

### III-042 - RECICLAGEM DE COMPONENTES DE MÓDULOS FOTOVOLTAICOS DE PRIMEIRA GERAÇÃO

**Andréa Moura Bernardes<sup>(1)</sup>**

Engenheira Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (1985), mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (1997) e doutorado em Engenharia de Materiais - Technische Universität Berlin (1997) na Alemanha.

**Pablo Ribeiro Dias<sup>(1)</sup>**

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Aluno de mestrado pelo programa PPGE3M da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

**Hugo M. Veit<sup>(1)</sup>**

Engenheiro Metalúrgico pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (1998), mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2001) e doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2005).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Universidade Federal do Rio Grande do Sul – PPGE3M – UFRGS - Av. Bento Gonçalves, 9500, Setor IV, Prédio 43426, CEP: 91501- 970 Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil; e-mail: [amb@ufrgs.br](mailto:amb@ufrgs.br)

#### RESUMO

Entre as várias fontes de energia renovável, a energia solar é promissora, visto que se destaca como uma fonte virtualmente inesgotável e que suas tecnologias têm se desenvolvido rapidamente recentemente. A conversão de energia solar para energia elétrica se dá através módulos (ou painéis) fotovoltaicos. Apesar de ser uma tecnologia limpa e renovável, os módulos têm tempo de vida útil limitado. Dessa forma, existe a necessidade de estudar tais equipamentos e avaliar suas características quanto à reciclagem. Neste trabalho, o enfoque dado foi para a caracterização dos metais presentes nos módulos. Através de FRX, AA, EDS e inspeção visual, foi possível identificar alumínio, prata, cobre, estanho e chumbo. Identificou-se que o alumínio, a prata e o cobre podem ser reciclados a partir dos módulos de primeira geração.

Finalmente, foi feita uma separação mecânica do resíduo sólido a partir de moagem e separação granulométrica que se mostrou eficaz na segregação dos metais prata e cobre, ambos presentes nos módulos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Módulos Fotovoltaicos, Silício Cristalino, Reciclagem, Pirólise, Separação mecânica, REEE.

#### INTRODUÇÃO

O temor da redução dos estoques mundiais de combustíveis fósseis e seu subsequente aumento de valor, causados pela crescente demanda global por energia, bem como os riscos de uma alteração climática irreversível, causada por emissões excessivas de gases causadores do efeito estufa, tem colocado a humanidade em sério impasse. Frente a essas questões, o desenvolvimento de energias a partir de recursos renováveis surge como uma forma de transpor esses problemas. Dentre os métodos alternativos em expansão, encontra-se a energia solar. Uma das formas de transformar esta energia solar em energia elétrica é através dos painéis fotovoltaicos.

Dos painéis fabricados atualmente no mundo, aproximadamente 85% da produção emprega tecnologias baseadas em silício cristalino<sup>1</sup>. Devido ao seu longo tempo de vida útil (mais de 20 anos) e recente implementação no mercado, ainda não existe uma grande quantidade deste resíduo eletroeletrônico<sup>2</sup>. A previsão, no entanto, é de que a partir de 2020 a quantidade de módulos descartados adquira grandes proporções. Em 2035, por exemplo, estima-se que aproximadamente um milhão de toneladas de módulos solares sejam descartados<sup>3</sup>.

A composição dos módulos de silício pode ser dividida em camadas. A primeira camada geralmente é feita de vidro (podendo também ser composta por filmes poliméricos). A segunda é uma camada adesiva, comumente polimérica, seguida dos contatos elétricos (filamentos metálicos). A próxima camada é a célula de silício (monocristalino ou policristalino), que é colocada, juntamente com os contatos elétricos, entre duas camadas de material encapsulante<sup>4</sup>. A camada traseira da célula pode ter diferentes composições poliméricas. A moldura,

por fim, é geralmente feita de alumínio. A figura 1 traz uma ilustração do perfil de camadas de um módulo fotovoltaico de silício.

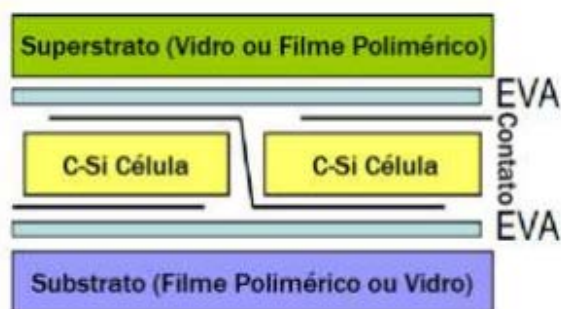


Figura 1 – Ilustração da disposição das camadas em um módulo de silício cristalino<sup>5</sup>.

