

REPROCESSAMENTO DE CÉLULAS SOLARES COM A FINALIDADE DE OBTER SILÍCIO MULTICRISTALINO POR VIA QUÍMICA

Isabella Rodrigues Santos (IFCE) - isa.bella1608rodrigues@gmail.com

Cristina Amorim Silva (IFCE) - crstnamorym@gmail.com

Rita Mickaela Barros de Andrade (IFCE) - manubarros@secrel.com.br

Rinaldo dos Santos Araújo (Instituição - a informar) - rinaldo@ifce.edu.br

Resumo:

A energia solar destaca-se por ser uma das fontes mais representativas das energias renováveis , sendo aplicada em todos os continentes do globo e com grande perspectivas de ampliação em seu uso. Entretanto as placas solares apresentam uma vida útil de aproximadamente 25 anos , e após esse período é necessário trocar a celular solar por uma nova , pois alguns componentes se deterioram ao longo do tempo , podendo gerar um resíduo indesejado e perigoso ao meio ambiente, além do desperdícios de componentes de alto valor agregados que podem ser descartados sem que ocorra um tratamento adequado . Por esse motivo este trabalho irá apresentar um método para a reprocessamento/reciclagem das células solar , colocando em foco a recuperação de silício multicristalino obtidos através de ataques químicos que tem como finalidade uma alternativa para um destino mais adequado e lucrativo para esses resíduo . A comprovação dos resultados vem a partir de imagens de escâner que comprovam a eficácia dos ataques pela superfície do substrato de silício .

Palavras-chave: *Energia Solar , Reprocessamento , Silício*

Área temática: *Mercado, economia, política e aspectos sociais*

Subárea temática: *Impactos sociais, econômicos e ambientais de energias renováveis*

REPROCESSAMENTO DE CÉLULAS SOLARES COM A FINALIDADE DE OBTER SILÍCIO MULTICRISTALINO POR VIA QUÍMICA

Isabella Rodrigues Santos – isa.bella1608rodrigues@gmail.com Cristina

Amorim - crstnamorym@gmail.com

Rita Mickaela Barros de Andrade – manubarros@secrel.com.br

Rinaldo dos Santos Araújo – rinaldo@ifce.edu.br

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

Resumo. A energia solar destaca-se pela grande representatividade dentre as energias renováveis, sendo utilizada em todos os continentes devido à sua disponibilidade e com grandes perspectivas de ampliação. Contudo, as placas solares apresentam vida útil de 25 anos, e o descarte posterior gera resíduos indesejados, além de desperdiçar componentes de alto valor agregado, como wafers de silício. Por esse motivo este trabalho apresenta um método para a reprocessamento/reciclagem das células solares, focando na recuperação de wafers de silício multicristalino obtidos através de ataques químicos. A comprovação dos resultados vem a partir de observação através de microscopia óptica que comprova a eficácia dos ataques pela superfície do substrato de silício.

Palavras-chave: Reciclagem células solares, Reprocessamento químico, Silício.

1. INTRODUÇÃO

As constantes pesquisas para redução de custo de painéis solares, aliadas a apoios governamentais e a recente expansão da indústria fotovoltaica na China (IRENA, 2016), impulsionaram a expansão no uso da energia fotovoltaica nas últimas décadas (JORDAN; KURTZ, 2013). Com a garantia de funcionamento aproximada de 25 anos, o descarte desses painéis cresceu exponencialmente nos anos recentes, tendo como procedimento padrão, até o momento, a reciclagem do alumínio da moldura, vidro e cabos de cobre (CUCCHIELLA *et al.*, 2015), correspondentes, à 80% da composição do módulo, mas com valor agregado relativamente baixo (LUNARDI *et al.*, 2018).

