

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL**

LUANA SEIDEL ALBUQUERQUE

**EXTRAÇÃO DE PRATA A PARTIR DE PAINÉIS FOTOVOLTAICOS
INSERVÍVEIS POR MEIO DE LIXIVIAÇÃO COM TIOUREIA**

**VITÓRIA
2024**

LUANA SEIDEL ALBUQUERQUE

**EXTRAÇÃO DE PRATA A PARTIR DE PAINÉIS FOTOVOLTAICOS
INSERVÍVEIS POR MEIO DE LIXIVIAÇÃO COM TIOUREIA**

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

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Luciana Harue Yamane

VITÓRIA

2024


LUANA SEIDEL ALBUQUERQUE

**EXTRAÇÃO DE PRATA A PARTIR DE PAINÉIS FOTOVOLTAICOS
INSERVÍVEIS POR MEIO DE LIXIVIAÇÃO COM TIOUREIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável (Modalidade Profissional) da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável na área de concentração em Saneamento Ambiental e Saúde Pública.

Aprovada em 27 de fevereiro de 2024.

COMISSÃO EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **LUCIANA HARUE YAMANE**
Data: 27/02/2024 16:33:11-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^a Dr.^a Luciana Harue Yamane
Orientadora - PPGES/CT/UFES

Documento assinado digitalmente
 **RENATO RIBEIRO SIMAN**
Data: 27/02/2024 16:54:34-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Renato Ribeiro Siman
Examinador Interno - PPGES/CT/UFES

Documento assinado digitalmente
 **HUGO MARCELO VEIT**
Data: 27/02/2024 16:43:25-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit
Examinador Externo - UFRGS

AGRADECIMENTOS

Agradeço mestrado por me fazer conhecer uma excelente pessoa e orientadora Luciana Harue Yamane que estava ali me cobrando e me incentivando pra eu alcançar meus objetivos. Agradeço ao Renato por me levar para equipe do LAGESA.

Agradeço a Larisse Susy Silva de Oliveira por fornecer os painéis fotovoltaicos utilizados neste trabalho.

Agradeço ao mestrado pelas pessoas que me fez conhecer (Yasmim, Suzana, Fernanda, Tânia, Juliana, Hendrigo, Carolina, Katarina) e fazer uma trajetória mais leve, inclusive, na espera do almoço.

Agradeço a Yasmim! Obrigada pela amizade e parceria, por estar presente em todas as horas, por compartilhar a felicidade e me colocar pra cima quando nem eu acreditava. Você fez/faz diferença na minha vida!

Agradeço a minha família: pai, mãe, irmãos (Kamila, Marcela e Felipe), Téssia, Daniel e aos meus presentes do ano passado, meus sobrinhos Yan e Martina. Vocês me trazem luz, energia, força, amor e muito orgulho de pertencer a essa família! Agradeço também a família do meu marido: Valéria, Hamiltons, Eduardo, Michele e meus sobrinho Lucas e Aziz. O amor de vocês também foi fundamental.

Agradeço ao meu marido pela compreensão, suporte e amor. Por estar sempre presente me incentivando e acreditando em mim, em todos os momentos! Oxe, pelo carinho e momentos obrigatórios de descanso/passeios.

Agradeço aos meus amigos da faculdade e da escola pela força que sempre me deram. Aos meus amigos de trabalho Geilma, Denise e principalmente Breno, Henrique e Márcio. Vocês foram fundamentais no meu mestrado.

Agradeço aos técnicos do LABSAN Larissa, Bianca e Rodrigo. Como também a equipe do LEA, principalmente a técnica Larissa e a professora Maria Thereza pela parceria do laboratório.

Agradeço minha psicóloga pela minha sanidade mental.

Agradeço a Deus que sempre esteve comigo, guiando meus passos.

RESUMO

Dentre as energias renováveis, a energia solar é a segunda mais utilizada no Brasil e a durabilidade de um painel fotovoltaico é de cerca de 25 anos. No entanto, é possível que o painel se torne inservível antes deste tempo devido a avarias. E à medida que o mercado se expande, é previsto um aumento na produção desse resíduo e é crucial realizar a reciclagem de painéis fotovoltaicos. Entre os painéis produzidos até o momento, o painel de silício cristalino é o mais utilizado no mundo e nele contém vidro, alumínio, filamentos metálicos, EVA, como também silício, cobre, chumbo, prata, entre outros metais. O metal que se destaca no painel fotovoltaico devido o seu valor agregado e criticidade no globo terrestre é a prata. Com objetivo de reaproveitar a prata contida nos painéis fotovoltaicos, este estudo visa determinar as condições ótimas e o potencial para sua extração a partir de células inservíveis por meio de lixiviação com tioureia. Para tanto, foi realizado a composição gravimétrica do painel fotovoltaico de silício cristalino e a concentração inicial de metais (Ag, Cu e Pb). Foi utilizado o planejamento experimental Box-Behnken em três níveis equidistantes para identificar a melhor configuração das variáveis de controle para extração: concentrações de tioureia, ácido sulfúrico, íon férrico e relação sólido-líquido. Os resultados obtidos na condição ótima de extração foram de 82%, sendo ácido sulfúrico a 0,1mol/L, tioureia a 20g/L, íon férrico a 5g/L e razão sólido-líquido de 125g/L no tempo de 60 minutos com temperatura constante a 25°C e rotação de 200rpm. Ainda, a partir da modelagem estatística identificou-se que as variáveis significativas foram ácido sulfúrico, razão sólido líquido, íon férrico e as interações ácido sulfúrico-íon férrico e ácido sulfúrico-razão sólido líquido.

Palavras-chave: painel fotovoltaico, célula fotovoltaica, prata, lixiviação, tioureia.

ABSTRACT

Among renewable energies, solar energy is the second most used in Brazil, and the durability of a photovoltaic panel is approximately 25 years. However, it is possible for the panel to become unusable before this time due to damages. As the market expands, an increase in the production of this waste is predicted, and it is crucial to recycle photovoltaic panels. Among the panels produced so far, the crystalline silicon panel is the most used in the world and it contains glass, aluminum, metallic filaments, EVA, as well as silicon, copper, lead, silver, among other metals. The metal that stands out in the photovoltaic panel due to its added value and criticality on the Earth is silver. With the aim of reusing the silver contained in photovoltaic panels, this study aims to determine the optimal conditions and potential for its extraction from unusable cells through leaching with thiourea. For this purpose, the gravimetric composition of the crystalline silicon photovoltaic panel and the initial concentration of metals (Ag, Cu, and Pb) were determined. The Box-Behnken experimental design was used at three equidistant levels to identify the best configuration of control variables for extraction: thiourea concentrations, sulfuric acid, ferric ion, and solid-liquid ratio. The results obtained under optimal extraction conditions were 82%, with sulfuric acid at 0.1 mol/L, thiourea at 20 g/L, ferric ion at 5 g/L, and solid-liquid ratio of 125 g/L at a constant temperature of 25°C and rotation of 200 rpm. Furthermore, statistical modeling identified that the significant variables were sulfuric acid, solid-liquid ratio, ferric ion, and the interactions sulfuric acid-ferric ion and sulfuric acid-solid-liquid ratio.

Keywords: photovoltaic panel, photovoltaic cell, silver, leaching, thiourea.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Arranjo de painéis fotovoltaicos	19
Figura 2 Classificação de painéis fotovoltaico.....	21
Figura 3 Estrutura do painel fotovoltaico de silício primeira geração	24
Figura 4 Diagrama de blocos da metodologia adotada	34
Figura 5 Painel fotovoltaico de silício policristalino estudado neste trabalho.	35
Figura 6 Componentes separados manualmente do painel fotovoltaico	36
Figura 7 Célula fotovoltaica cominuída	37
Figura 8 Moinho pulverizador de argola vibratório	38
Figura 9 Ensaio de lixiviação da célula fotovoltaica na Incubadora shaker.....	42
Figura 10 Composição gravimétrica (%p/p) dos painéis fotovoltaicos estudados.	44
Figura 11 Configuração do painel fotovoltaico, marcado pela célula fotovoltaica, identificando os contatos de prata ou fingers	48
Figura 12 Extração de prata, cobre e chumbo nos 27 ensaios após 60 minutos de reação	53
Figura 13 Extração de prata obtida com concentrações de tiourea de 15g/L, 20g/L e 25g/L	55
Figura 14 Extração da prata em função do tempo de reação	59
Figura 15 Extração de prata em função da razão S/L	61
Figura 16 Distribuição das eficiências das extrações de prata aos 60 minutos para as razões S/L de 12,5g/L, 68,75g/L e 125g/L em gráfico <i>Boxplot</i>	61
Figura 17 Extração de prata em função da concentração de ácido sulfúrico	63
Figura 18 Distribuição das eficiências das extrações de prata aos 60 minutos para o ácido sulfúrico nas concentrações de 0,1 mol/L, 0,55mol/L e 1mol/L em gráfico <i>Boxplot</i>	63
Figura 19 Extração de prata em função da concentração de íons férricos	65

Figura 20 Distribuição da eficiência da extração da prata aos 60 minutos em função da concentração de íons férrico em 2g/L, 5g/L e 8g/L em gráfico <i>Boxplot</i>	65
Figura 21 Gráfico das médias nos tempos de 60, 120 e 180 minutos.....	68
Figura 22 Diagrama de Pareto para extração da prata em 60 minutos.....	70
Figura 23 Gráfico de resíduo da prata aos 60 minutos.	72
Figura 24 Gráfico de dispersão de resíduo versus valor ajustado da prata aos 60 minutos.....	73
Figura 25 Gráfico de contorno para concentrações íon férrico e ácido sulfúrico no ponto ótimo.....	74
Figura 26 Gráfico de contorno para razão S/L e concentrações ácido sulfúrico no ponto ótimo.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Proporção dos materiais presentes nos painéis fotovoltaicos de silício cristalino e respectivos valores econômicos relativos.	26
Tabela 2 Condições experimentais ótimas para recuperação de prata em placas de circuito impresso nos estudos reportados na literatura.	31
Tabela 3 Planejamento dos experimentos codificados	40
Tabela 4 Dimensões e proporções em peso de painel fotovoltaico cristalino	45
Tabela 5 Caracterização da célula fotovoltaica cominuída.	47
Tabela 6 Concentração de Ag, Cu e Pb em % p/p nas células fotovoltaicas reportada em diferentes estudos.....	49
Tabela 7 Resultados da extração de prata, chumbo e cobre dos ensaios de lixiviação com tioureia a partir de células fotovoltaicas	50
Tabela 8 ANOVA para extração da prata.....	68
Tabela 9 Teste de Grubbs para os tempos de 60 minutos da prata.....	69

Tabela 10 Regressão com multivariáveis para extração da prata aos 60 minutos	70
Tabela 11 - Coeficientes dos termos significativos.....	71

LISTA DE QUADRO

Quadro 1 Teste de hipótese para ANOVA para extração da prata	68
--	----

LISTA DE ABREVIATURA

Ag Prata

AgSCN Tiocianato de prata

Al Alumínio

Cu Cobre

$CS(NH_2)_2$ Tioureia

DBB Delineamento Box-Behnken

DSF Dissulfeto de formamidina

EVA etileno vinil acetato

Fe^{3+} Íon férrico

Ga Gálio

H_2SO_4 Ácido Sulfúrico

HCl Ácido Clorídrico

HF Ácido Fluorídrico

HNO_3 Ácido Nítrico

NaOH Hidróxido de Sódio

PbO Óxido de chumbo

PCI Placa de Circuito Impresso

ppm Partes por milhão

REE Resíduo eletroeletrônico

S/L Razão entre Sólido e Líquido

SCN^- Íon tiocianato

S^0 Enxofre elementar

TU Tioureia

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS.....	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1 PAINÉIS FOTOVOLTAICOS.....	19
3.1.1 Tipos de painéis fotovoltaicos.....	20
3.1.2 Painéis fotovoltaicos de primeira geração	23
3.1.3. Reciclagem de painéis fotovoltaicos inservíveis	25
3.2 RECUPERAÇÃO DE PRATA A PARTIR DE FONTES SECUNDÁRIAS....	28
3.2.1 Recuperação de prata a partir de painéis fotovoltaicos	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO	34
4.2 ETAPA 1 – COMPOSIÇÃO GRAVIMÉTRICA.....	36
4.2.1 Preparo da amostra	36
4.3 ETAPA 2 - CARACTERIZAÇÃO DE METAIS DISSOLVIDOS.....	38
4.4 ETAPA 3 - LIXIVIAÇÃO COM TIOUREIA	39
4.4.1 Planejamento experimental	39
4.4.2 Procedimento experimental para ensaios de lixiviação	40
4.4.3. Análise Estatística.....	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1 ETAPA 1 – COMPOSIÇÃO GRAVIMÉTRICA.....	44
5.2 ETAPA 2 - CARACTERIZAÇÃO DA CÉLULA FOTOVOLTAICA.....	46

5.3 ETAPA 3 - LIXIVIAÇÃO COM TIOUREIA	50
5.3.1 Extração de metais	50
5.3.1.1 Influência da concentração de tioureia	54
5.3.1.2 Influência do tempo de reação.....	59
5.3.1.3 Influência da razão sólido-líquido	61
5.3.1.4 Influência da concentração de ácido sulfúrico	63
5.3.1.5 Influência do íons férrico.....	65
5.3.2 Análise estatística da prata.....	67
6. CONCLUSÃO	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78

1. INTRODUÇÃO

A busca por reduzir a emissão de gases do efeito estufa estimula a aplicação de fontes energéticas que não contribuam com aquecimento global. Os painéis fotovoltaicos atendem este objetivo através da transformação da energia proveniente da radiação solar em energia elétrica (IEA, 2023; Kwak et al., 2020; Wang et al., 2022).

De acordo com os dados da Empresa de Pesquisa Energética (EPE) e do Ministério de Minas e Energia (MME) (2022), a energia solar representou 5,5% de toda energia renovável produzida no Brasil em 2021 (Brasil, 2022). Além disso, apresentou elevação na oferta interna de energia de 28%, em 2020, em relação ao ano anterior, e de 33%, em 2021 em relação a 2020 (Brasil, 2022).

A utilização de painéis fotovoltaicos é proeminente no mundo e a evidência é o aumento da sua instalação em países como China, Índia, Estados Unidos, Japão e Austrália (Sampaio & González, 2017). Estes países, em 2018, atingiram 32GW de painéis fotovoltaicos instalados (IEA, 2019).

Os painéis fotovoltaicos tem vantagens quanto a facilidade para instalação, versatilidade de tamanhos e a sua durabilidade que é em torno de 25 anos, em média (Gahlot et al., 2022). No entanto, com a expansão desse mercado, espera-se que geração desse resíduo aumente no futuro à medida que os painéis se degradam e perdem eficiência (Abu Qadourah, 2022; Alazazmeh et al., 2022; Paiano, 2015). A previsão sobre a geração em escala mundial de painéis fotovoltaicos pode chegar a 1,3 M ton em 2040 (Domínguez & Geyer, 2019).

Com o intuito de minimizar a quantidade de resíduo gerado e promover a circularidade é importante avançar em processos de recuperação dos materiais presentes (Heath et al., 2022; IEA, 2019).

Dentre os tipos de painéis fotovoltaicos, o mais utilizado é o painel de silício cristalino (Chowdhury et al., 2020), tecnologia de primeira geração, sendo compostos por uma camada de vidro, uma estrutura de alumínio, uma película de etileno vinil acetato (EVA), células fotovoltaicas, caixa de junção e uma folha traseira de polímero (Sabia et al., 2022). Os materiais que podem ser recuperados devido ao valor agregado, destacam-se: vidro, cobre (Cu), alumínio (Al), pastilha

de silício (Si) e prata (Ag) (Ansanelli et al., 2021; Dhawan & Agrawal, 2022; Dias et al., 2016; Paiano, 2015; Wang et al., 2022).

A prata é utilizada nas células fotovoltaicas devido à propriedade de condutividade elétrica (Long et al., 2021). Segundo Dias et al. (2016) e De Oliveira et al. (2020), a quantidade de prata encontrada em painéis fotovoltaicos de silício cristalino pode chegar a 0,06% p/p painel fotovoltaico.

A extração de prata a partir de painéis fotovoltaicos pode ser realizada por meio de uma combinação de processos hidrometalúrgicos, eletrometalúrgicos e/ou pirometalúrgicos e ainda envolver etapas de pré-tratamento (térmico, físico e/ou mecânico) (Padoan et al., 2019; Sabia et al., 2022).

Os processos hidrometalúrgicos possuem vantagens como menor custo, menor demanda de energia e etapas de processamento relativamente simples, frente aos processos, sendo amplamente aplicada na recuperação de metais críticos e preciosos (Ahirwar & Tripathi, 2021; Paiva & Nogueira, 2021).

Como exemplos de processos hidrometalúrgicos, aplicados para lixiviação da prata pode-se utilizar diferentes agentes lixiviantes, tais como: cianeto, ácido nítrico, tiosulfato de amônio ou tioureia (Ding et al., 2019; L. Zhang & Xu, 2016). No entanto, a aplicação de cianeto e ácido nítrico, por produzirem soluções ácidas residuais e/ou vapores tóxicos, são menos atrativas sob o ponto de vista ambiental (Yang et al., 2017). Já o tiosulfato de amônio tem uma menor eficiência que o cianeto, em compensação não é tóxico e mais econômico (Akcil et al., 2015).

Por outro lado, o método de digestão a partir de tioureia em meio ácido é aplicado como método alternativo a cianetação com outros resíduos eletroeletrônicos para extração da prata (Batnasan et al., 2018; J. Chang et al., 2017; S. H. Chang & Halim, 2019; Ficeriová et al., 2008; Gurung et al., 2013; Lee et al., 2011; Zamprogno Rebello et al., 2020). No entanto, a utilização de tioureia em meio ácido ainda não foi explorada em painel fotovoltaico. Diante do exposto, surge o questionamento da eficiência da tioureia, como complexante alternativo para recuperação da prata em painéis fotovoltaicos.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desse trabalho é estudar uma rota de extração de prata a partir de células fotovoltaicas por meio da lixiviação com tioureia.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar o potencial de extração de prata a partir de painéis fotovoltaicos;
- Determinar as condições ótimas de extração da prata a partir de células fotovoltaicas por meio da lixiviação com tioureia.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

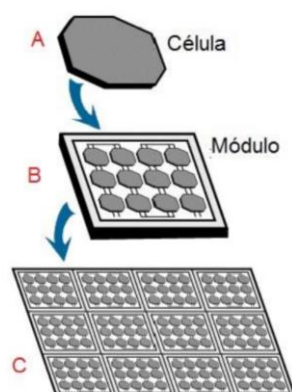
3.1 PAINÉIS FOTOVOLTAICOS

A energia solar é uma das fontes de energia renovável e de uso promissor no Brasil por ser uma região de clima tropical, como também é considerada uma energia limpa, pois não emite gases tóxicos ou gases de efeito estufa, podendo ser instalada em meio urbano, rural ou ainda industrial por não provocar ruído como a energia eólica.

O painel fotovoltaico transforma a energia solar em energia elétrica a partir do efeito fotoelétrico (Sampaio & González, 2017). O painel fotovoltaico é formado por unidades geradoras de eletricidade, denominadas células fotovoltaicas. A célula fotovoltaica transforma luz solar em eletricidade, através da mobilização de elétrons nos átomos de silício provocado pelos fótons provenientes da radiação eletromagnética dos raios solares (Dias, 2015).

As células fotovoltaicas são agrupadas em módulos, também chamados de painel fotovoltaico. A quantidade de células em módulo pode variar, tipicamente são utilizadas de 36, 66 e 72 células por módulo. As ligações entre células podem ser em série ou em paralelo, a depender da aplicação – objetivando tensão ou corrente (Marques, 2014). Um conjunto de painéis fotovoltaicos formam um arranjo, como ilustra a Figura 1.

Figura 1 Arranjo de painéis fotovoltaicos



Fonte: Dias, 2015.

Legenda: A: Célula fotovoltaica; B: Módulo fotovoltaico; C: Arranjo de painel fotovoltaico.

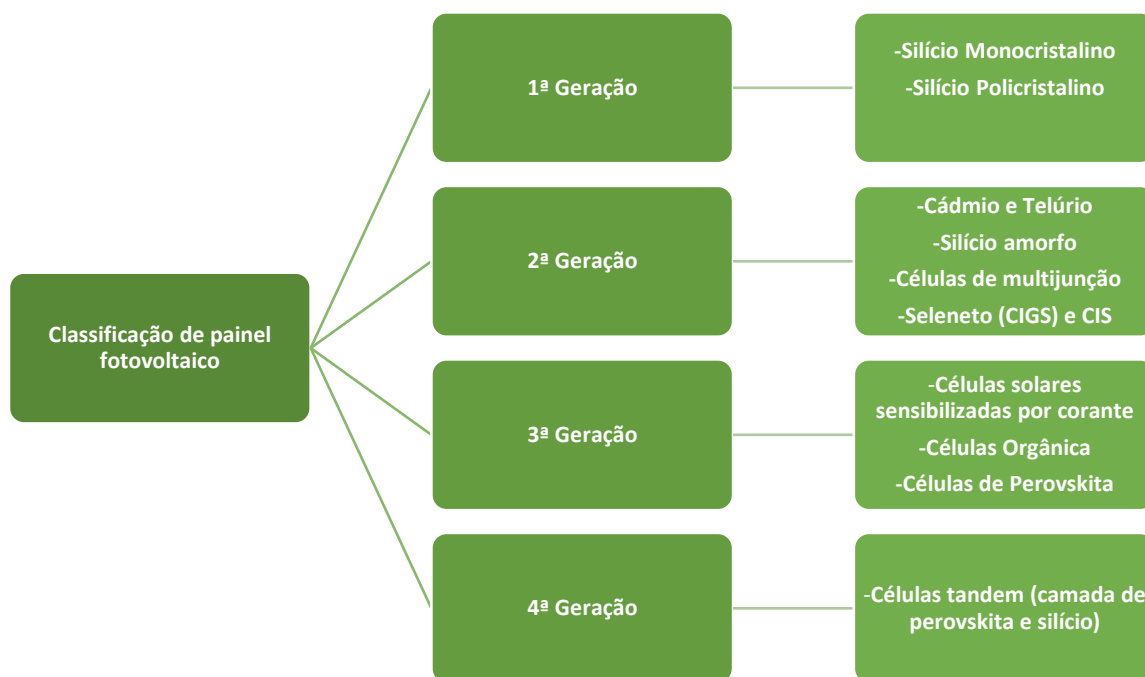
Para formar arranjos fotovoltaicos, como o mostrado na Figura 1, podem ser usados diferentes tipos de painéis fotovoltaicos, conforme detalhado a seguir.