Assim como outros resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE), os módulos fotovoltaicos possuem materiais de grande interesse econômico, o que torna sua reciclagem interessante, tanto em termos financeiros, quanto em termos ambientais, pois o descarte impróprio elimina a possibilidade de reaproveitar (reciclar) materiais convencionais, como vidro e alumínio, e metais raros como prata, índio, gálio e germânio<sup>6</sup>.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a viabilidade técnica da reciclagem de materiais que compõem módulos fotovoltaicos de primeira geração. O trabalho buscou, ainda, a avaliação da eficácia de uma rota de processamento mecânica utilizando cominuição e peneiramento para separar metais de interesse econômico encontrados nos módulos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização do estudo de caracterização e separação dos componentes, foram coletados painéis de silício cristalino de marcas diferentes, denominados de A e B. A Figura 2 apresenta os dois painéis antes de qualquer processo de desmontagem.

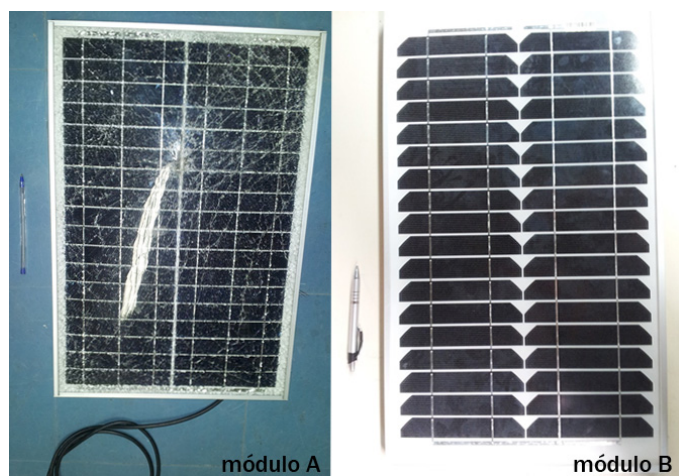


Figura 2 – módulos A e B, antes da desmontagem

Inicialmente removeu-se, de forma manual, as molduras de ambos os painéis. Uma vez removida a moldura, fez-se uma inspeção visual para inferir o tipo de material que a compunha. Em seguida, foi realizada uma fluorescência de raios-x para confirmar os resultados. Foram feitas 3 medições para a moldura extraída do módulo A e 3 medições para a moldura extraída do módulo B. O tempo de análise para cada medição foi de aproximadamente 40 segundos.

Os filamentos metálicos presentes nos módulos foram separados manualmente e cortados em amostras pequenas. Um filamento de cada módulo foi lixado - a fim de se remover qualquer revestimento - e encaminhado para um equipamento de raios x para que se fizesse uma análise por espectroscopia de dispersão (EDS). Filamentos não

lixados também foram encaminhados para análise por EDS a fim de determinar a composição de qualquer revestimento presente.

A fim de verificar a existência de prata e de identificar a sua localização no módulo, procurou-se extrair a camada semicondutora. Para o módulo A, pedaços de cerca de 1cm<sup>2</sup> foram mergulhados em ácido fluorídrico HF 40% P.A. e deixados por dois dias. O vidro desses pedaços foi previamente removido de forma manual. O procedimento foi repetido várias vezes para possibilitar a precipitação do semicondutor no fundo do recipiente. A seguir, houve filtração para obter o precipitado no fundo dos recipientes. Esse precipitado foi lavado com água destilada, seco, e moído em almofariz de alumina.

Para o módulo B, pedaços com cerca de 2cm<sup>2</sup> foram mergulhados em ácido sulfúrico concentrado P.A. e deixados dois dias, submetidos à agitação constante. Não houve separação prévia do vidro nas amostras do módulo B. Uma vez precipitado o material desejado, foi feita a filtração para obter o precipitado no fundo dos recipientes. Esse precipitado foi lavado com água destilada, seco, e moído em almofariz de alumina.

O material final era constituído de um pó fino de coloração preta. O material foi peneirado em mesh 325. Esse material foi analisado por fluorescência de raios x. Foram feitas 5 medições para o pó do módulo A e 5 medições para o do módulo B. O tempo de análise para cada medição foi de aproximadamente 40 segundos.

Ambos os módulos, sem suas respectivas molduras, foram levados ao moinho de facas a fim de se fazer uma primeira cominuição de todas as partes remanescentes, sem separação prévia. Os módulos passaram duas vezes por um moinho de facas cuja grade de retenção possuía abertura de 15mm, e duas vezes por um segundo moinho de facas com duas grades distintas, uma que permitia a passagem de 4mm e outra de 2mm.

Uma vez recolhido o material cominuído, fez-se uma separação granulométrica usando uma peneira de *mesh* 18 (abertura de 1mm) e uma peneira de *mesh* 35 (abertura de 0,5mm), simultaneamente. A separação foi feita em um agitador de peneiras. Para cada 300g de material, deixava-se 15 minutos peneirando com uma intensidade de amplitude de 1mm. As três frações obtidas foram nomeadas da seguinte maneira: fração A (< 0,5mm), fração B (0,5mm < n < 1mm) e fração C (> 1,0mm).