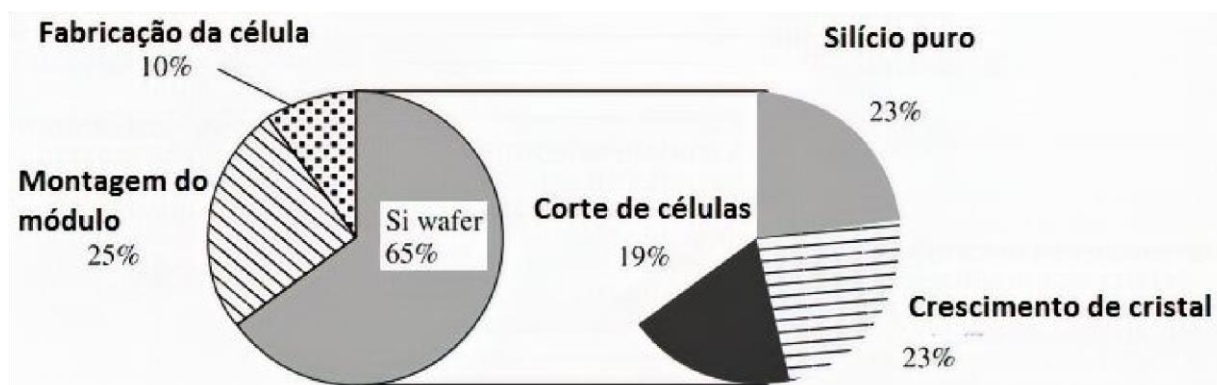


Figura 1 – Representação de custo relativo de componentes em painéis solares de silício

.Fonte: Adaptado de Jaeger -Valdau, 2017.

Em relação ao custo dos componentes do painel solar, o silício representa 3-4% em porcentagem de massa e contabiliza em média 65% do custo de fabricação do mesmo (NEEDLEMAN, 2016), como ilustrado na Fig. 1.

Em geral, os mecanismos que ocasionam falhas ou degradação em células solares estão relacionados às camadas complementares ao silício, como os eletrodos, vidro, EVA e vidro (KOONTGES, 2013), levantando a possibilidade de reaproveitar os wafers de silício provenientes de tratamento adequado para futuro reprocessamento. O cenário apresentado, juntamente com abordagens realizadas em plantas de reciclagem são apresentadas na Fig. 2 em paralelo à etapa de reprocessamento em que os resíduos poderiam ser reintroduzidos durante o processamento industrial.

