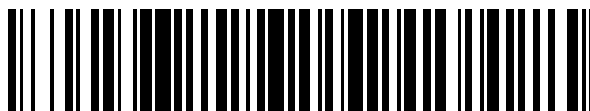


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 790 253**

51 Int. Cl.:

C25C 1/20

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2018** **E 18166892 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2020** **EP 3388555**

54 Título: **Procedimiento de recuperación selectiva de plata en presencia de aluminio, por vía electroquímica y en solución acuosa**

30 Prioridad:

12.04.2017 FR 1753194

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.10.2020

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment "Le Ponant D", 25 rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

BILLY, EMMANUEL

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 790 253 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de recuperación selectiva de plata en presencia de aluminio, por vía electroquímica y en solución acuosa

5

Campo técnico y estado de la técnica anterior

La presente invención se refiere a un procedimiento de recuperación selectiva de plata en presencia de aluminio.

10 Se refiere más particularmente a un procedimiento de recuperación selectiva de plata, por vía electroquímica y en solución acuosa.

La presente invención encuentra en concreto una aplicación en el reciclaje y la reutilización de paneles fotovoltaicos.

15 Los paneles fotovoltaicos (PV), también denominados módulos fotovoltaicos, se utilizan para convertir la radiación solar en energía térmica o eléctrica. Hoy en día, aproximadamente el 90 % de los paneles fotovoltaicos están fabricados en silicio cristalino. Los otros paneles fotovoltaicos son del tipo de capa delgada (10 %).

20 Normalmente, un panel fotovoltaico de silicio cristalino comprende varias células fotovoltaicas eléctricamente conectadas entre sí, encapsuladas por capas de polímero transparentes, y dispuestas entre placas de vidrio, y un marco de aluminio. Los electrodos, por ejemplo de cobre o plata, permiten recoger la corriente eléctrica generada por las células fotovoltaicas.

25 Cada célula fotovoltaica está, convencionalmente formada, por un sustrato de silicio, cuya cara frontal está cubierta con metalizaciones de plata y cuya cara posterior está cubierta con aluminio.

Un módulo fotovoltaico de silicio se compone, por tanto, principalmente de vidrio (74 % del peso total), aluminio (10 %), polímero (aproximadamente 6,5 %) y silicio (aproximadamente 3 %), metales (zinc, plomo, cobre y plata) representan solo una parte insignificante de la masa.

30 Debido al fuerte desarrollo de los paneles fotovoltaicos en los últimos años, la cuestión de su reciclaje es fundamental. De esta manera, desde el 13 de agosto de 2012, la Directiva sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE) se ha ampliado a los paneles fotovoltaicos (PV).

35 Los objetivos de reutilización y reciclaje de estos paneles ya se alcanzan con facilidad simplemente recuperando el vidrio y el marco de aluminio de los paneles fotovoltaicos.

La recuperación de metales (cobre, estaño, plomo, aluminio presentes en la cara posterior de la célula...), y más particularmente de plata, que es el metal con el mayor valor añadido (cerca del 90 % del precio de la célula), representa un desafío importante para prolongar el sector de reciclaje.

40 Para reutilizar la plata, los procedimientos actuales consisten en dismantelar los módulos por vía química y/o térmica y luego llevar a cabo una serie de tratamientos para disolver los diferentes elementos metálicos en solución, y finalmente recuperar la plata.

45 La disolución de metales es, a menudo, llevada a cabo en soluciones ácidas muy concentradas y a veces llevadas a ebullición (HF , HNO_3 , H_2SO_4).

50 Por ejemplo, en el documento TW-A-201328990, el procedimiento de recuperación de plata comprende las siguientes etapas: trituración de las células, tratamiento del polvo obtenido en una solución de H_2SO_4 (15mol/l a 20mol/l) a temperatura que varía de 60 a 100 °C, recuperación del filtrado que contiene aluminio y cristalización a 100-150 °C para obtener aluminio metálico. Los residuos de polvo que contienen silicio y plata son tratados con HNO_3 (4 a 12 mol/l). El filtrado que contiene plata se recupera y la plata se reduce en presencia de ácido hipofosforoso. Un tratamiento con ácido bórico a una temperatura de 900-1100 °C permite formar lingotes de plata.

55 Sin embargo, este procedimiento de recuperación de plata es complejo y requiere el uso de numerosos ácidos a concentraciones y/o a temperaturas elevadas (superiores a 100 °C y hasta 1100 °C).