Cada fração foi, então, digerida em uma solução de água régia 3:1 (3 partes de ácido clorídrico 38% para 1 parte de ácido nítrico 60%), sob agitação. A relação sólido:líquido foi 1:10, a imersão foi de 2 horas a 60 graus Celsius. Esse procedimento foi repetido três vezes: para a fração C (> 1,0mm), para a fração B (0,5mm < n < 1mm) e para a fração A (< 0,5mm). As três soluções obtidas foram encaminhadas para a absorção atômica, a fim de identificar qual fração continha mais metais de interesse e avaliar a necessidade ou não de moagem.

## RESULTADOS

A média dos resultados obtidos a partir da fluorescência de raios-x feita na moldura dos módulos A e B é apresentada na tabela 1.

**Tabela 1: Composição da moldura dos módulos A e B obtidos a partir da fluorescência de raios-x. Nota: N/D = Não Detectado**

Elemento	FRX A	FRX B
Al	96.3 %	98.1 %
Si	3 %	N/D
Fe	0.5 %	0.3 %
Ni	N/D	0.9 %

A análise da tabela 1 revela que a moldura de ambos os módulos é feita de alumínio. A presença de outros elementos pode estar relacionada a impurezas de fabricação - visto que silício é um elemento de liga comumente usado - e à precisão do aparelho de raios-x, que indicou uma variação de até ±4,4%. Contudo, os resultados obtidos indicam que a moldura, uma vez separada, pode ser reciclada através do processamento secundário do alumínio.

Os resultados referentes aos filamentos metálicos são apresentados a seguir. Primeiramente, discute-se os resultados da análise da espectroscopia de raios X.

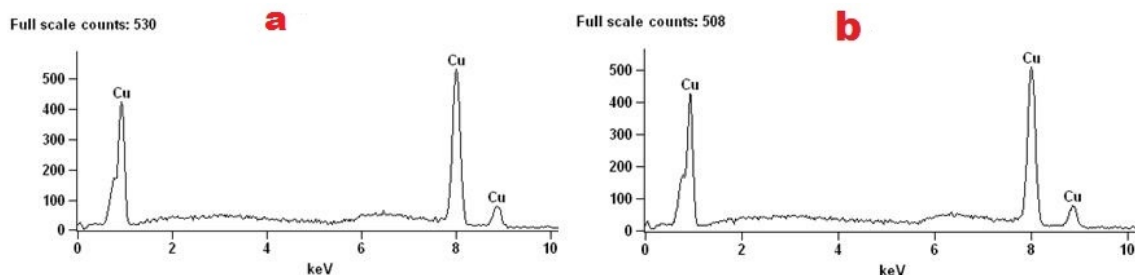


Figura 3: Filamento lixado proveniente do módulo A (esquerda) e módulo B (direita).

Para todas as áreas e pontos escolhidos ao longo das amostras o resultado foi somente o elemento cobre, tanto no módulo A quanto no B, conforme as figura 3. Para as amostras cujo revestimento foi mantido tem-se o espectro apresentado na figura 4.

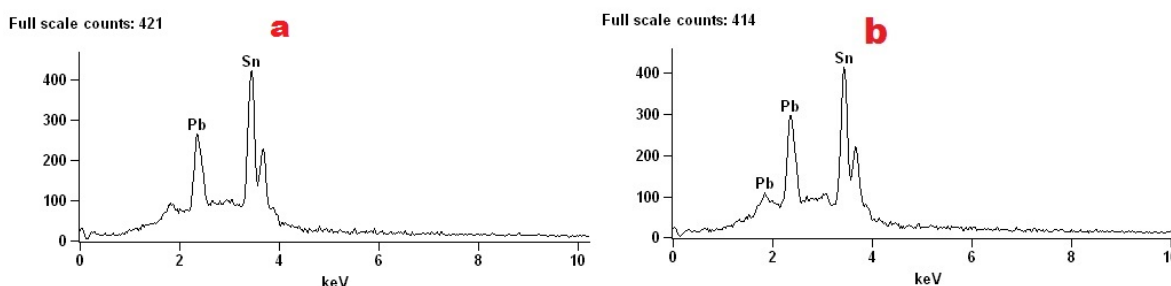


Figura 4: Espectro obtido por EDS do filamento intacto proveniente do módulo A (esquerda) e módulo B (direita).

Os resultados da figura 4 sugerem a presença de estanho e chumbo nos filamentos de ambos os módulos. Destaca-se que esse par de elementos é o revestimento do filamento, enquanto o substrato, como visto na figura 3, é cobre.