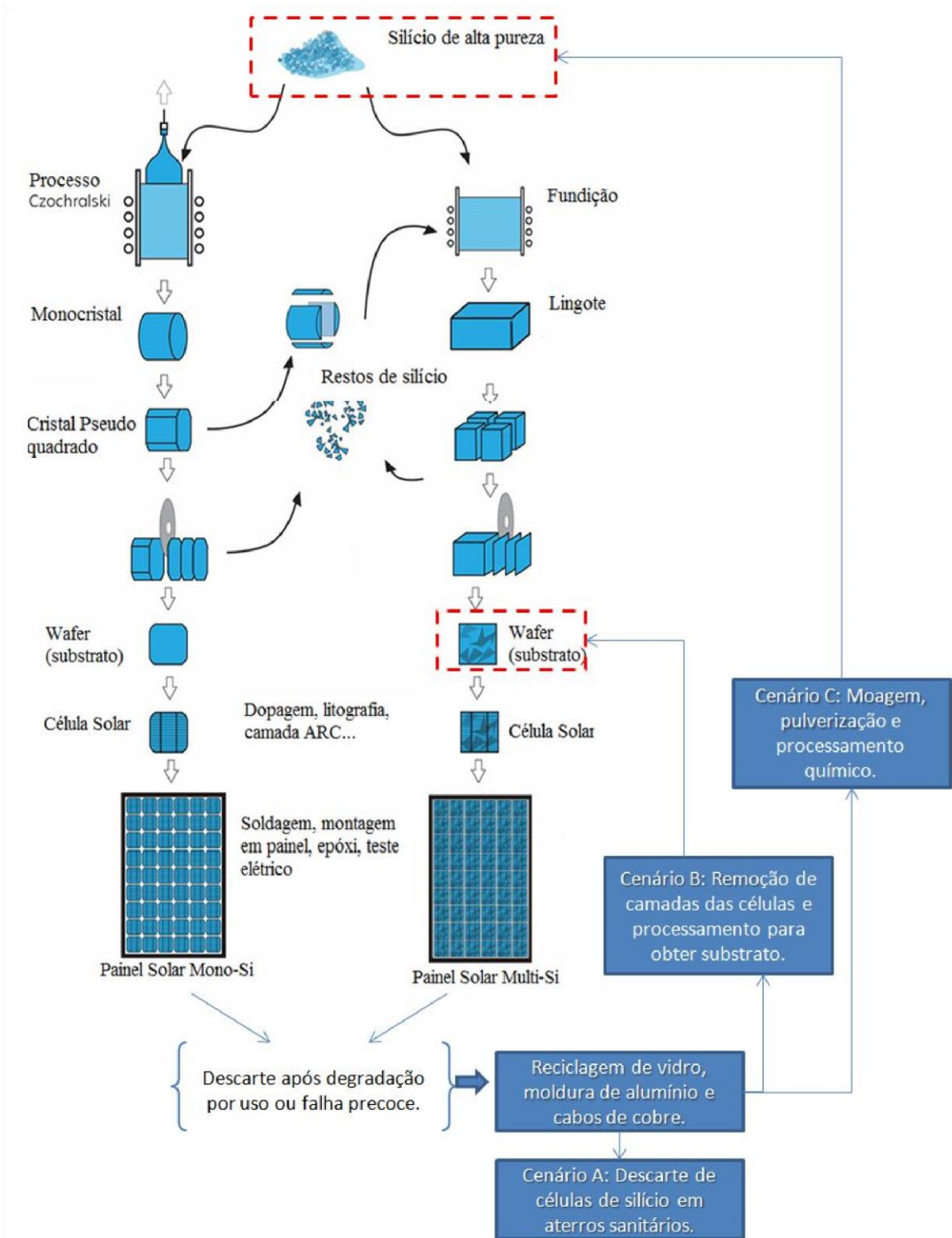


Figura 2 – Representação esquemática de cenários atualmente adotados (cenário A) , aplicados em plantas piloto (cenário C) e proposto (cenário B) no reprocessamento de células solares de silício.

Fonte: Adaptado de Saga, 2010.

2. OBJETIVO

Analisar a viabilidade técnica do reprocessamento de células solares comerciais a nível laboratorial, visando à obtenção de substrato de silício com a finalidade futura de reciclagem, foi o objetivo desta pesquisa

3. REFERÊNCIAS

A supremacia do silício como material para células solares advém do *know-how* do material já utilizado durante os anos 1950 na indústria de microeletrônica, além de sua abundância na superfície terrestre (LUQUE; HEGEDUS, 2013). Por tais motivos, apresenta grande parcela nas vendas, correspondendo a 90% dos módulos comercializados mundialmente (IEA, 2018).

Até o início do século XXI, o descarte módulos de fotovoltaicos não apresentava percentagem significativa, não havendo procedimentos padrões para sua reciclagem (ABDELHADY *et al.*, 2017). Em 2012, a diretiva WEEE (*Waste Electrical and Electronic Equipment*) apresenta a porcentagem mínima em massa a ser reciclada de módulos fotovoltaicos (LUNARDI *et al.*, 2018). Para cumprir tal meta, o desmonte manual da moldura de alumínio e vidro é suficiente – o que corresponde a aproximadamente 80% em massa (ELLABAN *et al.*, 2014).

O problema de tal procedimento é que as células solares agregam grande parte do custo de fabricação e a extração do silício e prata de tais células apresenta relativa complexidade (SMETS *et al.*, 2016). Outros materiais têm ganhado gradualmente espaço no mercado e têm formas de reciclagem diferenciadas (WONG *et al.*, 2016). Neste caso, são abordadas as células solares de silício cristalino, que sempre foram a grande maioria das vendas do mercado fotovoltaico, conseqüentemente, gerando descarte de módulos de silício cristalino (SMETS *et al.*, 2016). Uma das formas é a pulverização das células solares seguido por tratamentos térmicos e químicos para obtenção de prata pura e silício, aplicada em uma planta piloto de reciclagem de módulos solares na Europa, a *PV Cycle* (LATUNUSSA *et al.*, 2016).

A demanda energética para crescimento de grão – seja na variedade mono ou multicristalina – associada ao custo devido ao seccionamento dos *wafers* representa outra grande parcela do valor de uma célula solar (FIGURA 1), sendo um atrativo à redução do impacto ambiental e aumento do impacto econômico para a sua reciclagem (JORDAN; KURTZ, 2013).

À nível de célula solar, estudos conduzidos em Koontges, 2018 e no relatório da Irena de 2016 mostram que grande parte dos defeitos na mesma estão relacionados às camadas externas ao substrato ou *wafers*, em especial os eletrodos metálicos (KOONTGES, 2018), com baixo índice relativo de causas relacionadas à quebra da célula, esta apresentada simplificada na Figura 3.

Soluções para remoção das células solares com mínimo impacto mecânico já existentes utilizam de aquecimento, como em (DUFLOU *et al.*, 2018), resfriamento (MULLER *et al.*, 2005), reagentes químicos (PALITZSCH; LOSER, 2015) ou termomecânico (LUNARDI *et al.*, 2018).