60 El documento TW-A-200836850 propone retirar la plata y el aluminio por electrólisis sin contacto sumergiendo una célula fotovoltaica en una solución que contenga ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido acético y cloruro férrico. La capa antirreflectante de la célula se disuelve en ácido fosfórico calentado entre 100 y 200 °C. La célula se enjuaga con ácido nítrico para remover las últimas trazas de plata. Este procedimiento no evoca la recuperación de metales después de la disolución por electrólisis. Además, utiliza numerosos ácidos.

65 Todos estos procedimientos de la técnica anterior requieren varias etapas, a veces con el uso de ácidos a altas concentraciones y/o a temperaturas cercanas a la temperatura de ebullición. Esto conduce a procedimientos complejos y/o que requieren un costo adicional para el tratamiento de residuos. Además, ninguno de los

procedimientos de reciclaje de células fotovoltaicas de silicio permite la disolución y la recuperación selectiva de plata, con respecto al aluminio.

Descripción de la invención

Por consiguiente, un objetivo de la presente invención consiste en proponer un procedimiento de recuperación de plata simple, que permita disolver de manera selectiva y eficaz la plata, con respecto al aluminio, implementando condiciones suaves en términos temperatura, al tiempo que limita los costes energéticos y de reprocesamiento, de modo que pueda transponerse a escala industrial.

Este objetivo se logra por medio de un procedimiento de recuperación selectiva de plata de un sustrato eléctricamente conductor, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas:

a) suministro de un sistema que comprende:

- un sustrato eléctricamente conductor, que comprende una primera cara cubierta con plata y una segunda cara cubierta con aluminio, formando la primera cara un primer electrodo positivo, y formando la segunda cara un primer electrodo negativo, y
- un dispositivo de control, conectado al primer electrodo positivo y al primer electrodo negativo, permitiendo al dispositivo de control controlar el potencial o la corriente de un electrodo;

b) inmersión del primer electrodo positivo y del primer electrodo negativo en una solución electrolítica, siendo la solución electrolítica una solución acuosa que comprende al menos un ácido y un agente complejante de plata, teniendo la solución electrolítica un pH que varía de -1 a 6; y

c) aplicación de un potencial o de una corriente al primer electrodo positivo o al primer electrodo negativo, para disolver la plata del primer electrodo positivo en la solución electrolítica y para pasivar el aluminio del primer electrodo negativo.

Un procedimiento con tal sucesión de etapas no se ha descrito en la técnica anterior. El procedimiento de la invención es selectivo con respecto a la plata gracias a la protección catódica del aluminio.

El sustrato no se disuelve en la solución acuosa. No participa en reacciones electroquímicas. El sustrato consta de dos caras principales (la primera cara y la segunda cara) paralelas entre sí. Se encuentra, por ejemplo, en forma de una placa. El sustrato no proviene de una operación de trituración. El procedimiento evita una etapa de trituración previa y de gran consumo de energía.

La plata cubre la primera cara del sustrato. En otras palabras, la plata está presente en la primera cara del sustrato. Se encuentra en la primera cara del sustrato y la cubre al menos parcialmente. La plata es accesible para que pueda ser disuelta. La plata puede encontrarse en forma de una película continua, hilos o incluso de una rejilla. Sucede lo mismo para el aluminio.

La primera cara del sustrato forma un primer electrodo positivo que desempeña un papel de ánodo. Cuando se aplica el potencial (o la corriente), la plata se oxida y se disuelve en solución. La segunda cara forma un primer electrodo negativo que desempeña el papel de cátodo. Cuando se aplica el potencial (o la corriente), se forma un óxido en la superficie del aluminio, confiriéndole protección catódica y evitando su disolución en el intervalo de pH de la solución electrolítica. El procedimiento aprovecha la presencia de aluminio y plata, al llevar a cabo simultáneamente, en un mismo tanque o recipiente, la pasivación del aluminio (reducción) y la oxidación de plata (oxidación). No es necesario proteger, cubrir el aluminio antes de poner el sustrato en solución. Durante la etapa c), el aluminio no se disuelve en la solución electrolítica ácida gracias a la protección catódica. Opcionalmente, se pueden encontrar pequeñas cantidades de aluminio en solución, pero se tratará de cantidades insignificantes (inferiores al 2 % en masa y preferentemente inferiores al 1 % en masa con respecto a la masa de aluminio presente inicialmente).

Con tal intervalo de pH, es posible disolver la plata mientras se evita la degradación del agente complejante de plata.

Los electrodos están conectados a un dispositivo que permite controlar el potencial de uno de los dos electrodos positivo y negativo y, más ventajosamente, controlar la diferencia de potencial entre los dos electrodos positivo y negativo.

