



NOVA
NOVA SCHOOL OF
SCIENCE & TECHNOLOGY

DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA BIOMASSA

PEDRO CAMILO RAMOS

Licenciado em Engenharia Química

ABORDAGEM TERMOQUÍMICA DA RECICLAGEM DE PAINÉIS FOTOVOLTAICOS E VALORIZAÇÃO DAS FRAÇÕES OBTIDAS

RECUPERAÇÃO DE ENERGIA E ENSAIOS DE INCORPORAÇÃO
EM MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO

MESTRADO EM BIOENERGIA

Universidade NOVA de Lisboa
janeiro, 2022



PEDRO CAMILO RAMOS

Licenciado em Engenharia Química

ABORDAGEM TERMOQUÍMICA DA RECICLAGEM DE PAINÉIS FOTOVOLTAICOS E VALORIZAÇÃO DAS FRAÇÕES OBTIDAS

RECUPERAÇÃO DE ENERGIA E ENSAIOS DE INCORPORAÇÃO
EM MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO

MESTRADO EM BIOENERGIA

Universidade NOVA de Lisboa
janeiro, 2022



ABORDAGEM TERMOQUÍMICA DA RECICLAGEM DE PAINÉIS FOTOVOLTAICOS E VALORIZAÇÃO DAS FRAÇÕES OBTIDAS

RECUPERAÇÃO DE ENERGIA E ENSAIOS DE INCORPORAÇÃO EM MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO

PEDRO CAMILO RAMOS

Licenciado em Engenharia Química

Orientadora: Maria Margarida Boavida Pontes Gonçalves
Professora Associada, NOVA School of Science & Technology,
Universidade NOVA de Lisboa

Júri:

- Presidente:** Ana Luísa Almaça da Cruz Fernando
Professora Associada, NOVA School of Science & Technology,
Universidade NOVA de Lisboa
- Arguentes:** Catarina Pereira Nobre
Investigadora Auxiliar, Instituto Politécnico de Portalegre
- Orientador:** Maria Margarida Boavida Pontes Gonçalves
Professora Associada, Universidade NOVA de Lisboa

Abordagem Termoquímica da Reciclagem de Painéis Fotovoltaicos e Valorização das Frações Obtidas. Recuperação de Energia e Ensaio de Incorporação em Materiais de Construção.

Copyright © Pedro Camilo Ramos, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e à minha mãe, Renata Ramos, pois sem eles nenhum passo poderia ter sido dado.

Sou grato à minha orientadora, Prof^a Dr^a Maria Margarida Boavida P. Gonçalves, pela atenção, paciência e compreensão durante todo o meu percurso acadêmico e sobretudo durante o desenvolvimento da investigação para a produção da tese.

Agradeço à Faculdade de Ciências e Tecnologia, por toda a estrutura para o desenvolvimentos de trabalhos disponibilizada.

Gostaria também de deixar registrado a minha gratidão incondicional à todos que apoiaram e me ofereceram suporte em todos os muitos momentos em que precisei. Não é possível escrever os nomes de todas as pessoas que fizeram parte dessa história, mas gostava de deixar um agradecimento especial para: Matheus Ramos, José Camilo Junior, Maria Madalena Ramos, Carla Ramos, Maria Clara Camilo, Moisés Camilo, Lara Cavalcante, José Vitor Junior, Junayed Ahasan, Ednilson Saldanha, Sérgio Luiz, Onalle, Cintia Mara, Thales Camilo, Evelyn Camila, Aline Luciano, Erick Godoy, Priscila Miranda, Luis Wener, Fabio Lopes, Pabblo Stéfano, Victor Cao, Matheus Siman, Raquel Casimiro, Helena Brito e Simei Luiz. Sem o apoio de vocês concluir essa etapa não seria possível. Muito obrigado.

“Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes.” (Isaac Newton).

“Quem caminha sozinho pode até chegar mais rápido, mas aquele que vai acompanhado, com certeza vai mais longe.” (Clarice Lispector).

RESUMO

A tecnologia fotovoltaica tem uma aplicação crescente nos últimos anos e se apresenta como uma fonte fiável, para suprir as necessidades energéticas mundiais. No entanto, é necessário desenvolver métodos de reciclagem e recuperação de materiais a partir dos resíduos gerados pelo uso desse tipo de tecnologia, uma vez que o tempo de vida útil de um painel varia entre 25 e 30 anos. Esta tese teve como objetivo estudar um processo alternativo de reciclagem para painéis baseado na degradação térmica do material, sem um processamento mecânico prévio. Foi estudada a decomposição térmica dos painéis a diferentes temperaturas e foi selecionada a temperatura de 500 °C como a que permite uma desagregação espontânea dos diferentes componentes de painel e origina como produtos: 75,7% de resíduo de vidro, 0,8% de contactores metálicos, 4,8% de células fotovoltaicas, 2,0% de resíduo carbonoso e 16,7% de gases pirolíticos. O polímero original e o resíduo carbonoso foram caracterizados quanto à sua composição imediata e elementar e foi realizada a estimativa da composição elementar e poder calorífico inferior (PCI) dos produtos gasosos. O processo desenvolvido permite obter um gás com 70,6% de carbono e um PCI de 35,4 MJ/kg. A fração de células fotovoltaicas apresentou concentrações de Si, Ti, Fe, Ca, Al, Ag situadas entre 368,0 e 2,39 g/kg, o que permite considerar a sua recuperação parcial. No trabalho também se realizou a avaliação da incorporação dos resíduos de vidro em materiais para a construção civil, como substituinte da areia, obtendo-se resultados positivos na avaliação das propriedades das argamassas frescas. O balanço energético do processo permite garantir a sua autonomia energética e ainda obter alguma energia em excesso para produção de energia elétrica.

Palavas chave: módulos solares em fim de vida, reciclagem painel solar, valorização de resíduos, incorporação de resíduo de vidro em materiais de construção, análise de componentes em painéis solares.

ABSTRACT

Photovoltaic technology has been increasingly used in recent years and presents itself as a reliable source to meet the world's energy needs. However, it is necessary to develop methods for recycling and recovering materials from the waste generated by the use of this type of technology, since the useful life of a panel varies between 25 and 30 years.

This thesis aimed to study an alternative recycling process for panels based on the thermal degradation of the material, without previous mechanical processing. The thermal decomposition of the panels at different temperatures was studied and a temperature of 500 °C was selected as the one that allows a spontaneous disintegration of the different panel components and gives rise to the following products: 75.7% of waste glass, 0.8% of contact -metallic towers, 4.8% photovoltaic cells, 2.0% carbon residue and 16.7% pyrolytic gases. The original polymer and the carbonaceous residue were characterized as to their immediate and elemental composition and the estimation of the elemental composition and lower calorific value (PCI) of the gaseous products was performed. The process developed allows obtaining a gas with 70.6% carbon and a PCI of 35.4 MJ/kg. The fraction of photovoltaic cells presented concentrations of Si, Ti, Fe, Ca, Al, Ag situated between 368.0 and 2.39 g/kg, which allows considering its partial recovery. The work also carried out an evaluation of the incorporation of glass residues in materials for civil construction, as a substitute for sand, obtaining positive results in the evaluation of the properties of fresh mortars. The energy balance of the process allows to guarantee its energy autonomy and still obtain some energy in excess to produce electric energy.

Keywords: end-of-life solar modules, solar panel recycling, waste recovery, incorporation of waste glass in construction materials, analysis of components in solar panels.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Perspetiva histórica da tecnologia fotovoltaica.....	1
1.2	Tecnologias para reciclagem de painéis fotovoltaicos.....	4
1.3	O processo de reciclagem de módulos fotovoltaicos.....	7
1.4	Análise da viabilidade da recuperação de painéis solares fotovoltaicos.....	10
1.5	Processos de Carbonização para a Recuperação de Materiais de Módulos Fotovoltaicos.....	12
1.6	Valorização de Resíduos Minerais por adição a Materiais de Construção.....	13
2	MATERIAIS E MÉTODOS	17
2.1	Caracterização do material de partida.....	17
2.1.1	Separação física de plástico, células fotovoltaicas e vidro.....	17
2.2	Ensaio de Carbonização.....	19
2.2.1	Efeito da temperatura de carbonização na desagregação da amostra.....	19
2.2.2	Caracterização dos componentes do módulo após a carbonização.....	19
2.3	Caracterização dos produtos da carbonização dos painéis.....	20
2.3.1	Determinação da composição elementar do material polimérico, do resíduo carbonoso e do resíduo das células fotovoltaicas carbonizadas.....	20
2.3.2	Determinação da composição imediata da componente polimérica antes e após a carbonização.....	21
2.4	Diagrama de Van Krevelen.....	21

2.5	Valorização Dos Produtos Da Carbonização	22
2.5.1	Análise Granulométrica Do Resíduo De Vidro Triturado	22
2.5.2	Ensaio De Incorporação Do Resíduo Em Argamassas De Terra Argilosa Para A Construção Civil	22
2.5.3	Valorização Energética Dos Produtos Gasosos	25
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
3.1	Caracterização do material de partida	27
3.1.1	Separação física de plástico, células fotovoltaicas e vidro	27
3.2	Ensaio de Carbonização.....	28
3.2.1	Efeito da temperatura de carbonização na desagregação da amostra.....	28
3.2.2	Caracterização dos componentes do módulo após a carbonização.....	31
3.3	Caracterização dos produtos da carbonização dos painéis.....	33
3.3.1	Determinação da composição mineral do resíduo carbonoso e da fração correspondente às células fotovoltaicas carbonizadas.....	33
3.3.2	Determinação do teor de cinzas, matéria volátil e carbono fixo do material polimérico antes e após a carbonização	35
3.3.3	Determinação da composição elementar do material polimérico antes e após a carbonização	36
3.4	Diagrama de Van Krevelen	37
3.5	Valorização Dos Produtos Da Carbonização	38
3.5.1	Análise Granulométrica Do Resíduo De Vidro Triturado	38
3.5.2	Ensaio De Incorporação Do Resíduo De Vidro Em Argamassas De Terra Para A Construção Civil	39
3.5.3	Valorização Energética Dos Produtos Gasosos	42
4	CONCLUSÕES.....	48

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 — Evolução do uso da tecnologia solar fotovoltaica	2
Figura 1.2 — Instalação de painéis fotovoltaicos em função do tempo. [21]	3
Figura 1.3 — Tecnologias utilizada para a produção de painéis fotovoltaicos em 2010. [21]....	4
Figura 1.4 — Projeção de descarte nos diferentes tipos de tecnologia de módulos fotovoltaicos	6
Figura 1.5 — Projeção bidimensional dos módulos solares [21]	8
Figura 1.6 — Projeção tridimensional dos módulos solares de silício cristalino[25].....	8
Figura 1.7 — Processo de reciclagem de módulos de filme fino.....	9
Figura 1.8 — Processo de reciclagem de módulos de silício cristalino	9
Figura 1.9 — Processo de reciclagem de módulos de CdTe.....	10
Figura 2.1 — Especificações do módulo.....	17
Figura 2.2 — Processo de separação Amostras em pequenas porções para a realização de processos para a desagregação do módulo solar fotovoltaico.....	18
Figura 2.3 — Amostras calcinadas à temperatura de 500°C durante uma hora	19
Figura 3.3 — Análise granulométrica do resíduo de vidro triturado.....	39

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1— Características físicas dos principais módulos no mercado.....	6
Tabela 2.1 - Composição das misturas utilizadas em ambos os ensaios de incorporação de resíduo de vidro em argamassas de terra.....	23
Tabela 3.1 - Composição mássica do painel original.....	27
Tabela 3.2 - Razão superficial entre área total, área bordas e área centro módulo.	32
Tabela 3.3 - Rendimentos dos diferentes produtos obtidos nos ensaios de carbonização a 500°C, para as diferentes regiões do painel e rendimentos ponderados para o painel global.	32
Tabela 3.4 - Composição mineral dos resíduos carbonoso e das células fotovoltaicas carbonizadas	33
Tabela 3.5 - Teor de cinzas, matéria volátil e carbono fixo do material polimérico antes e após a carbonização.....	35
Tabela 3.6 - Composição elementar do material polimérico e do resíduo carbonoso resultante da sua carbonização a 500 °C.....	36
Tabela 3.7— Análise granulométrica do resíduo de vidro triturado.....	38
Tabela 3.8 - Análise de parâmetros na argamassa de terra molhada com incorporação de resíduo de vidro	40
Tabela 3.9 - Solubilização do Resíduo de Vidro em Água para as diferentes granulometrias.	41
Tabela 3.10 - Massa de cinzas solubilizada a partir de cada fração granulométrica e a partir do resíduo total incorporado na argamassa de terra	41
Tabela 3.11 — Estimativa da composição elementar e poder calorífico inferior dos produtos gasosos.....	42
Tabela 3.12 - Balanço energético do processo de carbonização dos painéis fotovoltaicos	45
Tabela 3.13 - Balanço energético do processo de carbonização dos painéis fotovoltaicos	46

Tabela 3.14 - Cálculo da razão ar:combustível para o plástico e do azoto presente nos gases de calcinação.....	47
---	----

SIGLAS

GEE	Gases do Efeito Estufa.
PV	Fotovoltaico
MJ	Megajoule
KJ	Kilojoule
T	Temperatura
K	grau Kelvin
°C	grau centígrado
C	Carbono
N	Azoto
H	Hidrogénio
S	Enxofre
O	Oxigénio

INTRODUÇÃO

1.1 Perspetiva histórica da tecnologia fotovoltaica

A energia é essencial para o desenvolvimento e crescimento econômico. Com o rápido crescimento do desenvolvimento e o impulso para expandir a economia, a sociedade tem sempre buscado por eletricidade. Juntamente com a percepção de que a produção insustentável de energia pode ter um efeito prejudicial em nosso meio ambiente. A energia solar tem se mostrado um dos métodos mais eficientes de captura de energia na natureza. (Husain et al., 2018)

A energia fotovoltaica (PV) tem sido considerada a fonte de energia renovável, em grande escala, mais promissora e tecnicamente viável para uma sociedade sustentável. Ao longo dos anos o uso dos painéis fotovoltaicos vem expandindo como uma alternativa às outras fontes de produção de energia. A indústria fotovoltaica apesar de relativamente nova, em relação às outras indústrias energéticas, vem em um crescente desenvolvimento pela necessidade de energia e o seu potencial de exploração. (Feng & Xu, 2021).

É notável que a disponibilidade quase ilimitada do seu recurso base que é luz solar é um diferencial incrível para as fontes de produção de energia convencionais. Além deste facto é importante também destacar a baixa emissão de gases do efeito estufa (GEE) dessa fonte de energia, quando comparada as outras. A energia solar, não emite os GEE diretamente, no entanto o processo produtivo, transporte e instalação geram poluentes que devem ser levados em consideração como contributos para as emissões. Sendo assim, qualquer outra fonte que emita gases diretamente terá um potencial prejudicial ao ambiente mais elevado do que a solar fotovoltaica.

Como tem sido discutido, a produção de energia baseada em módulos fotovoltaicos é uma tendência crescente e a Figura 1.1 (Husain et al., 2018), demonstra, com base temporal a rápida evolução do setor.