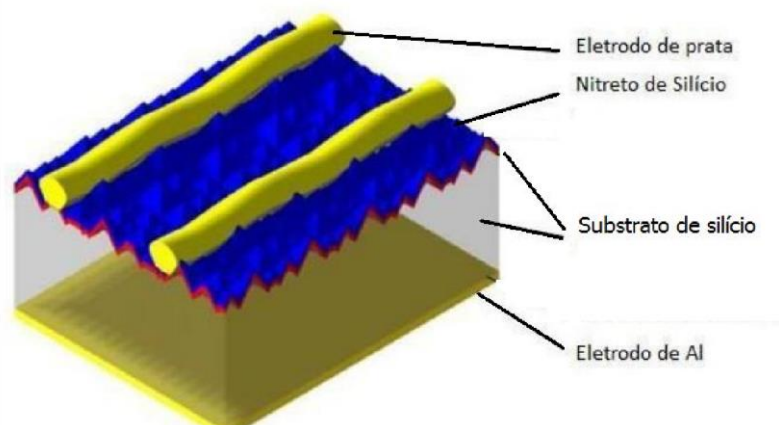


Figura 3 – Representação simplificada de célula solar de silício cristalino, destacando camadas complementares ao substrato.

Fonte: Adaptado de Glunz *et al.*, 2012.

Em geral, as vertentes das pesquisas relacionadas ao reprocessamento das células solares são focadas em um ou mais dos seguintes ramos: etapas mecânicas, uso de maquinário específico, como plasma e fornos ou de maneira química (WONG *et al.*, 2016). Esta última não necessita de equipamentos específicos, como no caso dos dois primeiros, além de apresentar alta seletividade ao material de interesse a ser removido e alta produtividade, com possibilidade automação de processo, devido a maior parte das soluções químicas apresentadas serem utilizadas nas indústrias de semicondutores e/ou microeletrônica (FISHER *et al.*, 2012).

Como as camadas a serem retiradas apresentam características diferentes, as soluções químicas utilizadas maior taxa de corrosão quando são expostas ao material a qual devem atacar, ocorrendo redução drástica quanto a camada de interesse é removida (RAZEGHI, 2010).

4. MATERIAL E METODOLOGIA

Com o intuito de realizar o processamento químico para extração das camadas de silício e em paralelo aumentar a quantidade de amostras disponíveis, as células solares de silício foram seccionadas com o auxílio de disco diamantado para obtenção de amostras de tamanho padrão de 15x15mm.

A primeira etapa consiste da remoção de matéria orgânica com a solução Piranha, composta de 4 partes de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e 1 parte de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30%. O procedimento para a sua preparação consiste no aquecimento do H_2SO_4 em béquer de vidro e ao atingir $65^\circ C$ adiciona-se H_2O_2 gradativamente, monitorando a temperatura para não ultrapassar $120^\circ C$. Ao atingir a proporção adequada de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e a temperatura apropriada de $100-110^\circ C$, as amostras são imersas durante 15 minutos. Após o período estipulado, as amostras são removidas e enxaguadas em água deionizada.

Uma camada de óxido se encontra presente após tal etapa, devido à ação do ácido peroximonosulfúrico, responsável por oxidar os compostos orgânicos. Caso não seja removida, pode influenciar negativamente nas etapas posteriores. Desta forma, uma solução de 1:100 de ácido fluorídrico (HF) em água é utilizada durante 15s para retirada da camada de óxido orgânico.

A fase seguinte visa a remoção dos eletrodos traseiros de alumínio, com a preparação denominada PAN (da abreviatura de Inglês da solução: *Phosphoric, Acetic and Nitric*) composta de 16 partes de ácido fosfórico (H_3PO_4), 1 parte de acético glacial (CH_3COOH), 1 parte de ácido nítrico (HNO_3) e 1 parte de água deionizada. O ácido nítrico (HNO_3) oxida a camada de alumínio, gerando óxido de alumínio (Al_2O_3), que é dissolvido pelo ácido fosfórico. A água e o ácido acético glacial presentes na preparação controlam a taxa de corrosão. Ao fim de 20 min sob temperatura de $40-50^\circ C$, o alumínio presente é dissolvido na solução PAN, revelando o silício. Em seguida as amostras são enxaguadas em água deionizada.

A próxima etapa consiste na remoção da camada de nitreto de silício, aplicando-se o ataque BOE (da abreviatura de Inglês referente à solução: *Buffered Oxide Etch*). A solução é composta de fluoreto de amônio (NH_4F) e ácido fluorídrico (HF). Diversas soluções são listadas por fabricantes e pela literatura com maior taxa de reação para tal fim, como as compostas de alta porcentagem de ácido fluorídrico (HF), mas a reação das mesmas com o silício consome os átomos livres de fluoreto, resultando na mudança de concentração dos mesmos, refletindo em decaimento da eficácia.