3.1.1 Tipos de painéis fotovoltaicos

Os modelos de painéis fotovoltaicos produzidos atualmente podem ser classificados de acordo com sua geração e são classificados como: painéis de primeira geração, segunda geração, terceira geração e quarta geração (Fazal & Rubaiee, 2023; Paiano, 2015)

Esses painéis fotovoltaicos devem seguir as normas implementadas para manter a qualidade e assim atingir a maior durabilidade (Han et al., 2018). Estas normas foram criadas desde 1980 pelo International Electrotechnical Commission (IEC) que exige testes de qualidade. A maioria dos países adotam normas baseados no IEC 61215 e IEC 61730, assim como no Brasil (Aghaei et al., 2022). Na Figura 2 é apresentada a classificação e a respectiva composição dos painéis de acordo com a geração.

Figura 2 Classificação de painéis fotovoltaico



Fonte: Autoria própria

O painel fotovoltaico de primeira geração ou também chamado de silício cristalino tem como composto principal o silício, um dos elementos mais abundantes no globo terrestre, ficando atrás somente do oxigênio (Remello et al., 2015). Devido à essa quantidade, o silício é um elemento desenvolvido em pesquisas científicas e aperfeiçoado para melhor aproveitamento tecnológico (Paiano, 2015).

O silício monocristalino é produzido a partir do silício ultrapuro e para transformar em painel fotovoltaico, há um maior desperdício de material, por causa disso tem o preço mais elevado se comparado com o silício policristalino (Paiano, 2015).

A vantagem do uso silício monocristalino é a maior eficiência das células fotovoltaicas que vai de 16 a 22% (Paiano, 2015). Já o silício policristalino é um modelo com bom custo-benefício, por ser mais barato que o silício monocristalino, mas sua eficiência é em torno de 14-18%, um pouco menor comparado com o silício monocristalino, por ter uma pureza inferior (IEA, 2019).

Na segunda geração de painel fotovoltaico tem o modelo de cádmio e telúrio, que junto com os painéis de silício são os modelos mais estudados entre os painéis apresentados, e entre os modelos de segunda geração é o mais acessível. No entanto, é necessário um painel com maior dimensão para obter a mesma eficiência que o painel fotovoltaico de silício. Outra desvantagem é utilizar o cádmio, elemento tóxico, não sendo favorável sua utilização, devido ao potencial de impacto ambiental (Rabaia et al., 2022).

O painel fotovoltaico de silício amorfo possui uma fina camada de 1 μ m e um material semi-condutor, sendo adequado para locais com superfície curvilíneas, entretanto tem baixa eficiência ficando em torno de 14% (Yamaguchi et al., 2018).

Há também células de multijunção que contém silício amorfo e silício microcristalino, e sua eficiência chega a 10% (Schropp, 2006). Outro painel fotovoltaico é o de seleneto, este possui maior eficiência do que os restantes painéis de segunda geração já citados, mesmo assim sua eficiência atinge até 12% (EPIA, 2011).

Os painéis fotovoltaicos de terceira geração contêm o modelo de células solares sensibilizadas por corante, sendo de fácil fabricação e não tem componentes tóxicos. É produzido com dióxido de titânio e coberto por pigmentos que absorvem luz, no entanto possui uma eficiência de 4 a 6%, conseqüentemente, apresenta baixa eficiência (EPIA, 2011). Já as células solares orgânicas são elaboradas por materiais sustentáveis, contém estrutura flexível e apresentam eficiência de 13.0% a 18.2% (Rabaia et al., 2022). Os painéis fotovoltaicos de perovskita chegaram à eficiência de 23,7%. No entanto, o maior obstáculo é a instabilidade por ser mecanicamente frágil, sensível ao oxigênio e também por conter quase um terço de chumbo em peso (Fazal & Rubaiee, 2023; Green, 2019).

Os painéis de quarta geração, assim descritos por Fazal & Rubaiee (2023), são chamadas de células tandem ou multijuncionais que contêm uma camada de

perovskita (camada superior) e outra de silício (camada inferior) com eficiência promissora de 29% podendo chegar a 45% de eficiência. Por ter múltiplas camadas em um único painel fotovoltaico e ter semicondutores de alta qualidade seu processo de fabricação é dispendioso e não acessível em larga escala (Fazal & Rubaiee, 2023; Khan et al., 2022).

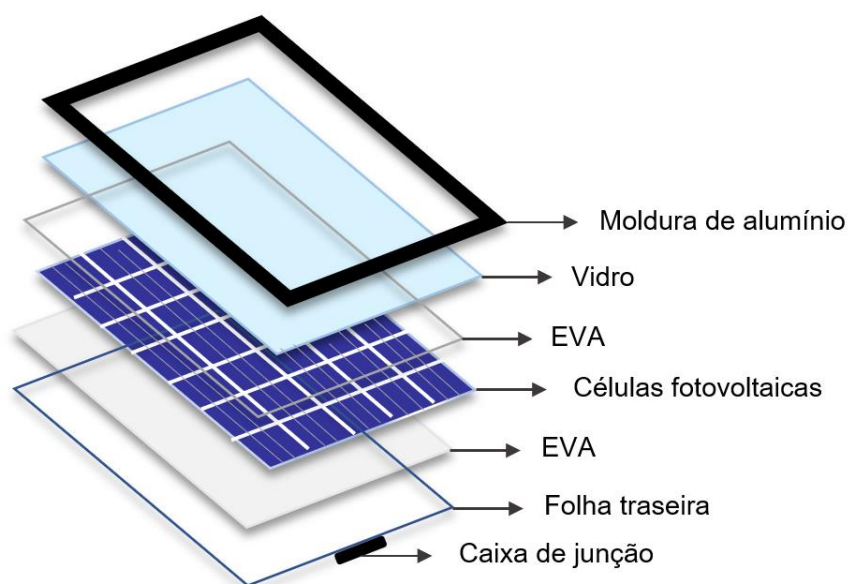
Dentre os painéis supracitados, o painel fotovoltaico mais empregado é o painel de primeira geração devido ao melhor custo-benefício (Dias et al., 2016) .

3.1.2 Painéis fotovoltaicos de primeira geração

Neste trabalho serão estudados painéis de primeira geração, pois segundo IEA (2019), as células mais utilizadas pelos países membros do Photovoltaic Power Systems Programme do são produzidas por silício cristalino e estima que mais de 97% são constituídas deste material. Foi a primeira tecnologia de energia solar a atingir 10% de eficiência em 1957 entre as quatro gerações apresentadas anteriormente (Aghaei et al., 2022).

Os painéis fotovoltaicos de primeira geração contêm uma esquadria de alumínio que emoldura o painel. Já o vidro fica enquadrado pela moldura de alumínio. Para aderir a placa de células fotovoltaicas ao vidro e ao *backsheet* que reveste as células fotovoltaicas utiliza-se comumente um encapsulante chamado de etileno vinil acetato (EVA). A estrutura citada pode ser visualizada pela Figura 3.

Figura 3 Estrutura do painel fotovoltaico de silício primeira geração



Fonte: Autoria própria

Um dos componentes do painel fotovoltaico é a folha traseira (*backsheet*). Sua composição, geralmente, é de fluoreto de polivinila e tereftalato de polietileno, para diminuir avarias, como choque térmico e mecânico (Deng et al., 2022). O vidro é utilizado com o mesmo princípio de conservação do painel que seria contra sua degradação. Alguns fabricantes utilizam também silicones com objetivo de proteger as partes internas (Deng et al., 2022; P. Dias & Veit, 2015).

As células fotovoltaicas, são protegidas pelo EVA e a folha traseira, e segundo Deng et al. (2022), representam 5% do peso, no entanto são a parte mais valiosa do painel fotovoltaico, equivalendo a mais de 50% do valor intrínseco do painel. O silício cristalino presente na célula apresenta elevada pureza, atingindo o nível de 99,99% (Yue et al., 2022).

Os filamentos metálicos ficam em contato direto com as células fotovoltaicas e são compostas por cobre atingindo 0,8% do peso, estanho (0,1% do peso) e chumbo (0,1% do peso) (Deng et al., 2022). Já os contatos elétricos são empregados na célula fotovoltaica com objetivo de conduzir a eletricidade, por isso, são utilizados metais com propriedade de condutividade elétrica como prata e cobre (Lin et al., 2011).

Por fim, apesar da durabilidade dos painéis fotovoltaicos de silício cristalino ser em média de 25 anos, quando chegam ao fim de vida útil tornam-se inservíveis, e a reciclagem permite recuperar os materiais de interesse econômico proporcionando retorno financeiro, além de minimizar impactos ambientais causados pela extração primária (Dias, 2015).

3.1.3. Reciclagem de painéis fotovoltaicos inservíveis

Os painéis fotovoltaicos têm em média 25 anos de duração, mas podem chegar ao fim de vida antes mesmo deste tempo, devido à quebra do vidro, defeito de fabricação, falha de instalação entre outros defeitos.

Isso evidencia a importância da investigação de viabilidade técnica da reciclagem de painéis fotovoltaicos inservíveis que começou em 1990, expandindo a partir dos anos 2000, mas somente a partir de 2010 surgiram alguns estudos focados na recuperação de materiais (Latunussa et al., 2016; Seo et al., 2021). A estimativa da quantidade total de painéis fotovoltaicos inservíveis prevista para 2050 é de aproximadamente 60 milhões de toneladas (Iakovou et al., 2024). Evidenciando a necessidade de reciclagem de painéis fotovoltaicos inservíveis.

Ao realizar a reciclagem do painel fotovoltaico em fim de vida tem vantagens como: primeiro a redução do esgotamento do material, por exemplo da prata, em segundo, descarte adequado de metais tóxicos como chumbo. Em terceiro, gerar renda pela recuperação de metais com alto custo, entre esses metais estão o cobre, alumínio e prata. Já em quarto, também pode economizar energia ao utilizar materiais reciclados do próprio painel fotovoltaico (Akram Cheema et al., 2024).

No entanto, atualmente para reciclar painéis fotovoltaicos é fundamental haver uma política de logística reversa obrigatória para viabilizar a coleta e a reciclagem. No entanto, são utilizados regulamentos específicos por alguns países que foram direcionados aos resíduos e seus devidos descarte.

Essas medidas foram adotadas em somente alguns locais. A União Europeia segue a diretiva de REEE desde 2012 e estipula que os produtores (fabricantes, vendedores e distribuidores) são responsáveis pelos custos de coleta, tratamento e monitoramento dos painéis fotovoltaicos em fim de vida. Com essa medida, a

União Europeia e o Reino Unido atingiram taxa de reciclagem de 80-85% (Majewski et al., 2021).

Na China investiu em programas de pesquisa e desenvolvimento durante 2019 e 2022 para reciclar painéis fotovoltaicos. A partir das pesquisas realizadas, foi criado o Centro de Desenvolvimento da Indústria de Reciclagem Fotovoltaica em 2022 em Jiaxing. Alguns estados da Austrália adotaram a proibição de depósitos de painéis fotovoltaicos em aterros sanitários. Contudo os centros de reciclagem para receber esse resíduo são limitados, podendo não ser capazes de atender a demanda de painéis fotovoltaicos inservíveis que surgem (IEA, 2023). Enquanto no Japão instalações superiores a 10kW a partir de julho de 2022 tiveram que fazer uma reserva de custos para os painéis fotovoltaicos em fim de vida (IEA, 2023).

De maneira geral, os painéis fotovoltaicos inservíveis devem seguir para reciclagem com intuito de diminuir a exploração de recursos naturais e diminuir gastos com a produção de novos painéis (Xu et al., 2018).

Na Tabela 1, é possível identificar os materiais passíveis de reciclagem com os respectivos valores econômicos relativos.

Tabela 1 Proporção dos materiais presentes nos painéis fotovoltaicos de silício cristalino e respectivos valores econômicos relativos.

Material	Porcentagem do painel fotovoltaico (% p/p)	Valor econômico relativo	De interesse para a reciclagem?
Silício	2~3	Alto	Sim
Prata	0,006~0,08	Alto	Sim
Cobre	4,4~7	Alto	Sim
Alumínio	10~20	Médio	Sim
Vidro	69~75	Baixo	Sim
Caixa de junção	2	Baixo	Sim
Polímeros (EVA, PVF)	7	-	Não
Boro	<0,1	-	Não
Fósforo	<0,1	-	Não
Dióxido de estanho	<0,1	-	Não
Estanho	-	-	Não
Chumbo	<0,1	-	Não

Fonte: (Wang et al., 2022) Adaptado.

Conforme observado na Tabela 1, a prata possui alto valor econômico relativo, no entanto, a reciclagem de painéis fotovoltaicos em escala comercial é concentrada na recuperação dos materiais com maior percentual em peso como: vidro e alumínio (estrutura em volta do painel fotovoltaico), sendo recuperados em centro de triagem e equivalem a 85% em peso do painel fotovoltaico.

O preço de mercado do alumínio é de US\$ 2.182,50 por tonelada (05/03/2024) (*London Metal Exchange (LME)*, 2024) e enquanto o preço de mercado do vidro é de US\$ 52,01 por tonelada de vidro (05/03/2024) (*TGLI*, 2024). De acordo com BIO Intelligence Service (2011), analisando o impacto ambiental causado pelo painel fotovoltaico em fim de vida, a reciclagem de vidro e alumínio apresentam como um dos maiores potenciais para reduzir os impactos ambientais do resíduo sólido gerado, em vista das opções de tratamento deste tipo de resíduo.

Em escala industrial pode ser visto a reciclagem de painéis fotovoltaicos em algumas empresas como: First Solar, Reiling GmbH & Co e SASIL S.P.A. A First Solar fabrica painéis fotovoltaicos de filme fino e recicla 90% dos componentes do painel fotovoltaico em fim de vida, que são: vidro, encapsulante e semicondutores (First Solar, 2024). Enquanto a Reiling, empresa alemã, recicla: vidro (grão fino), silício, vidro (grão grosso), filamentos metálicos (cobre estanhado) e alumínio. Antes da reciclagem, esta empresa faz testes também para identificar se os painéis fotovoltaicos descartado podem ter a segunda vida com intuito da reutilização. Caso não passe nessa análise, segue para reciclagem (Reiling Unternehmensgruppe, 2022). Já a empresa SASIL S.P.A. na Itália tem o projeto FRELP, para recuperação total dos painéis fotovoltaicos em fim de vida recuperando: alumínio e conectores, EVA e vidro, cinzas de EVA, silício e metais da cinza (SASIL, 2024).

Enquanto em escala laboratorial, as pesquisas se concentram na extração de silício e prata, o que reforça a importância do presente projeto de pesquisa (Sah et al., 2022).

Diante do exposto, a seguir são descritos os processos de recuperação de prata a partir de fontes secundárias reportados na literatura que nortearam as definições metodológicas do projeto.

3.2 RECUPERAÇÃO DE PRATA A PARTIR DE FONTES SECUNDÁRIAS

O consumo da prata aumentou pelo quinto ano seguido em 2021 (Geological Survey), e de acordo com projeções, em menos de 21 anos é passível das minas exploradas esgotarem (Tao et al., 2020), o que corrobora com a necessidade de estudos visando a recuperação a partir de fontes secundárias como os painéis fotovoltaicos.

A recuperação da prata a partir de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE), de forma geral, tem sido estudada com placas de circuito impresso (PCI) de celular (Batnasan et al., 2018; Behnamfard et al., 2013; S. H. Chang & Halim, 2019), discos rígidos de computadores (Ding et al., 2019), PCI de computador (Ficeriová et al., 2008), circuito integrado (Lee et al., 2011) e também em painel fotovoltaico (W. S. Chen et al., 2021; Dias et al., 2016; Luo et al., 2021; Sah et al., 2022; Yang et al., 2017). Entretanto, não se tem um processo consolidado industrialmente para recuperar prata a partir de painel fotovoltaico, além dos estudos explorarem diferentes rotas de reciclagem.

Pela rota hidrometalúrgica, o processo de extração da prata ocorre pela lixiviação utilizando agentes lixiviantes, tais como: cianeto, ácido nítrico, tiosulfato de amônio e tioureia (Deng et al., 2022a; Ding et al., 2019; Ribeiro & Pinho, 2017; L. Zhang & Xu, 2016). A velocidade da extração varia conforme a temperatura, concentrações dos agentes lixiviantes, dimensão das partículas, e gradiente de agitação da solução (Deng et al., 2022b; Ribeiro & Pinho, 2017).

A lixiviação com cianeto é adotada pela eficiência de recuperação, contudo, a faixa de pH que propicia essa extração é entre 10 e 10,5, dado que nessa faixa o cianeto permanece estável. Quando o pH está abaixo de 8,2, o cianeto fica instável e volatiliza gerando gás cianídrico, que é tóxico. Devido ao risco à saúde, seu emprego como lixivante tem reduzido (Ding et al., 2019). Além disso, antes da cianetação há exigência de um pré-tratamento ácido, no entanto, como o processo acontece em meio básico, é necessário ajustar o pH antes de iniciar seu uso (Atalay, 2002).

Já o ácido nítrico é o mais adotado nas rotas de reciclagem de painéis fotovoltaicos com objetivo de extrair a prata. No entanto, a desvantagem do ácido nítrico é por ser tóxico e produzir óxido de nitrogênio e ter alto custo, necessitando o tratamento

dos gases emitidos como também da água residual utilizada (Maani et al., 2020; Padoan et al., 2019; Yin et al., 2014).

Conseqüentemente, outros tipos de agentes lixiviantes para substituir o cianeto e o ácido nítrico na extração de prata como tiosulfato e a tioureia podem ser explorados alternativamente.

O tiosulfato, assim como o cianeto, é utilizado em meio básico para extração de metais preciosos. Comparado ao cianeto, o tiosulfato possui menor eficiência na dissolução de metais, porém, o valor desse reagente é menor, possui maior velocidade da recuperação de metais e não é tóxico (Aylmore & Muir, 2001; Ribeiro & Pinho, 2017). No entanto, cabe ressaltar a instabilidade do tiosulfato quando entra em contato com íons cobre, mas de acordo com Aylmore e Muir, (2001), caso as concentrações amônia, tiosulfato, cobre e oxigênio forem apropriados é possível fazer a recuperação de metais preciosos.

Já a tioureia possui algumas vantagens se comparada com a cianetação por ter menor custo, ser menos tóxica e com rendimento acima de 90% da prata (Atalay, 2002; S. H. Chang & Halim, 2019). Outra vantagem da tioureia é a maior seletividade para extrair a prata, o que acarreta em menor recuperação de cobre em relação ao cianeto, chegando a ser até 3 vezes menor (Chen et al., 1980). Sua aplicação é geralmente realizada em meio ácido para recuperar metais preciosos e o agente oxidante testado mais eficiente é o sulfato férrico (Chen et al., 1980; Lacoste-Bouchet et al., 1998).

A desvantagem da tioureia é ser tóxica se ingerida e também se entrar em contato com organismos aquáticos (FIPSQ, 2018), sendo, portanto, necessário o controle e o tratamento dos efluentes gerados durante o processo.

Dentre os estudos que utilizaram a lixiviação ácida de tiouréia, pode-se citar (Lee et al., 2011), que analisaram a recuperação de ouro, prata e cobre a partir de circuitos integrados variando a concentração de tiouréia, sulfato férrico, tempo e temperatura. Os autores atingiram uma extração de 100% desses metais com granulometria abaixo de 50 mesh.

Ficeriová et al. (2008) buscaram comparar resíduos distintos na recuperação de ouro e prata a partir de placas de computador, resíduos cerâmicos e resíduo de ourives (94% e 97%, respectivamente para prata e ouro) em 120 minutos.

Gurung et al. (2013) analisaram a extração de prata e ouro a partir de PCI de celular. Os parâmetros analisados foram a variação da concentração de tiouréia (0,03 a 1,00 mol/L), concentração do ácido sulfúrico (0,01 a 1,00 mol/L) e sólido/líquido de 10 a 70 ml para 0,2 g da amostra, e obtiveram 100% da extração de prata e ouro.

Por outro lado, Behnamfard et al. (2013) estudaram uma rota hidrometalúrgica em PCI envolvendo 4 etapas, sendo as duas primeiras utilizando ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio para extrair o cobre. A terceira etapa aplicou a tioureia com objetivo recuperar prata e ouro, e a quarta etapa utilizou ácido clorídrico para extrair o restante do ouro e paládio, obtendo ao final a recuperação de 71,36% da prata. Neste processo os autores variaram a temperatura de 25 a 35 °C e o range do tempo analisado foi de 1 a 3h, coletando amostra de meia em meia hora.

Chang & Halim (2019) extraíram prata e ouro a partir de PCI de celular por lixiviação ácida de tiouréia variando alguns parâmetros. Para determinar os efeitos causados pela temperatura variando de 25 a 55°C, concentração de tioureia de 10 a 25g/L, tempo de lixiviação de 1-4h e a concentração do agente oxidante no intervalo de 0,2-0,8% v/v. A maior eficiência atingiu a 96% e 90% da extração do ouro e da prata, respectivamente.

Já Batnasan et al. (2018) aplicaram um pré-tratamento no resíduo de PCI de celular por meio de lixiviação oxidativa de alta pressão e a 800°C para remover cobre, para em seguida, extrair 81% de prata, 91% do ouro e 11,9% paládio com tiouréia. Para atingir melhores condições de experimentais variou o ácido sulfúrico 0,5 mol/L a 4 mol/L, concentração de tioureia de 0,25 g/L a 20 g/L e concentração de oxidante variou de 0 g/L a 7,5 g/L.

Zamprogno Rebello et al. (2020) recuperaram 75% da prata a partir de PCI da lâmpada de LED à temperatura de 25 °C em 1h de reação, variando a concentração de tiouréia e íons férrico.

As condições ótimas para extração da prata por meio de lixiviação ácida com tiourea dos estudos supracitados estão compiladas na Tabela 2.

Tabela 2 Condições experimentais ótimas para recuperação de prata em placas de circuito impresso nos estudos reportados na literatura.