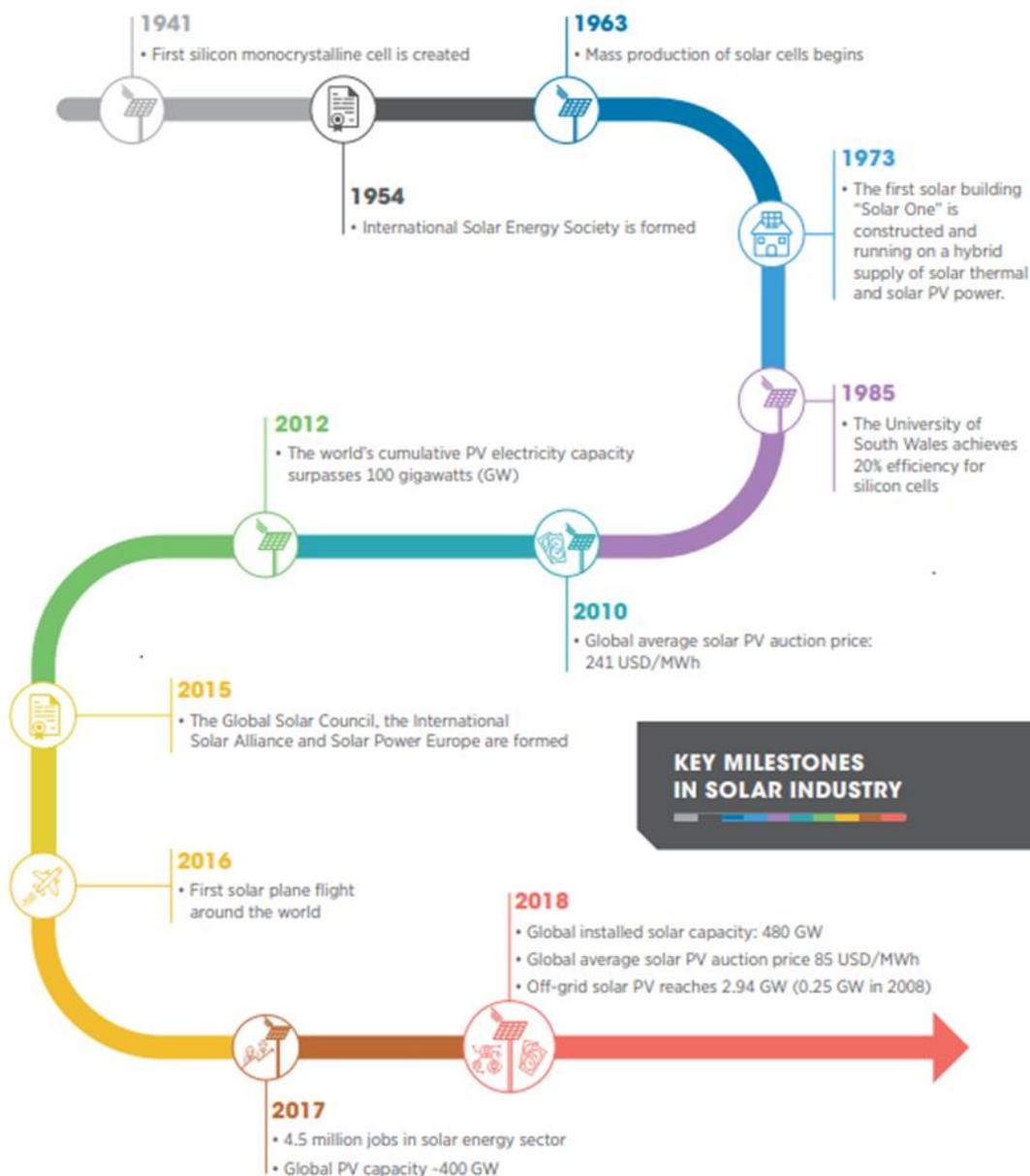


Figura 1.1 — Evolução do uso da tecnologia solar fotovoltaica

As crescentes preocupações sobre as mudanças climáticas, os efeitos da poluição do ar na saúde e o acesso à energia, juntamente com os preços voláteis do petróleo nas últimas décadas, levaram à necessidade de produzir e usar opções alternativas de tecnologia de baixo

carbono, como as renováveis. A capacidade instalada total de energia solar fotovoltaica atingiu 773 GW globalmente no final de 2020, representando a segunda maior fonte de eletricidade renovável, perdendo apenas para o vento. (*Global Cumulative Installed Solar PV Capacity 2020 / Statista*, n.d.) A evolução da indústria de energia solar fotovoltaica é notável, com vários marcos alcançados nos últimos anos em termos de instalações (incluindo fora da rede), reduções de custos e avanços tecnológicos, bem como o estabelecimento de associações importantes de energia solar. (International Renewable Energy Agency, 2019)

No gráfico abaixo é possível acompanhar a evolução do crescimento de instalação de painéis fotovoltaicos em função dos anos. O crescimento tem ocorrido com uma velocidade acelerada, o que sinaliza para a ampliação do uso dessa fonte de energia, num futuro próximo. Para os cenários futuros, essa tendencia de crescimento acelerado se mantém, uma vez que os investimentos em pesquisa e desenvolvimento vêm se tornando ainda mais massivos em relação ao uso e ao desenvolvimento de novos materiais para a otimização do uso da tecnologia.

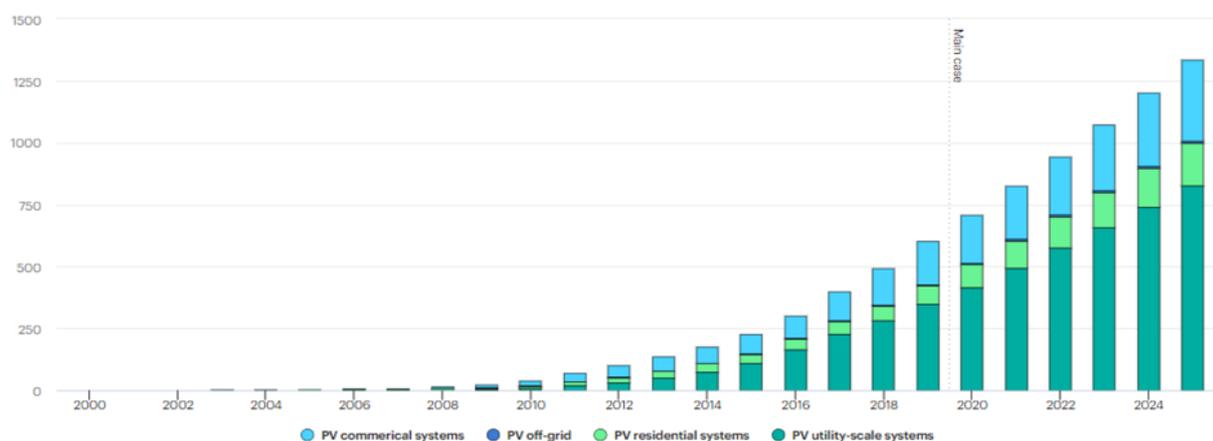


Figura 1.2 — Instalação de painéis fotovoltaicos em função do tempo. [21]

Por ser uma tecnologia com forte enfoque de desenvolvimento, pelos motivos já mencionados, a otimização de materiais para a exploração de energia solar fotovoltaica e a gestão dos resíduos produzidos pelo processo atual é de extrema importância. Apesar da investigação corrente para o acréscimo de materiais para a utilização da energia solar, dados de 2010 apontam para a utilização do silício cristalino como principal material para o fabrico dos módulos fotovoltaicos. Como pelo gráfico a seguir é possível notar que apenas uma pequena parcela dada produção é feita por outros tipos de tecnologia.

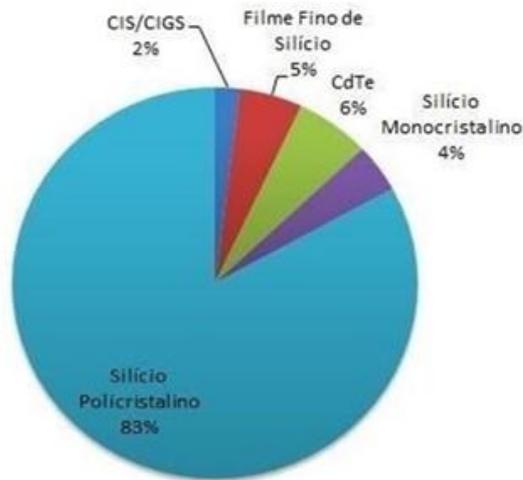


Figura 1.3 — Tecnologias utilizada para a produção de painéis fotovoltaicos em 2010. [21]

1.2 Tecnologias para reciclagem de painéis fotovoltaicos

A crescente demanda por tecnologia PV já mencionada, juntamente com painéis que têm uma vida operacional média de 25 a 30 anos (Deng et al., 2019), resultará em grandes quantidades de resíduos quando os painéis atingirem o fim de vida, em um futuro próximo. Como também apontado pela Figura 1.3, os painéis fotovoltaicos C-Si são uma tecnologia de energia renovável altamente competitiva que evoluiu rapidamente na última década.

A tecnologia do painel fotovoltaico de C-Si depende da disponibilidade de metais valiosos, incluindo Si. Os pesquisadores já reconheceram a importância e a necessidade de um sistema de reciclagem abrangente (ou seja, logística, reciclagem, armazenamento e tratamento sustentável de resíduos) para todos os materiais dentro dos módulos fotovoltaicos, alcançando viabilidade econômica e reduzindo os impactos ambientais (Deng et al., 2019).

Além disso, a transição energética global para energias renováveis destaca a importância de melhorar a eficiência de materiais e gestão e caminhar em direção a um paradigma circular, caso contrário, a transição energética pode se tornar insustentável (Green et al., 2021). Os investidores do setor de energia renovável de pequena escala estão cada vez mais preocupados com o status de produtos quebrados ou não funcionais e há um consenso emergente em torno da necessidade de sistemas de reciclagem centralizados como a solução para fluxos futuros de "resíduos solares". (Cross & Murray, 2018)

Segundo estudos, aproximadamente 90% do material de módulos solares fotovoltaicos podem ser reciclados em produtos para o uso posterior (Ashfaq et al., 2017). Isso significa que a reciclagem dos módulos pode representar um grande avanço nessa indústria. Além disso, os custos de um módulo reciclado podem ser um terço do que a produção de um novo módulo. Também já existem estudos que indicam que as emissões de carbono e os custos energéticos associados à produção de módulos reciclados são menores do que um módulo solar novo.

Com base no processamento mecânico para módulos quebrados e método combinado térmico e mecânico para módulos em fim de vida, a reciclagem de painéis solares PV tem sido bastante estudada. A possibilidade de recuperação de silício a partir de módulos fotovoltaicos residuais, poderá contribuir para a solução de diversos problemas como o fornecimento de silício, custos de fabricação e gerenciamento de fim de vida dos módulos fotovoltaicos. O preço de mercado dos materiais que podem ser recuperados é um fator importante para calcular a lucratividade do processo de reciclagem. Essa análise reflete também a importância de recuperar também o vidro e metais caros de módulos fotovoltaicos. (Ashfaq et al., 2017)

A pouca reciclagem que acontece atualmente tem baixa eficiência e, em alguns casos, nem mesmo está alinhada com as metas legislativas. Por outro lado, uma otimização no processo tornando a reciclagem mais eficiente, será que pode atingir essas metas e permite recuperar materiais de alta qualidade (como silício, vidro e prata) que geralmente são perdidos na reciclagem de caixas básicas. Os benefícios devido à recuperação desses materiais contrabalançam os maiores impactos do processo de reciclagem de alta eficiência. Considerando o ciclo de vida completo do painel, a energia produzida pelo painel concede os benefícios ambientais mais significativos. No entanto, os benefícios devido à reciclagem de alta eficiência são relevantes para algumas categorias de impacto, especialmente para o indicador de esgotamento de recursos. (Ardente et al., 2019)

A capacidade fotovoltaica instalada global atingiu cerca de 773GW no final de 2020 e espera-se que aumente ainda mais para 4.500 GW até 2050 (Chowdhury et al., 2020). Considerando uma vida útil média do painel de 25 anos, o desperdício fotovoltaico mundial está previsto para atingir entre 4% -14% de capacidade total de geração até 2030 e aumentará para mais de 80% (cerca de 78 milhões de toneladas) até 2050. Portanto, o descarte de painéis fotovoltaicos se tornará uma questão ambiental pertinente nas próximas décadas (Chowdhury et al., 2020).

Os módulos de silício são os mais utilizados atualmente, como mostrado na Figura 1.3 e como consequência disso, a previsão de acúmulo do material proveniente dessa específica

desse tipo de tecnologia seja uma tendência, como mostrado na Figura 1.4, baseada no quadro consumo europeu (P. R. Dias, 2015).

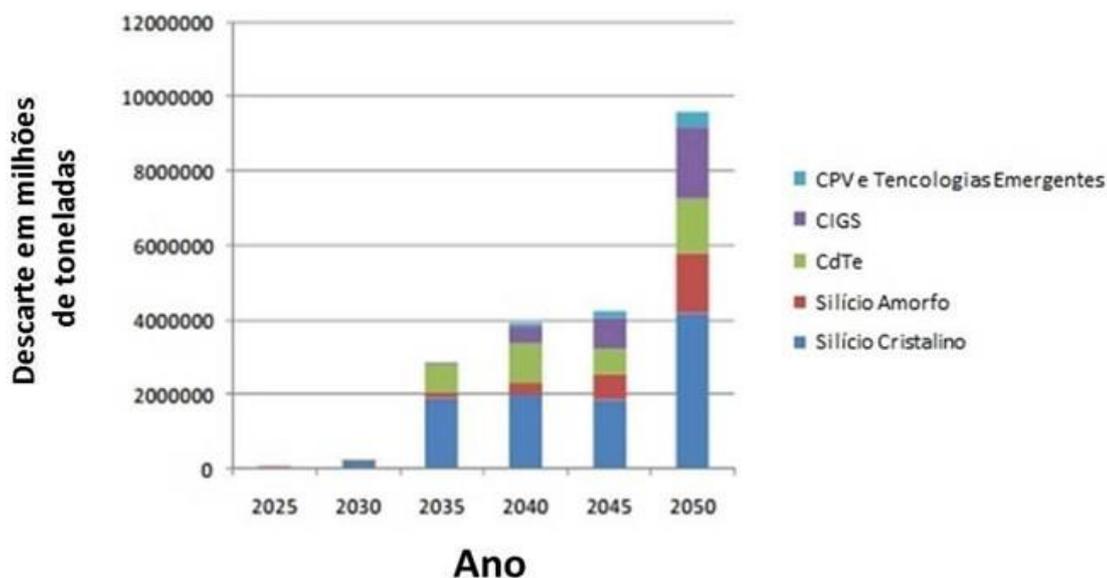


Figura 1.4 — Projeção de descarte nos diferentes tipos de tecnologia de módulos fotovoltaicos

Como pode ser observado na Tabela 1.1, há uma diferenciação robusta nas características físicas, dimensões e partes elétricas de cada tipo de tecnologia de captação solar fotovoltaica. Estas características são específicas à cada fabricante e variam entre os tipos de módulos. No entanto, entanto a Tabela 1.1 de maneira a elucidar didaticamente as médias de valores atualmente praticados no mercado.

Tabela 1.1— Características físicas dos principais módulos no mercado

Tipo de módulo	Silício cristalino	Filmes Finos		
		a-Si	CdTe	CIS/CIGS
Peso por módulo (Kg)	5 a 28	11,7 a 20,0	9 a 15	10,2 a 20,0
Capacidade Normal (Wp)	120 a 300	60 a 120		
Tamanho (m ²)	1,4 e 1,7 até 2,5	1,4 a 5,7	0,6 a 1,0	

De maneira semelhante, apresenta-se também a Tabela 1.2, onde pode-se observar a média de valores típicos característicos da composição elementar de cada um dos principais tipos de tecnologia de módulos no mercado.

Tabela 1.2 — Características físicas dos principais módulos no mercado

	Proporção em %			
	c-Si	a-Si	CIS	CdTe
Vidro	74	90	85	95
Alumínio	10	10	12	<0,01
Silício	3	<0,1	0	0
Polímeros	6,5	10	6	3,5
Zinco	0,12	<0,1	0,12	0,01
Chumbo	<0,1	<0,1	<0,1	<0,01
Cobre	0,6	0	0,85	1
Índio	0	0	0,02	0
Selênio	0	0	0,03	0
Telúrio	0	0	0	0,07
Cádmio	0	0	0	0,07
Prata	<0,006	0	0	<0,01

1.3 O processo de reciclagem de módulos fotovoltaicos

Para se pensar na questão de reciclagem dos painéis solares fotovoltaicos, visto que têm características físicas muito diferentes, iremos analisar primeiramente a parte estrutural dos painéis solares que é comum, independente ao tipo de tecnologia utilizada para a fabricação das células fotovoltaicas. Nas Figuras 1.5 e 1.6, pode-se observar uma ilustração de disposição das camadas de um módulo fotovoltaico.