Os resultados da fluorescência feita no pó de semicondutor são apresentados na tabela 2.

Tabela 2: Média da análise de FRX para o módulo A e B.

Elemento	A		B	
	%	Desvio	%	Desvio
Silício	98,20	±0,33	95,27	±0,42
Prata	1,40	±0,02	1,85	±0,06
Cromo	0,14	±0,01	1,12	±0,02
Cobre	0,04	±0,01	0,15	±0,01
Chumbo	0,08	±0,007	0,103	±0,008

Os resultados da tabela 2 mostram que a prata encontra-se aliada ao semicondutor, feito de silício. A presença de chumbo é importante porque – juntamente com o a prata - pode fazer desse resíduo eletroeletrônico um resíduo perigoso.

As três frações cominuídas obtidas foram digeridas e encaminhadas para a absorção atômica para a determinação da distribuição dos metais nas frações. Os resultados são exibidos na tabela 3.

**Tabela 3: Resultado da absorção atômica feita com as três frações granulométricas.**

Parâmetro	Resultado		
	A	B	C
Cobre	0,089%	0,143%	0,585%
Chumbo	0,053%	0,030%	0,041%
Estanho	0,067%	0,041%	0,057%
Prata	0,155%	0,019%	0,018%

Segundo a tabela 3, a separação granulométrica é eficaz para separar o cobre e prata. A tabela 3 mostra que o cobre tende a permanecer na porção de tamanho de partícula maior (fração C), enquanto a prata tende a acumular-se na porção de tamanho de partícula menor (fração A). Assim, através de separação granulométrica, é possível separar estes metais. Estudos futuros podem avaliar se um peneiramento mais refinado gera resultados melhores na separação. Estanho e chumbo não se acumularam em qualquer fração. Salienta-se que estes metais estão em pequenas quantidades e sua recuperação não é tão economicamente viável quanto a recuperação de cobre e prata.

## CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

Módulos fotovoltaicos de silício cristalino possuem, em sua composição, metais de interesse econômico.

Verificou-se que a moldura utilizada em ambos os módulos pode ser reciclada, uma vez separada do resto do módulo. A moldura é composta majoritariamente por alumínio (96% ou mais), alguns outros elementos como silício, ferro e níquel também foram identificados em pequenas quantidades.

A partir dos resultados obtidos no EDS e na espectroscopia de absorção atômica, pode-se concluir que os filamentos metálicos presentes nos painéis fotovoltaicos estudados são compostos por cobre revestido com chumbo e estanho. O cobre desses filamentos metálicos pode ser encaminhado a processos pirometalúrgicos da metalurgia secundária do cobre para ser reciclado a partir da remoção do revestimento metálico de Pb-Sn. Essa remoção pode ser feita por processos pirometalúrgicos.

A partir da FRX feito no semicondutor, conclui-se que existe prata nos módulos e esta é encontrada juntamente com o semicondutor de silício.

É possível realizar uma separação mecânica cominuindo e peneirando módulos fotovoltaicos. Os resultados mostram que a prata tende a se concentrar nas frações de granulometria menor (< 0,5mm) e o cobre nas frações de granulometria maior (>1mm).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. EUROPEAN COMMISSION. PV status report, JRC scientific and policy report. Luxemburgo. 2013.
2. BERGER, W., SIMON, F., WEIMANN, K., ALSEMA, E. A. A novel approach for the recycling of thin film photovoltaic modules. Resources, Conservation and Recycling 54, 711–718. 2010.

3. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Photovoltaic power systems programme – trends 2013 in photovoltaic applications. 2013.
4. BROUER, K. A., GUPTA, C., HONDA, S., ZARGARIAN, M. Methods and Concerns for Disposal of Photovoltaic Solar Panels. 77f. Project Report (Master of Science in Engineering) - Department of General Engineering, San Jose State University, San Jose. Disponível em <[http://generalengineering.sjsu.edu/docs/pdf/mse\\_prj\\_rpts/fall2011/METHODS%20AND%20CONCERNS%20FOR%20DISPOSAL%20OF%20PHOTOVOLTAICS.pdf](http://generalengineering.sjsu.edu/docs/pdf/mse_prj_rpts/fall2011/METHODS%20AND%20CONCERNS%20FOR%20DISPOSAL%20OF%20PHOTOVOLTAICS.pdf)>. 2011.
5. PERN, J. Module Encapsulation Materials, Processing and Testing. APP International PC Reliability Workshop. SJTU, Shanghai, China. 2008.
6. KIDDEE, P., NAIDU, R., WONG, M.H. Electronic waste management approaches: An overview. Waste Management. 33, 1237–1250. 2010.
7. ASTM E113: Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry – Book of Standards Volume: 14.02; Available at: <http://www.astm.org/Standards/E1131.htm>. 2014.