A solução BOE é amplamente adotada para remoção de filmes de óxidos formados durante a fabricação na indústria devido à fácil automação de processo, além da solução apresentar um agente de tamponamento, NH_4F , que mantém o pH constante e repõe gradativamente os átomos de fluoreto consumidos na reação. A solução consiste em preparar uma solução de 40% NH_4F em água deionizada até a completa dissolução, esta auxiliada com temperatura e agitação. Ao completar esta etapa, é adicionada 1 parte de HF para cada 10 partes de NH_4F .

A seguir, as amostras são imersas no reagente durante 40 minutos de ataque químico, e ao fim, a superfície das amostras se torna hidrofóbica devido ao silício exposto, além da mudança de coloração, pois a presença de óxidos ou nitretos de silício altera a cor com que a superfície é percebida.

O próximo passo é a utilização de água régia para a retirada de eletrodos de prata. Tal solução composta de 1 parte de ácido nítrico (HNO_3), 1 parte de ácido clorídrico (HCl) e 1 parte de água deionizada. Para as amostras em questão, o tempo aproximado de reação foi de 20 minutos, sob temperatura de $50-55^\circ C$. É possível notar macro e microscopicamente o contorno deixado pela remoção de eletrodos de prata após esta etapa, como observado na Fig.

Para nivelar a superfície da célula solar, removendo as depressões deixadas pela retirada dos eletrodos dianteiros, aplica-se o Ataque Isotrópico. Como já mencionado em seu nome, o ataque é de natureza isotrópica, não tendo plano preferencial de atuação na superfície do substrato de silício, assimilando-se a um polimento. A solução é composta de 8 partes de ácido acético glacial (CH_3COOH), 3 partes de ácido nítrico (HNO_3) e 2 partes de ácido fluorídrico (HF). Devido à presença deste último, deve ser manipulada em vidrarias de plástico. O tempo adequado para tal ataque é de 15 minutos, prosseguido de enxágue em água deionizada.

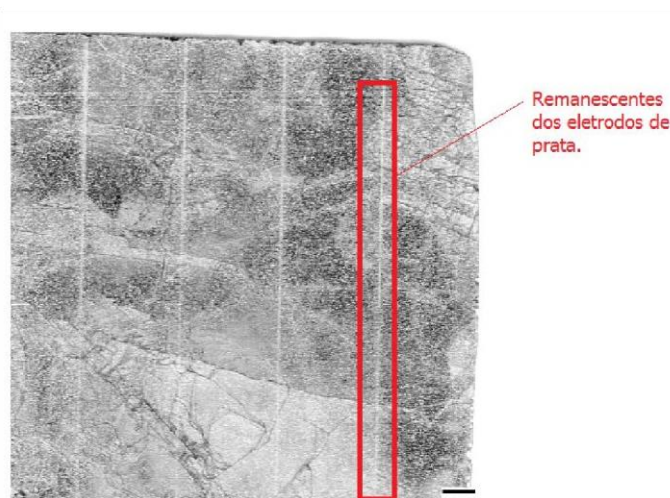


Figura 4 – Macrografia de amostra de célula solar após remoção de eletrodos metálicos e nitreto de silício (Nota 1: a superfície do material após a retirada do nitreto de silício torna-se cinza; Nota 2: os remanescentes dos eletrodos de prata são as depressões resultantes da remoção dos mesmos)

.Fonte: Autor

Foi utilizado como verificação da eficácia na retirada das camadas propostas o uso de soluções que reagem somente ao substrato de silício, destacando defeitos cristalinos e posterior observação macro e microscópica. As preparações selecionadas foram a Sopori e Wright, diferindo na composição, apresentada na Tab. 1, e tempo de reação: o primeiro de 1 minuto e o segundo de 10 minutos.

Ataque metalográfico	Composição	Quantidade	Comentários
Sopori	36 HF: 15 CH_3COOH : 2 HNO_3	3 lotes de 72 amostras ao todo	90% das amostras com manchas visíveis macro e microscopicamente.
Wright	1 solução 5M CrO_3 : 2 HF: 1 HNO_3 : 2 CH_3COOH	4 lotes de 113 amostras ao todo	Destaque de defeitos cristalinos; Presença de cromo na solução.

Tabela 1 – Considerações sobre os ataques finais adotados e quantidade de amostras.

Fonte: Autor

Foi dada preferência ao ataque Wright por conta da não ocorrência de manchas que comprometem a observação da superfície do substrato de silício, como ocorrido na ataque Sopori. Um desses exemplos é mostrado na Fig. 5, destacando a mancha decorrente do acúmulo de óxidos de silício devido à grande concentração de HF nesta preparação.