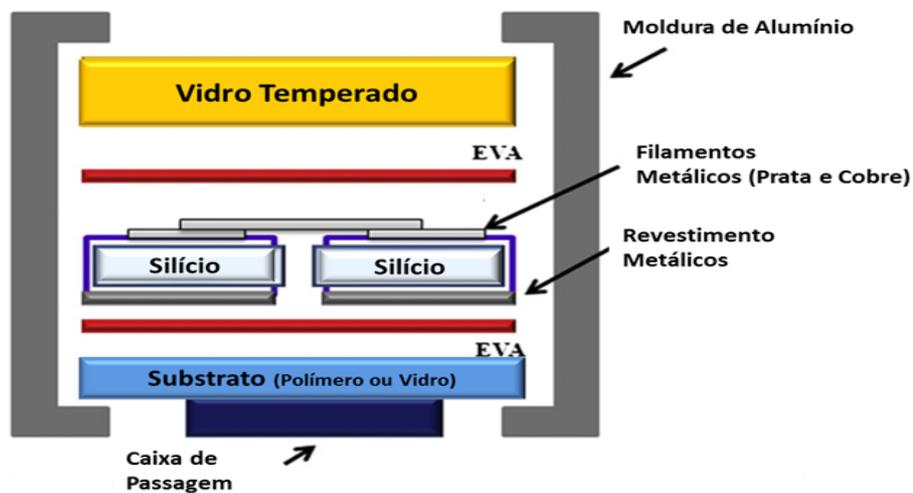


Figura 1.5 — Projeção bidimensional dos módulos solares [21]

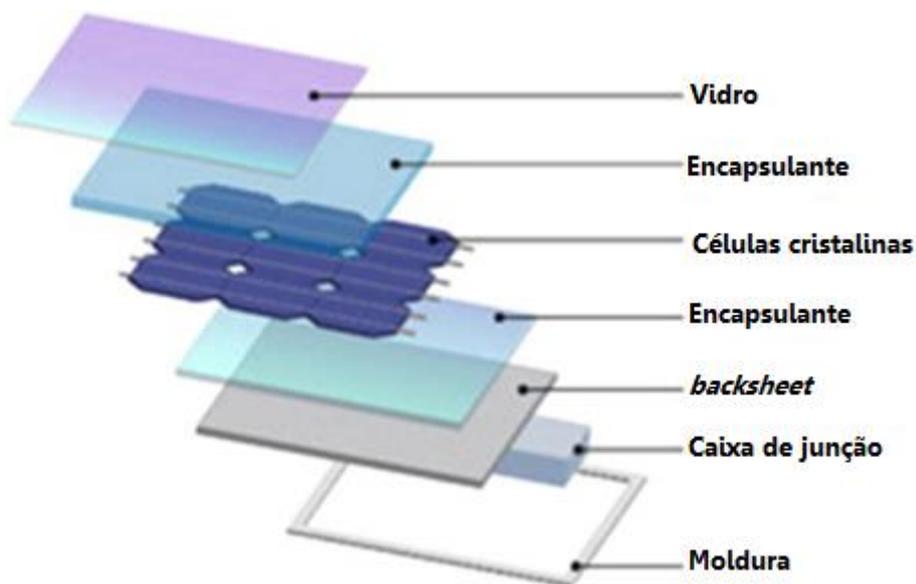
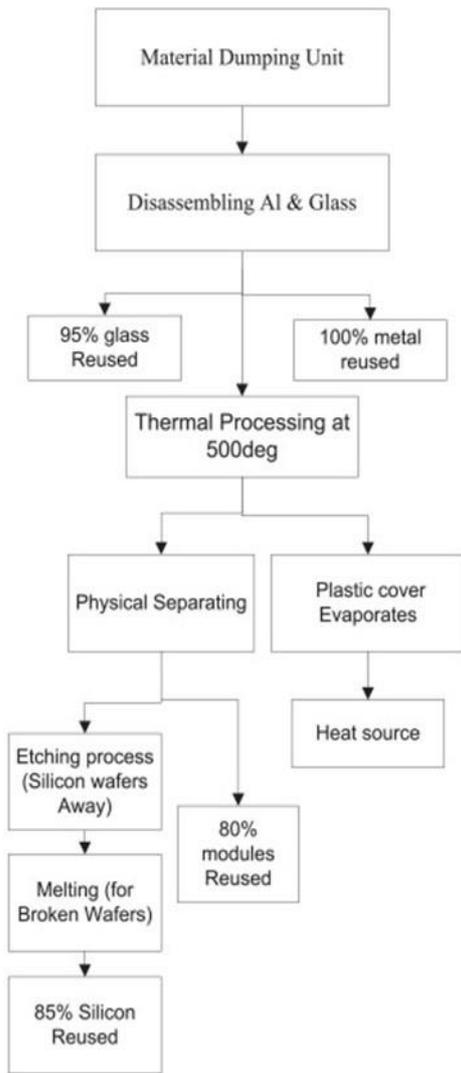
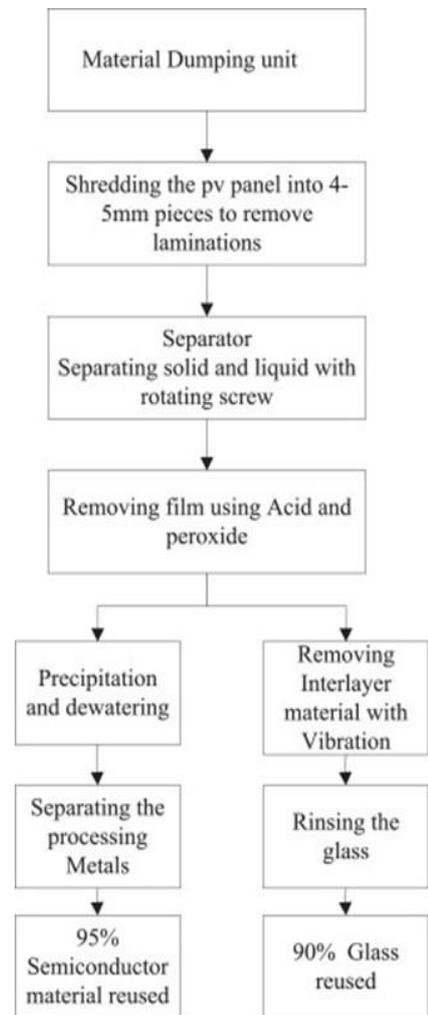


Figura 1.6 — Projeção tridimensional dos módulos solares de silício cristalino[25].

Para iniciar qualquer processo de reciclagem dos módulos será necessário então realizar a separação física inicial dos componentes de alumínio, da proteção exterior do módulo. A depender do tipo de tecnologia de célula utilizada no fabrico dos módulos a literatura sugere diferentes metodologias de separação dos materiais, como pode ser observado nas Figuras 1.7, 1.8 e 1.9, retiradas de (Aravelli & Ramavathu, 2021).



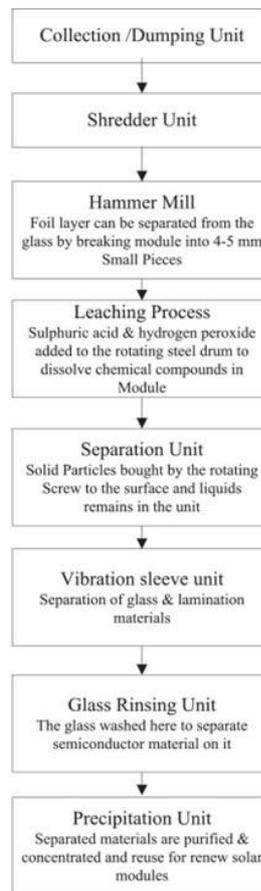
Si based PV Panel Recycling Process



Thin film Based PV panels recycling process

Figura 1.8 — Processo de reciclagem de módulos de silício cristalino

Figura 1.7 — Processo de reciclagem de módulos de filme fino



CdTe PV panels Recycling Process

Figura 1.9 — Processo de reciclagem de módulos de CdTe

Como pôde ser visto nos descritivos dos diferentes métodos, esses envolvem processos mecânicos, químicos e térmicos e é bem complicado atingir a viabilidade económica pelos gastos envolvidos na recuperação dos materiais.

1.4 Análise da viabilidade da recuperação de painéis solares fotovoltaicos

Os impactos do ciclo de vida das plantas fotovoltaicas para geração de energia e até mesmo a geração distribuída têm sido amplamente explorados em vários estudos. No entanto, a fase de fim de vida tem sido geralmente excluída ou negligenciada dessas análises, principalmente pela baixa quantidade de painéis que chegaram ao descarte ainda e à falta de dados sobre seu fim de vida. Espera-se que a eliminação de painéis fotovoltaicos se torne uma

questão ambiental relevante nas próximas décadas (Latunussa et al., 2016). A Figura 1.10 ilustra dois diferentes cenários de produção de resíduos fotovoltaicos: um primeiro que seria o "Regular-loss scenario", que representa qual é a expectativa de produção de resíduos caso os painéis tenham o tempo de vida que foi planejado e indicado pelo fabricante; e "Early-loss scenario", que representa o caso de haver algumas perdas de material antes do período planejado de em média 25 anos.

No entanto, no que se refere à capacidade de reciclagem, a eficiência dos processos propostos ainda é bem abaixo do esperado, visto as projeções de acúmulo de lixo previstas. As principais dificuldades de recuperação dos materiais fotovoltaicos é o fato de estarem colados e fazerem com que a separação somente física não ocorra, tendo de se partir para a degradação térmica do material para realizar a separação. Sendo assim, os custos associados à reciclagem dificilmente são totalmente recuperados (Daniela-Abigail et al., 2022).

Como mencionado sobre toda a questão climática, a melhor saída possível parece ser a reciclagem de painéis solares que resultaria não apenas no aumento da vida útil de um painel solar fotovoltaico, aumentando sua viabilidade, tornando-o economicamente muito mais atraente, mas resultaria em uma diminuição significativa na disposição de resíduos a que os painéis fotovoltaicos instalados atualmente podem recorrer. (Majewski et al., 2021)

A viabilidade econômica das estratégias até hoje pensadas dependeria da quantidade de resíduos recolhidos localmente. (Ardente et al., 2019). É improvável que a recuperação completa de materiais usando o método proposto seja lucrativa e isso só pode ser alcançado onde a mão de obra não é cara. Alternativamente, a reciclagem completa de resíduos fotovoltaicos poderia ser economicamente viável reduzindo o tempo de processo, aumentando a automação e/ou fornecendo subsídios financeiros. (P. Dias et al., 2021)

Uma das alternativas para o incentivo da recuperação dos painéis solares fotovoltaicos ao menos em fim de vida, será a implementação, por meio das autoridades competentes, centros coletivos de reciclagem de módulos de fim de vida, ao mesmo tempo em que estabelece proactivamente uma rede de coleta eficaz, favorecendo o não descarte em lixos elétricos e eletrônicos desses materiais. Apesar de não ser uma boa medida de mercado, a imposição de responsabilidade da recolha aos fabricantes dos módulos é também uma possível alternativa para lidar com a falta da viabilidade econômica e ainda estimular a construção dos módulos de uma maneira mais fácil de ser reciclada em fim de vida, o que inclui recursos para desmontagem mais simples e redução ou eliminação do uso de componentes tóxicos, diminuindo os respectivos custos associados ao processo de recuperação (Deng et al., 2019).

1.5 Processos de Carbonização para a Recuperação de Materiais de Módulos Fotovoltaicos

Os módulos fotovoltaicos de silício são feitos dos seguintes materiais, em ordem de massa: vidro, estrutura de alumínio, camada de encapsulamento transparente de copolímero EVA, células fotovoltaicas, caixa de junção e a estrutura de alumínio (P. Dias et al., 2017). Conforme ilustrado pelas Figuras 1.4 e 1.5, nos módulos solares fotovoltaicos a única parte que pode ser desmontada com processos físicos são a estrutura de alumínio e a caixa de junção.

Os módulos são encapsulados com diversos materiais para proteger as células e os conectores elétricos do ambiente e a remoção desses materiais encapsulantes, sendo a resina do copolímero de etileno vinil acetato (EVA) a mais comum, é o fator determinante para se conseguir atingir uma melhoria na eficiência do processo de reciclagem (Fenoll et al., 2016).

Por ser um processo de tanta importância, esse tem sido amplamente estudado, de formas que sejam mais economicamente viáveis de se separar os materiais agregados. Já foram testados métodos como a fragmentação de alta tensão, para quebrar o módulo e separar as partículas de vidro resultantes (Song et al., 2020); a desmontagem do módulo por imersão em ácido (Fenoll et al., 2016) e em solventes (Azeumo et al., 2019), (Kim & Lee, 2012) e (Doi et al., 2001). Mas, as metodologias que tiveram resultados mais positivos, levando em consideração os impactos ambientais e os custos associados foram os processos térmicos, nomeadamente a pirólise (Bohland & Anisimov, 1997) e a carbonização (P. Dias et al., 2018).

Para viabilizar a separação dos materiais do painel através da degradação térmica é importante também observar os prováveis produtos que serão obtidos da reação de carbonização dos módulos. Contudo, a literatura dispõe de poucos dados relativamente aos carvões formados a partir de polímeros, uma vez que essa composição é muito variável em relação ao tipo de polímero estudado, aos tempos de residência aplicados e à temperatura que esses polímeros são expostos.

Com base nos estudos existentes, sabe-se que os tempos de reação mais longos não diminuem o rendimento de sólidos, e que os produtos da obtidos do tratamento térmico são uma mistura de materiais inorgânicos (principalmente metais) e um pó preto que não estava presente anteriormente, dos quais infere-se que seja carvão ou material carbonáceo formado, devido a reações de repolimerização secundária entre os produtos derivados do polímero (De Marco et al., 2008). Outro estudo sobre a decomposição térmica de polímeros conclui que o carvão é formado na decomposição de certos polímeros, e que a tendência de formação de

carvão depende da estrutura química do polímero; tal tendência aumenta com a aromaticidade do polímero, com a substituição dos átomos de hidrogênio das unidades aromáticas por cadeias não alifáticas, com grupos capazes de reagir com átomos de hidrogênio dos núcleos aromáticos como –OH, ligação dupla O, e com átomos de halogênio.

Nesse sentido, percebe-se também a importância de trabalhar o aspecto do manejo correto dos resíduos obtidos do procedimento de degradação térmica dos módulos solares fotovoltaicos uma vez que as características dos carvões podem ser bem variáveis. Face ao exposto, a necessidade de verificação de possíveis aplicações para as diferentes tipologias de carvões que podem ser obtidos é clara e uma das alternativas é a valorização desses materiais carbonáceos por adição a outros compostos para verificar o comportamento destes. Um dos grandes desafios é justamente a incorporação de carvões que não são uniformes em estruturas e a tentativa de poder ainda atingir alguma melhoria nas funções esperadas do composto. Dessa forma, como a indústria da construção civil poderia ser uma possível recetora dos carvões e não somente, também podendo trabalhar a utilização da grande massa de vidro obtida, estudou-se a valorização de resíduos minerais por incorporação a materiais de construção.

1.6 Valorização de Resíduos Minerais por adição a Materiais de Construção

Como mostrado na Tabela 1.1, o vidro é o principal componente em massa dos painéis solares fotovoltaicos e a pensar em manejar os resíduos produzidos pela reciclagem destes é indispensável pensar também no manejo específico da parcela de vidro residual pós carbonização dos painéis solares. Os resíduos de vidro são à base de sílica composto por aproximadamente 70% de óxidos de sílica. Resíduos de vidro possuem propriedades pozolânicas e, portanto, podem ser usados como uma boa alternativa para qualquer parte do concreto, aumentando a resistência do mesmo (Nasier, 2021).