En una variante de la invención, el dispositivo permite controlar la corriente de uno de los dos electrodos positivo y negativo y, más ventajosamente, controlar la diferencia de corriente entre los dos electrodos positivo y negativo.

Por aplicación de un potencial o de una corriente, se entiende, preferentemente, un potencial constante o una corriente constante.

Ventajosamente, el sistema comprende, además, un electrodo de referencia, por ejemplo Ag/AgCl.

Ventajosamente, para llevar a cabo la electrodisolución de plata y la protección catódica del aluminio en una sola etapa, el potencial aplicado al primer electrodo positivo varía de -0,4 V y 0 V frente a Ag/AgCl. En este intervalo de potenciales, el agente complejante, por ejemplo tiourea, no se degradará y la plata se disolverá en la solución electrolítica, no se electrodepositará sobre el primer electrodo negativo. La elección del potencial aplicado permite

5 controlar la microestructura de la deposición.

Ventajosamente, el potencial se aplica al primer electrodo positivo durante una duración que varía de 30 minutos a 3 horas, y preferentemente, de 30 minutos a 1 hora.

10 El procedimiento es fácil de implementar y permite controlar, mediante la aplicación de un potencial o de una corriente, la velocidad de disolución de la plata.

Una vez que la plata se haya disuelto en la solución electrolítica, se puede recuperar por precipitación, cementación o electrodeposición. Ventajosamente, la plata se recupera por electrodeposición. El procedimiento comprende las

15 siguientes etapas posteriores:

d) retirada del primer electrodo positivo y del primer electrodo negativo de la solución electrolítica, y desconexión del primer electrodo positivo y del primer electrodo negativo del dispositivo de control;

20 e) inmersión de un segundo electrodo positivo y de un segundo electrodo negativo, conectados al dispositivo de control, en la solución electrolítica; y

f) aplicación de un potencial o de una corriente al segundo electrodo positivo o al segundo electrodo negativo, para electrodepositar la plata, disuelta en la solución electrolítica, sobre el segundo electrodo negativo y para regenerar el agente complejante de plata.

25 La etapa f) permite depositar la plata sobre el segundo electrodo negativo y, al mismo tiempo, regenerar el agente complejante de plata.

En dos etapas electroquímicas, se lleva a cabo la recuperación de plata y la regeneración del baño sin puesta en solución del aluminio (protección catódica).

30 Ventajosamente, después de la etapa f), las etapas a), b), c) pueden repetirse con otro sustrato eléctricamente conductor, en el que una de las caras está cubierta con plata y la otra cara está cubierta con aluminio para recuperar de manera selectiva la plata. La solución electrolítica puede ser la misma.

35 Las etapas de disolución selectiva y de recuperación de plata se llevan a cabo ventajosamente en un mismo tanque, que contiene la solución electrolítica. La solución no necesita ser tratada, no necesita ser transferida entre la etapa de electrodisolución y la etapa de electrodeposición. Los diferentes sustratos pueden ser reutilizados en la misma solución electrolítica. Esto conduce a una gran simplificación del procedimiento, a una mayor compacidad de las instalaciones, a una reducción en el número de tuberías y otros dispositivos de transporte de fluidos y sólidos, etc.

40 Ventajosamente, el pH de la solución electrolítica varía de -1 a 2, más ventajosamente de 0 a 1. Con tales pH, el procedimiento de la invención reúne las ventajas de selectividad y eficacia de tratamiento. Cuanto más bajo es el pH, más rápida es la disolución de la plata en solución.

45 Ventajosamente, el ácido es ácido sulfúrico H_2SO_4 , ácido nítrico HNO_3 o una de sus mezclas.

El agente complejante, también denominado ligando o complejante, permite complejar el elemento de plata disuelto, en forma de un complejo de plata. El complejante se selecciona para que sea lo suficientemente complejante como para favorecer la electrodisolución de la plata y facilitar la electrodeposición de la plata en la ventana de estabilidad electroquímica de la solución. El uso de agente complejante de plata permite, a través de la formación del complejo de plata, ajustar el potencial de electrodeposición de la plata. El agente complejante debe ser soluble en la solución electrolítica y selectivo con respecto a la plata. Además, no debe degradarse en el intervalo de pH utilizado.

50 De acuerdo con un modo de realización ventajoso, el agente complejante es tiourea o un derivado de la misma. La tiourea como complejante del metal a disolver presenta numerosas ventajas en términos de química, costo o procedimiento. Promueve la solubilidad y la estabilidad del complejante, al tiempo que reduce el potencial de electrodeposición de la plata de 0,799 V a aproximadamente 0,2 V. Además, se regenera durante la deposición de la plata. El procedimiento puede llevarse a cabo en un ciclo cerrado, limitando de esta manera el vertido de productos químicos, el costo de producción y el impacto ambiental.