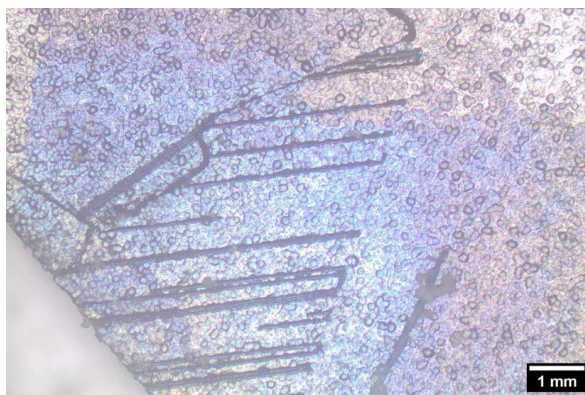


Figura 5 – Macrografia de uma das amostras tratadas com Ataque Sopori, que acarretou manchas superficiais na maior parte das amostras tratadas.

Fonte: Autor.

5. RESULTADOS

A metodologia que sucedeu para remover as camadas complementares ao substrato de silício – *wafers* – é apresentada na Fig. 6.

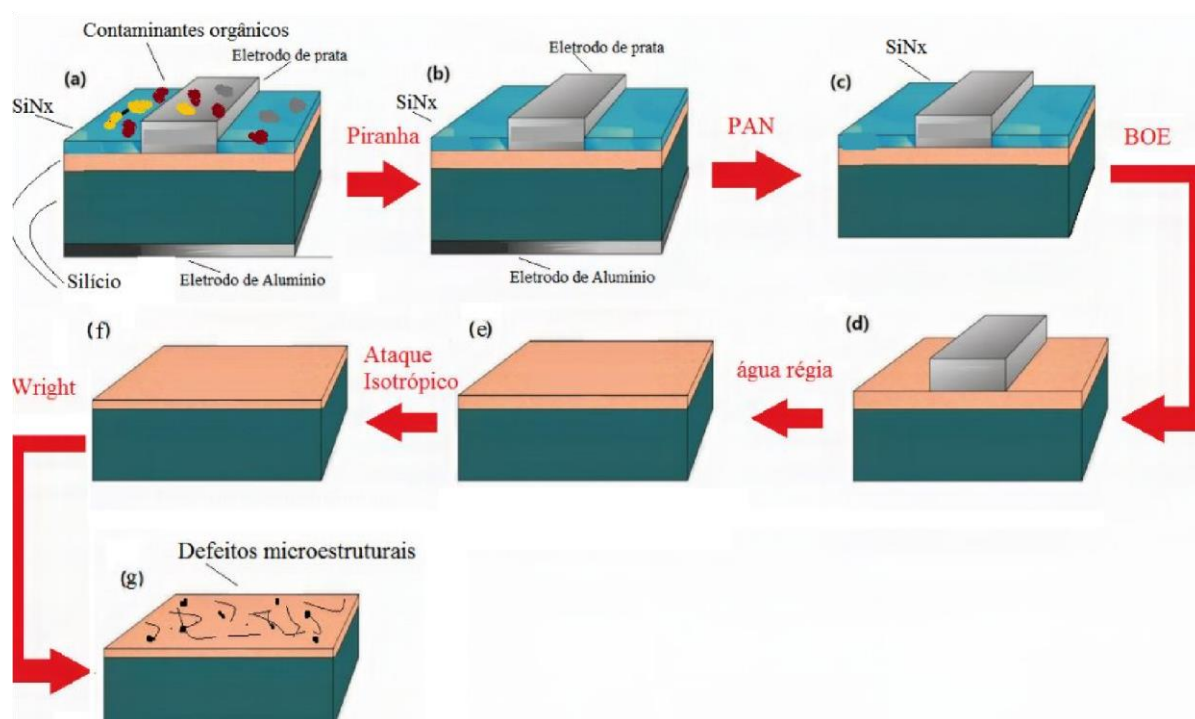


Figura 6 – Resumo da metodologia de processamento químico utilizada no trabalho: (a) Representação dos componentes pré-tratamento; (b) Após uso de solução Piranha; (c) Depois de remover eletrodos posteriores de alumínio por solução PAN; (d) Retirada de camada de nitreto de silício por solução BOE; (e) Remoção de eletrodos dianteiros de prata por Água Régia; (f) Pós-ataque isotrópico; (g) Observação de defeitos microestruturais presentes no substrato de silício após ataque Wright

Fonte: Autor.

A observação do substrato de silício e dos defeitos realçados pelo Ataque Wright são apresentados na Fig. 7, destacando uma macrografia de uma das amostras com observação por microscopia óptica de várias das áreas selecionadas. Os pontos e agregados de coloração escura em destaque são localidades de defeitos microcristalinos do substrato de silício utilizado, atacados pela Solução Wright. Estes não poderiam ser observados caso houvesse presença de alguma das camadas complementares.

6. CONCLUSÃO

A metodologia proposta é composta de soluções já utilizadas em nível industrial e /ou laboratorial agregadas com fim de expor o *wafers* de silício – material mais utilizado até o presente momento em células solares e ,consequentemente, o futuramente mais descartado – para futuro reprocessamento.

Como uma das fases mais complexas da fabricação de células solares de silício encontra-se na purificação do silício e no corte do mesmo, a reciclagem do substrato possibilita realizar o processamento de *wafers* com uma possível gama reduzida de recursos tecnológicos, além da possibilidade de reduzir o impacto ambiental e aumentar o impacto econômico gerado pelo descarte de tais fontes de energia renovável em fim de vida.

No presente artigo foi comprovada a eficácia e viabilidade técnica a nível laboratorial de uma metodologia voltada à extração de *wafers* de silício comercial, com ênfase para utilização de soluções químicas de fácil automação, visando á possibilidade de aplicação futura em plantas de reprocessamento de resíduos solares.

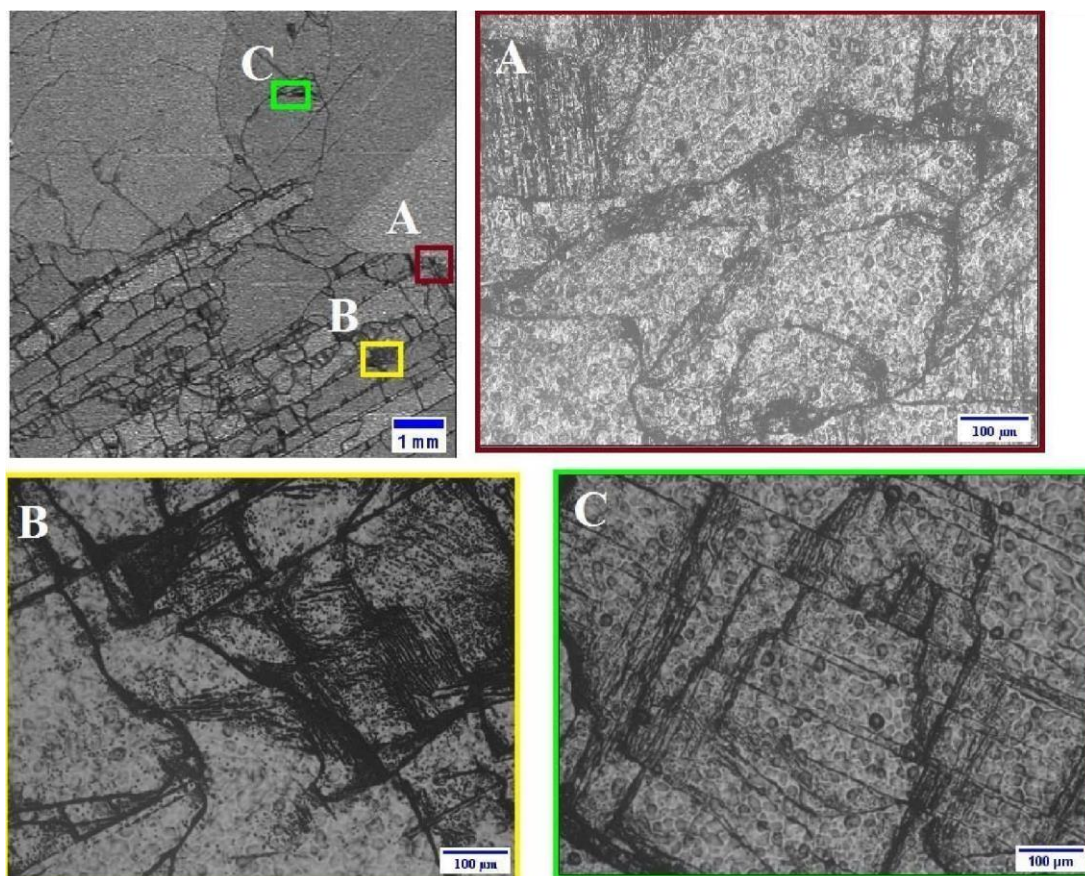


Figura 7 – Acima à esquerda: Macrografia com destaque para as seções A, B e C apresentadas com micrografias das zonas selecionadas demonstrando a eficácia das etapas tomadas para obtenção do substrato de silício e realce dos defeitos cristalinos do material obtidos pelo ataque Wright .

Fonte: Autor.

7. REFERÊNCIAS

ABDELHADY, S.; ABD-ELHADY, M. S.; FOUAD, M. M. An Understanding of the Operation of Silicon Photovoltaic Panels. *Energy Procedia*, v. 113, p. 466–475, 2017. ISSN 18766102.

CUCCHIELLA, F.; DADAMO, I.; ROSA, P. End-of-Life of Used Photovoltaic Modules: A financial analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , v. 47, p. 552–561, 2015. ISSN 13640321.

DUFLOU, J. R. et al. Demanufacturing photovoltaic panels: Comparison of end-of-life treatment strategies for improved resource recovery. *CIRP Annals*. Elsevier USA, v. 67,n. 1, p. 29–32, 1 2018. ISSN 1726060

- ELLABBAN, O.; ABU-RUB, H.; BLAABJERG, F. Renewable Energy Resources: Current status, future prospects and their enabling technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 39, p. 748–764, 2014. ISSN 13640321.
- FISHER, G.; SEACRIST, M. R.; STANDLEY, R. W. Silicon Crystal growth and Wafer Technologies. **Proceedings of the IEEE**, v. 100, n. SPL CONTENT, p. 1454–1474, 2012.
- GLUNZ, S. W.; PREU, R.; BIRO, D. Crystalline Silicon Solar Cells – State-of-the-Art and Future Developments. In: **Comprehensive Renewable Energy**. 1. ed. Freiburg: Elsevier, 2012. v. 1, cap. 1.16, p. 1–62. ISBN 978-0-08-08787
- IEA. **Renewables Information 2018: Overview**. 2018. 12 p.
- Irena. **End-of-Life Management: Solar Photovoltaic Panels**. 2016. 100 p.
- JAEGER-VALDAU, A. **PV Status Report 2017**. Luxembourg, 2017. 1–90 p.
- JORDAN, D. C.; KURTZ, S. R. **Photovoltaic Degradation Rates - An Analytical Review**. 2013. v. 21, n. 1, 32 p.
- KOONTGES, M. et al. **Review of failures of photovoltaic modules**. 2013. 1–138 p
- LATUNUSSA, C. E. et al. Life Cycle Assessment of an Innovative Recycling Process for Crystalline Silicon Photovoltaic Panels. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Elsevier, v. 156, p. 101–111, 2016. ISSN 09270248.
- LUNARDI, M. M. et al. A Review of Recycling Processes for Photovoltaic Modules. **IntechOpen**, p. 21, 2018.
- LUQUE, A.; HEGEDUS, S. **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**. 1. ed. West Sussex: Wiley and Sons, 2003. 1179 p. ISBN 0-471-49196-9
- MÜLLER, A.; WAMBACH, K.; ALSEMA, E. Life Cycle Analysis of Solar Module Recycling Process. **MRS Proceedings**, v. 895, n. January, 2005. ISSN 0272-9172
- NEEDLEMAN, D. B. **Performance Limits of Silicon Solar Cells Due to Structural Defects**. 107 p. Tese (Doutorado) — MIT, 2016.
- PALITZSCH, W.; LOSER, U. Inexpensive and environmentally friendly recycling of photovoltaic scrap. In: **2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference, PVSC 2015**. 2015.
- RAZEGHI, M. Semiconductor Device Technology. In: **Technology of Quantum Devices**. 1 st. ed. New York: Springer, 2010. cap. 2, p. 41–82
- SMETS, A. et al. **Solar Energy: The Physics and Engineering of Photovoltaic Conversion, Technologies and Systems**. 1. ed. Delft: UIT Cambridge, 2016. 581 p
- WONG, J. H.; ROYAPOOR, M.; CHAN, C. W. Review of Life Cycle Analyses and Embodied Energy Requirements of Single-Crystalline and Multi-Crystalline Silicon Photovoltaic Systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 608–618, 2016

CHEMICAL REPROCESSING OF SOLAR CELLS FOR OBTAINING BARE SILICON WAFERS.

Abstract. *The solar energy stands out for being one of the most representative sources of renewable energy, being applied in all continents of the globe and with great prospects of expansion in its use. However, solar modules have a lifespan of approximately 25 years, and after this period it is necessary to replace the solar cell with a new one, as most of the components deteriorate over time and can generate an unwanted and environmentally hazardous waste, of high embodied value. For this reason, this study will present a method for the reprocessing / recycling of solar cells, focusing on the recovery of multicrystalline silicon solar cells obtained through chemical attacks. The evidence of its effectiveness of the proposed methodology comes from optical image observation of the bare silicon surface after the etch sequences.*

Key words: *Solar Cell Recycling, Chemical Reprocessing, Silicon.*