A incorporação de agregados não convencionais para a produção de concreto seria uma mais valia por representar um uso alternativo para os resíduos gerados economizando assim o capital que seria necessário para a aquisição da matéria prima e o capital que seria gasto para transportar e manter o resíduo em um aterro. Além de ser uma grande mais valia do ponto de vista dos impactes ambientais. Os resíduos de vidro precisam ser trabalhados antes de serem submetidos ao concreto, ou seja, a matéria-prima para ser utilizada irá precisar de tratamento prévio para a uniformização dos tamanhos de partícula e da forma para serem

utilizados o que pode representar um gasto adicional ao processo, em termos de custo. No entanto, como já falado o objetivo do trabalho é obter um processo tecnologicamente viável para a utilização dos painéis solares fotovoltaicos em fim de vida, o que justificaria essa padronização também do resíduo a ser utilizado como matéria-prima.

A reciclagem de resíduos de vidro na indústria da construção não apenas reduz a carga sobre os aterros sanitários, mas também contribui significativamente para a preservação dos recursos e a redução da pegada de carbono (Khan et al., 2020). Foram realizados amplos estudos para reaproveitar resíduos de vidro em materiais de construção. A partir dos estudos, os resultados notáveis foram que os resíduos de vidro reciclados podem ser usados como um fornecimento sustentável de agregado na indústria da construção (Ling & Poon, 2011).

Em testes já realizados com a incorporação de resíduos de vidro em materiais de construção civil quando usado junto com o reforço para o fabrico de concreto, a ligação da superfície entre os resíduos e o aço também exerce influência e então as propriedades de ligação desse resíduo de vidro e sua indulgência química com a matriz de cimento é um aspecto a ser considerado (Nasier, 2021). Contudo, a concentração e a composição específica do material a ser incorporado são variáveis que também irão trabalhar para a modificação do comportamento das ligações.

A literatura dispõe da informação de que as propriedades da argamassa de cimento ou do concreto misturados com pó de vidro residual dependem principalmente de vários fatores, como tamanho das partículas, nível de substituição, cor e tipo do vidro e idade de cura e temperatura de cura. Em termos de quantidades a serem adicionadas de resíduos de vidro às matérias-primas convencionais para a fabricação do concreto convencional, as proporções ótimas de substituição do cimento por resíduos de vidro é de cerca de 10 a 40%, são de quando o tamanho de partícula do pó de vidro é inferior a 45µm. Nessas condições citadas, o uso de pó de vidro melhorou significativamente as propriedades mecânicas e de durabilidade da argamassa de cimento e do concreto (Khan et al., 2020).

Outros estudos já voltados para questões mais arquitetônicas indicam que a incorporação de resíduos de vidro pode reduzir significativamente a retração de secagem das argamassas de vidro, independentemente de sua finura. Além disso, pode melhorar efetivamente a resistência das argamassas de vidro ao ataque do ácido sulfúrico e o efeito positivo foi mais pronunciado quando os resíduos de menor granulometria foram incorporados (Lu et al., 2017).

Um dos resíduos existentes após a calcinação de materiais são as cinzas que são geradas durante o processo a altas temperaturas. A maioria das cinzas residuais são enviadas para aterros sanitários. Isso deve ser evitado, pois é responsável por diversos impactos ambientais

no solo, no ar e no homem. As partículas finas de cinzas podem causar problemas respiratórios à saúde humana, além de contaminar os solos, águas subterrâneas e o ar. Portanto, é necessário encontrar novas aplicações para essas cinzas a fim de reduzir sua deposição em aterros. (Brazão Farinha et al., 2019)

Relativamente à incorporação também dos resíduos carbonosos nos materiais de construção civil, estudos mostraram que esses resíduos, subprodutos, podem fazer parte do cimento e substituto de agregado miúdo na produção de concreto. Para realizar corretamente o manejo desse resíduo, ao invés de descartá-lo em aterros, existe também a possibilidade de incorporação do material em argamassas e tipos de cimentos. Em substituição do material arenoso utilizado.

Os resíduos incorporados apresentaram potencial como substitutos do cimento. Utilizando cinzas de carvão, concretos sustentáveis e verdes podem ser feitos com vantagens, como reduzir o custo final de produção do concreto e utilizar menos recursos naturais, como proposto em (Rafieizonooz et al., 2022). O uso de cinzas no concreto também reduz as emissões de CO₂ do concreto que estão principalmente associadas à produção de clínquer de cimento. Portanto, a disponibilidade de cinzas volantes é essencial para a produção contínua de concreto sustentável e durável (Wang et al., 2022).

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Caracterização do material de partida

2.1.1 Separação física de plástico, células fotovoltaicas e vidro

Inicialmente, realizamos o levantamento do módulo do modelo TSM-340DE06.08(II), fabricado pela Trina Solar, como mostrado na Figura 2.1. O módulo é do tipo monocristalino, constituído por 120 células fotovoltaicas (distribuição 6 × 20), tem dimensões físicas de 1690×996×35mm e pesa cerca de 18 kg. As outras características do mesmo encontram-se listadas no Technical Data Sheet do fabricante. Apesar de ainda possuir as características preservadas o módulo se encontrava inutilizado devido à superfície se encontrar partida, inutilizando o mesmo comercialmente.

Trinasolar		A04200400604638	
Trinasolar			
TSM-340DE06M.08(II)			
Maximum Power	(P _{max})	340 W	±3%*
Maximum Power Voltage	(V _{mp})	34.2 V	
Maximum Power Current	(I _{mp})	9.94 A	
Open Circuit Voltage	(V _{oc})	41.1 V	±3%*
Short Circuit Current	(I _{sc})	10.55 A	±4%*
Maximum Series Fuse		20A	
Power Selection		0 ~ 5W	
Maximum System Voltage		IEC1500V	
*(Considering LID, the power range of the certification authority)			
Electrical Rating At STC AM=1.5 IRRADIANCE=1000W/m ² Temp.=25°C			
For field connections, use minimum 4mm ² (No. 12AWG)copper wires insulated for a minimum 90°C			
WARNING-ELECTRICAL HAZARD			
This module produces electricity when exposed to light. Follow all applicable electrical safety precautions.			
CE		EU 2012/19/EU COMPLIANT	
Trina Solar Co., Ltd. No 2 TianHe Road, Trina PV Industrial Park, New District, Changzhou City, Jiangsu Province 213031, P. R. China www.trinasolar.com			
			Made in China

Figura 2.1 — Especificações do módulo.

Após transportar o módulo até as instalações da FCT-NOVA, iniciou-se o processo de desmontagem do módulo. Procedeu-se a serragem da estrutura metálica do entorno do módulo. Passada essa etapa, percebeu-se que os componentes se encontravam bem agregados por uma cola entre as camadas, a inviabilizar a separação física dos mesmos. Utilizando x-atos, foram feitas fissuras no "backsheet" do material para separá-los em menores dimensões, para iniciar a realização de processos para a desagregação do mesmo, como mostrado na Figura 2.2.

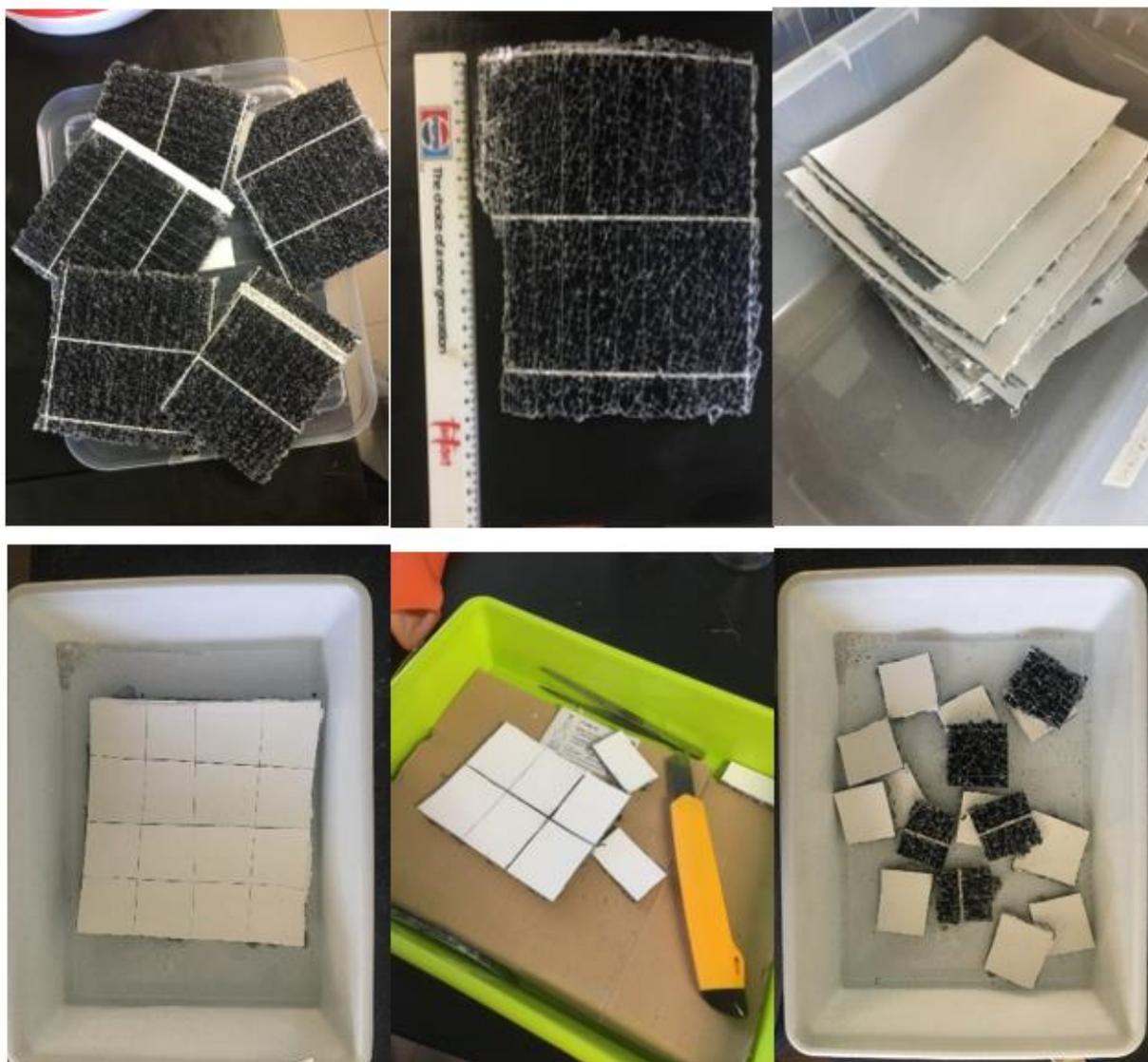


Figura 2.2 — Processo de separação Amostras em pequenas porções para a realização de processos para a desagregação do módulo solar fotovoltaico.

Devido à incapacidade de separação total do módulo, pesaram-se as frações que poderiam ser separadas fisicamente em: fração plástico e fração vidro + células fotovoltaicas. As composições mássicas determinadas encontram-se dispostas na Tabela 3.1.

2.2 Ensaio de Carbonização

2.2.1 Efeito da temperatura de carbonização na desagregação da amostra

Os ensaios de carbonização foram realizados a diferentes temperaturas numa gama de 200 °C a 500 °C, com um tempo de residência de 60 min, para determinar qual delas seria a mais adequada para realizar a desagregação das diferentes partes do painel solar fotovoltaico (Li et al., 2022). Os resultados obtidos estão dispostos na seção dos resultados nas Figuras 3.1 e 3.2.

2.2.2 Caracterização dos componentes do módulo após a carbonização

Após verificar que as amostras que apresentaram uma melhor desagregação dos componentes, foram as amostras calcinadas à temperatura de 500°C durante uma hora na mufla-repetiu-se o ensaio afim de obter-se maior quantidade material para haver hipóteses de utilização das diferentes frações de resíduos.



Figura 2.3 — Amostras calcinadas à temperatura de 500°C durante uma hora

Com a finalidade de destinar as diferentes frações dos resíduos da calcinação para as melhores opções de valorização, as frações foram separadas nas frações: Vidro; Contactores; Células fotovoltaicas; e Resíduo carbonoso. No entanto, notou-se que a composição mássica das porções retiradas mais próximas à borda era diferente das frações de material decompostas retiradas do centro do painel. A razão entre a área das bordas e a área do centro do painel calculadas foram respetivamente 7,7% e 92,3%.

Devido a esse fenómeno observado, as diferentes frações Bordas painel e Centro painel foram separadamente carbonizadas e pesadas, e os rendimentos foram calculados tendo em conta as áreas relativas desses componentes do painel.

2.3 Caracterização dos produtos da carbonização dos painéis

2.3.1 Determinação da composição elementar do material polimérico, do resíduo carbonoso e do resíduo das células fotovoltaicas carbonizadas

Com o objetivo da determinação da concentração de componentes orgânicos presentes no material polimérico e nas duas frações não minerais resultantes do processo de carbonização (fração resíduos carbonoso e fração células fotovoltaicas carbonizadas) foi realizada a análise da composição elementar, de cada fração para avaliar opções de gestão ou de valorização.

O procedimento para a determinação dos teores de azoto (N), carbono (C), hidrogénio (H) e enxofre (S), presentes em cada amostra foi realizada no Laboratório de Análises REQUIMTE – Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica, com recurso a um analisador elementar (Thermo Finnigan - CE Instruments, modelo Flash EA 112 CHNS series). Em cada análise usaram-se 3 mg de amostra homogeneizada e todas as amostras foram analisadas em duplicado. Os valores médios e desvios-padrão são expressos em % m/m, bs. O teor de oxigénio é calculado pela diferença entre a soma dos outros componentes.

Os resultados das análises realizadas para determinação da composição elementar da componente polimérica e dos resíduos carbonoso, estão dispostos na Tabela 3.5.

2.3.2 Determinação da composição imediata da componente polimérica antes e após a carbonização

A composição imediata do material polimérico constituinte dos painéis foi avaliada antes e depois da carbonização para avaliar a desvolatilização de componentes e a concentração do material não volátil.

A determinação do teor de matéria volátil e do teor de cinzas, foi efetuado numa base seca, pelo que os valores destes parâmetros, obtidos em triplicatas, já são apresentados nessa base.

O teor de matéria volátil foi determinado colocando-se aproximadamente 1 g de amostra em cadinhos de porcelana com tampa na mufla a 900 ± 10 °C durante 7 minutos e determinando a perda de massa ocorrida, após arrefecimento em excicador. O teor de matéria volátil foi calculado como a razão entre a massa desvolatilizada nessas condições e a massa inicial de amostra expressa em percentagem mássica. A base do procedimento foi a norma EN 15148:2009.

Para a determinação do teor de cinzas foi efectuada a calcinação das amostras a 550 ± 10 °C durante 60 minutos e determinou-se a massa de cinzas, após arrefecimento em excicador. O teor de cinzas foi calculado como a razão entre a massa de cinzas e a massa de amostra original, expressa em percentagem mássica. A base do procedimento foi a norma EN 14775:2009,

O teor de carbono fixo foi determinado como a diferença entre 100% e a soma dos teores de matéria volátil e de cinzas, em base seca, representando a restante fração carbonosa dos materiais. A média dos valores encontrados estão dispostos na Tabela 3.5.

2.4 Diagrama de Van Krevelen

Tendo como base a composição elementar do polímero encapsulante antes e após a carbonização foi possível representar esta composição sob a forma de um diagrama de Van Krevelen que se apresenta na Figura 3.5. Neste diagrama representa-se a a razão entre os átomos de hidrogénio e carbono em função da razão entre os átomos de oxigénio e carbono, nas amostras analisadas. A análise do diagrama de Van Krevelen permite avaliar o grau de desoxigenação e de aromatização das ligações moleculares.

2.5 Valorização Dos Produtos Da Carbonização

Posteriormente aos ensaios realizados para a caracterização dos resíduos antes e depois da carbonização, pretendeu-se avaliar as possibilidades da sua incorporação noutros materiais. Sendo a fração vidro aquela que representava a maior massa residual relativa, decidiu-se realizar um ensaio de incorporação desta fração em argamassas de terra: Este trabalho foi realizado com a colaboração da Prof^a Dr^a Paulina Faria e da doutoranda Tânia Santos, do Dep. Engenharia Civil da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade NOVA de Lisboa, nas instalações laboratoriais deste departamento.