60 Ventajosamente, la concentración de agente complejante varía de 0,01 mol/l a 1 mol/l, preferentemente de 0,05 mol/l a 1 mol/l, y aún más preferentemente, está en el orden de 0,5 mol/l. Dichas concentraciones permiten promover la cinética de disolución del metal y la recuperación de la plata. Este intervalo de concentraciones de agente complejante es particularmente ventajoso, dado que una concentración inferior a 0,01 mol/l disminuye el carácter complejante, mientras que una concentración superior a 1 mol/l corresponde generalmente a la tasa de saturación de la solución de agente complejante. De manera aún más ventajosa, esta concentración equivale a dos veces la

estequiometría de plata a disolver.

Ventajosamente, la solución comprende, además, un agente que promueve las propiedades de transporte iónico. Se trata, por ejemplo, de una sal de sulfato. La sal de sulfato puede ser cualquier sal hidrosoluble del ion sulfato $[\text{SO}_4^{2-}]$, sola o en mezcla. En general, la sal sulfato es una sal hidrosoluble del ion sulfato $[\text{SO}_4^{2-}]$. Se puede seleccionar en concreto entre el grupo que comprende Na_2SO_4 , K_2SO_4 y CaSO_4 . Por ejemplo, la solución puede comprender 0,001 a 1 mol/l de sal de sulfato, preferentemente de 0,1 a 0,5 mol/l. La sal no interviene en las reacciones de los electrodos y no reacciona con el solvente.

De acuerdo con una variante, el agente que promueve las propiedades de transporte iónico puede ser un ácido adicional.

Ventajosamente, el sustrato está fabricado en silicio. El silicio es inerte electroquímicamente durante las etapas de electrodisolución y electrodeposición.

Ventajosamente, el sustrato eléctricamente conductor proviene de una célula fotovoltaica y la plata forma las metalizaciones de la cara frontal de la célula fotovoltaica. El aluminio cubre la cara posterior de la célula.

Ventajosamente, el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura que varía de 15 °C a 60 °C, y estando preferentemente en el orden de 20-25 °C. Estas condiciones también permiten reducir la cantidad de energía requerida y mejorar la seguridad con respecto a los procedimientos de la técnica anterior que pueden emplear soluciones ácidas en ebullición. El procedimiento puede llevarse a cabo a temperatura ambiente (20-25 °C) facilitando su uso en un entorno industrial.

El procedimiento puede llevarse a cabo en aire. Es particularmente ventajoso no trabajar en una atmósfera controlada y no utilizar gases inertes. El procedimiento puede ser industrializado.

Otras características y ventajas de la invención resultarán evidentes tras la lectura del complemento de la siguiente descripción, que se refiere a un intento de recuperación, por disolución electroquímica y electrodeposición, de plata presente en una célula fotovoltaica por medio de una solución electrolítica de acuerdo con la invención.

Se especifica que esta descripción detallada, que se refiere en concreto a las figuras 1 a 3 como se adjunta, se proporciona solo a modo de ilustración del objetivo de la invención y de ninguna manera constituye una limitación de este objetivo.

En particular, el procedimiento de recuperación de plata descrito anteriormente y detallado a continuación permite obtener de manera selectiva la disolución electroquímica de la plata presente en un sustrato, que comprende también aluminio, y su recuperación en forma metálica.

Breve descripción de los dibujos

La presente invención se entenderá mejor sobre la base de la siguiente descripción y de los dibujos adjuntos en los que:

- la figura 1 es una curva de corriente-tiempo correspondiente a la etapa de electrodisolución de técnicas de conexiones de plata de una de las caras de un sustrato de silicio también cubierto, sobre otra cara, con aluminio, procedente de una célula fotovoltaica,
- la figura 2 es una imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido, en electrones retrodispersados, de la deposición de plata obtenida con el procedimiento de la invención, sobre un electrodo de carbono vítreo,
- la figura 3 es un espectro de un microanálisis por energía dispersiva de rayos X de plata depositada sobre el electrodo de carbono vítreo.

Descripción detallada de modos de realización particulares

Posteriormente, se describe el procedimiento para recuperar la plata contenida en las células fotovoltaicas, ventajosamente de silicio cristalino o policristalino, y más particularmente para recuperar la plata, presente en la cara frontal de una célula, de manera selectiva con respecto al aluminio presente en la cara posterior de la célula.

