. Os módulos passaram duas vezes por um moinho de facas da marca Rone, modelo SRB 2305, com abertura de 15 mm, e duas vezes por um moinho de facas da marca Retsch, modelo SM2000, com uma grade de abertura de 4 mm e outra de 2 mm.

Separação granulométrica

Posteriormente à etapa de moagem, foi realizada uma separação granulométrica através de peneiras de *mesh* 18 (abertura 1 mm), e *mesh* 35 (abertura de 0,5 mm), simultaneamente. Este processo foi realizado com o auxílio de um agitador de peneiras da marca Bertel, e em bateladas de 300 g de material, duração de 15 minutos e intensidade de 1 mm de amplitude.

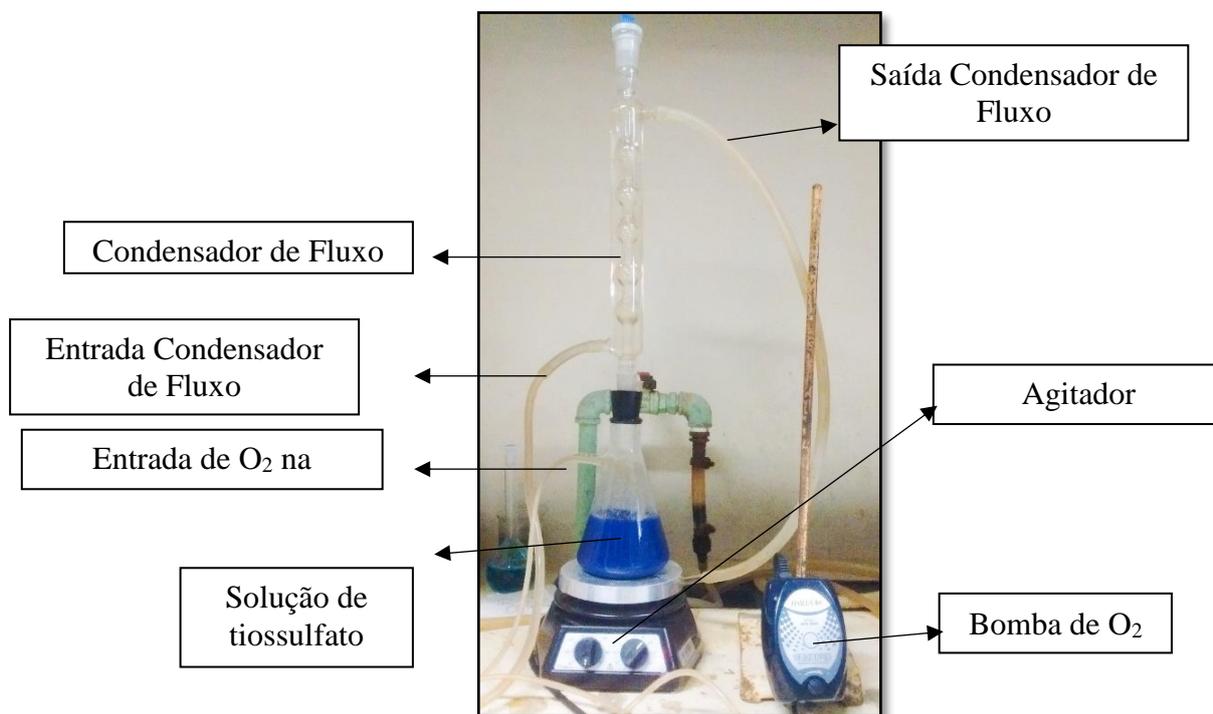
Três diferentes frações foram obtidas, e após armazenadas separadamente e pesadas. Estas foram identificadas como F1, F2 e F3, sendo a fração $< 0,5 \text{ mm} = \text{F1}$, a fração intermediária ($0,5 \text{ mm} < n < 1 \text{ mm}$) = F2 e a fração $> 1,0 \text{ mm} = \text{F3}$.

Para identificar qual fração continha maior quantidade de prata, cada fração foi digerida em uma solução de água régia (3 partes de HCl 38% para 1 parte de HNO₃ 65%), sob agitação, durante 2 horas, à temperatura ambiente e na razão sólido:líquido 1:10. Em seguida, as soluções obtidas foram encaminhadas para a espectroscopia por absorção atômica. Apesar de haver o risco de precipitação de cloreto de prata, foi usada a água régia por ser uma solução lixiviante usual em trabalhos de caracterização de metais em resíduos eletroeletrônicos.