A amostra de vidro recuperada após a carbonização do painel foi moída em moinho de facas e utilizada nessa forma.

2.5.1 Análise Granulométrica Do Resíduo De Vidro Triturado

O resíduo de vidro triturado foi submetido a análise granulométrica utilizando os peneiros de números: 3/8", 4, 8, 16, 30, 50, 100, 200 e resíduo de fundo, cujas malhas tem os seguintes tamanhos em milímetros: 9.500, 4.750, 2.360, 1.190, 0.600, 0.300, 0.150, 0.075 e 0.0. A amostra foi colocada em um agitador mecânico por um tempo de 1 min, por ser o procedimento padrão do laboratório onde o ensaio foi realizado. Posteriormente ao tempo de agitação as diferentes frações retidas em cada um dos peneiros foram pesadas, a fim de se poder caracterizar o resíduo total. Os resultados obtidos da classificação granulométrica do resíduo de vidro são apresentados na Tabela 3.7.

A análise granulométrica também permitiu elaborar o gráfico da distribuição granulométrica apresentado na Figura 3.6. O gráfico inclui também as perdas em relação a todo o material que foi colocado nos peneiros (fração mássica inicial) e o material que foi pesado em cada um dos peneiros individualmente (fração mássica medida).

2.5.2 Ensaio De Incorporação Do Resíduo Em Argamassas De Terra Argilosa Para A Construção Civil

Realizada a análise de distribuição granulométrica, partiu-se para a preparação da amostra para o ensaio de incorporação do resíduo de vidro em argamassas de terra argilosa para a construção civil. Pelas características típicas de partículas de vidro, em sua grande parte dióxido

de silício, o resíduo já moído e com a granulometria definida, foi encaminhado para ser utilizado como substituinte da areia na composição de argamassas de terra. Foram realizados dois ensaios com a mesma metodologia, o primeiro deles a utilizar o resíduo como substituinte de 49% da massa de areia necessária e o segundo a substituir 24% da massa de areia. As proporções dos materiais utilizados nos dois ensaios são apresentadas na Tabela 2.1.

Para realizar o ensaio das amassaduras, numa balança de precisão, efetuou-se a pesagem dos componentes sólidos da argamassa de terra e estes foram colocados na cuba da misturadora. De seguida colocou-se a misturadora mecânica em funcionamento durante 150 segundos. Nos primeiros 30 segundos, adicionou-se a água à amassadura utilizando uma proveta graduada. Passados os 60 segundos de amassadura, desligou-se a misturadora para raspar os bordos e fundo da cuba, procurando envolver todo o material, em aproximadamente 30 segundos. A misturadora foi colocada novamente em funcionamento durante mais 30 segundos. Finalizado este tempo deu-se o processo de amassadura por concluído. Estes ensaios tiveram como base a norma EN 1015-2.

Tabela 2.1 - Composição das misturas utilizadas em ambos os ensaios de incorporação de resíduo de vidro em argamassas de terra.

Componente	Substituição de 24% da areia			Substituição de 49% da areia		
	Massa	Composição		Massa	Composição	
	(g)	% (b.s.)	% (b.h.)	(g)	% (b.s.)	% (b.h.)
Areia	1767.1	62.8	53.0	1768.1	42.3	36.1
Terra	489.4	17.4	14.7	733.8	17.6	15.0
Resíduo	558.8	19.8	16.8	1676.2	40.1	34.2
Água	520		15.6	720		14.7
Massa Total	3335.3			4898.1		
Massa Seca	2815.3			4178.1		

Já para o espalhamento, com a argamassa ainda no seu estado fresco, logo após a amassadura, avaliou-se a influência da água na sua trabalhabilidade, pelo ensaio de consistência por espalhamento das argamassas de terra, sendo o valor determinado de acordo com a norma EN 1015-3. O ensaio iniciou-se com o humedecimento dos utensílios incluindo a superfície onde se coloca o molde de seguida. A argamassa foi colocada no molde e procedeu-se à regularização da superfície do molde, retirando os excessos de argamassa. Retirou-se

cuidadosamente o molde na vertical, dando-se 15 pancadas em 15 segundos rodando a manivela da mesa. Por fim, efetuou-se a medição dos diâmetros de espalhamento da argamassa registrando-se a média desses dos valores.

As características levadas em conta para a realização do ensaio foram o espalhamento da argamassa, a massa volúmica da argamassa fresca e o teor de água das argamassas preparadas. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.6, que caracteriza os dados em estado fresco da amostra.

2.5.2.1 Análise Da Solubilização Do Resíduo De Vidro Em Água Para As Diferentes Granulometrias

Durante o processo de preparação das argamassas de terra, mais especificamente na preparação da amostra que recebeu uma maior quantidade de resíduos de vidro, percebeu-se um fator atípico que foi a necessidade de acrescentar mais água do que o esperado para possibilitar que a argamassa tivesse o aspeto físico desejável. Esta observação levantou questões relativamente à possibilidade de o resíduo de vidro triturado conter alguma contaminação das cinzas resultantes da calcinação dos restantes componentes do painel fotovoltaico. Para avaliar esta hipótese efetuou-se a determinação da solubilização dos componentes do resíduo de vidro triturado em água à temperatura ambiente, para as diferentes granulometrias.

Para as diferentes granulometrias do resíduo, selecionou-se uma amostra de 5g, que foi dissolvida em 50 mL de água destilada, obtendo-se uma suspensão de 100g/L. As suspensões foram colocadas sob agitação magnética por 15 minutos, à temperatura ambiente, sendo de seguida filtradas por filtros de papel, previamente pesados. Os filtros contendo o material não dissolvido foram secos em estufa a 105°C durante 12h, arrefecidos em exsiccador e pesados. A razão entre a massa de resíduo retido no filtro e a massa inicial foi designada como fração insolúvel e foi expressa em percentagem. A massa de resíduo dissolvido na água foi calculada por diferença relativamente à massa inicial de amostra e a sua razão relativamente à quantidade de resíduo inicial foi designada como fração solúvel e expressa em percentagem. As frações solúveis e insolúveis das diferentes granulometrias bem como as perdas ocorridas durante estas determinações são apresentadas na Tabela 3.8.

2.5.3 Valorização Energética Dos Produtos Gasosos

2.5.3.1 Cálculo do poder calorífico dos produtos gasosos

O rendimento de gases produzidos durante a calcinação do painel foi estimado como a diferença entre a massa inicial e o somatório das massas de todos os produtos sólidos obtidos.

Com base na composição elementar do material plástico original e do resíduo carbono, apresentada na Tabela 3.5, calculou-se a fração de carbono remanescente nos produtos gasosos, como a diferença entre o carbono presente no plástico original e o carbono recuperado no resíduo carbonoso, tendo em conta o respetivo rendimento.

O poder calorífico dos gases foi calculado de acordo com a forma empírica proposta por Hosokai e colaboradores e apresentada na equação 2.1 (Hosokai et al., 2016):

$$LHV [kJ/g] = 38.2mC + 84.9 (mH - mO/8) - \Delta Hl$$

Equação 2.1- Fórmula empírica para o cálculo do poder calorífico inferior dos gases

Onde mC, mH e mO são respetivamente as concentrações de carbono, hidrogênio e oxigénio nos produtos gasosos.

Os resultados destes cálculos são apresentados na Tabela 3.9.

2.5.3.2 Balanço energético do processo (Cálculo da energia gasta na carbonização do EVA)

Para calcular o calor consumido durante o processo de carbonização, fez-se a avaliação da contribuição das diferentes frações do módulo, apresentadas na Tabela 3.3, e divididas em componentes minerais, componentes metálicos e plásticos, sendo os componentes minerais representados pela soma entre as frações vidro e células fotovoltaicas; os contactores correspondem aos componentes metálicos; e a fração orgânica corresponde aos polímeros.

Utilizou-se como base mássica a queima de 1kg de painel solar para estimar a produção de gases que, segundo a Tabela 3.3, a mesma seria de aproximadamente 167g de gases produzidos. Então, procurou-se na literatura as informações dos calores específicos das frações correspondentes aos seus principais componentes. Assim sendo, para os componentes minerais, foi adotado o calor específico do vidro; para os componentes metálicos, foi adotado o calor específico do alumínio; e para os plásticos, foi adotado o calor específico do EVA, de modo a calcular a energia consumida. Os valores mássicos e calores específicos utilizados encontram-se dispostos na Tabela 3.11.

Com os dados adquiridos, então estipulou-se que, como as amostras devem ser submetidas ao calor de 500°C, se iniciado da temperatura ambiente (25°C), a diferença de

temperatura necessária será de 475°C ou 475K. Então calculou-se, com base na massa de cada um dos componentes, separadamente os calores necessários para se atingir essa temperatura em cada um deles. Os resultados encontram-se dispostos na Tabela 3.11.

Com a soma dos resultados encontrados, estimou-se uma perda de aproximadamente 25% do calor para a manutenção da temperatura a 500°C por uma hora. O valor encontrado também foi acrescido do calor necessário para a ativação da reação de carbonização do EVA, como proposto na literatura (Rimez et al., 2008), a utilizar a massa molar do monômero de EVA, também proposta na literatura (*Ethylene-Vinyl Acetate* / $C_6H_{10}O_2$ - *PubChem*, n.d.). O valor encontrado foi multiplicado pela massa de EVA estimada do resíduo. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.11.

Avaliou-se então a diferença entre o calor potencialmente produzido na queima dos gases e a soma da energia de ativação para a carbonização do polímero e a energia necessária para elevar a temperatura dos componentes do painel, tendo em conta alguma perda de calor por difusão, dispersão e transporte pelos produtos da reação. O balanço energético final do sistema apresenta-se na Tabela 3.11.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização do material de partida

A caracterização do material de partida focou-se sobre a componente central dos painéis que é composta por polímero (EVA), células fotovoltaicas e vidro temperado. Não foi considerado o aro de alumínio externo cuja remoção pode ser realizada por processos de corte e esta fração tem valorização direta como alumínio reciclado.

3.1.1 Separação física de plástico, células fotovoltaicas e vidro

Procurou-se realizar a separação entre plástico, células fotovoltaicas e vidro em pequenas seções do painel (2 cm x 2 cm) utilizando um estilete para separar as diversas camadas. Foi possível separar o material polimérico da componente mineral, mas não foi possível por este método separar as células fotovoltaicas do revestimento de vidro sem fragmentar ambos os materiais. As composições mássicas determinadas de acordo com a metodologia descrita no capítulo anterior são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Composição mássica do painel original.

COMPONENTES DO PAINEL	COMPOSIÇÃO (% m/m)		
	Plástico (Polímero de etileno e acetato de vinilo)	Vidro + células fotovoltaicas	Perdas de material durante fracionamento e transferências
ENSAIO 1	11.60	87.53	0.87
ENSAIO 2	12.10	87.06	0.84
ENSAIO 3	11.90	87.24	0.86
MÉDIA	11.90	87.27	0.86
DESVIO-PADRÃO	0.2	0.3	0.02

Como se pode verificar, o polímero é a componente minoritária do painel, mas é o polímero que confere estabilidade mecânica ao conjunto. (Aravelli & Ramavathu, 2021) descrevem processos de reciclagem de painéis fotovoltaicos que combinam processos mecânicos, processos térmicos e tratamentos químicos para separar vidro, metais e silício das células fotovoltaicas e o carbono da fração polimérica. Alguns destes processos são complexos, envolvendo passos sucessivos e conceção de equipamentos específicos para o efeito.

Assim, como sugerido na literatura por (De Marco et al., 2008), (P. Dias et al., 2018) e (Girardin et al., 2015), decidiu-se estudar a degradação térmica do material polimérico como abordagem na reciclagem dos painéis fotovoltaicos. Pretendeu-se avaliar processos de carbonização e calcinação como tecnologias termoquímicas de conversão do material polimérico num material carbonoso cujas propriedades mecânicas são muito mais adequadas à desagregação dos restantes componentes do painel. Pretendeu-se também avaliar quais as formas mais adequadas para recuperar o carbono do polímero com vista à sua valorização energética.

3.2 Ensaio de Carbonização

3.2.1 Efeito da temperatura de carbonização na desagregação da amostra

As aparências finais de amostras de painel que foram carbonizadas a temperaturas na gama de 200 - 500 °C apresentam-se nas Figuras 3.1 e 3.2. Como se pode observar, a 200 °C o painel mantém praticamente toda a sua integridade, observando-se a 250°C alguma alteração da camada polimérica, que começa a destacar-se da camada de células + vidro, sem que, no entanto, se registre uma alteração da sua coloração e aspeto geral que indique uma degradação termoquímica significativa. Concluiu-se que até 250°C são predominantemente afetadas as propriedades das colas utilizadas na adesão das células + vidro ao material polimérico, mas não ocorre uma separação completa destas duas frações do painel.

A partir dos 300 °C, observa-se uma decomposição gradual do polímero que se traduziu por alterações da cor e formação de bio-óleos por fragmentação da cadeia polimérica originando produtos orgânicos de menor peso molecular.

À temperatura de 350 °C, observou-se uma maior decomposição do polímero, mas ainda se obtiveram produtos nos quais os diferentes componentes mantinham alguma agregação.

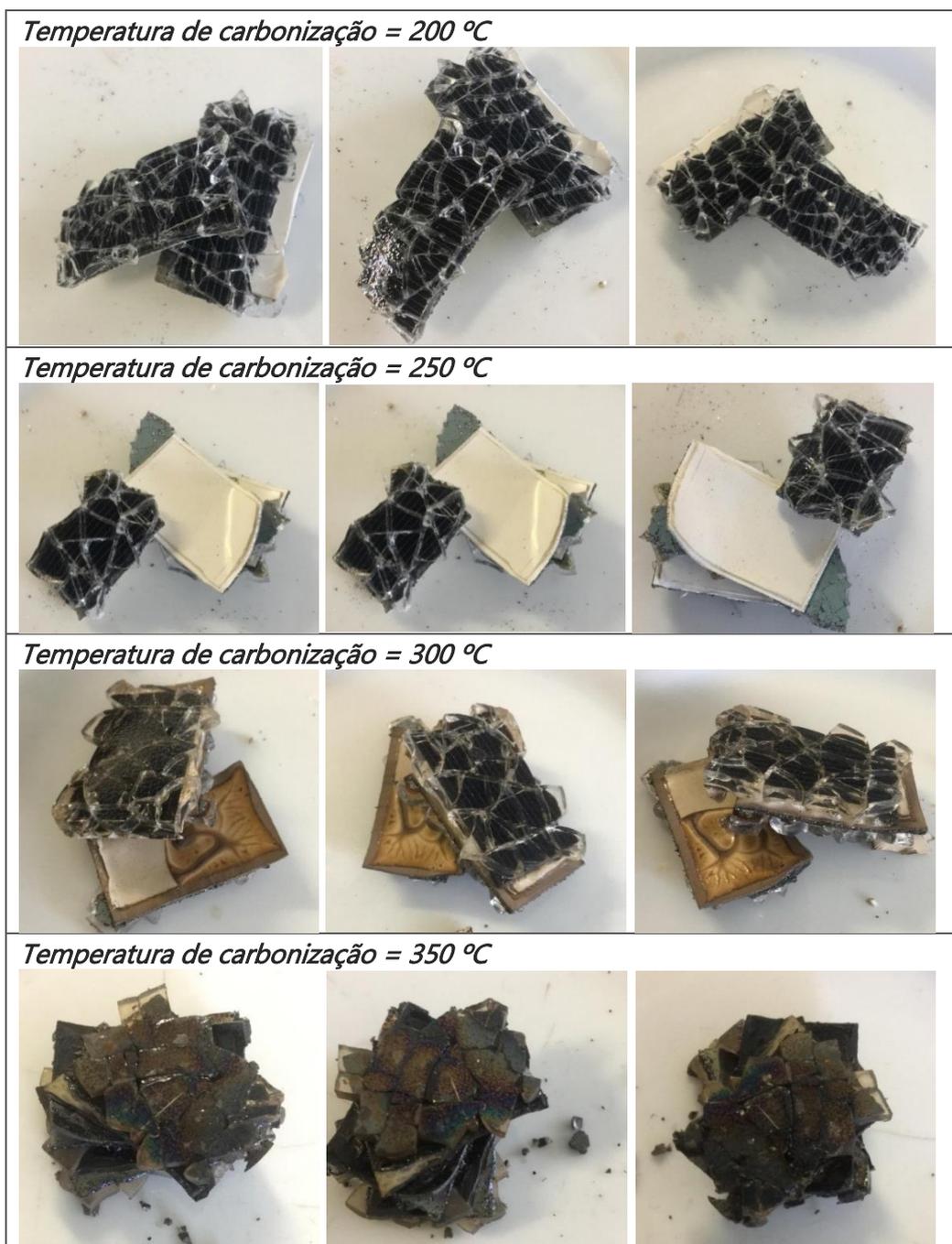


Figura 3.1 - Aspetto das amostras carbonizadas a temperaturas entre 200 °C e 350 °C

Pela observação das figuras é possível inferir que nesta gama de temperaturas até 350 °C, apesar de serem visíveis alterações do material polimérico este não é completamente convertido, contribuindo assim para a agregação das amostras.

