

RECICLAGEM DE RESÍDUO DE MÓDULOS FOTOVOLTAICOS: CARACTERIZAÇÃO DA SEPARAÇÃO ELETROSTÁTICA

Lucas Margarezzi Schmidt¹ (mschmidt.lucas@gmail.com), Pablo Ribeiro Dias¹²
(pablo.dias@ufrgs.br), Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit¹ (hugo.veit@ufrgs.br)

1 Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais

2 Faculty of Science and Engineering, Macquarie University

RESUMO

O desenvolvimento de fontes renováveis de energia tem sido cada vez mais indispensável devido à preocupação com a possibilidade de danos irreversíveis à natureza causado pelo uso de combustíveis fósseis. Com a tecnologia fotovoltaica é possível transformar a luz solar em eletricidade sem a necessidade de outra forma de energia. Porém, células fotovoltaicas têm vida útil de 20-30 anos, e grande parte está atualmente virando resíduo de equipamentos eletroeletrônicos (REEE). Portanto, faz-se necessário desenvolver formas de reciclar este tipo de resíduo e avaliar o risco de seu descarte, já que são considerados resíduos perigosos devido a presença de chumbo em sua composição. O módulo fotovoltaico é basicamente composto por uma camada de um semicondutor posicionado entre camadas de vidro e polímeros, encapsulada por diversos materiais e filamentos metálicos. Neste trabalho optou-se por utilizar a separação eletrostática, que separa seus constituintes por propriedades elétricas. Assim, o uso do separador eletrostático como um processo de separação foi caracterizado com o objetivo de avaliar os materiais presentes. Primeiramente, o módulo foi moído e separado em compartimentos no separador eletrostático: condutor, misto e não-condutor. Para avaliar a quantidade de metais foi realizada digestão das amostras em ácido nítrico 63% e analisou-se por espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES). Analisou-se a quantidade de polímeros por diferença de massa, obtida através de queima controlada em forno elétrico. Já a concentração de silício analisou-se por difração de raios-X (DRX). Os resultados mostram que é possível quantificar os materiais de interesse como prata, cobre, silício e polímeros.

Palavras-chave: Módulos Fotovoltaicos; Reciclagem; Caracterização.

RECYCLING WASTE PHOTOVOLTAIC MODULES: CHARACTERIZATION OF ELECTROSTATIC SEPARATION

ABSTRACT

The development of renewable energy sources has been increasingly indispensable due to concerns about the possibility of irreversible damage to nature caused by the use of fossil fuels. The photovoltaic technology is capable of transforming sunlight into electricity without the assistance of any another form of energy. However, photovoltaic cells have a useful life of 20-30 years, and is thus becoming waste electrical and electronic equipment (WEEE). Therefore, it is necessary to develop ways to recycle this type of waste and evaluate the risk of its disposal, as these are considered a hazardous waste stream due to the presence of lead. The photovoltaic module consists of a layer of a semiconductor positioned between layers of glass and polymers, encapsulated by various materials and metal filaments. In this study we used the electrostatic separation, which separates its constituents by electrical properties. Thus, the use of the electrostatic separator as a separation process was characterized in order to evaluate its materials. First, the module was milled to be separated into compartments in the electrostatic separator: conductors, middling and non-conductors. To evaluate the separation of metals, all samples were digested in nitric acid 63% and subsequently analyzed by plasma optical emission spectrometry. The separation of polymers was analyzed by gravimetry, obtained through controlled burning in a

furnace. The silicon separation was analyzed by X-ray diffraction. The results show that it is possible to quantify the materials of interest such as silver, copper, silicon and polymers.