El procedimiento podría utilizarse para cualquier tipo de sustrato eléctricamente conductor, que no se disuelva naturalmente en la solución electrolítica.

Antes de la implementación del procedimiento, las células se retiran del panel fotovoltaico y se separan de los cables, cajas de conexión, y marcos metálicos. Las células se someten a un tratamiento térmico para eliminar, por calcinación, los materiales de encapsulación de polímero, tal como etileno acetato de vinilo (EVA). La etapa de calcinación se lleva a cabo, por ejemplo, en un horno de aire. El tratamiento térmico se realiza, por ejemplo, a una temperatura comprendida entre 400 °C y 700 °C, más ventajosamente entre 450 y 550 °C. La duración de este

tratamiento puede quedar comprendida entre 30 y 120 minutos, más ventajosamente entre 60 y 90 minutos.

Al final de este pretratamiento, la célula fotovoltaica consiste en un sustrato eléctricamente conductor de silicio cubierto con uno o más electrodos de plata. Los electrodos de plata están formados convencionalmente a partir de una pasta de plata que puede comprender un polvo de vidrio SiO_2 , B_2O_3 , PbO y ZnO , plata y un agente aglutinante.

Las células también se pueden separar de los conectores eléctricos. De acuerdo con una variante, los conectores eléctricos, compuestos por un núcleo de cobre recubierto con $\text{Sn}_{62}\text{Pb}_{36}\text{Ag}_2$, por ejemplo, y plata pueden reutilizarse con el procedimiento de la invención. Los diferentes metales (cobre, plomo, estaño) forman complejos muy estables con el agente complejante y/o están en una cantidad mínima y/o no se disuelven y/o no se electrodepositan con el potencial utilizado en el procedimiento, la deposición en el primer electrodo negativo será esencialmente plata. Por lo tanto, es particularmente ventajoso ser selectivo con respecto a la plata. La elección de la temperatura del tratamiento térmico podrá ayudar a promover la disolución selectiva de la plata.

El sustrato no está triturado para implementar el procedimiento. Puede, por ejemplo, cortarse en forma de una placa de unos pocos cm^2 o dm^2 .

El sustrato consta de una primera cara y una segunda cara. La primera cara, correspondiente a la cara frontal de la célula fotovoltaica, está cubierta con plata. La plata está, por ejemplo, en forma de rejilla. La segunda cara corresponde a la cara posterior de la célula fotovoltaica. La segunda cara está cubierta con aluminio. El aluminio forma, por ejemplo, una película continua.

La primera cara del sustrato cubierta con plata, está conectada eléctricamente al dispositivo de control. Desempeña el papel de ánodo. Ventajosamente, la totalidad de los conectores de plata (bus, barra) en la superficie del sustrato está eléctricamente conectada al potencióstato.

La segunda cara del sustrato también está eléctricamente conectada al dispositivo de control. Desempeña el papel de cátodo.

El dispositivo de control es una fuente de tensión o corriente, como un potencióstato. El potencióstato se utiliza, preferentemente, en modo potencióstático. Se podría utilizar en modo galvanostático.

El sustrato se sumerge, al menos parcialmente, en la solución electrolítica, para poner las dos caras del sustrato en contacto con la solución electrolítica.

Se impone un potencial o una corriente al primer electrodo positivo o negativo, lo que genera simultáneamente la electrodisolución de la plata presente en el primer electrodo positivo y la protección catódica del aluminio presente en el primer electrodo negativo.

Un electrodo de referencia, por ejemplo Ag/AgCl , también se puede añadir al montaje.

El potencial aplicado al primer electrodo positivo para disolver la plata en la solución electrolítica y pasivar el aluminio varía de -0,4 V a 0 V frente a Ag/AgCl , por ejemplo -0,2 V frente a Ag/AgCl .

Ventajosamente, el potencial se aplica durante una duración de 30 minutos a 3 horas, y preferentemente durante una duración de 30 minutos a 1 hora. La duración, en concreto, se elegirá en función de la cantidad de plata a reutilizar, el pH y el potencial (o corriente) aplicado. Cuanto más ácida es la solución electrolítica, más rápida es la disolución.

Una vez que la plata se disuelve en solución, la plata se puede electrodepositar sobre otro electrodo (cátodo), utilizando un montaje con dos electrodos (un segundo electrodo positivo y un segundo electrodo negativo) o con tres electrodos (un segundo electrodo positivo, un segundo electrodo negativo y un electrodo de referencia). Para electrodepositar la plata, el potencial aplicado al segundo electrodo negativo varía, por ejemplo, de -0,4 V a -1 V frente a Ag/AgCl . Por ejemplo, se selecciona un potencial de -0,5 V.