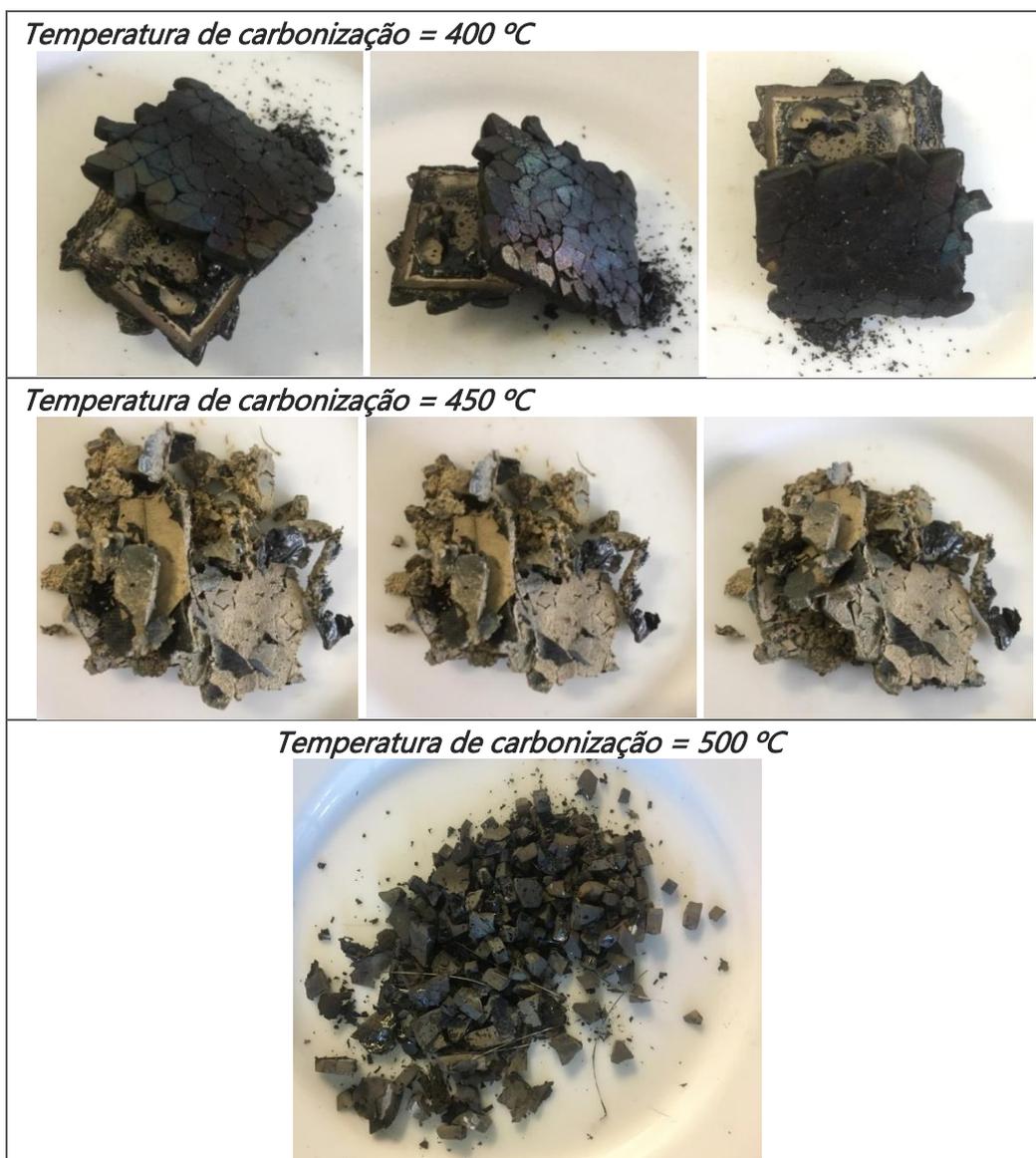


Figura 3.2 - Aspetto das amostras carbonizadas a temperaturas entre 400 °C e 500 °C

A partir dos 400 °C observa-se uma conversão extensa do polímero em material carbonoso que se desagrega facilmente permitindo uma separação da fração de vidro e células fotovoltaicas que apesar de também fragmentadas por efeito do tratamento térmico se apresentam na forma de partículas de maior dimensão do que as partículas carbonosas.

A partir dos 450 °C, já foi possível perceber uma modificação nas características físicas da amostra que permitiu o início do desprendimento espontâneo dos componentes do painel, obtendo-se um material completamente desagregado na carbonização a 500 °C, obtendo-se uma mistura de resíduo de vidro, células fotovoltaicas, contactos metálicos e um resíduo

carbonoso que também contém algumas partículas minerais de pequena dimensão resultantes da fragmentação do vidro e das células fotovoltaicas.

Por peneiração em crivo de 0,6 mm é possível separar os maiores fragmentos (vidro + células fotovoltaicas) dos contactores e do pó carbonoso com alguma contaminação mineral.

O comportamento observado está de acordo com as características de degradação do polímero de EVA, avaliadas por Marcilla e colaboradores (Marcilla et al., 2005), que estudaram a pirólise deste polímero por análise termogravimétrica e avaliaram os produtos formados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Estes autores observaram que a decomposição do polímero de EVA decorre em duas etapas: uma primeira fase de decomposição a temperaturas entre 367 e 377 °C que corresponde à degradação dos grupos acetóis e que origina como principais produtos CH₄, CO, CO₂ e ácido acético, e uma 2ª fase de degradação que ocorre a temperaturas de 477 e 507 °C, e que corresponde à clivagem termoquímica da cadeia polimérica originando alcanos e alcenos de baixo peso molecular (Marcilla et al., 2005).

O facto de a cadeia polimérica se manter relativamente estável até temperaturas de 400 - 450°C justifica o comportamento observado nas carbonizações realizadas a temperaturas inferiores a 450 °C, nas quais o produto final mantinha alguma agregação dos componentes do painel. Assim seleccionou-se a temperatura de 500 °C como temperatura de carbonização e realizaram-se ensaios sucessivos de carbonização a esta temperatura para produzir material suficiente para suportar os ensaios de caracterização e de valorização subsequentes.

3.2.2 Caracterização dos componentes do módulo após a carbonização

Como a superfície do painel não é completamente homogénea observando-se diferenças de cor entre a zona central e uma zona de alguns centímetros na borda do painel junto à esquadria de alumínio optou-se por efetuar separadamente a carbonização destas duas áreas e caracterizar os produtos obtidos em cada uma delas para depois estimar uma composição ponderada de produtos para todo o painel. Na Tabela 3.2 apresentam-se as áreas de cada uma dessas regiões do painel e a sua área total e as respetivas áreas relativas expressas em percentagem.

Tabela 3.2 - Razão superficial entre área total, área bordas e área centro módulo.

	Centro	Bordas	Total
Áreas absolutas (cm²)	15687	1313	17000
Áreas Relativas (%)	92,3	7,7	100

Tendo em conta estes valores e os rendimentos dos vários ensaios de carbonização calcularam-se os rendimentos ponderados de vidro, contactores, células fotovoltaicas, resíduo carbonoso e produtos gasosos para todo o painel (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 - Rendimentos dos diferentes produtos obtidos nos ensaios de carbonização a 500°C, para as diferentes regiões do painel e rendimentos ponderados para o painel global.

		Rendimento (%)				
Painel		Vidro	Contactores	Células Fotovoltaicas	Resíduo Carbonoso	Produtos Gasosos (Por Diferença)
Centro Módulo	<i>Média</i>	75,99	0,78	4,77	1,97	16,49
	<i>Desv Pad</i>	0,81	0,11	1,21	0,32	1,11
Bordas Módulo	<i>Média</i>	72,23	1,76	5,07	2,33	18,62
	<i>Desv Pad</i>	4,10	0,23	0,58	0,55	3,88
Total Módulo	<i>Média</i>	75,70	0,86	4,79	2,00	16,66
	<i>Desv Pad</i>	1,07	0,12	1,16	0,34	1,33

Como se pode constatar (Tabela 3.3), a fração vidro é a que apresenta maior fração mássica dentre os produtos da carbonização do painel representando aproximadamente 75% de toda a massa de produtos. Esse fator indica a necessidade de reciclagem desse resíduo da melhor forma económica e tecnológica para se poder atingir um bom aproveitamento e eficiência do processo. Por ser uma fração mássica tão significativa o tratamento e reaproveitamento desse resíduo pode representar a chave para a reciclagem dos módulos solares fotovoltaicos em fim de vida.

Os contactores, células fotovoltaicas e resíduo carbonoso, representam frações de respetivamente 0.86%, 4.8% e 2.0% dos produtos finais. Apesar de serem valores baixos em percentagem, apresentam também algum interesse visto serem resíduos que podem ter um alto valor acrescentado.

Os contactores eléctricos são compostos, na sua grande maioria, por alumínio e podem ser recuperados por vias tradicionais de reciclagem de metal, uma vez que separados dos outros constituintes do resíduo.

Já para as células fotovoltaicas pode ser equacionado o tratamento químico para recuperação de metais e silício, mas este processo não foi abordado nesta tese. Assim a fração de células fotovoltaicas foi apenas triturada e caracterizada quimicamente quanto à sua composição mineral.

Também a fração de resíduos carbonosos foi triturada e caracterizada quanto à sua composição elementar e mineral, para que se pudessem propor e discutir vias possíveis de valorização.

3.3 Caracterização dos produtos da carbonização dos painéis

3.3.1 Determinação da composição mineral do resíduo carbonoso e da fração correspondente às células fotovoltaicas carbonizadas

A composição mineral da fração de células fotovoltaicas e do resíduo carbono foi determinada e apresenta-se na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Composição mineral dos resíduos carbonoso e das células fotovoltaicas carbonizadas

ELE- MENTO	COMPOSIÇÃO MINERAL (mg/Kg)			
	Células fotovoltaicas carbonizadas		Resíduo carbonoso	
	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão
Si	368015,2	1929,6	107940,0	1688,3
Ti	19070,5	75,2	155958,0	350,7
Fe	12034,0	38,9	528,6	30,8
Ca	10990,3	79,9	11852,5	146,2
Al	4586,2	1530,2	9865,6	2101,1
Ag	2391,9	31,6	1873,7	27,4
Cl	1259,2	66,1	1423,5	73,1
K	870,6	45,0	185,1	90,2
Pb	364,2	9,3	1105,2	16,2
Sn	319,8	24,6	1767,6	37,5

Cr	266,9	8,1	170,3	15,0
Sb	259,4	14,4	263,1	14,5
S	256,9	82,7	1008,1	233,1
Cu	207,1	12,5	174,0	12,7
V	128,3	33,4	< LOD	163,6
Mn	86,0	31,2	< LOD	57,8
Zn	70,3	6,4	220,8	9,8
Bi	62,8	4,6	104,6	6,3
Th	54,0	3,7	99,2	5,6
Zr	44,3	1,5	215,4	3,1
Pd	29,9	5,0	21,2	4,5
Cd	20,5	6,6	29,9	7,2
Sc	18,4	9,0	< LOD	30,5
Nb	16,1	1,2	74,9	1,8
Sr	14,6	1	17,5	1,1
Mo	6,1	1,2	3,3	1,4

Os componentes minerais que podem ser recuperados encontram-se sobretudo na fração das células fotovoltaicas, mas o processo de tratamento térmico provoca a sua fragmentação pelo que algumas partículas de células fotovoltaicas com dimensões inferiores a 0,6 mm foram recuperadas na fração correspondente ao resíduo carbonoso. Assim efetuou-se a caracterização da composição mineral destas duas frações permitiu avaliar o seu potencial como matérias-primas para a recuperação de componentes com valor acrescentado. Esta análise permitiu também comparar quais os elementos mais abundantes em cada uma das frações consideradas destacando-se as respetivas concentrações a negrito. Os elementos mais abundantes na fração de células fotovoltaicas foram Si>Ti>Fe>Ca>Al>Ag>Cl, com concentrações entre 368,0 e 1,3 g/Kg. Alguns destes componentes maioritários poderão ser recuperados por técnicas hidrometalúrgicas ou outras, e reutilizados na produção de painéis fotovoltaicos ou outras aplicações.

O resíduo das células fotovoltaicas apresentou também concentrações de crómio (Cr) e de chumbo (Pb) superiores a respetivamente 200 e 300 mg/kg pelo que estas concentrações devem ser tidas em consideração na seleção de métodos apropriados de tratamento e valorização após a recuperação dos elementos mais abundantes ou com maior valor acrescentado.

No caso do resíduo carbonoso os componentes mais abundantes foram Ti>Si>Ca>Al>Ag>Sn>Cl>Pb>S com concentrações de 155,9 a 1,0 g/kg. Este resíduo apresentou também concentrações de zinco e de zircónio superiores a 200 mg/kg.

A recuperação dos metais presentes no resíduo carbonoso poderá ser realizada após a sua calcinação, por solubilização a partir das cinzas ou diretamente a partir do resíduo carbonoso.

Os óxidos de titânio ou de zinco são componentes com interesse para utilização em sistemas foto catalíticos de tratamento de efluentes (Fenoll et al., 2016). Como outro exemplo, a prata pode ser extraída, por meio de processos hidrometalúrgicos para a obtenção do metal puro que possui alto valor comercial no mercado.

3.3.2 Determinação do teor de cinzas, matéria volátil e carbono fixo do material polimérico antes e após a carbonização

O polímero de EVA removido mecanicamente do painel (e, portanto, não submetido a qualquer processo térmico) e o resíduo carbonoso obtido após a carbonização a 500°C foram caracterizados quanto à sua composição imediata de forma a avaliar o seu potencial como combustíveis ou possíveis processo de valorização material (Tabela 3.5).

Tabela 3.5 - Teor de cinzas, matéria volátil e carbono fixo do material polimérico antes e após a carbonização

PARÂMETRO	MATERIAL POLIMÉRICO		RESÍDUO CARBONOSO	
	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão
TEOR DE MATÉRIA VOLÁTIL (%)	86,3	0,8	2,2	0,6
TEOR DE CINZAS (%)	10,9	0,3	81,6	0,2
TEOR DE CARBONO FIXO (%)	2,8	0,8	16,2	0,6

Pela análise dos dados apresentados na Tabela 3.5, é possível verificar a grande quantidade de matéria volátil e baixo teor de cinzas presentes no material polimérico, como já era de se esperar, visto que se trata de um composto orgânico de síntese. Em contrapartida, a amostra do resíduo carbonoso da amostra apresentou uma percentagem muito baixo de matéria volátil e um teor de cinzas bem elevado, o que também era expectável, uma vez que o processo de carbonização concentra os componentes não voláteis e elimina os componentes mais voláteis. Estes resultados evidenciam que o material polimérico se for separado por processos mecânicos, poderá ser utilizado como combustível ou reciclado como material. O resíduo carbonoso apresenta um elevado teor de cinzas que não é apenas consequência da

concentração de componentes minerais, mas também da contaminação com a fração de vidro e das células fotovoltaicas. Pelas suas características este resíduo carbonoso poderá ser valorizado por incorporação em materiais de construção como cerâmicas, betões ou argamassas. Esta via de valorização poderá ocorrer após a recuperação de componentes minerais valorizáveis.