Resíduo	Concentração Inicial	Granulometria (μm)	TU (g/L)	Fe ³⁺ (g/L)	H ₂ SO ₄ (mol/L)	T (°C)	rpm	S/L	% Ag	Autor
Circuito integrado	Au 860,05 ppm Ag 1323,12 ppm Cu 37259,7ppm	>300	14	2,6	1	20	150	1/100	100	LEE; TANG; POPURI (2011)
Placas de PC	Au 0,25% Ag 0,18% Cu 0,85%	NI	10	5,0	0,1	20	500	1/80	71	FICERIOVÁ et al. (2008)
PCI de celular	Au 3,2 mg/g Ag 6,8 mg/g	53 a 75	38	5,6	0,01	30	150	0,285/100	>80	GURUNG et al. (2013)
Pó de sinterização	Ag 699g/ton Fe ₂ O ₃ 52,99% PbO 19,09%	NI	22	8,0	pH1	45	300	1/80	89,9	CHANG et al. (2017)
PCI	Au 130,25 mg/kg Ag 704,31 mg/kg Cu 19187 mg/kg Pd 27,59 mg/kg	NI	20	6,0	0,1	25	200	NI	71,36	BEHNAMFARD; SALARIRAD; VEGLIO, (2013)
PCI de celular	Au 3,75 mg/g Ag 1,58 mg/g	149	20	8,0	pH1	25	200	NI	90	CHANG; HALIM, (2019)
PCI de celular	NI	< 106	20	5,6	0,25	NI	500	1/20	81	BATNASAN; HAGA; SHIBAYAMA, (2018)
PCI de lâmpada de LED	Ag 379,33 mg/kg	NI	30	4,0	pH 1	25	200	1/80	75	REBELLO et al. (2020)

Fonte: Autoria própria.

Legenda: NI: Não Informado, PCI: placa de circuito impressa, S/L: razão sólido-líquido e TU: tiourea.

Analisando as condições experimentais ótimas da Tabela 2, percebe-se um range da concentração de tiourea de 10 a 38 g/L, com rendimentos de 70 a 100%, o que demonstra a efetividade de recuperação da prata nessa faixa de concentração. Entretanto, segundo Jing-Ying, Xiu-Li e Wen-Quan (2012), concentrações de tiourea acima de 24 g/L apresentaram menor recuperação da prata.

A concentração do íon férrico varia de 2,6 g/L a 8 g/L, enquanto a concentração de ácido sulfúrico variou de 0,01 mol/L a 1,0 mol/L. Já a temperatura possui pouca variação entre os autores citados, estabilizando em temperatura ambiente. Nota-se que não existe consenso sobre as melhores condições operacionais a serem utilizadas, até mesmo para resíduos semelhantes como as PCIs.

Assim, apesar de existirem diversos estudos que reportam a lixiviação com tiourea para recuperação da prata, percebe-se a necessidade de determinar experimentalmente as condições ótimas, em especial pela diferença na composição de PCI e painéis fotovoltaicos.

Conforme mencionado anteriormente, não foram encontrados estudos explorando a tiourea para lixiviação da prata a partir de painéis fotovoltaicos, sendo a lacuna de pesquisa explorada neste trabalho. Os estudos que envolveram a extração de prata a partir de painéis fotovoltaicos são detalhados a seguir.

3.2.1 Recuperação de prata a partir de painéis fotovoltaicos

A recuperação de painéis fotovoltaicos apresenta distintos processos para extrair prata como na hidrometalurgia ou ainda em processos mecânicos. Yang et al. (2017) estudaram a extração de prata a partir de painel fotovoltaico de silício monocristalino por meio da lixiviação com ácido metanossulfônico utilizando peróxido de hidrogênio como agente oxidante, sendo a proporção utilizada de 90/10, respectivamente, resultando em uma extração completa da prata em 4h de dissolução com pureza de 99%.

No estudo realizado por Chen et al. (2021), três métodos para recuperação de silício, prata e outros metais de interesse foram avaliados. O pré-tratamento aplicado foi com ácido clorídrico 3mol/L junto com peróxido de hidrogênio 6%. Focando no processo para extração da prata foi realizada lixiviação com ácido nítrico a 5mol/L atingindo uma extração de 99,4%. Após essa etapa, com objetivo de isolar a prata dos outros metais, foi utilizado cloreto de sódio para precipitação da prata com recuperação final de 99,7% de prata.

Sah, Chitra e Kumar (2022) utilizaram como pré-tratamento o tolueno para solubilizar o EVA, no qual foi possível remover os fios de conexão, que foram então passados por um tratamento de 4h com ácido clorídrico (HCl) a 2mol/L a 80°C para retirar chumbo e estanho. Em seguida, estes metais foram isolados da solução por precipitação do chumbo e por eletrólise do estanho, já as fitas de Cu foram retiradas pura. Após esses processos, a prata foi recuperada por lixiviação de ácido nítrico 2 mol/L a 70°C. As fitas de cobre recuperadas no processo anterior foram utilizadas para reduzir a prata e obter um rendimento de 60% de recuperação. Os autores

ainda reforçaram que se deve evitar o uso de outros lixivantes mais agressivos como ácido fluorídrico (HF), apesar do ácido nítrico (HNO_3) emitir gases nocivos.

Luo et al. (2021) compararam dois lixivantes, HNO_3 e hidróxido de sódio (NaOH), sendo o melhor desempenho para extração da prata observado para o ácido nítrico com a concentração de 6mol/L com extração de 99,73%. No entanto, os autores adotaram 3 mol/L como condição ótima, devido ao interesse da recuperação simultânea do Al. Já para coletar a prata da solução lixivante foi utilizado *HCl* para precipitar a prata, pois o método de cristalização e de extração para isolar prata ficam instáveis em razão do HNO_3 ser fortemente oxidante.

De Oliveira et al. (2020) avaliaram a lixiviação por ácido nítrico e recuperaram 100% da prata contida nas células fotovoltaicas. O meio lixivante atuou por 2h em temperatura de 55 °C em concentração de 2,3 mol/L de ácido nítrico. E para separar a prata do meio lixivante fez-se o uso de ácido clorídrico e eletroprecipitação para recuperar 99% de prata.

Por fim, Dias et al. (2016) realizaram inicialmente a remoção mecânica da estrutura de alumínio e seguida da trituração em moinho de facas. O material cominuído foi separado em peneira vibratória nas seguintes aberturas: 0,5mm e 1,0mm, com intuito de separar o cobre da prata. O cobre se manteve em quantidade na peneira de maior abertura (1,0mm) e a fração inferior da peneira (abertura menor que 0,5mm) possui composição percentual de prata maior que a peneira superior. Ainda assim, outros metais como cobre, chumbo e estanho estiveram na faixa da peneira inferior, mas em menor proporção.

A prata é o metal alvo devido o interesse econômico presente nele e sua extração é amplamente estudada na literatura. Como pode se observar, as rotas de reciclagem reportadas na literatura adotam para lixiviação da prata soluções de ácido nítrico (W. S. Chen et al., 2021; de Oliveira et al., 2020; Luo et al., 2021; Sah et al., 2022). Enquanto a tioureia é apontada na literatura como lixivante mais brando e também pelo seu menor custo. Por isso, neste trabalho está sendo investigado a extração de prata com tioureia devido a lacuna do estudo do uso de tioureia em painéis fotovoltaico com o foco na extração de prata.

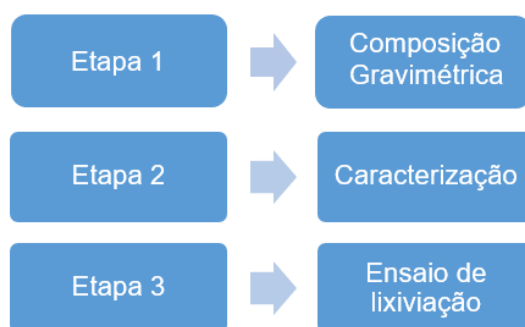
Para painéis fotovoltaicos, a aplicação de tioureia não foi explorada em ambos os sentidos: efetividade da lixiviação e condições ótimas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

Este trabalho está inserido na Área de Concentração de Saneamento Ambiental, na linha de pesquisa de Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável da Universidade Federal do Espírito Santo. Este trabalho foi elaborado com apoio dos seguintes locais de pesquisa: Laboratório Ambiental de Resíduo (LACAR) com apoio dos Laboratório de Ensaio de Material de Construção (LEMAC), Laboratório de Gestão do Saneamento Ambiental (LAGESA), Laboratório de Saneamento (LABSAN) e Laboratório de Espectrometria Atômica (LEA). A Figura 4 apresenta a organização estrutural do projeto de pesquisa.

Figura 4 Diagrama de blocos da metodologia adotada



Fonte: Autoria própria.

Inicialmente, a coleta dos painéis fotovoltaicos. Na Etapa 1, conforme a Figura 4, foi separado, medido e pesado as partes do painel fotovoltaico e seguiu para cominuição dos painéis fotovoltaico tendo sido utilizado métodos de separação térmica e manual. Em seguida, foi realizada a Etapa 2 caracterizado por meio de digestão ácida com ácido nítrico para identificação da composição metálica das amostras. Na Etapa 3, os ensaios de lixiviação por tiourea foram realizados de acordo com o planejamento experimental descrito nos próximos tópicos. O líquido resultante dos ensaios da etapa 3 foram então encaminhados para análises químicas e os resultados foram analisados descritivamente e estatisticamente. Estas etapas serão detalhadas nos próximos tópicos.

4.1 MATERIAIS

Foram coletados 5 painéis fotovoltaicos em 2017 e foram doados por estarem danificados ou com problemas de funcionamento, como pode ser observado na Figura 5. A empresa doadora foi a Solar Brasil Tecnologia & Energia Fotovoltaica Ltda, localizada em São Paulo capital.

Figura 5 Painel fotovoltaico de silício policristalino estudado neste trabalho.



Fonte: Autoria própria.

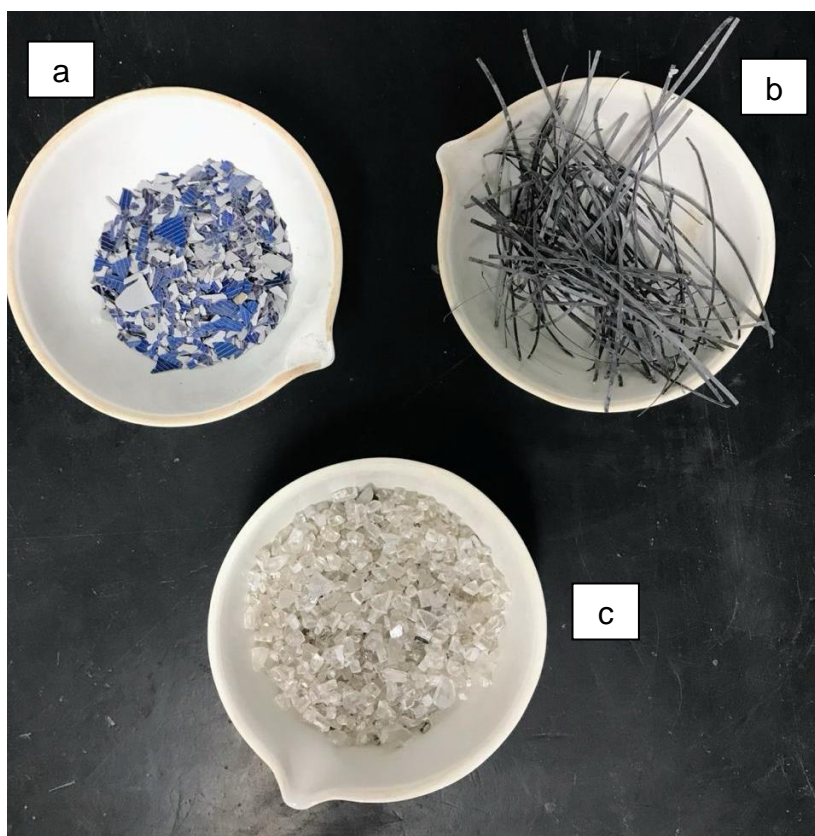
O painel fotovoltaico é de silício policristalino e possuem 36 células fotovoltaicas em cada painel e potência de 95 W, sendo suas dimensões de comprimento por largura por espessura de 66 x 101 x 2,5 cm, respectivamente, e fabricados pela empresa Yingli, este painel fotovoltaico é mostrado na Figura 5.

4.2 ETAPA 1 – COMPOSIÇÃO GRAVIMÉTRICA

4.2.1 Preparo da amostra

De posse do painel fotovoltaico, o processamento mecânico foi realizado no LEMAC em 2023. O primeiro passo foi retirar manualmente a estrutura de alumínio que fica em volta do painel fotovoltaico. Em seguida, para remover o etileno vinil acetato (EVA), foi necessária fragmentação com auxílio da guilhotina manual de aço inox (marca Metalúrgica Schultz) nas medidas 10 cm por 16 cm, de acordo com o tamanho das células. Posteriormente, as amostras foram colocadas na mufla a 500°C por duas horas, segundo metodologia utilizada por Chen, Chen e Chen (2019) para remover 99,97% do EVA. Após o uso da mufla, a célula fotovoltaica (Figura 6a), os filamentos metálicos (Figura 6b) e o vidro (Figura 6c) foram separados manualmente (Sah et al., 2022), como pode ser visto na Figura 6.

Figura 6 Componentes separados manualmente do painel fotovoltaico



Fonte: Autoria própria.

Legenda: a: célula fotovoltaica; b: filamentos metálicos; c: vidro.

Após a separação manual, foi realizada a cominuição somente da célula fotovoltaica (sem vidro, encapsulante, filamento metálico e esquadria de alumínio) como observado na ilustração da Figura 7.

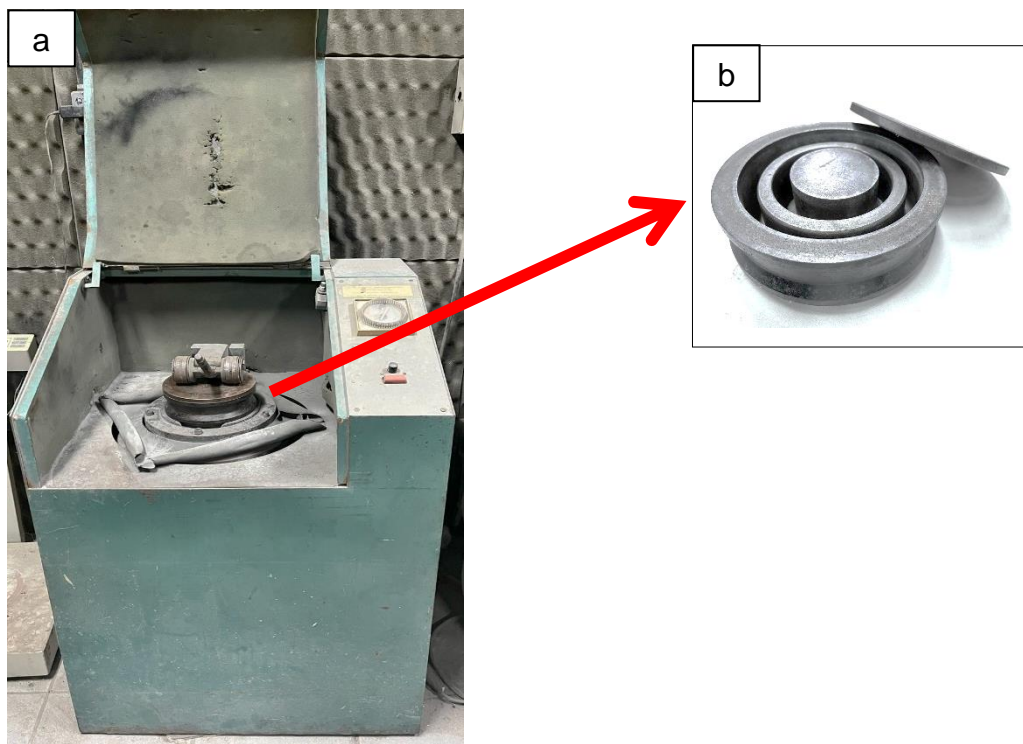
Figura 7 Célula fotovoltaica cominuída



Fonte: Autoria própria

Para a cominuição foi utilizando o moinho pulverizador de argola vibratório no LEMAC, como mostrado na Figura 8a. A célula fotovoltaica separada foi alocada para a panela do pulverizador, identificado pela Figura 8b, até atingir a granulometria menor que 35 mesh. Nessa faixa de granulometria é possível realizar melhor extração da prata por ter maior superfície de contato para lixiviação dos metais de interesse (Dias, 2015). O material retido na peneira 35mesh foi passado pelo pulverizador por mais dois segundos e peneirado novamente na peneira de 35mesh. O material passante na peneira de 35 mesh foi homogeneizado e quarteado passando para etapa seguinte.

Figura 8 Moinho pulverizador de argola vibratório



Fonte: Autoria própria.

Legenda: a) moinho pulverizador; b) panela e argolas de aço.

O alvo dessa etapa foi preparar a amostra para determinar a concentração de prata, chumbo e cobre nas amostras de células fotovoltaicas.

4.3 ETAPA 2 - CARACTERIZAÇÃO DE METAIS DISSOLVIDOS

Foi realizada digestão em ácido nítrico em triplicata no LABSAN com intuito de quantificar os metais presentes nas células fotovoltaicas (Ag, Cu e Pb). Tal experimento não foi realizado com água régia (ácido clorídrico e ácido nítrico na proporção 3:1) como de costume em resíduo eletroeletrônico, pois o metal de interesse principal da caracterização é a prata e este elemento pode reagir com ácido clorídrico formando precipitado (Dias, 2015).

Dessa forma, empregou-se ácido nítrico por 2h na temperatura de 25°C, na razão sólido/líquido (S/L) 1/40 (g/mL), na concentração de 2 mol/L a 200rpm. Posteriormente à digestão, a suspensão foi filtrada em papel filtro quantitativo JP42-faixa azul maioria dos poros 8µm (Quanty). As concentrações dos metais dissolvidos foram analisadas através da espectrometria de emissão óptica com

plasma indutivamente acoplado (ICP OES), Marca Perkin Elmer, Modelo Optima 7000-DV no LEA.

4.4 ETAPA 3 - LIXIVIAÇÃO COM TIOUREIA

4.4.1 Planejamento experimental

Em vista de reduzir o número de experimentos, diminuir custos, aumentar a qualidade de resultado e otimizar o processo tem como alternativa o planejamento de experimento. Esse delineamento apresenta melhor sistema de trabalho, pois reduz a quantidade de reagentes e amostras utilizados para realizar o experimento.

Há alguns tipos de planejamento experimental que tem como objetivo otimizar metodologia do experimento adotado. Um desses é o Delineamento Box-Behnken (DBB), utilizado com frequência no planejamento de experimento em química analítica. Esse delineamento tem matrizes com maior eficiência perante ao delineamento de composto central (DCC) por trabalhar com três níveis e reduz a quantidade de experimentos, para certas quantidades de fatores, diminuindo também o tempo dos procedimentos (Bezerra et al., 2008). Outro ponto positivo do DBB é evitar combinações com valores mínimos e máximos, isso pode gerar resultados falhos (Ferreira et al., 2007).

Com intuito de alcançar as condições ótimas de operação foi utilizado na etapa de lixiviação com tioureia em meio ácido a técnica DBB. A quantidade de ensaios foi definida pela Equação 1. No qual, 'k' é a variável independente e 'pc' é o ponto central.

$$\text{Número de experimentos} = 2 \cdot k \cdot (k - 1) + pc \quad (1)$$

O planejamento a partir do DBB foi realizado por quatro variáveis independentes, sendo elas: concentração de tioureia, concentração de ácido sulfúrico, concentração de sulfato férrico e razão sólido/líquido. Estas variáveis foram estudadas nos três níveis (-1, 0, 1) com valores equidistantes e mais três pontos centrais. Dessa forma, foram realizados 27 ensaios definidos pelo planejamento DBB, em que mostra os três níveis codificados.

Utilizou-se o software de Minitab para gerar o planejamento de Experimento DBB. A Tabela 3, provém do passo a passo supracitado e mostra os ensaios

correspondentes aos três níveis que foram estudados em cada variável independente para os 27 experimentos do planejamento.

Tabela 3 Planejamento dos experimentos codificados

Ensaio	[Tiourea] (g/L)	[H₂SO₄] (mol/L)	[Fe³⁺] (g/L)	[S/L] (g/L)
1	20	0,55	2	12,5
2	20	0,1	5	12,5
3	20	1	8	68,75
4	25	0,55	2	68,75
5	20	1	2	68,75
6	15	1	5	68,75
7	25	0,55	5	12,5
8	15	0,55	5	12,5
9	20	0,1	2	68,75
10	20	0,55	2	125
11	20	0,1	5	125
12	20	0,55	8	12,5
13	20	0,55	5	68,75
14	15	0,55	5	125
15	20	0,55	5	68,75
16	25	0,1	5	68,75
17	15	0,1	5	68,75
18	15	0,55	8	68,75
19	20	0,1	8	68,75
20	15	0,55	2	68,75
21	20	1	5	125
22	20	1	5	12,5
23	25	0,55	5	125
24	20	0,55	8	125
25	20	0,55	5	68,75
26	25	1	5	68,75
27	25	0,55	8	68,75

Fonte: Autoria própria.

4.4.2 Procedimento experimental para ensaios de lixiviação

Nesta etapa, com intuito de analisar a extração da prata variou-se a razão S/L, as concentrações de tiourea, ácido sulfúrico e óxido férrico. Enquanto, manteve-se constante a agitação a 200rpm e as retiradas da alíquota no tempo de 60,120 e 180 minutos para cada ensaio realizado.

A massa de célula cominuída foi ajustada de acordo com proporção S/L de 12,5, 68,75 e 125g/L mantendo o volume da solução constante a 150mL. O procedimento descrito a seguir foram realizados, de forma adaptada, de acordo com a metodologia elaborada por Rebello et al. (2020).

Primeiro, as soluções de ácido sulfúrico foram preparadas em balão de 1L nas concentrações de 0,1mol/L, 0,55mol/L e 1mol/L. A tioureia e o sulfato férrico foram adicionados ao ácido sulfúrico a cada ensaio, de acordo com as concentrações expostas na Tabela 3, e homogeneizados manualmente com auxílio de bastão de vidro em um béquer de 400ml. Após a dissolução as soluções foram avolumadas em balão volumétrico de 250mL. Essa solução foi transferida ao *Erlenmeyer* de capacidade nominal de 250 mL.

Os ensaios de lixiviação foram realizados em *Erlenmeyer* de capacidade nominal de 250mL adicionando, como dito anteriormente com volume fixo de solução lixiviante de 150mL e adequando a massa de células cominuídas às razões sólido/líquido (S/L) de acordo com a Tabela 3. As amostras de células fotovoltaicas foram homogeneização e foi realizado o quarteamento do material para ter um maior padrão das amostras utilizadas.

Na Figura 9, o *Erlenmeyer* a esquerda é o branco da solução, enquanto o *Erlenmeyer* da direita mostra a lixiviação ácida com tioureia mais célula fotovoltaica cominuída.

As reações ocorreram sobre controle de temperatura a 25°C sob agitação de 200rpm na Incubadora *shaker* (Modelo SL-222, marca: Solab) e ilustrado na Figura 9 (Behnamfard et al., 2013; Chang & Halim, 2019; Rebello et al., 2020).

Figura 9 Ensaio de lixiviação da célula fotovoltaica na Incubadora shaker.



Fonte: Autoria própria.

As soluções lixiviadas resultantes da filtração foram analisadas por ICP-OES no LEA/UFES com objetivo de determinar as concentrações da prata. Para investigar o efeito da concentração de tioureia, ácido sulfúrico, sulfato férrico e razão S/L para extração da prata, os ensaios seguiram o método de planejamento experimental.

A fim de diminuir a contaminação dos experimentos, todas as vidrarias foram limpas e descontaminadas no LACAR. Primeiro, as vidrarias foram lavadas em detergente alcalino (5% v/v), e em seguida, foram banhadas em meio ácido (15% v/v) por 24h e só então, lavadas com água ultrapura.

4.4.3. Análise Estatística

Com posse dos resultados da Etapa 3, o objetivo foi aplicar a análise estatística. Foram realizadas análises estatística para prata devido ao interesse no metal. Esta análise consiste em compreender o comportamento dos dados para o metal em

questão e gerar o modelo de regressão através da aplicação do Box Behnken no software do Minitab 20.

-ANOVA – este teste é aplicado entre os três tempos de reação para o dado metal. A hipótese alternativa consiste em, ao menos, uma das médias estatisticamente diferente. Isto é, o tempo de reação afeta significativamente os resultados.

-Teste de Grubbs – Entender no conjunto de dados (N=27) se há *outliers* a serem removidos das análises estatísticas das subetapas subsequentes. A hipótese nula deste teste é que todos os valores da amostra são a partir da mesma população normalmente distribuída. Caso haja *outlier*, o dado é excluído e o teste repetido.

-Análise de experimento de superfície de resposta foi aplicado com o intuito de conhecer os termos significativos os dados de saída (extração do metal) e gerar uma regressão multivariada. Os termos foram selecionados de tal forma a maximizar o R^2 .

-Após regressões geradas, foi utilizado o Solver do Excel e também o Minitab para gerar os melhores dados de entrada para os parâmetros de entrada e maximizar a extração da prata.

- Gráfico de contorno é um gráfico topográfico, em que as duas variáveis de entrada se encontram no eixo x e y, enquanto a variável resposta se encontra no eixo z. Esse gráfico é representado a partir do modelo de regressão.

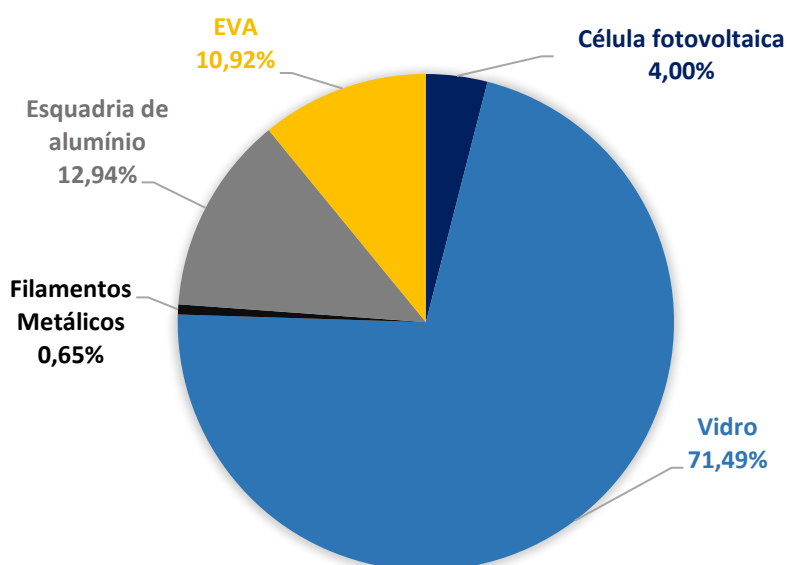
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ETAPA 1 – COMPOSIÇÃO GRAVIMÉTRICA

A análise da composição gravimétrica foi determinada para avaliar o potencial de reciclagem e, conseqüentemente, estimar a quantidade de prata que pode ser recuperada a partir do painel fotovoltaico.

Os painéis fotovoltaicos apresentaram em média a massa total de 7,344kg, sendo em média 801,77g de EVA, 950g de esquadria de alumínio, 48,01g de filamentos metálicos, 5250,10g de vidro e 293,85g de célula fotovoltaica, como pode ser visto na Figura 10.

Figura 10 Composição gravimétrica (%p/p) dos painéis fotovoltaicos estudados.



Fonte: Autoria própria.

Como pode ser observado na Figura 10, as células fotovoltaicas, que se concentram a prata, metal-alvo desta pesquisa, representam apenas 4%p/p do painel.

Além da prata, outros materiais também podem ser recuperados, aumentando o potencial de reciclagem dos materiais ali presentes, tais como silício, cobre, vidro e alumínio (Wang et al., 2022).

Para fins de comparação, alguns modelos de painéis fotovoltaicos de silício policristalino reportados em diferentes pesquisas são apresentados na Tabela 4 detalhando a dimensão, massa e proporção em peso dos materiais presentes.

Tabela 4 Dimensões e proporções em peso de painel fotovoltaico cristalino

Dimensão (mm)	Massa (g)	Vidro (% p/p)	Filamentos Metálicos (% p/p)	Célula fotovoltaica (% p/p)	EVA (% p/p)	Esquadria de alumínio (% p/p)	Referência
18 x 36	6,13	77,41	1,6	6,53	14,06	0,4	(Lovato et al., 2021)
1000 x 670 x 35	-	84	2	6,2	8	8	(Yashas et al., 2023)
500 x 350 x 25	2003,33	68,2	0,9	4	12,1	14,9	(de Oliveira et al., 2020)
8 x 8 x 1,2	2100	36,73	0,35	1,91	11,04	49,97	(de Oliveira et al., 2020)
102 x 66 x 3	8000	70,9	0,65	4,81	10,88	12,68	(de Oliveira et al., 2020)
-	-	70	0,64	3,65	5,1	18	(Latunussa et al., 2016)
-	-	70	-	4	7	19	(Thomassen et al., 2022)
Resíduo avaliado no presente trabalho							
660 x 1010 x 25	7343,72	71,49	0,65	4	10,92	12,94	

Fonte: Autoria própria.

Como pode ser observado na Tabela 4, a dimensão e a composição gravimétrica dos painéis variam conforme o fabricante, marca, modelo, ano de fabricação, dentre outros fatores (Padoan et al., 2019).

Os painéis fotovoltaicos atendem a uma variedade de propósitos de uso, o que justifica a diferença entre tamanhos e composição do painéis. Alguns painéis podem apresentar fina camada de vidro e esquadria de alumínio reforçada para compensar a fragilidade de uma das partes, como pode ser observado pelo painel estudado por de Oliveira et al. (2020). Outros têm dimensões distintas, moldando-se à função específica para aproveitamento da energia solar fotovoltaica, seja em telhados ou em equipamentos diversos ou ainda pela diferença nas espessuras de células fotovoltaicas para aumentar sua eficiência (Zhao et al., 1998).

Apesar da variabilidade observada na Tabela 4, é importante ressaltar que os painéis fotovoltaicos exibem uma menor variabilidade na composição gravimétrica em comparação com outros REEE, sendo dessa forma uma fonte potencial do ponto de vista da mineração urbana (Sagrillo Pimassoni et al., 2023; Tammaro et al., 2016; Veit et al., 2005).

Ainda, o fato do vidro e da esquadria de alumínio representarem aproximadamente 80%p/p dos painéis (Latunussa et al., 2016; Lovato et al., 2021; Yashas et al., 2023) e serem removidos através da desmontagem e processamento mecânico, eleva ainda mais o potencial de reciclagem dos painéis fotovoltaicos.

5.2 ETAPA 2 - CARACTERIZAÇÃO DA CÉLULA FOTOVOLTAICA

Foi realizada a caracterização das células fotovoltaicas trituradas (sem o encapsulante, filamentos metálicos, esquadria de alumínio e vidro, que foram separados manualmente), que representaram 4%p/p da amostra de painel fotovoltaico estudado. O objetivo da caracterização foi determinar a concentração inicial dos metais para calcular a eficiência da extração da próxima etapa.

Foram analisados os seguintes metais nesta caracterização: prata, chumbo e cobre. A recuperação da prata está sendo estudada por ser um metal de interesse econômico, como citado anteriormente, e por ser um material crítico dado à sua escassez na natureza, ressaltando a relevância da recuperação desse recurso (de Souza & Veit, 2023; IEA, 2023; Monier & Hestin, 2011).

O cobre é um metal estratégico para o Brasil, de acordo com a Resolução nº2 do Ministério de Minas e Energia, devido à aplicação em produtos e processos de alta tecnologia (Brasil, 2021).

De acordo com Trindade (1994), o cobre tem menor reatividade com a tioureia do que a prata. A digestão desse metal é menos favorecida, por degradar a tioureia em enxofre elementar fazendo a passivação da superfície do cobre (Ippolito et al., 2023).

O chumbo, por sua vez, é utilizado na pasta de solda, entre outras funções, e devido à sua natureza tóxica, desperta atenção em relação ao descarte (IEA, 2023; Prasad et al., 2024), além de ter reatividade com a tioureia e possivelmente, impactar na extração de prata na etapa de lixiviação (Abrão, 1971). Dado o valor atribuído a pureza da prata, torna-se crucial avaliar a seletividade do processo de extração, sendo então necessário caracterizar a presença desses metais no resíduo, e posteriormente na etapa de lixiviação.

Vale ressaltar que, do ponto de vista sustentável, a recuperação de todos os metais contidos no painel fotovoltaico seria ideal para aumentar a circularidade dos materiais, inclusive, o cobre e o chumbo, que como dito anteriormente possuem aplicações em diversas tecnologias. Contudo, dentro do escopo do presente trabalho, focou-se no estudo exploratório de lixiviação de prata utilizando tiourea. Pesquisas futuras podem incluir outros metais de interesse.

A caracterização da célula fotovoltaica neste estudo foi realizada com as mesmas amostras de painéis fotovoltaicos, de forma complementar a caracterização realizada por de Oliveira et al. (2020) com foco específico na digestão da prata.

Dessa forma, a Tabela 5 apresenta os resultados das concentrações iniciais de prata, chumbo e cobre das amostras de células fotovoltaicas.

Tabela 5 Caracterização da célula fotovoltaica cominuída.

Composição da célula fotovoltaica (p/p % de célula fotovoltaica)							
Referência	Prata	Cobre	Chumbo	Alumínio	Ferro	Outros	Sílicio
de Oliveira et al. (2020)	0,090	0,020	0,2700	6,730	0,0005	2,1800	90,7100
Este estudo	0,677	0,0009	0,0145				

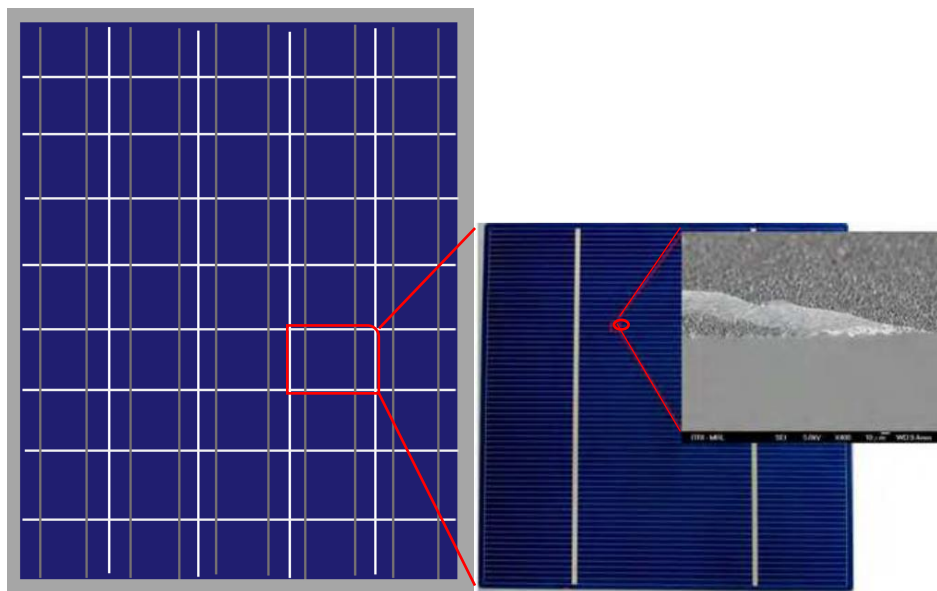
Fonte: Autoria própria.

As duas caracterizações apresentadas na Tabela 5 indicam uma discrepância no resultado da prata. Apesar da água régia ser amplamente utilizada para caracterização de metais, foi realizada uma caracterização de forma complementar com foco na determinação inicial de prata, pois os estudos de Dias (2015) e Gahlot et al. (2022) indicavam que o ácido nítrico seria mais recomendado para digestão da prata.

Apesar de existir essas variações, a prata compõe de 70 a 85% da pasta impressa na célula fotovoltaica e permite elevada condutividade elétrica (Lin et al., 2011; Prado, 2018). Na superfície frontal da célula fotovoltaica, a pasta de prata é conhecida como *fingers* ou contato elétrico, cujo intuito é coletar os elétrons fotogerados pela célula e, também, pode compor os filamentos metálico, cujo intuito é conectar as extremidades do módulo. No entanto, a fim de diminuir o custo de painéis fotovoltaicos, não é padrão a utilização de prata em filamentos metálicos (Che et al., 2013). A Figura 11 representa local onde a prata é encontrada na célula

fotovoltaica identificada pela bola vermelha, sendo que a célula fotovoltaica está localizada dentro do painel fotovoltaico.

Figura 11 Configuração do painel fotovoltaico, marcado pela célula fotovoltaica, identificando os contatos de prata ou fingers



Fonte: Lin et al. (2011), adaptado.

A prata contida nas células fotovoltaicas está numa concentração maior ao comparar com as PCI, cuja concentração varia de 0,001% a 0,27% p/p, sendo extensivamente estudado para recuperação de metais preciosos (Latunussa et al., 2016; Lovato et al., 2021; Sagrillo Pimassoni et al., 2023; Yashas et al., 2023; Batnasan et al., 2018; J. Chang et al., 2017; S. H. Chang & Halim, 2019; Ficeriová et al., 2008; Gurung et al., 2013; Lee et al., 2011; Zamprogno Rebello et al., 2020).

A caracterização realizada nesta pesquisa, conforme Tabela 5, revelou que o teor de cobre atingiu 0,0009% p/p de célula fotovoltaica. Tal resultado é inferior aos encontrados na literatura utilizando água régia, onde percebe-se solubilizações até 164 vezes maior. Tal discrepância pode ser observada na Tabela 6, que mostra que os resultados utilizando água régia variam de 0,08% a 0,15% p/p nas células fotovoltaicas (Latunussa et al., 2016; Thomassen et al., 2022; Yashas et al., 2023).

Já na caracterização do chumbo, a digestão com ácido nítrico realizada nesta pesquisa encontrou 0,0145 % p/p de célula fotovoltaica, enquanto na literatura a digestão foi de 0,1% a 0,27%p/p como também pode ser visto na Tabela 8. De acordo com Vogel (1981), o cobre e o chumbo são mais bem dissolvidos em ácido

nítrico em concentrações acima de 8mol/L ou ainda em água régia. Isso mostra que para caracterizar o chumbo e o cobre não seria adequado utilizar o ácido nítrico a 2mol/L.

Diante do exposto, será adotado neste trabalho as concentrações de cobre e chumbo determinados na caracterização de Oliveira et al. (2020) e a concentração inicial de prata caracterizada neste trabalho como já indicado na Tabela 6 como amostra do presente trabalho.

Para fins de comparação, a Tabela 6 apresenta as concentrações de prata, cobre e chumbo em diferentes amostras de painel fotovoltaico, bem como outros métodos que foram adotados.

Tabela 6 Concentração de Ag, Cu e Pb em % p/p nas células fotovoltaicas reportada em diferentes estudos.

Referência	[Ag]	[Cu]	[Pb]	Método analisado
(Lovato et al., 2021)	1,11	0,08	0,13	FRX
(Yashas et al., 2023)	0,30	0,30	0,30	MAS+H ₂ O ₂ Água régia
(Luo et al., 2021)	0,56	-	0,0315	Ácido nítrico/Água Régia
(Dias et al., 2016)	1,40	0,04	0,08	FRX
(Dias et al., 2016)	1,85	0,15	0,10	FRX
(Thomassen et al., 2022)	0,20	-	-	-
(Latanussa et al., 2016)	1,45	-	-	Ácido nítrico
Amostra do presente trabalho*	0,677	0,02*	0,27*	Ácido nítrico/Água Régia

Fonte: Autoria própria.

Legenda: FRX: fluorescência de raio x; MAS: ácido metassulfônico.

Obs: * Cabe ressaltar que, conforme os resultados obtidos da caracterização para chumbo e cobre, a concentração inicial com água régia realizada por de Oliveira et al. (2020) foi maior, portanto, adotará como referência a concentração de cobre e chumbo. Enquanto a prata será adotada a caracterização realizada por este trabalho.

De acordo com os dados da Tabela 6, a variação percentual foi de 0,2% até 1,85%p/p de prata em célula fotovoltaica. Apesar dessa diferença na concentração, a prata está sempre presente em painéis de silício cristalino. Em relação ao painel como um todo, a prata representa somente 0,027%p/p deste painel estudado. Ainda assim, em função do valor de mercado de USD \$0,75 por grama (cotação do dia 05/02/2024), o valor intrínseco da prata (sem considerar os custos de tratamento) em 1 tonelada de painéis fotovoltaicos é de USD \$202 (LBMA, 2024).

Para uma extração economicamente viável desse metal, a concentração de prata deve ser de no mínimo de 0,07% em peso de minério (*Geological Survey, 2015*). Ou seja, as células fotovoltaicas têm uma concentração de prata maior que a do minério (0,677% p/p) e já em estado metálico, sendo uma fonte secundária potencial.

5.3 ETAPA 3 - LIXIVIAÇÃO COM TIOUREIA

A tioureia é um agente lixiviante ainda pouco explorado para extração de prata a partir de painéis fotovoltaicos, conforme apresentado na Revisão Bibliográfica, limitando a comparação com outros estudos. Dessa forma, para fins de comparação, na discussão de resultados foram utilizados estudos de lixiviação com tioureia envolvendo outras fontes secundárias, tais como PCI de celular e computador. Por fim, outros estudos com foco na extração de prata a partir painéis fotovoltaicos, porém com diferentes lixiviantes também foram citados.

5.3.1 Extração de metais

Os resultados da extração de prata a partir da lixiviação de tioureia em meio ácido estão apresentados na Tabela 7 e representados graficamente na Figura 12, assim como os resultados de extração do chumbo e do cobre.

Tabela 7 Resultados da extração de prata, chumbo e cobre dos ensaios de lixiviação com tioureia a partir de células fotovoltaicas

Ensaio	Metal	[Tioureia] g/L	[H ₂ SO ₄] mol/L	[Fe ³⁺] g/L	[S/L] g/L	60min	120min	180min
1	Ag	20	0,55	2	12,5	62%	8%	7%
	Pb					2%	2%	0%
	Cu					0%	0%	0%
2	Ag	20	0,55	2	12,5	70%	49%	13%
	Pb					2%	2%	2%
	Cu					0%	0%	0%
3	Ag	20	1	8	68,75	67%	6%	7%
	Pb					1%	0%	0%
	Cu					3%	3%	3%
4	Ag	25	0,55	2	68,75	18%	3%	2%
	Pb					1%	0%	0%

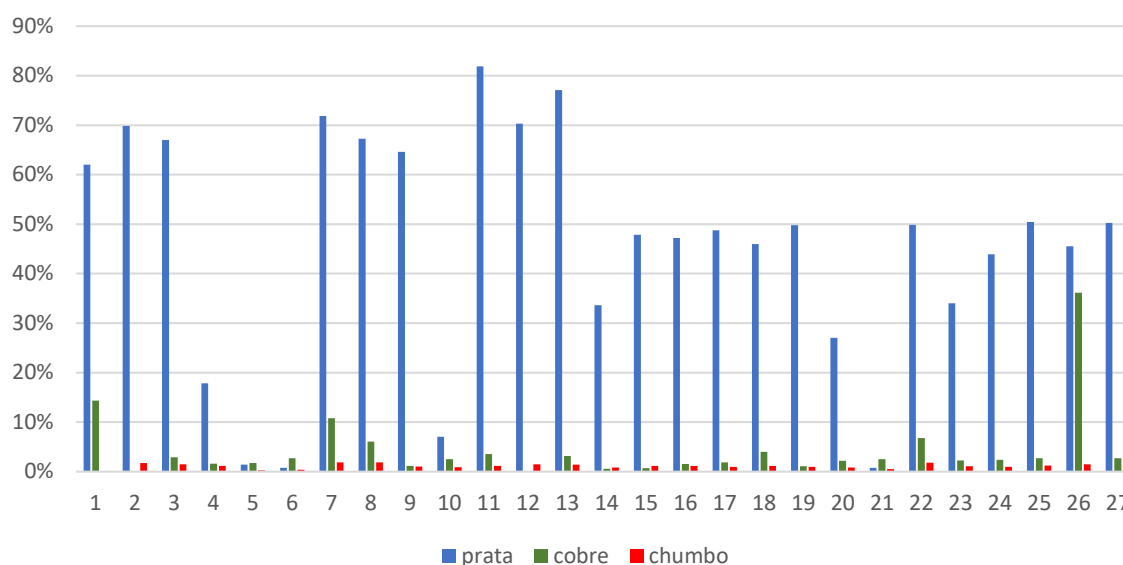
Ensaio	Metal	[Tioureaia] g/L	[H ₂ SO ₄] mol/L	[Fe ³⁺] g/L	[S/L] g/L	60min	120min	180min
	Cu					2%	2%	2%
5	Ag					1%	1%	2%
	Pb	20	1	2	68,75	0%	0%	0%
	Cu					2%	2%	2%
6	Ag					1%	1%	0%
	Pb	15	1	5	68,75	0%	0%	0%
	Cu					3%	2%	1%
7	Ag					72%	64%	14%
	Pb	25	0,55	5	12,5	2%	2%	1%
	Cu					11%	7%	5%
8	Ag					67%	41%	10%
	Pb	15	0,55	5	12,5	2%	2%	0%
	Cu					6%	3%	2%
9	Ag					65%	6%	5%
	Pb	20	0,1	2	68,75	1%	0%	0%
	Cu					1%	2%	2%
10	Ag					7%	1%	2%
	Pb	20	0,55	2	125	1%	0%	0%
	Cu					3%	2%	2%
11*	Ag					82%	6%	6%
	Pb	20	0,1	5	125	1%	0%	0%
	Cu					4%	0%	0%
12	Ag					70%	59%	47%
	Pb	20	0,55	8	12,5	1%	2%	1%
	Cu					0%	0%	0%
13	Ag					77%	6%	6%
	Pb	20	0,55	5	68,75	1%	0%	0%
	Cu					3%	2%	2%
14	Ag					34%	3%	2%
	Pb	15	0,55	5	125	1%	0%	0%
	Cu					1%	0%	0%
15	Ag					48%	4%	3%
	Pb	20	0,55	5	68,75	1%	0%	0%
	Cu					1%	0%	0%
16	Ag					47%	23%	5%
	Pb	25	0,1	5	68,75	1%	1%	0%
	Cu					2%	2%	0%
17	Ag					49%	4%	3%
	Pb	15	0,1	5	68,75	1%	0%	0%
	Cu					2%	0%	0%
18	Ag					46%	4%	4%
	Pb	15	0,55	8	68,75	1%	0%	0%

Ensaio	Metal	[Tioureaia] g/L	[H ₂ SO ₄] mol/L	[Fe ³⁺] g/L	[S/L] g/L	60min	120min	180min
	Cu					4%	0%	0%
19	Ag					50%	17%	5%
	Pb	20	0,1	8	68,75	1%	1%	0%
	Cu					1%	2%	0%
20	Ag					27%	2%	2%
	Pb	15	0,55	2	68,75	1%	0%	0%
	Cu					2%	2%	1%
21	Ag					1%	1%	0%
	Pb	20	1	5	125	0%	0%	0%
	Cu					2%	2%	2%
22	Ag					50%	24%	6%
	Pb	20	1	5	12,5	0%	1%	0%
	Cu					7%	2%	5%
23	Ag					34%	3%	3%
	Pb	25	0,55	5	125	1%	0%	0%
	Cu					2%	1%	2%
24	Ag					44%	4%	3%
	Pb	20	0,55	8	125	2%	1%	1%
	Cu					2%	1%	1%
25	Ag					50%	4%	4%
	Pb	20	0,55	5	68,75	1%	0%	0%
	Cu					3%	1%	2%
26	Ag					46%	4%	4%
	Pb	25	1	5	68,75	1%	0%	0%
	Cu					36%	13%	8%
27	Ag					50%	4%	5%
	Pb	25	0,55	8	68,75	1%	0%	0%
	Cu					3%	1%	2%

Fonte: Autoria própria

Legenda: [H₂SO₄]: concentração de ácido sulfúrico; [Fe³⁺]: concentração de íon férrico; S/ L: razão sólido/líquido; *condição ótima.

Figura 12 Extração de prata, cobre e chumbo nos 27 ensaios após 60 minutos de reação



Fonte: Autoria própria.

Conforme observado na Tabela 7 e visualizado na Figura 12 a condição ótima para extração da prata contida nas células fotovoltaicas alcançou 82% de eficiência no Ensaio 11, com tempo de reação de 60 minutos a 200rpm, 25°C, com as seguintes concentrações de tiourea, ácido sulfúrico (H_2SO_4), íons férrico (Fe^{3+}) e razão S/L: 20g/L, 0,1mol/L, 5g/L e 125g/L, respectivamente.

Nas mesmas condições também foram extraídos 1% e 4% de chumbo e cobre, respectivamente. A tiourea pode formar complexos com alguns metais em meio ácido, como: cádmio, ferro, cobre, bismuto, tálio, ródio, chumbo, paládio, ouro, telúrio, rutênio, platina, mercúrio, irídio, prata, rênio, antimônio e ósmio (Abrão, 1971). Porém, desses metais, as células fotovoltaicas apresentam de forma geral somente prata, cobre, chumbo e ferro (Maani et al., 2020), portanto se configuram como uma fonte secundária interessante para a extração de prata com tiourea.

Em função da solubilização parcial desses metais, processos de purificação posteriores devem ser adotados a fim de obter prata com pureza acima de 99%.

Já os Ensaios 2 (20g/L de tiourea, 0,1mol/L de H_2SO_4 , 5g/L de Fe^{3+} , 12,5g/L de S/L) e 12 (20g/L de [Tiourea], 0,55mol/L de [H_2SO_4], 8g/L de [Fe^{3+}], 12,5g/L de S/L), como observado na Figura 12, apesar de extraírem 70% de prata, não foi detectado cobre solúvel, e a extração de chumbo foi de 2% e 1%, respectivamente.

Observa-se que a concentração de tioureia e a razão S/L permaneceram as mesmas nesses dois ensaios.

Para atingir uma extração com menor lixiviação de cobre e chumbo e conseqüentemente uma extração mais seletiva da prata, deve-se adotar menores concentrações de ácido sulfúrico, menor razão sólido líquido (12,5g/L), concentração de íon férrico de 5 e 8g/L e a tioureia na concentração de 20g/L. Com isso, percebe-se que a lixiviação a partir da tioureia tem maior seletividade da prata em painéis fotovoltaicos. Isso ocorre possivelmente devido a formação de complexos insolúveis produzidos pelo dissulfeto de formamidina e o cobre formando os seguintes precipitados: $Cu(DSF)^{2+}$ e $Cu(DSF)_2^{2+}$ (Akretche et al., 1995).

Analisando de forma inversa, na Figura 12, para entender os resultados com maiores solubilizações de cobre tem-se os ensaios: 1 (20g/L de [Tioureia], 0,55mol/L de $[H_2SO_4]$, 2g/L de $[Fe^{3+}]$, 12,5g/L de S/L), 7 (25g/L de [Tioureia], 0,55mol/L de H_2SO_4 , 5g/L de Fe^{3+} , 12,5g/L de S/L) e 26 (25g/L de tioureia, 1mol/L de $[H_2SO_4]$, 5g/L de $[Fe^{3+}]$, 68,75g/L de S/L). As extrações de cobre atingiram 14%, 11% e 36%, respectivamente. A maior extração de cobre ocorreu com maior concentração de ácido sulfúrico (1mol/L), mostrando relação inversamente proporcional para extração da prata, na qual utiliza a menor concentração de ácido para fazer a sua digestão no ponto ótimo (ensaio 11).

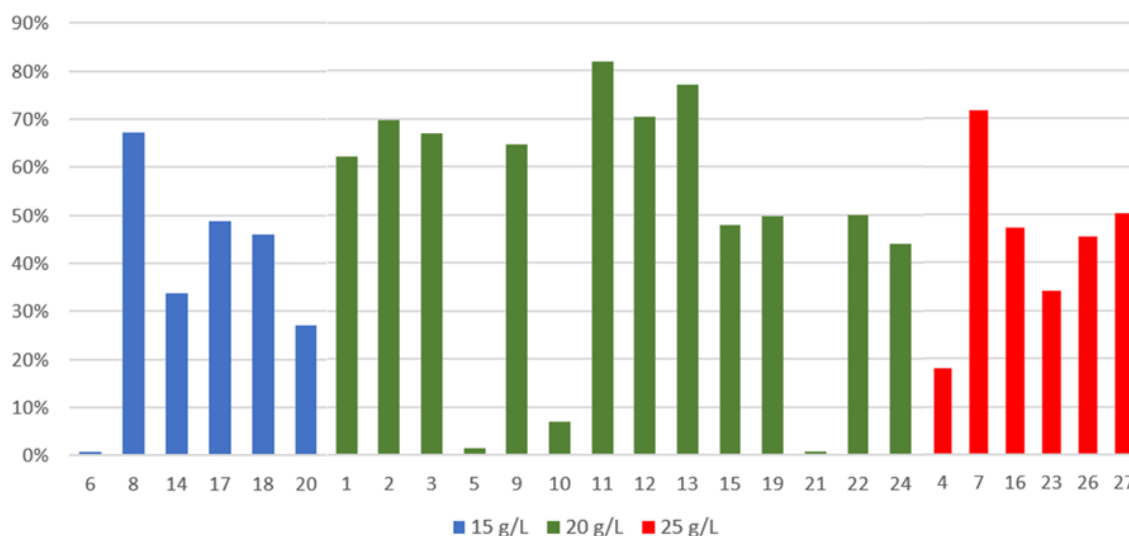
Já o chumbo teve extrações máximas de 2%. Isso ocorre pelo fato de o chumbo formar precipitado $PbSO_4$ com a reação com ácido sulfúrico, com isso não consegue fazer um complexo com a tioureia em pH menores que 3 (Peng et al., 2023). Proporcionando uma extração seletiva da prata em função deste metal.

Para melhor compreensão, os resultados serão discutidos por variável estudada, sendo: concentração da tioureia, tempo de reação, razão S/L, concentração de íons férrico e concentração de ácido sulfúrico.

5.3.1.1 Influência da concentração de tioureia

A Figura 13 apresenta os resultados de extração de prata obtidos com as diferentes concentrações de tioureia avaliadas. Os resultados foram agrupados para facilitar a visualização do comportamento dessa variável.

Figura 13 Extração de prata obtida com concentrações de tioureia de 15g/L, 20g/L e 25g/L



Fonte: Autoria própria.

Conforme observado na Figura 13, o aumento da concentração de tioureia não aumenta a extração da prata.

Dentro do intervalo da concentração de tioureia estudado (de 15g/L a 25g/L) e mantendo constante as outras variáveis, observa-se que nos Ensaios 16 e 17, em que a concentração de tioureia foi de 25 e 15g/L, respectivamente, houve discreta diferença na extração da prata, de 47% para 49%.

O mesmo comportamento pode ser observado nos Ensaios 14 e Ensaio 23, variando somente a concentração de tioureia de 15g/L para 25g/L. Estes ensaios apresentaram a mesma extração da prata (34%) mesmo alterando somente a concentração de tioureia.

Em outros ensaios há uma variação discreta de 72% para 67% da extração de prata que é observada nos Ensaios 7 e Ensaio 8 respectivamente, onde ao reduzir a tioureia de 25g/L para 15g/L, respectivamente, também se observa uma discreta redução na extração de prata. Mostrando nestes últimos ensaios uma tendência de quanto maior a concentração de tioureia maior a extração.

Dessa forma, como não foi observado variações significativas no desvio padrão nos ensaios supracitados, fica evidente que o range adotado pela tioureia não influenciou na extração de prata. Como será evidenciado no tópico 5.3.2.

Gurung et al. (2013), utilizaram lixiviação a partir de tioureia em PCI de celular, identificaram o limite superior e inferior na concentração de tioureia utilizada atingindo 38g/L e 2,28g/L, respectivamente. As concentrações de abaixo 2,28g/L de tioureia as reações aconteceram de forma lenta e abaixo de 30%. Já as concentrações superiores a 38g/L permaneceram com extrações de prata constante. Portanto, observa-se que para trabalhos futuros deve-se adotar um novo intervalo de concentração para tioureia com concentrações entre que 20g/L e 38g/L.

Para efeito de comparação, alguns trabalhos que também estudaram a tioureia, porém para extração de prata de outras fontes secundárias similares aos painéis fotovoltaicos são citados. De forma geral, as condições ótimas e as extrações obtidas variam discretamente, conforme detalhado a seguir.

Chang & Halim (2019) estudaram a extração de prata e ouro a partir de PCI de celular atingindo na condição ótima 90% de extração de prata utilizando 20g/L de tioureia, 8g/L de íons férrico, pH 1 em 200rpm e a 25°C. Neste trabalho, o Ensaio 12 (20g/L de [Tioureia], 0,5mol/L de [H₂SO₄], 8g/L de [Fe³⁺] e 12,5 de [S/L]) foi realizado sob condições semelhantes, porém atingiu a 70% de extração, o que pode ser justificado pelo pré-tratamento realizado na PCI para extrair metais concorrentes da prata, resultando em uma extração mais eficaz da prata devido à menor concorrência da tioureia com outros metais.

Já Lee et al. (2011) realizaram a extração da prata a partir de PCI de celular adotando 14g/L de tioureia, 1mol/L de ácido sulfúrico, 2,6g/L de íons férrico e razão S/L de 10g/L obtendo extração de 100% de prata. Condições similares foram adotadas neste trabalho no Ensaio 20, no entanto, a concentração de ácido e razão S/L foram distintas nos valores de 0,55mol/L e 68g/L, respectivamente e por isso obteve-se uma extração de 27% de prata. Esta baixa extração de prata em relação a extração de apresentada por Lee et al. (2011), provavelmente ocorre, devido a maior razão S/L utilizado neste trabalho ser de 68,75g/L. Ao comparar com Ensaio 8 (15g/L de [Tioureia], 0,55mol/L de [H₂SO₄], 5g/L [Fe³⁺] e 12,5g/L de S/L), a extração aumenta para 67%, mostrando que a influência da menor razão sólido líquido e a maior concentração de íons férrico apresentaram maior eficiência (que será melhor explicado nos tópicos 5.3.1.3 e 5.3.1.5).

Já Batnasan et al. (2018) extraíram 81% da prata contida em PCI de celular com concentrações de 20g/L de tioureia, 0,25mol/L de ácido sulfúrico, 5,6g/L de íon férrico e com razão S/L de 0,05g/L. Percebe-se que a condição ótima, Ensaio 11, determinada neste trabalho adotou a mesma concentração de tioureia, 0,1mol/L de ácido sulfúrico, 5g/L de íon férrico e 125g/L de razão sólido líquido atingindo 82% de extração. Os resultados obtidos entre Batnasan et al. (2018) e este trabalho foram semelhantes, mesmo com maior razão sólido líquido utilizado neste trabalho. Isso provavelmente ocorreu devido à menor concentração de ácido sulfúrico que compensou para ter o meio menos severo podendo protonar a tioureia e assim fazer o complexo com a prata.

Ippolito et al. (2023) atingiram uma extração de 85% da prata a partir de PCI de celular fazendo um pré-tratamento com ácido sulfúrico e peróxido, com as concentrações de 1,8mol/L e 1,96mol/L, respectivamente, com o propósito de realizar a extração de cobre. Em seguida, para etapa de extração da prata com tioureia utilizaram 20g/L tioureia, 22,5g/L de íons férrico, 0,2mol/L de ácido sulfúrico e 250rpm de rotação a 25 °C com uma razão sólido líquido de 0,1 g/mL. Observa-se uma maior concentração de íons férrico e menor razão S/L para o resultado obtido na condição ótima da presente pesquisa. O que mostra que a quantidade de íon ferro utilizada por Ippolito et al. (2023) não é eficiente para extrair prata, devido à alta concentração desses íons. De acordo com ensaio 11, pode extrair uma porcentagem semelhante de prata com menor concentração de íons férrico.

Behnamfard et al (2013) nas condições ótimas adotaram 20g/L de tioureia, 6g/L de íon férrico, 0,1mol/L de ácido sulfúrico, atingindo 71% de extração da prata de PCI de celular. Os autores não informaram a razão sólido líquido e a concentração de íon férrico utilizadas. É possível perceber que no Ensaio 11 do presente trabalho utilizando a mesma concentração de tioureia e ácido sulfúrico e menor concentração de íon férrico obteve-se maior extração (82%), e quando comparado com Ensaio 2 os resultados foram semelhantes mesmo utilizando menor concentração de íon férrico.

Outros trabalhos com foco na extração de prata a partir de painéis fotovoltaicos de silício policristalino podem ser encontrados na literatura, porém explorando outros agentes lixiviantes, sendo aqui citados para fins de comparação.

Luo et al. (2021) obtiveram uma extração de 99,73% de prata com ácido nítrico a 70°C, enquanto de Oliveira et al., (2020) alcançaram 100% de extração da prata utilizando ácido nítrico a 55°C por 2h em uma concentração de 2,3mol/L a partir de células fotovoltaicas.

Yashas et al. (2023) conseguiram extrair 96,75% de prata de células fotovoltaicas utilizando 1 mol/L de ácido sulfúrico combinado com 1% de peróxido a 70°C e 24h de reação. No mesmo trabalho foi realizada a comparação com ácido nítrico combinado com ácido metanossulfônico (MAS) e peróxido de hidrogênio, obtendo-se resultado semelhante, mas os autores concluíram que a lixiviação com ácido sulfúrico e peróxido foi mais vantajosa sob o ponto de vista ambiental.

Chen *et al.* (2021) fizeram o pré-tratamento com ácido clorídrico a 3mol/L mais peróxido de hidrogênio 6% e em seguida, utilizou ácido nítrico a 5mol/L para extrair a prata, atingindo 99,4% de extração.

Kavousi & Alamdari (2023) realizaram a primeira etapa de lixiviação para extrair 98% da prata utilizando ácido nítrico a 0,5mol/L, 300rpm por 15 minutos e as etapas seguintes utilizaram outro lixiviante para extrair cobre, chumbo, zinco e estanho. Devido a essa baixa concentração de ácido nítrico e o curto tempo da lixiviação a extração de Cu, Pb, Zn e Sn foi inferior a 5%.

Observa-se nas pesquisas supracitadas são obtidas extrações acima de 96% de prata utilizado o ácido nítrico, no entanto, tem como desvantagens, devido o ácido nítrico ter baixa temperatura de ebulição (78°C) e necessidade de tratamento por desnitrificação dos efluentes gerados (Takano et al., 2022; Y. Zhang et al., 2019). Ao mesmo tempo, o ácido sulfúrico combinado com a tioureia tem menor custo e menor impacto ao meio ambiente se comparado ao ácido nítrico, atingindo extrações acima de 80%.

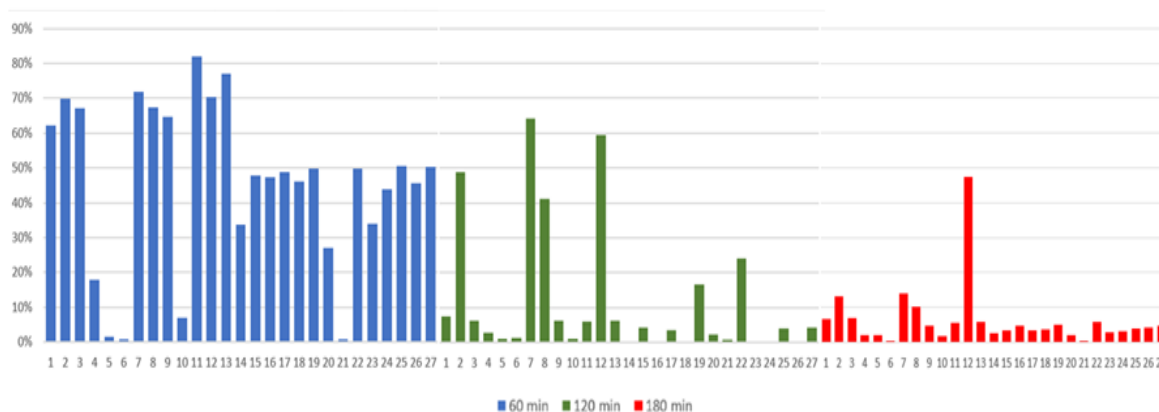
Identificou-se ainda que a maioria dos trabalhos tendo como foco os painéis fotovoltaicos (Kavousi & Alamdari, 2023; Yashas et al., 2023; Chen et al. 2021) utilizaram mais de uma etapa de lixiviação com objetivo de uma extração seletiva da prata, gerando um volume maior de efluentes a serem posteriormente tratados. Ao analisar as extrações de prata por tioureia em PCI, percebe-se que alguns autores também utilizaram mais de uma etapa de lixiviação, no entanto, existe uma

maior concentração inicial de cobre neste REEE, o que gera a necessidade de pré-tratamento.

5.3.1.2 Influência do tempo de reação

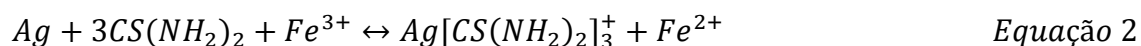
Para determinar a extração de prata foram retiradas alíquotas em todos os 27 ensaios após 60, 120 e 180 minutos de reação, conforme descrito no tópico 4.4.1 Planejamento experimental. Os resultados estão apresentados na Figura 14.

Figura 14 Extração da prata em função do tempo de reação



Fonte: Autoria própria.

Observa-se na Figura 14, que de forma geral, após 60 minutos houve provável precipitação da prata. De acordo com a Equação 2, a prata reage com a tiourea formando um complexo solúvel estável (Gaspar et al., 1994). A Equação 2 descreve a reação de solubilização da prata até o tempo de 60 minutos.



A partir da primeira hora de reação, há uma queda na concentração da prata. Este comportamento sugere que haja outro mecanismo de reação ocorrendo, tal como, a precipitação da prata. Esta redução da concentração de prata solúvel indica que a cinética de reação da precipitação supera a velocidade da lixiviação a partir da primeira hora de reação. Sugere-se que a reação de precipitação detectada a partir dos 120 minutos pode ser causada pela oxidação da tiourea com o íon férrico

(Fe³⁺) formando o íon tiocianato (SCN⁻). O SCN⁻ ao reagir com a prata forma o precipitado tiocianato de prata (AgSCN). Como pode ser visto na Equação 3 (Abrão, 1971).



O tiocianato de prata tem a solubilidade baixa por apresentar o *Kps* de $1,1 \cdot 10^{-12}$ (Skoog et al., 2006), o que pode explicar a precipitação da prata observada aos 120 e 180 minutos.

A oxidação da tioureia (CS(NH₂)₂) pode formar dissulfeto de formamidina (DFM), esta reação é reversível, entretanto, em meio mais oxidante que 0,42 V, o dissulfeto de formamidina pode reagir irreversivelmente em enxofre elementar e cianamida (Hi Skey, 1984; Preisler & Berger, 1947), conforme demonstrados nas Equações 4 e 5.



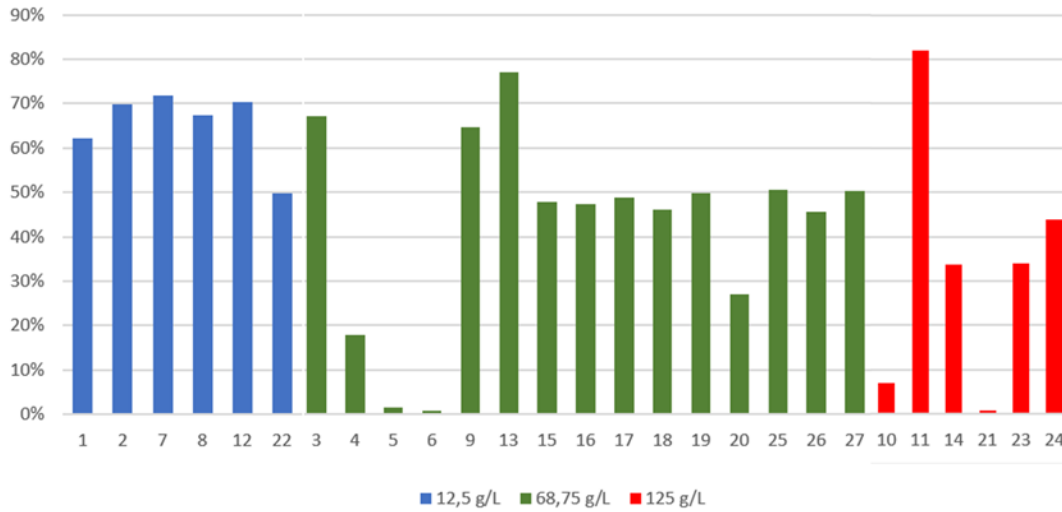
O enxofre elementar causa a passivação da prata formando uma superfície inibidora das partículas de prata (Calla-Choque & Nava-Alonso, 2020; Hi Skey, 1984; Trindade, 1994). O que justificaria uma passivação da prata simultaneamente com a precipitação a partir dos 60 minutos, devido à estabilização da lixiviação reduzindo a eficiência de lixiviação da tioureia a partir desse tempo.

Para confirmar os fenômenos ocorridos de precipitação e passivação são necessárias análises complementares, tais como DRX, pHmetro e potenciômetro para identificar a fase da reação a partir do diagrama de Pourbaix (Gaspar et al., 1994).

5.3.1.3 Influência da razão sólido-líquido

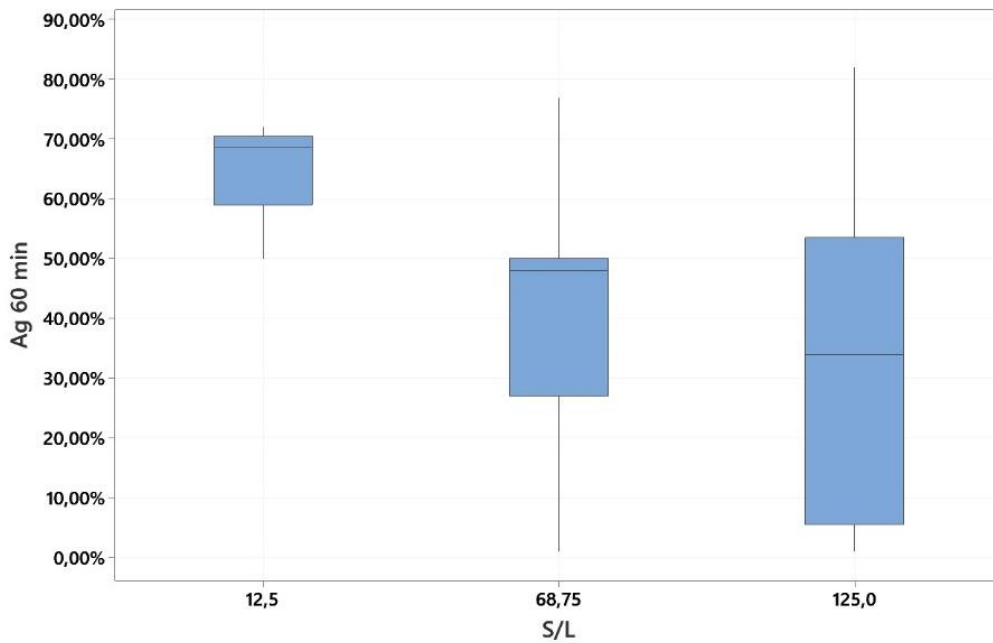
Os resultados que demonstram a influência da razão sólido-líquido sobre a extração de prata são apresentados na Figura 15 e Figura 16.

Figura 15 Extração de prata em função da razão S/L



Fonte: Autoria própria.

Figura 16 Distribuição das eficiências das extrações de prata aos 60 minutos para as razões S/L de 12,5g/L, 68,75g/L e 125g/L em gráfico *Boxplot*.



Fonte: Autoria própria.

As Figura 15 e Figura 16 demonstram que de forma geral, quanto menor a relação S/L, maior a extração de prata, sendo um comportamento esperado. A razão S/L de 12,5g/L obteve todas as extrações igual ou acima de 50% de extração, tendo pouca variação como pode ser observado no gráfico *Boxplot* na Figura 16. De acordo com Tian et al. (2024), o incremento na relação sólido líquido proporciona redução da taxa de lixiviação da prata.

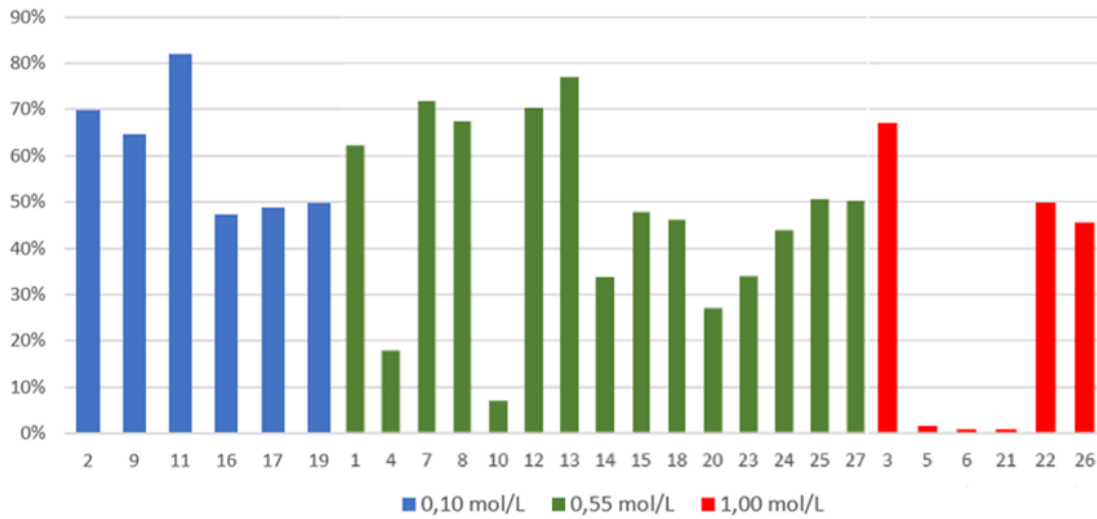
No entanto, na condição ótima (Ensaio 11) a relação S/L foi de 125g/L, sendo um resultado diferente do esperado. Provavelmente, é devido à sinergia entre as outras variáveis que exerceram maior influência, tal como a menor concentração de ácido sulfúrico e maior concentração de íons férrico. Gurung et al. (2013) observaram uma compensação semelhante em relação a concentrações mais baixas de ácido sulfúrico, equilibrando-as com maiores razões S/L, sendo mais bem detalhados no tópico 5.3.1.4.

De forma positiva, obter na condição ótima a maior razão S/L (125g/L) é vantajoso economicamente por demandar menor quantidade de reagente e ambientalmente também por reduzir a quantidade de lixiviante a ser tratado. Mas esse ponto se tornou exceção perante as menores razões S/L. Contudo por se tratar de um estudo exploratório, não é possível afirmar que em maiores escalas esse comportamento seria replicado, sendo necessário estudos adicionais.

5.3.1.4 Influência da concentração de ácido sulfúrico

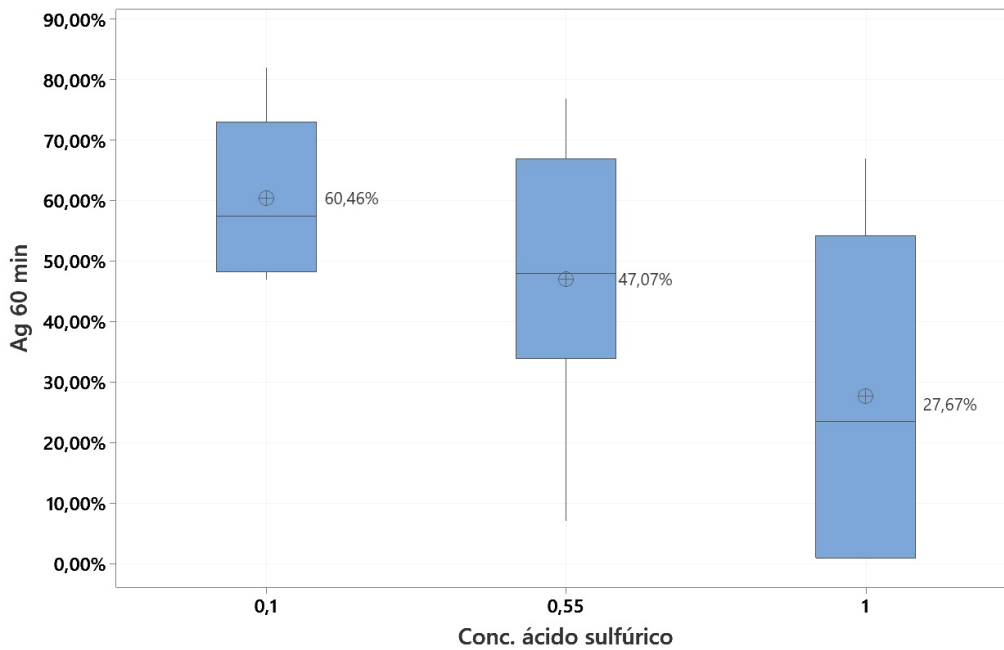
Os resultados da extração de prata em função da concentração de ácido sulfúrico são apresentados nas Figura 17 e Figura 18.

Figura 17 Extração de prata em função da concentração de ácido sulfúrico



Fonte: Autoria própria.

Figura 18 Distribuição das eficiências das extrações de prata aos 60 minutos para o ácido sulfúrico nas concentrações de 0,1 mol/L, 0,55mol/L e 1mol/L em gráfico *Boxplot*



Fonte: Autoria própria.

O ácido sulfúrico tem influência inversamente proporcional ao analisar os pares de ensaios como: 6 e 17; e 5 e 9 (vide Figura 17). Ou seja, as menores concentrações de ácido sulfúrico (0,1mol/L e 0,55mol/L) tiveram maiores extrações de prata, conforme visto na Figura 18, isso porque concentrações maiores de ácido sulfúrico podem formar precipitado com a prata como sulfato de prata (Ag_2SO_4) (Akretche et al., 1995).

A maior média de extração da prata é a de concentração de 0,1mol/L, mostrando também menor variação no tempo de 60minutos, se comparar com as caixas do *Boxplot* nos tempos de 120 e 180minutos, indicados na Figura 18.

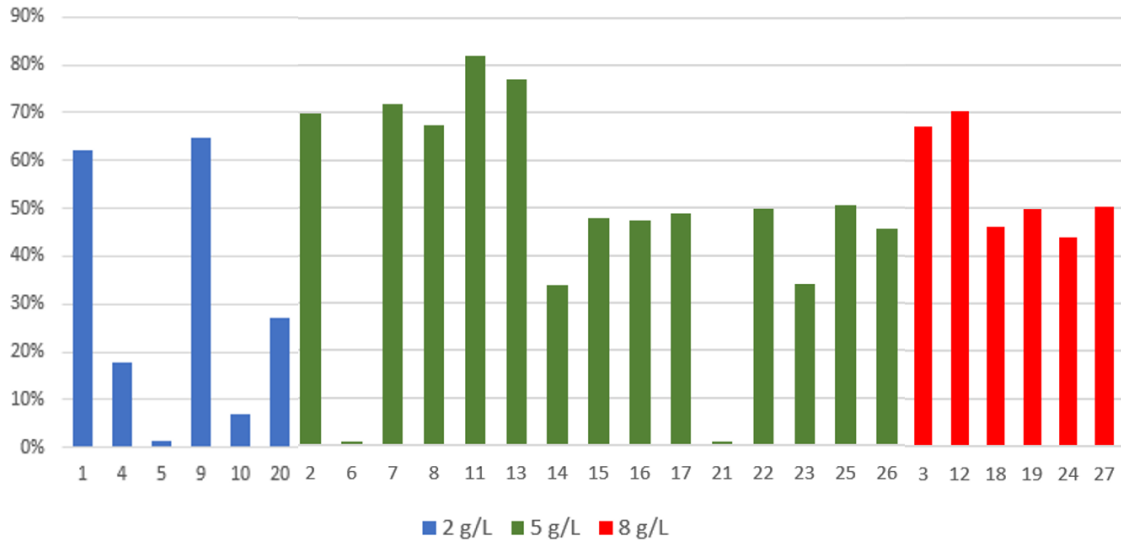
Comportamento similar foi observado por Gurung et al. (2013) ao utilizarem uma concentração de ácido sulfúrico de 0,01mol/L para ativar os pares de elétrons livres da tioureia para complexar com a prata de PCI, sendo que a condição ótima de extração da prata foi de 0,5mol/L de tioureia em 0,01mol/L de ácido sulfúrico a 30°C e velocidade de agitação de 150 rpm por 2h com razão sólido líquido de 2,85 g/L. Ainda, os autores utilizaram concentrações de ácido sulfúrico ainda menores do que o adotado neste trabalho, o que torna interessante analisar outra faixa mais baixa de concentração de ácido sulfúrico em trabalhos futuros.

A concentração de ácido sulfúrico influencia na protonação da tioureia, este fator é importante para realizar a reação de complexação com a prata. No entanto, se atingir condições de oxidação severa, a tioureia protonada tem menor estabilidade e pode oxidar irreversivelmente em sulfato e ureia (Trindade, 1994).

5.3.1.5 Influência do íons férrico

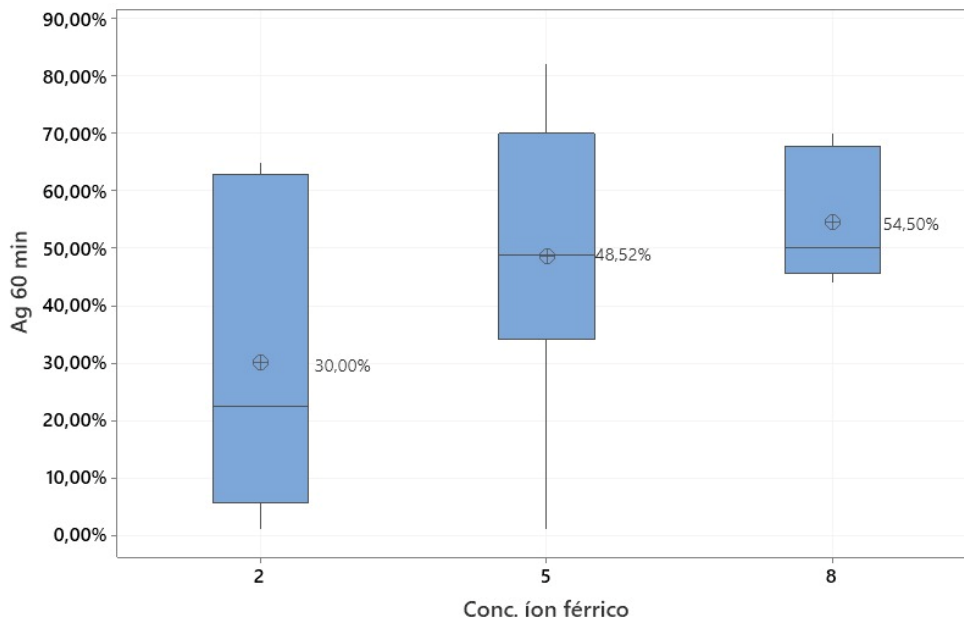
Os resultados da extração de prata em função da concentração de íons férricos são apresentados nas Figura 19 e Figura 20.

Figura 19 Extração de prata em função da concentração de íons férricos



Fonte: Autoria própria.

Figura 20 Distribuição da eficiência da extração da prata aos 60 minutos em função da concentração de íons férrico em 2g/L, 5g/L e 8g/L em gráfico *Boxplot*



Fonte: Autoria própria.

Como pode ser observado nas Figura 19 e Figura 20, em maiores concentrações de íon férrico foram obtidas as maiores extrações da prata. De acordo com a Equação 2, isso ocorre possivelmente pelo fato de que o íon férrico oxida a prata e acelera a dissolução desse metal pela tioureia (Calla-Choque & Nava-Alonso, 2020).

Conforme explicado no tópico da influência do tempo de reação, concentrações altas de íons férricos podem oxidar a tioureia, mas isso acontece de forma mais lenta se comparado a outros agentes oxidantes, como peróxido de hidrogênio (Ubal dini et al., 1998).

É possível também analisar que as extrações da concentração de 2g/L de íon férrico apresentaram ampla variação, como observado na Figura 20. Isso ocorreu devido a influência das outras variáveis analisadas, pois o íon férrico, nessa concentração, não foi suficiente para obter uma alta extração e baixa variabilidade.

É possível observar também na Figura 19 extrações inferiores a 30% em 4 dos 6 ensaios realizados com concentrações de 2g/L. Essa redução na extração também ocorreu com Chang & Halim (2019) na mesma concentração de íon férrico. Tal fenômeno é atribuído à oxidação inadequada da prata, resultando na redução na eficiência de lixiviação deste metal.

Gurung et al. (2013) mostraram que para extrair a prata de PCI de celular não era necessário a utilização de íons férrico em concentrações acima de 4g/L, devido à alta concentração de ferro em PCI. O ácido sulfúrico juntamente com tioureia oxidam o ferro contido na PCI, e esse íon formado acelera a dissolução da prata.

No entanto, o painel fotovoltaico tem menor quantidade de ferro se comparado às PCI. Como visto Tabela 5, a concentração inicial de ferro é de 0,0005% p/p de célula fotovoltaica, enquanto Gurung et al. (2013) trabalharam com PCI de celular com concentração inicial de ferro de 7,54% p/p de célula fotovoltaica. Portanto, para lixiviar células fotovoltaicas com tioureia é necessário adicionar íons férrico para acelerar a extração da prata.

Hi Skey (1984) identificou que em concentrações altas de íon férrico e baixa concentração de tioureia é um meio não favorável para digerir a prata. Isso acontece devido ao íon férrico oxidar a tioureia e assim reduzir a quantidade de

tioureia disponível para complexar com a prata. Por isso uma nova faixa a ser estudada deve levar em consideração o aumento tanto do íon férrico quanto da tioureia.

Por fim, conclui-se que explorar uma combinação de menores concentrações de ácido sulfúrico e maiores concentrações de íons férrico e menores razões S/L possuem potencial para otimizar as extrações para patamares maiores que 67% de extração de prata.

5.3.2 Análise estatística da prata

A análise estatística auxilia a validar os resultados obtidos pelos experimentos de extração, como também, permite determinar se as diferenças observadas são estatisticamente significativas. É possível identificar quais variáveis têm maior influência no resultado e ajustar esses parâmetros para otimizar a eficiência do processo a partir do modelo gerado.

As principais influências que impactam na extração da prata por meio de tioureia são a concentração de ácido sulfúrico, razão sólido-líquido, íon férrico e as interações ácido sulfúrico-íon férrico, ácido sulfúrico-S/L e tioureia-tioureia.

A partir dos resultados da lixiviação ácida com rotação a 200rpm e temperatura constante 25°C, obteve as concentrações de prata, cobre e chumbo nos tempos de 60, 120 e 180 minutos já apresentados na Tabela 7. A partir destes resultados foram realizadas as análises estatísticas.

Foi realizada ANOVA *one factor* para comparar a média dos três grupos de dados, conforme Quadro 1. O resultado está representado na Tabela 8 com p-valor menor que 5%, logo hipótese nula é rejeitada e ao menos uma das médias é diferente. A média de 60 minutos destoa em relação as médias de 120 e 180 minutos devido a maior extração e menor precipitação da prata.

Quadro 1 Teste de hipótese para ANOVA para extração da prata

Hipótese nula	Todas as médias são iguais
Hipótese alternativa	Nem todas as médias são iguais
Nível de significância	$\alpha = 0,05$

Não se assumiu igualdade de variâncias para a análise.

Fonte: Autoria própria.

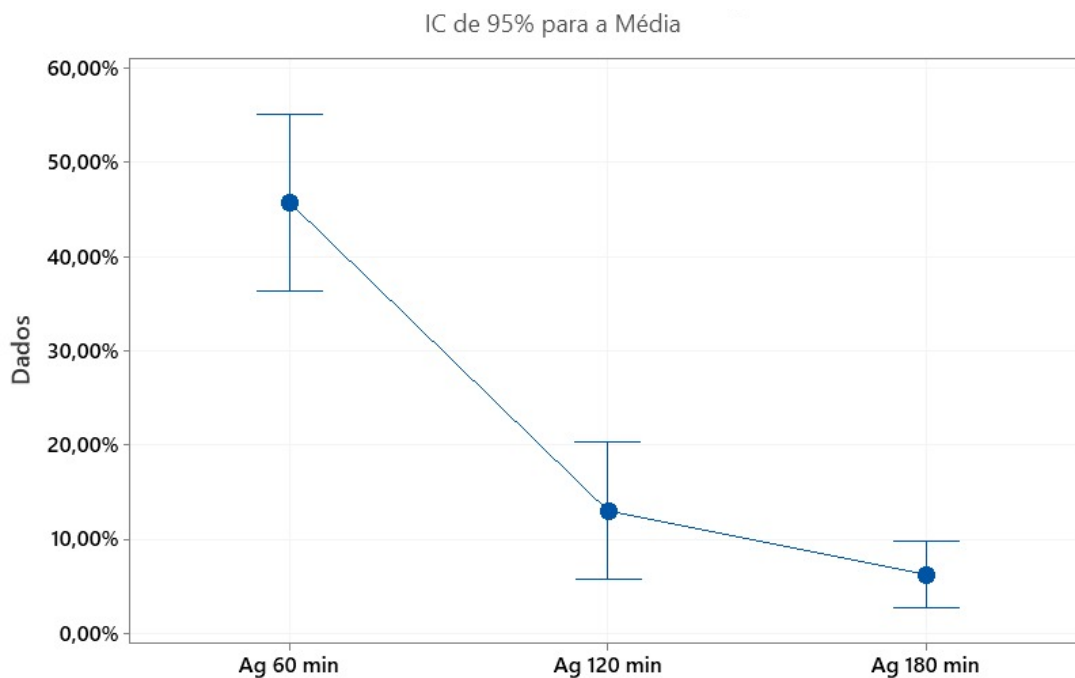
Tabela 8 ANOVA para extração da prata

Fonte	Num GL	Valor F	Valor-P
Fator	2	32,31	0,000

Fonte: Autoria própria.

Como pode ser observado na Figura 21 e conforme discutido no tópico 5.3.1.1 Influência do tempo de reação, houve influência do tempo de reação acima de 60 minutos e análise estatística comprovou que houve variância.

Figura 21 Gráfico das médias nos tempos de 60, 120 e 180 minutos.



Os desvios padrão individuais foram usados para calcular os intervalos.

Fonte: Autoria própria.

Tendo em vista que os dados apresentaram acima de 60 minutos apresentaram mais de um fenômeno, além da lixiviação, prossegue-se com a análise somente para os dados de 60 minutos.

A etapa seguinte consiste na aplicação do teste de Grubbs. Esse teste observa os pontos fora da curva a fim de remover efeito causado. Se o valor da tabela de Grubbs for menor que o valor calculado (valor contido na Tabela 9), aceita-se a hipótese nula, de que não há *outlier*. O valor tabelado de Grubbs para 27 ensaios é 2,86. Conforme mostra na Tabela 9, os valores da Grubbs para o tempo de 60 minutos foram aceitos.

Tabela 9 Teste de Grubbs para os tempos de 60 minutos da prata.

Variável	N	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	Grubbs	P-valor
Ag 60 min	27	0,4573	0,2377	0,0100	0,8200	1,88	1,000

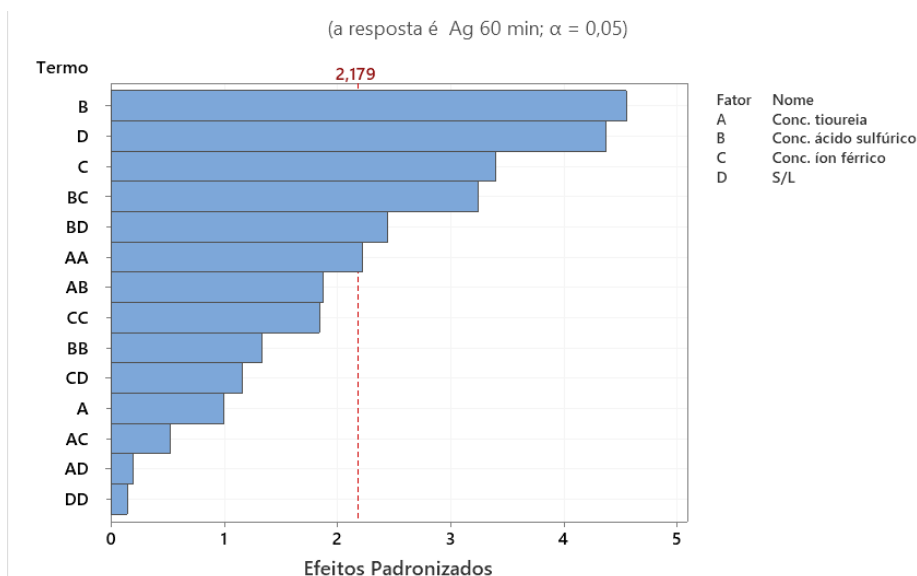
Fonte: Autoria própria.

Legenda: N: número de ensaios.

Na sequência, foi aplicada uma análise de experimento de superfície de resposta. Esta análise gera um diagrama de Pareto, cujo intuito é quantificar a influência dos termos na extração da prata, e gera uma regressão multivariada que busca modelar o fenômeno.

Inicialmente, foram considerados todos os termos de segunda ordem. Na Figura 22, o Diagrama de Pareto mostra os efeitos de cada variável em ordem decrescente. Os dados passantes da linha vermelha apontam significância para regressão apresentada. Isso é identificado nos seguintes fatores: concentração de ácido sulfúrico (B), razão S/L (D), concentração de íon férrico (C) e as interações de BC e BD. Isso é confirmado nos tópicos de Influência do ácido sulfúrico, Influência da razão S/L e Influência do íon férrico.

Figura 22 Diagrama de Pareto para extração da prata em 60 minutos



Fonte: Autoria própria.

O R^2 inicial foi de 87,30%, como pode ser notado na Tabela 10. Na sequência, foi realizada a tentativa de excluir termos não significantes a fim de maximizar o R^2 . No entanto, não houve aumento do R^2 , por esse motivo mantiveram-se todos os termos.

Tabela 10 Regressão com multivariáveis para extração da prata aos 60 minutos

	R^2	R^2 (predito)
Com todos os termos	87,30%	39,37%

Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 11, observa-se os coeficientes da Equação 6 e sua significância. Os termos significantes estão com p-valor menor que 0,05 que são: concentração de ácido sulfúrico, concentração de íon férrico, razão S/L, interação de tioureia com tioureia, interação de ácido sulfúrico com íon férrico e ainda interação de ácido sulfúrico e razão S/L. Já os fatores de inflação da variância (VIF) são os termos que mostram se uma variável preditora (variável que permite predizer uma resposta) está correlacionada com outra variável preditora. Se este termo for 1 não há multicolinearidade, se for maior que 1 as variáveis podem estar correlacionadas. Os termos ao quadrado são onde estão os termos identificados pelas interações de tioureia e tioureia, ácido sulfúrico e ácido sulfúrico, íon férrico e íon férrico e razão

S/L por razão S/L. Como a correlação entre outras variáveis é de 1,25 para estes termos citados, valor inferior a 5, é baixa a correlação, não afetando o coeficiente da regressão, e aceita o modelo gerado (Montgomery et al., 2012).

Tabela 11 - Coeficientes dos termos significativos.

Termo	Coeficiente	P-valor	VIF
Constante	0,5833	0,000	
Conc. tioureia	0,0361	0,336	1,00
Conc. ácido sulfúrico	-0,1639	0,001	1,00
Conc. íon férrico	0,1225	0,005	1,00
S/L	-0,1575	0,001	1,00
Conc. tioureia*Conc. tioureia	-0,1198	0,047	1,25
Conc. ácido sulfúrico*Conc. ácido sulfúrico	-0,0723	0,205	1,25
Conc. íon férrico*Conc. íon férrico	-0,0995	0,090	1,25
S/L*S/L	0,0080	0,884	1,25
Conc. tioureia*Conc. ácido sulfúrico	0,1168	0,085	1,00
Conc. tioureia*Conc. íon férrico	0,0325	0,612	1,00
Conc. tioureia*S/L	-0,0125	0,844	1,00
Conc. ácido sulfúrico*Conc. íon férrico	0,2025	0,007	1,00
Conc. ácido sulfúrico*S/L	-0,1525	0,031	1,00
Conc. íon férrico*S/L	0,0725	0,268	1,00

Fonte: Autoria própria.

Legenda: VIF: fatores de inflação da variância

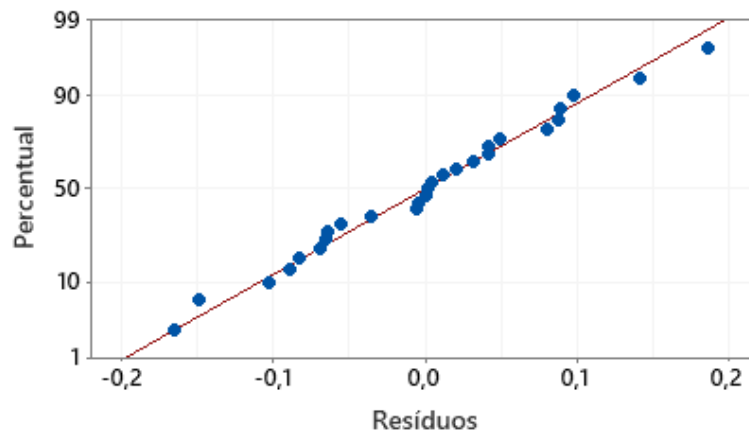
Após maximização do R^2 , estabelece-se a Equação 6 como modelo matemático mais próximo da curva de tendência.

$$\begin{aligned}
Ag\ 60min &= 0,5833 + 0,0361.[TU] - 0,1639.[H_2SO_4] + 0,1225.[Fe^{3+}] - \\
&0,1575.\left(\frac{S}{L}\right) - 01,1198.[TU]^2 - 0,0723[H_2SO_4]^2 - 0,0995.[Fe^{3+}]^2 + 0,0080.\left(\frac{S}{L}\right)^2 + \\
&0,1168.[TU].[H_2SO_4] - 0,0325.[TU].[Fe^{3+}] - 0,0125.[TU].\left(\frac{S}{L}\right) + \\
&0,2025.[H_2SO_4].[Fe^{3+}] - 0,1525.[H_2SO_4].\left(\frac{S}{L}\right) + 0,0725.[Fe^{3+}].\left(\frac{S}{L}\right)
\end{aligned}$$

Equação 6

Os resíduos (diferença apresentada entre o valor observado e a regressão) exibidos na Figura 23 possuem distribuição normal, pois os resíduos seguem próximos a linha de distribuição ajustada e não apresentam padrão de curvatura.

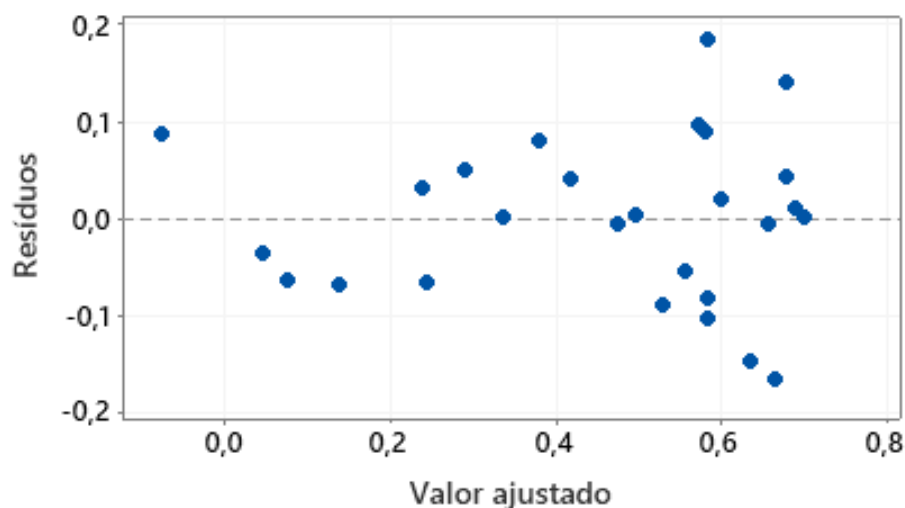
Figura 23 Gráfico de resíduo da prata aos 60 minutos.



Fonte: Autoria própria

Além disso, o resíduo pode ser observado também distribuídos de forma aleatória conforme o gráfico de resíduo na Figura 24, isto é, não há tendência ou simetria, validando o modelo de regressão apresentado.

Figura 24 Gráfico de dispersão de resíduo versus valor ajustado da prata aos 60 minutos.

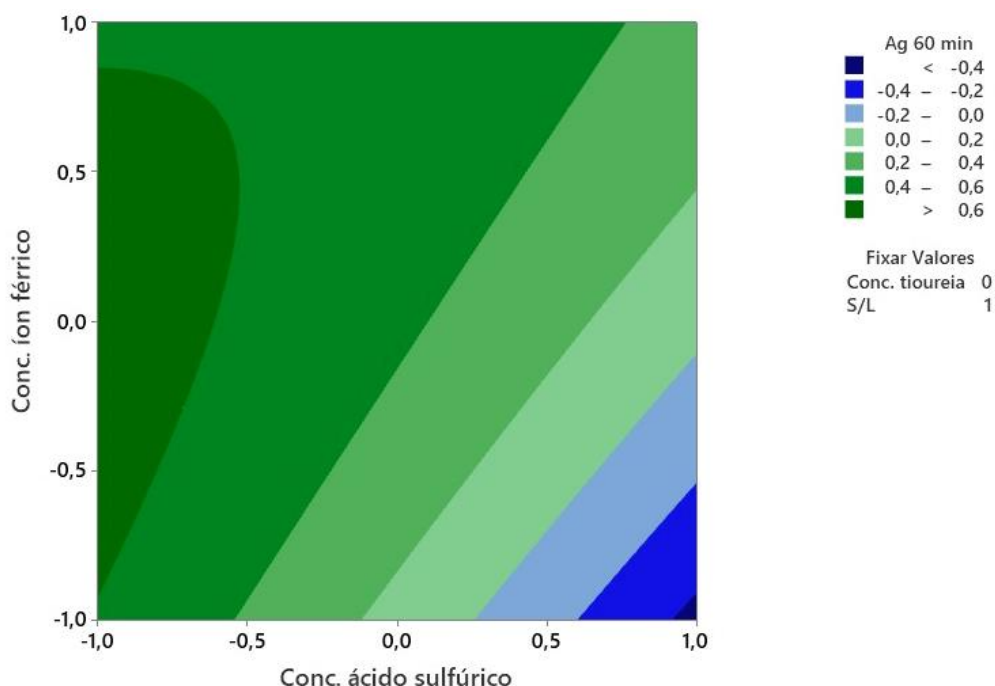


Fonte: Autoria própria.

Em seguida, foi realizada a otimização dos parâmetros para maximizar a extração da prata. Esta análise foi realizada via Solver do Excel como também pelo Minitab versão 20 para confrontar os resultados. Com intuito de identificar o máximo global da extração de prata os códigos encontrados foram a concentração de tioureia (nível 0,82), ácido sulfúrico (nível 1) e íon férrico (nível 1), porém deve minimizar a relação S/L (nível -1). Esse resultado foi encontrado tanto no Minitab20 quanto no solver do Excel, obtendo uma extração para esse ponto de 90%.

O comportamento do modelo gerado apresenta relações não lineares, dentro do domínio observado. Na Figura 25, ao fixar a concentração de ácido sulfúrico no nível 1, o comportamento entre concentração de íon férrico e extração da prata é diretamente proporcional. Entretanto, ao fixar concentração de ácido sulfúrico no nível -1, esta proporcionalidade se altera. Tian et al, 2024 também observaram interações não lineares na modelagem fruto do DBB aplicado à lixiviação da prata com ácido nítrico.

Figura 25 Gráfico de contorno para concentrações íon férrico e ácido sulfúrico no ponto ótimo



Fonte: Autoria própria.

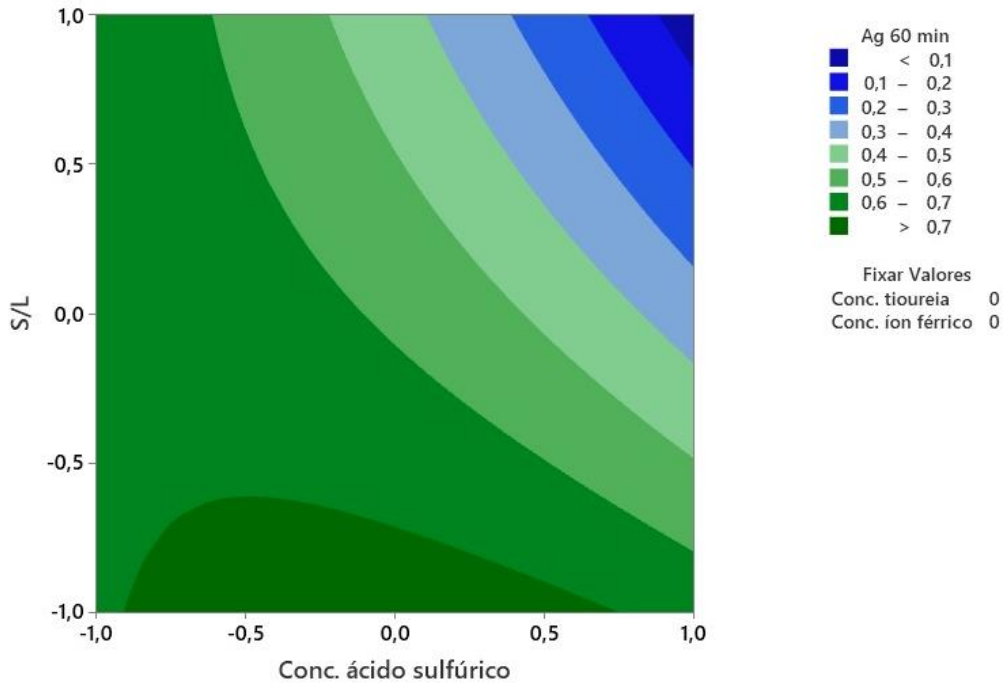
De acordo com as interações mais significativas mostradas na Tabela 11, o gráfico de contorno que trazem a maior influência na extração da prata nas amplitudes adotados são as seguintes interações: $[Fe^{3+}] \times [H_2SO_4]$ e $S/L \times [H_2SO_4]$.

Como pode ser observado na Figura 25, neste gráfico da $[Fe^{3+}] \times [H_2SO_4]$ a maior extração da prata é quando se utiliza a mínima concentração ácido sulfúrico (0,1mol/L), enquanto de íon férrico foi de 5g/L, já a razão S/L e a tioureia ficaram fixas em 125g/L e 20g/L, respectivamente. Mostrando que a modelagem está de acordo com os dados analisados nesta interação.

A Figura 25 mostra ainda que mantendo o ácido sulfúrico a 0,1mol/L a extração da prata se mantém maior que 60% mesmo variando a concentração de íon férrico entre 2g/L e 8g/L. Ao mesmo tempo se variar o ácido sulfúrico e mantiver a concentração de íon férrico em 2g/L a extração da prata diminui se aumentar a concentração de ácido sulfúrico, mostrando que o ácido sulfúrico é inversamente proporcional a extração de prata confirmando as conclusões do tópico 5.3.1.4 Influência do ácido sulfúrico.

Já na Figura 26 mostra a interação entre a razão S/L com a concentração do ácido sulfúrico, em que a razão S/L mantida em valores baixos tem uma extração alta mesmo variando a concentração de ácido sulfúrico. Se mantiver o ácido sulfúrico 0,1 mol/L e variar a razão S/L de 12,5 a 125g/L mostra que a extração da prata atinge valores entre 60% e 70%.

Figura 26 Gráfico de contorno para razão S/L e concentrações ácido sulfúrico no ponto ótimo



Fonte: Autoria própria.

No entanto, se a concentração de ácido sulfúrico é fixada em 1 mol/L, a extração de prata é inversamente proporcional a relação S/L. Isso evidencia que a extração da prata não é linear em todo o domínio estudado e, dependendo dos valores fixados, pode ocorrer diferentes interações e extrações.

6. CONCLUSÃO

Esta pesquisa teve um caráter exploratório, a fim de investigar o uso da tioureia como agente lixiviante para extrair a prata contida nos painéis fotovoltaicos. Por ser uma fonte secundária ainda pouco explorada, as variáveis e intervalos avaliados no delineamento experimental Box Behnken foram determinados a partir das variáveis mais estudadas para outras fontes secundárias e utilizando como referência as faixas ótimas reportadas na literatura.

De acordo com a caracterização realizada, as células fotovoltaicas utilizadas nessa pesquisa possuem 0,677% p/p de prata por célula fotovoltaica. Tal resultado é superior ao encontrado em diferentes REEE em que a prata já possui recuperação comercialmente estabelecida, o que reforça o potencial que essa fonte secundária possui.

A rota de extração estudada neste trabalho mostrou a possibilidade de extrair 82% da prata de célula fotovoltaica por meio da combinação de variáveis. Destaca-se que a extração de prata utilizando tioureia em meio ácido surge como uma alternativa viável que atualmente é realizada em REEE por meio de lixiviação com ácido nítrico. Tal preferência se deve ao menor impacto ao meio ambiente, se comparado com o ácido nítrico.

A condição ótima de extração de prata foi obtida aos 60 minutos, utilizando os seguintes parâmetros: 20g/L de tioureia 0,1mol/L de ácido sulfúrico, 5g/L de íons férrico e uma razão S/L de 125 g/L. A reação ocorreu em temperatura de 25°C e a uma agitação constante de 200rpm. Nessas condição 82% de prata foi extraída. Contudo ocorreu simultaneamente o arraste de cobre e chumbo, com uma extração de 4% e 1%, respectivamente.

Com intuito de encontrar uma extração mais seletiva da prata, observou-se capacidade de extração de prata em 70%, de cobre em 0% e de chumbo em 1%. As condições de interesse incluíram 20g/L de tioureia, 0,55mol/L de ácido sulfúrico, 8g/L de íons férrico e 12,5g/L de razão S/L, indicando que a menor razão S/L e uma maior concentração de íons férrico são vantajosas para extração seletiva da prata.

Pode-se destacar que as maiores extrações de prata aconteceram nas concentrações de 0,1mol/L e 0,55mol/L, uma vez que em meios com concentração

1 mol/L pode ocorrer a oxidação da tioureia em sulfato e ureia, reduzindo assim a disponibilidade da tioureia para a reação com a prata. Já a razão S/L apresentou extrações de prata superior ou igual a 50% em todos os ensaios usando 12,5g/L.

Após o tempo ideal de 60 minutos foi observada uma redução da concentração de prata em solução. Um dos fenômenos observados pode ser a precipitação da prata pela formação de tiocianato de prata, como também, é identificado uma possível passivação da superfície da prata pelo enxofre elementar.

Dentre os fatores analisados observou-se, em ordem decrescente, que o ácido sulfúrico, a razão S/L, íon férrico, as interações de ácido sulfúrico com íon férrico e de ácido sulfúrico com razão S/L tiveram influência na extração da prata. Em contrapartida a concentração de tioureia não possuiu influência significativa na variável resposta. Isto ocorreu, possivelmente, devido o range adotado da tioureia não ser o ideal para observar alterações na extração.

Recomenda-se para trabalhos futuros adotar um range de ácido sulfúrico menor de que 0,1 mol/L, como também uma maior concentração de tioureia e maior concentração de íons férrico, a fim de otimizar a extração de prata.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abrão, A. (1971). *Estudo do comportamento de extração de vários elementos por aminas de cadeias longas na presença de tiourea como agente complexante*. Universidade de São Paulo.
- Abu Qadourah, J. (2022). Energy and economic potential for photovoltaic systems installed on the rooftop of apartment buildings in Jordan. *Results in Engineering*, 16, 100642. <https://doi.org/10.1016/J.RINENG.2022.100642>
- Aghaei, M., Fairbrother, A., Gok, A., Ahmad, S., Kazim, S., Lobato, K., Oreski, G., Reinders, A., Schmitz, J., Theelen, M., Yilmaz, P., & Kettle, J. (2022). Review of degradation and failure phenomena in photovoltaic modules. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 159). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112160>
- Ahirwar, R., & Tripathi, A. K. (2021). E-waste management: A review of recycling process, environmental and occupational health hazards, and potential solutions. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 15, 100409. <https://doi.org/10.1016/J.ENMM.2020.100409>
- Akcil, A., Erust, C., Gahan, C. S. ekhar, Ozgun, M., Sahin, M., & Tuncuk, A. (2015). Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixiviants – A review. *Waste Management*, 45, 258–271. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2015.01.017>
- Akram Cheema, H., Ilyas, S., Kang, H., & Kim, H. (2024). Comprehensive review of the global trends and future perspectives for recycling of decommissioned photovoltaic panels. *Waste Management*, 174, 187–202. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.11.025>
- Akretche, D.-E., Slimane, S. K., & Kerdjoudj, H. (1995). Selective leaching of a polymetallic complex ore by sulphuric acid and thiourea mixed with sea water. In *Hydrometallurgy* (Vol. 38). ELSEVIER.
- Alazazmeh, A., Ahmed, A., Siddiqui, M., & Asif, M. (2022). Real-time data-based performance analysis of a large-scale building applied PV system. *Energy Reports*, 8, 15408–15420. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2022.11.057>

- Ansanelli, G., Fiorentino, G., Tammaro, M., & Zucaro, A. (2021). A Life Cycle Assessment of a recovery process from End-of-Life Photovoltaic Panels. *Applied Energy*, 290. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2021.116727>
- Atalay, U. (2002). *Reaction chemistry of gold leaching in thiourea solution for a Turkish gold ore*. www.elsevier.com/locate/hydromet
- Aylmore, M. G., & Muir, D. M. (2001). Thiosulfate leaching of gold—A review. *Minerals Engineering*, 14(2), 135–174. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00172-2](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00172-2)
- Batnasan, A., Haga, K., & Shibayama, A. (2018). Recovery of Precious and Base Metals from Waste Printed Circuit Boards Using a Sequential Leaching Procedure. *JOM*, 70(2), 124–128. <https://doi.org/10.1007/S11837-017-2694-Y>
- Behnamfard, A., Salarirad, M. M., & Veglio, F. (2013). Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation. *Waste Management*, 33(11), 2354–2363. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.07.017>
- Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S., & Escalera, L. A. (2008). Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76(5), 965–977. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2008.05.019>
- BIO Intelligence Service. (2011). *Study on photovoltaic panels supplementing the impact assessment for a recast of the WEEE directive*.
- Brasil. (2021). Resolução nº 2, 18 de junho de 2021. *Diário Oficial Da União*.
- Brasil. (2022). Balanço Energético Nacional. In *Empresa de Pesquisa Energética*. <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-675/topico-638/BEN2022.pdf>
- Calla-Choque, D., & Nava-Alonso, F. (2020). Thiourea determination for the precious metals leaching process by iodate titration. *Revista Mexicana de Ingeniera Quimica*, 19(1), 275–284. <https://doi.org/10.24275/rmiq/IA539>

- Chang, J., Zhang, E. D., Zhang, L. B., Peng, J. H., Zhou, J. W., Srinivasakannan, C., & Yang, C. J. (2017). A comparison of ultrasound-augmented and conventional leaching of silver from sintering dust using acidic thiourea. *Ultrasonics Sonochemistry*, *34*, 222–231. <https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2016.05.038>
- Chang, S. H., & Halim, S. F. A. (2019). Recovery of precious metals from discarded mobile phones by thiourea leaching. *Materials Science Forum*, *962 MSF*, 112–116. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.962.112>
- Che, Q., Yang, H., Lu, L., & Wang, Y. (2013). A new environmental friendly silver front contact paste for crystalline silicon solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, *549*, 221–225. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.080>
- Chen, C. K., Lung, T. N., & Wan, C. C. (1980). *A STUDY OF THE LEACHING OF GOLD AND SILVER BY ACIDOTHIOUREATION* (Vol. 5).
- Chen, W. S., Chen, Y. J., Lee, C. H., Cheng, Y. J., Chen, Y. A., Liu, F. W., Wang, Y. C., & Chueh, Y. L. (2021). Recovery of valuable materials from the waste crystalline-silicon photovoltaic cell and ribbon. *Processes*, *9*(4). <https://doi.org/10.3390/pr9040712>
- Chowdhury, M. S., Rahman, K. S., Chowdhury, T., Nuthammachot, N., Techato, K., Akhtaruzzaman, M., Tiong, S. K., Sopian, K., & Amin, N. (2020). An overview of solar photovoltaic panels' end-of-life material recycling. *Energy Strategy Reviews*, *27*, 100431. <https://doi.org/10.1016/J.ESR.2019.100431>
- de Oliveira, L. S. S., Lima, M. T. W. D. C., Yamane, L. H., & Siman, R. R. (2020). Silver recovery from end-of-life photovoltaic panels. *Detritus*, *10*(June), 62–74. <https://doi.org/10.31025/2611-4135/2020.13939>
- de Souza, R. A., & Veit, H. M. (2023). Study of electrostatic separation to concentrate silver, aluminum, and silicon from solar panel scraps. *Circular Economy*, *2*(1). <https://doi.org/10.1016/j.cec.2023.100027>
- Deng, R., Zhuo, Y., & Shen, Y. (2022a). Recent progress in silicon photovoltaic module recycling processes. In *Resources, Conservation and Recycling* (Vol. 187). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106612>

- Deng, R., Zhuo, Y., & Shen, Y. (2022b). Recent progress in silicon photovoltaic module recycling processes. *Resources, Conservation and Recycling*, 187, 106612. <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2022.106612>
- Dhawan, N., & Agrawal, S. (2022). Recycling of discarded photovoltaic solar modules for metal recovery. *Mining, Metallurgy and Exploration*, 39(6), 2539–2550. <https://doi.org/10.1007/s42461-022-00699-6>
- Dias, P. R. (2015). *Caracterização e Reciclagem de Materiais de módulos fotovoltaicos* [Dissertação de Mestrado]. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Dias, P. R., Benevit, M. G., & Veit, H. M. (2016). Photovoltaic solar panels of crystalline silicon: Characterization and separation. *Waste Management and Research*, 34(3), 235–245. <https://doi.org/10.1177/0734242X15622812>
- Ding, Y., Zhang, S., Liu, B., Zheng, H., Chang, C. chi, & Ekberg, C. (2019). Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 141, 284–298. <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2018.10.041>
- Domínguez, A., & Geyer, R. (2019). Photovoltaic waste assessment of major photovoltaic installations in the United States of America. *Renewable Energy*, 1188–1200. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.08.063>
- Fazal, M. A., & Rubaiee, S. (2023). Power output enhancement in photovoltaic systems through integration of TiO₂-doped phase change material. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 148(20), 11093–11101. <https://doi.org/10.1007/s10973-023-12405-9>
- Ferreira, S. L. C., Bruns, R. E., Ferreira, H. S., Matos, G. D., David, J. M., Brandão, G. C., Da Silva, E. G. P., Portugal, L. A., Dos Reis, P. S., Souza, A. S., & Dos Santos, W. N. L. (2007). Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta*, 597, 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.011>
- Ficeriová, J., Balá, P., Dutková, E., & Gock, E. (2008). Leaching of Gold and Silver from Crushed Au-Ag Wastes. In *The Open Chemical Engineering Journal* (Vol. 2).

- First Solar. (2024, March 13). *Powering a circular economy*.
<https://www.firstsolar.com/en/solutions/recycling>.
- Gahlot, R., Mir, S., & Dhawan, N. (2022). Recycling of Discarded Photovoltaic Solar Modules for Metal Recovery: A Review and Outlook for the Future. *Energy and Fuels*.
<https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.2C02847>/ASSET/IMAGES/LARGE/EF2C02847_0008.JPEG
- Gaspar, V., Mejerovich, A. S., Meretukov, M. A., & Schmiedl, J. (1994). Practical application of potential-pH diagrams for Au-CS (NH₂)₂-H₂O and Ag-CS (NH₂)₂-H₂O systems for leaching gold and silver with acidic thiourea solution. In *Hydrometallurgy* (Vol. 34).
- Geological Survey, U. (n.d.). *MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2022*.
- Green, M. A. (2019). Photovoltaic technology and visions for the future. In *Progress in Energy* (Vol. 1, Issue 1). Institute of Physics. <https://doi.org/10.1088/2516-1083/ab0fa8>
- Gurung, M., Adhikari, B. B., Kawakita, H., Ohto, K., Inoue, K., & Alam, S. (2013). Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acidothiourea leaching followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tannin. *Hydrometallurgy*, 133, 84–93.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.12.003>
- Han, H., Dong, X., Li, B., Yan, H., Verlinden, P. J., Liu, J., Huang, J., Liang, Z., & Shen, H. (2018). Degradation analysis of crystalline silicon photovoltaic modules exposed over 30 years in hot-humid climate in China. *Solar Energy*, 170, 510–519. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.05.027>
- Heath, G. A., Ravikumar, D., Hansen, B., & Kupets, E. (2022). A critical review of the circular economy for lithium-ion batteries and photovoltaic modules – status, challenges, and opportunities.
<https://doi.org/10.1080/10962247.2022.2068878>, 72(6), 478–539.
<https://doi.org/10.1080/10962247.2022.2068878>
- Hi Skey, J. B. (1984). *Thiourea Leaching of Gold and Silver-Technology Update and Additional Applications*.

- Iakovou, E., Pistikopoulos, E. N., Walzberg, J., Iseri, F., Iseri, H., Chrisandina, N. J., Vedant, S., & Nkoutche, C. (2024). Next-generation reverse logistics networks of photovoltaic recycling: Perspectives and challenges. *Solar Energy*, 271. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2024.112329>
- IEA. (2019). *International energy agency - Trends in Photovoltaic Applications*. www.iea-pvps.org
- IEA. (2023). *International energy agency*. www.iea-pvps.org
- Ippolito, N. M., Passadoro, M., Ferella, F., Pellei, G., & Vegliò, F. (2023). Recovery of Metals from Printed Circuit Boards by Gold-REC 1 Hydrometallurgical Process. *Sustainability (Switzerland)*, 15(9). <https://doi.org/10.3390/su15097348>
- Kavousi, M., & Alamdari, E. K. (2023). A Comprehensive and Sustainable Recycling Process for Different Types of Blended End-of-Life Solar Panels: Leaching and Recovery of Valuable Base and Precious Metals and/or Elements. *Metals*, 13(10), 1677. <https://doi.org/10.3390/MET13101677/S1>
- Khan, F., Rezgui, B. D., Khan, M. T., & Al-Sulaiman, F. (2022). Perovskite-based tandem solar cells: Device architecture, stability, and economic perspectives. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 165). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112553>
- Kwak, J. II, Nam, S. H., Kim, L., & An, Y. J. (2020). Potential environmental risk of solar cells: Current knowledge and future challenges. In *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 392). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122297>
- Lacoste-Bouchet, P., Desch~nes, G., & Ghali, E. (1998). Thiourea leaching of a copper-gold ore using statistical design. In *Hydrometallurgy* (Vol. 47).
- Latunussa, C. E. L., Ardente, F., Blengini, G. A., & Mancini, L. (2016). Life Cycle Assessment of an innovative recycling process for crystalline silicon photovoltaic panels. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 156, 101–111. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2016.03.020>

- LBMA. (2024, January 2). *Precious Metal- Prices International prices for gold, silver, platinum and palladium*. <https://www.lbma.org.uk/prices-and-data/precious-metal-prices/>.
- Lee, C. H., Tang, L. W., & Popuri, S. R. (2011). A study on the recycling of scrap integrated circuits by leaching. *Waste Management and Research*, 29(7), 677–685. <https://doi.org/10.1177/0734242X10380995>
- Lin, C.-H., Hsu, S.-P., & Hsu, W.-C. (2011). *Silicon Solar Cells: Structural Properties of Ag-Contacts/Si-Substrate*. www.intechopen.com
- London Metal Exchange (LME). (2024, March 5). <https://www.lme.com/metals/non-ferrous/lme-aluminium#summary>.
- Long, H., Chen, K., Xu, C., Li, H., Xie, H., Yin, S., Wang, Y., Zhang, L., Li, S., & Ma, A. (2021). Efficient Recycling of Silver and Copper from Sintering Dust by Chlorination Roasting Process. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 46(7), 6663–6672. <https://doi.org/10.1007/S13369-020-05291-Y/FIGURES/12>
- Lovato, É. S., Donato, L. M., Lopes, P. P., Tanabe, E. H., & Bertuol, D. A. (2021). Application of supercritical CO₂ for delaminating photovoltaic panels to recover valuable materials. *Journal of CO₂ Utilization*, 46, 101477. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2021.101477>
- Luo, M., Liu, F., Zhou, Z., Jiang, L., Jia, M., Lai, Y., Li, J., & Zhang, Z. (2021). A comprehensive hydrometallurgical recycling approach for the environmental impact mitigation of EoL solar cells. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6). <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.106830>
- Maani, T., Celik, I., Heben, M. J., Ellingson, R. J., & Apul, D. (2020). Environmental impacts of recycling crystalline silicon (c-Si) and cadmium telluride (CDTE) solar panels. *Science of the Total Environment*, 735. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138827>
- Majewski, P., Al-shammari, W., Dudley, M., Jit, J., Lee, S. H., Myoung-Kug, K., & Sung-Jim, K. (2021). Recycling of solar PV panels- product stewardship and regulatory approaches. *Energy Policy*, 149. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2020.112062>

- Marques, F. de C. (2014). Minicurso de fabricação de células solares e módulos fotovoltaicos. *Instituto de Física Gleb Wathagin- Unicamp*.
- Monier, V., & Hestin, M. (2011). *Study on photovoltaic panels supplementing the impact assessment for a recast of the WEEE directive*.
- Montgomery, D. C., Peck, E. A., & Vining, G. G. (2012). *Introduction to linear regression analysis* (Vol. 5).
- Nakanishi, W., Yamanaka, M., & Nakamura, E. (2005). Reactivity and Stability of Organocopper(I), Silver(I), and Gold(I) Ate Compounds and Their Trivalent Derivatives. *American Chemical Society*.
- Padoan, F. C. S. M., Altimari, P., & Pagnanelli, F. (2019). Recycling of end of life photovoltaic panels: A chemical prospective on process development. *Solar Energy*, 177, 746–761. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2018.12.003>
- Paiano, A. (2015). Photovoltaic waste assessment in Italy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 99–112. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2014.07.208>
- Paiva, A. P., & Nogueira, C. A. (2021). Ionic Liquids in the Extraction and Recycling of Critical Metals from Urban Mines. *Waste and Biomass Valorization*, 12(4), 1725–1747. <https://doi.org/10.1007/S12649-020-01115-0/TABLES/5>
- Peng, J., Liu, H., Shen, Y., He, L., Wei, Y., & Yan, X. (2023). Effect of Thiourea on Lead Release from Lead-Bearing Jarosite under Freeze–Thaw Cycling. *Metals*, 13(6). <https://doi.org/10.3390/met13061053>
- Prado, P. F. de A. (2018). *RECICLAGEM DE PAINÉIS FOTOVOLTAICOS E RECUPERAÇÃO DE METAIS* [Dissertação de Mestrado]. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- Prasad, D. S., Srinivasa Kumar, P. P., Sanjana, B., Sai Kiran, D., Kamaraj, A., & Ratheesh, R. (2024). A novel approach for the efficient recovery of lead from End-of-Life Silicon Photovoltaic modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 266, 112672. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2023.112672>

- Preisler, P. W., & Berger, L. (1947). Oxidation-reduction potentials of thiol-dithio systems: Thiourea-formamidine disulfide. *Journal of the American Chemical Society*.
- Rabaia, M. K. H., Semeraro, C., & Olabi, A. G. (2022). Recent progress towards photovoltaics' circular economy. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 373). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133864>
- Reiling Unternehmensgruppe. (2022, March 13). *Ganzheitliche end-of-life konzepte*. <https://www.reiling.de/Recycling-Produkte#progress--Anchor--157>.
- Remello, S. N., Hirano, T., Kuttassery, F., Nabetani, Y., Yamamoto, D., Onuki, S., Tachibana, H., & Inoue, H. (2015). Visible light induced oxygenation of alkenes with water sensitized by silicon-porphyrins with the second most earth-abundant element. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 313, 176–183. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2015.07.016>
- Ribeiro, C. L., & Pinho, S. C. (2017). *RECUPERAÇÃO DE METAIS DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO LIXIVIAÇÃO EM SISTEMA AMONIACAL*. Universidade do Porto.
- Sabia, G., Tamaro, M., Cerchier, P., Salluzzo, A., & Brunelli, K. (2022). Treatment and management of the effluents generated by hydrometallurgical processes applied to End-of-Life Photovoltaic Panels. *Journal of Water Process Engineering*, 47, 102814. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2022.102814>
- Sagrillo Pimassoni, Y., Weitzel Dias Carneiro Lima, M. T., Yamane, L. H., & Ribeiro Siman, R. (2023). The recovery of rare earth elements from waste electrical and electronic equipment: A review. In *Hydrometallurgy* (Vol. 222). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106156>
- Sah, D., Chitra, & Kumar, S. (2022). Recovery and analysis of valuable materials from a discarded crystalline silicon solar module. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 246, 111908. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2022.111908>
- Sampaio, P. G. V., & González, M. O. A. (2017). Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 74, pp. 590–601). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.081>

- SASIL. (2024, March 13). *Progetto FRELP*. <https://Sasil-Life.Com/Ricerca-e-Sviluppo/Progetti-Life/Progetto-Frelp/>.
- Schropp, R. E. I. (2006). *Amorphous (Protocrystalline) and Microcrystalline Thin Film Silicon Solar Cells*.
- Seo, B., Kim, J. Y., & Chung, J. (2021). Overview of global status and challenges for end-of-life crystalline silicon photovoltaic panels: A focus on environmental impacts. *Waste Management*, 128, 45–54. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.04.045>
- Skoog, West, Holler, & Crouch. (2006). *Química Analítica* (Thomson, Ed.; 8th ed.).
- Takano, M., Asano, S., & Goto, M. (2022). Recovery of nickel, cobalt and rare-earth elements from spent nickel-metal-hydride battery: Laboratory tests and pilot trials. *Hydrometallurgy*, 209, 105826. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105826>
- Tamaro, M., Salluzzo, A., Rimauro, J., Schiavo, S., & Manzo, S. (2016). Experimental investigation to evaluate the potential environmental hazards of photovoltaic panels. *Journal of Hazardous Materials*, 306, 395–405. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.018>
- Tao, M., Fthenakis, V., Ebin, B., Steenari, B. M., Butler, E., Sinha, P., Corkish, R., Wambach, K., & Simon, E. S. (2020). Major challenges and opportunities in silicon solar module recycling. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 28(10), 1077–1088. <https://doi.org/10.1002/pip.3316>
- TGLI. (2024, March 5). <https://Br.Investing.Com/Indices/Taiwan-Glass>.
- Thomassen, G., Dewulf, J., & Van Passel, S. (2022). Prospective material and substance flow analysis of the end-of-life phase of crystalline silicon-based PV modules. *Resources, Conservation and Recycling*, 176. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105917>
- Tian, J., Wu, D., Li, S., Ma, W., & Wang, R. (2024). Effect of process variables on leaching behavior and kinetics of silver element from waste photovoltaic modules. *Separation and Purification Technology*, 335, 126062. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.126062>

- Trindade, R. (1994). Tioureia e Bromo como lixiviantes alternativos à cianetação do ouro. *CETEM*.
- Ubal dini, S., Fornari, P., Massidda, R., & Abbruzzese, C. (1998). An innovative thiourea gold leaching process. In *Hydrometallurgy* (Vol. 48).
- Veit, H. M., Diehl, T. R., Salami, A. P., Rodrigues, J. S., Bernardes, A. M., & Tenório, J. A. S. (2005). Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap. *Waste Management*, 25(1), 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2004.09.009>
- Wang, X., Tian, X., Chen, X., Ren, L., & Geng, C. (2022). A review of end-of-life crystalline silicon solar photovoltaic panel recycling technology. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 248, 111976. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2022.111976>
- Xu, Y., Li, J., Tan, Q., Peters, A. L., & Yang, C. (2018). Global status of recycling waste solar panels: A review. *Waste Management*, 75, 450–458. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2018.01.036>
- Yamaguchi, M., Lee, K. H., Araki, K., Kojima, N., Yamada, H., & Katsumata, Y. (2018). Analysis for efficiency potential of high-efficiency and next-generation solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 26(8), 543–552. <https://doi.org/10.1002/pip.2955>
- Yang, E. H., Lee, J. K., Lee, J. S., Ahn, Y. S., Kang, G. H., & Cho, C. H. (2017). Environmentally friendly recovery of Ag from end-of-life c-Si solar cell using organic acid and its electrochemical purification. *Hydrometallurgy*, 167, 129–133. <https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2016.11.005>
- Yashas, S. R., Ruck, E. B., Demissie, H., Manor-Korin, N., & Gendel, Y. (2023). Catalytic recovery of metals from end-of-life polycrystalline silicon photovoltaic cells: Experimental insights into silver recovery. *Waste Management*, 171, 184–194. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2023.08.038>
- Yin, J. F., Zhan, S. H., & Xu, H. (2014). Comparison of leaching processes of gold and copper from printed circuit boards of waste mobile phone. *Advanced Materials Research*, 955–959, 2743–2746. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.955-959.2743>

- Yue, Y., Zhuo, Y., Li, Q., & Shen, Y. (2022). Experimental and numerical study of extracting silver from end-of-life c-Si photovoltaic solar cells in rotating systems. *Resources, Conservation and Recycling*, 186, 106548. <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2022.106548>
- Zamprogno Rebello, R., Tereza Weitzel Dias Carneiro Lima, M., Harue Yamane, L., & Ribeiro Siman, R. (2020). *SILVER RECOVERY FROM END-OF-LIFE LED LAMPS BY THIOUREA LEACHING* Declarations of interest: none *SILVER RECOVERY FROM END-OF-LIFE LED LAMPS BY THIOUREA LEACHING*.
- Zhang, L., & Xu, Z. (2016). A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 127, pp. 19–36). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.004>
- Zhang, Y., Chu, W., Chen, X., Wang, M., Cui, H., & Wang, J. (2019). *Recovery of rare earth metals and synthesis of Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}(OH)₂ from spent asymmetric-capacitance power batteries*. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.07.072>
- Zhao, J., Wang, A., Green, M. A., & Ferrazza, F. (1998). 19.8% efficient “honeycomb” textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells. *Applied Physics Letters*, 73(14), 1991–1993. <https://doi.org/10.1063/1.122345>