Al final de la electrodeposición, el agente complejante se regenera. Por lo tanto, la solución ácida de tratamiento puede reutilizarse, posiblemente ajustando su pH, lo que reduce el consumo de reactivos.

Después de la electrodisolución/electrodeposición del metal de plata, los electrodos se extraen de la solución electrolítica y es posible proceder a un nuevo ciclo de tratamiento con un nuevo sustrato que contiene plata a recuperar.

La solución electrolítica tiene un pH de -1 a 6, preferentemente, de -1 a 2, y aún más preferentemente de 0 a 1. Comprende al menos un ácido, un agente complejante, plata y, opcionalmente, una sal sulfato para mejorar el transporte iónico en la solución.

De acuerdo con un modo de realización particular, el ácido utilizado presenta un pKa comprendido entre - 7 y 3. Se trata de un ácido de Brönsted, es decir, un ácido apto para liberar al menos un protón. Por ejemplo, se utilizará ácido sulfúrico, ácido nítrico o una mezcla de estos ácidos.

- 5 Durante la implementación del procedimiento de acuerdo con la invención, el pH de la solución ácida puede controlarse y, opcionalmente, ajustarse a estos valores, mediante la adición de ácido.

El agente complejante es, preferentemente, tiourea (número de CAS 62-56-6).

- 10 La solución electrolítica está preferentemente desprovista de cualquier disolvente que no sea agua. La solución ácida carece preferentemente de un agente oxidante tal como, por ejemplo, peróxido de hidrógeno o incluso sales metálicas (sulfato de hierro o cobre, por ejemplo).

- 15 La solución puede contener naturalmente oxígeno disuelto. No se añadirá oxígeno además del presente naturalmente en solución. El oxígeno naturalmente presente también se puede evacuar de la solución por burbujeo con otro gas, tal como argón.

La solución presenta una baja viscosidad y una buena conductividad iónica.

- 20 El procedimiento se lleva a cabo ventajosamente con agitación mecánica, por ejemplo entre 200 y 1000 revoluciones por minuto.

Las diferentes etapas del procedimiento se llevan a cabo ventajosamente en aire.

- 25 • Ejemplo ilustrativo y no limitativo de un modo de realización:

En este ejemplo, se utilizan células de silicio derivadas de paneles fotovoltaicos convencionales.

- 30 Inicialmente, las células fotovoltaicas se someten a un tratamiento térmico a fin de quemar las capas de encapsulación de EVA. Esta etapa tiene lugar en un horno de aire a 500 °C durante 1 h. Las células también están separadas de los conectores.

El sistema electroquímico utilizado en el marco de este estudio comprende tres electrodos:

- 35 - un primer electrodo positivo: la cara frontal de la célula fotovoltaica cubierta con metalizaciones de plata,
 - un primer electrodo negativo: la cara posterior de la célula fotovoltaica cubierta con una película de aluminio,
 - un electrodo de referencia Ag/AgCl.

- 40 Los electrodos se sumergen en una solución acuosa de 200 ml que comprende 10^{-1} mol.l⁻¹ de ácido sulfúrico (pH = 1) y 0,5 mol.l⁻¹ de tiourea. La solución se agita, en aire a 20 °C, a 400 revoluciones por minuto.

- 45 La electrodisolución se realiza en modo potencioestático. Se aplica un potencial constante de -0,25 V al primer electrodo positivo, que provoca que la disolución de la plata del primer electrodo positivo y, de manera simultánea, la protección catódica del aluminio del primer electrodo negativo. El potencial se mantiene durante 0,8 horas (figura 1) permitiendo que se extraigan 9 Coulombs, es decir, el 98 % de la plata disponible en la célula de silicio.

- 50 La composición de la solución electrolítica se analizó, después de la electrodisolución, por espectrometría de plasma acoplado inductivamente (ICP). Los resultados confirman que, con protección catódica, la plata se disuelve y la concentración de aluminio en solución es residual (~1 % de aluminio). En cierto modo se trata de una disolución selectiva de plata con respecto al aluminio.

- 55 Esta composición se comparó con un sustrato idéntico, que comprende en una de sus caras plata y en la otra cara aluminio, sumergido en la misma solución electrolítica. La disolución se llevó a cabo sin protección catódica. Los resultados se recopilan en la tabla a continuación. Sin protección catódica, se observa una disolución muy fuerte de aluminio y una disolución muy débil de plata.