3.3.3 Determinação da composição elementar do material polimérico antes e após a carbonização

Os resultados das análises realizadas para determinação da composição elementar do material polimérico e do resíduo carbonoso, apresentam-se na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Composição elementar do material polimérico e do resíduo carbonoso resultante da sua carbonização a 500 °C.

COMPONENTE	COMPOSIÇÃO (% bssc)	
	MATERIAL POLIMÉRICO	RESÍDUO CARBONOSO
CARBONO	66.27	17.91
HIDROGÉNIO	9.45	0.53
ENXOFRE	0.08	0
OXIGÉNIO	13.3	0.01

Pela análise da Tabela 3.5 é possível verificar que como era expectável o material polimérico apresenta um elevado teor de carbono (cerca de 74%) como é típico da maior parte dos polímeros sintéticos. O oxigénio (cerca de 15%) corresponde aos grupos acetato dos monómeros. Durante a carbonização uma parte substancial deste oxigénio é eliminado por descarboxilação e descarbonilação (Marcilla et al., 2005); algum oxigénio é retido na componente orgânica do resíduo carbonoso, provavelmente por reações secundárias entre os produtos da carbonização. A diminuição do teor de hidrogénio no resíduo carbonoso evidencia que ocorreu alguma aromatização da componente orgânica durante o processo de carbonização.

3.4 Diagrama de Van Krevelen

As alterações nas relações atômicas entre os principais componentes do material polimérico e do resíduo durante a sua carbonização a 500 °C representam-se na Figura 3.3 (Orem & Finkelman, 2003).

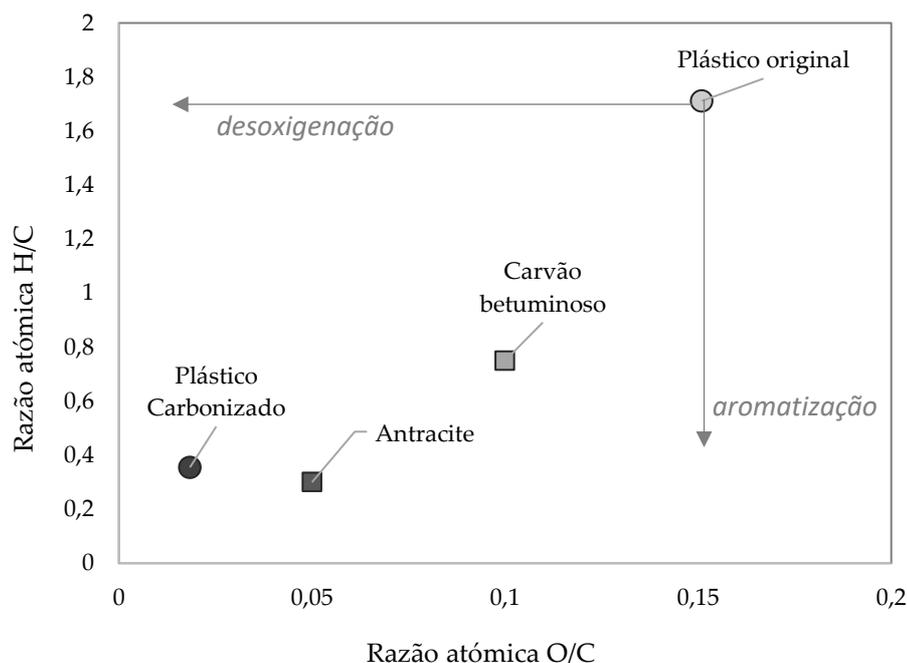


Figura 3.3 - Diagrama de Van Krevelen do polímero original, do resíduo carbonoso e de dois carvões fósseis descritos na literatura (Orem & Finkelman, 2003).

Como se pode observar no diagrama produzido pode-se afirmar que se obteve um material carbonoso com menos oxigênio e menos hidrogênio que poderá, portanto, conter mais estruturas aromáticas. Essas estruturas aromáticas provavelmente presentes nos carvões obtidos indicam para a possibilidade de uso desses mesmos como carvões ativados, uma vez que a um aumento das estruturas aromáticas corresponde geralmente um aumento da porosidade do carvão. O polímero carbonizado apresenta um grau de aromaticidade comparável à antracite mas uma menor razão O/C o que o poderá tornar um material de interesse para aplicações eletroquímicas, nas quais se utilizam tipicamente biocarvões ou outros materiais carbonosos com as razões O/C e H/C o mais baixas possível (Khiari et al., 2019).

3.5 Valorização Dos Produtos Da Carbonização

3.5.1 Análise Granulométrica Do Resíduo De Vidro Triturado

Os resultados obtidos da classificação granulométrica do resíduo de vidro são apresentados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7— Análise granulométrica do resíduo de vidro triturado

ANÁLISE GRANULOMÉTRICA			
PENEIRO [Nº]	Malha [mm]	Fração mássica retida [%]	Fração mássica usada [%]
3/8"	9,500	3,58	100,0
4	4,750	13,49	100,0
8	2,360	18,62	96,2
16	1,190	16,00	69,2
30	0,600	17,47	51,7
50	0,300	27,00	35,7
100	0,150	3,85	17,1
200	0,075	3,58	3,6
RESÍDUO DE FUNDO	0,0	13,49	0,0

Observa-se na Tabela 3.7 que a granulometria do resíduo de vidro não seguiu uma distribuição linear em relação as dimensões do peneiro. Especificamente em algumas granulometrias intermediárias verifica-se o acúmulo maior de partículas do que seria expectável se a granulometria seguisse uma distribuição normal. A análise que foi realizada deste resultado é que para a massa de vidro que foi utilizada, o tempo de residência da amostra no agitador mecânico foi insuficiente para realizar o processo de separação perfeita do resíduo. No entanto, como mencionado na metodologia, o tempo utilizado no agitador foi o tempo padrão utilizado no laboratório para que os ensaios sejam comparáveis aos realizados com outras amostras minerais, por exemplo areia.

O gráfico da distribuição granulométrica é representado na Figura 3.6. Esse também inclui as perdas em relação a todo o material que foi colocado nos peneiros (fração mássica inicial) e o material que foi pesado em cada um dos peneiros individualmente (fração mássica usada).

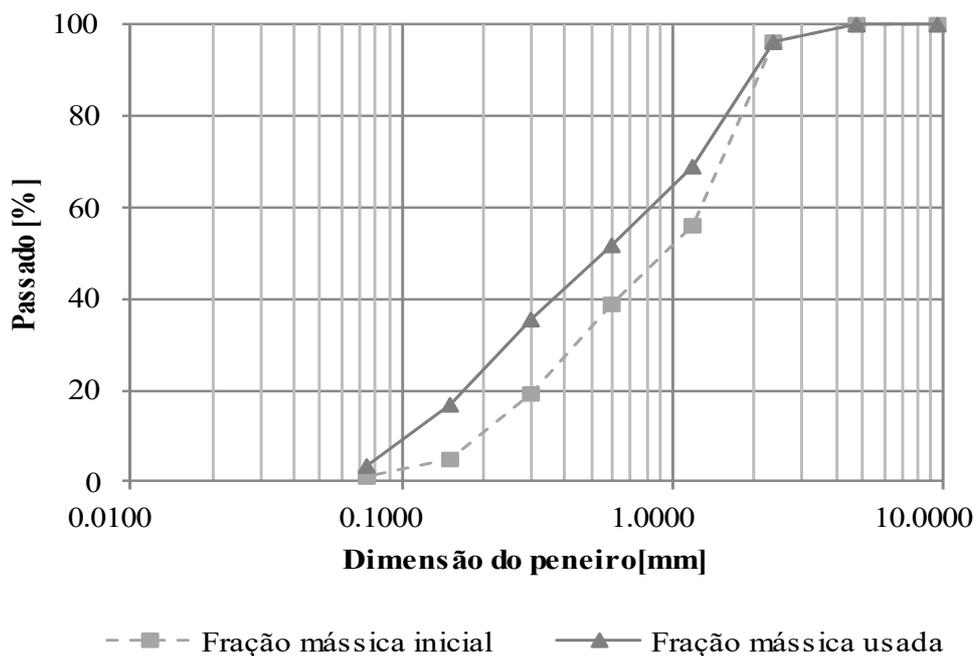


Figura 3.1 — Análise granulométrica do resíduo de vidro triturado.

Com a análise do gráfico pode-se notar que os primeiros peneiros com granulometrias maiores não fizeram a retenção de nenhuma quantidade material. Infere-se também que, da fração que foi realmente utilizada, mais do que 50% dessa apresenta uma granulometria menor do que $600\mu\text{m}$, adotando esse valor como a granulometria média da amostra.

3.5.2 Ensaio De Incorporação Do Resíduo De Vidro Em Argamassas De Terra Para A Construção Civil

Os resultados para as medições das características de espalhamento da argamassa, da massa volúmica da argamassa fresca e do teor de água das argamassas preparadas são apresentados na Tabela 3.8, que caracteriza os dados em estado fresco da amostra.

Os valores obtidos para os ensaios foram classificados como valores típicos para os ensaios com argamassa de terra comum pelo que a substituição de areia por resíduo de vidro foi validada nestas taxas de incorporação no que se refere às propriedades das argamassas frescas.

Tabela 3.8 - Análise de parâmetros na argamassa de terra molhada com incorporação de resíduo de vidro

ESTADO FRESCO			
ARGAMASSA	Espalhamento (Mm)	Massa Volúmica Fresca (Kg/dm³)	Teor de Água (%)
SUBSTITUIÇÃO DE 25% DE AREIA POR RESÍDUO DE VIDRO	144±2	1,97	15,6
SUBSTITUIÇÃO DE 50% DE AREIA POR RESÍDUO DE VIDRO	137±2	2,00	14,7

No entanto, mais ensaios são necessários para analisar o comportamento da argamassa de terra produzida em estado seco e a realização de testes para avaliar a resistência mecânica das amostras, para que a validação desta incorporação esteja completa.

Uma diferença observada nos ensaios com incorporação de resíduo de vidro foi a quantidade de água adicionada na preparação das argamassas que foi superior à utilizada em argamassas preparadas apenas com areia (x g), para obter uma trabalhabilidade equivalente.

Esta observação sugeriu que este resíduo poderá interagir com a água adicionada limitando a sua disponibilidade, o que poderá estar relacionado com a fração de cinzas do resíduo carbonoso que está presente como contaminante do resíduo de vidro. Para avaliar esta possibilidade decidiu-se testar a dissolução de componentes da fração de vidro em água, à temperatura ambiente.

3.5.2.1 Análise Da Solubilização Do Resíduo De Vidro Em Água Para As Diferentes Granulometrias

Como é visível a contaminação do resíduo de vidro com partículas carbonosas optou-se por avaliar a dissolução em água de cada fração separada por granulometria e assim compreender se a separação por dimensões pode contribuir para obter um produto mais ou menos adequado a esta aplicação.

Os resultados para a solubilização em água à temperatura ambiente são apresentados na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 - Solubilização do Resíduo de Vidro em Água para as diferentes granulometrias.

GRANULOMETRIA (MM)	COMPOSIÇÃO (%)	FRAÇÃO DO RESÍDUO SOLUBILIZADA (% m/m)	FRAÇÃO DO RESÍDUO INSOLÚVEL (% m/m)
FUNDO	3,58	2,58	97,42
0,075	13,49	4,9	95,1
0,15	18,62	3,96	96,04
0,3	16,00	2,58	97,42
0,6	17,47	6,56	93,44
1,18	27,00	2,62	97,38
2,36	3,85	0,48	99,52

Observou-se que ocorreu uma solubilização de 0,48% a 6,56% da massa do resíduo de vidro, dependendo da fração granulométrica considerada; a fração dissolvida não variou de forma linear com a dimensão de partícula o que pode refletir uma separação granulométrica incompleta. Na Tabela 3.10 apresenta-se a massa de cinzas solubilizada, tendo em conta a fração de resíduo solubilizada, e o mesmo valor estimado para o resíduo total.

Tabela 3.10 - Massa de cinzas solubilizada a partir de cada fração granulométrica e a partir do resíduo total incorporado na argamassa de terra

GRANULOMETRIA (MM)	COMPOSIÇÃO (%)		MASSA DE RESÍDUO (G)	MASSA DE CINZAS (G)		MASSA DE RESÍDUO (G)	MASSA DE CINZAS (G)
FUNDO	3,58	SUBSTITUIÇÃO DE 24% DA AREIA	20,01	0.52	SUBSTITUIÇÃO DE 49% DA AREIA	60,01	1,55
0,075	13,49		75,38	3.69		226,12	11,08
0,15	18,62		104,05	4.12		312,11	12,36
0,3	16		89,41	2.31		268,19	6,92
0,6	17,47		97,62	6.40		292,83	19,21
1,18	27		150,88	3.95		452,57	11,86
2,36	3,85		21,51	0.10		64,53	0,31
RESÍDUO TOTAL			559	21,,10		1676	63,28

Pode observar-se que ocorreu dissolução de 21,1 g de cinzas em 520 mL de água no ensaio de substituição de 24% da areia e ocorreu dissolução de 63,3 g de cinza em 720 mL de água no ensaio de substituição de 50% da areia. Em ambos os casos, todas as frações com

granulometria inferior a 2,36 mm apresentaram contributos significativos para estas cinzas dissolvidas pelo que se concluiu que não é possível fracionar este resíduo de vidro para obter uma fração mais isenta de cinzas solúveis. Estes resultados indicam que este resíduo não se pode considerar completamente inerte uma vez que se dissolve parcialmente na água adicionada à argamassa influenciado assim o seu comportamento físico-químico.

Esta dissolução das cinzas não é impeditiva desta aplicação de incorporação do resíduo de vidro em argamassas de terra e até poderá ter um efeito positivo nas propriedades finais das argamassas secas. Essa avaliação só poderá ser realizada posteriormente pois o tempo de secagem dos provetes não permitiu incorporar esses resultados neste trabalho.

3.5.3 Valorização Energética Dos Produtos Gasosos

Dada a elevada conversão do polímero do painel em produtos gasosos durante o processo de carbonização procurou-se estimar o poder calorífico destes gases de forma a avaliar a sua valorização energética. Como não foi possível recolher estes produtos e avaliar experimentalmente a sua composição e poder calorífico fez-se uma estimativa da sua composição elementar por diferença da composição do polímero original e do resíduo carbonoso tendo em conta o rendimento do processo de carbonização.

3.5.3.1 Cálculo do poder calorífico dos produtos gasosos

Na Tabela 3.11 apresentam-se as concentrações relativas de cada um dos elementos encontrados nos gases, estimadas por diferença do polímero original e do resíduo carbonizado. No cálculo do poder calorífico inferior dos gases, também apresentado na Tabela 3.11, utilizou-se a equação empírica de Dulong, adaptada por Hosokai et al., (2016).

Tabela 3.11— Estimativa da composição elementar e poder calorífico inferior dos produtos gasosos.

ELEMENTO	COMPOSIÇÃO DOS GASES (% m/m, b.s.s.c.)
AZOTO	57,2
CARBONO	18,6
HIDROGÉNIO	2,8
ENXOFRE	0,0
OXIGÉNIO	21,5
LHV [MJ/Kg]	2.9

Os gases apresentaram um teor de carbono elevado o que é coerente com a sua origem na decomposição pirolítica de um polímero. O poder calorífico inferior estimado para os gases foi inferior aos valores típicos para biogás (Grippi et al., 2020) ou para gás natural, como seria de esperar dado o seu teor de oxigénio (*Heat Values of Various Fuels - World Nuclear Association*, n.d.). No entanto é possível equacionar a utilização destes gases numa câmara de combustão adjacente ao carbonizador, para assegurar parte do calor do processo através da recirculação dos gases de exaustão no carbonizador e para eliminar os compostos orgânicos contidos nesta fração gasosa. Para avaliar a viabilidade destas opções procurou-se estimar o balanço energético do processo, utilizando os resultados experimentais obtidos e valores da literatura relativos ao calor gasto no processo de carbonização bem como os valores de calor específico dos diferentes componentes dos painéis.