Lixiviação

A fim de extrair a prata presente nos módulos fotovoltaicos, realizou-se uma etapa de lixiviação. As lixiviações foram realizadas com HNO₃ 65% P.A, com relação sólido:líquido de 1:20, à temperatura ambiente, durante 2 horas e sob agitação magnética, e soluções constituídas por Na₂S₂O₃.5H₂O (0,2 M e 0,4 M), 0,05 M CuSO₄.5H₂O e 1 M de NH₄OH, com pH entre 10 e 10,5 ajustado com ácido sulfúrico, com relação sólido:líquido 1:20, à temperatura ambiente, durante 2 horas, sob agitação magnética, e com o auxílio de uma bomba de oxigênio para manter uma concentração mínima de oxigênio dissolvido na solução. Para tal experimento, escolheu-se a fração F1, visto que essa possui a maior concentração de prata, como será apresentado nos resultados (ver Tabela 3). A fração previamente obtida passou por um processo de Quarteamento, para garantir que as porções coletadas para realizar a lixiviação eram representativas do todo. Os equipamentos utilizados na lixiviação de prata com tiosulfato de sódio podem ser visualizados na Figura 2.

Figura 2 – Sistema de equipamento montado para a realização da etapa de lixiviação com tiosulfato de sódio.



3. RESULTADOS E CONSIDERAÇÕES FINAIS

3.1. Resultados da moagem e separação granulométrica

As três frações descritas na Tabela 2 foram digeridas com água régia e encaminhadas para análise de espectroscopia de absorção atômica (EAA), a fim de se identificar a distribuição dos metais nas frações.

A partir da tabela 3, é possível observar que apenas com a moagem e posterior separação granulométrica já ocorre uma concentração dos elementos nas diferentes frações. A prata tendeu a acumular-se na fração F1, ou seja, na porção de menor tamanho de partícula, totalizando um acúmulo em torno de 81% nesta fração.

Tabela 2 - Nomenclatura e granulometria das frações obtidas por moagem e separação granulométrica.

Fração	Granulometria	Massa	Distribuição
F1	n < 0,5 mm	864 g	33%
F2	0,5 < n < 1 mm	740 g	28%
F3	n > 1 mm	1032 g	39%
Total	-	2636 g	100%

Tabela 3 - Resultados obtidos por EAA das três frações granulométricas.

Elemento metálico	Resultados (%)		
	F1	F2	F3
Cobre	0,089	0,143	0,585
Chumbo	0,053	0,030	0,041
Estanho	0,067	0,041	0,057
Prata	0,155	0,019	0,018

3.2. Resultados da etapa lixiviação

A etapa de lixiviação foi realizada com o uso de dois diferentes reagentes de lixiviação: solução de ácido nítrico 65% e soluções de tiosulfato de sódio. Foram utilizadas duas diferentes concentrações de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, sendo estas 0,2 M e 0,4 M. A concentração de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e NH_4OH foram mantidas constantes, sendo 0,05 M e 1 M, respectivamente.

Os resultados da Tabela 4 mostram que é possível substituir o ácido nítrico como agente lixivante na recuperação da prata de módulos fotovoltaicos por soluções de tiosulfato de sódio, estando o rendimento destes reagentes muito próximos entre si.

Tabela 4 – Resultados obtidos por EAA de quantidade de prata lixiviada com soluções de tiosulfato de sódio (0,2 e 0,4 M) e ácido nítrico 65%.

	Resultados (%)		
	0,2 M Tiosulfato	0,4 M Tiosulfato	HNO_3
Amostra 1	0,198	0,207	0,135
Amostra 2	0,194	0,178	0,182
Amostra 3	0,201	0,167	0,170
Média	0,198	0,184	0,162
Desvio padrão	0,003	0,021	0,024

Em relação à concentração de tiosulfato de sódio, as soluções de concentração 0,2 e 0,4 M apresentaram resultados similares, considerando-se o desvio padrão obtidos, o que é vantajoso, pois mostra que com um menor consumo de reagente não há perda de rendimento na lixiviação da prata, gerando economia de tiosulfato no processo.

A figura 3 mostra que após o término das lixiviações com tiosulfato de sódio, as soluções permaneceram com a coloração azul, a qual é formada pelo complexo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. A conservação desta

coloração indica que a quantidade de oxigênio dissolvido fornecida pela bomba de oxigênio foi suficiente para manter uma alta quantidade de catalisador na solução, o que pode ter sido um fator importante na obtenção de um alto rendimento na lixiviação de prata.

Fazendo-se uma comparação entre a Tabela 3 e a Tabela 4, é possível observar que a quantidade de prata detectada a partir da digestão com água régia é menor do que a quantidade lixiviada tanto com ácido nítrico quanto com as soluções de tiosulfato. É provável que isto ocorra devido à precipitação de cloreto de prata na solução de água régia, conforme comentado anteriormente a existência deste risco.

Figura 3 - Solução de tiosulfato de sódio (concentração de 0,2 M) após etapa de lixiviação.



3.2. Considerações finais

Os resultados obtidos permitem verificar que foi possível concentrar a prata contida nos módulos fotovoltaicos a partir das etapas de moagem, separação granulométrica e lixiviação. A partir das etapas iniciais de moagem e separação granulométrica é conclusivo que estes auxiliam na segregação de cobre e prata, com a prata tendendo a permanecer na fração de menor granulometria (81%).

Na etapa de lixiviação, foi possível substituir o uso de ácido nítrico, o qual trata-se de um reagente altamente corrosivo e tóxico, por soluções de tiosulfato de sódio. Ainda, as soluções de tiosulfato de sódio de 0,2 e 0,4 M apresentaram resultados muito próximos [(0,198 ± 0,003) e (0,184 ± 0,021), respectivamente]. Isto indica que a etapa de lixiviação de prata pode ocorrer com menor consumo de reagente, gerando economia no processo.

3.3. Trabalhos futuros

Algumas sugestões para trabalhos futuros, em continuidade do presente estudo, são: análise de métodos de precipitação de prata contida nas soluções obtidas com ácido nítrico e soluções de tiosulfato; estudo da eletro-obtenção de prata a partir das soluções estudadas; estudo da recuperação de outros metais presentes nos módulos fotovoltaicos; estudo da influência da concentração de hidróxido



de amônio na lixiviação da prata em soluções de tiosulfato; estudo do uso de separador eletrostático na segregação de diferentes materiais.

Agradecimentos

Agradeço à UFRGS por me proporcionar um estudo de qualidade, e ao CNPQ por ter me proporcionado a oportunidade de realizar uma bolsa de iniciação científica.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AYLMORE, M. G., MUIR, D. M., Thiosulfate leaching of gold – a review. **Minerals Engineering**, v.12, n.2, p. 135-174, 2001

DIAS, P.; **Caracterização e Reciclagem de Materiais de Módulos Fotovoltaicos (Painéis Solares)**. Porto Alegre, 83 p., 2015. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

DOCTORS SILVER, Silver Price to Rise as Top Miner's Production Evaporates. 2013. *Disponível em: <http://www.silverdoctors.com/silver-price-to-rise-as-top-miners-production-evaporates/>*. Acesso em: 29/08/2015.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY; Air Quality Criteria for Nitrogen Oxides. p. 9-16, 1971.

KALOGIROU, S, A.; **Solar Energy Engineering**. London: Elsevier, 2009.

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, p.1751-1759, 2010

PAIANO, A.; Photovoltaic waste assessment in Italy, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.41, p.99-112, 2005.

PERN, J. Module Encapsulation Materials, Processing and Testing. In: APP International PC Reliability Workshop. SJTU, Shanghai, China, 2008. Acesso em: 15/09/2015

PETTER, P, M.; VEIT, H, M.; BERNARDES, A, M.; Leaching of gold and silver from printed circuit board of mobile phones, **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v.68, n.1, p. 061-068, 2015.

PUNTES SILLER, D.M.; FUENTES-ACEITUNO, J.C.; NAVA-ALONSO, F. A kinetic-thermodynamic study of silver leaching in thiosulfate-copper-ammonia-EDTA solutions. **Hidrometallurgy**, v. 135-135, p.124-131, 2013.

RADZIEMSKA, E.K.; Recycling of Photovoltaic Solar Cells and Modules – The State-Of-Art. Saarbrücken, Alemanha. **LAP LAMBERT Academic Publishing**, 2014.

SEARLES, R.A; Pollution from Nitric Acid Plants. **Platinum Metals Rev.**, v.17, p. 57-63, 1973.



SWERDRUP, 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.

ZIPPERIAN, D.; RAGHAVAN, S.; WILSON, J,P.; Gold and Silver Extraction by Ammoniacal Thiosulphate Leaching from a Rhyolite Ore, **Hidrometallurgy**, v.19, p.361-375, 1988.

REALIZAÇÃO



CORREALIZAÇÃO



INFORMAÇÕES

abes-rs@abes-rs.org.br
51 3212.1375