	Resultados ICP	
Procedimiento	Ag (mg/l)	Al (mg/l)
Electrodisolución selectiva	105,6	9,5
Disolución sin protección catódica	0,4	868,3

- 60 La solución electrolítica de la electrodisolución selectiva sirvió luego para realizar una deposición de plata sobre un electrodo de carbono vítreo. Se utiliza un montaje de tres electrodos con, esta vez, un electrodo de trabajo de carbono vítreo. El potencial se mantiene a -0,5 V durante una hora (modo potencioestático), lo que permite reducir

la plata en el electrodo.

Al final del procedimiento, una deposición es visible en el electrodo de carbono vítreo. Esta deposición ha sido objeto de análisis por SEM y energía de dispersión de rayos X (EDX) con el fin de determinar la composición química. Las observaciones por SEM resaltaron la presencia de una deposición de plata (zonas claras). La presencia de plata fue confirmada por microanálisis por EDX. La microestructura de la deposición es del tipo "coliflor". Algunas impurezas de azufre están presentes en la deposición de plata. El estaño también está presente al 3 % atómico en la deposición. El estaño es uno de los elementos que forman la soldadura de plata (Cu, Sn, Pb y Ag) de las células. La ausencia de cobre confirma la selectividad de la deposición.

Antes del lavado, el análisis semicuantitativo por EDX indica que el contenido de plata es superior a 94 % para alcanzar un grado superior después del lavado de los elementos atrapados en la deposición de plata. Estas impurezas residuales (esencialmente azufre) pueden retirarse después de un lavado de la deposición de plata en agua en la que la deposición es insoluble.

Este ejemplo muestra que es posible recuperar plata de manera selectiva, en presencia de aluminio, por disolución electroquímica y luego por electrodeposición, bajo una atmósfera no controlada tal como aire.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de recuperación selectiva de plata de un sustrato eléctricamente conductor, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas sucesivas:

a) suministro de un sistema que comprende:

- un sustrato eléctricamente conductor, que comprende una primera cara cubierta con plata y una segunda cara cubierta con aluminio, formando la primera cara un primer electrodo positivo, y formando la segunda cara un primer electrodo negativo, y
- un dispositivo de control, conectado al primer electrodo positivo y al primer electrodo negativo, permitiendo al dispositivo de control controlar el potencial o la corriente de un electrodo;

b) inmersión del primer electrodo positivo y del primer electrodo negativo en una solución electrolítica, siendo la solución electrolítica una solución acuosa que comprende al menos un ácido y un agente complejante de plata, teniendo la solución electrolítica un pH que varía de -1 a 6; y

c) aplicación de un potencial o de una corriente al primer electrodo positivo o al primer electrodo negativo, para disolver la plata del primer electrodo positivo en la solución electrolítica y para pasivar el aluminio del primer electrodo negativo.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el procedimiento comprende las siguientes etapas posteriores:

d) retirada del primer electrodo positivo y del primer electrodo negativo de la solución electrolítica, y desconexión del primer electrodo positivo y del primer electrodo negativo del dispositivo de control;

e) inmersión de un segundo electrodo positivo y de un segundo electrodo negativo, conectados al dispositivo de control, en la solución electrolítica; y

f) aplicación de un potencial o de una corriente al segundo electrodo positivo o al segundo electrodo negativo, para electrodepositar la plata, disuelta en la solución electrolítica, sobre el segundo electrodo negativo y para regenerar el agente complejante de plata.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que**, después de la etapa f) pueden repetirse las etapas a), b), c) con otro sustrato eléctricamente conductor.

4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el sistema comprende, además, un electrodo de referencia, por ejemplo Ag/AgCl.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado por que** el potencial aplicado al primer electrodo positivo varía de -0,4 V a 0 V frente a Ag/AgCl.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por que** el potencial se aplica al primer electrodo positivo durante una duración que varía de 30 minutos a 3 horas, y preferentemente, de 30 minutos a 1 hora.

7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** la solución acuosa tiene un pH que varía de -1 a 2, y preferentemente de 0 a 1.

8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** el ácido es ácido sulfúrico, ácido nítrico o una de sus mezclas.

9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** la concentración de agente complejante varía de 0,01 a 1 mol/l, preferentemente de 0,05 mol/l a 1 mol/l, y aún más preferentemente, está en el orden de 0,5 mol/l.

10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** el agente complejante es tiourea.

11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** la solución comprende, además, una sal de sulfato, preferentemente seleccionada entre Na₂SO₄, CaSO₄ y K₂SO₄.

12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por que** el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura que varía de 15 °C a 60 °C, y preferentemente, está en el orden de 20-25 °C.

13. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado por que** el sustrato eléctricamente conductor está fabricado de silicio.

14. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado por que** el sustrato proviene de una célula fotovoltaica, formando la plata las metalizaciones de la cara frontal de la célula fotovoltaica.

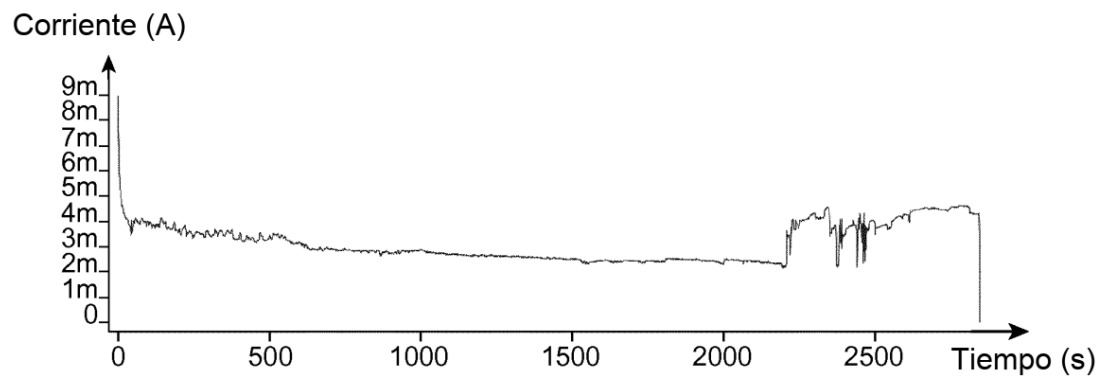


FIG. 1

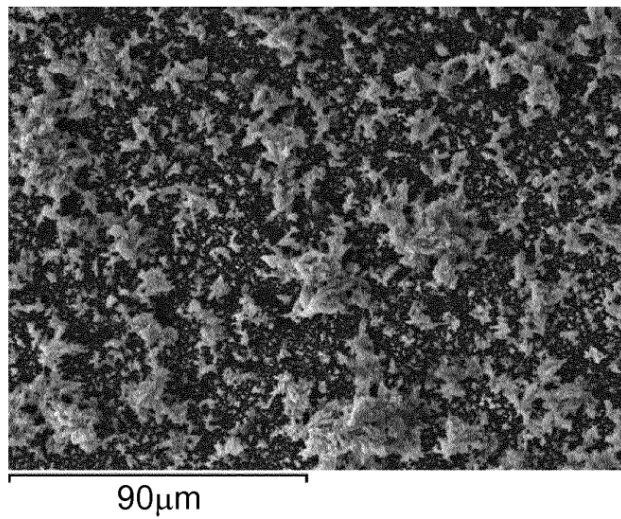


FIG. 2

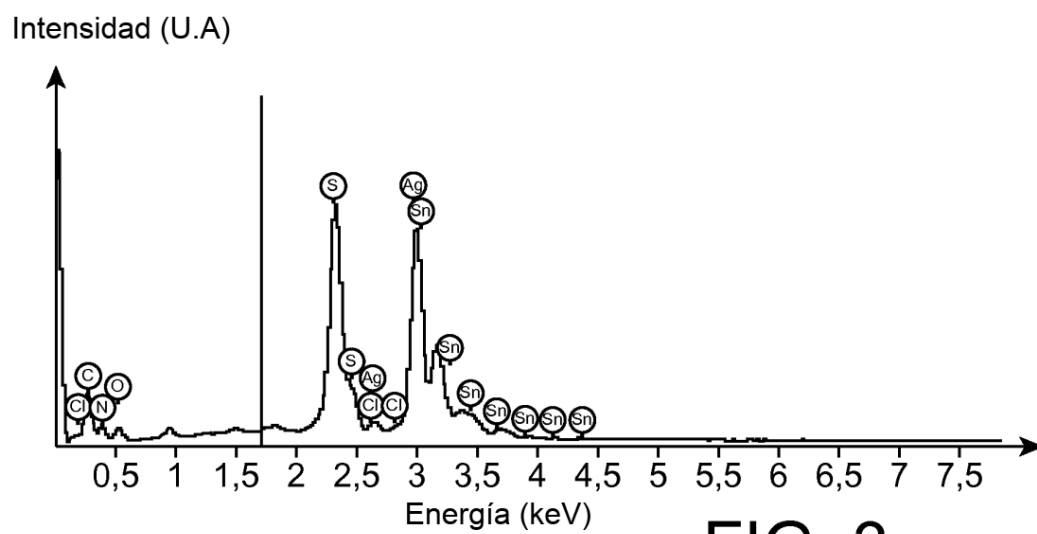


FIG. 3