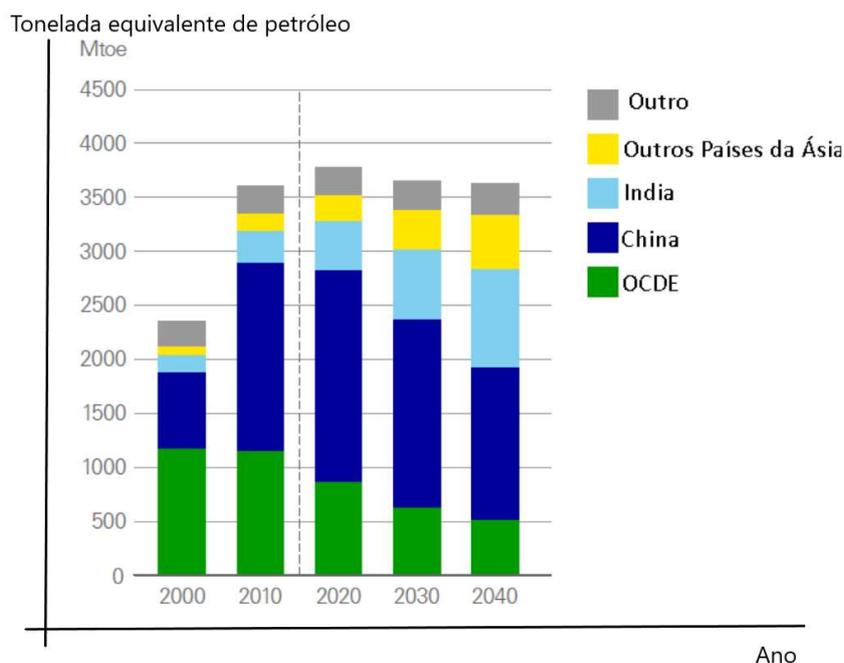
Keywords: Photovoltaic Modules; Recycling; Characterization.

1. INTRODUÇÃO

A demanda por energia é prevista para aumentar significativamente e é estimulada pela melhoria da qualidade de vida do mundo em desenvolvimento (BP Energy Outlook 2019). Cerca de 40% da eletricidade no mundo é gerada pela queima de carvão, que representa 1/3 do consumo de energia total mundial e cujas reservas estão disponíveis por aproximadamente 153 anos (SONG; WANG, 2019). A emissão de gases provenientes da queima de combustíveis fósseis causa uma maior absorção de calor no planeta, possibilitando a ocorrência de danos irreversíveis à natureza, como o aumento da temperatura na superfície da Terra (PRASAD et al., 2017).

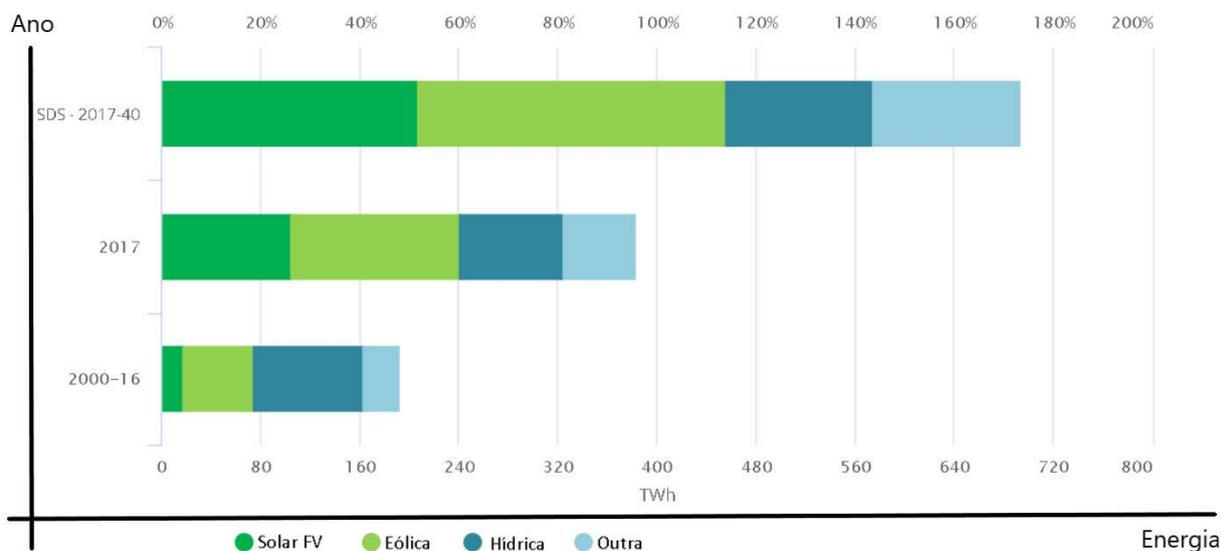
Conforme a Figura 1, o consumo global de carvão tende a manter-se constante com o passar das décadas. A possibilidade de esgotamento destas fontes de energia e a possibilidade de causarem danos irreversíveis à natureza devido a emissões excessivas de gases poluentes têm incentivado a pesquisa de novas formas de energia.

Figura 1. Demanda de carvão por região (BP Energy Outlook 2019)



Segundo a International Energy Agency (2017), as energias renováveis obtiveram o maior crescimento comparado a qualquer outra fonte de energia em 2017. Neste mesmo ano, 25% da geração global de eletricidade originou-se de fontes renováveis. Um dos mercados mais promissores na área das energias renováveis é a energia solar, que é transformada em eletricidade através de painéis fotovoltaicos (GONÇALVES; ORESTES, 2017).

Figura 2. Crescimento médio anual da geração global de renováveis (adaptado de IEA 2017)



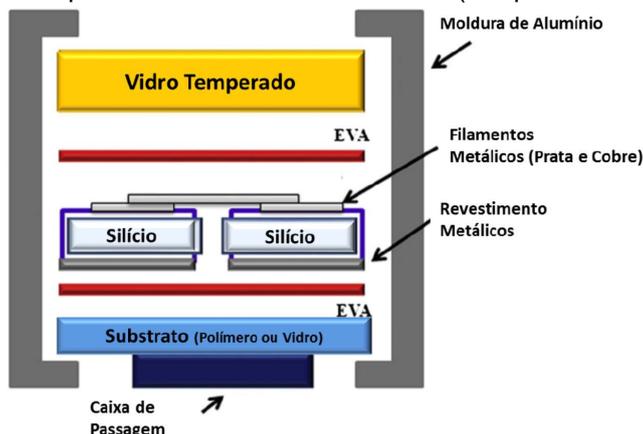
Conforme a Figura 2, há uma projeção de crescimento significativo em % da geração global de energia para a solar comparando o ano de 2017 com a previsão de 2017 até 2040, mostrando que é necessário desenvolver e avaliar novas tecnologias de reciclagem para estes materiais ao fim de suas vidas úteis.

O governo federal brasileiro passou a incentivar a instalação de módulos fotovoltaicos (PV) a partir da década de noventa (BRASIL, 1997). Considerando que células fotovoltaicas tem vida útil de 20-30 anos, atualmente estes e outros painéis instalados nesta década estão se tornando uma grande quantidade de resíduo eletroeletrônico (TAO; YU, 2015). Devido ao aumento de resíduos de módulos fotovoltaicos, a importância da reciclagem torna-se cada vez maior, aliada à escassez das matérias primas e à possibilidade destes resíduos liberarem substâncias perigosas (TAO; YU, 2015).

1.1 Módulos Fotovoltaicos

Módulos fotovoltaicos são sistemas capazes de transformar luz solar em eletricidade sem nenhuma outra forma de energia. Os Módulos solares mais comuns no mundo são os produzidos a partir de silício. Estes módulos são compostos por moldura de alumínio, caixa de passagem, camada de vidro, camadas de EVA, células fotovoltaicas de silício e um substrato polimérico de fluoreto de polivinilo (PVF). (FIANDRA, et al. 2019).

Figura 3. Estrutura típica de um módulo PV de silício (Adaptado de Kang, et al 2012)



Conforme a figura 3, módulos de silício possuem materiais de interesse econômico. Os materiais valiosos presentes nos módulos são o silício de alta pureza, os filamentos metálicos de prata e cobre e a moldura de alumínio. Por outro lado, por conterem chumbo no revestimento dos filamentos metálicos, os módulos fotovoltaicos são classificados como resíduos perigosos e necessitam cuidados especiais no seu fim de vida útil.

Os principais problemas causados pela má disposição destes materiais são a lixiviação destes metais perigosos, potencializando a contaminação do solo e da água, além da perda de materiais escassos como prata e cobre que poderiam ser recuperados (XU, et al. 2018).

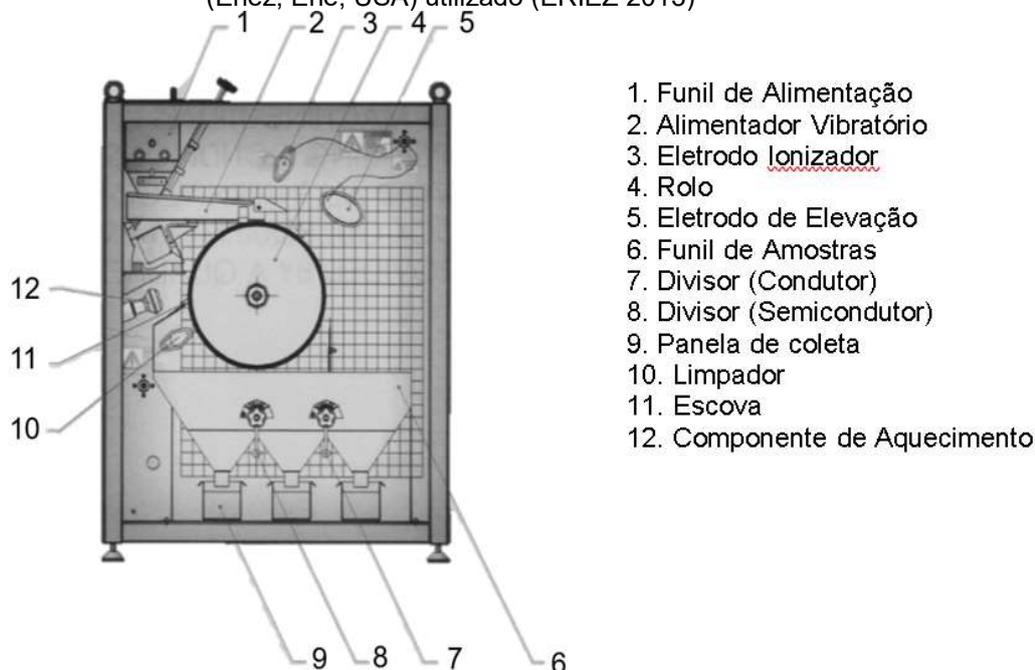
1.2 Reciclagem de Fotovoltaicos

Diversos métodos de reciclagem de módulos fotovoltaicos são utilizados, tais como processos piro e hidrometalúrgicos. Xu et al. (2018) estudaram métodos térmicos como a pirólise para avaliar a degradação do EVA. Fiandra et al. (2019) utilizaram um tratamento térmico para remover tanto o EVA quanto o PVF e separar os componentes dos módulos. Wang et al. (2012) utilizaram digestão ácida para recuperar a prata presente no resíduo de módulos PV.

Conforme demonstrado em estudos anteriores (DIAS et al. 2016), o uso de processos mecânicos pode auxiliar na reciclagem de painéis fotovoltaicos e reduzir o seu custo. Processos mecânicos devem ser utilizados antes de processos hidro e piro metalúrgicos, a fim de tornar tais métodos mais viáveis economicamente e menos nocivos ao meio ambiente, já que diminuiria a quantidade processada de material e conseqüentemente a quantidade de emissões e efluentes gerados nestes processos.

A separação eletrostática é um processo mecânico que separa diferentes materiais com diferentes propriedades elétricas, que são carregados antes de serem expostos a forças eletrostáticas (LAI et al., 2016). A Figura 4 mostra um esquema de um separador eletrostático de rolo utilizado no estudo.

Figura 4. Representação esquemática do separador eletrostático de alta tensão modelo MMPM-618C (Eriez, Erie, USA) utilizado (ERIEZ 2013)



A separação eletrostática não gera resíduos, visto que não há processos de reações químicas envolvidos. O primeiro eletrodo (eletrodo ionizador) carrega todos os materiais transportados pela calha vibratória e adicionados ao equipamento pelo funil de alimentação. Os materiais condutores descarregam no rolo pelo contato físico, enquanto que materiais não condutores são atraídos pelo rolo. O segundo eletrodo (Eletrodo de Elevação) atrairá os materiais condutores por forças

eletrostáticas, separando-os em compartimentos (LAI et al., 2016). Há três compartimentos, o condutor, o não condutor e o compartimento do meio, que caracteriza uma mistura de ambos, já que quando a força peso de um material é maior que a força eletrostática de atração dos eletrodos, este tende a cair no compartimento do meio. Salama et al. (2018) recuperaram alumínio e cobre, em graus de pureza bastante elevada, de resíduo de fios utilizando a separação eletrostática. Neste estudo, é desenvolvida uma técnica para avaliar a quantidade dos materiais separados eletrostaticamente presentes nos módulos e conseqüentemente a eficiência da separação na reciclagem de resíduo de módulos fotovoltaicos. Em trabalhos anteriores, como o de DIAS et al. (2018), a separação eletrostática foi avaliada e otimizada variando parâmetros como a tensão entre o rolo e o eletrodo ionizador e a velocidade de rotação do rolo.

2. OBJETIVOS

Este estudo tem como objetivo desenvolver uma técnica de análise da eficiência da separação eletrostática. Para isso, após a separação eletrostática, é necessário avaliar a concentração dos materiais de interesse em cada compartimento. É de interesse que os materiais metálicos (cobre e prata) e o semicondutor (silício) se concentrem no compartimento dos condutores. Já os polímeros e o vidro, no compartimento dos não condutores, para no final termos um concentrado dos materiais de interesse e diminuir a quantidade de material processada em processos posteriores de reciclagem. Portanto, o intuito é desenvolver uma rota de análise de prata, cobre, polímeros e silício.

3. METODOLOGIA

Neste estudo, foram separadas eletrostaticamente amostras de resíduo de dois módulos fotovoltaicos moídos. A primeira etapa da separação foi remover a moldura de alumínio e a caixa de passagem de todos os módulos, utilizando ferramentas como serra, alicate e chaves de fenda. Após a remoção, os módulos foram moídos quatro vezes, duas em cada abertura (2 e 4 mm), em moinho de facas (SRB 2305 Rone, São Paulo, Brasil). Baseado em trabalhos anteriores, como o de DIAS et al. 2018, foram escolhidas as configurações ideais de trabalho do separador eletrostático e parâmetros como umidade da amostra e do ambiente. As configurações escolhidas foram de 24 kV na tensão entre o eletrodo ionizador e o rolo e rotação de 30 rpm do rolo.

Figura 5. Análise visual dos compartimentos após a separação eletrostática



Após a separação eletrostática, as massas provenientes dos compartimentos (Figura 5) foram caracterizadas.

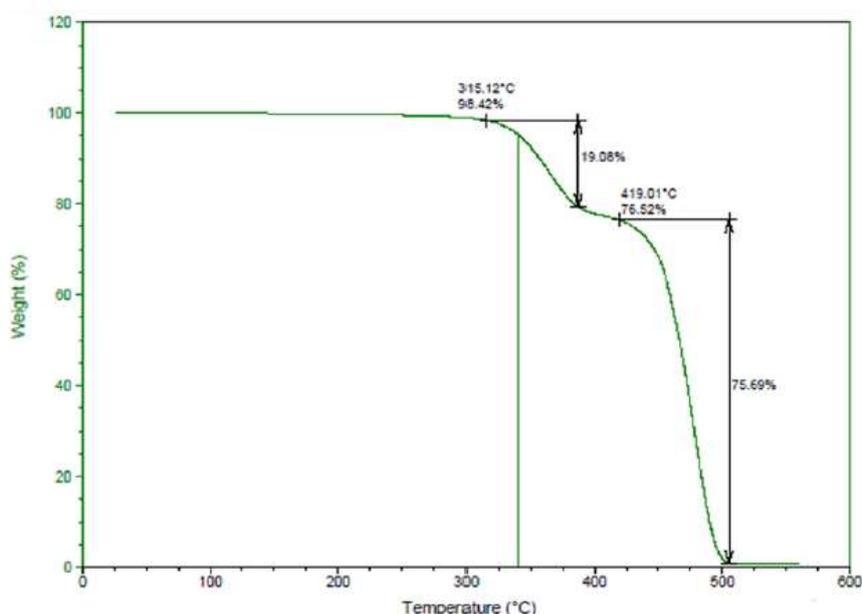
3.1 Quantificação de Metais

Para a avaliação de prata e cobre, foi realizada a digestão destes metais de cada compartimento em ácido nítrico concentrado (63%) na proporção de 10 vezes a quantidade de líquido para a quantidade de sólido, sob agitação em um agitador magnético (752 A Fisatom, 650W) e temperatura ambiente, por duas horas. A amostra foi então filtrada, lavada com água, secada em temperatura ambiente e reservada. A parte líquida foi diluída adequadamente para a limitação do equipamento de 1% de ácido e ser posteriormente analisada por espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES). O equipamento utilizado foi um 5110 ICP-OES (Agilent Technologies, Califórnia, EUA).

3.2 Quantificação de Polímeros

O material sólido reservado da digestão em ácido nítrico foi então pesado e colocado em um cadinho, que foi colocado dentro de um forno para eliminar os polímeros em cada amostra. A temperatura foi ajustada para 500 °C. A rampa de aquecimento foi de 15 °C / min e o tempo de permanência foi de 5 h por amostra. As amostras foram novamente pesadas e a diferença de massa foi assumida como sendo a massa da fração polimérica presente em cada amostra. A temperatura de 500°C é justificada pela figura 6, considerando que nesta temperatura, a massa do material tende a zero.

Figura 6. Análise termogravimétrica de 20 a 500° C (Dias, et al. 2016)



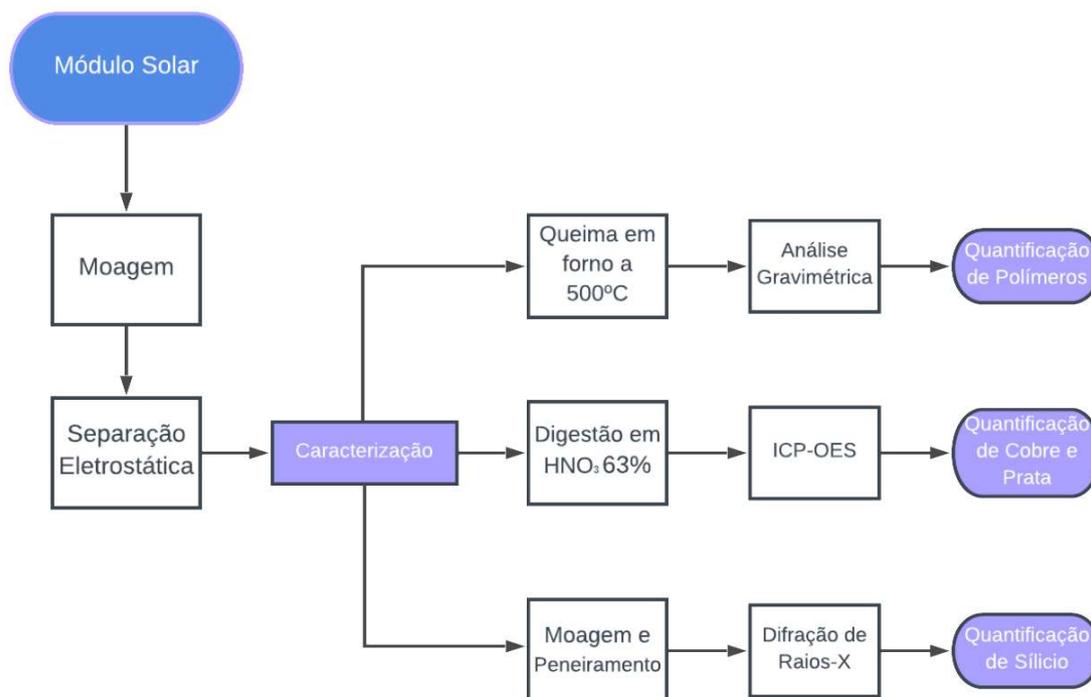
3.3 Quantificação de Silício

Considerando que os processos anteriores de digestão e queima foram eficazes, ou seja, a digestão dos metais e a queima dos polímeros foram completas, o material final é composto por silício e vidro. Para quantificar o silício, é necessário um método que analise a estrutura atômica da amostra, considerando que uma análise elementar seria inviável, pois a molécula do vidro corresponde ao óxido de silício.

A difração de raios X é uma técnica na área de caracterização de materiais capaz de fornecer informações a respeito da maneira em que ambos tipos de materiais, cristalinos ou não cristalinos,

estão orientados em seus níveis atômicos. O fenômeno da difração é característico de qualquer onda e consiste na interação da onda com a nuvem eletrônica de uma amostra. Os raios X são ondas eletromagnéticas de alta energia que sofrem um espalhamento elástico pelos átomos de um determinado material. Obtém-se, então, para materiais cristalinos, um padrão de difração com picos definidos relacionados ao processo de interferência construtiva gerado pela regularidade em que os átomos estão organizados na estrutura cristalina do material. Considerando que cada material em uma determinada fase cristalina possui uma estrutura cristalina única e diferente das demais, é possível, através das medidas das direções de espalhamento dos feixes difratados, determinar as diferentes fases cristalinas em um material (SURYANARAYANA; NORTON 1998). Após a queima do material no forno elétrico, o restante foi moído em almofariz de alumina e peneirado através uma malha de 37 micrometros. Esse material, então, foi misturado com um padrão interno (10% em massa de óxido de zinco) e analisado por difração de raios X utilizando um difratômetro Siemens (Bruker AXS-Germany D5000) através do método de Rietveld realizados no Laboratório de Difractometria de Raios X (IGEO/UFRGS).

Figura 7. Fluxograma ilustrando o processo utilizado



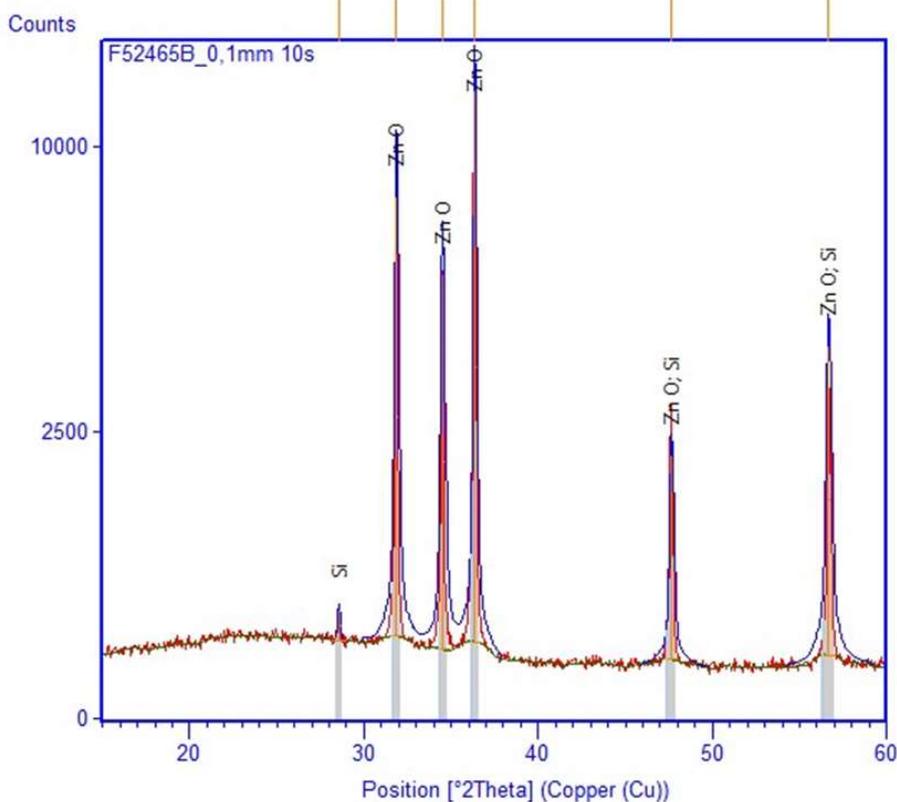
A figura 7 resume em um fluxograma o processo de caracterização dos materiais de interesse.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise por ICP-OES confirma a presença de prata e cobre no módulo, onde a soma das concentrações dos compartimentos condutores e misto somaram 95% e o compartimento dos não condutores o restante dos 5%.

Em relação a queima controlada e a análise dos polímeros, a soma da porcentagem total dos polímeros compartimentos meio e não condutor somaram 97% e o compartimento condutor, o restante dos 3%.

Figura 8. Difratoograma de uma amostra com o padrão interno misturado



Considerando a Figura 8, é possível visualizar uma fase amorfa correspondente ao vidro durante todo o difratograma. Também é possível visualizar picos para o silício e para o óxido de zinco, sendo o último adicionado propositalmente para a técnica. Sendo assim, possível diferenciar quantitativamente o silício policristalino do vidro. É importante ressaltar, segundo esse difratograma, que não há nenhuma outra fase presente, e conseqüentemente os processos anteriores de digestão e queima foram eficazes na obtenção dos metais e na remoção dos polímeros.

CONCLUSÃO

Com este estudo, pode-se concluir que:

- É possível avaliar a concentração de todos os materiais de interesse como a prata, cobre, silício polímeros e vidro no resíduo de módulos fotovoltaicos;
- A digestão em ácido nítrico é eficaz na recuperação dos filamentos metálicos de prata e cobre;
- A queima a 500° é eficaz na avaliação da quantidade de polímeros;
- Através do método de Difração de Raios X utilizando método de Rietveld é possível quantificar o silício policristalino em uma mistura com vidro.

REFERÊNCIAS

BP Energy Outlook 2019 edition. Disponível em: < <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2019.pdf>> Acesso em: 20/03/2019.

BP Energy Outlook 2019 edition. Disponível em: < <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/coal-demand-by-region-eo19-p102-l.pdf>> Acesso em: 20/03/2019.

BRASIL, Lei Nº 9.478, de 6 de agosto de 1997. Casa Civil Subchefia para Assuntos Jurídicos.

DIAS, P., SCHMIDT, L., GOMES, L.B. et al. Recycling Waste Crystalline Silicon Photovoltaic Modules by Electrostatic Separation. J. Sustain. Metall. 4: 176, 2018.

DIAS, P; JAVIMCZIK, S; BENEVIT, M; et al. Recycling WEEE: Extraction and concentration of silver from waste crystalline silicon photovoltaic modules. Waste Manag 57:220–225, 2016.

DIAS, P; JAVIMCZIK, S; BENEVIT, M; et al. Recycling WEEE: polymer characterization and pyrolysis study for waste of crystalline silicon photovoltaic modules. Waste Manag 60:716–722, 2016.

ERIEZ MPPM-618C Instalation operation maintenance manual - Laboratory electrostatic separator; High tension roll (HTR) separator, 2013.

FIANDRA, V; SANNINO, L. ANDREOZZI, C. GRADITI, G. End-of-life of silicon PV panels: A sustainable materials recovery process. Waste Management Volume 84, Pages 91-1011, February 2019.

GONÇALVES VASCONSELOS SAMPAIO, P; ORESTES AGUIRREZ GONZALEZ, M; Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. Renewable and Sustainable Energy Reviews Volume 74, Pages 590-601, July 2017.

INTERNACIONAL ENERGY AGENCY (IEA). Global Energy & CO2 Status Report. Disponível em: < www.iea.org/geco/renewables/> Data de acesso: 20/03/2019.

LAI, KC; LIM, SK; TEH, PC; et al. Modeling Electrostatic Separation Process Using Artificial Neural Network (ANN). Procedia Comput Sci 91:372–381, 2016.

PRASAD, P.V.V.; THOMAS, J.M.G.; NARAYANAN, S. Global Warming Effects. Encyclopedia of Applied Plant Sciences (Second Edition) Volume 3, Pages 289-299, 2017.

SALAMA, A; RICHARD, G; MEDLES, et al. Distinct recovery of copper and aluminum from waste electric wires using a roll-type electrostatic separator. Waste Management Volume 76, Pages 207-216, June 2018.

SONG, Y; WANG, N. Exploring temporal and spatial evolution of global coal supply-demand and flow structure. Energy Volume 168, Pages 1073-1080, 1 February 2019.

SURIANARAYANA, C; GRANT NORTON, M. X-Ray Diffraction A Practical Approach. 1998.

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

WANG, T.Y.; HSIAO, J.C.; DU, C.H.; Recycling of materials from silicon base solar cell module. *Proceedings of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 2355–2358, 2012.

XU, Y; LI, J; TAN, Q; LAUREN PETERS, A; YANG, C. Global status of recycling waste solar panels: A review. *Waste Management* Volume 75, Pages 450-458, May 2018.