3.5.3.2 Balanço energético do processo (Cálculo da energia gasta na carbonização do EVA)

Os valores da proporção mássica de componentes utilizados e os calores específicos utilizados, são apresentados na Tabela 3.12. Nessa mesma tabela, são apresentados os calores consumidos para que cada um dos componentes atinja a temperatura de 500°C, juntamente com um excesso de energia de 25% para representar as possíveis perdas de calor para o ambiente. O valor encontrado do calor necessário para a ativação da reação de carbonização do EVA também foi incluído no somatório de energias necessárias ao processo.

Tabela 3.12 - Balanço energético do processo de carbonização dos painéis fotovoltaicos

COMPONENTE	MASSA (KG)	CP (KJ/KG.K)	CALOR GASTO (MJ/KG DE PAINEL)
COMPONENTES MINERAIS	0,873	0,84	348,2
COMPONENTES METÁLICOS	0,009	0,91	3,7
PLÁSTICOS	0,119	1,67	94,4
DIFERENÇA DE TEMPERATURA (K)	1,000		475,0
ENERGIA GASTA NO AQUECIMENTO DO PAINEL TOTAL (KJ/KG DE PAINEL)			446,3
PERDAS DE CALOR (25%)			111,6
CALOR DE REAÇÃO			170,8
CALOR TOTAL CONSUMIDO POR KG DE PAINEL (KJ)			728,7
BALANÇO ENERGÉTICO DO SISTEMA			
CALOR OBTIDO A PARTIR DOS GASES (KJ/Kg DE PAINEL)			484,1
CALOR OBTIDO A PARTIR DO RESÍDUO CARBONOSO (KJ/Kg DE PAINEL)			145,8,
CALOR OBTIDO NA COMBUSTÃO DE GASES + RESÍDUOS CARBONOSOS (KJ/Kg DE PAINEL)			629,9,
FRAÇÃO DA ENERGIA DO PROCESSO ASSEGURADA PELA COMBUSTÃO DOS PRODUTOS (%)			86,4,

Os resultados obtidos sugerem que os gases de carbonização podem assegurar 86,4% das necessidades de energia do processo de carbonização podendo a restante energia ser fornecida pela queima de um material renovável como biomassa. Os gases resultantes do processo de calcinação do painel poderiam ser queimados numa câmara de combustão e os gases de exaustão gerados circulados pelo carbonizador.

Tabela 3.13 - Balanço energético do processo de carbonização dos painéis fotovoltaicos

	Composição (%, bs)	Composição (g/g de plástico)	Composição (g/g de painel)	Balanço energético (kJ/kg de painel)
PLÁSTICO ORIGINAL				
Nitrogen (N)	0,0	0,0	0,0	6527,4
Carbon (C)	66,3	0,663	0,079	
Hydrogen (H)	9,5	0,095	0,011	
Sulphur (S)	0,1	0,001	0,000	
Cinzas (Ash)	10,9	0,109	0,013	
Oxigénio (O)	13,3	0,133	0,016	
LHV (KJ/g)		54,852		
PLÁSTICO CARBONIZADO				
Nitrogen (N)	0,0	0,0	0,0	145,8
Carbon (C)	17,9	0,179	0,004	
Hydrogen (H)	0,5	0,005	0,000	
Sulphur (S)	0,0	0,0	0,000	
Cinzas (%)	81,6	0,816	0,016	
Cinzas corrigidas (%; 0,94 x valor original)			0,0	
Oxigénio (O)	0,01	0,0	0,0	
LHV (KJ/g)		7,291		
PRODUTOS GASOSOS				
Nitrogen (N)	0,0	0,232	57,171	484,1
Carbon (C)	0,075	0,075	18,586	
Hydrogen (H)	0,011	0,011	2,750	
Sulphur (S)	0,000	0,000	0,024	
Oxigénio (O)	0,016	0,087	21,469	
Total		0,405		
LHV (KJ/g)			2,899	

Tabela 3.14 - Cálculo da razão ar:combustível para o plástico e do azoto presente nos gases de calcinação

Cálculo da razão ar-combustível estequiométrica para o plástico

	O2 (g/g de plástico)	Ar (g/g de plástico)	N2 (g/g de plástico)
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	1.767	7.520	5.753
$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	0.756	3.217	2.461
$S + O_2 \rightarrow SO_2$	0.001	0.003	0.003
O₂ total	2.524		
O₂	0.133	2.391	7.783
Razão ar-combustível real = 25% da razão ar-combustível estequiométrica			
O₂	0.598		
N₂	1.946		

Apesar do baixo poder calorífico dos gases de calcinação a sua utilização em combustão deve ser considerada como já foi referido para eliminar componentes orgânicos; a adição de um gás renovável como o biogás poderá complementar a energia necessária ao processo de calcinação.

Não foi considerado neste processo o calor residual dos produtos nomeadamente da fração vidro mas se for considerada a sua recuperação poderá ser feito o pré-aquecimento dos painéis e assim tornar o processo mais eficiente.

CONCLUSÕES

A análise dos dados obtidos neste trabalho levam a concluir que a calcinação pode ser um processo expedito de processar os painéis fotovoltaicos utilizados e recuperar ou valorizar os produtos obtidos.

Os testes realizados de incorporação do resíduo de vidro em argamassas, demonstraram que a substituição de areia por resíduo de vidro é uma possível aplicação deste subproduto da calcinação dos painéis. Essa é uma indicação de interesse para se continuarem os estudos com a realização de mais testes para medir especificamente as características mecânicas das argamassas obtidas com a adição das frações de vidro recuperadas.

Foi possível observar também pelas análises realizadas que há muitos diferentes metais presentes no resíduo da carbonização do painel que poderão ser recuperados através de processos metalúrgicos. Esses mesmos metais no resíduo podem ser também de interesse para a produção de carvões ativados.

Como outra alternativa, o que se mostrou bastante eficaz também foi a valorização do resíduo carbonoso gerado pela amostra. Pelos cálculos realizados, o calor emitido pela queima dos gases de exustão durante o processo de carbonização, permite obter uma parte significativa do calor necessário ao processo.

Assim, conclui-se que dada a produção crescente de módulos solares fotovoltaicos a sua calcinação com recuperação de produtos vários e energia pode constituir uma solução sustentável para a reciclagem destes materiais em fim de vida.

BIBLIOGRAFIA

- Aravelli, S. L. K. G., & Ramavathu, S. N. (2021). Smart and sustainable technologies for recycling photovoltaic panels. *Environmental Challenges*, 2, 100020. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2020.100020>
- Ardente, F., Latunussa, C. E. L., & Blengini, G. A. (2019). Resource efficient recovery of critical and precious metals from waste silicon PV panel recycling. *Waste Management*, 91, 156–167. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.04.059>
- Ashfaq, H., Hussain, I., & Giri, A. (2017). Comparative analysis of old, recycled and new PV modules. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, 29(1), 22–28. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2014.08.004>
- Azeumo, M. F., Conte, G., Ippolito, N. M., Medici, F., Piga, L., & Santilli, S. (2019). Photovoltaic module recycling, a physical and a chemical recovery process. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 193, 314–319. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2019.01.035>
- Bohland, J. R., & Anisimov, I. I. (1997). Possibility of recycling silicon PV modules. *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1173–1175. <https://doi.org/10.1109/PVSC.1997.654298>
- Brazão Farinha, C., de Brito, J., & Veiga, R. (2019). Influence of forest biomass bottom ashes on the fresh, water and mechanical behaviour of cement-based mortars. *Resources, Conservation and Recycling*, 149, 750–759. <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2019.06.020>
- 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>
- Cross, J., & Murray, D. (2018). The afterlives of solar power: Waste and repair off the grid in Kenya. *Energy Research and Social Science*, 44, 100–109. <https://doi.org/10.1016/j.erss.2018.04.034>
- Daniela-Abigail, H. L., Tariq, R., Mekaoui, A. El, Bassam, A., Vega De Lille, M., J Ricalde, L., & Riech, I. (2022). Does recycling solar panels make this renewable resource sustainable? Evidence supported by environmental, economic, and social dimensions. *Sustainable Cities and Society*, 77, 103539. <https://doi.org/10.1016/J.SCS.2021.103539>
- De Marco, I., Caballero, B. M., Chomôn, M. J., Laresgoiti, M. F., Torres, A., Fernández, G., & Arnaiz, S. (2008). Review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2(82), 179–183. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2008.03.011>

- Deng, R., Chang, N. L., Ouyang, Z., & Chong, C. M. (2019). A techno-economic review of silicon photovoltaic module recycling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *109*, 532–550. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2019.04.020>
- Dias, P., Dias, P., & Veit, H. (2018). Recycling Crystalline Silicon Photovoltaic Modules. *Emerging Photovoltaic Materials*, 61–102. <https://doi.org/10.1002/9781119407690.CH3>
- Dias, P., Javimczik, S., Benevit, M., & Veit, H. (2017). Recycling WEEE: Polymer characterization and pyrolysis study for waste of crystalline silicon photovoltaic modules. *Waste Management*, *60*, 716–722. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2016.08.036>
- Dias, P. R. (2015). *Caracterização e reciclagem de materiais de módulos fotovoltaicos (painéis solares)*.
- Dias, P., Schmidt, L., Monteiro Lunardi, M., Chang, N. L., Spier, G., Corkish, R., & Veit, H. (2021). Comprehensive recycling of silicon photovoltaic modules incorporating organic solvent delamination – technical, environmental and economic analyses. *Resources, Conservation and Recycling*, *165*, 105241. <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2020.105241>
- Doi, T., Tsuda, I., Unagida, H., Murata, A., Sakuta, K., & Kurokawa, K. (2001). Experimental study on PV module recycling with organic solvent method. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *67*(1–4), 397–403. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(00\)00308-1](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00308-1)
- Ethylene-vinyl acetate / C₆H₁₀O₂ - PubChem. (n.d.). Retrieved February 13, 2022, from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethylene-vinyl-acetate>
- Feng, J., & Xu, S. X. (2021). Integrated technical paradigm based novel approach towards photovoltaic power generation technology. *Energy Strategy Reviews*, *34*, 100613. <https://doi.org/10.1016/J.ESR.2020.100613>
- Fenoll, J., Garrido, I., Hellín, P., Vela, N., Flores, P., & Navarro, S. (2016). Photooxidation of three spirocyclic acid derivative insecticides in aqueous suspensions as catalyzed by titanium and zinc oxides. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *328*, 189–197. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2016.06.003>
- Girardin, B., Fontaine, G., Duquesne, S., Försth, M., & Bourbigot, S. (2015). Characterization of Thermo-Physical Properties of EVA/ATH: Application to Gasification Experiments and Pyrolysis Modeling. *Materials*, *8*(11), 7837. <https://doi.org/10.3390/MA8115428>
- Global cumulative installed solar PV capacity 2020 / Statista. (n.d.). Retrieved March 10, 2022, from <https://www.statista.com/statistics/280220/global-cumulative-installed-solar-pv-capacity/>
- Green, M., Dunlop, E., Hohl-Ebinger, J., Yoshita, M., Kopidakis, N., & Hao, X. (2021). Solar cell efficiency tables (version 57). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, *29*(1), 3–15. <https://doi.org/10.1002/PIP.3371>
- Grippi, D., Clemente, R., & Bernal, M. P. (2020). Chemical and bioenergetic characterization of biofuels from plant biomass: Perspectives for southern europe. *Applied Sciences (Switzerland)*, *10*(10), 1–28. <https://doi.org/10.3390/app10103571>
- Heat values of various fuels - World Nuclear Association. (n.d.). Retrieved February 13, 2022, from <https://world-nuclear.org/information-library/facts-and-figures/heat-values-of-various-fuels.aspx>
- Hosokai, S., Matsuoka, K., Kuramoto, K., & Suzuki, Y. (2016). Modification of Dulong's formula to estimate heating value of gas, liquid and solid fuels. *Fuel Processing Technology*, *152*, 399–405. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2016.06.040>
- Husain, A. A. F., Hasan, W. Z. W., Shafie, S., Hamidon, M. N., & Pandey, S. S. (2018). A review of

- transparent solar photovoltaic technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *94*, 779–791. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2018.06.031>
- International Renewable Energy Agency, I. (2019). *FUTURE OF SOLAR PHOTOVOLTAIC Deployment, investment, technology, grid integration and socio-economic aspects A Global Energy Transformation paper About IRENA*. www.irena.org/publications.
- Khan, M. N. N., Saha, A. K., & Sarker, P. K. (2020). Reuse of waste glass as a supplementary binder and aggregate for sustainable cement-based construction materials: A review. *Journal of Building Engineering*, *28*, 101052. <https://doi.org/10.1016/J.JOBE.2019.101052>
- Khiari, B., Jeguirim, M., Limousy, L., & Bennici, S. (2019). Biomass derived chars for energy applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *108*, 253–273. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2019.03.057>
- Kim, Y., & Lee, J. (2012). Dissolution of ethylene vinyl acetate in crystalline silicon PV modules using ultrasonic irradiation and organic solvent. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *98*, 317–322. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2011.11.022>
- 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>
- Li, X., Liu, H., You, J., Diao, H., Zhao, L., & Wang, W. (2022). Back EVA recycling from c-Si photovoltaic module without damaging solar cell via laser irradiation followed by mechanical peeling. *Waste Management*, *137*, 312–318. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2021.11.024>
- Ling, T. C., & Poon, C. S. (2011). Properties of architectural mortar prepared with recycled glass with different particle sizes. *Materials & Design*, *32*(5), 2675–2684. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2011.01.011>
- Lu, J. X., Zhan, B. J., Duan, Z. H., & Poon, C. S. (2017). Using glass powder to improve the durability of architectural mortar prepared with glass aggregates. *Materials & Design*, *135*, 102–111. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2017.09.016>
- 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>
- Manatura, K. (2021). Novel performance study of recirculated pyro-gas carbonizer for charcoal production. *Energy for Sustainable Development*, *64*, 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2021.07.002>
- Marcilla, A., Gómez, A., & Menargues, S. (2005). TG/FTIR study of the thermal pyrolysis of EVA copolymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *1–2*(74), 224–230. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2004.09.009>
- Nasier, S. (2021). Utilization of recycled form of concrete, E-wastes, glass, quarry rock dust and waste marble powder as reliable construction materials. *Materials Today: Proceedings*, *45*, 3231–3234. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2020.12.381>
- Orem, W. H., & Finkelman, R. B. (2003). Coal Formation and Geochemistry. *Treatise on Geochemistry*, *7–9*, 191–222. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/07097-3>
- Rafieizonooz, M., Khankhaje, E., & Rezaia, S. (2022). Assessment of environmental and chemical properties of coal ashes including fly ash and bottom ash, and coal ash concrete. *Journal of Building Engineering*, *49*, 104040. <https://doi.org/10.1016/J.JOBE.2022.104040>
- Rimez, B., Rahier, H., Van Assche, G., Artoos, T., & Van Mele, B. (2008). The thermal degradation

of poly(vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate), Part II: Modelling the degradation kinetics. *Polymer Degradation and Stability*, *93*(6), 1222–1230. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2008.01.021>

Song, B. P., Zhang, M. Y., Fan, Y., Jiang, L., Kang, J., Gou, T. T., Zhang, C. L., Yang, N., Zhang, G. J., & Zhou, X. (2020). Recycling experimental investigation on end of life photovoltaic panels by application of high voltage fragmentation. *Waste Management*, *101*, 180–187. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.015>

Wang, Y., Burris, L., Hooton, R. D., Shearer, C. R., & Suraneni, P. (2022). Effects of unconventional fly ashes on cementitious paste properties. *Cement and Concrete Composites*, *125*, 104291. <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2021.104291>



<ano>

ANTÓNIO MOTA

ESTUDO DA RECICLAGEM, SEPARAÇÃO E VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE