

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

PRISCILA SILVA SILVEIRA CAMARGO

**RECICLAGEM DE MÓDULOS FOTOVOLTAICOS DE SILÍCIO CRISTALINO:
SEPARAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DE MATERIAIS**

Porto Alegre, 27 de maio de 2021.

PRISCILA SILVA SILVEIRA CAMARGO

**RECICLAGEM DE MÓDULOS FOTOVOLTAICOS DE SILÍCIO CRISTALINO:
SEPARAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DE MATERIAIS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit - UFRGS

Coorientador: Prof. Dr. Pablo Ribeiro Dias - UNSW

Porto Alegre, 27 de maio de 2021.

PRISCILA SILVA SILVEIRA CAMARGO

**RECICLAGEM DE MÓDULOS FOTOVOLTAICOS DE SILÍCIO CRISTALINO:
SEPARAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DE MATERIAIS**

Esta Dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit - UFRGS

Coorientador: Prof. Dr. Pablo Ribeiro Dias -

Aprovada em:

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Andrea Moura Bernardes – UFRGS

Prof. Dr. Daniel Assumpção Bertuol – UFSM

Dra. Tatiana Scarazzato – UFRGS

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit, um professor que é um verdadeiro pai, por ter me acolhido e orientado com humanidade e serenidade. Ele me indicou o melhor caminho a seguir e me confiou excelentes oportunidades. Ter um orientador assim é uma verdadeira benção e eu tenho muito orgulho dele. Também, agradeço ao meu coorientador Prof. Dr. Pablo Dias pelas excelentes orientações e dicas que abriam a minha mente, mas especialmente pela disponibilidade e dedicação. É visível o quanto ele é esforçado e dedicado pela pesquisa, portanto ele é uma inspiração para mim e um profissional que quero manter a parceria. Agradeço a Dr^a Angela Cristina Kasper, que agiu como uma verdadeira orientadora e amiga, sempre disponível e atenciosa comigo em todos os momentos. Ela foi fundamental no meu crescimento como pesquisadora e ter a amizade dela agregou muito na minha trajetória.

Quero agradecer ao Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi porque foi o professor que me apresentou a fascinante ciência dos materiais na graduação. Ele não sabe, mas essa disciplina foi a primeira que me apaixonei e que me motivou a continuar na engenharia. Quero destacar a Prof^a Dra. Andréa Moura Bernardes, que sempre foi uma inspiração de mulher e profissional para mim, motivando-me a amar a reciclagem. Quero agradecer a Prof^a. Dra. Jane Zoppas Ferreira, que me ajudava no laboratório e precisou lidar com as minhas constantes e insistentes perguntas e solicitações. Ela não sabe, mas sempre a vi como uma mãe acadêmica.

Sem dúvidas, a ajuda e orientação do Eng. Eletr. Martin Bischoff foi imprescindível para o desenvolvimento da parte experimental do trabalho. Ele é um mestre de ferramentas e equipamentos no LACOR e o apoio dele no laboratório é uma benção, uma luz para os pesquisadores desesperados. Quero destacar também o companheirismo e a atenção das técnicas Ivone Ana Dadalt e Elis Regina Beltrame. Foi um prazer conhecê-las. Quero agradecer a Dr^a Tatiana Scarazzato e ao Dr^a Alexandre Giacobbo pelas excelentes conversas que iluminaram o meu caminho no mestrado e no laboratório, ajudando a desenvolver o pensamento científico e a solucionar problemas. A troca que tive com eles foi muito enriquecedora. Quero agradecer a Dr^a Tatiana Benvenuti que viu o meu potencial e elogiou o meu trabalho.

Eu tenho um carinho muito especial pelos meus colegas mestrados e doutorandos, que me receberam amistosamente no LACOR, que responderam às milhares de perguntas que fiz, e me ajudaram demais na parte experimental. Sem eles, nada seria possível. Vocês tornaram muito mais fácil o trabalho no laboratório. O Marcelo Pilotto Cenci foi um verdadeiro irmão,

que esteve ao meu lado todo o momento, mesmo antes de eu entrar no programa de pós-graduação. Ele me ajudou tanto nessa trajetória que eu nunca vou ter como pagar isso. Eu também tenho um carinho muito especial pelo Daniel Dotto Munchen, que sempre foi gentil e prestativo, e que iluminou o meu caminho por explicar tantas coisas que eu não sabia. Ele sempre foi uma referência para mim. Considero o Marcelo e o Daniel como irmãos, pois somos todos filhos do mesmo orientador.

Sou extremamente grata pela Julia Bittencourt Welter, uma pessoa super prestativa, atenciosa, simpática e alegre. Ela é uma pessoa que faz a diferença ter ao lado, não somente pelo aspecto profissional, mas por ter espírito de equipe de fato. Eu tenho uma grande amizade pela Jéssica Salles Pinheiro, um exemplo de pessoa preocupada com a justiça e a igualdade. Ela é uma pessoa que se esforça em ser correta e de fato anseia que o mundo seja um lugar melhor. A Jéssica Scarleth Pedroso da Silva foi uma amiga muito carinhosa e é uma pessoa que eu desejo toda a felicidade do mundo. Eu acredito muito nela e quero que ela tenha muito sucesso. Rodrigo Matuella Machado foi uma grande amigo, porque ele é gente boa de verdade e com ele eu me sentia sempre à vontade. Ter a parceria e a amizade do Vicente Schaeffer Vielmo e da Alexia Pereira dos Santos foi muito especial. Desejo muito sucesso a eles e sei que vão conseguir porque são muito dedicados. Quero destacar a troca e a ajuda prática que recebi do Ronei Tiago Stein, José Model, Alex Krummenauer, Eduardo Henrique Rotta, João Vinícius de Souza Vares, Louidi Lauer, Alan Heberle e Sandra Tatiana Gomez. Eles foram muito prestativos e me salvaram muitas vezes. A Carla Denize Venzke também foi uma amiga muito especial, gentil e dedicada. Fizemos muitos trabalhos juntas e sempre me senti bem ao lado dela. Tive ótimas conversas com o Valdecir Ferrari, que sempre me tratou muito bem e me deu várias caronas no inverno.

Preciso muito agradecer ao Lucas Stephano Viegas, um amigo antes da pós, um parceiro de Lego. Se não fosse pelo incentivo dele, talvez eu nem teria tentado o processo de seleção de mestrado. Ele me motivou, explicou, emprestou os livros para eu me preparar, indicou o caminho das pedras. Sem dúvida, sou imensamente grata ao Andrey da Silva Domingues, João Pedro Guê Palomero, Natália Fernandes Piovezan e Alice Guimarães Wendelstein. Eles trabalharam comigo como bolsistas de iniciação científica, pegaram no pesado, quebraram muitos módulos. Nós formamos uma grande equipe, quase um clã, e o carinho que tenho por eles é gigantesco. Esse trabalho é deles e para eles. O bolsistas técnico

Luis Henrique Lapazin foi um grande parceiro, ele teve muita paciência comigo e me ajudou muito nas atividades laboratoriais, fazendo centenas de análises para mim.

Eu me sinto grata a todos os membros do LACOR e tenho muito orgulho de fazer parte dessa equipe incrível e renomada. Eu me sinto cheia de orgulho por pertencer a UFRGS. Quando eu estudava engenharia, tudo era tão desafiador que o sentimento pela UFRGS era de revolta e eu ansiava me libertar dela. Quando me formei, eu percebi o quanto eu sentia saudades dela e que muito do que eu sou é fruto dela. Por isso, voltei e vi o quanto a amava. Percebi que eu sou a UFRGS e que nela eu estou em casa.

Mas, a pessoa mais importante para mim, sem dúvidas, é o meu marido Luiz Fernando Camargo. Ele é meu melhor amigo, parceiro e apoiador desde 2005. Ele me dá forças para lutar. Quando eu caio, ele me levanta. Quando choro, ele me consola. Ele me orienta, aconselha e é a pessoa que mais deseja que eu cresça e brilhe, que eu seja livre e feliz. Eu simplesmente não consigo mensurar o quanto eu o amo e admiro. Ele é tudo para mim e sem ele talvez eu não tivesse a força necessária para vencer. E, acima de tudo e de todos, agradeço a Deus Jeová, o Criador do Universo, a inteligência por trás desse espetacular projeto que é a vida. É a fascinação por sua criação que me motiva a amar a ciência e pesquisar cada vez mais. Agradeço a Ele pela vida e por ter me concedido as habilidades que eu tenho. Sem ele, eu simplesmente nada seria.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	3
LISTA DE FIGURAS.....	9
LISTA DE TABELAS.....	13
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS	15
RESUMO.....	17
ABSTRACT	18
1. INTRODUÇÃO.....	19
2. OBJETIVOS.....	22
2.1 Objetivo Geral	22
2.2 Objetivos Específicos	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1 Princípio de Funcionamento dos Módulos Fotovoltaicos	23
3.2 Tecnologias de Módulos Fotovoltaicos.....	27
3.3 Componentes e Composição dos Módulos de Silício Cristalino.....	31
3.4 Crescimento da Capacidade Instalada da Energia Solar Fotovoltaica	36
3.5 Principais Mercados Fotovoltaicos Mundiais	38
3.6 Mercado Fotovoltaico no Brasil	41
3.7 Energia Fotovoltaica e Emissões de Gases de Efeito Estufa.....	42
3.8 Irradiação Solar Mundial e Potencial Fotovoltaico do Brasil.....	45
3.9 Geração do Resíduo Fotovoltaico.....	49
3.10 Normas de Classificação de Resíduos e Legislação de Reciclagem	52
3.11 Riscos Ambientais	54
3.12 Potencial Econômico da Recuperação de Materiais do Resíduo Fotovoltaico	58
3.13 Mercado do Silício de Grau Solar	61
3.14 Reciclagem de Módulos Fotovoltaicos.....	63

4.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	71
4.1	Preparação Prévia – Desmontagem dos Módulos	73
4.2	Caracterização Química e Térmica.....	74
4.2.1	Análise Química - FRX	74
4.2.2	Análise Química - FTIR	75
4.2.3	Análise Térmica - TGA	76
4.3	Testes Preliminares do Tratamento Térmico.....	79
4.4	Desenvolvimento de Rotas de Tratamento.....	81
4.4.1	Rota 1 - Tratamento Térmico	83
4.4.2	Rota 2 - Pré-tratamento Mecânico e Tratamento Térmico	85
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	88
5.1	Preparação Prévia – Desmontagem dos Módulos	88
5.2	Caracterização Química e Térmica.....	89
5.2.1	Análise FRX	89
5.2.2	Análise FTIR – Polímeros do Backsheet.....	92
5.2.3	Análise Térmica - TGA	96
5.3	Testes Preliminares de Tratamento Térmico.....	105
5.4	Desenvolvimento de Rotas de Tratamento.....	109
5.4.1	Rota 1 - Tratamento Térmico	109
5.4.2	Rota 2 - Pré-tratamento Mecânico e Tratamento Térmico	120
5.4.3	Comparação entre as Rotas.....	130
5.5	Considerações Finais dos Resultados Obtidos	133
5.5.1	Caracterização Química do Laminado FV	133
5.5.2	Caracterização Térmica do Laminado FV.....	133
5.5.3	Tratamento Térmico - Rota 1	134
5.5.4	Rota de Tratamento Alternativa - Rota 2.....	134
5.5.5	Remoção de Polímeros da Rota 1 e da Rota 2.....	135
5.5.6	Frações de Materiais Obtidas	135
5.5.7	Concentração de Prata na Fração Silício-Prata.....	136
6.	CONCLUSÕES	137
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	138
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	140
9.	ANEXOS	150
9.1	Comparativo detalhado das frações entre as duas rotas	150
9.2	Análise Estatística: Degradação Térmica da Rota 1.....	151

9.3	Análise Estatística: Concentração de Ag de amostras SP da Rota 1	156
9.4	Análise Estatística: Degradação Térmica da Rota 2.....	161
9.5	Análise Estatística: Concentração de Ag de amostras SP da Rota 2	165
9.6	Composição Química Geral do Vidro	168

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Modelo de módulo padrão com 36 células fotovoltaicas para carregar uma bateria de 12 V. Fonte: Adaptado de Krenzinger (2019).	23
Figura 2. Módulo, painel, arranjo e instalação fotovoltaica. Fonte: Adaptado de Krenzinger (2019).	23
Figura 3. Célula fotovoltaica de silício (1) região tipo <i>n</i> ; (2) região tipo <i>p</i> , (3) zona onde se formou a junção <i>pn</i> e o campo elétrico; (4) geração de par elétron-lacuna; (5) filme antirreflexo;(6) contatos metálicos ou fitas de cobre revestidas de chumbo e estanho. Fonte: Pinho e Galdino, 2014.	25
Figura 4. Evolução até 2030 dos materiais utilizados para diferentes tecnologias de módulos FV, em porcentagem com relação à massa total do módulo. Adaptado de Weckend et al., 2016, baseado em Marini et al., (2014); Pearce (2014); Raithel (2014); Bekkelund (2013); NREL (2011) e Sander et al. (2007).	28
Figura 5. Produção anual de módulos FV, medida em GW, por tipo de tecnologia. Adaptado de Masson et al., 2020.	29
Figura 6. Módulos de silício cristalino (primeira geração); a esquerda, módulo monocristalino; a direita, módulo policristalino. Fonte: Krenzinger (2019).	31
Figura 7. Componentes de um módulo fotovoltaico de silício cristalino. Fonte: Adaptado de (Portalsolar, 2021a).	32
Figura 8. Encapsulamento das células do módulo (corte transversal à moldura). Fonte: Adaptado de Krenzinger (2019).	32
Figura 9. Estrutura básica de uma célula fotovoltaica de silício cristalino. Fonte: Pinho e Galdino, 2014.	34
Figura 10. Célula fotovoltaica de silício monocristalino. Fonte: Adaptado de Pinho e Galdino, 2014.	34
Figura 11. Capacidade instalada (MW) da energia solar fotovoltaica mundial de 2000 a 2019. Adaptado de IRENA, 2021.	36
Figura 12. Capacidade FV global acumulada projetada. Fonte: Adaptado de Weckend et al., 2016 (IRENA), baseado em IEA, 2014.	37
Figura 13. Alcance da energia FV para cada país em 2019, medido em W/habitante. Adaptado de Masson et al., 2020.	38
Figura 14. Capacidade instalada fotovoltaica acumulada dos países no final de 2019, medida em percentual. Adaptado de Masson et al., 2020.	38
Figura 15. Exemplo de geração distribuída. Fonte: Portalsolar, 2021.	41

Figura 16. Emissões de gases de efeito estufa evitadas pela geração de energia FV na Alemanha (2005-2019). Adaptado de ISE, 2020.	43
Figura 17. Participação de mercado percentual de diferentes fontes de energia renováveis e capacidade instalada total na Alemanha (1990-2019). Adaptado de ISE, 2020.	44
Figura 18. Mapa mundial de irradiação solar em média anual, medido em W/m ² (dados de 1190-2004). Fonte: Adaptado de Centre for Energy and Processes (2006).	46
Figura 19. Mapa brasileiro de irradiação solar em kWh/m ² .dia. Fonte: Adaptado de Pereira et al. (2006).	47
Figura 20. Média anual da irradiação solar global, em kWh/m ² .ano (a) Brasil. (b) Alemanha. Fonte: Adaptado de Cabral et al. (2013).	48
Figura 21. Quantia global estimada de resíduos acumulados (milhões de t) de módulos FV em fim de vida e capacidade instalada FV acumulada (GW) de 2016 a 2050. Adaptado de Weckend et al., 2016.	50
Figura 22. Projeções globais de resíduos de módulos FV de 2016-2050. Adaptado de Weckend et al., 2016.	50
Figura 23. Potencial de recuperação de módulos FV em fim de vida sob cenário de perda regular até 2030, no mundo todo (t). Adaptado de Weckend et al., 2016.	58
Figura 24. Preço do silício policristalino (de contrato de longo prazo) de 1977 a 2017. Fonte: Adaptado de Bernreuter (2021).	61
Figura 25. Fluxograma da metodologia geral aplicada no trabalho. Fonte: autora (2021).	72
Figura 26. Módulo fotovoltaico utilizado no estudo (a) vista frontal (b) vista traseira (c) módulo sem moldura de alumínio e sem caixa de junção. Fonte: autora (2021).	73
Figura 27. Caracterização do conteúdo metálico (a) moinho de facas (b) quarteador de amostras de aço inox (c) analisador portátil de FRX e cápsulas destacadas em vermelho. Fonte: autora (2021).	74
Figura 28. (a) Porta-amostras com filmes (b) especificações do filme utilizado. Fonte: autora (2021).	75
Figura 29. Equipamento de análise FTIR, modelo Spectrum 1000 Perkin Elmer.	76
Figura 30. Equipamento de análise termogravimétrica, modelo TGA Q50 TA Instruments..	77
Figura 31. (a) Amostra com dimensões de 8 x 8 cm (b) Amostra antes do tratamento térmico em cadinho de cerâmica (c) forno Sanchis N1100H. Fonte: autora (2021).	79
Figura 32. Procedimento da análise estatística, aplicada nesse estudo, para as médias de perda de massa e concentração de prata das amostras SP, para todos os tempos de tratamento térmico das duas rotas. Fonte: autora (2021).	82

Figura 33. Operador removendo mecanicamente o <i>backsheet</i> do laminado fotovoltaico. Fonte: autora (2021).....	86
Figura 34. Equipamento usado no pré-tratamento mecânico (a) Micro-retífica Dremel (b) ajuste de altura (c) suporte tupa (d) ponteira de fresa (e) módulo FV (f) mesa de trabalho plana e rígida. Fonte: autora (2021).....	86
Figura 35. Espectro FTIR do <i>backsheet</i> (camada traseira polimérica) do módulo FV. Fonte: a autora (2021).....	93
Figura 36. TG/DTG do <i>backsheet</i> sob atmosfera inerte. Fonte: a autora (2021).	97
Figura 37. TG/DTG do <i>backsheet</i> sob atmosfera oxidante. Fonte: a autora (2021).	99
Figura 38. TG/DTG do laminado moído em atmosfera oxidante. Fonte: a autora (2021).	101
Figura 39. TG/DTG do laminado moído sem <i>backsheet</i> , sob atmosfera oxidante, a temperatura constante de 500 °C (isoterma) em função do tempo (minutos). Fonte: a autora (2021).	103
Figura 40. TG/DTG do laminado moído sem <i>backsheet</i> , sob atmosfera oxidante, a temperatura constante de 500 °C (isoterma) em função do temperatura (°C). Fonte: a autora (2021).	103
Figura 41. Amostras após serem submetidas a tratamento térmico por 30 minutos a 480 °C. Fonte: a autora (2021).....	105
Figura 42. Lixiviado das amostras submetidas por 30 minutos a tratamento térmico a (a) 500 °C (b) 550 °C (c) 600 °C; (d) fitas de cobre não solubilizados presentes no filtrado da amostra de 600°C. Fonte: a autora (2021).	106
Figura 43. TG/DTG de fita de cobre, submetida a 600 °C por 30 minutos, sob atmosfera oxidante em função da temperatura (°C). Fonte: a autora (2021).	107
Figura 44. TG/DTG de fita de cobre, submetida a 600 °C por 30 minutos, sob atmosfera oxidante em função do tempo (minutos). Fonte: a autora (2021).	107
Figura 45. Diferentes amostras pós-forno, que foram mantidas a temperatura de 500 °C constante por (a) 30 min (b) 60 min (c) 90 min (d) 120 min. Fonte: a autora (2021).	109
Figura 46. Fragmentos resultantes do tratamento a 500 °C por (a) 30 min (b) 60 min (c) 90 min (d) 120 min. (O resíduo polimérico é destacado em vermelho; os fragmentos de silício, em azul; os fragmentos de vidro, em amarelo e as fitas de cobre, em verde). Fonte: a autora (2021).	110
Figura 47. Primeira tentativa de remoção do <i>backsheet</i> (a) vista traseira do módulo com <i>backsheet</i> parcialmente removido (b) vista superior com pontos do silício danificado (c) vista traseira com pontos do silício danificada. Fonte: a autora (2021).....	120
Figura 48. Remoção do <i>backsheet</i> (a) vista traseira antes (b) vista traseira depois (c) vista superior antes (d) vista superior depois. Fonte: a autora (2021).	121
Figura 49. Lascas de <i>backsheet</i> delaminado por pré-tratamento mecânico com fresa, executado na Rota 2. Fonte: a autora (2021).	122

Figura 50. Amostra de laminado após 20 minutos de tratamento térmico da Rota 2. Fonte: a autora (2021).....	125
Figura 51. Fragmentos de silício com a matriz de prata (SP) e fitas de cobre (FC) de uma amostra submetida a 20 minutos de tratamento térmico na Rota 2. Fonte: a autora (2021) ..	126
Figura 52. Concentrações de Si, Ag, ENI das amostras SP, bem como perda total de massa para a Rota 1 (20 min) e Rota 2 (90 min). Fonte: a autora (2021). ..	131

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Principais elementos químicos identificados no laminado FV por análise FRX no modo *Test All Geo*. Foram usadas 6 amostras de laminado. O módulo estudado era de silício policristalino. 89
- Tabela 2.** Concentrações de Ag, Mg, Fe, Ti, Sn, Pb e Zn em relação ao módulo inteiro, analisados com resultados de outros estudos que estudaram módulos de silício cristalino. 91
- Tabela 3.** Picos de absorção do espectro do *backsheet* (cm^{-1}), respectivos picos de absorção no infravermelho informados pela literatura (cm^{-1}) e seus grupos funcionais. 94
- Tabela 4.** Distribuições em massa das frações resultantes após processamento térmico para cada tempo testado na Rota 1 (500 °C e atmosfera oxidante). Em cada intervalo de tempo de tratamento térmico (30, 60, 90 e 120 minutos) foram usadas 3 amostras de laminado, gerando 3 amostras de VD, 3 amostras de SP e 3 amostras de FC. 111
- Tabela 5.** Concentrações de Ag, Si, Cu e ENI das amostras SP para cada tempo testado na Rota 1 (500 °C e atmosfera oxidante), comparadas com o laminado moído. Foram usadas 6 amostras do laminado moído e 3 amostras SP para cada intervalo de tempo aplicado. A análise FRX de todas as amostras utilizou o método *Test All Geo*. 114
- Tabela 6.** Concentrações de Pb, Sn, Cr, Ni, Cd, Hg e As das amostras SP para cada tempo testado na Rota 1 (500 °C e atmosfera oxidante), comparadas com o laminado moído. Foram usadas 6 amostras do laminado moído e 3 amostras SP para cada intervalo de tempo aplicado. A análise FRX de todas as amostras utilizou o método *Test All Geo*. 115
- Tabela 7.** Concentrações de Cu, Pb, Sn, Ag e Si das amostras FC para cada tempo testado na Rota 1 (500 °C e atmosfera oxidante), comparadas com o laminado moído. Foram usadas 6 amostras do laminado moído e 3 amostras FC para cada intervalo de tempo aplicado. A análise FRX das amostras de laminado utilizou o método *Test All Geo*, e a análise FRX das amostras FC utilizou o método *Test General Metals*. 117
- Tabela 8.** Concentrações de ENI, Si, Ca, Mg, Cr, Cu e Ag das amostras VD para cada tempo testado na Rota 1 (500 °C e atmosfera oxidante), comparadas com o laminado moído. Foram usadas 6 amostras do laminado moído e 3 amostras VD para cada intervalo de tempo aplicado. A análise FRX de todas as amostras utilizou o método *Test All Geo*. 118
- Tabela 9.** Distribuições em massa das frações resultantes, após processamento mecânico e térmico, para cada tempo testado na Rota 2 (500 °C e atmosfera oxidante). 124
- Tabela 10.** Concentrações de Ag, Si, Cu, ENI, Pb e Sn das amostras SP para cada tempo testado na Rota 2 (500 °C e atmosfera oxidante), comparadas com o laminado moído. Foram usadas 6 amostras do laminado moído e 3 amostras SP para cada intervalo de tempo aplicado. 127
- Tabela 11.** Concentrações de Cu, Pb, Sn, Ag e Si das amostras FC para cada tempo testado na Rota 2 (500 °C e atmosfera oxidante), comparadas com o laminado moído. Foram usadas 6 amostras de laminado moído e 3 amostras FC para cada intervalo de tempo. As amostras de

laminado foram analisadas por FRX no modo *Test All Geo* e as amostras FC foram analisadas por FRX no modo *Test General Metals*. 129

Tabela 12. Concentrações de ENI, Si, Ca, Mg, Cu e Ag das amostras VD para cada tempo testado na Rota 2 (500 °C e atmosfera oxidante), comparadas com o laminado moído. 129

Tabela 13. Comparação dos incrementos ou decréscimos elementares das amostras SP para a Rota 1 (90 min) e Rota 2 (20 min), em comparação com o módulo moído. 132

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

a-Si: Silício Amorfo

BSF: *Back Surface Field*

CFCs: Clorofluorcarbonos

CIGS: Cobre-Índio-Gálio-Selênio

CIS: Disseleneto de Cobre e Índio

CO₂ eq: Dióxido de Carbono Equivalente

CPV: *Concentrador Photovoltaic*

c-Si: Silício Cristalino

DRX: Difração de Raios X

EEE: Equipamento Elétrico e Eletrônico

ENI: Elementos Não Identificados

EPA: *Environmental Protection Agency*

EU: *European Union*

eV: Elétron-volt

EVA: Acetato de Vinila

FC: Fitas de Cobre

FRX: Fluorescência de Raios X

FTIR: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy Analysis*

FV: Fotovoltaico

IEA: *International Energy Agency*

IRENA - *International Renewable Energy Agency*

ISE: *Fraunhofer Institute for Solar Energy System*

mc-Si: *Multi-Crystalline Silicon*

MMA: Ministério de Meio Ambiente

NBR: Norma Brasileira

PET: Tereftalato de Polietileno

PVDF: Fluoreto de Polivinilideno

PVF: Fluoreto de Polivinila ou Tedlar®

REEE: Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos

sc-Si: *Single-Crystalline Silicon*

Si-gE: Silício Grau Eletrônico

Si-gM: Silício Grau Metalúrgico

Si-gS: Silício Grau Solar

SP: Silício-Prata

TCLP: *Toxicity Characterization Leaching Procedure*

TGA: *Thermogravimetric Analysis*

UE: União Europeia

VD: Vidro

WEEE: *Waste Electrical and Electronic Equipment*

WET: *Whole Effluent Toxicity*

XRF: *X-Ray Fluorescence Analysis*

RESUMO

O crescente uso da energia fotovoltaica (FV) demanda soluções tecnológicas para os módulos solares em fim-de-vida. Diversas pesquisas científicas visando a reciclagem de módulos FV são executadas, baseadas em tratamentos mecânicos, elétricos, térmicos e químicos. Contudo, os processos de separação, concentração e recuperação de materiais a partir do resíduo FV ainda não estão totalmente definidos e estudados, existindo lacunas que precisam ser exploradas. Sob esses aspectos, este trabalho focou em aprofundar o uso do tratamento térmico e mecânico para tratar unidades de módulos FV de silício cristalino (c-Si, primeira geração), sem cominuição, que foram cortadas em amostras de 8 x 8 cm. O módulo sem caixa de junção e moldura de alumínio, também conhecido como laminado FV, foi caracterizado quimicamente. As técnicas aplicadas foram Análise de Fluorescência de Raios X para identificar metais, e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier para polímeros. Parâmetros como atmosfera (oxidante ou inerte), temperatura de decomposição e massa percentual polimérica foram estudados por meio de Análise Termogravimétrica. A primeira rota de tratamento desenvolvida, Rota 1, testou quatro tempos de tratamento térmico a 500 °C (30, 60, 90 e 120 minutos) e constatou que 90 minutos degradaram $13,62 \pm 0,02\%$ da massa original, cerca de 68% da carga polimérica, não havendo diferença estatística com 120 minutos. Por meio de segregação manual após o tratamento aplicado, a Rota 1 com 90 minutos obteve 3 frações de materiais, cujos percentuais em relação ao laminado original foram: $78,96 \pm 0,04\%$ de vidro (VD); $1,04 \pm 0,11\%$ de fitas de cobre com chumbo e estanho (FC); $6,38 \pm 0,16\%$ de fragmentos de silício, prata e resíduos poliméricos (SP). O restante da massa, composta por polímeros, foi degradado termicamente na Rota 1. A fração SP_{90min} , rica em silício ($46,62 \pm 0,20\%$) e prata ($0,28 \pm 0,05\%$), que foi obtida teve 20 vezes mais prata que o laminado moído ($0,014 \pm 0,001\%$) e 30 vezes mais que um minério de alta concentração ($0,01\%$). Por outro lado, a Rota 2 propôs um pré-tratamento mecânico em que o *backsheet* (composto por PET, EVA e PVF) foi removido com fresa, cerca de $10,32 \pm 0,92\%$ da massa do laminado, a fim de diminuir o tempo de tratamento térmico e evitar a emissão de HF, benzeno, dioxinas e outros compostos provenientes da queima desses polímeros. Por meio da Rota 2, a separação dos materiais e a decomposição total da carga polimérica foi alcançada com apenas 20 minutos de tratamento térmico, não havendo diferença estatística com 30 minutos. A aplicação da Rota 2 com 20 minutos, com a segregação manual, obteve em média $85,73 \pm 0,71\%$ de VD, $0,92 \pm 0,05\%$ de FC e $4,76 \pm 0,38\%$ de SP, em relação à massa do laminado original. A fração FC_{20min} apresentou $59,56 \pm 14,16\%$ de Cu, $21,74 \pm 5,76\%$ de Pb e $14,30 \pm 7,46\%$ de Sn. A fração SP_{20min} apresentou $68,04 \pm 1,97\%$ de Si e $0,43 \pm 0,05\%$ de Ag, isto é, teve 30 vezes mais prata que o laminado moído e 40 vezes mais que um minério de alta concentração. A Rota 2 com 22% do tempo de tratamento térmico usado na Rota 1, removeu mais polímeros e concentrou mais prata e silício, além de ter evitado a queima de compostos fluorados. Dessa forma, a Rota 2 propiciou a separação e concentração de matérias-primas provenientes de um resíduo perigoso, além de ser mais interessante em sentido econômico e ambiental que a Rota 1.

Palavras chaves: Reciclagem de REEE, Módulos Fotovoltaicos de Silício Cristalino, Processos Térmicos e Mecânicos, Recuperação de Metais, Remoção de Polímeros.

ABSTRACT

The increasing use of photovoltaic (PV) energy demands technological solutions for end-of-life solar modules. Several scientific kinds of research aiming at recycling PV modules are performed, based on mechanical, electrical, thermal and chemical treatments. However, the processes of separation, concentration and recovery of materials from PV waste are not yet fully defined and studied, and some gaps need to be explored. Under these aspects, this work focused on further exploring the use of thermal and mechanical treatment to treat crystalline silicon PV module units (c-Si, first-generation), without comminution, which was cut into 8 x 8 cm samples. The module without junction box and aluminum frame, also known as PV laminate, was chemically characterized. The techniques applied were X-ray Fluorescence Analysis to identify metals and Fourier Transform Infrared Spectroscopy for polymers. Parameters such as atmosphere (oxidizing or inert), decomposition temperature, and polymer percentage mass were studied by Thermogravimetric Analysis. The first treatment route developed, Route 1, tested four thermal treatment times at 500 °C (30, 60, 90 and 120 minutes) and found that 90 minutes degraded $13.62 \pm 0.02\%$ of the original mass, about 68% of the polymeric load, with no statistical difference with 120 minutes. By manual segregation after the applied treatment, Route 1 with 90 minutes obtained 3 fractions of materials, whose percentages in relation to the original laminate were: $78.96 \pm 0.04\%$ of glass (GL); $1.04 \pm 0.11\%$ of copper ribbons with lead and tin (CR); $6.38 \pm 0.16\%$ of fragments of silicon, silver and polymeric residues (SS). The remaining mass, composed of polymers, was thermally degraded in Route 1. The SS_{90min} obtained fraction, rich in silicon ($46.62 \pm 0.20\%$) and silver ($0.28 \pm 0.05\%$), had 20 times more silver than the ground laminate ($0.014 \pm 0.001\%$) and 30 times more than a high concentration ore (0.01%). On the other hand, Route 2 proposed a mechanical pre-treatment in which the backsheet (composed of PET, EVA and PVF) was removed with a milling machine, about $10.32 \pm 0.92\%$ of the laminate mass, in order to decrease the thermal treatment time and avoid the emission of HF, benzene, dioxins and other compounds from the burning of these polymers. Through Route 2, the separation of the materials and the total decomposition of the polymeric load was achieved with only 20 minutes of thermal treatment, and there was no statistical difference with 30 minutes. The application of Route 2 with 20 minutes with manual segregation obtained on average $85.73 \pm 0.71\%$ of GL, $0.92 \pm 0.05\%$ of CR and $4.76 \pm 0.38\%$ of SS, in relation to the mass of the original laminate. The CR_{20min} fraction presented $59.56 \pm 14.16\%$ Cu, $21.74 \pm 5.76\%$ Pb and $14.30 \pm 7.46\%$ Sn. The SS_{20min} fraction showed $68.04 \pm 1.97\%$ Si and $0.43 \pm 0.05\%$ Ag, that is, it had 30 times more silver than the ground laminate and 40 times more than a high concentration ore. Route 2 with 22% of the thermal treatment time used in Route 1, removed more polymers and concentrated more silver and silicon, and avoided the burning of fluorinated compounds. Thus, Route 2 provided the separation and concentration of raw materials from hazardous waste and was more economically and environmentally interesting than Route 1.

Keywords: WEEE Recycling, Crystalline Silicon Photovoltaic Modules, Thermal and Mechanical Processes, Metal Recovery, Polymer Removal.

1. INTRODUÇÃO

A demanda por energia de fontes renováveis estimulou o crescimento do uso de módulos solares ou fotovoltaicos (FV). A capacidade instalada mundial acumulada foi de 22.817 MW em 2009 para 578.553 MW em 2019 (IRENA, 2021a). A estimativa é que em 2050 a capacidade acumulada seja em torno de 4.500 GW (IEA, 2014a; Weckend et al., 2016).

Cabe destacar que os módulos FV apresentam uma vida útil de 25 a 30 anos, mas muitas vezes são descartados antes desse período por estarem danificados ou para serem trocados por unidades/tecnologias mais eficientes (DeGraaff, 2011; IEA-PVPS, 2014; Padlewski, 2014; Paiano, 2015; Tao et al., 2020; Voder Meyer, 2013). Dessa forma, o crescente desafio é sobre o que fazer com esse resíduo. A massa acumulada de resíduo FV está projetada para totalizar 8 milhões de toneladas (t) globalmente até 2030, ao passo que a projeção é em torno de 80 milhões de t em 2050 (Weckend et al., 2016).

Módulos FV em fim-de-vida também são classificados como Resíduos de Equipamentos Eletro-Eletrônicos, REEE (MMA, 2020; Padoan et al., 2019). Nos módulos de silício cristalino (c-Si), conhecidos como a primeira geração tecnológica dos módulos fotovoltaicos, a periculosidade está associada especialmente à presença do chumbo. De acordo com o relatório da BioIS (2011), um módulo de c-Si que pesa cerca de 22 kg, quando disposto à lixiviação no ambiente, pode liberar entre 1,64 g e 11,4 g de chumbo por módulo, ou 75 g e 518 g por tonelada de módulo descartado. Esse metal perigoso pode causar danos ao sistema nervoso, função renal, sistema imunológico, sistema reprodutivo e sistema cardiovascular. Além disso, os ecossistemas próximos às fontes de chumbo demonstram perdas na biodiversidade, redução do crescimento e das taxas reprodutivas em plantas e animais, bem como efeitos neurológicos em vertebrados (Aryan et al., 2018; BioIS, 2011; Dias, 2015; Fthenakis, 2000; McDonald e Pearce, 2012; Prado, 2019; Tammaro et al., 2016; Weckend et al., 2016).

Existe a preocupação também em relação à presença de metais como cromo e níquel, bem como retardadores de chama poli/bromados, tais como Clorofluorcarbonos ou CFCs (Padoan et al., 2019) presentes no *backsheet*. É importante destacar que o Fluoreto de Polivinila (PVF) ou o fluoreto de polivinilideno (PVDF) também estão presentes na camada traseira, conhecida como *backsheet*, nos módulos FV (Pinho e Galdino, 2014). Faz-se necessário lembrar que a queima desses fluoropolímeros é uma fonte de compostos persistentes como fluoretos de carbono, fluoroácidos, dioxinas e furanos, gerando emissões de HF e benzeno

(Aryan et al., 2018; Fiandra et al., 2019; Huber et al., 2009; Mulvaney, 2014; Scheirs, 1997; Yi et al., 2014).

Outro aspecto importante é que o descarte de módulos FV é um desperdício de matérias-primas valiosas (como prata, silício, cobre, gálio, índio, germânio e telúrio), além de materiais convencionais, como alumínio e vidro. De acordo com Weckend et al. (2016), a estimativa é que 90 t de prata, metal precioso, possam ser recuperadas até 2030, sendo que a cotação da prata foi de U\$857.730/t, em 26 de fevereiro de 2021 (Silver Price, 2021). Além disso, 7.200 t de cobre poderiam ser recuperadas até 2030 e a cotação média do cobre pelo *London Exchange* para o mês de abril de 2021 foi de U\$ 9.152,20/t (LME, 2021). Estão estimadas, também, 965.100 t de vidro, 75.000 t de alumínio, 29.500 toneladas de silício, bem como 390 t de outros metais, como Zn, Ni, Sn, Pb, Cd, Ga, In, Se e Te.

A recuperação desses materiais é essencial para prover matérias-primas e outros componentes valiosos cujo fornecimento está em risco. Os materiais recuperados e injetados de volta na economia podem ser destinados para a produção de novos módulos FV. Estimativas preliminares sugerem que, até 2050, as matérias primas tecnicamente recuperáveis poderiam render cumulativamente mais de US\$ 15 bilhões, o equivalente a 2 bilhões de módulos, ou 630 GW (Kadro e Hagfeldt, 2017; Weckend et al., 2016) .

A reciclagem de módulos FV em fim de vida é vantajosa, também, para diminuir o consumo de água, de energia, de materiais, bem como as emissões de gases efeito estufa em até 2400 t CO_{2eq}/módulo (D'Adamo et al., 2017). Latunussa et al. (2016) informaram que a reciclagem de 1 tonelada de módulos FV de silício cristalino acarreta na emissão de 370 kg CO_{2eq}. Por outro lado, o relatório da PV Cycle (2012) comentou que a produção de 1 tonelada de módulo a partir de 100% de materiais primários gera 800-1200 kg CO_{2eq} a mais que 1 tonelada de unidades recicladas. Logo, a reciclagem visando a reinserção de materiais na cadeia de fabricação fotovoltaica desempenha um papel importante na redução das emissões de carbono. Além disso, Huang et al. (2017) concluíram que os impactos ambientais do cenário de reciclagem são menores do que o cenário de aterro no processo de produção de silício, processamento de células e montagem de módulos, porque os materiais de reciclagem retornam a esses processos. Em relação à fase final da vida útil, embora o processo de reciclagem envolvendo desmonte, tratamento térmico e químico resulte em impacto ambiental, ainda é menor do que a destinação em aterro sanitário.

Em função disso, a reciclagem de módulos fotovoltaicos tem sido alvo de diversas pesquisas, as quais buscam métodos mais viáveis economicamente e que apresentem o menor impacto ambiental possível. Para essa finalidade, muitos estudos abordam o uso de métodos mecânicos, elétricos, térmicos e químicos (Bruton et al., 1994; Dias et al., 2018b, 2016, 2017; Doi et al., 2001; Doni e Dughiero, 2012; Fiandra et al., 2019b, 2019a; Frisson et al., 2000; Granata et al., 2014; Gustavsson et al., 2006; IEA, 2018; Kim e Lee, 2012; Klugmann-Radziemska e Ostrowski, 2010; Kuczyńska-Łażewska et al., 2018; Latunussa et al., 2016; Sander et al., 2007; Shin et al., 2017; Wang et al., 2012; Xu et al., 2018).

Apesar dos trabalhos já executados, as soluções de reciclagem de módulos fotovoltaicos ainda não foram consolidadas. Existem lacunas a serem preenchidas e oportunidades para mais estudos, como a redução do impacto atrelado ao tratamento térmico ou a influência do tempo na decomposição dos polímeros. Em função disso, este trabalho busca desenvolver uma rota de separação e concentração de materiais a partir de unidades de c-Si sem cominuição, cortadas em amostras de 8 x 8 cm, e sem reagentes químicos. Esse estudo visa integrar um processo mecânico com um térmico a fim de reduzir o consumo de energia, as emissões de compostos perigosos ao ambiente e à saúde humana, bem como o custo econômico.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estabelecer uma rota de separação e concentração de materiais provenientes de módulos fotovoltaicos de silício cristalino em fim-de-vida.

2.2 Objetivos Específicos

(1) Avaliar a concentração de metais interessantes em termos econômicos de reciclagem para estabelecer as quantidades a serem recuperadas nas rotas estabelecidas.

(2) Identificar os polímeros presentes nos módulos avaliados e verificar se contêm polímeros fluorados, possíveis formadores de dioxinas e furanos numa etapa de tratamento térmico.

(3) Desenvolver um processo térmico de reciclagem, definindo parâmetros como atmosfera, temperatura e tempo de operação.

(4) Propor uma rota de tratamento alternativa e híbrida, isto é, mecânica e térmica, capaz de concentrar materiais economicamente interessantes, que evite a queima de polímeros fluorados e reduza o tempo de tratamento térmico, de modo a reduzir o impacto ambiental e econômico associado às emissões gasosas e ao consumo de energia.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Princípio de Funcionamento dos Módulos Fotovoltaicos

Como pode ser visualizado na **Figura 1**, um módulo fotovoltaico (FV) é uma unidade básica formada por um conjunto de células FV, interligadas eletricamente e encapsuladas, com o objetivo de gerar energia elétrica, conforme informado pela norma NBR 10899 (ABNT, 2013). Essas unidades são expostas à luz solar em arranjos interligados, as quais estão conectadas com instalações elétricas, a fim de gerar e fornecer energia para uma residência, cidade ou região. Módulos solares podem ser instalados em telhados de residências e prédios, assim como em grandes usinas fotovoltaicas (Pinho e Galdino, 2014).

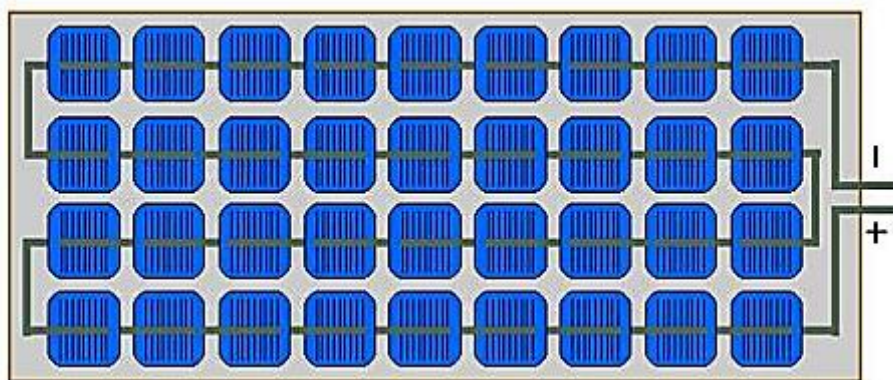


Figura 1. Modelo de módulo padrão com 36 células fotovoltaicas para carregar uma bateria de 12 V. Fonte: Adaptado de Krenzinger (2019).

Os módulos são, normalmente, instalados em conjunto, formando assim um painel fotovoltaico, como pode ser observado na **Figura 2** (IDEAL, 2020; Krenzinger, 2019).



Figura 2. Módulo, painel, arranjo e instalação fotovoltaica. Fonte: Adaptado de Krenzinger (2019).

As células fotovoltaicas são compostas por materiais semicondutores e seu funcionamento é baseado no efeito fotovoltaico. No caso dos semicondutores, a energia necessária para um elétron de valência tornar-se um elétron condutor é inferior a 3 eV. Por isso, é possível que um semicondutor tenha comportamento de um condutor fornecendo uma quantidade de energia relativamente baixa. Com o aumento da temperatura, os elétrons de banda de valência de semicondutores são excitados termicamente para a banda de condução, elevando a condutividade elétrica. Em temperaturas superiores a 0 K, um número de elétrons ocupa a banda de condução e o mesmo número de lacunas ou buracos eletrônicos surge na banda de valência. Esses elétrons e suas respectivas lacunas eletrônicas são chamados de portadores intrínsecos. Os elementos semicondutores pertencem principalmente aos grupos de 14 a 16 da tabela periódica, como carbono (C), silício (Si), germânio (Ge), arsênio (As), fósforo (P) e telúrio (Te). Há também compostos que apresentam esse comportamento, como arsenieto de gálio (GaAs), nitreto de gálio (GaN), telureto de cádmio (CdTe) e disseleneto de cobre e índio (CIS) (Pinho e Galdino, 2014).

Na **Figura 3**, pode-se observar uma célula fotovoltaica de silício cristalino, dopada com boro e fósforo. A incidência de fótons com energia maior que o *gap** gera num material semicondutor, como silício, pares elétron-lacuna. E esses portadores fotogerados são separados pelo campo elétrico da junção *pn*, a fim de aproveitar a corrente e tensão elétricas geradas. Esta separação dos portadores de carga pela junção *pn* dá origem ao efeito fotovoltaico, que é a conversão de energia luminosa em energia elétrica associada a uma corrente elétrica e uma diferença de potencial (Pinho e Galdino, 2014).

* *gap* de energia (em inglês *band gap*), ou banda proibida, é a "quantidade" de energia necessária para que o elétron efetue a transição da banda de valência para a banda de condução. As bandas são, na realidade, compostas por um conjunto de inúmeros valores discretos permitidos de energia bastante próximos, por isso muitas vezes são consideradas como contínuas (Pinho e Galdino, 2014).

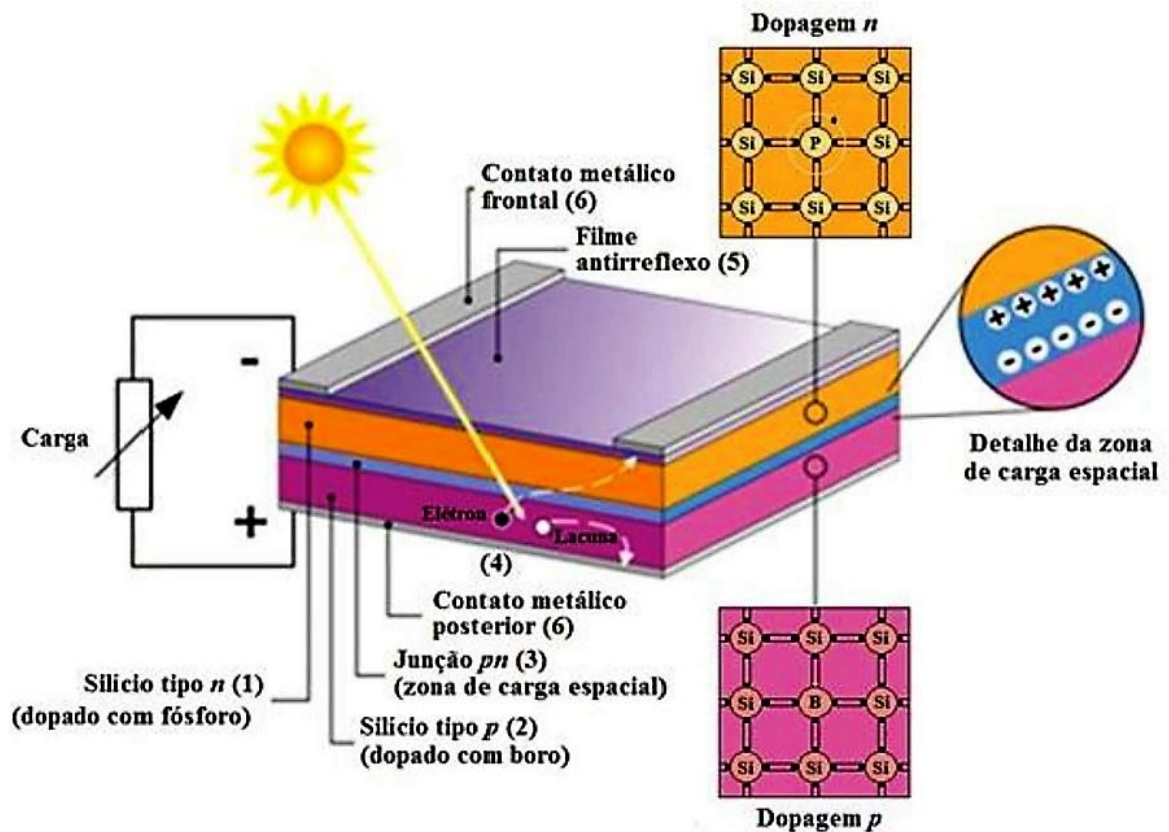


Figura 3. Célula fotovoltaica de silício (1) região tipo *n*; (2) região tipo *p*, (3) zona onde se formou a junção *pn* e o campo elétrico; (4) geração de par elétron-lacuna; (5) filme antirreflexo; (6) contatos metálicos ou fitas de cobre revestidas de chumbo e estanho. Fonte: Pinho e Galdino, 2014.

A junção *pn* é resultado da introdução controlada de impurezas no semiconductor, também conhecida como dopagem. Por exemplo, os átomos de silício possuem 4 elétrons de valência, os quais estabelecem ligações covalentes com átomos vizinhos, formando uma rede cristalina. Ao introduzir um átomo pentavalente, como fósforo, arsênio ou antimônio, haverá um elétron em excesso fracamente ligado ao seu átomo original. Como a sua energia de ligação é muito baixa ($\sim 0,044$ eV), a energia térmica na temperatura ambiente é capaz de libertá-lo para a banda de condução. As impurezas doadoras de elétrons, como as citadas, são conhecidas como dopantes do tipo *n* (Pinho e Galdino, 2014).

Por outro lado, ao se introduzir um átomo trivalente, como boro (B), haverá a falta de um elétron para completar as ligações do átomo de silício da rede, isto é, uma lacuna ou buraco. Com energia térmica a temperatura ambiente, um elétron de um átomo vizinho pode facilmente assumir a posição da lacuna, deixando o átomo com carga negativa. Em função disso, o átomo de boro é uma impureza aceitadora de elétrons ou um dopante do tipo *p*. Alumínio, gálio e índio também são dopantes tipo *p*. Além disso, na célula FV, há um contato elétrico frontal (malha

metálica) na região n , assim como um contato traseiro na região p . Se esses contatos forem conectados externamente por meio de um condutor, haverá uma circulação de elétrons (Pinho e Galdino, 2014).

3.2 Tecnologias de Módulos Fotovoltaicos

Existem diferentes tecnologias de módulos FV disponíveis no mercado. Atualmente, as tecnologias silício cristalino (c-Si), também conhecidas como de “Primeira Geração” por serem as mais antigas, respondem por mais de 95% da produção total de módulos FV, e serão o foco deste trabalho. As células c-Si podem ser monocristalinas (em inglês, *single-crystalline silicon* ou sc-Si) ou multicristalinas (em inglês, *multi-crystalline silicon* ou mc-Si), também chamadas de policristalinas. As células monocristalinas, compostas de *wafers* fabricados por um método de crescimento de cristal único, apresentam eficiências entre 20% e 24%. As células de silício multicristalino, também chamadas de policristalino, são formadas com *wafers* multicristalinos, fabricados a partir de um processo de solidificação por fundição. Células policristalinas estão em produção devido ao menor preço de fabricação, contudo são menos eficientes, em torno de 18% a 20% (IEA, 2014a; Masson et al., 2020).

Módulos de filme fino (*thin film*), também conhecidos como de “Segunda Geração”, são formados pela deposição de camadas finas de poucos micrômetros (μm), compostas por materiais semicondutores diferentes, sucessivamente, sobre um material de suporte rígido ou flexível, como vidro, aço inoxidável ou plástico. Os materiais de filme fino mais utilizados comercialmente são telureto de cádmio (CdTe), cobre-índio-gálio-selênio (CIGS), disseleneto de cobre e índio (CIS) e de silício amorfo (a-Si) (Dias, 2015; Lima et al., 2017; Masson et al., 2020, 2019; Pinho e Galdino, 2014).

A “Terceira Geração” é composta por tecnologias emergentes, como células de concentração (em inglês *Concentrator Photovoltaic* ou CPV), células orgânicas e células multijunção. Os módulos CPV utilizam lentes para focar a luz solar e células compostas por elementos dos grupos III-V, como arsenieto de gálio (GaAs). As células orgânicas de filme fino utilizam corante ou semicondutores orgânicos como camada ativa de coleta de luz. (Dias, 2015; Masson et al., 2020, 2019; Pinho e Galdino, 2014). Nas células multijunção, duas células (*Tandem Cells*) ou mais são dispostas em uma pilha, nas quais as células superiores devem ser transparentes em um determinado espectro para permitir que as células inferiores estejam ativas, de forma que uma gama mais ampla de luz solar pode ser absorvida, e a eficiência total maximizada. (Masson et al., 2019; Weckend et al., 2016). As células compostas por perovskita (titanato de cálcio, CaTiO_3) também estão sendo pesquisadas, especialmente as que são *Tandem Cells*. (Masson et al., 2020)

A **Figura 4** apresenta a composição dos módulos fotovoltaicos de silício cristalino (c-Si), silício amorfo (a-Si), filme fino de cobre-índio-gálio-selênio (CIGS) e filme fino de Telureto de Cádmio (CdTe) de 2014 e a expectativa para 2030.

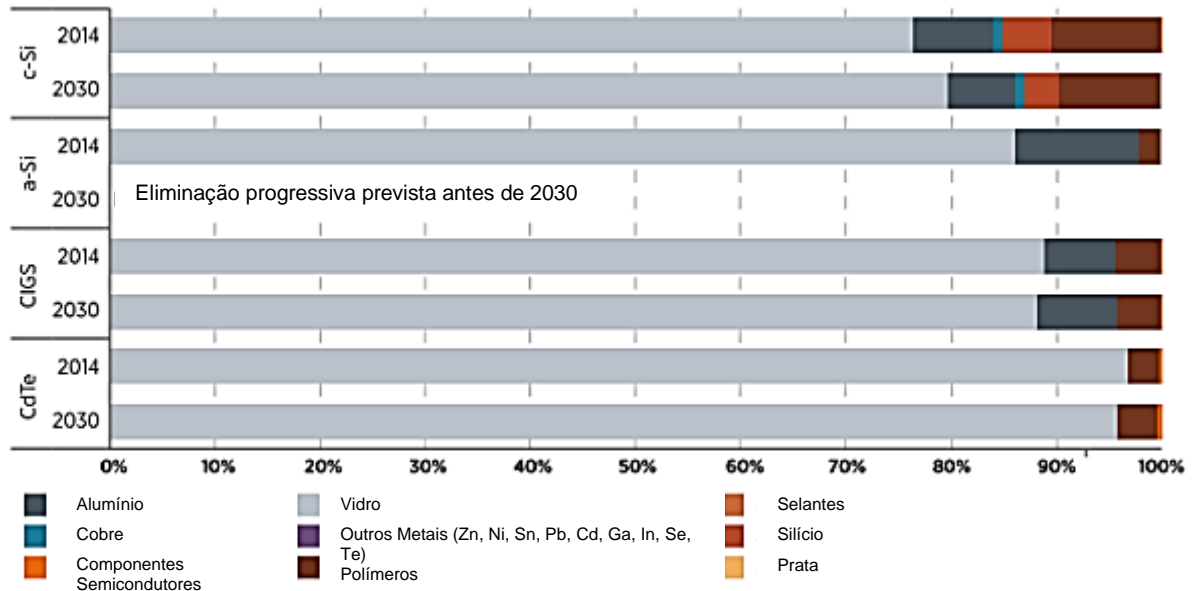


Figura 4. Evolução até 2030 dos materiais utilizados para diferentes tecnologias de módulos FV, em porcentagem com relação à massa total do módulo. Adaptado de Weckend et al., 2016, baseado em Marini et al., (2014); Pearce (2014); Raithel (2014); Bekkelund (2013); NREL (2011) e Sander et al. (2007).

Observa-se na **Figura 4** que todas as tecnologias são majoritariamente compostas de vidro ($\approx 75 - 95\%$). As tecnologias c-Si, a-Si e CIGS apresentam cerca de 10% de alumínio, diferentemente dos módulos CdTe. A maior parcela do alumínio é proveniente da moldura que confere sustentação ao módulo. As quatro tecnologias apresentam uma fração de polímeros, os quais atuam como encapsulantes das células FV e como camada traseira, ou *backsheet*, que protege o material. Os módulos c-Si apresentam um percentual maior de polímeros ($\approx 10\%$) em relação às outras tecnologias e destacam-se pela presença de silício e cobre. Os módulos CIGS e CdTe têm outros componentes semicondutores, em vez do silício, os quais representam menos de 1% do módulo total (Weckend et al., 2016).

Pesquisas concluíram que a tendência é reduzir o uso de materiais por unidade de potência e de substâncias potencialmente perigosas (Weckend et al., 2016). Conforme visualizado na **Figura 4**, o conteúdo de vidro dos módulos c-Si deverá aumentar em 4%, de 2014 para 2030, totalizando 80% do peso do módulo. As projeções para 2030 informam que a principal economia de material incluirá uma redução na quantidade de silício de 5% em 2014 para 3% em 2030, assim como uma redução de 1% no alumínio e uma redução de 0,01% em

outros metais. Espera-se que o consumo de prata seja reduzido progressivamente, por meio de melhores processos de metalização e do uso de camadas de cobre ou níquel/cobre (Raithel, 2014).

A **Figura 5** apresenta a produção anual de módulos FV, em GW, dos tipos de tecnologia mais utilizados.

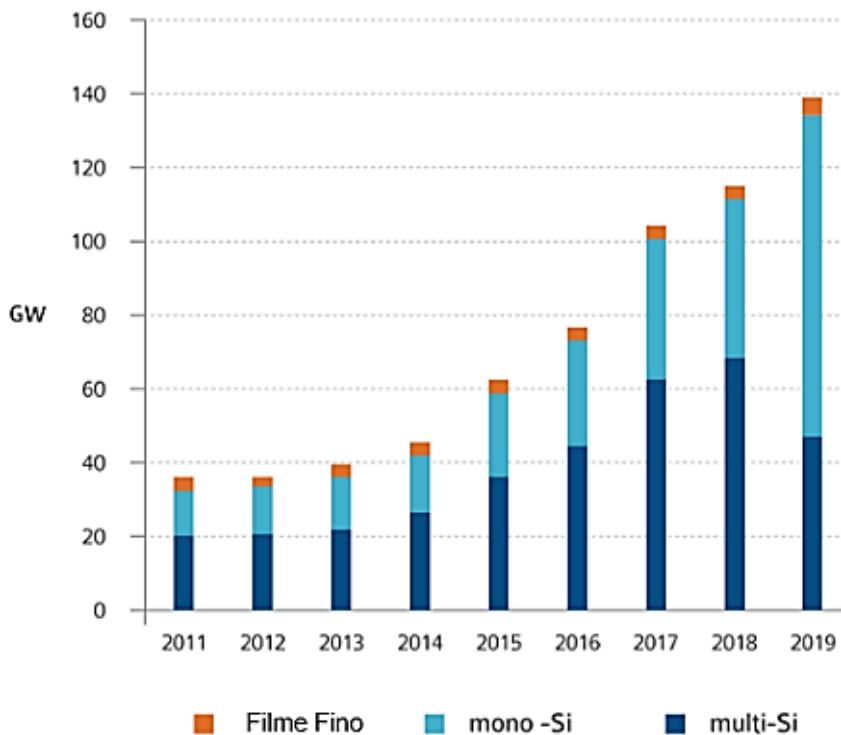


Figura 5. Produção anual de módulos FV, medida em GW, por tipo de tecnologia. Adaptado de Masson et al., 2020.

Como exposto na **Figura 5**, a produção global das principais tecnologias de módulos FV, c-Si e filme fino aumentou de 116 GW em 2018 para 140 GW em 2019. Em 2019, os módulos c-Si responderam por 96% da produção global de módulos FV, mantendo-se no nível do ano anterior. Entre os módulos fotovoltaicos c-Si, os módulos monocristalinos tiveram a maior participação (62%) do que os módulos fotovoltaicos multicristalinos (34%). Isso foi impulsionado pela tendência de busca por maior eficiência de conversão no mercado, pelo aumento da oferta e pela redução do preço dos *wafers* monocristalinos. Quanto aos módulos FV de filme fino, o aumento da produção de módulos FV CdTe pela First Solar (EUA) aumentou a participação dos módulos de filme fino de 2,4% em 2018 para 4,0% (Masson et al., 2020).

A China tem mais de 95% da participação da produção global de *wafers* c-Si. De acordo com um relatório do ramo de silício da “Associação da Indústria de Metais Não Ferrosos

da China”, a produção de *wafers* na China em 2019 era de 136 GW e houve uma mudança para a tecnologia monocristalina. Em 2018, a participação da produção total de *wafer* multicristalino era de 41% e caiu para 27% em 2019 (Masson et al., 2020).

3.3 Componentes e Composição dos Módulos de Silício Cristalino

O silício utilizado nos módulos de c-Si, necessita ser ultrapuro. Pode ser utilizado o silício grau eletrônico (Si-gE), que é a mesma matéria prima da indústria eletrônica (*chips*), cuja pureza é de 99,9999999%, também denominado 9N (nove noves). Contudo, é preferido o silício grau solar (Si-gS), com 99,9999% (6N), visto ter menor custo, porém o Si-gS não pode ser usado na indústria eletrônica. O Si-gE é obtido, por meio de uma rota denominada processo Siemens, a partir do silício impuro, que é o silício grau metalúrgico (Si-gM), com pureza de ~99%. Já o Si-gS é obtido por meio do processo chamado Siemens modificado, ou por meio de outras rotas alternativas. O Si metalúrgico (Si-gM), por sua vez, é obtido da sílica (SiO₂) em fornos a arco elétrico numa temperatura que pode atingir 1780 °C, utilizando como matéria prima quartzo ou areia e carvão (Pinho e Galdino, 2014).

Como já mencionado, o módulo c-Si pode ser monocristalino, isto é, cada célula FV é um grão único ou policristalino (ou multicristalino), isto é, cada célula FV ser composta de vários grãos.



Figura 6. Módulos de silício cristalino (primeira geração); a esquerda, módulo monocristalino; a direita, módulo policristalino. Fonte: Krenzinger (2019).

Na **Figura 6**, pode-se visualizar que as células FV dos módulos policristalinos apresentam formato retangular ou quadrado visto que o silício é fabricado em blocos e depois é cortado em lâminas finas. Dessa forma, há o aproveitamento máximo da área do módulo. Em contraste, as células FV dos módulos monocristalinos apresentam cortes nas extremidades por

causa do processo de fabricação que gera lingotes (com seção circular) na formação de um único grão (Pinho e Galdino, 2014).

As **Figura 7** e **Figura 8** informam mais sobre os componentes dos módulos de c-Si

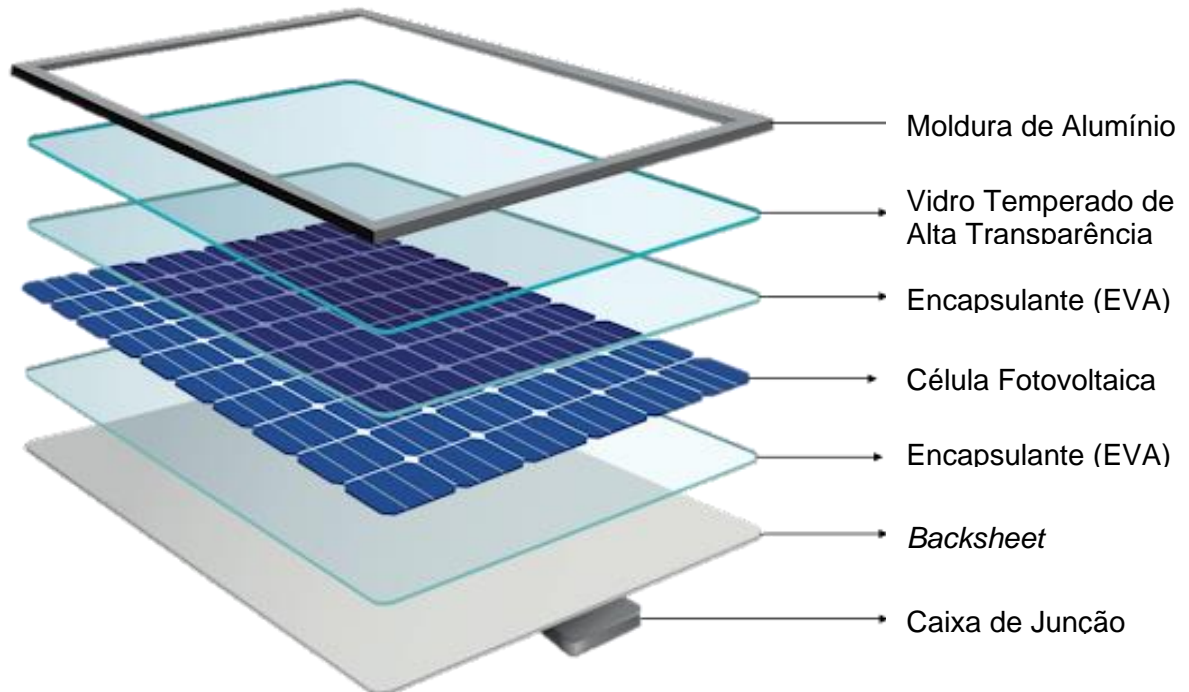


Figura 7. Componentes de um módulo fotovoltaico de silício cristalino. Fonte: Adaptado de (Portalsolar, 2021a).

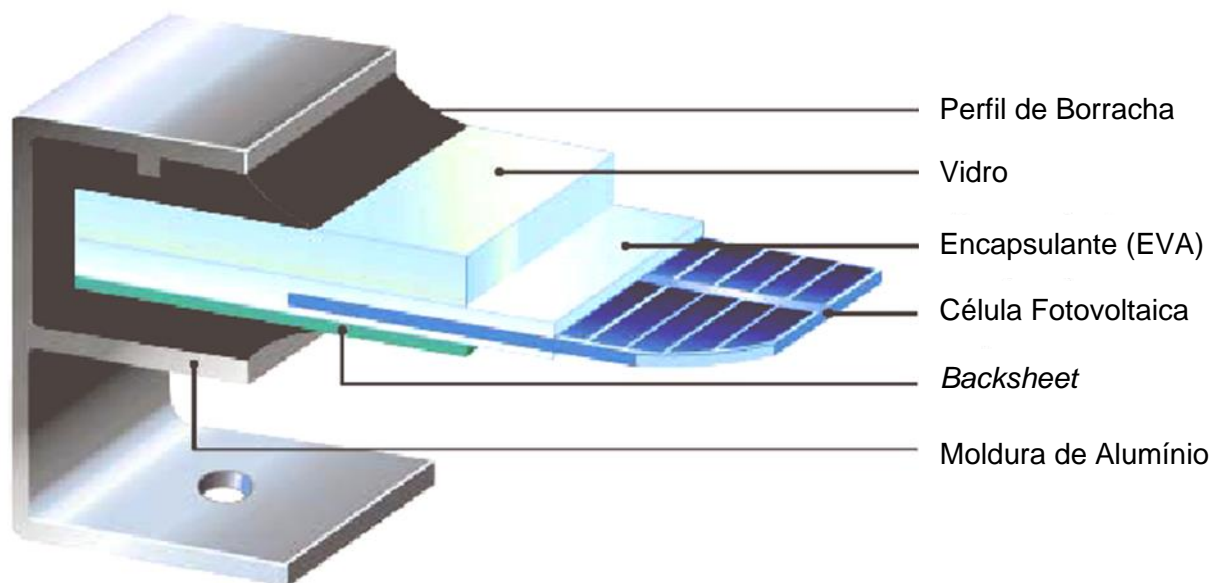


Figura 8. Encapsulamento das células do módulo (corte transversal à moldura). Fonte: Adaptado de Krenzinger (2019).

Essa tecnologia é composta pelos seguintes materiais: vidro temperado de alta transparência, etileno acetato de vinila (EVA) para encapsular a célula FV, células FV de silício cristalino com seus contatos metálicos de prata e cobre, uma segunda camada de EVA estabilizado para proteger a célula FV, uma folha traseira polimérica, também conhecida como *backsheet*, uma moldura de alumínio e caixa de junção que faz a conexão com o restante da instalação elétrica.

O *backsheet* é uma combinação de polímeros, que pode ser composta de etileno acetato de vinila (EVA), tereftalato de polietileno (PET) e fluoreto de polivinila (PVF ou Tedlar®) (Dias et al., 2017; Fandra et al., 2019a; Huang et al., 2017; Weckend et al., 2016). Os copolímeros de etileno acetato de vinila (EVA) são termoplásticos produzidos por meio da copolimerização do monômero de acetato de vinila e etileno (Medeiros, 2016). O EVA apresenta flexibilidade e aderência (BRASKEM, 2018). O tereftalato de polietileno (PET) é um polímero termoplástico, um poliéster formado pela reação entre o ácido tereftálico e o etileno glicol (Mancini et al., 1998; Romão et al., 2009). O PET apresenta baixa capacidade de absorção de umidade (Ensinger, 2021). O fluoreto de polivinila (PVF) é um material termoplástico, produzido pela empresa DuPont e registrado como Tedlar®. O PVF é usado principalmente em revestimentos anti-inflamabilidade de interiores de aviões e *backsheet* de módulos fotovoltaicos. O fluoreto de polivinil é um fluoropolímero termoplástico com a unidade de fluoreto de vinil repetida, e é estruturalmente muito semelhante ao cloreto de polivinila (Britannica, 2021; DuPont, 2021; Huber et al., 2009).

As células fotovoltaicas são formadas por silício ultrapuro (dopado com boro, fósforo e alumínio), uma malha traseira feita de pasta de prata e alumínio impressa, uma malha frontal de prata, fitas condutoras de cobre, além de camadas de antirreflexo e de passivação (Pinho e Galdino, 2014).

A **Figura 9** detalha os componentes das células FV de c-Si e a **Figura 10** apresenta uma foto de uma célula fotovoltaica real.

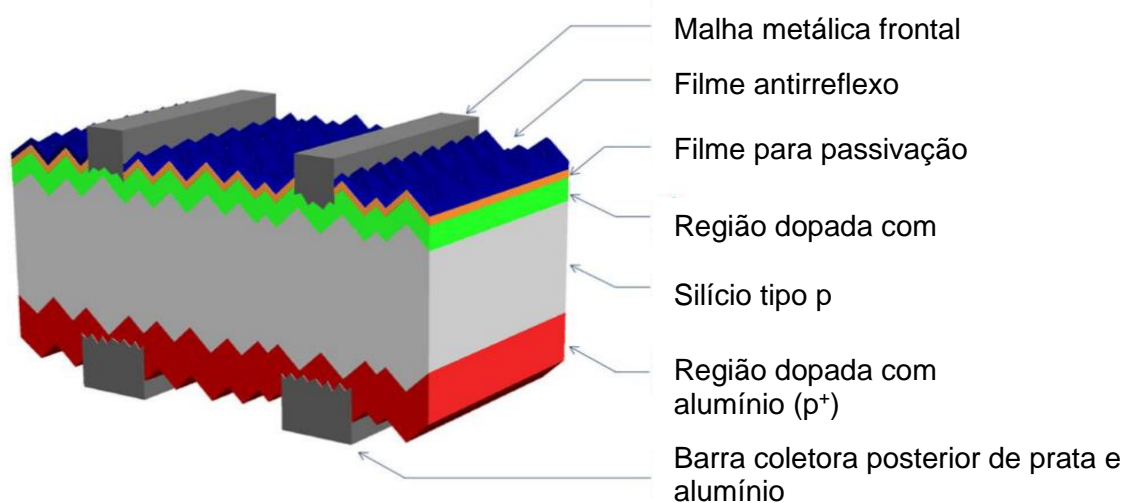


Figura 9. Estrutura básica de uma célula fotovoltaica de silício cristalino. Fonte: Pinho e Galdino, 2014.

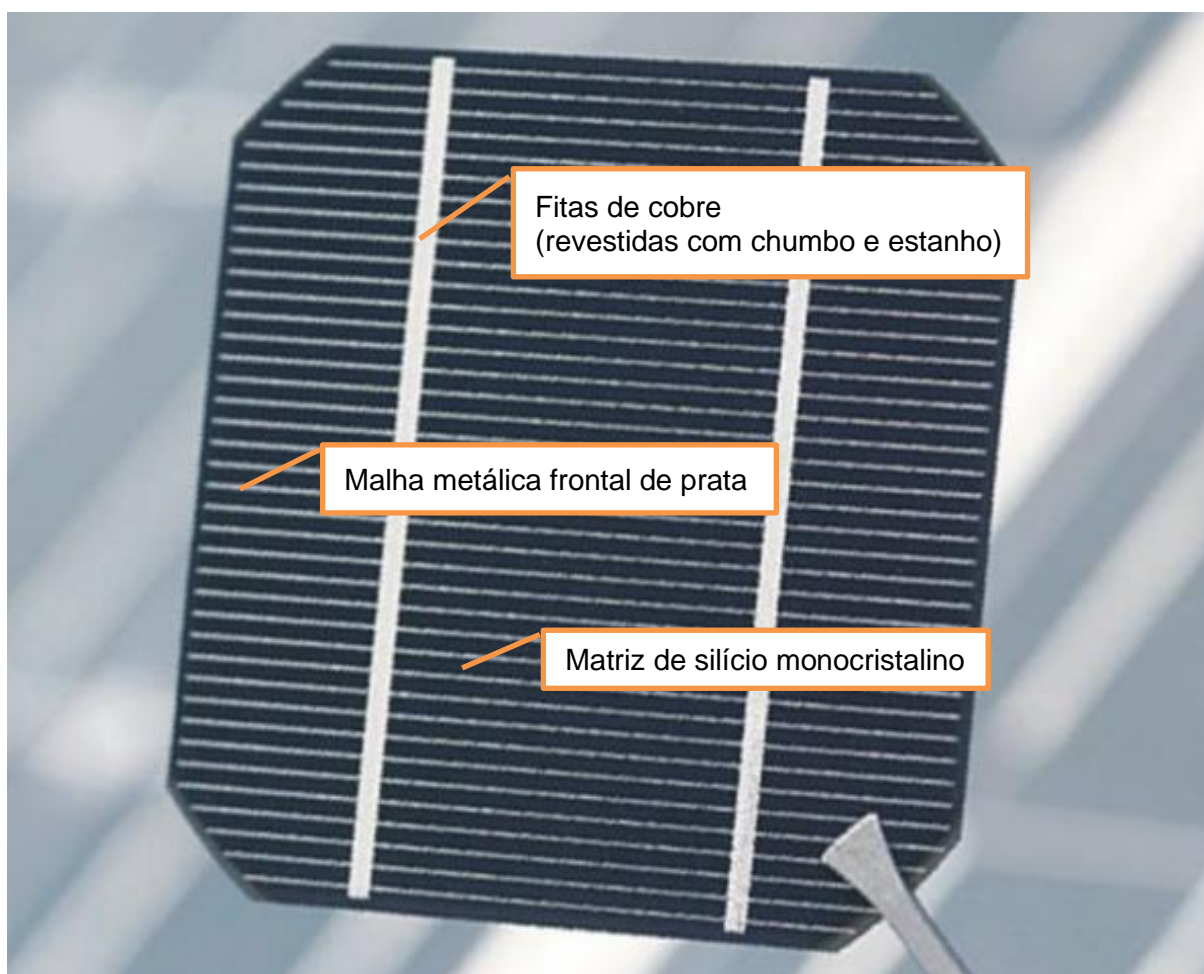


Figura 10. Célula fotovoltaica de silício monocristalino. Fonte: Adaptado de Pinho e Galdino, 2014.

Conforme apresentado na **Figura 9**, a região *p* é dopada com alumínio, para reduzir a recombinação na face posterior, denominada de campo retrodifusor ou BSF (*back surface field*). As pastas de alumínio para formar o BSF, a de prata para produzir a malha metálica frontal (**Figura 10**), e a de alumínio-prata para formar o contato posterior são depositadas por serigrafia e processadas em forno de esteira para ser sinterizado, dando lugar a uma liga metálica de prata. As fitas de cobre (**Figura 10**) são soldadas (ao longo de suas superfícies) à célula FV por uma mistura de chumbo e estanho. O filme antirreflexo pode ser composto por dióxido de titânio, TiO₂. (DeBergalis, 2004; Huang et al., 2017; Pagnanelli et al., 2017; Pinho e Galdino, 2014; Raitel, 2014; Strachala et al., 2017).

Sobre a composição geral dos os módulos típicos c-Si, alguns autores informaram que, em massa, contêm cerca de 76% de vidro (superfície do módulo), 10% de polímero (camadas encapsulantes e *backsheet*), 8% de alumínio (principalmente a moldura), 5% de silício (células solares), 1% de cobre (interconectores) e menos de 0,1% de prata (linhas de contato) e outros metais (principalmente estanho e chumbo), mas os valores percentuais frequentemente variam em diferentes marcas e anos de fabricação. Comparando dados de diferentes autores, há discrepância especialmente no conteúdo metálico, ao passo que as quantidades de vidro, polímeros e moldura de alumínio são mais uniformes (Padoan et al., 2019; Peeters et al., 2017; Weckend et al., 2016).

3.4 Crescimento da Capacidade Instalada da Energia Solar Fotovoltaica

A energia elétrica de origem solar fotovoltaica representa uma alternativa tecnológica competitiva em relação às outras fontes tradicionais, uma vez que sua fonte é inesgotável na escala de tempo humana e também é mais sustentável (Pinho e Galdino, 2014; Tao e Yu, 2015). A “Agência Internacional de Energias Renováveis” (em inglês, *International Renewable Energy Agency - IRENA*) mostrou que, em 2019, as fontes de energia renováveis com a maior participação do mercado, em capacidade instalada mundial, foram a hidrelétrica (44,7%), a eólica (23,4%) e a solar fotovoltaica em terceiro lugar com 22,9% (IRENA, 2021a).

Em função de diversas vantagens, a instalação solar FV tem crescido a taxas sem precedentes desde o início dos anos 2000 (Weckend et al., 2016). O mercado global de FV aumentou em mais de 1500% em apenas seis anos, começando com 21,6 GW em 2010 e atingindo 306,5 GW em 2016 (SolarPower Europe, 2017). A energia FV mundial cresceu de 2,0% em 2009 para 22,9% em 2019, dentre as fontes de energias renováveis (IRENA, 2021a).

De acordo com o site da IRENA (2021a), a capacidade instalada mundial foi de 22.817 MW (2009) para 578.553 MW (2019) em apenas uma década, conforme exposto na **Figura 11**. Em 2018, a capacidade instalada foi de 480.984 MW.

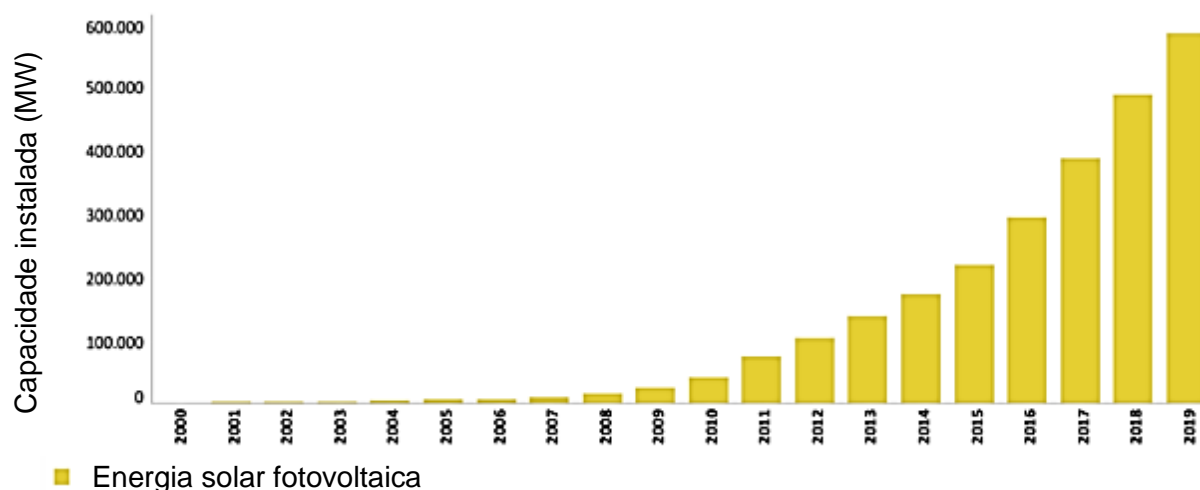


Figura 11. Capacidade instalada (MW) da energia solar fotovoltaica mundial de 2000 a 2019. Adaptado de IRENA, 2021.

Ademais, a “Agência de Energia Internacional”, em inglês *International Energy Agency (IEA)*, informou valores ainda maiores. No “*IEA PVPS Report - Trends in Photovoltaic Applications 2019*”, foi informado que a capacidade instalada FV global acumulada no final de 2018 foi de 512,3 GW (Masson et al., 2019). O relatório “*IEA PVPS Report - Trends in*

Photovoltaic Applications 2020” divulgou que mais de 623,2 GW de usinas fotovoltaicas foram instaladas globalmente desde o início do desenvolvimento do mercado fotovoltaico, dos quais quase 72% foram instaladas nos últimos cinco anos. Ao longo dos anos, um número crescente de mercados começou a contribuir para instalações fotovoltaicas globais, e o ano de 2019 fechou com um número recorde de novos países instalando um número significativo de módulos FV. De acordo com esse relatório, no final de 2019, a capacidade instalada FV global representava 623,2 GW de instalações FV acumuladas. Cabe destacar que a maior parte destas novas instalações foi em mercados fotovoltaicos não tradicionais, consolidando uma mudança no mercado (Masson et al., 2020).

As projeções do crescimento FV global até 2050 são mostradas na **Figura 12**. O estudo foi divulgado pela IRENA em parceria com a IEA em 2016, baseado em dados já publicados em 2014.

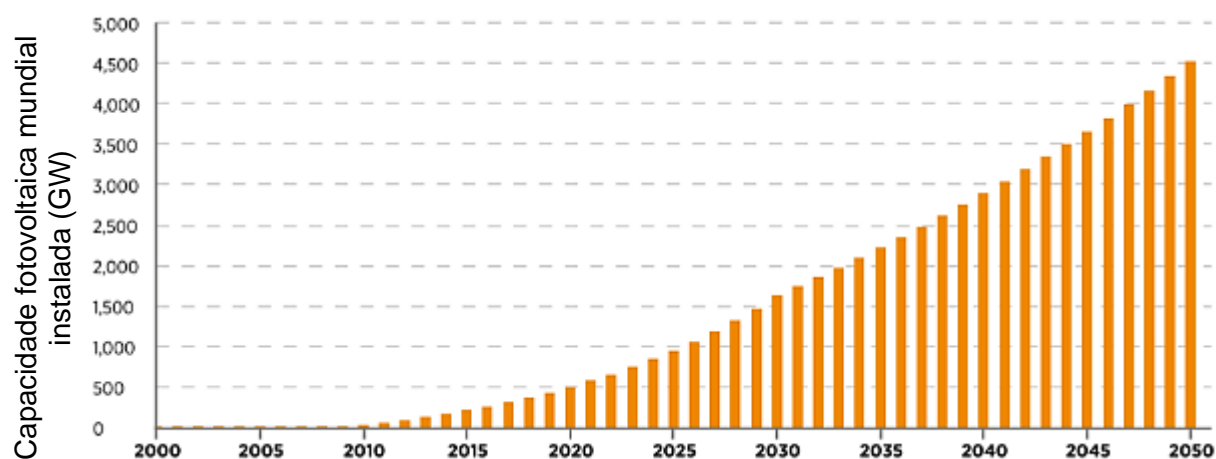


Figura 12. Capacidade FV global acumulada projetada. Fonte: Adaptado de Weckend et al., 2016 (IRENA), baseado em IEA, 2014.

Nessa projeção exposta na **Figura 12**, a estimativa é que em 2050 a capacidade acumulada seja em torno de 4.500 GW (IEA, 2014a; Weckend et al., 2016). Como se pode visualizar na **Figura 12**, a projeção para 2020 feita na época era de 500 GW de capacidade instalada mundial, entretanto esse valor já foi ultrapassado mesmo em 2019, com 578,5 GW conforme a IRENA (2021a), e 623,2 GW, conforme a IEA (Masson et al., 2020). Se for mantida a tendência atual do mercado, possivelmente serão atingidos valores maiores de 4.500 GW em 2050.

3.5 Principais Mercados Fotovoltaicos Mundiais

A **Figura 13** apresenta o alcance da energia fotovoltaica em cada país por habitante no final de 2019, medido em watts por habitante.

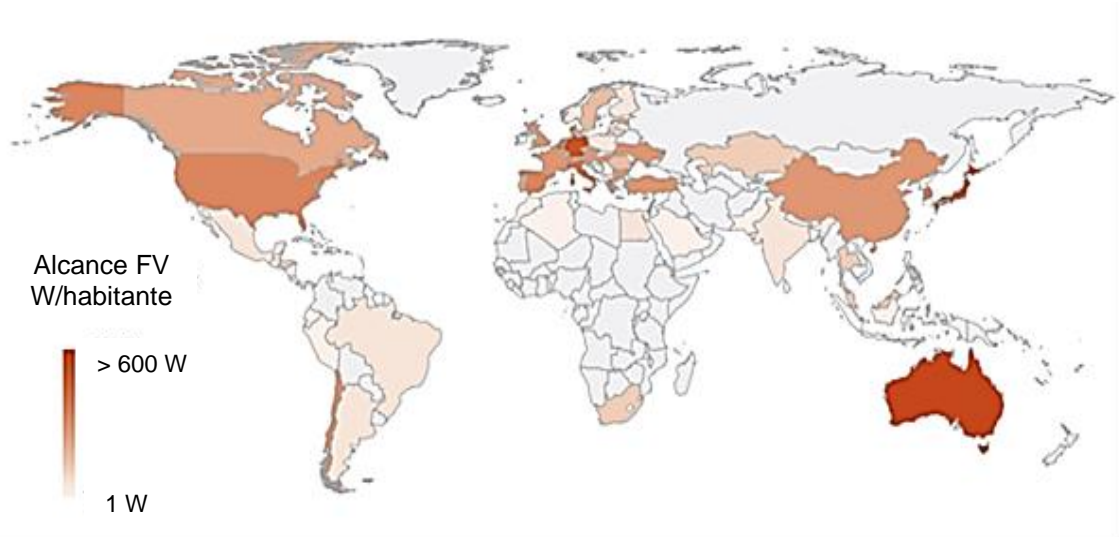


Figura 13. Alcance da energia FV para cada país em 2019, medido em W/habitante. Adaptado de Masson et al., 2020.

Pode-se notar na **Figura 13** os países que mais se destacam em capacidade instalada fotovoltaica por habitante. Em primeiro lugar, a Austrália atingiu a maior capacidade instalada FV por habitante com 644 W/habitante, em apenas alguns anos. A Alemanha está em segundo lugar, com 589 W/habitante. O Japão vem em seguida com 500 W/habitante, pois ainda excede a capacidade instalada de 425 W/habitante existente na Bélgica (Masson et al., 2020).

Pode-se ver na **Figura 14** os países que tiveram a maior capacidade instalada acumulada no final de 2019, medida em percentual.

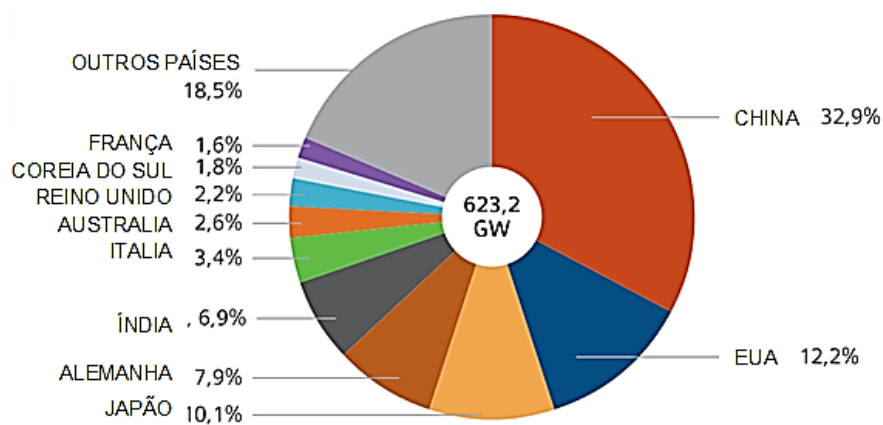


Figura 14. Capacidade instalada fotovoltaica acumulada dos países no final de 2019, medida em percentual. Adaptado de Masson et al., 2020.

Considerando a capacidade total instalada, a China ficou em primeiro lugar, atingindo 205,2 GW em 2019. No ranking de países de 2019, que pode ser visualizado na **Figura 14**, os países na sequência são Estados Unidos (75,8 GW), Japão (63,2 GW), Alemanha (49,0 GW), Índia (42,9 GW), Itália (20,9 GW), Austrália (16,3 GW), Reino Unido (13,4 GW), Coreia do Sul (11,2 GW) e França (9,93 GW). Logo após a França, está a Espanha com 9,91 GW (Masson et al., 2020).

Atualmente o maior mercado é a região Ásia-Pacífico, que está produzindo mais de 351,2 GW em eletricidade FV. Em 2019, a região representou 52% das instalações fotovoltaicas globais. O expressivo crescimento verificado na China e na Índia ocorreu devido a políticas favoráveis, preços baixos de módulos fotovoltaicos e programas de eletrificação rural em larga escala. Na China, mais do que incentivar o uso da tecnologia através de programas governamentais, a política mais agressiva está voltada para a produção e exportação de células e módulos fotovoltaicos. Em 2012, a China, que fabricou 23 GWp em módulos fotovoltaicos, deteve 64% da produção mundial. As indústrias instaladas em países asiáticos, não necessariamente com tecnologia desenvolvida nacionalmente, dominaram o mercado em 2012 com 85% (Masson et al., 2020; Pinho e Galdino, 2014).

A China continuou sendo o principal mercado na Ásia, com mais de 30 GW instalados em 2019, e continua a liderar o mercado fotovoltaico asiático e global, tendo programas para promover produtos de alta eficiência, enquanto a indústria continua crescendo. A tendência é que a China permaneça como líder do mercado e da indústria por vários anos. O Japão, com 7 GW instalados em 2019, é um dos mercados FV mais antigos por causa de políticas governamentais a partir do Protocolo de Kyoto e, na última década, experimentou um desenvolvimento significativo. Há alguns anos, a Austrália tem experimentado um rápido e massivo desenvolvimento, começando em aplicações em telhados nas residências e movendo-se rapidamente para escalas maiores. A Austrália é também o lar de um dos principais centros de pesquisa de classe mundial sobre FV, e somente em 2019 instalou 4,8 GW (Masson et al., 2020; Pinho e Galdino, 2014).

A Europa foi pioneira e liderou o desenvolvimento FV por quase uma década e representou mais de 70% do mercado global de FV acumulado até 2012. Essa liderança ocorreu também porque vários países europeus implementaram medidas visando diminuir o custo das instalações FV para a comunidade, alterando retroativamente os níveis de remuneração ou adicionando impostos. Entretanto, o acelerado desenvolvimento do setor FV que a Europa

experimentou levou a uma forte oposição de outros setores de energia, causando um declínio do mercado FV europeu. A partir de 2013, as instalações FV europeias não acompanharam o rápido crescimento do resto do mundo, principalmente em relação à Ásia e às Américas. Em função disso, a Europa focou em melhorar a competitividade e estabeleceu novas políticas, de forma a duplicar sua participação de mercado em 2019, com 15,9 GW instalado, que representaram 18% do mercado Global PV. Os países europeus tiveram 131,3 GW de capacidade fotovoltaica cumulativa até o final de 2019, a segunda maior capacidade global. É importante distinguir a União Europeia e os seus países, que beneficiam de um quadro regulamentar comum para parte do mercado energético, e outros países europeus que têm seus próprios regulamentos de energia e não fazem parte da União Europeia (Masson et al., 2020, 2019).

As Américas tinham a terceira maior capacidade total acumulada em 2019 com 101,1 GW. O México experimentou um crescimento significativo e teve uma capacidade total acumulada de 5,0 GW em 2019. Após o México, o Brasil se destaca pela sua capacidade instalada. O Chile instalou 2,7 GW e é um dos mercados mais dinâmicos da região. Com um nível de irradiação recorde no norte do país, as usinas fotovoltaicas surgiram rapidamente com níveis de custos de produção recorde. A Argentina tinha 775 MW e o Peru, 284 MW de capacidade instalada acumulada no final de 2019 (Masson et al., 2020).

3.6 Mercado Fotovoltaico no Brasil

O Brasil continua sendo um dos mercados mais importantes e terminou o ano de 2019 com 4,5 GW de capacidade instalada acumulada, sendo a maior parte da capacidade recém-instalada proveniente da geração distribuída. Geração distribuída é o termo dado à energia elétrica gerada no local de consumo ou próximo a ele, sendo válida para diversas fontes de energia renováveis como a energia solar, eólica e hídrica. No Brasil, a definição de geração distribuída é feita pelo Artigo 14º do Decreto Lei nº 5.163 de 2004 (Masson et al., 2020; Portalsolar, 2021b). É possível visualizar um exemplo de geração distribuída na **Figura 15**.



Figura 15. Exemplo de geração distribuída. Fonte: Portalsolar, 2021.

Como visto na **Figura 15**, a geração distribuída se expande pela instalação de módulos sobre os telhados de residências e prédios. No Brasil, o segmento de telhados quase triplicou com mais de 1,4 GW de novas instalações durante 2019. Várias licitações foram lançadas de 2014 até 2019 e conduziram aproximadamente 2,1 GW de projetos que agora estão conectados à rede. O governo estabeleceu uma meta de 8,6 GW até 2027. Existem isenções fiscais em vários estados, e o equipamento solar foi excluído das taxas de importação. Os altos preços da eletricidade estão impulsionando o mercado distribuído, que experimentou um grande crescimento em 2019 (Masson et al., 2020, 2019).

3.7 Energia Fotovoltaica e Emissões de Gases de Efeito Estufa

As mudanças climáticas tornaram-se um dos principais desafios enfrentados pela humanidade. A redução drástica das emissões de gases de efeito estufa representa uma prioridade vital, como foi mais uma vez enfatizado pelos últimos relatórios do IPCC (Masson et al., 2019). As fontes de energia fotovoltaica geram energia com baixos níveis de emissões de carbono (IEA, 2014b). Em contrapartida, o setor energético como um todo é responsável por grande parte das emissões globais de CO₂, especialmente termelétricas, petróleo e gás (Frischknecht et al., 2015). Cerca de 33,3 Gt CO₂ eq foram emitidas pelo setor de energia em 2019, sendo que 13 Gt foram atribuídas ao setor elétrico, isto é, pela combustão de carvão, gás e petróleo em usinas elétricas. A média global de emissões de carbono provenientes de diversas fontes para gerar eletricidade é de 463 gCO₂.kWh, considerando o ciclo de vida (Masson et al., 2020). Shin et al. (2017) disseram que a eletricidade gerada por combustíveis fósseis é responsável por emissões de CO₂ entre 400 g e 1000 g de CO₂ eq / kWh, enquanto a produção de eletricidade de origem fotovoltaica resulta em até 15 gCO₂.kWh, dependendo da tecnologia e das condições de irradiação. Portanto, aumentar a geração de eletricidade de origem fotovoltaica pode reduzir significativamente as emissões de carbono.

Considerando a capacidade acumulada instalada em todo o mundo no final de 2018, bem como a infraestrutura específica de cada país e as condições de irradiação, mais de 590 Mt de emissões anuais de CO₂ foram evitadas pela uso da energia FV. Enquanto a geração fotovoltaica representou um pouco menos de 3% da eletricidade gerada em 2018, ela evitou cerca de 4,5% das emissões do setor elétrico no mesmo ano. Isto está ligado ao fato de que a geração fotovoltaica está sendo instalada em países de matriz energética com alta emissão de carbono, como a China e a Índia (Masson et al., 2019).

Pesquisadores da IEA calcularam as emissões totais de CO₂eq que foram evitadas pelo uso da energia fotovoltaica em 2019. Na estimativa, consideraram as fontes de energia existentes e as características da rede de cada país, bem como suas respectivas emissões de carbono. Os cálculos mostraram que a capacidade instalada FV de 2019 evitou mais de 700 milhões de toneladas de CO₂ naquele ano. Em 2019, foram evitadas 334,7 Mt CO₂ na China, 85,4 Mt CO₂ na Índia, 51,9 Mt CO₂ nos Estados Unidos, 48,8 Mt CO₂ no Japão, 25,4 Mt CO₂ na Austrália, 1,0 Mt CO₂ no Brasil (Masson et al., 2020).

No final da década de 1990, políticas governamentais na Alemanha e no Japão, impulsionadas parcialmente pelo compromisso com a redução de CO₂, conforme previsto pelo Protocolo de Kyoto, resultaram em aumentos substanciais no desenvolvimento do mercado FV. Além disso, essas políticas também visaram desenvolver o mercado dessa tecnologia para exportação (Pinho e Galdino, 2014). Em função disso, a Alemanha tornou-se pioneira mundial no uso da energia solar FV e, dessa forma, evitou emissões de gases de efeito estufa, conforme pode-se notar na **Figura 16** (ISE, 2020).

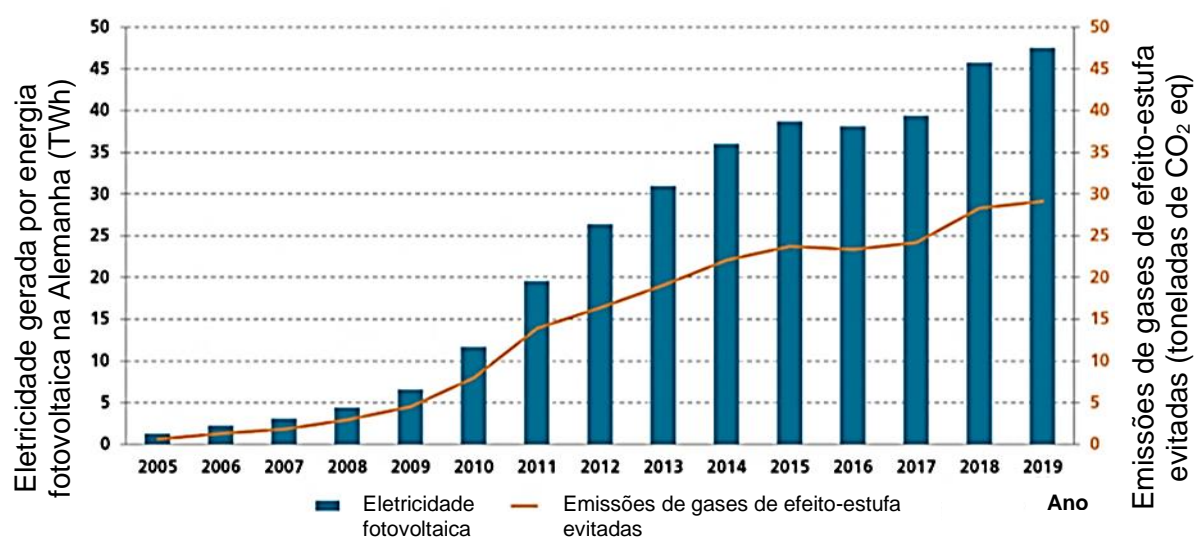


Figura 16. Emissões de gases de efeito estufa evitadas pela geração de energia FV na Alemanha (2005-2019). Adaptado de ISE, 2020.

É digno de nota que, em 2019, cerca de 29 milhões de toneladas de emissões de gases de efeito estufa, medidas em toneladas de dióxido de carbono equivalente, foram evitadas devido a 47,5 TWh de eletricidade fotovoltaica consumida na Alemanha, conforme observado na **Figura 16**. Em função disso, a Alemanha está reduzindo até mesmo a capacidade instalada percentual da eletricidade gerada por hidrelétricas, que é considerada uma alternativa renovável e sustentável, como é possível visualizar na **Figura 17**.

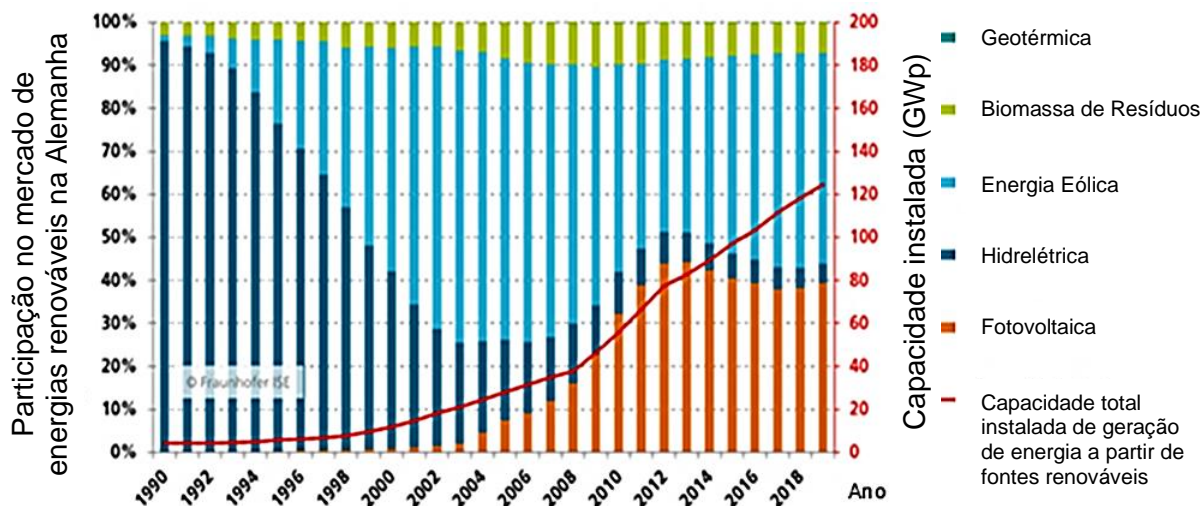


Figura 17. Participação de mercado percentual de diferentes fontes de energia renováveis e capacidade instalada total na Alemanha (1990-2019). Adaptado de ISE, 2020.

Conforme observado na **Figura 17**, 90 % da matriz energética renovável da Alemanha em 1990 era proveniente de hidrelétricas e a energia fotovoltaica era inexpressiva. Em contraste, em 2019, a participação das hidrelétricas foi de aproximadamente 10 %, ao passo que a energia fotovoltaica desempenhou 40 % da capacidade instalada. Além disso, a energia eólica está desempenhando um papel muito importante, cerca de 50 % (ISE, 2020).

A transição do uso da energia hidrelétrica para outras renováveis, como fotovoltaica e eólica, é interessante considerando o alto impacto ambiental da construção de barragens. A Alemanha pode servir de exemplo para o Brasil para ampliar o uso da energia fotovoltaica e eólica. Segundo dados da IRENA, a matriz energética renovável do Brasil em 2018 foi composta de 78,4 % de hidrelétricas, 10,8 % de biocombustíveis sólidos, 9,8 % de eólica *onshore* (no solo) e 0,8 % de fotovoltaica, além de 0,1 % de biogás e 0,1% de biocombustíveis líquidos. Esses percentuais são referentes a geração de eletricidade, medida em GWh (IRENA, 2021b).

3.8 Irradiação Solar Mundial e Potencial Fotovoltaico do Brasil

A irradiação solar é um critério importante para o desenvolvimento de projetos de sistemas fotovoltaicos. A irradiação solar é a potência da radiação solar por unidade de área, medida em W/m^2 ou $J/(s.m^2)$. Como índice de potência, a irradiação solar é mensurada de forma instantânea. A irradiação solar na base temporal diária média anual, isto é, a energia fornecida diariamente, que é medida em $kWh/m^2.dia$, é obtida pela multiplicação da potência em W/m^2 por 24 h (Pinho e Galdino, 2014).

Pode-se visualizar na **Figura 18 (página 46)** a distribuição espacial da irradiância solar média anual, medida em W/m^2 , que incide sobre a superfície da Terra. Esses dados foram estimados a partir de imagens de satélites meteorológicos, obtidos no período de 1990 a 2004. Os projetos de sistemas fotovoltaicos normalmente exigem uma irradiação de no mínimo 125 a 166 W/m^2 (veja a **Figura 18**) ou 3 a 4 $kWh/m^2.dia$ (energia total fornecida em um dia). Esses valores estes disponíveis para quase todas as áreas entre os trópicos (Pinho e Galdino, 2014).

Pode-se notar na **Figura 18** como o potencial disponível no Brasil é maior quando comparado com países da Europa, onde a conversão fotovoltaica já é utilizada amplamente. Além do tamanho do país, observa-se que em todo o território brasileiro há disponibilidade de irradiação solar equivalente ou melhor que nos países do Sul da Europa e superando países como, por exemplo, a Alemanha, país com capacidade instalada significativa de sistemas de geração fotovoltaica (Pinho e Galdino, 2014).

Na **Figura 19 (página 47)**, está apresentado o mapa brasileiro de irradiação solar em média anual, publicado pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (Pereira et al., 2006), no qual pode-se ver que as irradiâncias brasileiras estão acima de 4,40 kWh/m^2 e atingem valores de até 6,40 kWh/m^2 .

O Brasil é privilegiado pela abundante radiação solar, onde o sol aparece em média 280 dias por ano (Cabral et al., 2013). De acordo com a **Figura 20 (página 48)**, a região menos ensolarada do Brasil apresenta índices solares em torno de 1642 $kWh/m^2. ano$, que estão acima dos valores apresentados na área de maior incidência solar da Alemanha, a qual recebe cerca de 1300 $kWh/m^2. ano$ (Salamoni e Rüther, 2007)

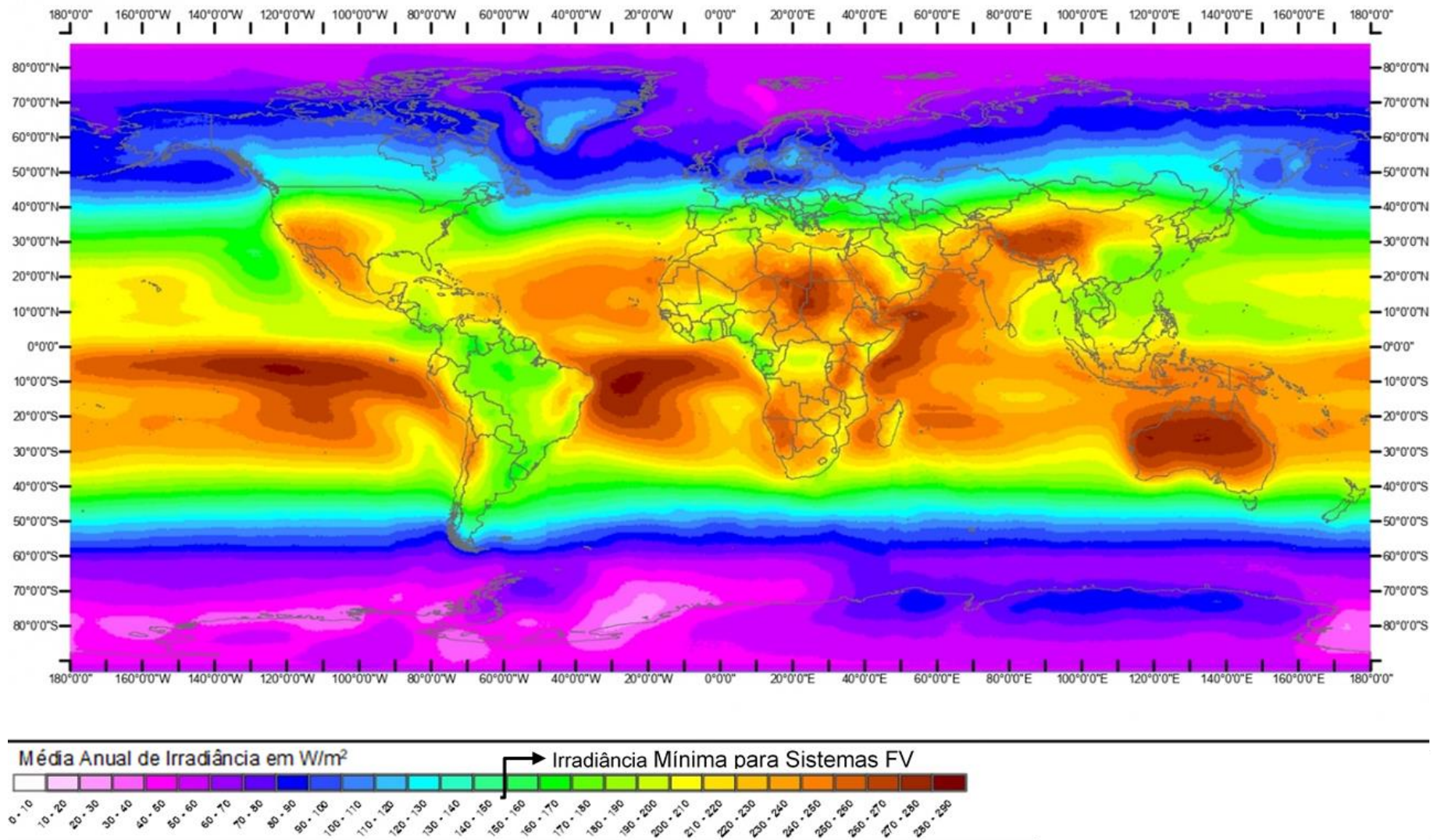


Figura 18. Mapa mundial de irradiação solar em média anual, medido em W/m^2 (dados de 1190-2004). Fonte: Adaptado de Centre for Energy and Processes (2006).

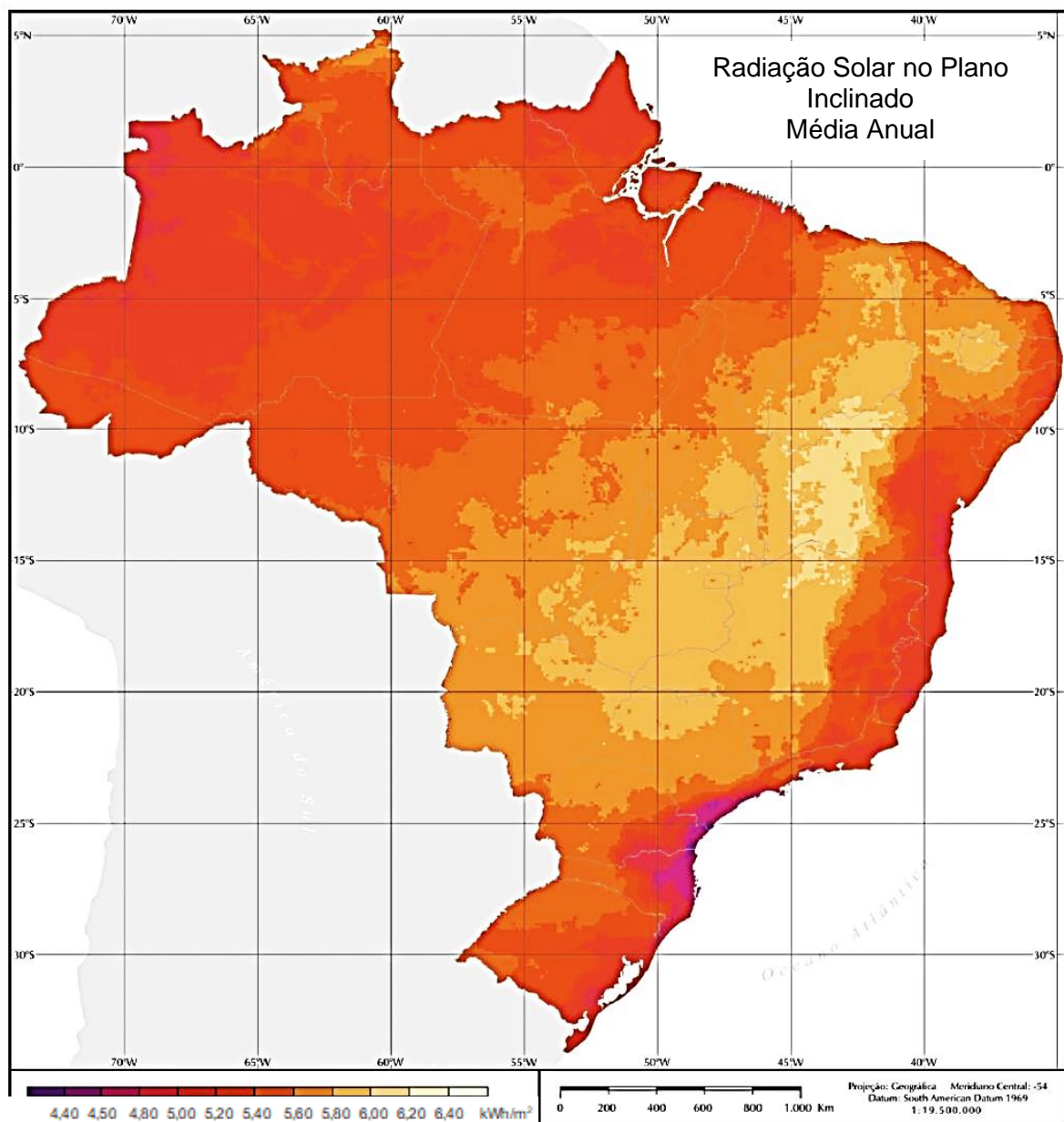


Figura 19. Mapa brasileiro de irradiação solar em kWh/m².dia. Fonte: Adaptado de Pereira et al. (2006).

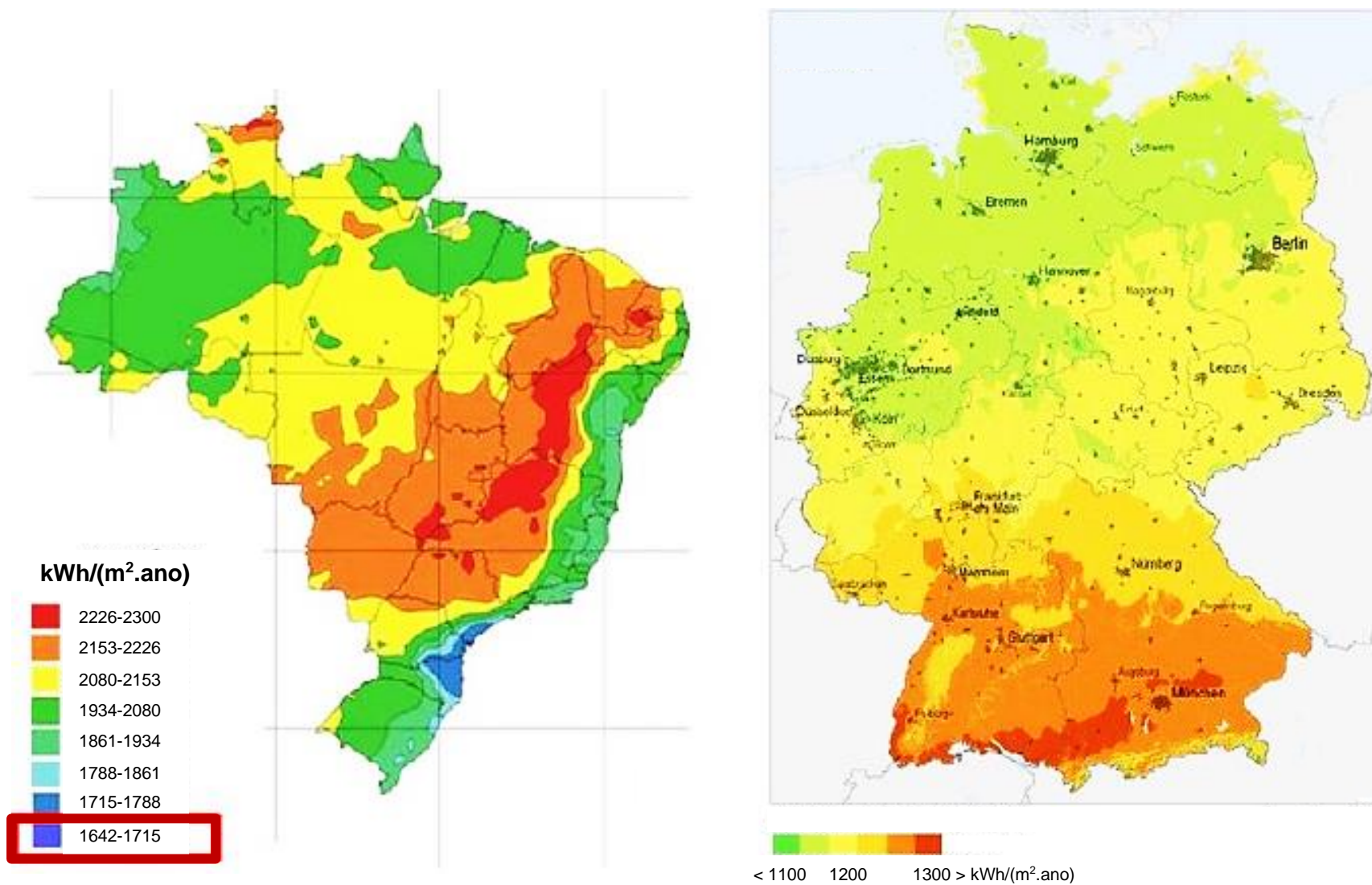


Figura 20. Média anual da irradiação solar global, em kWh/m².ano (a) Brasil. (b) Alemanha. Fonte: Adaptado de Cabral et al. (2013).

3.9 Geração do Resíduo Fotovoltaico

É importante entender que os módulos FV têm uma vida útil de cerca de 25-30 anos, devido à redução de sua eficiência (Paiano, 2015). Alguns módulos excederão sua vida útil de 25 anos, mas um número crescente de módulos chegará ao fim de sua vida útil antes desse período. As causas são danos durante a instalação ou tempestades, falhas de componentes ou incentivos econômicos de substituir módulos mais antigos por módulos de maior eficiência (Tao et al., 2020).

A origem potencial de falhas para módulos FV montados em telhados e no solo foi analisada independentemente da tecnologia e do campo de aplicação pela IEA. No estudo, concluíram que existem as falhas infantis (ou precoces), que ocorrem até 4 anos após a instalação, cuja média é de 2 anos. As principais causas desse tipo de falha são degradação induzida pela luz (observada em 0,5%-5% dos casos), mau planejamento, trabalho de montagem incompetente e más construções de suporte. Muitas falhas precoces foram identificadas dentro dos sistemas elétricos, em caixas de junção, controladores de carga, cabeamento e aterramento (IEA-PVPS, 2014).

As falhas de meia-idade ocorrem entre 5 e 11 anos após a instalação. As causas de falhas de meia-idade estão principalmente relacionadas à degradação do revestimento antirreflexo do vidro, descoloração do acetato de vinil etileno (EVA), delaminação e isolamento celular rachado. Após exposição a ciclos de carga mecânica (por exemplo, cargas de vento e neve) e mudanças de temperatura, ocorrem degradação induzida, falhas de contato na caixa de junção, quebra de vidro, estruturas soltas, quebras de interconexão de células e defeitos de diodos (DeGraaff, 2011; IEA-PVPS, 2014; Padlewski, 2014; Voder Meyer, 2013).

As falhas de desgaste ocorrem cerca de 12 anos após a instalação até o fim de vida. Neste período, falhas como as relatadas na fase de meia-idade aumentam exponencialmente, além da corrosão severa das células e interconectores. Na fase de desgaste, estudos anteriores com dados estatísticos sobre falhas de módulos fotovoltaicos observaram que 40% dos módulos fotovoltaicos inspecionados sofriam de pelo menos uma célula com microfissuras. (DeGraaff, 2011; Padlewski, 2014; Voder Meyer, 2013).

Em função disso, muitos estudos estão sendo conduzidos para estimar a quantidade gerada do resíduo FV ao longo dos anos. Paiano (Paiano, 2015) estimou que a quantidade total mundial de resíduos gerados no período 2012-2038 será equivalente a 1.957.099 t,

correspondendo às instalações fotovoltaicas de 1987 a 2013. Neste estudo, também foram estimadas 6.281.868 t a serem descartadas durante o período 2039-2050, correspondentes às instalações de 2014-2025. Então, o total mundial de resíduos fotovoltaicos estimado por Paiano et al. (2015) para 2050 é igual a 8.238.967 t.

Outra pesquisa feita pela IRENA indicou valores ainda mais expressivos, como pode ser observado na **Figura 21** e **Figura 22**.

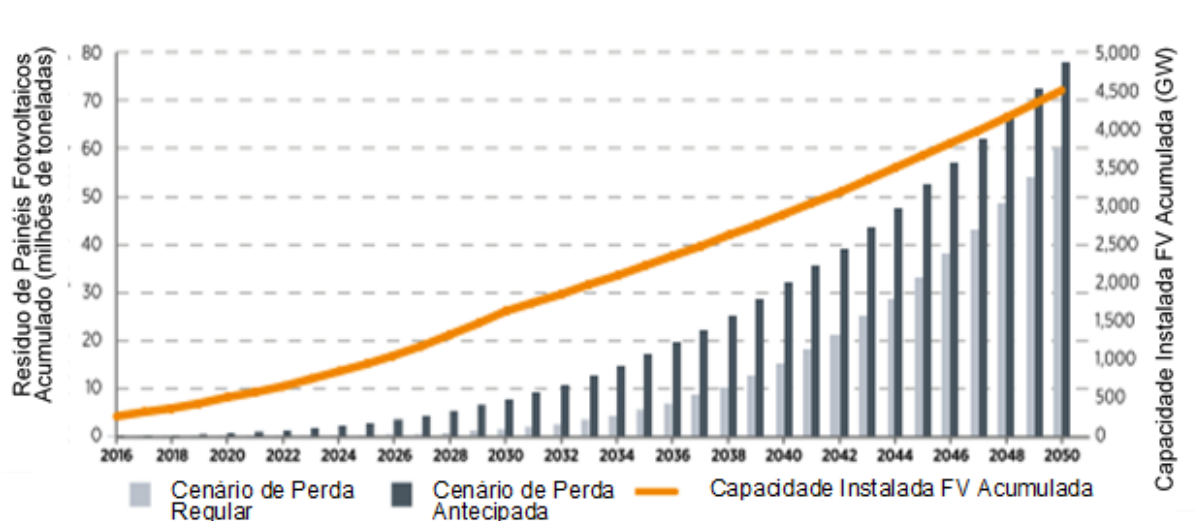


Figura 21. Quantidade global estimada de resíduos acumulados (milhões de t) de módulos FV em fim de vida e capacidade instalada FV acumulada (GW) de 2016 a 2050. Adaptado de Weckend et al., 2016.

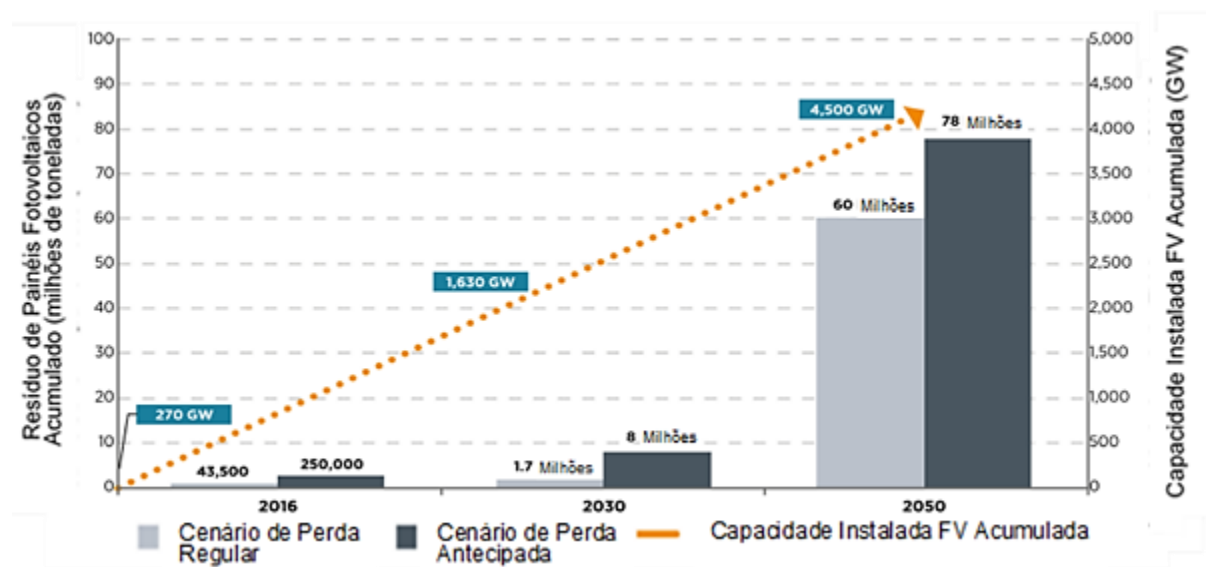


Figura 22. Projeções globais de resíduos de módulos FV de 2016-2050. Adaptado de Weckend et al., 2016.

Na **Figura 21**, é possível observar que a previsão de geração de resíduos FV apresenta um crescimento exponencial ao longo dos anos, em função da ampliação da capacidade instalada. Como relatado pela IRENA e visualizado especialmente na **Figura 22**, a massa acumulada está projetada para totalizar 8 milhões de t globalmente até 2030 e, em 2050, a massa acumulada está projetada para se aproximar de 80 milhões de t, em um cenário de perda antecipada (precoce) de módulos FV. Em um cenário de perda regular, estão estimados 1,7 milhões de t para 2030 e 60 milhões de toneladas para 2050 (Weckend et al., 2016).

Weckend et al. (2016) informam que os maiores fluxos esperados de resíduos de módulos fotovoltaicos até 2030 estão na Ásia, com até 3,5 milhões de t acumuladas, dependendo do cenário. A China terá uma capacidade instalada estimada em 420 GW em 2030 e poderá acumular entre 200.000 t e 1,5 milhões de t até o mesmo ano. O Japão e a Índia têm projeções entre 200.000 t a 1 milhão t, e 50.000 a 325.000 t em resíduos fotovoltaicos acumulados até 2030, respectivamente.

A Europa deverá apresentar o segundo maior mercado de resíduos, com projeções de até 3 milhões de t, em 2030. A Alemanha, com uma capacidade prevista de 75 GW, está prevista a enfrentar entre 400.000 a 1 milhão de t de resíduos de módulos fotovoltaicos até 2030. Outros futuros mercados significativos de resíduos fotovoltaicos incluem a Itália e a França (Weckend et al., 2016).

Com uma previsão acumulada de 240 GW em FV implantada até 2030, os EUA liderarão em termos de capacidade total de FV instalada na América do Norte. Prevê-se que, até lá, serão gerados resíduos entre 170.000 a 1 milhão de t. Países como o Canadá (até 80.000 t) e o México (até 30.000 t) também experimentarão fluxos crescentes de resíduos fotovoltaicos até 2030 (Weckend et al., 2016).

Até 2030, prevê-se que a África e a América Latina também verão o aumento do volume de resíduos fotovoltaicos. A África do Sul (8.500 a 80.000 t até 2030) e o Brasil (2.500 a 8.500 t até 2030) serão líderes regionais a este respeito. Outros mercados significativos de resíduos fotovoltaicos até 2030 incluirão a República da Coreia com resíduos acumulados de 25.000 a 150.000 t, e a Austrália com 30.000 a 145.000 t (Weckend et al., 2016).

3.10 Normas de Classificação de Resíduos e Legislação de Reciclagem

Os critérios para caracterizar a periculosidade dos resíduos FV são os mesmos que para outros resíduos sólidos, como propriedades como solubilidade, inflamabilidade e toxicidade. Nessa classificação é considerado um cenário de descarte que propiciaria a lixiviação de substâncias para águas subterrâneas e que o material particulado ficasse no solo. O critério-chave para determinar a classificação dos resíduos é a concentração de certas substâncias em um líquido que tenha sido exposto a fragmentos quebrados, durante um período de tempo definido, em uma determinada proporção. Este lixiviado normalmente dissolve alguns dos materiais presentes na amostra sólida e, portanto, pode ser analisado para a concentração em massa de certas substâncias perigosas (Weckend et al., 2016).

Cada país tem suas respectivas normas e procedimentos de classificação. Nos Estados Unidos, por exemplo, há a norma *US Environment Protection Agency method 1311 – TCLP* (EPA, 1992). Na Alemanha, há a norma *DIN EN German Institute for Standardization standard 12457- 4:01-03*. No Japão, é aplicada a norma *Environment Notice 13/JIS K 0102:2013 method (JLT-13)*. No Brasil, a norma de classificação de resíduos sólidos é a NBR 10004 (ABNT, 2004a). E o procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos é definido pela NBR 10005 (ABNT, 2004b; Weckend et al., 2016).

Visto que existem diferentes valores limítrofes de concentração de elementos perigosos, pode ocorrer classificações diferentes. Contudo, estudos afirmam que a disposição inadequada pode causar problemas ambientais e de saúde pública, uma vez que os módulos FV podem liberar metais tóxicos, tais como cádmio, chumbo, arsênio e antimônio (Aryan et al., 2018; Fthenakis, 2000; Weckend et al., 2016).

Devido ao aumento do mercado de produtos eletroeletrônicos (dos mais variados tipos), várias diretrizes foram formuladas na União Europeia. Em fevereiro de 2003, a primeira diretiva que abordou sobre “Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (REEE)”, em inglês *Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE)*, entrou em vigor. O objetivo dessa legislação era aumentar a reciclagem e a reutilização desses produtos. Em 2008, a Comissão Europeia propôs uma revisão da diretiva e, em agosto de 2012, a nova Diretiva 2012/19/EU entrou em vigor. Nesta última diretiva, os módulos fotovoltaicos foram definidos como Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (EEE) e, conseqüentemente, os módulos fotovoltaicos em fim de vida foram definidos como REEE (Padoan et al., 2019; Weckend et al., 2016).

Por meio da Diretiva Europeia de REEE 2012/19/EU, a logística reversa foi imposta a fornecedores, fabricantes, importadores e revendedores de módulos fotovoltaicos na Europa. As empresas do ramo são obrigadas a coletar e reciclar os módulos que atingem seu fim de vida. A Diretiva Europeia está focada na coleta, reutilização, reciclagem e outras formas de recuperação de tais resíduos. Também visa regulamentar o tratamento de equipamentos em fim de vida e exigir que os fabricantes cumpram as obrigações para atender à política de gestão de resíduos (Desideri et al., 2013; Prado, 2019; Yi et al., 2014). Na União Europeia, a reciclagem iniciou com a organização PV CYCLE, em Bruxelas, na Bélgica. A PV CYCLE foi criada por membros da indústria fotovoltaica e oferece soluções para coleta e gerenciamento de resíduos no bloco europeu (Prado, 2019; PV Cycle, 2015).

A RoHS (em inglês, *Restriction of Certain Hazardous Substances*) é uma diretiva europeia criada em 2006, que regula a fabricação, importação e distribuição de equipamentos eletrônicos e elétricos, restringindo o uso de substâncias perigosas, como cádmio, mercúrio, chumbo, cromo hexavalente, bromo (PBBs e PBDEs), e ftalatos (DEHP, BBP, DBP e DIBP). Contudo, os módulos fotovoltaicos não foram aplicados nessa diretiva e foram considerados uma exceção desde 2011, por causa da dificuldade dos fabricantes de trocar a solda chumbo-estanho por uma opção mais sustentável. Essa exceção foi decidida politicamente pela Comissão Europeia, devido a inexistência de alternativas técnicas viáveis economicamente e por questões socioeconômicas, como o impacto sobre os empregos. Atualmente, a Comissão Europeia pretende revisar essa isenção para a indústria solar fotovoltaica (Elsevier, 2010; Fuhs, 2019; Parliament et al., 2020).

No Brasil, não há legislação específica para a reciclagem de módulos FV. A Política Nacional de Resíduos Sólidos, Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010 (MMA, 2010), incentivou a logística reversa de REEE e estabeleceu metas para evitar que esses resíduos sejam destinados aos chamados “lixões” e aterros sanitários. Através do Decreto nº 9.177, de 23 de outubro de 2017, os fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes de produtos eletrônicos e seus componentes passam a ter as mesmas obrigações, independentemente da existência de acordo setorial ou termo de compromisso com a União (MMA, 2017). O Decreto nº 10.240, de 12 de fevereiro de 2020, estabeleceu normas para a implementação de sistema de logística reversa obrigatória de produtos eletroeletrônicos de uso doméstico e seus componentes. No Anexo I desse decreto, módulos fotovoltaicos foram incluídos na relação dos produtos eletroeletrônicos objeto de logística reversa (MMA, 2020).

3.11 Riscos Ambientais

Em 2015, dois terços dos módulos FV instalados em todo o mundo eram módulos c-Si. Normalmente, mais de 90% de sua massa é composta de vidro, polímeros e alumínio, que podem ser classificados como resíduos não-perigosos. Entretanto, os componentes em menores quantidades dos módulos c-Si podem apresentar dificuldades de reciclagem, pois contêm silício, prata e vestígios de elementos como estanho e chumbo, os quais representam cerca de 4% da massa total (Weckend et al., 2016).

Dias (2015) realizou testes de lixiviação para a caracterização do resíduo FV, conforme o procedimento definido pela norma NBR 10005 (ABNT, 2004b). Esse estudo mostrou que os módulos c-Si estudados estavam classificados como resíduos sólidos perigosos, classificados como classe I, em função de lixiviar Pb acima do limite de 1,0 mg/L de lixiviado, estabelecido pela norma NBR 10004 (ABNT, 2004a). Os ensaios de Dias (2015) obtiveram lixiviados de 5,5 mg Pb/L de uma marca e 21,6 mg Pb/L de outra marca.

Tammaro et al. (2016) também realizaram testes de lixiviação em amostras trituradas de diferentes tecnologias FV, com tamanho entre 0,5 a 3 cm, bem como investigaram 18 metais liberáveis por análise química e ecotoxicológica. Alguns metais perigosos como chumbo, cromo, níquel, estanho e cádmio superaram os limites legais das leis europeias e italianas para água potável, descarga no solo e disposição inerte em aterros sanitários. Por avaliação ecotoxicológica, indicou-se efeito adverso principalmente devido à ocorrência de chumbo, estanho e cádmio. Neste trabalho, previu-se também altas quantidades de chumbo (30 t) e cádmio (2,9 t) liberáveis de módulos de c-Si e de filmes finos, respectivamente, para 2050.

De acordo com o relatório da BioIS (2011), é especialmente preocupante a presença do chumbo nos módulos c-Si. Dependendo do nível e da forma de exposição, o chumbo pode ter um impacto negativo no sistema nervoso, função renal, sistema imunológico, sistemas reprodutivos e sistema cardiovascular. Os ecossistemas próximos de fontes de chumbo demonstram uma série de efeitos adversos, incluindo perdas na biodiversidade, diminuição do crescimento e taxas reprodutivas em plantas e animais e efeitos neurológicos nos vertebrados. Pascalicchio (2002) explicou que a absorção do chumbo pelo ser humano pode ocorrer pela ingestão em alimentos, água e bebidas. Também, pode ocorrer por inalação de poluente aéreo e ser absorvido a partir de nuvens de poeiras. O relatório BioIS (2011) explicou que um módulo de c-Si disposto no ambiente, ao ser lixiviado pela chuva, pode liberar entre 13% e 90% da quantidade de chumbo encontrada. O mesmo relatório informou que 12,67 g de chumbo estão

contidos em um módulo c-Si médio (que pesa cerca de 22 kg), representando assim o potencial de lixiviação de chumbo no ambiente entre 1,64 g e 11,4 g por módulo, ou 75 g e 518 g por t de módulo descartado.

Para o cromo, quanto aos seus aspectos sobre a saúde humana, destaca-se por apresentar duas valências: o trivalente (+3) é essencial para o metabolismo humano, enquanto o hexavalente (+6) é potencialmente tóxico. A presença de cromo hexavalente no ambiente, principalmente de fontes antrópicas, é preocupante uma vez que causa danos à saúde. De acordo com a Resolução Conama N° 357, de 17 de março de 2005, o máximo valor permitido de cromo total para águas doce da classe 1 é de 0,05 mg/L (CONAMA, 2005). O cromo hexavalente causa problemas de caráter local, tais como, dermatite irritativa, dermatite alérgica, corrosão da mucosa nasal, e outros de caráter geral, como asma bronquial, câncer de pulmão e danos renais. Estudos clínicos e epidemiológicos em adultos evidenciaram que a dose oral letal foi de 50 a 70 mg/kg de peso corpóreo para cromatos. (Muniz e Oliveira-Filho, 2008). O níquel está associado à alteração dos índices de imunoglobulinas, especialmente em mulheres, alterações hormonais da tireoide e da suprarrenal, dermatites e epilepsia. O estanho pode estar associado a problemas no sistema respiratório, gastrointestinais e de crescimento. A contaminação pode ser por inalação ou ingestão (Pascalichio, 2002).

Outros tipos de módulos solares, de segunda geração, como os de telureto de cádmio (CdTe) e cádmio-índio-gálio-selênio (CIGS), também possuem materiais perigosos e tóxicos, como cádmio, telúrio, chumbo e selênio, associados à inúmeras doenças em seres humanos, atacando pulmões, rins e ossos (McDonald e Pearce, 2012; Prado, 2019). Com respeito ao cádmio, a inalação aumenta a incidência de câncer, problemas inflamatórios crônicos e edema nos pulmões. A ingestão causa danos nos sistemas reprodutores, mucosa gástrica e intestinal, rins, fígado, sistema imunológico e cardiovascular (Muniz e Oliveira-Filho, 2008).

Um metal pouco mencionado em estudos, mas que é listado como um metal perigoso por normas de classificação de resíduos, como a NBR 10.004 (ABNT, 2004a) e a TCLP (EPA, 1992), é a prata. Dias (2015) realizou ensaios de lixiviação conforme as normas de caracterização de resíduos NBR 10.004 (ABNT, 2004a) e NBR 10.005 (ABNT, 2004b) em módulos de c-Si. Dias (2015) identificou que a concentração de prata no lixiviado estava acima do valor padrão. Logo, módulos de c-Si podem ser perigosos também pela presença da prata. O excesso de prata no organismo humano está relacionado às anemias, à enxaqueca, à rouquidão, às conjuntivites de repetição (Pascalichio, 2002).

Nain e Kumar (2020) analisaram a liberação de metais de módulos de silício policristalino quebrados e não quebrados no lixiviado real de resíduos sólidos urbanos (pH 7,6) a fim de simular uma condição mais próxima do ambiente de um aterro. Eles observaram que a liberação de metais em solução em lixiviado de aterro real era mínima (<1%). Zapf-Gottwick et al. (2015) relataram diminuição na taxa de lixiviação com o aumento no pH da solução. Cornelis (2008) explicou que o comportamento alcalino facilita a adsorção superficial e a formação sólidos com os principais minerais. Moon e Dermatas (2006) informaram que o pH alto favorece a formação de silicato de chumbo e, conseqüentemente, nenhuma liberação de chumbo é observada.

Por outro lado, Nain e Kumar (2020) observaram que, quando os módulos de silício policristalino eram submetidas às soluções que simulavam a água da chuva (pH 4) e, portanto, mais ácidas, os metais eram liberados. Com relação à massa do módulo, foram liberados 0,29 mg/g de chumbo, 5,42 mg/g de cobre, 3,68 mg/g de alumínio, e 1,10 mg/g de níquel. Eles concluíram que testes agressivos de caracterização de resíduos padrão de curto prazo poderiam deturpar a liberação de metais de materiais encapsulados em lixiviados de aterros sanitários, tais como *Whole Effluent Toxicity Methods* (WET/EPA) e *Toxicity Characterization Leaching Procedure* (TCLP/EPA).

Nain e Kumar (2020) relataram que os resultados obtidos não indicam que o descarte de FV em aterros é ambientalmente seguro, mas que há necessidade de mais investigações sobre diferentes aspectos. Os resultados também sugeriram que a degradação do encapsulante desempenha um papel crítico e tem uma correlação positiva com a dissolução do metal. Também indicaram que a massa de módulos expostos por volume de água aumenta a probabilidade de metais lixiviados excederem os limites padrão. Eles relataram que o aumento da contaminação por lixiviação após um ano de eliminação dos módulos de silício policristalino foi de 54,19%.

Há também preocupação com a liberação de retardadores de chama poli/bromados (Padoan et al., 2019), produtos químicos que empobrecem a camada de ozônio, tais como clorofluorcarbonos (CFCs). Nos módulos FV, o fluoreto de polivinila (PVF) ou o fluoreto de polivinilideno (PVDF) também estão presentes, especialmente no *backsheet*, e representam riscos tanto para a saúde humana quanto para o ambiente quando são queimados (Mulvaney, 2014; Yi et al., 2014). A queima desses fluoropolímeros é uma fonte de compostos persistentes

como fluoretos de carbono, fluoroácidos, dioxinas e furanos (Aryan et al., 2018). A queima do PVF gera HF a 350 °C e benzeno a 450 °C (Huber et al., 2009).

Reciclar módulos FV é interessante não somente por causa da necessidade de tratar um resíduo perigoso e de evitar a contaminação de uma destinação inadequada. A recuperação dos materiais provenientes de módulos FV em fim de vida é interessante também porque são reduzidos o consumo de água, de energia, de materiais e as emissões de gases efeito estufa (em até 2400 t CO_{2eq}/módulo) (D'Adamo et al., 2017). Latunussa et al. (2016) informaram que a reciclagem de 1 tonelada de módulos FV de silício cristalino acarreta na emissão de 370 kg CO_{2eq}. Por outro lado, o relatório da PV Cycle (2012) comentou que a produção de 1 tonelada de módulo a partir de 100% de materiais primários gera 800-1200 kg CO_{2eq} a mais que 1 tonelada de unidades recicladas. Logo, a reciclagem visando a reinserção de materiais na cadeia de fabricação fotovoltaica desempenha um papel importante na redução das emissões de carbono. Além disso, Huang et al. (2017) concluíram que os impactos ambientais do cenário de reciclagem são menores do que o cenário de aterro no processo de produção de silício, processamento de células e montagem de módulos, porque os materiais de reciclagem retornam a esses processos. Em relação à fase final da vida útil, embora o processo de reciclagem envolvendo desmonte, tratamento térmico e químico resulte em impacto ambiental, ainda é menor do que a destinação em aterro sanitário.

3.12 Potencial Econômico da Recuperação de Materiais do Resíduo Fotovoltaico

O descarte de módulos FV é um desperdício de matérias-primas valiosas e escassas como prata, silício, cobre, gálio, índio, germânio e telúrio, além de materiais convencionais, como alumínio e vidro (Aryan et al., 2018; BioIS, 2011; Strachala et al., 2017). O gerenciamento de módulos em fim de vida poderia se tornar um componente significativo da cadeia de valor fotovoltaica. A reciclagem de módulos FV em seu fim de vida útil pode fornecer um grande estoque de matéria-prima e outros componentes valiosos, cujo fornecimento está em risco. Os materiais recuperados e injetados de volta na economia podem servir para a produção de novos módulos FV ou serem vendidos nos mercados globais de *commodities*, aumentando assim a segurança para fornecimento futuro de matéria-prima (Kadro e Hagfeldt, 2017; Weckend et al., 2016).

A **Figura 23** apresenta o potencial de recuperação acumulado (toneladas) de materiais de módulos FV em fim de vida, sob um cenário de perda regular, até 2030, conforme estudo da IRENA.

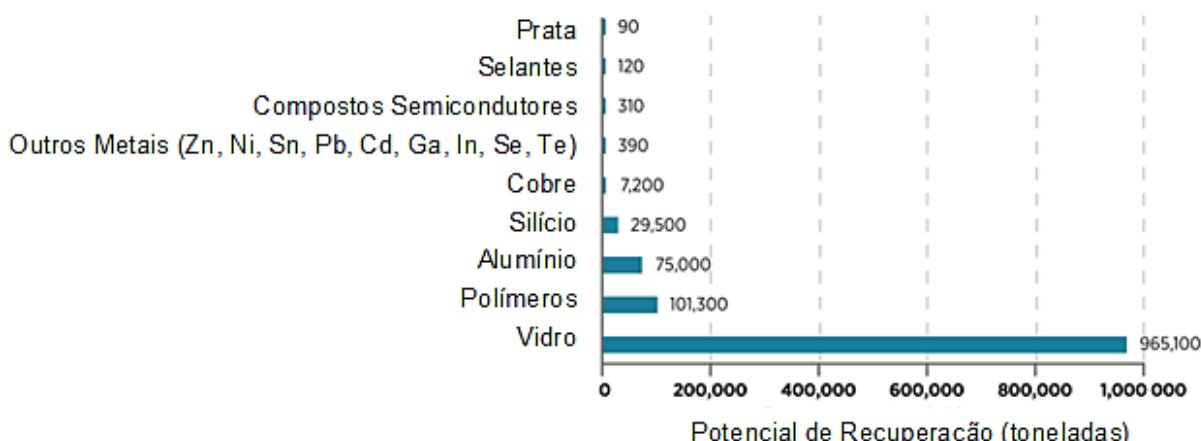


Figura 23. Potencial de recuperação de módulos FV em fim de vida sob cenário de perda regular até 2030, no mundo todo (t). Adaptado de Weckend et al., 2016.

Como pode-se visualizar na **Figura 23**, o resíduo FV é uma fonte de matéria-prima, como prata e cobre, que são metais muito usados nos módulos de c-Si. De acordo com Weckend et al (2016), a estimativa é que 90 t de prata, metal precioso, possam ser recuperadas até 2030, sendo que a cotação da prata foi de U\$857.730/t (Silver Price, 2021), em 26 de fevereiro de 2021. Conforme observado na **Figura 23**, 7.200 t de cobre podem ser recuperadas até 2030 e a cotação média do cobre pelo *London Exchange* para o mês de abril de 2021 foi de U\$ 9.152,20/t.

De acordo com a **Figura 23**, há um potencial de recuperação de 29.500 toneladas de silício. É importante entender que a cotação do silício é dependente do seu grau de pureza. Por exemplo, o Ferro-Si, com 75% de pureza, é avaliado em U\$ 450/t. O silício de grau metalúrgico, com 99% de pureza, é cotado em U\$ 1.500/t. E o silício de grau solar, com pureza de 99,9999%, apresenta um valor de U\$ 7.580/t (Tao et al., 2020).

Como visto na **Figura 23**, estão previstas 390 t de outros metais, como Zn, Ni, Sn, Pb, Cd, Ga, In, Se e Te. Alguns dos metais citados podem ser recuperados a partir de módulos de silício cristalino, tais como zinco (U\$ 2.803,63/t), níquel (U\$ 16.274,53/t), estanho (U\$ 27.965,13/t) e chumbo (U\$ 1.982,07/t), cujas cotações informadas são a média do *London Exchange* para o mês de abril de 2021.

Estão estimadas também 965.100 t de vidro e 75.000 t de alumínio, conforme observado na **Figura 23**. Essas quantias se devem ao alumínio e o vidro constituem a maioria em massa dos materiais dos módulos FV. Por exemplo, os módulos de c-Si são compostos por 74,16% de vidro e outros 10,30% são compostos pela moldura de alumínio, em massa. Expresso em termos de peso, isto representa 16,6 kg de vidro e 2,3 kg de alumínio por módulo (peso total: 22 kg) que poderia ser potencialmente reciclado em apenas um módulo médio (BioIS, 2011). Cabe destacar que a moldura de alumínio é facilmente separada do módulo e 100% dela pode ser recuperada manualmente, conforme informado por Tao et al. (2020). A cotação média mensal para o mês de abril de 2021 do alumínio, fornecida pelo *London Exchange*, foi de U\$ 2.295,23/t.

Tao et al. (2020) estudaram a representatividade econômica de cada material recuperado a partir da reciclagem de módulos de c-Si. Nesse trabalho, foram avaliados os diferentes materiais recuperáveis, o percentual de recuperação, a massa extraída e o preço de mercado com o objetivo de calcular o valor obtido para cada material em U\$/módulo. Dessa forma, calculou-se o potencial de revenda por material extraído de um módulo de 60 células, referente a 30 de outubro de 2019. Os autores informaram que 35,2% da receita da reciclagem de um módulo seria obtida pela prata, 29,1% pelo silício, 16,4% pelo alumínio, 12,7% pelo vidro, 5,2% pelo cobre, 1,2% pelo estanho, 0,2% pelo chumbo.

Huang et al.(2017) estimaram os custos de um processo de reciclagem dos materiais valiosos derivados de módulos FV de silício. A receita total de um módulo c-Si típico de 60 células poderia gerar U\$ 11–12. Ele afirmou que esta receita é mais que suficiente para cobrir

o custo de reciclagem e manter um negócio de reciclagem lucrativo sem qualquer apoio governamental.

Estimativas preliminares sugerem que as matérias primas tecnicamente recuperáveis a partir de módulos FV poderiam render cumulativamente um valor de até 450 milhões de dólares (em termos de 2016) até 2030. Isto é equivalente à quantidade de matéria prima atualmente necessária para produzir aproximadamente 60 milhões de novos módulos, ou 18 GW de capacidade de geração de energia. Até 2050, o valor recuperável poderia cumulativamente exceder US\$ 15 bilhões, o equivalente a 2 bilhões de módulos, ou 630 GW de capacidade de geração de energia (Kadro e Hagfeldt, 2017; Weckend et al., 2016).

3.13 Mercado do Silício de Grau Solar

Por mais de duas décadas, o mercado de silício cristalino foi caracterizado por um ciclo regular de escassez e excesso de oferta, conforme pode-se notar na **Figura 24**.

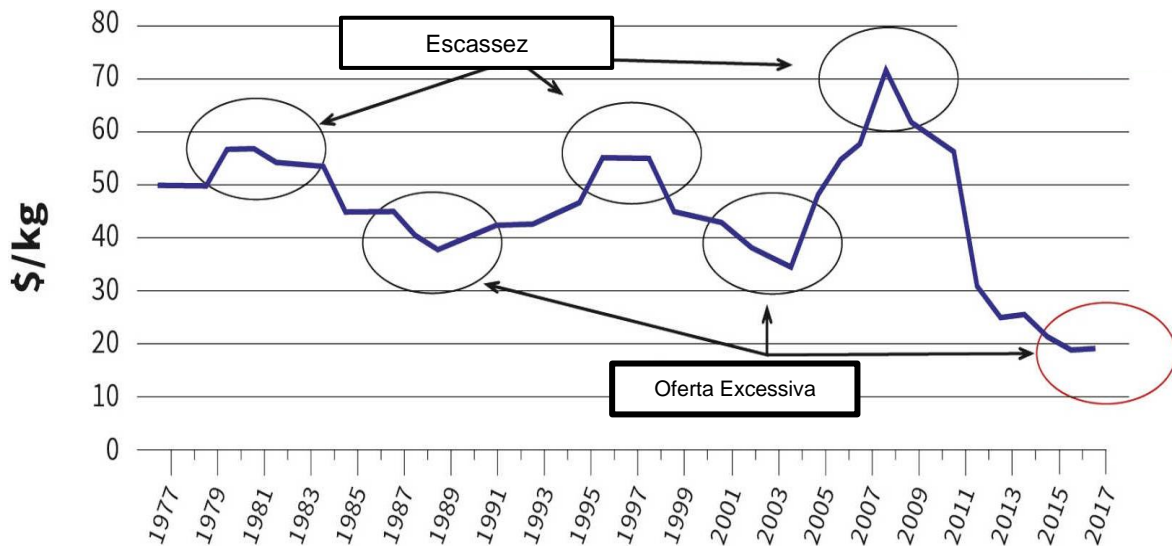


Figura 24. Preço do silício policristalino (de contrato de longo prazo) de 1977 a 2017. Fonte: Adaptado de Bernreuter (2021).

Como mostrado na **Figura 24**, o preço de contrato de longo prazo para o silício policristalino de alta pureza mostrou um padrão uniforme de 1981 a 2004. Os intervalos entre o preço mínimo (correspondente ao excesso de oferta) e o pico do preço (escassez), e vice-versa, regularmente duravam sete a oito anos. A principal causa está em uma indústria de capital intensivo com longos prazos de entrega. A engenharia, construção e ampliação de uma nova planta podem facilmente levar três anos. Como resultado, a oferta sempre ficará atrás da demanda (Bernreuter, 2021a).

Em 1999, um estudo realizado em nome da Comissão Europeia concluiu que o ramo fotovoltaico enfrentaria uma crise de matéria-prima em 2005. Quando o preço aumentou em 2005, as empresas fotovoltaicas tiveram que enfrentar os altos pagamentos antecipados para garantir o fornecimento de longo prazo. Em função disso, novas produtores surgiram, especialmente na China. O número de fábricas de silício policristalino aumentou em todo o mundo. Em 2004, existiam 11 fábricas, ao passo que 61 indústrias operaram em 2010 (Bernreuter, 2021a).

A partir do aprofundamento da crise iniciada em 2008, principalmente na Europa, o mercado fotovoltaico observou uma redução da taxa de crescimento da demanda, o que agravou

o excesso de capacidade da indústria. A elevada disponibilidade de oferta de silício, bem como a difusão de tecnologias de purificação mundialmente, resultou em um mercado muito competitivo, de margens operacionais reduzidas. Um processo desenvolvido por cientistas da Universidade de Cambridge apresentou potencial para reduzir o custo de fabricação de silício de grau solar. Esse processo foi uma modificação do procedimento FFC Cambridge, que envolve redução eletroquímica direta de óxidos refratários. Em 2012, um dos principais movimentos do mercado foi o de desova de estoques, de forma que o preço do silício de grau solar caiu 52%, mesmo depois da queda de 58% observada em 2011, atingindo o valor de US\$ 15,35/kg. Conseqüentemente, mais de 40 fábricas de silício policristalino - a maioria delas na China - foram fechadas entre o final de 2010 e o início de 2013 (Bernreuter, 2021a; Cambridge, 2012; EPIA, 2013; Mohandas et al., 2004; Mohandas e Fray, 2004).

A partir de 2012, o preço dos sistemas fotovoltaicos se tornou competitivo que está começando a abrir novos mercados não subsidiados. A tendência é a queda dos valores do silício. Os preços à vista nos finais de 2018 e 2019 foram, respectivamente, U\$ 9,50 / kg e U\$ 8,50 / kg. A cotação atingiu uma baixa recorde de U\$ 6,75 / kg no final de junho de 2020, por causa da baixa demanda causada pela pandemia de Covid-19 (Bernreuter, 2021b). Vários fatores contribuíram e contribuirão ainda para essa tendência, como:

- (1) a redução da espessura do *wafers*;
- (2) a troca das serras de fio tradicionais, que trabalham com uma pasta de partículas de carboneto de silício umedecendo o fio, para as serras de fio diamantadas, que permitem o uso de um fio mais fino e, assim, reduzem a perda;
- (3) aumentando continuamente a eficiência das células solares em geral;
- (4) o rápido aumento da participação no mercado de células monocristalinas, que alcançam maior eficiência do que as células multicristalinas;
- (5) células cortadas pela metade, que reduzem a resistência em série em um painel solar, e outras tecnologias que melhoram a relação de energia célula-módulo (Bernreuter, 2021a).

Entretanto, o preço aumentou em 2021, em virtude do medo de escassez do mercado, atingindo U\$ 27,46 / kg em agosto de 2021 (Bernreuter, 2021b). Por isso, é importante considerar a cotação dessa matéria-prima, quando proveniente da produção primária, a fim de avaliar a viabilidade econômica de recuperá-la a partir da reciclagem de módulos FV.

3.14 Reciclagem de Módulos Fotovoltaicos

Na reciclagem dos módulos c-Si, alguns objetivos importantes são separar o vidro, recuperar as células de silício (ou *wafers*) e outros metais, como prata e cobre. Um grande desafio é separar as camadas que estão aderidas umas nas outras, o que requer a remoção do encapsulante do módulo e das células de silício para recuperar os metais (Dias et al., 2018a). A remoção do encapsulante da estrutura laminada não é direta e existem diferentes abordagens possíveis, incluindo processos físicos (como mecânicos e elétricos), térmicos e químicos. Normalmente, uma reciclagem mais eficiente e sustentável tem uma abordagem híbrida, integrando diferentes tratamentos (IEA, 2018).

Sabe-se que os principais componentes dos módulos c-Si, incluindo vidro, alumínio e cobre, podem ser recuperados com rendimentos acumulados superiores a 85%, em relação massa do módulo, através de uma separação puramente mecânica. Entretanto, sem uma combinação de etapas térmicas, químicas ou metalúrgicas, os níveis de impureza dos materiais recuperados poderiam ser altos o suficiente para reduzir os preços de revenda (Latunussa et al., 2016; Sander et al., 2007)

Antes de 2005, o foco era recuperar os *wafers* de silício dos módulos e depois reutilizá-los em novas unidades. Após a remoção mecânica da moldura de alumínio e da caixa de junção, o *backsheet* era separado das células dos módulos, de modo que as células permanecessem intactas. O EVA era dissolvido com HNO₃ para destacar as células do vidro, por um longo processo de 24 h, mas o HNO₃ acabava danificando os componentes da célula, incluindo os eletrodos de prata e alumínio (Bruton et al., 1994).

Doi et al. (2001) propôs a recuperação de silício pelo uso de tricloroetileno para dissolver o EVA, a 80 °C por 10 dias, o que resultava também num processo demorado e caro. Kim e Lee (2012) analisaram a dissolução do EVA por vários solventes orgânicos (diclorobenzeno, tricloroetileno, benzeno e tolueno) combinados com ultrassom a 70 °C. Todavia, uma grande quantidade de resíduos orgânicos é gerada se os solventes não forem reutilizados nesses processos, cujos efluentes são difíceis de tratar (Xu et al., 2018). Além disso, o tratamento com solvente, em alguns casos, torna impossível a recuperação integral do *wafers* de silício porque o inchaço do EVA pode causar algumas rachaduras na superfície dele (Kim e Lee, 2012).

Considerando métodos mecânicos e térmicos, Granata et al. (2014) investigaram a reciclagem de módulos de silício policristalino, silício amorfo e módulos fotovoltaicos de CdTe por duas sequências alternativas de operações físicas: dois rotores de lâminas trituradoras

seguidos de tratamento térmico e dois rotores de lâminas trituradoras seguidos de trituração por martelo. A melhor opção foi a rota de tratamento que envolveu (1) esmagamento por triturador de rotores de duas lâminas; (2) trituração de martelo; (3) tratamento térmico a 650 °C de frações maiores que 1 mm; e (4) peneiramento por uma peneira de 0,08 mm. Por estas operações, em torno de 85% do peso total dos módulos foi recuperado como vidro das frações maiores que 0,08 mm. Com respeito ao tratamento térmico, obtiveram cerca de 10% de perda de peso para módulos de silício, referente à degradação do EVA.

Outra proposta baseada em métodos físicos foi sugerida por Dias et al. (2018b), que utilizaram separação eletrostática para separar metais (prata e cobre), silício, vidro e polímeros a partir de módulos de c-Si moídos. Nesse trabalho foram testados diferentes valores de voltagem e velocidade de rotação do equipamento. Como resultado, cerca de 95% dos metais ficaram retidos nos reservatórios de condutores e intermediários. Contudo, a combinação estudada de parâmetros não propiciou diferenças estatísticas entre si para a separação de metais, nem para prata ou cobre. Além disso, a separação eletrostática não foi capaz de concentrar os polímeros presentes, possivelmente por causa da presença do PVC. Também mencionaram que a tendência foi concentrar o vidro na fração condutora.

Entende-se que os tratamentos físicos que dependem de triturar e moer tem a vantagem de serem baratos e permitirem a recuperação direta do vidro, contudo não podem alcançar a recuperação de materiais de alto valor como prata, o que requer tratamentos mais elaborados. Outra preocupação é que a trituração e a moagem produzem uma grande quantidade de poeira e poluição sonora (Xu et al., 2018).

Muito se fala sobre a delaminação térmica, que é um tratamento eficaz, porém apresenta elevado custo econômico e ambiental. Nos processos térmicos, utiliza-se altas temperaturas para modificar as características dos módulos e decompor o EVA, o que permite a separação mecânica subsequente de vidro limpo e das células de silício (Doni e Dughiero, 2012). A decomposição térmica é comumente usada para separar as camadas de materiais e degradar os polímeros, assim como para recuperar materiais como vidro, silício e metais como prata e cobre (Dias et al., 2017; Fiandra et al., 2019, 2018; Gustavsson et al., 2006; Wang et al., 2012).

Ainda tratando-se de métodos térmicos, Frisson et al. (2000) propuseram um tratamento em que todo o módulo foi introduzido em um forno e o EVA foi decomposto sob atmosfera de nitrogênio a temperaturas em torno de 450 °C. Entretanto, as células solares recuperadas pelo

processo perderam sua eficiência após o tratamento e houve a necessidade de realizar uma etapa de limpeza antes de sua reutilização.

Em conformidade com os resultados de Frisson et al. (2000), que constataram a geração de resíduos com o uso da atmosfera de nitrogênio, outros estudos identificaram a mesma situação. Fiandra et al. (2019, 2018) compararam tratamento térmico sob atmosfera com fluxo de nitrogênio gasoso com o tratamento térmico sob atmosfera oxidante. Sob atmosfera de nitrogênio, um material residual de subprodutos condensados foi formado, cobrindo os materiais e sujando o forno utilizado. Este resíduo, composto de material particulado e hidrocarbonetos, ficou aderido nos materiais a serem recuperados, exigindo um tratamento posterior de limpeza da superfície. Por outro lado, o tratamento realizado sob condições oxidativas permitiu obter os materiais separados visivelmente mais limpos da contaminação carbonatada, derivada de resíduos sólidos e subprodutos condensados (Fiandra et al., 2019, 2018).

Wang et al. (2012) utilizaram um tratamento térmico diferente para reciclar os materiais dos módulos solares à base de silício. Nesse trabalho, duas etapas de aquecimento foram realizadas: uma primeira etapa a 330 °C para separar e coletar o *backsheet* do módulo, e uma segunda etapa a 400 °C para queimar o EVA e assim recuperar a placa de vidro, os cavacos de célula e as fitas metálicas. Dessa forma o *backsheet* foi removido e não queimado.

Doni e Dughiero (2012) propuseram um processo eletrotérmico que aquece o núcleo das amostras do módulo c-Si a temperaturas inferiores à temperatura de decomposição do EVA, o que permite remover facilmente os fragmentos de vidro. Doni e Dughiero (2012) informaram que esses últimos fragmentos podem ser encaminhados diretamente às instalações de reciclagem de vidro, enquanto a parte interna das amostras pode ser tratada posteriormente para a recuperação do silício do módulo.

Os tratamentos térmicos são muito eficazes na remoção do EVA e dos outros polímeros, e permitem a reciclagem de até 90% dos componentes do módulo FV (Nieland et al., 2018). Embora o tratamento térmico seja eficiente, o alto consumo de energia e o elevado impacto ambiental tornam sua aplicação em larga escala difícil (Tao e Yu, 2015; Xu et al., 2018). A incineração do EVA, por exemplo, é conhecida por produzir hidrocarbonetos de 1 a 5 carbonos, além de pequenas quantidades de monóxido de carbono e dióxido de carbono. Em função disso, a extração dos hidrocarbonetos do gás de escape durante a incineração é necessária (Majewski et al., 2021).

Outra preocupação constante é o impacto ambiental da degradação térmica de PVF, um composto fluorado que está presente no *backsheet*. Segundo Aryan et al. (2018), o PVF tem baixa permeabilidade aos vapores, queima muito lentamente e tem excelente resistência às intempéries e às manchas. Também é resistente à maioria dos produtos químicos, exceto às cetonas e ésteres. Huber et al. (2009) e Scheirs (1997) explicaram que a queima do PVF gera HF a 350 °C e benzeno a 450 °C, além de dioxinas. Aryan et al. (2018) informaram que o PVF é conhecido por liberar seu teor total de flúor como HF, durante a incineração, a qualquer temperatura até 750 °C, bem como aumenta a formação potencial de dioxinas durante as etapas de tratamento de reciclagem.

Por isso, é imprescindível que a degradação térmica dos polímeros em escala industrial seja realizada em conjunto com um sistema de tratamento da poluição do ar, aumentando o custo de instalação e manutenção da planta. Portanto, é necessário buscar alternativas mais sustentáveis, visando a diminuição do consumo energético e evitando a decomposição térmica do *backsheet*. (Gustavsson et al., 2006).

Tendo em vista a questão energética, uma possível abordagem mais sustentável em sentido econômico e ambiental seria a recuperação de energia pela combustão de produtos de degradação térmica. (Weckend et al., 2016). Notavelmente, essa possibilidade tem sido quase ignorada por estudos anteriores que analisaram a sustentabilidade dos processos de reciclagem de módulos fotovoltaicos (Padoan et al., 2019). No processo da *Deutsche Solar*, por exemplo, a pirólise é realizada, mas os gases produzidos são somente condensados e não está prevista nenhuma recuperação de energia (Müller et al., 2005). Padoan et al. (2019) fizeram o levantamento de diversos estudos, que propuseram a reciclagem de módulos FV, e afirmaram que apenas um artigo considerou a recuperação de energia por combustão dos produtos da pirólise. Padoan et al. (2019) concluíram que a escassa atenção dada a esta última estratégia de recuperação de energia pode ser explicada pela formação de gás flúor durante o tratamento térmico a partir do *backsheet*, o que introduz graves dificuldades tecnológicas para projetar e operar a seção pós-combustão.

Sob esses aspectos, Fiandra et al. (2019) sugeriram uma abordagem com uma inovação tecnológica a fim de evitar a queima do PVF. Propuseram um pré-tratamento mecânico simples com fresa para a remoção do *backsheet* em módulos inteiros, seguido de tratamento térmico para a completa degradação do encapsulante polimérico residual (EVA). Dessa forma, foram

evitadas as emissões decorrentes da degradação do PVF, ao passo que a segunda etapa permitiu degradar completamente o EVA restante, contido na estrutura do módulo.

Fiandra et al. (2019) também estudaram o papel da temperatura e atmosfera de operação em um processo térmico e, por isso, testaram diferentes valores. Os ensaios foram executados a 450, 500 ou 600 °C por 1 h, sob atmosfera oxidante e inerte, para amostras de módulo delaminado (sem *backsheet*). Fiandra et al. (2019) reportaram que os testes realizados a 450 °C foram significativamente menos eficiente do que em 500 e 600 °C, além de ter gerado maior quantidade de material particulado de carbono e hidrocarbonetos viscosos. Cabe lembrar que Frisson et al. (2000) também indicaram que a temperatura de 450 °C resultou em materiais contaminados com resíduos.

Fiandra et al. (2019), nesse trabalho, informaram que os testes realizados em condições oxidantes a 500 e 600 °C não diferiram significativamente entre si na formação dos produtos de combustão. Nessas condições, de fato, a maior parte do carbono originalmente presente no módulo foi para geração de CO₂ e hidrocarbonetos viscosos, enquanto que apenas em pequena parcela dele se tornou CO, COVs e particulados. Também informaram que a produção de CO₂ diminuiu significativamente ao se trabalhar em atmosfera inerte. Por outro lado, os produtos líquidos da desgaseificação parcial, os COVs, as partículas e o CO aumentaram, mas os valores entre os testes realizados a 500 e 600 °C permaneceram comparáveis.

A fim de evitar consumo desnecessário de energia e minimizar a geração de impurezas nos materiais obtidos, Fiandra et al. (2019) concluíram que as condições ideais de operação foram de 500 °C durante 60 minutos, em uma atmosfera oxidante. Entretanto, não foram testados tempos diferentes de 60 minutos, isto é, se tempos maiores seriam mais eficientes ou se tempos menores seriam suficientes. Ainda assim, a influência do tempo na composição dos materiais obtidos não foi avaliada, abrindo uma lacuna para mais estudos com essa inovação tecnológica, isto é, a remoção mecânica do *backsheet*.

Após métodos físicos, como mecânicos e elétricos, bem como tratamentos térmicos, comumente são aplicados processos químicos destinados à recuperação da fração metálica do módulo. Os tratamentos químicos exigem a aplicação de reagentes nocivos, como ácidos por exemplo, e resultam na geração de grandes volumes de efluentes. Em virtude do que foi mencionado, é desejável concentrar esses metais previamente por outras técnicas já explanadas com o objetivo de reduzir o consumo de reagentes químicos. Esses processos químicos tem custos econômicos e ambientais maiores, em comparação com os tratamentos físicos, tornando-

se economicamente viáveis somente se forem recuperados os metais de alto valor econômico (Padoan et al., 2019).

O metal mais visado nos módulos de c-Si é a prata porque é um metal precioso e sua recuperação agrega valor econômico, viabilizando a reciclagem. Neste contexto, foram dedicados esforços consideráveis para o desenvolvimento de processos químicos para recuperar a prata a partir de módulos de c-Si (Chancerel et al., 2009; Dias et al., 2016; Padoan et al., 2019; Tao e Yu, 2015).

A decapagem com ácido nítrico (HNO_3) é frequentemente aplicada para separar em especial a prata das células fotovoltaicas, por meio de lixiviação (Dias et al., 2016; Klugmann-Radziemska e Ostrowski, 2010; Kuczyńska-Łażewska et al., 2018; Latunussa et al., 2016; Shin et al., 2017). Dessa forma, o silício cristalino purificado (fase sólida) pode ser separado ao ser filtrado. A prata solúvel no lixiviado pode ser recuperada por diferentes métodos, como precipitação ou eletrólise, por exemplo (Klugmann-Radziemska e Ostrowski, 2010).

Sob esses aspectos, Klugmann-Radziemska e Ostrowski (2010) propuseram um processo híbrido que incluiu um tratamento térmico e químico para recuperar o *wafers* de silício. O processo incluiu a aplicação de HNO_3 para extrair prata, KOH para remover os revestimentos metálicos de alumínio, e a sucessiva aplicação combinada de HNO_3 , HF , ácido etanoico e bromo para remover a camada antirreflexiva.

Yi et al. (2014) demonstraram a viabilidade técnica da recuperação de silício de módulos FV por um processo químico onde as células de silício foram primeiro lixiviadas em HNO_3 3M para solubilizar a prata, e depois em NaOH 3M por 2 h para remover alumínio. Após essas etapas, uma fundição a $1520\text{ }^\circ\text{C}$ com $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2$ foi realizada para limpar as impurezas restantes e assim produzir silício com pureza maior que 99,998%.

Dias et al. (2016) demonstraram um procedimento híbrido, integrando processos mecânico e químico, para a extração e concentração de prata de módulos do tipo de c-Si. Nesse trabalho, após a remoção da moldura e da caixa de junção, os módulos foram triturados e peneirados para obter frações com granulometria $> 0,5\text{ mm}$ e $< 0,5\text{ mm}$. A lixiviação da fração mais fina, rica em prata, foi então realizada com 64% de HNO_3 e posterior adição de NaCl , permitindo obter um precipitado de AgCl . Essa proposta de Dias et al. (2016) tornou possível concentrar 94% da prata contida nos módulos.

Jung et al. (2016) propuseram um tratamento térmico dos módulos foi realizado na temperatura de até 480 °C para separar as camadas de vidro, EVA e células solares. Posteriormente, prata, alumínio, cobre e chumbo da célula solar, bem como as fitas de cobre, foram então dissolvidos em ácido nítrico à temperatura ambiente por uma hora. O cobre foi recuperado da solução de HNO₃ através da extração com solvente LIX84-I. O ácido clorídrico foi adicionado à solução a fim de precipitar o AgCl, que foi purificado posteriormente. A solução restante contendo chumbo foi tratada com NaOH para formar Pb(OH)₂, que foi filtrada e purificada. Então, o *wafers* de silício, livre de metais, foi tratado com soluções de ácido fosfórico e hidróxido de potássio para a remoção de impurezas.

Ainda tratando-se de uma abordagem integrada com processo térmico e químico, Shin et al. (2017) colocaram o módulo inteiro em um forno e as camadas do módulo foram separadas por tratamento térmico a 480 °C. Em seguida, o *wafers* de silício foi imerso em HNO₃ e depois em soluções KOH para extrair prata e alumínio, respectivamente. A camada antirreflexiva foi removida pela aplicação de H₃PO₄ e aquecimento. Então, os *wafers* de silício recuperados foram então utilizados para fabricar novos módulos solares livres de chumbo.

Acompanhando a tendência de outros trabalhos, Kuczyńska-Łażewska et al. (2018) também utilizaram HNO₃ para lixiviar a prata e NaOH para lixiviar o alumínio. Os fragmentos das células FV foram lixiviadas durante 4 horas, numa relação sólido/líquido de 1 para 20, sob agitação de 250 rpm. As concentrações dos reagentes testadas foram 1 e 3 M, e as temperaturas comparadas foram 30 e 50 °C. Apesar de a máxima solubilização da prata ter sido observada com HNO₃ 3 M a 50 °C durante 4 h (perda de massa = 13%), a maior parte foi alcançada após a primeira hora (perda de massa = 12%). Além disso, constaram que os resultados 3 M HNO₃ foram semelhantes para 30 °C (perda de massa = 11%) e 50 °C (perda de massa = 13%).

Ao se examinar as pesquisas na área, verifica-se que processos de reciclagem de módulos fotovoltaicos ainda não estão totalmente definidos e estudados. Existem diversas lacunas que ainda precisam ser exploradas e melhor investigadas. Uma das lacunas existentes seria a análise da influência do tempo de tratamento térmico na degradação de polímeros (e perda de massa) e na concentração metálica dos materiais obtidos. Outro aspecto a ser mais aprofundado também é quanto o tratamento de remoção mecânica do *backsheet* poderia reduzir o tempo de tratamento térmico.

Em virtude disso, este trabalho aprofundou alguns aspectos sobre a reciclagem de módulos FV. Neste estudo, módulos inteiros foram usados, para evitar misturas de materiais, e

duas rotas foram desenvolvidas, uma essencialmente térmica e a outra com um pré-tratamento mecânico seguido de um processo térmico, assim como Fiandra et al. (2019). As rotas estudadas não utilizaram reagentes químicos e focaram em concentrar materiais por processos físicos, bem como em compreender melhor a influência do tempo aplicado na qualidade do material recuperado. Todas as técnicas e parâmetros utilizados serão detalhadas no capítulo **4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**, a partir da **página 71**.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

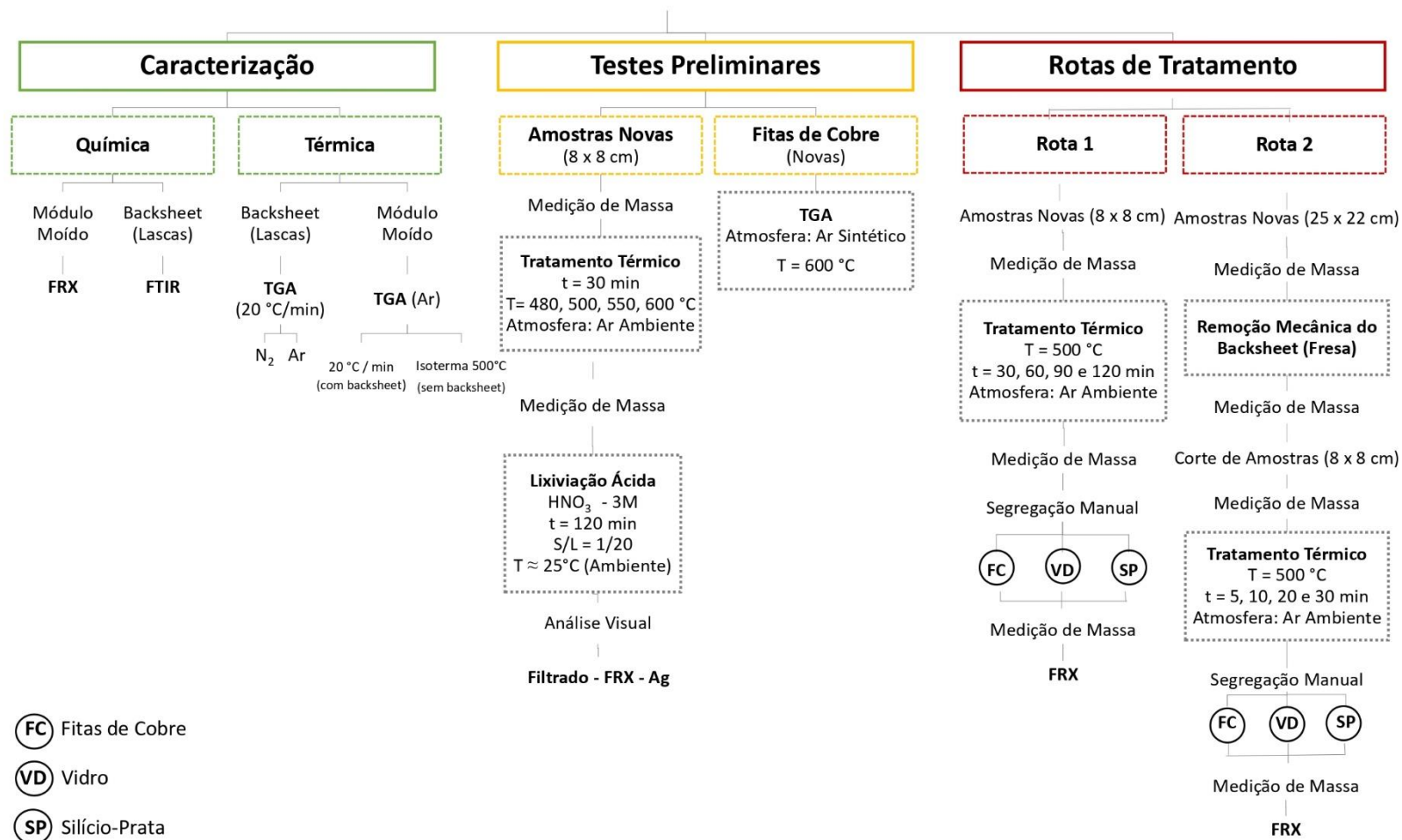
A **Figura 25** mostra a metodologia aplicada neste trabalho. Este trabalho foi baseado em quatro etapas: (4.1) Preparação Prévia – Desmontagem dos Módulos, (4.2) Caracterização Química e Térmica, (4.3) Testes Preliminares do Tratamento Térmico (4.4) Desenvolvimento de Rotas de Tratamento.

A etapa de **(4.1) Preparação Prévia – Desmontagem dos Módulos** envolveu a remoção e pesagem da moldura e da caixa de junção do módulo fotovoltaico. A etapa **(4.2) Caracterização Química e Térmica** analisou quais metais e polímeros estão presentes no laminado fotovoltaico, módulo sem moldura e caixa de junção. Além disso, estudou a decomposição térmica a fim de quantificar a carga percentual de polímeros, bem como definiu uma atmosfera de trabalho (oxidante ou inerte) e uma temperatura (ou faixa de temperaturas) que promovessem a maior degradação possível.

Nos **(4.3) Testes Preliminares do Tratamento Térmico**, temperaturas diferentes, identificadas na etapa anterior, foram testadas em forno, de forma semelhante a proposta das Rotas de Tratamento. Testes de lixiviação ácida foram executados nas amostras de diferentes temperaturas e, depois, analisou-se a concentração de prata do filtrado por FRX a fim de verificar se alguma temperatura testada poderia prejudicar a solubilização. Visto que em uma das temperaturas testadas as fitas de cobre não foram lixiviadas, realizou-se uma análise TGA para verificar a possibilidade de oxidação e conseqüente aumento de massa.

Na etapa de **(4.4) Desenvolvimento de Rotas de Tratamento**, duas rotas foram testadas a fim de separar e concentrar materiais provenientes de módulos fotovoltaicos. Como mostrado na **Figura 25**, a Rota 1 foi baseada apenas em um processo térmico, no qual 4 tempos de permanência no forno a temperatura constante foram testados (30, 60, 90 e 120 minutos). Por outro lado, a proposta da Rota 2 teve um pré-tratamento mecânico para reduzir os tempos de forno aplicados, energia consumida pelo forno e emissões gasosas, especialmente da queima de composto fluorado presente no *backsheet*. Na Rota 2, o processo térmico foi executado após o pré-tratamento, no qual foram testados 4 tempos menores que na Rota 1 (5, 10, 20, 30 minutos). Nas duas rotas, o material obtido após o tratamento térmico foi segregado manualmente com pinça em três frações de materiais: prata, silício e polímeros não decompostos termicamente (SP), vidro (VD) e fitas de cobre (FC). Essas amostras foram preparadas para reduzir e uniformizar a granulometria com o objetivo de analisar suas composições metálicas por FRX.

Módulos Fotovoltaicos c-Si (sem moldura de alumínio e caixa de junção) = LAMINADO



SP: fragmentos de silício com prata impressa e resíduos poliméricos não degradados

Figura 25. Fluxograma da metodologia geral aplicada no trabalho. Fonte: autora (2021).

4.1 Preparação Prévia – Desmontagem dos Módulos

Os experimentos foram realizados com módulos de silício cristalino (módulos c-Si), do tipo policristalino, que foram compradas. As unidades foram fabricadas em 2018, eram novas e sem defeitos, cujas dimensões eram 220 x 250 x 18 mm e o peso médio era de $655,03 \pm 8,27$ g. As especificações técnicas da marca são:

Marca: Komaes Solar
Modelo N° KM (P)5
Potência Máxima: 5 W
Massa: 0,67 kg
Dimensões: 220 x 250 x 18 mm

A vista frontal do módulo é apresentada na **Figura 26a** e a vista traseira é mostrada na **Figura 26b**.



Figura 26. Módulo fotovoltaico utilizado no estudo (a) vista frontal (b) vista traseira (c) módulo sem moldura de alumínio e sem caixa de junção. Fonte: autora (2021).

A moldura de alumínio e a caixa de junção, que podem ser visualizadas na **Figura 26b**, foram retiradas manualmente com um estilete, serra e chave de fenda. Esses componentes também foram pesados. Os módulos FV sem moldura e caixa de junção, também conhecidos como laminados FV, foram os objetos deste estudo (**Figura 26c**).

4.2 Caracterização Química e Térmica

4.2.1 Análise Química - FRX

Fragmentos de laminado FV, cerca de 500 g, foram cominuídos em um moinho de facas Retsch modelo SM300 (**Figura 27a**) tantas vezes quanto necessário para garantir granulometria menor que 1 mm. A rotação do moinho de facas foi de 1.500 rpm. A granulometria foi verificada em peneira de bancada de 1 mm até que todo o material moído passasse por ela. O material que não passasse pela peneira era devolvido ao moinho para ser cominuído novamente, tantas vezes quanto necessário para passar pela peneira de 1 mm.

Após quarteamento em equipamento semelhante ao modelo da **Figura 27b** a fim de garantir homogeneidade e representatividade, 6 amostras do módulo moído foram analisadas (três vezes cada) por *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis* (ED-XRF), em português “Análise de Espectrometria de Fluorescência de Raios X” (ED-FRX), no modo *Test All Geo*. Utilizou-se um analisador portátil Thermo Niton XL3t (Thermo Scientific, EUA), indicado na **Figura 27c**. Cada amostra, sem compactação e na forma de pó solto, foi depositada de maneira uniforme ao longo de toda a superfície do porta-amostra (**Figura 27c** em vermelho), preenchendo-o completamente. Os porta-amostras foram utilizados com filme fino de polipropileno, modelo TF-240-255, 2,5” (63,5mm) de diâmetro, 4,0 μ de espessura, da marca Premier Lab Supply (**Figura 28**). Os equipamentos citados são do laboratório LACOR/UFRGS.

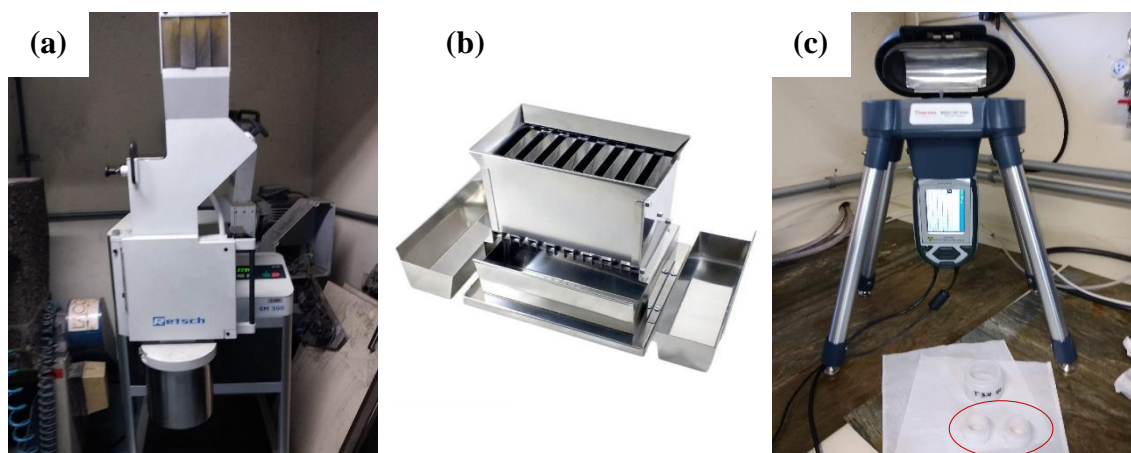


Figura 27. Caracterização do conteúdo metálico (a) moinho de facas (b) quarteador de amostras de aço inox (c) analisador portátil de FRX e cápsulas destacadas em vermelho. Fonte: autora (2021).

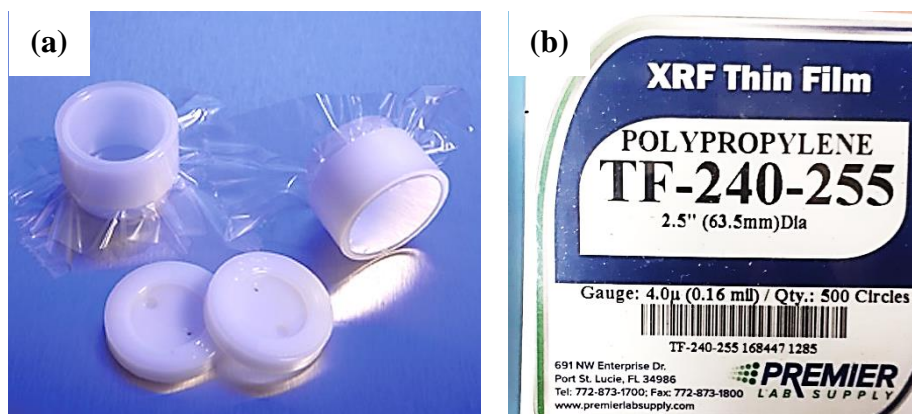


Figura 28. (a) Porta-amostras com filmes (b) especificações do filme utilizado. Fonte: autora (2021).

É importante esclarecer que todas as amostras submetidas a essa análise foram preparadas previamente para homogeneizar a granulometria a fim de analisar as composições metálicas. Outro ponto importante é que o equipamento FRX usado nesse estudo não identifica os elementos com massa atômica inferior a 12, como hidrogênio, oxigênio e carbono. No modo de *Test All Geo* desse equipamento, o software automaticamente estima a quantia desses elementos não detectados, realizando o balanço de massa. Neste trabalho, esta categoria será identificada como Elementos Não Identificados (ENI). Os polímeros são compostos em sua maioria por estes elementos, assim, a massa dos polímeros presentes é incluída nessa categoria. O vidro é composto por óxidos e, conseqüentemente, parte de sua massa também não é identificada pelo equipamento usado e está inclusa também na categoria ENI.

4.2.2 Análise Química - FTIR

Em outro módulo FV, a camada traseira branca composta de polímeros, também conhecida como *backsheet*, foi removida manualmente com um estilete. Como indicado na **Figura 25**, lascas de *backsheet* foram enviadas para a Análise por *Fourier Transform Infrared Spectroscopy Analysis (FTIR)*, em português “Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier”, para identificar os polímeros presentes. O equipamento de análise FTIR foi o modelo Spectrum 1000 Perkin Elmer do laboratório LAPOL/UFRGS, que é possível visualizar na **Figura 29**.



Figura 29. Equipamento de análise FTIR, modelo Spectrum 1000 Perkin Elmer.

A amostra de *backsheet* foi misturada com KBr, macerada em almofariz, colocada numa prensa para formar uma pastilha a fim de ser analisada no equipamento, de acordo com procedimento padrão sugerido na literatura (Canevarolo, 2004). A janela espectral da varredura foi de 4000 a 400 cm^{-1} , cuja resolução foi de 4 cm^{-1} .

4.2.3 Análise Térmica - TGA

Quatro amostras diferentes com aproximadamente 10 mg foram submetidas a *Thermogravimetric Analysis (TGA)*, em português “Análise Termogravimétrica”. O equipamento utilizado nos testes foi o TGA Q50 TA Instruments do laboratório LAPOL/UFRGS, conforme exposto na **Figura 30**. As análises termogravimétricas foram realizadas para entender as seguintes questões:

- (1) Qual atmosfera (oxidante ou inerte) possibilitaria a maior degradação da fração polimérica presente com as menores temperaturas possíveis?
- (2) Qual temperatura (ou faixa de temperaturas) proporcionaria a maior perda de massa?
- (3) Qual é a massa percentual de polímeros presentes que poderia ser decomposta termicamente?



Figura 30. Equipamento de análise termogravimétrica, modelo TGA Q50 TA Instruments.

Inicialmente, duas amostras de **lascas de *backsheet*** do módulo FV foram analisadas. As duas análises tiveram uma taxa de aquecimento de 20 °C/min e uma temperatura de pico de 900 °C. A primeira amostra de 9,85 mg, composta pelo *backsheet*, foi submetida a atmosfera inerte (nitrogênio gasoso) numa vazão de 10 ml/min. A segunda amostra de 10,87 mg, também de *backsheet*, foi submetida a atmosfera oxidante (ar sintético) numa vazão de 90 ml/min. Assim, foram comparadas as decomposições do *backsheet* em função da presença ou ausência de oxigênio. Cabe destacar que esse equipamento utiliza ar sintético nas análises cuja atmosfera é oxidante, em vez de ar ambiente.

Nos dois termogramas, foram identificados os estágios de decomposição, suas respectivas perdas de massa e as temperaturas envolvidas. Dessa forma, analisou-se qual atmosfera permitiu maior degradação com a menor temperatura (ou faixa de temperaturas) possível. A partir da interpretação dessas duas análises, definiu-se a atmosfera de operação a ser aplicada nesse trabalho. No termograma da atmosfera selecionada, identificou-se uma faixa de temperaturas que permitiu a maior decomposição. Posteriormente, essa faixa de temperaturas foi estudada, conforme informado no tópico **4.3 Testes Preliminares do Tratamento Térmico**, a partir da **página 79**.

A seguir, a terceira amostra de 10,79 mg, composta pelo laminado FV moído, foi analisada por TGA sob a atmosfera escolhida anteriormente. Essa terceira análise também foi executada com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min e uma temperatura de pico de 900 °C, numa vazão de 90 ml/min de ar sintético. Para essa análise termogravimétrica, foi necessário moer o laminado por causa do tamanho de amostra exigido pelo equipamento. Para essa análise, 500 g de laminado foi cominuído no moinho de facas Retsch modelo SM300 (1.500 rpm) tantas vezes quanto necessário para que o tamanho de grão fosse menor que 1 mm e, posteriormente, a amostra foi quarteada para ser encaminhada para a análise TGA. Nesse termograma, foi identificada uma temperatura de maior decomposição, que foi comparada com outros estudos. Além disso, essa temperatura estava inclusa na faixa de temperatura anteriormente citada e foi analisada também pela metodologia exposta no tópico **4.3 Testes Preliminares do Tratamento Térmico**, a partir da **página 79**. Logo, a temperatura identificada na terceira análise termogravimétrica foi escolhida como temperatura de operação do estudo. Outro objetivo dessa análise TGA do laminado moído foi verificar a máxima perda percentual de massa (degradação térmica dos polímeros) em amostras que contém todos os componentes/materiais utilizados nas rotas, cujas metodologias são explicitadas no tópico **4.4 Desenvolvimento de Rotas de Tratamento**, a partir da **página 81**.

A quarta análise de TGA foi realizada em uma amostra de 9,51 mg de laminado FV cominuído, porém sem o *backsheet*, visto que esta camada foi previamente removida na Rota 2 para posterior tratamento térmico. Nesta quarta análise, utilizou-se a temperatura de máxima decomposição obtida na terceira análise (laminado cominuído com *backsheet*). Nesse caso, o laminado sem *backsheet* moído (tamanho de grão < 1 mm) foi submetido à temperatura constante de 500 °C (isoterma), em atmosfera oxidante (vazão de 90 ml/min de ar sintético), com o objetivo de verificar o tempo para máxima decomposição e compará-lo com os resultados da Rota 2. Por meio da quarta análise, verificou-se o percentual mássico dos polímeros presentes no laminado quando o *backsheet* é removido, isto é, o EVA restante que encapsula a célula FV. Nessa quarta análise, houve um primeiro estágio de aquecimento, no qual a $T = 48\text{ °C}$ no $t = 0\text{ min}$ foi à $T = 500\text{ °C}$ no $t = 13\text{ min}$. A seguir a temperatura de 500 °C foi mantida constante até o $t = 129\text{ min}$.

4.3 Testes Preliminares do Tratamento Térmico

A fim de dar mais subsídio na definição da temperatura de operação a ser aplicada nas rotas de tratamento (**4.4 Desenvolvimento de Rotas de Tratamento**, a partir da **página 81**), testes preliminares de tratamento térmico foram realizados no forno, semelhantes aos que seriam executados nas Rotas 1 e 2.

Considerando a faixa de temperaturas identificadas pela análise termogravimétrica, os testes térmicos foram executados em amostras de laminado não moído, as quais foram cortadas e apresentavam dimensões de 8 x 8 cm. As amostras de laminado continham todas as camadas de materiais e foram tratadas termicamente em um forno Sanchis N1100H, instalado dentro de um sistema de sucção de gases. Cada amostra foi depositada em um cadinho de cerâmica de 16 cm de diâmetro, com o *backsheet* voltado para cima e o vidro voltado para baixo, sob ar ambiente (atmosfera oxidante). Imagens sobre os equipamentos utilizados podem ser vistas na **Figura 31**.

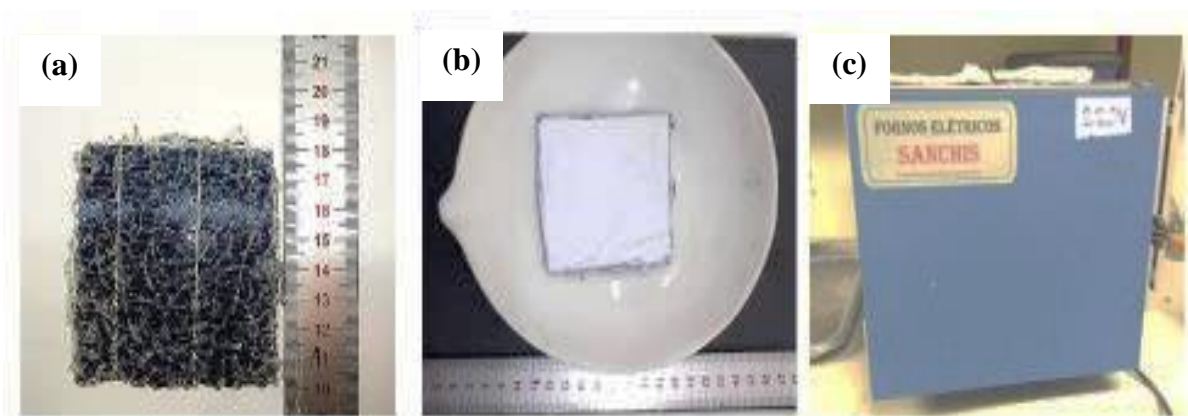


Figura 31. (a) Amostra com dimensões de 8 x 8 cm (b) Amostra antes do tratamento térmico em cadinho de cerâmica (c) forno Sanchis N1100H. Fonte: autora (2021).

A programação da análise partiu da temperatura inicial de 50 °C, e 50 minutos foram transcorridos para atingir as temperaturas estudadas (480, 500, 550 e 600 °C), as quais foram mantidas constantes por 30 minutos. Após 24h dentro do forno desligado para atingir a temperatura ambiente, as amostras eram retiradas do forno para inspeção visual. Essa inspeção verificava se os diferentes materiais estavam separados e se havia cinzas que poderiam contaminá-los. Dois testes foram feitos na temperatura de 480 °C. Os ensaios para cada uma das outras três temperaturas (500, 550 e 600 °C) se mostraram visualmente mais promissores e, portanto, foram executados em triplicata, totalizando 9 amostras. Para cada uma das

temperaturas de 500, 550 e 600 °C, foram calculadas as perdas de massa obtidas pela decomposição dos polímeros. Em seguida, os fragmentos de vidro (VD) foram separados do restante de cada amostra, sobrando as fitas de cobre (FC) e os fragmentos de silício ricos em prata (SP) que foram encaminhados para a lixiviação ácida.

Como já mencionado em **3.14 Reciclagem de Módulos Fotovoltaicos** (a partir da **página 63**), muitas linhas de pesquisa sugerem que os módulos FV sejam tratados quimicamente para a extração de metais como prata e cobre após processos mecânicos e/ou térmicos. Por isso, ensaios de lixiviação ácida foram executados em cada uma das amostras compostas por FC e SP, provenientes de tratamento térmico a 500, 550 ou 600 °C. Ácido nítrico (HNO₃) é um dos lixiviantes mais avaliados, especialmente pela eficiência em recuperar prata. Então, após verificar estudos na literatura (Kuczyńska-Łażewska et al., 2018), foram executados testes de lixiviação com HNO₃ a 3 M, durante 2 horas, a temperatura ambiente, numa razão sólido líquido de 1 para 20. Cada uma das amostras, compostas por FC e SP, foi mantida em balão de lixiviação conectado a um sistema de condensação com circuito fechado, sob agitação magnética com haste de teflon a 150 rpm. Dessa forma, foi verificada a possibilidade de recuperação de prata e cobre das amostras tratadas a 500, 550 ou 600 °C por meio de uma etapa posterior de lixiviação ácida.

A concentração de prata do filtrado (fração sólida) foi analisada por FRX, uma vez que concentrações elevadas de prata no filtrado poderiam indicar a ineficiência da lixiviação. Na temperatura de tratamento térmico que as fitas de cobre não foram completamente solubilizadas, realizou-se uma análise TGA para investigar a razão. O objetivo dessa análise foi verificar se poderia ocorrer oxidação dos metais presentes nas FC, que seria indicada pelo aumento da massa da amostra estudada. A análise TGA teve a mesma programação térmica executada no forno, isto é, 50 minutos de aquecimento para atingir a temperatura de operação e mais 30 minutos em que a temperatura se manteve fixa. A atmosfera da análise foi oxidante (ar sintético). Essas FC usadas na análise TGA foram retiradas diretamente dos módulos e não passaram pelo tratamento térmico no forno.

Então, a temperatura de operação para as rotas de tratamento foi escolhida com base na interpretação dos resultados obtidos e expostos nos tópicos **5.2.3 Análise Térmica - TGA** (a partir da **página 96**) e **5.3 Testes Preliminares de Tratamento Térmico** (a partir da **página 105**). As metodologias aplicadas nas duas rotas de tratamento estão expostas no tópico **4.4 Desenvolvimento de Rotas de Tratamento** (a partir da **página 81**).

4.4 Desenvolvimento de Rotas de Tratamento

A partir da Análise Térmica - TGA e dos Testes Preliminares, identificou-se a temperatura de operação, isto é, a menor temperatura que permitisse a maior perda de massa, sem pôr em risco a possibilidade de uma etapa posterior de lixiviação. Nesta etapa do estudo, foram tratados laminados FV (c-Si) não moídos, visando a reciclagem deles. Assim, as rotas de tratamento foram aplicadas para remover os polímeros presentes, bem como para separar e concentrar materiais como prata, cobre, silício e vidro. Para esse fim, processos térmicos e mecânicos foram utilizados. Dessa forma, duas vias de tratamento foram aplicadas, testadas e comparadas, visando um menor consumo de energia e menor impacto ambiental.

Neste estudo, foram avaliadas duas possíveis rotas de tratamento. Uma rota baseada somente em tratamento térmico, chamada de Rota 1. Na Rota 1, quatro períodos de permanência no forno – 30, 60, 90 e 120 minutos – foram aplicados a fim de definir o tempo que tinha a melhor relação entre a eficiência de degradação e o menor consumo de energia possível. Outra rota híbrida, nomeada como Rota 2, apresentou uma etapa preliminar mecânica, que foi seguida de uma etapa térmica, semelhante à Rota 1. Na Rota 2, avaliou-se o quanto uma remoção mecânica prévia do *backsheet* poderia reduzir o tempo aplicado na fase térmica. Na Rota 2, quatro tempos de forno – 5, 10, 20 e 30 minutos – também foram testados.

Nas duas rotas, os seguintes critérios foram avaliados:

- (1) Capacidade de separação de materiais em frações distintas;
- (2) Perda de massa pela decomposição térmica dos polímeros;
- (3) Menor tempo de forno necessário que garantisse a maior degradação possível;
- (4) Capacidade de concentrar materiais em função do tempo, como prata, cobre e silício.

Os melhores tempos das duas rotas foram comparados quanto a:

- (1) Eficiência de remoção da fração orgânica, isto é, a razão entre o percentual de polímeros removidos por meio do tratamento e a carga polimérica total (%) presente, identificada por TGA;
- (2) Incremento/decrécimo de prata, cobre, silício e Elementos Não Identificados (ENI) a fim de avaliar a capacidade de concentração de materiais.

As perdas de massa e as concentrações de prata obtidas foram analisadas estatisticamente com o objetivo de verificar semelhança ou diferença entre as médias de tempos diferentes. O procedimento utilizado foi descrito em detalhes nos trabalhos de Hoffman (2019), Scheff (2016) e Callegari-Jacques (2003) e está esquematizado na **Figura 32**.

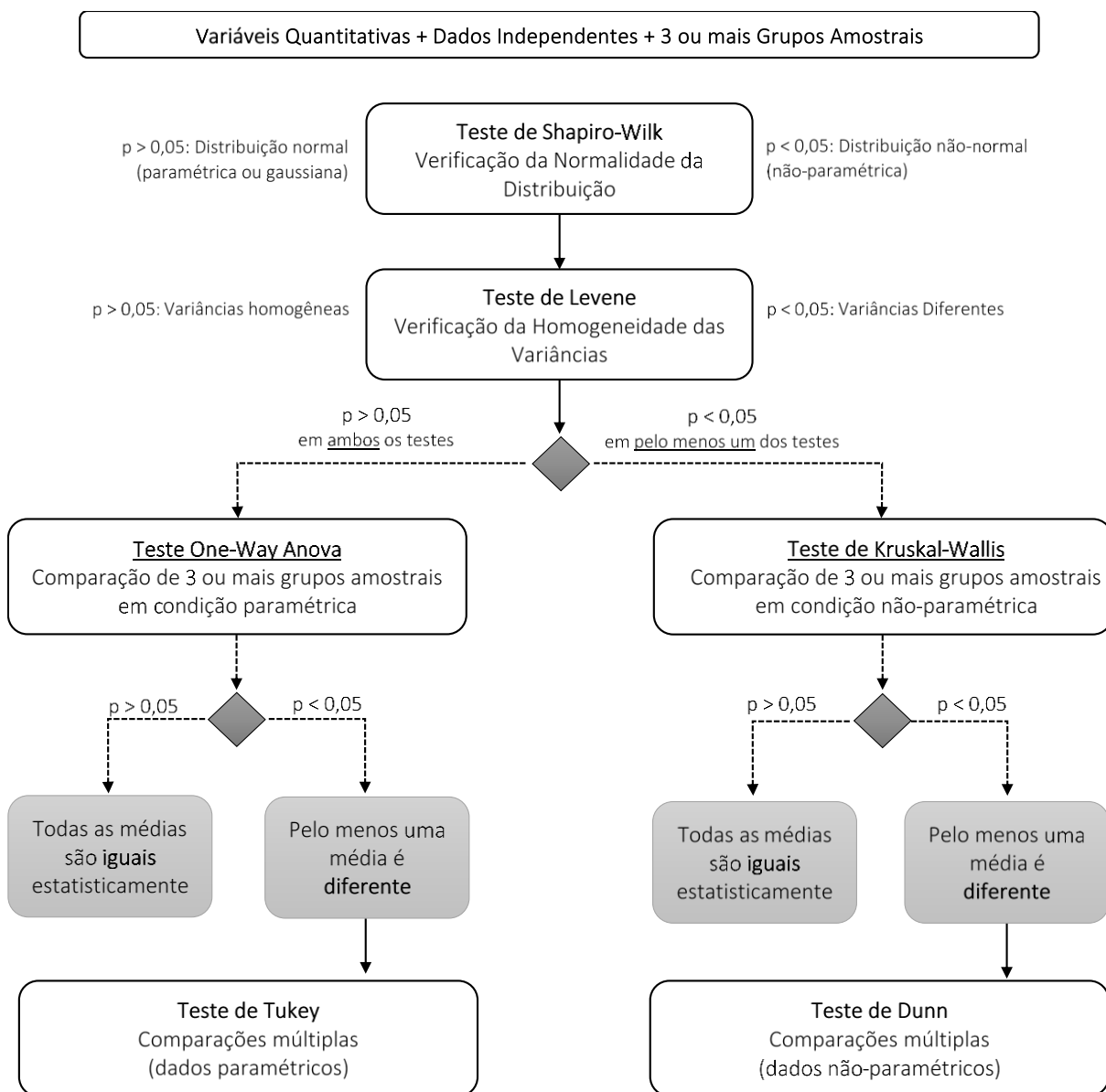


Figura 32. Procedimento da análise estatística, aplicada nesse estudo, para as médias de perda de massa e concentração de prata das amostras SP, para todos os tempos de tratamento térmico das duas rotas. Fonte: autora (2021).

Os testes de ANOVA (condição paramétrica) e de Kruskal-Wallis (condição não-paramétrica) são os indicados para comparação entre grupos amostrais. As condições especiais para realizar o teste ANOVA são: homogeneidade entre as variâncias dos grupos amostrais e

distribuição normal dos dados. Se essas condições forem satisfeitas pelos testes de Shapiro-Wilk (verificação da normalidade) e de Levene (verificação da homogeneidade das variâncias), o teste ANOVA pode ser efetuado. Do contrário, a comparação entre grupos amostrais deve ser realizada pelo método não-paramétrico de Kruskal-Wallis.

Uma vez que os testes de ANOVA e de Kruskal-Wallis resultem em não-semelhança entre os grupos amostrais analisados, testes de comparações múltiplas devem ser efetuados para a definição de qual grupo amostral é significativamente diferente dos demais, e se é considerado maior ou menor. O teste múltiplo de Tukey é o indicado, de acordo com os autores citados, para a condição de dados paramétricos, e o teste múltiplo de Dunn para a condição não-paramétrica. Os testes foram realizados em nível de confiança de 95%, onde as condições de p-valor maior ou menor que 0,05 indicaram a aceitação da hipótese nula ou rejeição, respectivamente. O software *Minitab 17* foi utilizado para realizar os testes.

4.4.1 Rota 1 - Tratamento Térmico

De forma semelhante aos **4.3 Testes Preliminares do Tratamento Térmico** (a partir da **página 79**), o tratamento térmico da Rota 1 foi aplicado diretamente em amostras novas de módulos FV (sem moldura de alumínio e caixa de junção), isto é, laminados conforme apresentado na **Figura 31a**. Nestes ensaios, as amostras não passaram por moagem, mas apenas foram cortadas em forma retangular com dimensões de 8 x 8 cm. As amostras tinham massa média de 58,22 g e desvio padrão de 2,92 g. Como é possível observar na **Figura 31b**, as amostras foram depositadas em um cadinho de cerâmica de 16 cm de diâmetro, com o *backsheet* voltado para cima e o vidro para baixo, sob ar ambiente (atmosfera oxidante). O tratamento térmico foi realizado em um forno Sanchis N1100H (**Figura 31c**), instalado dentro de um sistema de sucção de gases.

Esses ensaios foram realizados para determinar o tempo de tratamento (minutos) que proporcionasse a maior decomposição possível em laminados não cominuídos. A temperatura inicial foi de 50 °C e, a seguir, foi aplicada uma taxa de aquecimento do forno foi de 9 °C/min para atingir 500 °C, ou seja, 50 minutos foram transcorridos até atingir a temperatura de operação. Então, a temperatura de 500 °C foi mantida constante por 4 intervalos de permanência: 30, 60, 90 e 120 minutos.

Cabe esclarecer que a taxa de aquecimento de 9 °C/min foi necessária porque os ensaios foram executados em batelada no laboratório. Por outro lado, o processo em escala industrial

ocorreria de forma contínua, no qual não se exigiria um aquecimento prévio para cada unidade tratada uma vez que a temperatura de operação de 500 °C seria mantida. Portanto, esse período de aquecimento de 50 minutos não seria considerado no processo, mas somente o tempo em que a temperatura de tratamento fosse mantida constante.

Os 4 tempos da Rota 1 foram escolhidos tendo como ponto de partida 30 e 60 minutos, que foram sugeridos por outros autores para tratamento térmico em condições diferentes. Por exemplo, Dias et al. (2017) testaram os tempos de 30, 60 e 180 minutos a 500°C de pirólise em amostras moídas e indicaram 30 minutos. Outros estudos apenas aplicaram 60 minutos, mas não avaliaram tempos diferentes. Pagnanelli et al. (2017) utilizaram 60 minutos a 650 °C com fluxo de ar em amostras moídas. Fiandra et al. (2019) utilizaram 60 minutos para testar as temperaturas de 450, 500 e 600 °C, tanto em atmosfera oxidante como de nitrogênio, em amostras inteiras sem *backsheet*. Fiandra et al. (2019) concluíram que as melhores condições foram 1 h, a 500 °C, em atmosfera oxidante. Considerando a literatura, foram testados inicialmente na Rota 1 os tempos de 30 e 60 minutos. Avaliando-se os percentuais de massa degradada nesses dois intervalos, optou-se em aumentar os tempos para 90 e 120 minutos.

Os quatro tempos foram testados em triplicata, totalizando 12 amostras. Após 24h dentro do forno desligado para atingir a temperatura ambiente, a decomposição térmica foi quantificada medindo a massa resultante. Em seguida, as amostras foram segregadas manualmente em três frações: Fitas de Cobre (FC), Vidro (VD) e Silício-Prata (SP). As frações FC e VD foram coletadas manualmente com uma pinça de laboratório e a fração SP foi a porção restante. Todas as frações (FC, VD e SP) foram pesadas para calcular a porcentagem em relação à amostra original. Como já mencionado, para cada um dos 4 tempos, três amostras foram testadas, resultando em 12 amostras. Visto que cada uma das amostras gerou 3 frações, totalizaram-se 36 amostras para a Rota 1. Todas as 36 amostras foram analisadas quimicamente, de forma qualitativa e semiquantitativa por FRX.

As amostras foram preparadas previamente para a análise. A fim de reduzir e uniformizar a granulometria, as amostras VD foram cominuídas em um moinho de facas (1.500 rpm) para que o tamanho de grão fosse inferior a 1 mm, como mostrado na **Figura 27a**. Para a mesma finalidade, as amostras SP foram maceradas manualmente com almofariz e pistilo. As amostras FC não foram moídas por causa da sua ductilidade. A seguir, todas as 36 amostras foram analisadas por FRX (três vezes cada) no mesmo equipamento da **Figura 27c**. Cada amostra SP era totalmente depositada em um porta-amostra, como visto na **Figura 27c**. As

amostras VD eram também depositadas no mesmo tipo de cápsula, porém tanto quanto coubesse porque a quantia excedia a capacidade dela. No caso de cada amostra FC, as fitas eram dobradas e unidas de maneira a formar uma porção com maior área de análise para permitir o uso da pistola do equipamento, evitando “buracos” que poderiam interferir e prejudicar a análise FRX. As amostras SP e VD foram analisadas no modo *All Geo*, que contempla todos os elementos presentes, inclusive os Elementos Não Identificados (ENI), porque apresentam uma grande quantidade deles. As amostras FC foram analisadas pelo método *General Metals*, que exclui ENI do balanço de massa, visto serem majoritariamente compostas por metais.

O detalhamento dos testes estatísticos realizados no software *Minitab 17* é informado nos anexos **9.2 Análise Estatística: Degradação Térmica da Rota 1**, a partir da **página 151**, e **9.3 Análise Estatística: Concentração de Ag de amostras SP da Rota 1**, a partir da **página 156**.

4.4.2 Rota 2 - Pré-tratamento Mecânico e Tratamento Térmico

Conforme apresentado no fluxograma metodológico da **Figura 25**, a Rota 2 começou com um pré-tratamento mecânico para remover o *backsheet*. Esse procedimento foi adotado para reduzir o tempo de tratamento térmico e evitar a queima de composto orgânico fluorado, de forma a atingir os seguintes objetivos:

- (1) Economia da energia consumida pelo forno;
- (2) Redução da quantidade e periculosidade das emissões gasosas;
- (3) Redução do custo econômico e do impacto ambiental.

Os testes foram realizados em triplicata com unidades de laminados FV (c-Si) com dimensões de 220 x 250 mm, com massa média de 513,69 g e desvio padrão de 2,58 g. Como mostrado na **Figura 33** e **Figura 34**, foi utilizada a micro retífica Dremel (rotação no nível 4) com uma fresa de ponta reta (diâmetro 6,5 mm) e um suporte tupa (ajustado na altura de 3,9 cm).

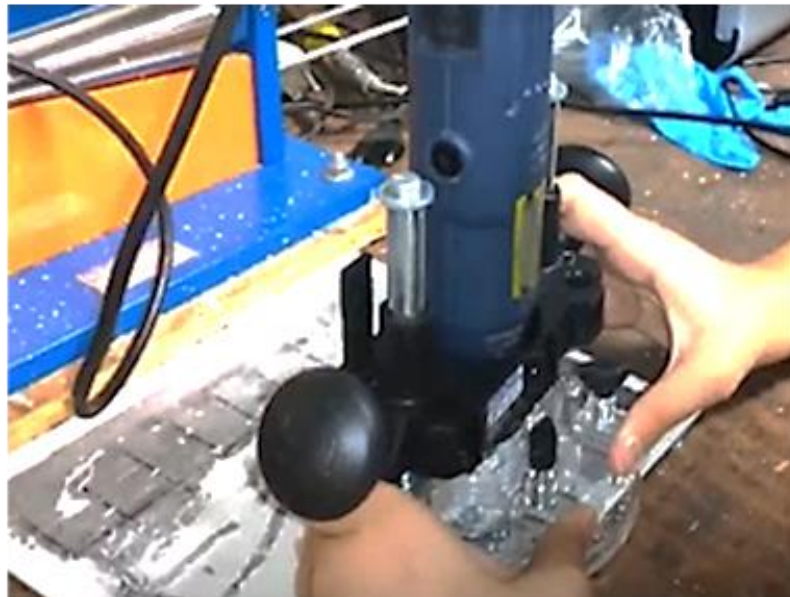


Figura 33. Operador removendo mecanicamente o *backsheet* do laminado fotovoltaico. Fonte: autora (2021).

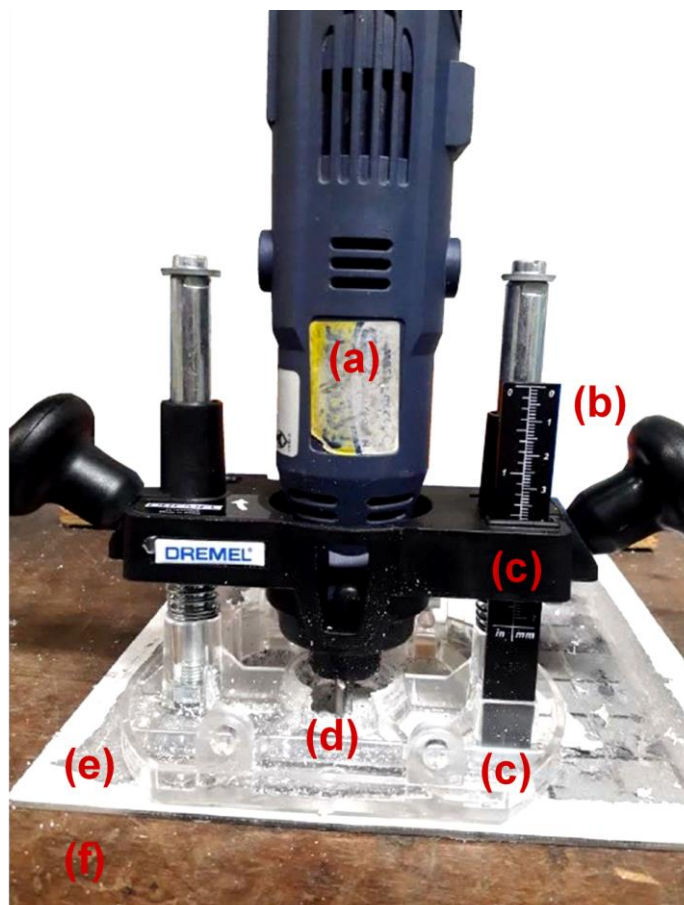


Figura 34. Equipamento usado no pré-tratamento mecânico (a) Micro-retífica Dremel (b) ajuste de altura (c) suporte tupia (d) ponteira de fresa (e) módulo FV (f) mesa de trabalho plana e rígida. Fonte: autora (2021).

O laminado sem o *backsheet* foi pesado e a redução da massa por delaminação foi quantificada. Após a etapa de pré-tratamento mecânico, o módulo foi cortado em amostras de 8 x 8 cm a fim de serem encaminhadas para a etapa térmica. O tratamento no forno visou separar as outras camadas de materiais que restaram, além de finalizar a degradação dos dois filmes de EVA que encapsulam a célula FV. A etapa térmica foi executada com as mesmas condições e equipamentos usados na Rota 1, os quais podem ser visualizados na **Figura 31**.

Na Rota 2, a temperatura inicial foi de 50 °C e a taxa térmica do forno foi também de 9 °C/min para atingir 500 °C, assim como na Rota 1. Então, a temperatura foi mantida constante e 4 tempos de permanência foram testados para amostras diferentes: 5, 10, 20 e 30 minutos. Visto que o objetivo do tratamento mecânico seria reduzir o tempo de forno, a escolha dos tempos partiu do menor tempo aplicado na Rota 1, isto é, 30 minutos. Avaliando-se os percentuais de massa degradada para 30 minutos, optou-se em reduzir os tempos para verificar o menor possível que garantisse a máxima degradação, na temperatura de operação.

Os testes foram realizados em triplicata, totalizando 12 amostras. As amostras tinham uma massa média de 53,22 g e um desvio padrão de 0,58 g. Após 24 h dentro do forno para atingir a temperatura ambiente, a massa foi medida e a porcentagem de degradação térmica para cada tempo foi calculada. A porcentagem total de perda de massa para cada amostra foi obtida pela soma da massa mecanicamente removida do módulo original com a massa perdida na fase térmica.

Como na Rota 1, as frações (FC, VD e SP) foram segregadas e pesadas. Cada uma das 3 frações resultou em 12 amostras, totalizando 36 amostras para a Rota 2. As amostras foram preparadas e analisada por FRX da mesma forma executada na Rota 1. Os testes estatísticos também foram realizados e o detalhamento deles está disponível nos anexos **9.4 Análise Estatística: Degradação Térmica da Rota 2**, a partir da **página 161**, e **9.5 Análise Estatística: Concentração de Ag de amostras SP da Rota 2**, a partir da **página 165**.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Preparação Prévia – Desmontagem dos Módulos

A massa média dos módulos inteiros usados neste trabalho foi de $655,03 \pm 8,27$ g. Após desmontagem manual, a caixa de junção e a moldura de alumínio foram segregadas e pesadas.

A caixa de junção teve massa média de $16,29 \pm 0,20$ g, representando $2,49 \pm 0,03\%$ em relação a todo o módulo. Outros autores informaram que a caixa de junção correspondeu a 1,2% (Ökopol, 2004), 2,3% (Choi e Fthenakis, 2014) e 1% (Latunussa et al., 2016) em relação à massa do módulo inteiro.

A moldura de alumínio teve massa média de $146,38 \pm 0,68$ g, representando $22,34 \pm 0,10\%$ em relação a todo o módulo. Outros estudos informaram os seguintes percentuais em massa: 22,0% (Ökopol, 2004), 10,3% (Sander et al., 2007), 17,5% (Choi e Fthenakis, 2014), 10,3% (Paiano, 2015), 18% (Latunussa et al., 2016), 25,4% (Domínguez e Geyer, 2017) e 10% (Tao et al., 2020). Portanto, o valor obtido foi compatível com a faixa de valores indicada pelos autores. Na maioria dos trabalhos citados foram usados módulos padrões com 72 células FV (130 x 68 cm) e, neste estudo, unidades menores de 22 x 25 cm foram utilizadas. Isso pode explicar um percentual maior de moldura de alumínio.

Em todas as etapas seguintes, laminados FV foram utilizados, isto é, módulos FV que já estavam sem moldura e caixa de junção. Os laminados tinham massa média de $492,41 \pm 7,90$ g, representando $75,17 \pm 0,26\%$ do módulo completo.

5.2 Caracterização Química e Térmica

5.2.1 Análise FRX

Na **Tabela 1** estão informados os principais elementos químicos identificados por análise FRX no laminado FV (módulo sem moldura e caixa de junção).

Tabela 1. Principais elementos químicos identificados no laminado FV por análise FRX no modo *Test All Geo*. Foram usadas 6 amostras de laminado. O módulo estudado era de silício policristalino.

Laminado Moído ¹	
Metais Valiosos (ppm ou mg/kg)	
Ag	138,04 ± 10,92
Cu ²	471,73 ± 96,59
Elementos Majoritários (% , massa)	
ENI ³	67,28 ± 1,19
Si ⁴	25,28 ± 1,02
Ca	5,66 ± 0,18
Mg	0,62 ± 0,19
Al ⁵	0,61 ± 0,05
Outros Elementos (ppm ou mg/kg)	
Fe	1.873,92 ± 375,26
Ti	1.316,72 ± 89,95
S	939,73 ± 31,72
Sb	890,18 ± 69,02
K	524,40 ± 65,98
Cr	475,71 ± 33,44
Cl	284,00 ± 27,64
Sn	287,11 ± 21,86
Pb	184,62 ± 17,43
Ni	79,77 ± 10,30
Zn	31,13 ± 4,85
Cd	16,46 ± 2,40
As	< LD
Hg	< LD

¹ Módulo sem moldura de alumínio e caixa de junção;

² Não contempla caixa de junção;

³ Elementos não identificados por FRX (número atômico inferior a 12), como oxigênio, hidrogênio e carbono;

⁴ Silício total, proveniente da célula FV e da SiO₂ do vidro;

⁵ Não contempla moldura.

< LD: abaixo do limite de detecção

As concentrações do laminado FV informadas na **Tabela 1** foram os valores de comparação ou referência para avaliar a capacidade de concentração de materiais pelas duas rotas adotadas (Rota 1 e Rota 2), que será discutida no tópico **5.4 Desenvolvimento de Rotas de Tratamento**, a partir da **página 109**.

Na **Tabela 1**, a concentração de alumínio no laminado FV é de $0,61 \pm 0,05\%$, e é referente à massa do módulo sem moldura e caixa de junção. A moldura representa $22,34 \pm 0,10\%$ em relação à massa do módulo inteiro. Além disso, a quantidade de cobre ($471,73 \pm 96,59$ ppm) identificada na análise é proveniente somente das fitas ou contatos metálicos dispostos ao longo da célula fotovoltaica e, portanto, não incluem o material presente na caixa de junção.

Considerando que a quantidade de prata do laminado é de $138,04 \pm 10,92$ ppm, é útil e necessário desenvolver métodos físicos para concentrá-la previamente e reduzir o consumo de reagentes numa etapa posterior de recuperação por processo químico. No laminado FV, identificou-se também a presença de chumbo ($184,62 \pm 17,43$ ppm), que está associado ao estanho ($287,11 \pm 21,86$ ppm) para a soldagem das fitas de cobre. Também, cromo ($475,71 \pm 33,44$ ppm) e níquel ($79,77 \pm 10,30$ ppm) foram detectados pela análise FRX. Outro metal perigoso identificado foi o cádmio ($16,46 \pm 2,40$ ppm), contudo, técnicas de análise mais precisas seriam necessárias para validar esse resultado, uma vez que o cádmio normalmente não está associado à tecnologia de c-Si mas à de CdTe. Arsênio e mercúrio não foram detectados.

Uma importante questão a ser mencionada é que as amostras são compostas majoritariamente por duas frações: Silício Elementar ($Si_{elem.}$) e Elementos Não Identificados (ENI). O $Si_{elem.}$ é o todo o silício presente e representa $25,28 \pm 1,02\%$ em massa, em relação ao laminado, e pode ser tanto da célula FV quanto do dióxido de silício (SiO_2 ou sílica) proveniente do vidro. A carga de ENI representa $67,28 \pm 1,19\%$ em massa, composta tanto pela fração polimérica quanto pelo oxigênio presente nos óxidos metálicos que compõem o vidro, inclusive do SiO_2 . Ademais, a remoção do vidro e da carga polimérica por método térmico, visa contribuir para concentrar os outros metais, reduzindo, conseqüentemente, os ENI. Logo, a redução de ENI pode ser mais um parâmetro que corrobore com a análise da decomposição térmica das duas rotas propostas.

As concentrações de elementos como prata, magnésio, ferro, titânio, estanho, chumbo e zinco da marca estudada, em relação ao módulo inteiro, estão apresentados com os resultados

obtidos por outros autores na **Tabela 2**. Nesse estudo, a moldura e a caixa de junção não foram quimicamente analisados e, portanto, as concentrações de alumínio e de cobre, em relação ao módulo inteiro, não estão apresentadas na **Tabela 2**. Além disso, houve dificuldade para avaliar se os dados extraídos de trabalhos diferentes poderiam ser comparados. Tamaro et al. (2016) explicaram que isso pode acontecer, principalmente, porque diferentes componentes de painel foram frequentemente usados para quantificar o conteúdo de metais. Padoan et al (2019) também comentaram que isso pode ser justificado pelo fato de que cada autor considera uma ou outra fração do painel, tais como estrutura de alumínio, contatos metálicos e caixa de junção. Tais frações podem ou não ser incluídas no material caracterizado. Todos os estudos mencionados na **Tabela 2** estudaram módulos de silício cristalino.

Tabela 2. Concentrações de Ag, Mg, Fe, Ti, Sn, Pb e Zn em relação ao módulo inteiro, analisados com resultados de outros estudos que estudaram módulos de silício cristalino.

Módulo Estudado de c-Si - policristalino	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	
	ppm ou mg/kg *											
Ag	103,77	1.400	<u>40-60</u>	ni	<u>60</u>	632	530	378,9	18,8	<u>77,8</u>	577	<u>60</u>
Mg	4.648,48	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	<u>5.200</u>	ni
Fe	1.408,68	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	388,9	870,2	ni	ni
Ti	989,81	ni	ni	ni	ni	ni	ni	ni	30,5	26,2	0,05	ni
Sn	215,83	1.200	1.200	ni	1.200	<u>558</u>	<u>530</u>	ni	ni	ni	0,586	1.200
Pb	138,78	1.200	700	ni	600	418	530	<u>211,6</u>	ni	ni	<u>46,7</u>	< 1.000
Zn	23,40	ni	ni	ni	1.200	ni	ni	ni	238,6	450,3	0.08	ni

ni: não informado

Autores: (1) Ökopol (2004), (2) Sander et al. (2007), (3) Choi e Fthenakis (2014), (4) Paiano (2015), (5) Dias et al. (2016), (6) Latunussa et al. (2016), (7) Jung et al. (2016), (8) Pagnanelli et al. (2017) -Si monocristalino, (9) Pagnanelli et al. (2017) - Si policristalino, (10) Domínguez e Geyer (2017), (11) Tao et al. (2020).

* Valores em negrito correspondem ao módulo deste estudo, e valores sublinhados correspondem aos resultados mais próximos obtidos por outros trabalhos.

Como pode-se visualizar na **Tabela 2**, poucos valores foram próximos, por exemplo, a concentração de magnésio foi semelhante a Domínguez e Geyer (2017), a de estanho foi mais próxima de Dias et al. (2016) e Latunussa et al. (2016), e a de chumbo aproximou-se de Jung et al. (2016) e Domínguez e Geyer (2017). Há bastante variação entre as concentrações de diversos metais entre as obras citadas, apesar de também terem analisado módulos de silício cristalino. Os trabalhos mencionados foram publicados em 2004, 2007, 2014, 2015, 2016, 2017 e 2020, sugerindo que as concentrações metálicas estão mudando ao longo dos anos.

Nota-se na **Tabela 2** que a quantidade de prata encontrada nesse estudo foi de 103,77 ppm, sendo próxima apenas dos valores obtidos por Sander et al. (2007), Paiano (2015), Pagnanelli et al. (2017) para silício policristalino e Tao et al. (2020). Padoan et al. (2019) concluíram que os valores das concentrações de prata dos módulos FV são diferentes na literatura. Peeters et al. (2017) e Weckend et al. (2016) informaram que o mercado fotovoltaico é extremamente heterogêneo, e a evolução da tecnologia fotovoltaica avança no sentido de diminuir o conteúdo metálico do módulo, sendo que dados históricos mostram uma queda exponencial no conteúdo de prata. Por exemplo, os módulos fabricados em 2000 apresentavam 2.182 ppm de prata, ao passo que em 2015 apresentava 1239 ppm, conforme estudo de Soltech (2016). Weckend et al. (2016) também enfatizaram a tendência em reduzir a aplicação dela, afirmando que menos de 0,1% do módulo é composto por prata e outros metais (principalmente estanho e chumbo).

Além disso, Peeters et al. (2017) explicaram que se espera que o cobre substitua gradualmente a prata em módulos c-Si, portanto, pode-se assumir que o conteúdo de cobre dos módulos FV aumentará com o tempo. Segundo o trabalho de Peeters et al. (2017), não foram encontrados dados sobre a evolução do conteúdo de cobre ou sobre a relação entre o conteúdo de cobre e prata nos módulos fotovoltaicos. Por isso, pode ser relevante levar em conta a evolução do teor de cobre em pesquisas futuras.

Outro ponto importante foi a detecção de chumbo, identificado na maioria dos trabalhos. A origem do chumbo é das soldas de chumbo e estanho que revestem as fitas de cobre a fim de uni-las à célula FV (Dias et al., 2016). Diferentes marcas apresentam valores diferentes de chumbo. Ao serem comparadas as concentrações de chumbo e as datas das publicações, talvez haja uma tendência em diminuir a aplicação desse metal por causa de sua periculosidade e diretivas como a RoHS (veja **3.10 Normas de Classificação de Resíduos e Legislação de Reciclagem** e **3.11 Riscos Ambientais**).

5.2.2 Análise FTIR – Polímeros do Backsheet

A análise da composição química dos polímeros do *backsheet* foi importante porque este material foi degradado termicamente, resultando em emissões gasosas na Rota 1, ou foi removido mecanicamente para ser encaminhada para reciclagem na Rota 2.

Como já mencionado em **3.3 Componentes e Composição dos Módulos de Silício Cristalino (página 31)**, diversos trabalhos identificaram etileno vinil acetato (EVA), fluoreto

de polivinila (PVF ou Tedlar®) e tereftalato de polietileno (PET) como os polímeros utilizados no *backsheet* de módulo de c-Si (Adothu et al., 2020; Aryan et al., 2018; Danz et al., 2019; Dias et al., 2017; Farrell et al., 2019; Fiandra et al., 2019a, 2019b; Peeters et al., 2017; Pinho e Galdino, 2014; Sander et al., 2007).

Na **Figura 35**, é possível visualizar o espectro da análise FTIR do *backsheet* do módulo fotovoltaico, que permite identificar a composição dos polímeros presentes. Esse espectro apresenta a transmitância (%) pelo número de onda (cm^{-1}). Visto que o gráfico apresentado na **Figura 35** é em função de transmitância, bandas na forma de vale são apresentadas nos números de onda onde uma ligação específica ou um grupo funcional absorveu energia, mas correspondem aos respectivos picos de absorção.

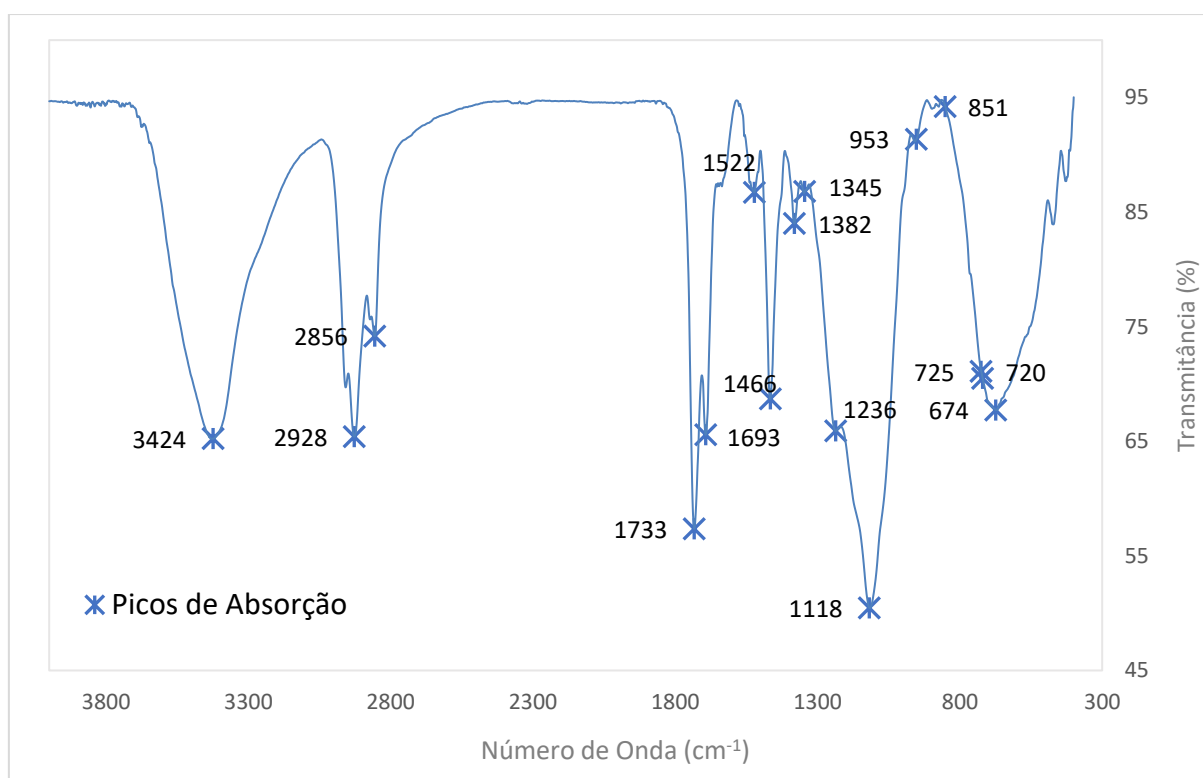
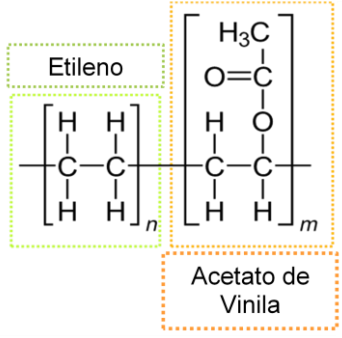
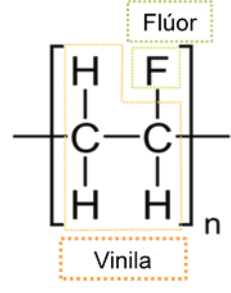
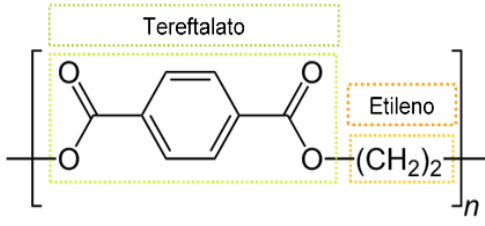


Figura 35. Espectro FTIR do *backsheet* (camada traseira polimérica) do módulo FV. Fonte: a autora (2021).

É importante lembrar que o *backsheet* é uma mistura de materiais poliméricos, os quais estão dispostos em finas camadas umas sobre as outras. Logo, a presença de polímeros diferentes misturados resulta em sobreposições de picos na **Figura 35**. Com o objetivo de facilitar o entendimento do espectro, os números de onda (cm^{-1}) dos picos de absorção do espectro FTIR do *backsheet* foram comparados aos picos dos grupos funcionais, informados pela literatura, na **Tabela 3**.

Tabela 3. Picos de absorção do espectro do *backsheet* (cm^{-1}), respectivos picos de absorção no infravermelho informados pela literatura (cm^{-1}) e seus grupos funcionais.

Espectro	Literatura	Ligação/Grupo	Polímero
1733, 1236, 1116, 674	1740, 1240, 1020, 610	Acetato de vinila	<i>Etileno vinil acetato (EVA)</i>
2928, 2856, 1466, 720 sobreposto	2920 e 2850, 1470, 720	Etileno	
1382	1400	C–F	<i>Fluoreto de polivinila (PVF ou Tedlar®)</i>
1236	1200	C–C	
2928	2900	CH ₃	<i>Politereftalato de etileno (PET)</i>
1733, 730 sobreposto	1720-1750, 730	C=O, grupo carbonila de ésteres	
1118, 1693-1522, 1236, 851	1150, 1600-1500, 1235, 850-700	C=C, anel aromático	
1466 e 953	1460 e 977	Etileno glicol	
1236	1020-1250	R-COO-R, éster	
1118 e 1345	1100 e 1300	C–O, tereftalato	
725 sobreposto	725	C=C de anel aromático	
720 sobreposto	720	Etila	
3424	3400 - 3200	O–H	

No espectro do *backsheet* (**Figura 35**), foram encontrados picos de absorção em 1733, 1236, 1116 e 674 cm^{-1} . Esses valores correspondem aos picos informados na literatura para o acetato de vinil ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$), os quais são 1740, 1240, 1020 e 610 cm^{-1} . O $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ é um grupo funcional presente na estrutura do etileno vinil acetato (EVA). Além disso, as faixas relacionadas ao etileno (C_2H_4), também presente no EVA, cuja fórmula química é $(\text{C}_2\text{H}_4)_n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2)_m$, são 2920 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} e 720 cm^{-1} . No espectro da **Figura 35**, os valores correspondentes foram 2928, 2856, 1466 cm^{-1} , sendo que o pico de 720 cm^{-1} provavelmente foi sobreposto pela banda larga existente em 674 cm^{-1} (Meszlényi e Körtvélyessy, 1999; Pavia et al., 2010; Silverstein et al., 2005).

No espectro (**Figura 35**), nota-se picos em 1382 e 1236 cm^{-1} . Conforme literatura, a vibração de alongamento da ligação C–F absorve em 1400-1000 cm^{-1} , ao passo que a ligação C–C absorve em 1200 cm^{-1} . Esses picos são observados para o fluoreto de polivinila (PVF), $(\text{C}_2\text{H}_3\text{F})_n$ ou Tedlar® (Koenig e Mannion, 1966; Pavia et al., 2010; Silverstein et al., 2005; Zerbi e Cortili, 1970).

Quanto ao politereftalato de etileno (PET), $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_n$, deformações típicas nas regiões de 2900 cm^{-1} ocorrem para o grupo metila (CH_3), em 2928 cm^{-1} no espectro da **Figura 35**. Quando o grupo éster está ligado a um anel aromático, a vibração de estiramento C=O absorve em 1720-1750 cm^{-1} , localizada em 1733 cm^{-1} no espectro do *backsheet*. Outro pico aparece em 730 cm^{-1} para o grupo C=O, mas possivelmente ocorreu sobreposição com o pico em 674 cm^{-1} (Pavia et al., 2010; Santos, 2009; Silverstein et al., 2005).

A parte aromática é identificável pelo estiramento C=C do anel a 1150, 1600-1500, 1235 cm^{-1} , e um dos modos de deformação a 850-700 cm^{-1} . Na **Figura 35**, os picos mencionados estão em 1118, 1693-1522, 1236 e 851 cm^{-1} . Para o grupo etileno glicol, as bandas aparecem em 1460 cm^{-1} e 977 cm^{-1} , localizadas em 1466 e 953 cm^{-1} no espectro do *backsheet*. Bandas de forte intensidade próximas a 1300-1000 cm^{-1} são típicas em ésteres. Logo, a banda de 1250 cm^{-1} encontrada no espectro é referente ao grupo (C=O)–O. Houve dois picos característicos do tereftalato na região da deformação C–O em 1100 e 1300 cm^{-1} , isto é, 1118 e 1345 cm^{-1} . Possivelmente ocorreu absorção em 725 cm^{-1} devido ao anel de benzeno, assim como em 720 cm^{-1} por cauda da etila. Entretanto, a banda em 674 cm^{-1} pode ter se sobreposto (Pavia et al., 2010; Santos, 2009; Silverstein et al., 2005).

Na **Figura 35**, nota-se uma banda larga em 3424 cm^{-1} que pode estar associada a ligação O–H. A literatura informa que uma banda larga na faixa de 3400-3200 cm^{-1} pode surgir devido ao estiramento de uma ligação O–H de um álcool. Essa banda pode ser da reação de

esterificação do PET. Nesse caso, o ácido orgânico é o ácido tereftálico, ao passo que o álcool é o etileno glicol. Outra possibilidade é o O–H livre proveniente de umidade na amostra. (Pavia et al., 2010; Silverstein et al., 2005). Outra fonte informa que uma banda forte e larga na região de 3400-3200 cm^{-1} pode ser resultante da associação polimérica, cuja intensidade da banda depende da concentração (USP, 2021).

A análise FTIR (**Figura 35**) identificou acetato de etileno vinil acetato (EVA), fluoreto de polivinila (PVF ou Tedlar®) e tereftalato de polietileno (PET). Esses polímeros são utilizados no *backsheet* de módulo de c-Si (Adothu et al., 2020; Aryan et al., 2018; Danz et al., 2019; Dias et al., 2017; Farrell et al., 2019; Fiandra et al., 2019, 2018; Peeters et al., 2017; Pinho e Galdino, 2014; Sander et al., 2007). Especialmente a presença de PVF deve ser salientada, visto que a queima de compostos orgânicos fluorados deve ser evitada por questões ambientais e é um dos argumentos que justificam a proposta da Rota 2.

5.2.3 Análise Térmica - TGA

As amostras de *backsheet*, utilizadas na análise termogravimétrica, foram lascas retiradas do laminado e, por isso, foram compostas por finas camadas coladas umas nas outras, de forma semelhante a um módulo inteiro. Por isso, representam de forma mais próxima possível o que ocorreria no *backsheet* quando mantido de forma íntegra numa degradação térmica.

Na **Figura 36**, pode-se observar a perda de massa do *backsheet* sob atmosfera de nitrogênio gasoso e, portanto, inerte.



Figura 36. TG/DTG do *backsheet* sob atmosfera inerte. Fonte: a autora (2021).

Na **Figura 36**, a curva laranja, que representa a massa relativa à amostra original (%), é conhecida como uma curva TG, e a curva azul referente à derivada da variação de massa (%/°C) é uma curva DTG. Canevarolo (2017) explicou que certas reações que ocorrem numa mesma faixa de temperatura originam curvas TG que consistem de uma perda de massa contínua. Ademais, as curvas DTG evidenciam as inflexões da TG e, portanto, sutis variações de massa são enfatizadas nela. Cada pico de uma curva DTG correspondente a uma reação que ocorre numa única etapa e numa estreita faixa de temperatura. Devido às sutilezas das curvas TG serem enfatizadas pelas curvas DTG, estas, de maneira geral, podem servir como características para um material novo, desconhecido ou padrão. No entanto, dois materiais ou mais podem apresentar eventos térmicos de perda de massa ocorrendo exatamente na mesma faixa de temperatura, o que não permite distingui-los, diferentemente do que ocorre com uma técnica espectroscópica, por exemplo. Assim, percebemos que os três polímeros que compõem o *backsheet* (EVA, PET, PVF) apresentaram eventos térmicos de perda de massa ao mesmo tempo, de forma que não foi possível diferenciá-los (**Figura 36**).

Como mostrado na **Figura 36**, observa-se que, em atmosfera de nitrogênio, a derivada se manteve constante até aproximadamente 300 °C e cresceu rapidamente de 400 °C a 450 °C. Em 450 °C, a taxa de perda de massa atingiu o valor máximo e a taxa foi decrescendo a partir

de 450 °C até 500 °C. Na faixa de 400-500 °C, ocorreu a decomposição térmica principal, indicando que temperaturas menores que 500 °C, sob essas condições, não foram efetivas para a perda de massa. O *backsheet* atingiu cerca de 25% da massa original (ou redução de 75%) a 500 °C. A partir desta temperatura, a degradação foi mais lenta. A derivada se manteve constante a partir de 720 °C até a temperatura de 900 °C, indicando que não houveram reações nesse intervalo. A redução de massa foi de 86% até 720 °C e de 90% até 900 °C. Portanto, em atmosfera de nitrogênio, 75% de redução de massa ocorreu em 500 °C e 90% ocorreu aproximadamente em 900 °C.

No estudo de Dias et al. (2017), a pirólise do *backsheet* (c-Si, atmosfera de nitrogênio) foi avaliada, corroborando com os valores obtidos neste trabalho. Pela análise TGA, Dias et al. (2017) também indicaram que 75% da massa foi degradada quando atingiu 500 °C e, a partir de 500 °C, a decomposição também foi mais lenta, assim como observado na análise da **Figura 36**. Prado (2019) informou que o termograma para o *backsheet* (c-Si, atmosfera de nitrogênio) revelou que 80% do material foi decomposto entre 400°C e 500°C. Em vista disso, os resultados obtidos nesta análise termogravimétrica foram compatíveis com os estudos de Dias et al. (2017) e Prado (2019).

Danz et al. (2019) estudaram a pirólise do PVF, polímero presente no *backsheet*. Nesse estudo, observaram que as principais reações de pirólise do PVF ocorreram entre 400 °C e 500 °C, e qualquer aumento de temperatura além desses valores não produziu perda de massa adicional significativa. Em 900 °C, foi alcançada decomposição completa e a mesma perda de massa obtida pela análise pôde ser medida, em torno de 90%. Foi concluído que as cinzas resultantes da pirólise destes experimentos poderiam conter o flúor remanescente.

Farrell et al. (2019) analisaram o efeito da pirólise sobre o EVA, polímero presente no encapsulante. Nesse trabalho, uma decomposição em duas etapas foi observada. Na decomposição primária, que é conhecida como a prateleira de ácido acético, houve remoção do ácido acético do acetato de vinil, monômero presente na estrutura EVA. Este estágio primário de decomposição ocorreu em uma faixa de temperatura de 310-390 °C, com uma perda de massa de, aproximadamente, 22,6%. A decomposição secundária foi significativamente mais rápida em comparação com o primeiro estágio de decomposição. A amostra sofreu a decomposição secundária a uma faixa de temperatura de 410-510 °C, totalizando uma perda de massa total da amostra de 75,7%.

Assim como mostrado no TGA da **Figura 36**, os estudos mencionados concluíram que a temperatura de 500 °C foi a ideal para a decomposição sob atmosfera de nitrogênio do *backsheet*, do PVF e do EVA (Danz et al., 2019; Dias et al., 2017; Farrell et al., 2019; Prado, 2019).

Na **Figura 37**, pode-se observar a perda de massa do *backsheet* sob ar sintético e, portanto, sob atmosfera oxidante.

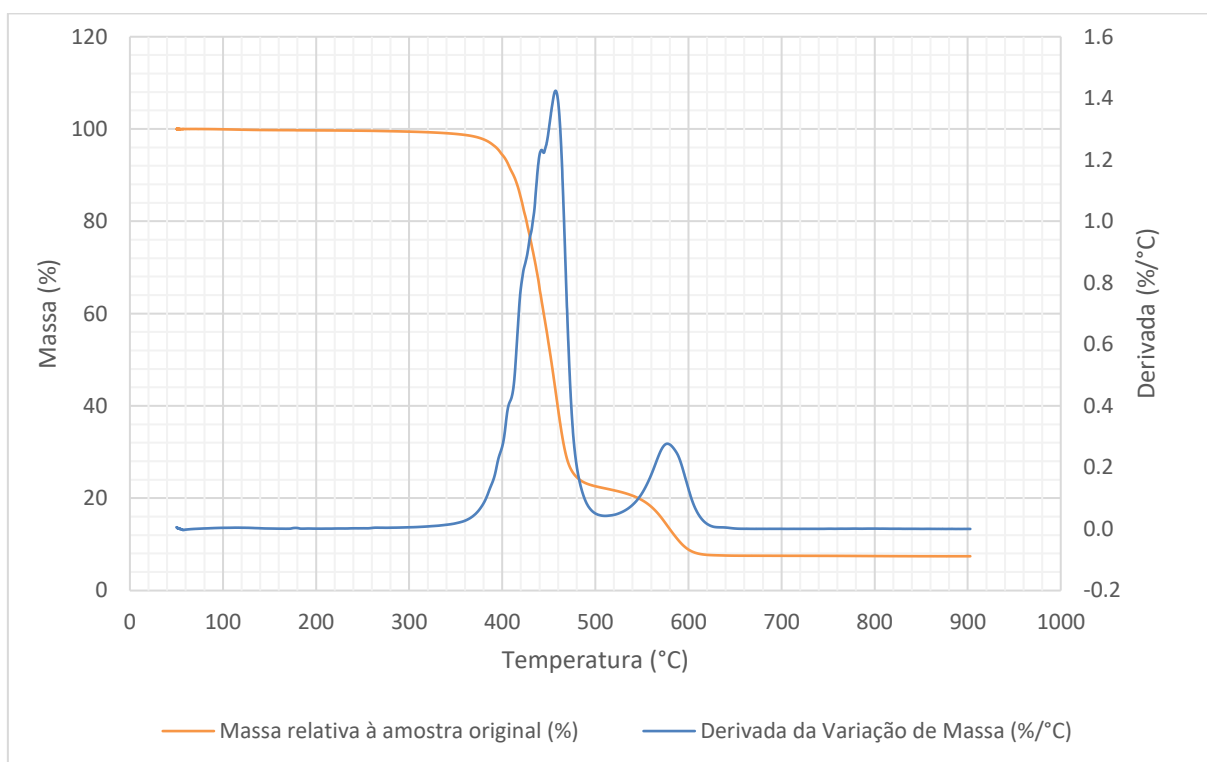


Figura 37. TG/DTG do *backsheet* sob atmosfera oxidante. Fonte: a autora (2021).

Canevarolo (2017) mostrou que curvas DTG do tipo da **Figura 37** consistem em duas reações que são parcialmente sobrepostas. Na **Figura 37**, nota-se que, em atmosfera oxidante (ar sintético), houve uma redução de 75% da massa entre aproximadamente 350 e 500 °C. Em temperaturas menores que 350 °C, a derivada e a massa se mantiveram constantes, ao passo que a taxa de perda de massa tornou-se crescente em temperaturas maiores de 350 °C, atingindo o pico em aproximadamente 460 °C. Com o objetivo de entender quais as reações que de fato ocorreram, torna-se indispensável a análise química dos produtos da decomposição do EVA, PET e PVF. Entretanto, Huber et al. (2009) explicaram que, na combustão do PVF, ocorrem reações em 350 e 450 °C. O PVF se decompõe no ar, gerando ácido fluorídrico em temperaturas

acima de 350°C, e o benzeno é produzido acima de 450 °C (Scheirs, 1997). Esse primeiro estágio da curva pode estar associado a essas reações.

A partir de 460 °C, a massa continuou reduzindo, mas em taxas menores até 500 °C. Em 500 °C, a massa foi reduzida em 75%, assim como na atmosfera de nitrogênio. Entretanto, um segundo pico apareceu entre 500 e 625 °C, permitindo o decaimento da massa em 90%. A partir de 625 °C, a massa e a derivada se mantiveram constantes. O surgimento desse segundo pico indica que um segundo estágio, resultante de a atmosfera ser oxidante, acelerou o processo de decomposição, permitindo que 90 % da massa fosse reduzida em 625 °C, em vez de 900 °C no caso de uma atmosfera inerte.

Canevarolo (2017) mostrou que é possível a ocorrência de desvios pronunciados nas curvas TG dependendo das características entálpicas das reações. De maneira geral, para reações exotérmicas, como combustão (**Figura 37**), o intervalo de temperatura em que ocorre a perda de massa pode ser diminuído de forma significativa, visto que o calor liberado durante a reação de decomposição possibilita que a temperatura da amostra aumente mais rapidamente do que a taxa de aquecimento do forno. Esse calor liberado é a razão do surgimento do segundo pico da **Figura 37**. Por outro lado, a pirólise é uma reação endotérmica, isto é, necessita absorver energia para quebrar a estrutura da matéria presente e, por isso, apenas um pico é visualizado na **Figura 36**.

É possível observar na **Figura 37**, que sob atmosfera oxidante 90% da massa foi reduzida em aproximadamente 600 °C, ao passo que em atmosfera inerte (**Figura 36**) a mesma redução foi atingida somente em 900 °C. Em ambas condições atmosféricas, houve dois estágios de decomposição. O primeiro estágio apresentou uma taxa semelhante, ao passo que o segundo estágio foi mais acelerado em condições oxidantes. Portanto, uma atmosfera oxidante exigiu menores temperaturas e, conseqüentemente, menor consumo energético. Fiandra et al. (2019a) constataram também que a presença de oxigênio na atmosfera acelerou o processo de degradação do *backsheet*. Nesse estudo, é explicado que o caráter exotérmico da combustão causou um aumento da temperatura. O pico exotérmico que ocorreu na atmosfera oxidante indicou reações de queima dos produtos de degradação parcial. Foi salientado nesse trabalho que os hidrocarbonetos e as partículas foram minimizados em condições de oxidação.

Visando a redução do consumo de energia, optou-se por utilizar atmosfera oxidante nas próximas etapas deste trabalho, porque obteve-se uma degradação equivalente à atmosfera inerte em temperaturas menores. Cabe-se salientar que a degradação térmica de compostos

orgânicos fluorados, como o PVF, em atmosfera oxidante gera emissões mais graves, uma vez que permite a formação de dioxinas e furanos em baixas temperaturas, entre 180 e 550 °C (Fiedler, 1998). Apesar de o uso de atmosfera inerte justificar-se para a redução da geração de dioxinas a partir da queima do PVF, a proposta de tratamento principal desse trabalho, a Rota 2, é focada na remoção mecânica do *backsheet* e, conseqüentemente, do PVF. Dessa forma, a combustão do composto orgânico fluorado é evitada na Rota 2, permitindo o uso da atmosfera oxidante.

Posteriormente, o laminado com todas as camadas de materiais, porém cominuído, foi analisado por TGA em atmosfera oxidante, conforme é possível ver na **Figura 38**.

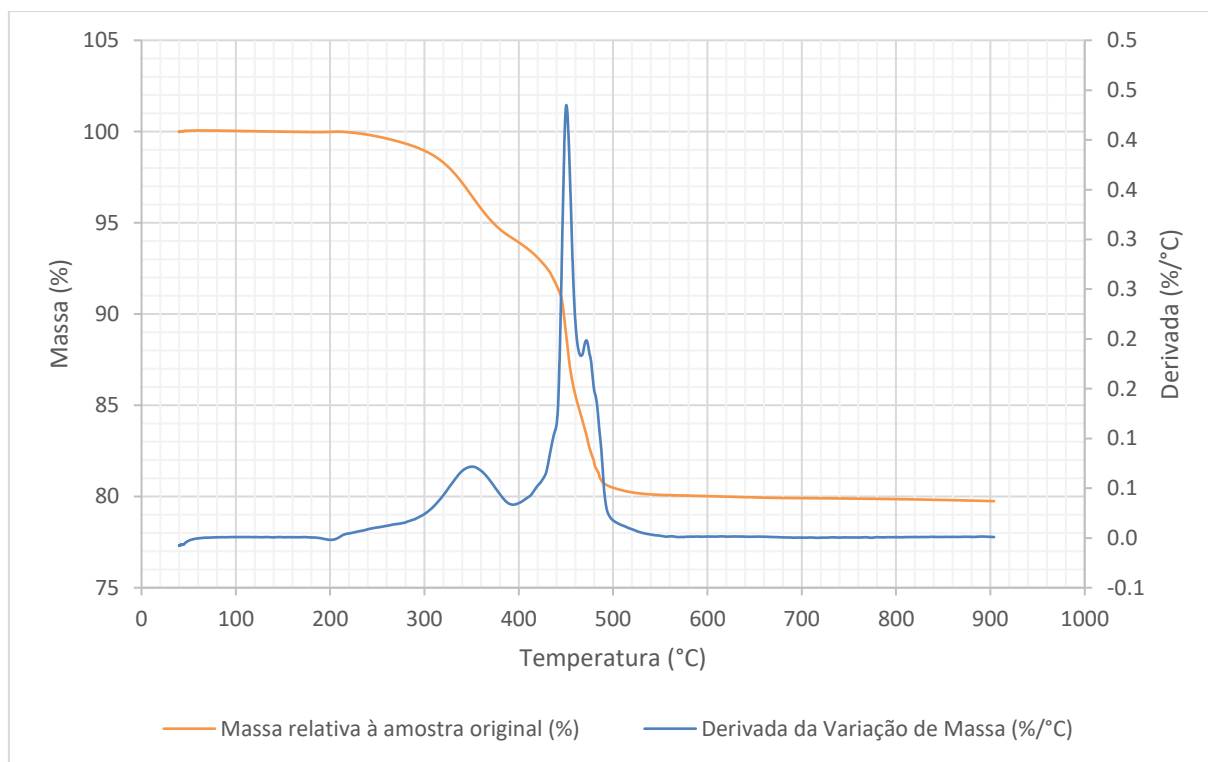


Figura 38. TG/DTG do laminado moído em atmosfera oxidante. Fonte: a autora (2021).

Na análise TGA da **Figura 38** (laminado moído), a amostra era composta por grãos com tamanho inferior a 1 mm e, conseqüentemente, o transporte de oxigênio e de calor ocorreram mais intensamente do que poderia ocorrer em unidades inteiras sem cominuição. Nota-se na **Figura 38** que a curva se manteve estável entre 500 e 900 °C, indicando que a degradação da carga polimérica foi completa. A amostra atingiu 80% da sua massa original em 500 °C. Essa redução de aproximadamente 20% sugere a massa percentual de polímeros degradáveis termicamente, presentes na amostra do laminado com o *backsheet* da marca estudada. Para

estudos mais precisos do percentual polimérico, mais amostras de marcas diferentes deveriam ser analisadas em triplicata, juntamente com análise estatística.

Com respeito à quantidade de polímeros, o valor de 20% é referente ao laminado e não ao módulo inteiro, que inclui a moldura e a caixa de junção. Em relação ao módulo completo, a quantidade de polímeros corresponde a 10,12% em massa. Outros estudos informaram valores semelhantes, tais como 10,0% (Ökopol, 2004), 10,2% (Sander et al., 2007), 10,4% (Choi e Fthenakis, 2014), 10,2% (Paiano, 2015), 6,6% (Latunussa et al., 2016), 15% (Pagnanelli et al., 2017), 6,5% (Domínguez e Geyer, 2017) e 6,5% (Tao et al., 2020).

Outros autores também indicaram uma temperatura de 500° C para a completa degradação da matéria polimérica. Miller et al.(2012) mostraram que o EVA é completamente degradado a 500 °C. Fiandra et al. (2019) também testaram 450, 500 e 600° C por 1 h (atmosfera oxidante) para amostras de módulo delaminado (sem *backsheet*). O tratamento térmico realizado a 450 °C foi menos eficiente do que os outros dois. Os testes realizados a 500 e 600 °C não diferiram na formação dos produtos de combustão.

Observa-se na curva DTG da **Figura 38** a existência de três picos. Como vimos na **Figura 36**, que apresenta apenas um pico, os eventos térmicos da pirólise do EVA, PET e PVF ocorreram simultaneamente. Quando a atmosfera se torna oxidante (**Figura 37**), surgiu um segundo pico pelo fato de a combustão ser exotérmica. O primeiro pico, menor e mais largo, ocorreu em aproximadamente 350 °C. O segundo pico, maior e mais fino, ocorreu em aproximadamente 450 °C. Um terceiro pico, menor que os anteriores, surgiu em 470 °C, no qual a massa aumentou em 1%. Em 470 °C, houve um acréscimo pequeno na massa, e rapidamente a amostra voltou a se decompor, atingindo a perda máxima em 500 °C. Esse terceiro pico não foi observado na **Figura 37**, que analisou somente a combustão dos polímeros. Uma possibilidade é que o terceiro pico tenha ocorrido pela queima dos produtos de degradação parcial. Outra hipótese para esse aumento de 1% da massa é que seja específico dos outros materiais existentes no laminado, como cerâmicos e metais, que podem ter se oxidado momentaneamente. Essa hipótese é investigada mais profundamente no tópico **5.3 Testes Preliminares de Tratamento Térmico**, a partir da **página 105**.

Fiandra et al.(2019), no estudo anteriormente citado, além de avaliarem as vantagens de uma atmosfera oxidante e do uso de 500 °C, propuseram a delaminação mecânica do *backsheet*, uma inovação tecnológica, com o objetivo de reduzir a periculosidade das emissões gasosas por evitar a queima do PVF. E, por isso, realizou-se a análise termogravimétrica do

laminado moído sem *backsheet*, na qual a temperatura de 500 °C foi mantida constante (isoterma).

A análise termogravimétrica do laminado moído sem *backsheet*, sob atmosfera oxidante, é apresentada em função do tempo na **Figura 39**, e em função da temperatura na **Figura 40**.

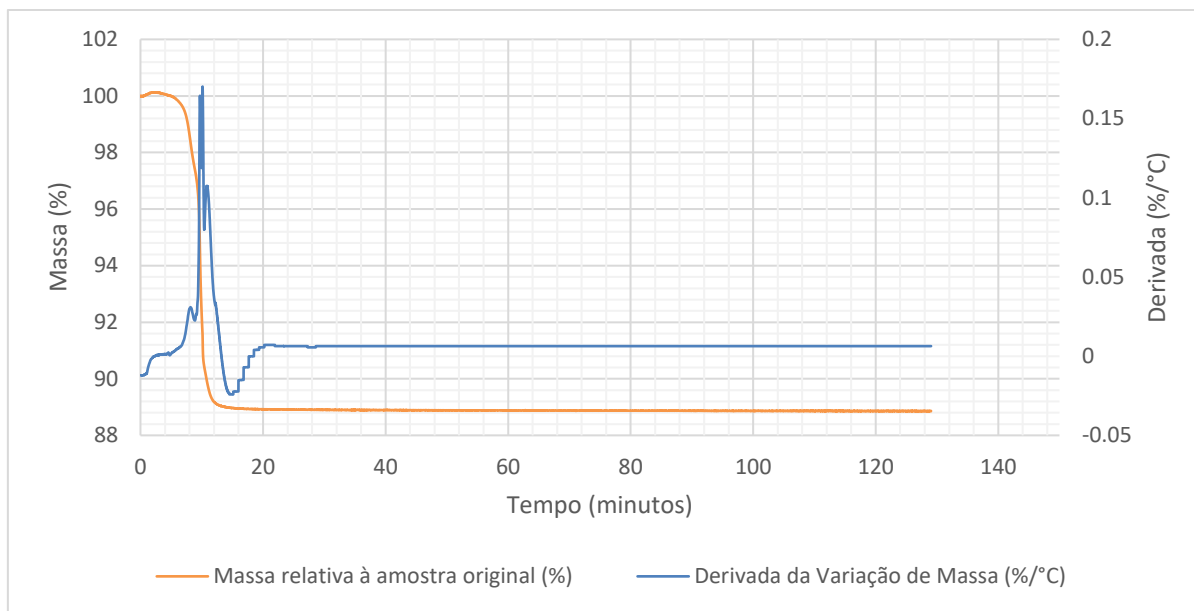


Figura 39. TG/DTG do laminado moído sem *backsheet*, sob atmosfera oxidante, a temperatura constante de 500 °C (isoterma) em função do tempo (minutos). Fonte: a autora (2021).

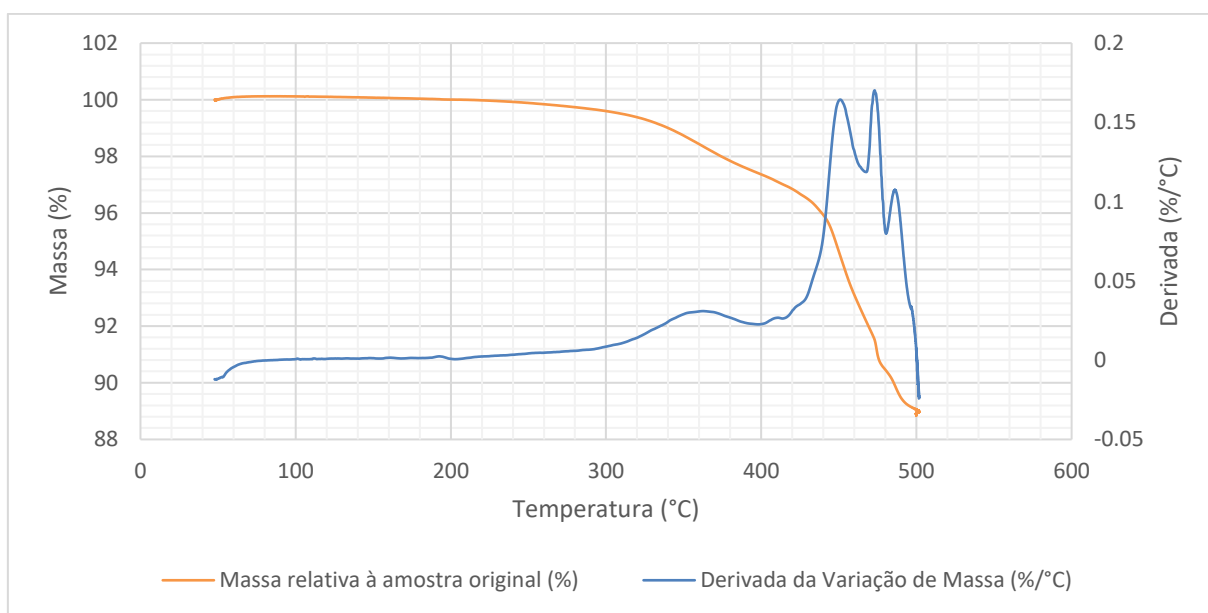


Figura 40. TG/DTG do laminado moído sem *backsheet*, sob atmosfera oxidante, a temperatura constante de 500 °C (isoterma) em função da temperatura (°C). Fonte: a autora (2021).

É importante esclarecer que, nessa quarta análise, a temperatura no tempo $t = 0$ não foi $T = 500\text{ °C}$, mas sim $T = 47\text{ °C}$. Somente no tempo $t = 13$ minutos é atingida a temperatura de 500 °C . Então, existe uma taxa de aquecimento até 13 minutos. Depois, a isoterma é mantida até o tempo 129 minutos. Nota-se na **Figura 39** que a derivada se manteve constante a partir de 20 minutos, sugerindo que não ocorreram reações a partir desse tempo.

Na **Figura 39**, a amostra analisada atingiu a máxima decomposição em 20 minutos, atingindo 89% da massa original (redução de 11%). A redução de 11% pode ser um indicativo da quantidade de polímeros presentes sem o *backsheet*, isto é, as camadas encapsulantes de EVA podem representar cerca de 11% do laminado FV. O tempo de 20 minutos também pode ser um indicativo com respeito ao tempo necessário para degradar amostras sem *backsheet*. Esses dados serão averiguados na Rota 2 (ver **5.4.2 Rota 2 - Pré-tratamento Mecânico e Tratamento Térmico**, a partir da **página 120**).

Na análise do laminado moído com o *backsheet* (**Figura 38**), o primeiro pico (menor e mais largo) ocorreu em 350 °C , o segundo pico (maior e mais fino) ocorreu em 450 °C , e o terceiro pico (menor que os anteriores) surgiu em 470 °C . Na análise do laminado moído sem o *backsheet* em função da temperatura (**Figura 40**), o primeiro pico (menor e mais largo) ocorreu em 360 °C , o segundo pico (maior e mais fino) ocorreu em 455 °C , o terceiro pico (semelhante ao segundo) surgiu em 470 °C , e o quarto (menor que o segundo e o terceiro) surgiu em 485 °C . A existência de mais picos poderia ser resultante de mais calor ter sido liberado em função da queima dos produtos de degradação parcial. Outra hipótese levantada na análise termogravimétrica do laminado moído com o *backsheet* (**Figura 38**) foi sobre a possibilidade de os metais terem sido oxidados momentaneamente. Em conformidade com essa hipótese, na análise do laminado moído sem o *backsheet*, em função do tempo (**Figura 39**), vê-se que a DTG formou um vale em 15 minutos, que poderia indicar um aumento da massa. A possibilidade de oxidação será melhor discutida no tópico **5.3 Testes Preliminares de Tratamento Térmico**, a partir da **página 105**.

Considerando que, na análise TGA do *backsheet* sob atmosfera oxidante (**Figura 37**), a decomposição ocorreu entre 480 e 600 °C , testes preliminares foram executados para testar diferentes temperaturas nessa faixa, isto é, 480 , 500 , 550 e 600 °C .

5.3 Testes Preliminares de Tratamento Térmico

Visto que na análise termogravimétrica do *backsheet* sob atmosfera oxidante (**Figura 37**) identificou-se que 75% da massa foi removida a 480 °C e que alguns estudos também a utilizaram (Jung et al., 2016; Shin et al., 2017), escolheu-se esta temperatura para o primeiro teste. Após 50 minutos para aquecimento, a amostra (laminado 8 x 8 cm) foi mantida por 30 minutos na temperatura fixa de 480 °C. Na **Figura 41**, pode-se visualizar a aparência do material após esse teste.



Figura 41. Amostras após serem submetidas a tratamento térmico por 30 minutos a 480 °C. Fonte: a autora (2021).

Como pode-se notar na **Figura 41**, as amostras ficaram com elevada quantidade de resíduos de coloração escura (cinzas), os quais ficaram aderidos nos fragmentos de vidro e silício, indicando que a degradação em 480 °C foi incompleta. Também, os diferentes materiais não foram completamente separados. Por isso, a temperatura de 480 °C foi descartada como uma possível temperatura de operação, após duas tentativas.

Na análise de TGA do laminado moído com *backsheet* (**Figura 38**), a temperatura com máxima degradação foi 500 °C, ao passo que na análise de TGA do *backsheet* (**Figura 37**), a temperatura com máxima degradação foi 600 °C. Considerando essa faixa de temperatura, outros testes foram executados a 500, 550 e 600 °C por 30 minutos. Os diferentes materiais das amostras resultantes desses ensaios foram separados e se apresentaram mais limpos de cinzas. As amostras apresentaram uma perda de massa de $10,26 \pm 0,82\%$ (500 °C), $13,27 \pm 0,33\%$ (550 °C) e $13,42 \pm 0,07\%$ (600 °C).

Testes de lixiviação ácida (HNO_3 3M, 2 h, 20 °C, S/L: 1/20) foram executados com essas amostras, e pode-se visualizar os lixiviados na **Figura 42**.

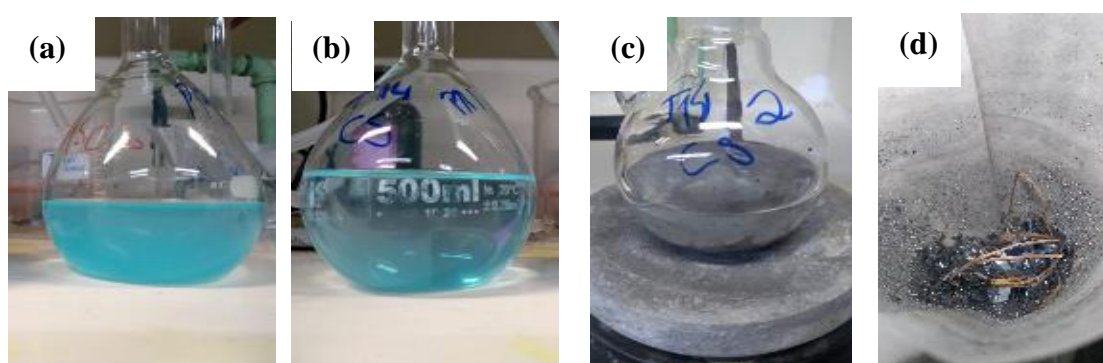


Figura 42. Lixiviado das amostras submetidas por 30 minutos a tratamento térmico a (a) 500 °C (b) 550 °C (c) 600 °C; (d) fitas de cobre não solubilizados presentes no filtrado da amostra de 600°C. Fonte: a autora (2021).

A coloração azulada do lixiviado é proveniente do cobre solubilizado. Observa-se que os lixiviados das amostras submetidas a 500 °C (**Figura 42a**) e 550 °C (**Figura 42b**) apresentaram uma coloração azul por causa da solubilização das fitas de cobre. No caso de 600 °C, o lixiviado não apresentou coloração azul, visto que uma parte das fitas de cobre não foi solubilizada (**Figura 42c**), conforme observado na **Figura 42d**. Em seguida, a concentração de prata nos filtrados foi medida por FRX e obteve-se: $85,7 \pm 2,2$ ppm para 500 °C, $1995,3 \pm 822,5$ ppm para 550 °C e $1767,8 \pm 445,3$ para 600 °C. Portanto, o aumento da temperatura prejudicou a solubilização da prata, mantendo-a no filtrado, sendo ineficaz em 550 e 600 °C.

Considerando que as fitas de cobre das amostras de 600 °C não foram solubilizadas, o tratamento térmico, a 600 °C, foi simulado no equipamento de TGA para verificar a possibilidade de um aumento de massa causado por oxidação. As **Figura 43** e **Figura 44** apresentam a análise TGA de uma amostra de fitas de cobre, submetida a atmosfera oxidante, que foi mantida por 30 minutos a 600 °C constante. A temperatura inicial foi de 50 °C, a rampa

ocorreu numa taxa de 11,00 °C/min até 600 °C e a isoterma de 600 °C foi mantida por 30 minutos. Pode-se visualizar a variação de massa em função da temperatura na **Figura 43** e em função do tempo na **Figura 44**.

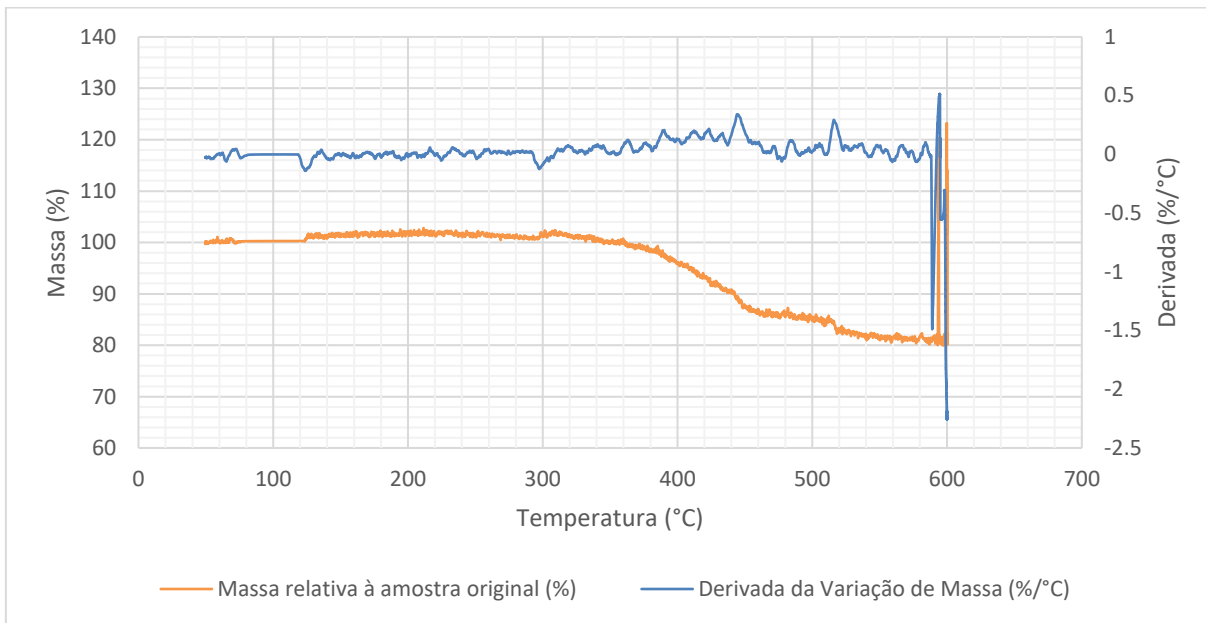


Figura 43. TG/DTG de fita de cobre, submetida a 600 °C por 30 minutos, sob atmosfera oxidante em função da temperatura (°C). Fonte: a autora (2021).

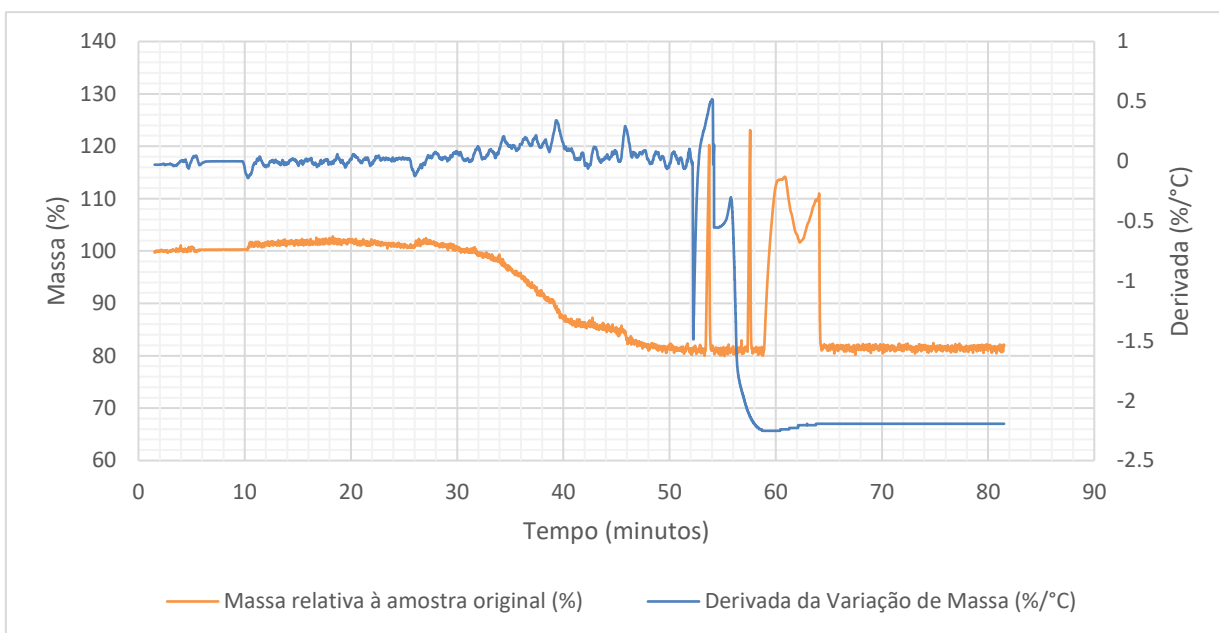


Figura 44. TG/DTG de fita de cobre, submetida a 600 °C por 30 minutos, sob atmosfera oxidante em função do tempo (minutos). Fonte: a autora (2021).

Nas **Figura 43** e **Figura 44**, nota-se que ocorreram pequenas oscilações da massa ao longo de toda a curva. A amostra submetida a 600 °C chegou a ter um aumento de massa pontual de até 22,5%. Esse aumento possivelmente é causado por oxidação, contudo observou-se que o processo é instável e altera rapidamente com o tempo. Então, é possível entender que não necessariamente temperaturas maiores que 500 °C causam oxidação em todos os casos, mas o aumento da temperatura aumenta a probabilidade de que isso ocorra.

Esses resultados indicam que as temperaturas de 550 e 600 °C não seriam as mais apropriadas para o processamento térmico. Portanto, a temperatura de operação definida para as rotas de tratamento (Rota 1 e Rota 2) foi de 500 °C, uma vez que permitiu um processo mais estável e com menos risco de oxidação dos metais.

5.4 Desenvolvimento de Rotas de Tratamento

Considerando os resultados obtidos nos tópicos **5.2.3 Análise Térmica - TGA** e **5.3 Testes Preliminares**, definiu-se que a temperatura de operação ideal para as rotas de tratamento é de 500 °C. A partir disso, as duas rotas foram testadas. A Rota 1 focou em testar o tempo necessário de tratamento térmico para se obter a maior degradação de polímeros. A Rota 2, como tratamento alternativo, focou na remoção mecânica do *backsheet* antes da aplicação do tratamento térmico, a fim de reduzir o tempo para combustão completa e, também, para evitar a queima de composto orgânico fluorado (PVF).

5.4.1 Rota 1 - Tratamento Térmico

A seguir serão apresentados os resultados da Rota 1, na qual os laminados foram submetidos a um processamento térmico com temperatura fixa de 500 °C, a qual foi mantida por 30, 60, 90 e 120 minutos. Na **Figura 45**, pode-se observá-los logo após terem sido retirados do forno (dentro do cadinho) para os diferentes tempos aplicados.

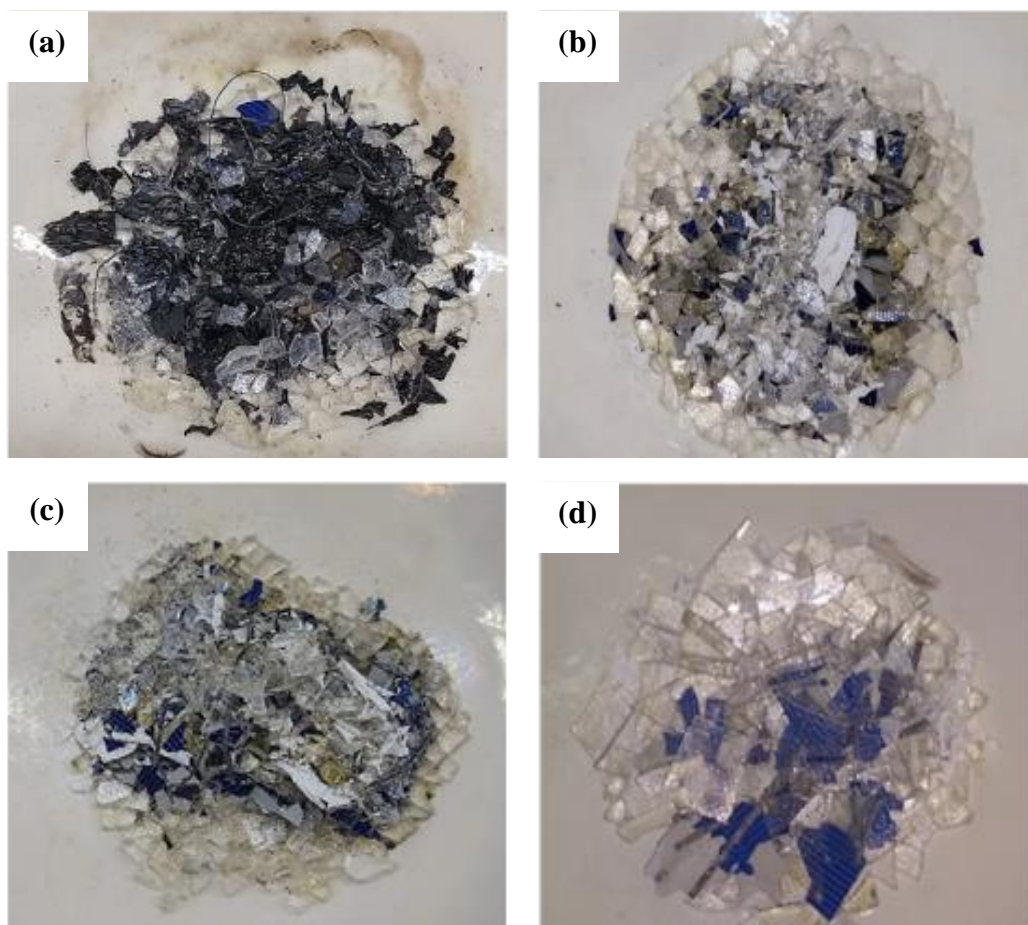


Figura 45. Diferentes amostras pós-forno, que foram mantidas a temperatura de 500 °C constante por (a) 30 min (b) 60 min (c) 90 min (d) 120 min. Fonte: a autora

Em todos os tempos testados, as camadas de materiais foram separadas. Os fragmentos de silício com prata apresentaram a mesma coloração azulada. Não houveram diferenças visuais com respeito à coloração das fitas de cobre e dos fragmentos de vidro. Após 30 minutos (**Figura 45a**), as amostras apresentaram resíduos poliméricos de cor escura, provavelmente cinzas de uma combustão incompleta. Por outro lado, as amostras de 60 (**Figura 45b**), 90 (**Figura 45c**) e 120 minutos (**Figura 45d**) continham resíduos poliméricos esbranquiçados. Com o aumento do tempo, a fração polimérica se reduzia e a amostra parecia visualmente mais limpa. A remoção de resíduos poliméricos é necessária para purificar o material. Em vista disso, é importante atingir valores mais altos de perda de massa, considerando que a análise TGA identificou que 20% da massa do módulo pode ser degradada termicamente, como visto na **Figura 38**, no tópico **5.2.3 Análise Térmica - TGA**.

As amostras foram segregadas manualmente, isto é, catação com pinça em três frações: VD (fragmentos de vidro), FC (fitas de cobre) e SP (silício com prata e polímeros residuais). É possível visualizar esses materiais na **Figura 46**.

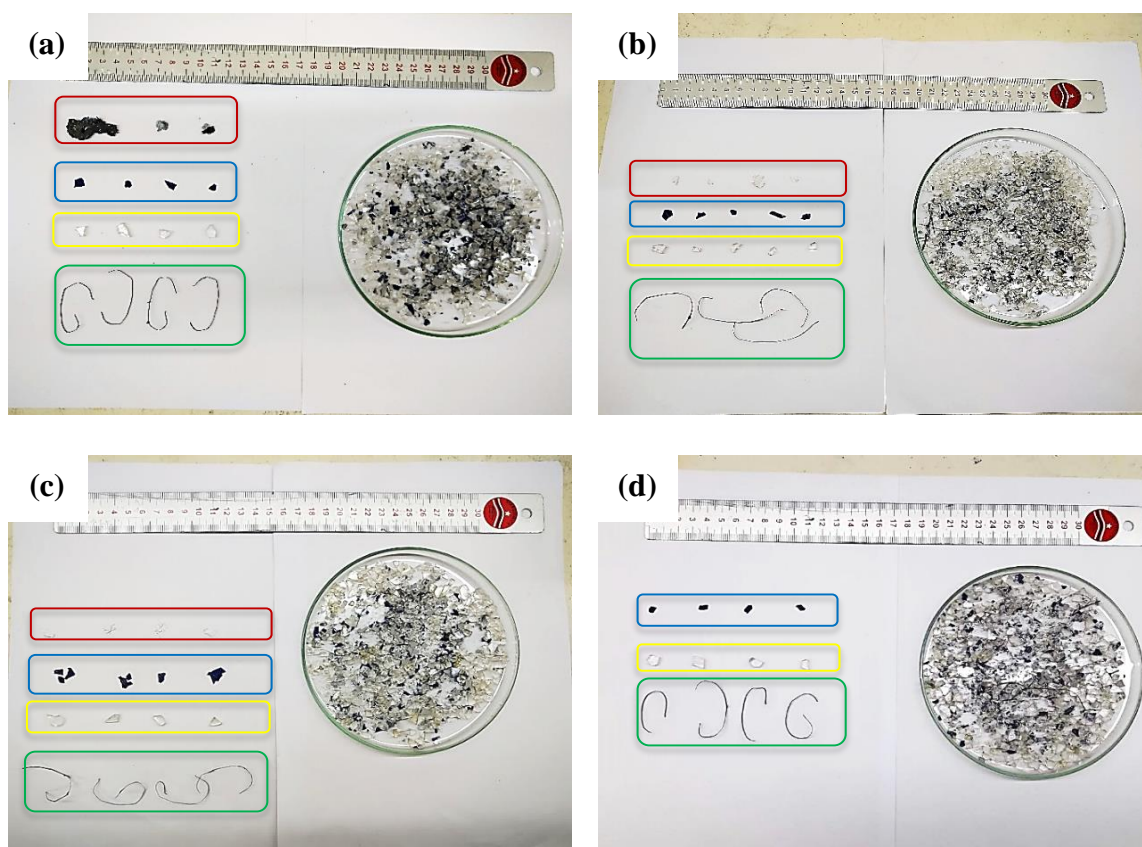


Figura 46. Fragmentos resultantes do tratamento a 500 °C por (a) 30 min (b) 60 min (c) 90 min (d) 120 min. (O resíduo polimérico é destacado em vermelho; os fragmentos de silício, em azul; os fragmentos de vidro, em amarelo e as fitas de cobre, em verde). Fonte: a autora (2021).

Na **Figura 46**, também pode-se notar que em 30 minutos há resíduos poliméricos escuros, que em 60 minutos os polímeros tornam-se brancos e sua quantidade vai decrescendo com o aumento da temperatura. Em 120 minutos, os resíduos poliméricos eram tão poucos e pequenos que não foi possível coletá-los manualmente com pinça. Visualmente, a amostra de 120 minutos aparentou mais limpa desse material.

Na **Tabela 4**, pode-se visualizar a porcentagem média de massa termicamente degradada, assim como as porcentagens de VD, SP e FC para cada tempo de forno durante a Rota 1. A distribuição em massa das frações obtidas para os 4 tempos da Rota 1 foi também comparada lado a lado com os valores obtidos nos 4 tempos da Rota 2, podendo ser consultada no anexo **9.1 Comparativo detalhado das frações entre as duas rotas**, na **página 150**. Os dados informados na **Tabela 4** são em relação ao laminado FV, desconsiderando a moldura e a caixa de junção.

Tabela 4. Distribuições em massa das frações resultantes após processamento térmico para cada tempo testado na Rota 1 (500 °C e atmosfera oxidante). Em cada intervalo de tempo de tratamento térmico (30, 60, 90 e 120 minutos) foram usadas 3 amostras de laminado, gerando 3 amostras de VD, 3 amostras de SP e 3 amostras de FC.

Tempo (min)	Rota 1 - Fração, % mássico			
	VD	SP	FC	Degradação Térmica
30	79,90 ± 0,33	6,21 ± 0,29	1,07 ± 0,20	12,82 ± 0,15
60	79,32 ± 0,35	6,07 ± 0,17	1,38 ± 0,25	13,22 ± 0,15
90	78,96 ± 0,04	6,38 ± 0,16	1,04 ± 0,11	13,62 ± 0,02
120	79,27 ± 0,42	6,24 ± 0,06	1,22 ± 0,22	13,28 ± 0,17

VD: fragmentos de vidro;

SP: fragmentos de silício com prata e polímeros residuais;

FC: fitas de cobre;

Degradação Térmica: 500 °C, ar ambiente e forno Sanchis N1100H.

Como pode-se observar na **Tabela 4**, o aumento do tempo no forno aumentou a porcentagem da massa degradada. Conforme exposto no anexo **9.2 Análise Estatística: Degradação Térmica da Rota 1**, a partir da **página 151**, as amostras apresentaram distribuição normal e variâncias homogêneas. Pelo teste One-way ANOVA, a hipótese alternativa foi aceita, indicando que pelo menos uma média é diferente das outras para p-valor = 0,001 (menor que 0,05). As amostras de 30 minutos tiveram valores menores e as amostras de 90 minutos se destacaram com valores maiores.

De acordo com o anexo **9.2 Análise Estatística: Degradação Térmica da Rota 1**, o teste de Tukey informa que há semelhança estatística entre as médias de 120 e 90 minutos, bem como entre as médias de 120 e 60 minutos, entretanto não há semelhança entre 90 e 60 minutos. Analisando os dados estatísticos, percebe-se que existem faixas de interseção da média de 120 com as médias de 90 e 60. A fim de obter resultados de degradação mais precisos e evitar que as médias tenham valores sobrepostos, seria necessário testar um número maior de amostras.

Com base nos dados obtidos, as médias de massa degradada durante 90 e 120 minutos foram as maiores e estatisticamente semelhantes, embora as amostras de 120 minutos mostrassem visualmente menos resíduos poliméricos (**Figura 45**). Possivelmente, a massa desses polímeros presentes nas amostras de 90 minutos seja tão pequena que não resulte em diferenças significativas. A aplicação de 90 minutos foi indicada e justificada para evitar o consumo desnecessário de energia. Portanto, o melhor tempo de permanência no forno da Rota 1 foi 90 minutos, propiciando uma perda de massa $13,62 \pm 0,02\%$, referente à decomposição dos polímeros.

A análise TGA do módulo moído com *backsheet* (**Figura 38**) mostrou que é possível remover termicamente 20% da massa total do laminado FV. Apesar do consumo de energia exigido pelo tempo mantido no forno, a Rota 1 atingiu uma remoção máxima, aos 90 minutos, de $13,62 \pm 0,02\%$, ou seja, cerca de 68% da decomposição possível ou de eficiência. Possivelmente, essa diferença ocorreu porque, na TGA, as amostras estavam moídas (granulometria < 1 mm) e, na Rota 1, elas estavam inteiras com as acamadas acopladas umas nas outras, limitando o transporte de calor e oxigênio. Não foram testados tempos maiores na tentativa de obter decomposições maiores em função da semelhança estatística de 90 e 120 minutos, além do fato de que tempos maiores resultariam num processo ainda mais caro por causa do consumo de energia.

As frações obtidas após o tratamento térmico mostraram quantidades percentuais semelhantes, como mostrado na **Tabela 4**. As amostras apresentaram valores percentuais médios de $6,23 \pm 0,19\%$ para SP. Esse valor não reflete somente a quantidade de silício e prata (e outros metais), mas também a carga de polímeros não decompostos. Logo, uma decomposição maior resultará em um percentual menor. Com respeito às outras frações, obteve-se um valor médio de $79,37 \pm 0,43\%$ para VD e um valor médio de $1,19 \pm 0,22\%$ para FC. Fiandra et al. (2019, 2018) realizaram um pré-tratamento de delaminação e um tratamento térmico a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, com atmosfera oxidante, durante 60 minutos, em módulos de silício cristalino. Obtiveram 7,16% e 8,79% em massa de fração de rica em silício, equivalente a fração SP.

Também, obtiveram em massa 80,03% e 76,25% de vidro, equivalente a VD, bem como 0,57% e 0,58% de fitas de cobre, equivalente a FC.

Neste trabalho, a segregação das frações foi realizada manualmente em uma bancada de laboratório. O procedimento adotado foi catação com uma pinça, porém, é necessário estudar métodos aplicáveis em escala industrial. Algumas hipóteses para esse projeto serão levantadas, as quais precisam ser investigadas quanto à viabilidade técnica e econômica, bem como eficácia e eficiência.

No laboratório, os módulos inteiro foram cortados em amostras menores. Em função disso, a lâmina de vidro temperado ficou mais trincada e fragmentada do que estava anteriormente, gerando uma grande quantidade de fragmentos. Em uma planta industrial, os módulos poderiam ser inseridos inteiros dentro de um forno. Dessa forma, as lâminas de vidro, quando inteiras, assim como os fragmentos maiores, poderiam ser coletadas por sistemas de ventosas. Para a remoção dos fragmentos de vidro menores, outro processo seria exigido.

Antes da remoção dos fragmentos menores de vidro, seria necessário a remoção das fitas de cobre por condutividade elétrica. Depois disso, o grande desafio seria separar o silício com prata dos fragmentos menores de vidro. Algumas técnicas que poderiam ser testadas seriam a separação óptica ou por densidade. Outra hipótese seria baseada no fato de que os fragmentos de silício são frágeis e se quebram facilmente e, assim, seu tamanho pode ser reduzido. Seria necessário testar se os fragmentos de silício, quando colocados com os fragmentos menores de vidro dentro de um moinho, com a aplicação de pressões menores, poderiam alcançar uma granulometria suficientemente menor que a granulometria do vidro. Uma possibilidade alternativa seria colocar essa mistura dentro de um reservatório ou dispositivo que rotacionasse ao redor do próprio eixo para que os fragmentos de vidro se chocassem contra os fragmentos de silício, os quais sofreriam redução do seu tamanho. Assim, os fragmentos de vidro, com granulometria maior, ficariam retidos em peneiras.

Contudo, é importante analisar se separar os fragmentos menores de vidro do silício compensaria financeiramente. Considerando as informações expostas no tópico **3.13 Mercado do Silício de Grau Solar**, a partir da **página 61**, algumas questões exigiriam ser respondidas, tais como:

- (1) É vantajoso economicamente recuperar o silício cristalino?
- (2) Esse material apresenta alto custo para indústria ou a produção primária de silício cristalino é mais vantajosa em sentido econômico e ambiental?

- (3) Qual é a probabilidade de o silício ter virado um óxido ou carbeto ao longo do processo térmico?
- (4) Qual é o percentual mássico dessa mistura de silício e vidro em relação ao módulo inteiro?
- (5) As etapas anteriores de separação reduziriam significativamente a massa, de forma que essa mistura poderia ser encaminhada diretamente para um tratamento químico a fim de recuperar a prata, como lixiviação com HNO₃?
- (6) Uma lixiviação direta seria vantajosa em sentido econômico e ambiental?

Após segregação manual no laboratório, as frações VD foram moídas/maceradas a fim de uniformizar a granulometria para as análises de FRX.

Na **Tabela 5**, pode-se comparar a concentração média de prata, silício, cobre e ENI das frações SP, para cada um dos quatro tempos, com a concentração do laminado moído.

Tabela 5. Concentrações de Ag, Si, Cu e ENI das amostras SP para cada tempo testado na Rota 1 (500 °C e atmosfera oxidante), comparadas com o laminado moído. Foram usadas 6 amostras do laminado moído e 3 amostras SP para cada intervalo de tempo aplicado. A análise FRX de todas as amostras utilizou o método *Test All Geo*.

Rota 1 - Fração SP – Concentração de Elementos de Interesse (FRX), % mássico

	Ag *	Si	Cu	ENI
<i>Laminado Moído</i>	0,014 ± 0,001	25,28 ± 1,02	0,05 ± 0,01	67,28 ± 1,19
<i>SP₃₀</i>	0,27 ± 0,03	42,00 ± 1,14	0,01 ± 0,01	36,23 ± 3,41
<i>SP₆₀</i>	0,30 ± 0,04	45,79 ± 1,43	0,00 ± 0,00	31,87 ± 1,70
<i>SP₉₀</i>	0,28 ± 0,05	46,62 ± 0,20	0,00 ± 0,00	30,46 ± 1,39
<i>SP₁₂₀</i>	0,30 ± 0,04	43,87 ± 0,88	0,03 ± 0,03	33,42 ± 2,70

* *Minério com alta concentração de prata tem 0,006-0,01% deste elemento, de acordo com Sverdrup et al. (2014);*
SP: fragmentos de silício com prata e polímeros residuais;
ENI: Elementos não identificados por FRX (número atômico inferior a 12), como oxigênio, hidrogênio e carbono.

A **Tabela 5** mostra que o processo concentrou tanto prata quanto silício na fração SP, em comparação com o laminado moído. A prata foi concentrada em até 20 vezes e, considerando que o minério de prata de alta concentração tem 0,006-0,01% deste elemento (Sverdrup et al., 2014), a fração SP possui 30 vezes mais prata que um minério concentrado.

As concentrações de prata foram analisadas estatisticamente (**9.3 Análise Estatística: Concentração de Ag de amostras SP da Rota 1**, a partir da **página 156**). A análise estatística de todas as amostras mostrou que estas apresentaram distribuição normal e suas variâncias

foram uniformes, possibilitando a aplicação do teste One-way Anova. O resultado do teste Anova informou que todas as médias foram semelhantes pela aceitação da hipótese nula com $p\text{-valor} = 0,325$ (maior que 0,05). O testes de Tukey, que faz a comparação entre os pares, também confirmou a semelhança estatística. Portanto, as concentrações de prata das frações SP de todos os tempos (**Tabela 5**) foram estatisticamente semelhantes.

Houve um aumento na quantidade de silício elementar (**Tabela 5**). O silício presente nas amostras SP é proveniente especialmente do silício cristalino da célula fotovoltaica, ao passo que o silício do laminado moído é majoritariamente proveniente do SiO_2 do vidro. Isso pode ser corroborado pelo fato de a fração de ENI ter sido reduzida. A redução dos ENI pode ser explicada pela separação do vidro para a fração VD, bem como pela decomposição térmica dos polímeros. Não é possível saber pela análise de FRX se esse silício de SP sofreu alterações químicas durante o processo térmico. Em vista disso, analisar as amostra SP por Difração de Raios X (DRX) seria importante. Além disso, a concentração de cobre (**Tabela 5**) foi consideravelmente menor nas amostras SP em relação ao módulo moído, uma vez que as fitas de cobre foram segregadas para a fração FC.

Na pode-se comparar a concentração média de metais perigosos (chumbo, estanho, cromo, níquel, cádmio, mercúrio e arsênio) das frações SP, para cada um dos quatro tempos, com a concentração do laminado moído.

Tabela 6, pode-se comparar a concentração média de metais perigosos (chumbo, estanho, cromo, níquel, cádmio, mercúrio e arsênio) das frações SP, para cada um dos quatro tempos, com a concentração do laminado moído.

Tabela 6. Concentrações de Pb, Sn, Cr, Ni, Cd, Hg e As das amostras SP para cada tempo testado na Rota 1 (500 °C e atmosfera oxidante), comparadas com o laminado moído. Foram usadas 6 amostras do laminado moído e 3 amostras SP para cada intervalo de tempo aplicado. A análise FRX de todas as amostras utilizou o método *Test All Geo*.

Rota 1 - Fração SP – Concentração de Metais Perigosos (FRX), % mássico

	Pb	Sn	Cr	Ni	Cd	Hg	As
<i>Laminado Moído</i>	0,02 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,003 ± 0,001	< LD	< LD
<i>SP₃₀</i>	0,06 ± 0,01	0,10 ± 0,03	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,003 ± 0,001	< LD	< LD
<i>SP₆₀</i>	0,05 ± 0,00	0,10 ± 0,03	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,002 ± 0,001	< LD	< LD
<i>SP₉₀</i>	0,07 ± 0,01	0,09 ± 0,03	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,002 ± 0,001	< LD	< LD
<i>SP₁₂₀</i>	0,09 ± 0,02	0,09 ± 0,03	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,003 ± 0,001	< LD	< LD

SP: fragmentos de silício com prata e polímeros residuais;

< LD: abaixo do limite de detecção

Nota-se na pode-se comparar a concentração média de metais perigosos (chumbo, estanho, cromo, níquel, cádmio, mercúrio e arsênio) das frações SP, para cada um dos quatro tempos, com a concentração do laminado moído.

Tabela 6 que a fração SP tem uma quantidade maior de chumbo e estanho do que o laminado moído. As concentrações de chumbo e estanho nas amostras SP foram coerentes com o fato de esses metais estarem associados à soldagem das fitas de cobre. Em função disso, é importante estudar métodos para recuperação do chumbo e estanho, além da recuperação da prata. As amostras SP apresentaram menos cromo. Uma hipótese para isso é que o cromo esteja associado ao vidro ou às fitas de cobre, e não à célula fotovoltaica. Uma segunda possibilidade é que houve alguma contaminação no moinho de facas, do próprio moinho, que é constituído de aço inoxidável, ou de amostras anteriores.

Nota-se na pode-se comparar a concentração média de metais perigosos (chumbo, estanho, cromo, níquel, cádmio, mercúrio e arsênio) das frações SP, para cada um dos quatro tempos, com a concentração do laminado moído.

Tabela 6 que não houveram diferenças nas quantidades de níquel do laminado moído e das amostras SP, nem foram detectados mercúrio e arsênio. Com respeito ao cádmio, os valores identificados na análise FRX foram baixos, ao passo que não estão associados à tecnologia estudada. Possivelmente foi alguma contaminação ou a análise aplicada não é precisa suficientemente para essa escala de valores e, portanto, não se pode considerar os resultados para esse metal. Uma caracterização mais precisa, por ICP-OES, seria necessária para se certificar sobre a presença de metais perigosos.

Considerando todas as amostras, a média geral foi $10,17 \pm 1,45\%$ de alumínio, que é proveniente, especialmente, do campo retrodifusor ou BSF (*Back Surface Field*). Detectou-se $0,18 \pm 0,09\%$ de fósforo, o qual é uma impureza doadora de elétrons ou dopante do tipo *n*. Não se identificou o boro, que é uma impureza receptora de elétrons ou dopante do tipo *p*, porque seu número atômico é 5 e não pode ser detectado pelo FRX. Também, encontrou-se $2,36 \pm 0,34\%$ de titânio, que se apresenta mais concentrado em SP do que VD. O titânio de SP é oriundo da camada antirreflexo de TiO_2 , que é depositada sobre a célula fotovoltaica (Pagnanelli et al., 2017). Detectou-se também $1,33 \pm 0,18\%$ de cálcio, $0,25 \pm 0,12\%$ de enxofre, $185,36 \pm 32,81$ ppm de ferro.

Na **Tabela 7**, são informadas as concentrações dos principais elementos identificados na fração composta por fitas de cobre (FC), os quais foram cobre, chumbo e estanho. São divulgadas, também, as concentrações de prata e silício, elementos que devem estar concentrados na fração SP, com o objetivo de verificar alguma contaminação que o processo aplicado não evitou.

Tabela 7. Concentrações de Cu, Pb, Sn, Ag e Si das amostras FC para cada tempo testado na Rota 1 (500 °C e atmosfera oxidante), comparadas com o laminado moído. Foram usadas 6 amostras do laminado moído e 3 amostras FC para cada intervalo de tempo aplicado. A análise FRX das amostras de laminado utilizou o método *Test All Geo*, e a análise FRX das amostras FC utilizou o método *Test General Metals*.

Rota 1 - Fração FC - Concentração Elementar (FRX), % mássico

	Cu	Pb	Sn	Ag	Si
<i>Laminado Moído</i>	0,05 ± 0,01	0,02 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,01 ± 0,00	25,28 ± 1,02
<i>FC_{30m}</i>	53,02 ± 6,18	25,09 ± 7,69	16,05 ± 0,80	2,40 ± 0,35	1,46 ± 1,24
<i>FC_{60m}</i>	51,82 ± 7,67	28,05 ± 9,48	15,25 ± 3,15	2,61 ± 0,36	0,96 ± 0,62
<i>FC_{90m}</i>	60,86 ± 3,31	19,80 ± 3,72	15,34 ± 1,16	2,09 ± 0,37	0,69 ± 0,34
<i>FC_{120m}</i>	56,64 ± 1,87	19,26 ± 3,64	18,10 ± 0,63	2,59 ± 0,20	1,02 ± 0,63

FC: fitas de cobre.

Como pode-se ver na **Tabela 7**, a composição da fração FC foi semelhante para os quatro tempos testados. A composição média geral foi 55,69 ± 6,39% de cobre, 23,17 ± 7,51% de chumbo, 16,06 ± 2,12% de estanho. Os dados da **Tabela 7** podem confirmar que o cobre do laminado FV é majoritariamente proveniente desses contatos metálicos da célula FV. Chumbo e estanho estão também majoritariamente presente nas FC. O chumbo e o estanho servem para soldar as fitas de cobre na célula FV. Essa solda reveste as fitas ao longo de toda a sua superfície, conferindo às fitas uma coloração acinzentada. Possivelmente o chumbo e o estanho que estão presentes nas frações SP sejam contaminação oriunda da FC. Avaliando os valores de chumbo e estanho, é possível que a solda seja de 60% de chumbo e 40% de estanho, cuja fusão ocorre a 235 °C, que é uma solda presente no mercado (GRX, 2021).

Observa-se na **Tabela 7** que havia 2,41 ± 0,39% de prata e 0,47 ± 0,06% de silício nestas amostras de FC. Possivelmente, a presença de prata e silício seja causada pelas limitações da segregação manual. Considerando que a fração FC representa cerca 1% do módulo todo, qualquer quantidade de SP aderida à superfície das fitas representará um percentual considerável na composição total, maior que a concentração no laminado moído.

Nas amostras FC, não foram detectados os seguintes metais: cádmio, zinco, níquel, mercúrio, arsênio e cromo. Logo, a hipótese de que o cromo do laminado poderia estar associado às fitas de cobre é rejeitada.

Na **Tabela 8**, pode-se comparar a concentração média das frações VD para cada um dos quatro tempos com a concentração do laminado moído. Na **Tabela 8**, as concentrações de

ENI, silício, cálcio e magnésio são apresentadas, por serem os elementos majoritários. O cromo é informado para analisar se ele está associado ao vidro. Também, os valores de cobre e prata são informados para analisar se o processo de separação foi eficaz.

Tabela 8. Concentrações de ENI, Si, Ca, Mg, Cr, Cu e Ag das amostras VD para cada tempo testado na Rota 1 (500 °C e atmosfera oxidante), comparadas com o laminado moído. Foram usadas 6 amostras do laminado moído e 3 amostras VD para cada intervalo de tempo aplicado. A análise FRX de todas as amostras utilizou o método *Test All Geo*.

Rota 1 - Fração VD - Concentração Elementar (FRX)

	ENI, %	Si, %	Ca, %	Mg, %	Cr, %	Cu, ppm	Ag, ppm
<i>Laminado Moído</i>	67,28 ± 1,19	25,28 ± 1,02	5,66 ± 0,18	0,62 ± 0,19	0,05 ± 0,00	471,73 ± 96,59	138,04 ± 10,92
<i>VD_{30m}</i>	66,82 ± 0,72	25,64 ± 0,39	6,27 ± 0,13	0,62 ± 0,18	0,02 ± 0,00	25,63 ± 3,83	9,53 ± 1,94
<i>VD_{60m}</i>	68,02 ± 1,19	24,55 ± 1,05	6,14 ± 0,08	0,74 ± 0,25	0,02 ± 0,01	21,16 ± 3,50	7,97 ± 1,87
<i>VD_{90m}</i>	66,71 ± 0,65	25,70 ± 0,40	6,28 ± 0,03	0,75 ± 0,22	0,03 ± 0,01	23,51 ± 4,31	8,11 ± 1,61
<i>VD_{120m}</i>	66,32 ± 0,26	25,95 ± 0,17	6,28 ± 0,03	0,78 ± 0,13	0,03 ± 0,01	20,49 ± 4,07	9,76 ± 2,83

VD: fragmentos de vidro;

ENI: Elementos não identificados por FRX (número atômico inferior a 12), como oxigênio, hidrogênio e carbono.

Como é possível observar na **Tabela 8**, as frações VD apresentaram composições semelhantes independentemente do tempo aplicado, bem como eram visualmente parecidas. A composição média geral foi $67,03 \pm 1,02\%$ de ENI, $25,41 \pm 0,83\%$ do silício, $6,24 \pm 0,10\%$ do cálcio e $0,73 \pm 0,20\%$ do magnésio. Esses dados nos mostram o quanto a composição do vidro interfere na composição geral do módulo com respeito a esses elementos, porque cerca de 79% em massa do laminado correspondeu ao vidro presente. Dias (2016) caracterizou a composição do vidro, informando os óxidos presentes, e concluiu que os vidros utilizados nos módulos não apresentaram componentes diferentes àqueles encontrados em vidros comuns (soda cal), indicando que é possível encaminhá-lo para processos já conhecidos de reciclagem de vidro, após a sua segregação. A análise química completa da fração de vidro, comparada com a caracterização de Dias (2016) está disponível no **Anexo 9.6 Composição Química Geral do Vidro**, disponível na **página 168**.

As amostras VD de todos os tempos tiveram $21,35 \pm 6,78$ ppm de cobre e $8,69 \pm 2,13$ ppm de prata. As limitações do processo de segregação manual das frações podem ter permitido a presença de traços de cobre das FC. Além disso, a prata encontrada nos fragmentos de vidro pode ser proveniente do pó fino da fração SP, que possivelmente aderiu à superfície.

Observa-se também na **Tabela 8** que há cromo no vidro, mas em menor quantidade que no laminado fotovoltaico. Considerando o que já foi exposto sobre o cromo, esse metal está

associado à célula fotovoltaica e ao vidro, e não está presente nas fitas de cobre. O fato de a concentração de cromo no laminado moído ser maior que nas amostras SP e VD possivelmente é resultado de alguma contaminação proveniente do processo de moagem. Contudo, análises mais precisas, como ICP-OES, seriam necessárias para se certificar.

Avaliando os resultados obtidos, a Rota 1 cumpriu com o objetivo de separar e concentrar matérias. Esse tratamento puramente térmico possibilitou a recuperação de elementos interessantes economicamente, de forma que as frações VD, FC e SP poderiam ser encaminhadas a processos de reciclagem. Contudo, essa rota não seria interessante em sentido ambiental e econômico. Uma razão é que a queima de compostos fluorados, que gera dioxinas e furanos (Aryan et al., 2018; Huber et al., 2009; Scheirs, 1997), exigiria uma planta industrial mais complexa e cara (Gustavsson et al., 2006), tanto para instalação quanto manutenção. Outro aspecto importante é que o tempo de tratamento térmico de 90 minutos não foi capaz de remover todos os polímeros presentes, ao passo que representaria um alto consumo de energia e menor produtividade no processo industrial. Assim sendo, a Rota 1 não é indicada para ser implementada em larga escala.

5.4.2 Rota 2 - Pré-tratamento Mecânico e Tratamento Térmico

Nessa rota, a primeira etapa foi a remoção mecânica do *backsheet* utilizando uma fresa sobre uma bancada de trabalho rígida e com altura uniforme. O ajuste da altura do suporte tupa e a rotação da Dremel são muito importantes para não danificar o restante do módulo. Visto que o processo foi realizado manualmente, é necessário que o operador não altere a altura do equipamento. A **Figura 47** apresenta a primeira tentativa de remoção do *backsheet*, cujos os ajustes ainda não estavam adequados e o operador apresentou dificuldade para manter a altura do equipamento constante.

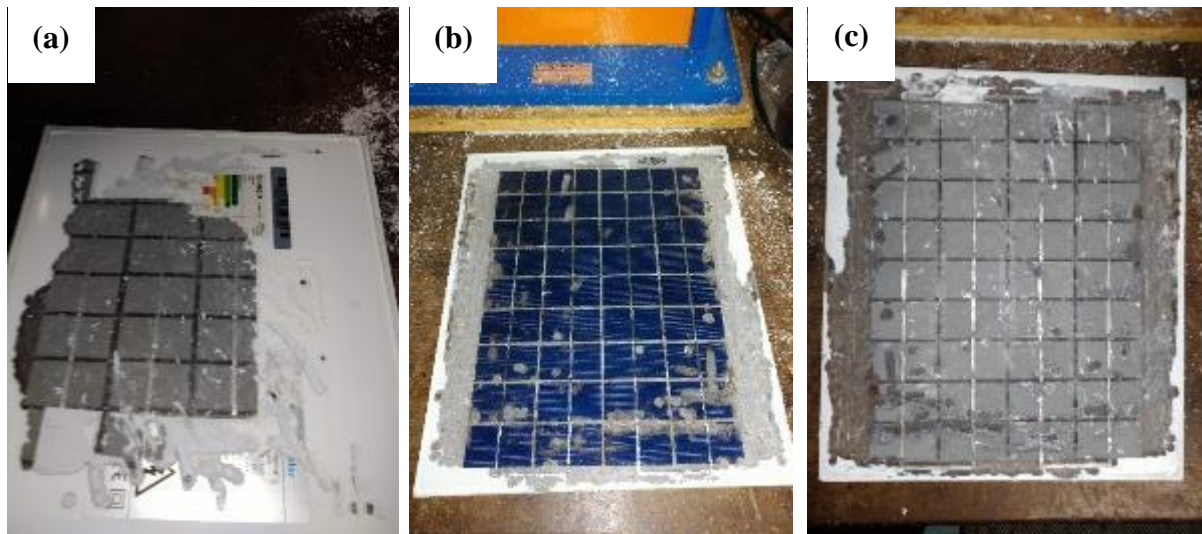


Figura 47. Primeira tentativa de remoção do *backsheet* (a) vista traseira do módulo com *backsheet* parcialmente removido (b) vista superior com pontos do silício danificado (c) vista traseira com pontos do silício danificada. Fonte: a autora (2021).

Pode-se visualizar na **Figura 47a** parte do *backsheet* removido e parte presente (camada branca), além das células de silício na parte traseira (coloração cinza) e as fitas de cobre que conduzem a energia gerada (coloração prateada). Na **Figura 47b**, observa-se as falhas ocorridas na manipulação do equipamento, na primeira tentativa. Está presente uma série de pontos nos quais o silício foi removido, contrastando-se com o azul da célula na vista superior do módulo. Conseqüentemente, ao visualizar a vista traseira do módulo (**Figura 47c**), é possível enxergar a bancada através dos pontos em que o silício foi removido e restou apenas o vidro. A operação manual da fresa exige tempo considerável, logo, a viabilidade dessa proposta em escala industrial é dependente de automatização. Na terceira tentativa, o processo ocorreu de forma mais adequada, como é possível visualizar na **Figura 48**, que mostra o antes (**Figura 48a** e **Figura 48c**) e depois do processo (**Figura 48b** e **Figura 48d**).

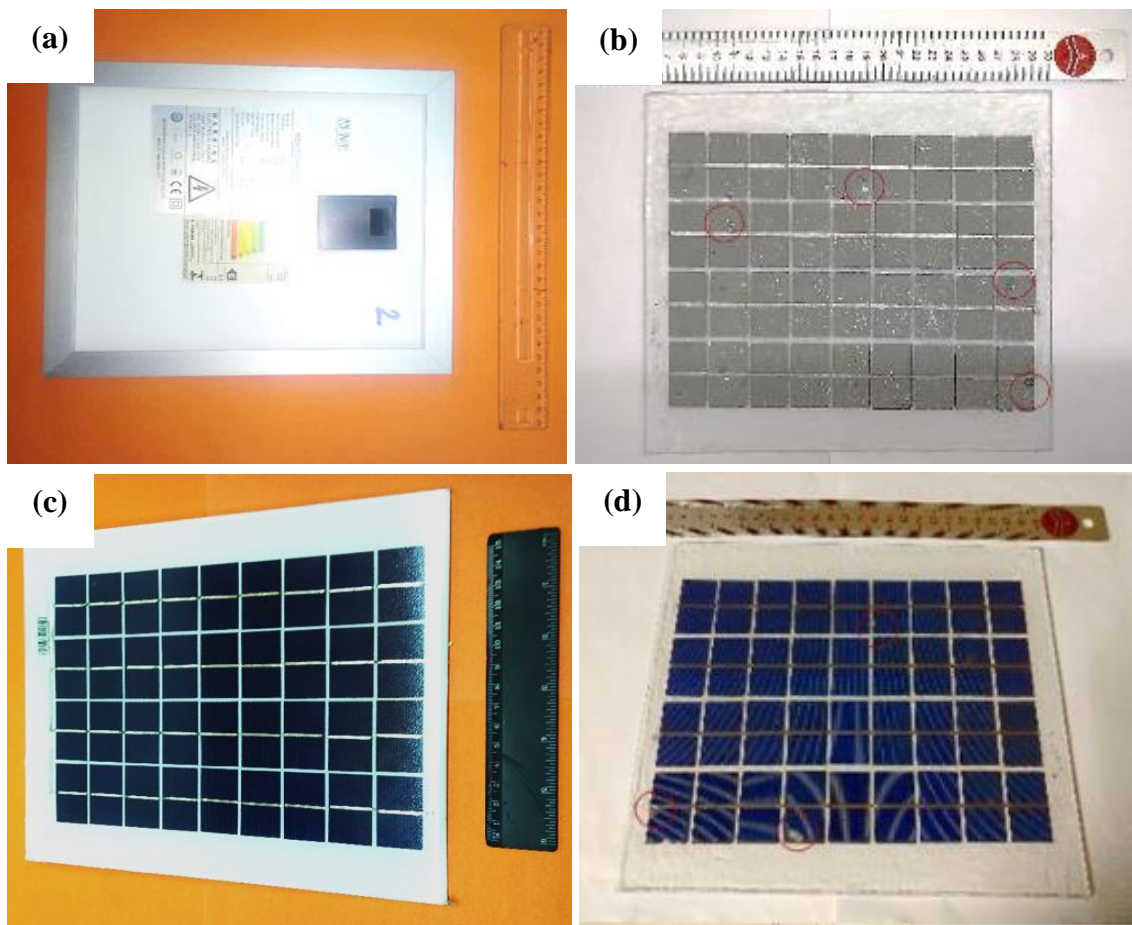


Figura 48. Remoção do *backsheet* (a) vista traseira antes (b) vista traseira depois (c) vista superior antes (d) vista superior depois. Fonte: a autora (2021).

Pode-se visualizar nas **Figura 48b** e **Figura 48d** que o *backsheet* foi completamente removido com poucos pontos danificados, mesmo a operação tendo sido executada manualmente. Também foi constatado que o encapsulante de EVA posicionado entre o *backsheet* e a camada de silício cristalino, cuja a aparência era de um material flexível e transparente, pode ser removido ou não, dependendo do ajuste de altura do equipamento mecânico de remoção. A aplicação de um sistema automatizado poderia garantir mais precisão e, portanto, menos perda de material.

Além disso, é necessário que a ponteira da fresa seja reta para uma remoção uniforme. A ponteira tinha 6,5 mm de diâmetro, mas o uso de um equipamento projetado para este fim, com a capacidade de remover uma área maior, otimizaria o tempo gasto. Outro aspecto importante é que o módulo precisa estar plano, a fim de se ter uma altura uniforme ao longo da superfície. Entretanto, um módulo danificado e rachado pode provavelmente apresentar uma superfície irregular. Testes foram realizados com amostras nessas condições e foram mal

sucedidos. Com o objetivo de viabilizar em escala industrial, uma plataforma com sistema de sucção e acoplamento seria útil para nivelar a superfície e aspirar os cavacos produzidos. Outra configuração possível é que o *backsheet* fique em contato com a superfície de trabalho, sendo removido por uma fresa por baixo, ao passo que o módulo seja comprimido na porção superior por uma estrutura pesada capaz de mantê-lo alinhado. Neste caso, os cavacos cairiam por gravidade e, dessa forma, energia seria economizada. Além de uma ponteira de fresa, poderia ser estudado o uso de um sistema automatizado com rebolo ou plaina. Uma imagem do material removido pode ser vista na **Figura 49**.



Figura 49. Lascas de *backsheet* delaminado por pré-tratamento mecânico com fresa, executado na Rota 2. Fonte: a autora (2021).

O material apresentado na **Figura 49** é composto por EVA, PET e PVF, conforme visto no tópico **4.2.2 Análise Química - FTIR**, a partir da **página 75**. Esses polímeros são termoplásticos (ver **3.3 Componentes e Composição dos Módulos de Silício Cristalino**, a partir da **página 31**) e, por isso, podem ser reciclados, especialmente para a produção de materiais para construção civil (Moraes, 2008).

Esse tratamento mecânico preliminar permite a remoção do polímero fluorado (PVF ou Tedlar®), assegurando emissões com menor impacto ambiental para o posterior tratamento térmico a 500 °C. Como diferentes tipos de polímeros fluorados podem ser usados na construção dos módulos, como PVDF ou Fluoreto de Polivinilideno, as emissões derivadas dos tratamentos térmicos destes polímeros podem ser diferentes.

Considerando as três amostras utilizadas, a remoção da camada traseira garantiu uma redução de massa média de $10,32 \pm 0,92\%$ somente na etapa mecânica. Dois estudos (Fiandra et al., 2019, 2018) que propuseram a delaminação informaram que o *backsheet* teve um percentual mássico de 9,54% (Fiandra et al., 2019) e de 11,31% (Fiandra et al., 2018), corroborando com o valor obtido neste trabalho de $10,32 \pm 0,92\%$.

Visto que esse processo de remoção é mecânico, ele pode ser aplicado independentemente da composição química do *backsheet*, desde que seja executável em sentido operacional. Assim, esse processo permite sanar as questões relacionadas ao tipo de polímero utilizado na construção dos módulos. Outro ponto importante é que os sistemas de captação e tratamento de ácido fluorídrico e outros subprodutos fluorados derivados da degradação do Tedlar® tornam-se desnecessários. Portanto, as vantagens dessa proposta são a eliminação do impacto ambiental associado à produção de ácido fluorídrico e subprodutos fluorados, a diminuição dos custos de manutenção da planta devido à presença de substâncias ácidas fluoradas corrosivas, bem como a redução dos custos de descarte associados a este tipo de resíduo (Fiandra et al., 2019). Além disso, reduzindo a massa a ser tratada termicamente, os tempos de processo são reduzidos com um consequente aumento na produtividade industrial.

Após a remoção do *backsheet*, os módulos sem a camada traseira foram processados termicamente da mesma maneira que na Rota 1, ou seja, na temperatura de 500°C. Contudo, nestes ensaios os tempos de forno foram reduzidos e os testes foram realizados com 5, 10, 20 e 30 minutos.

A **Tabela 9** contém os percentuais mássicos médios das frações VD, SP e FC de cada tempo de permanência no forno da Rota 2. Também, apresenta as perdas de massa médias por degradação térmica para os diferentes tempos aplicados. A perda total de massa de cada amostra foi calculada somando-se a degradação térmica com a remoção mecânica e, depois, obteve-se a média para cada tempo.

Tabela 9. Distribuições em massa das frações resultantes, após processamento mecânico e térmico, para cada tempo testado na Rota 2 (500 °C e atmosfera oxidante).

Tempo (min)	Rota 2 - Fração, % mássico				
	VD	SP	FC	Degradação Térmica	Perda Total (Mecânica + Térmica)
5	86,08 ± 0,69	5,25 ± 0,23	0,98 ± 0,04	7,69 ± 0,64	18,51 ± 0,59
10	86,46 ± 0,15	4,80 ± 0,12	0,91 ± 0,04	7,82 ± 0,24	18,67 ± 0,20
20	85,35 ± 0,60	4,69 ± 0,08	0,89 ± 0,02	9,07 ± 0,67	19,93 ± 0,66
30	85,04 ± 0,17	4,28 ± 0,06	0,90 ± 0,02	9,78 ± 0,22	20,63 ± 0,19

VD: fragmentos de vidro;

SP: fragmentos de silício com uma malha impressa de pasta de prata e polímeros residuais;

FC: fitas de cobre;

Degradação Térmica: 500 °C, ar ambiente e forno Sanchis N1100H.

É possível notar, na **Tabela 9**, que a perda de massa total das amostras de 20 minutos (19,93 ± 0,66%) e 30 minutos (20,63 ± 0,19%) atingiram a faixa de 20% de polímeros capazes de ser decompostos termicamente, de acordo com a análise TGA do laminado moído (**Figura 38**). Dessa forma, testes com tempos maiores foram dispensados. Também, observando os percentuais de degradação térmica da Rota 2 e seus desvios-padrão em função do tempo, nota-se que os valores das amostras de 20 e 30 minutos foram maiores que os valores das amostras de 5 e 10 minutos.

As amostras de 5 minutos da Rota 2 apresentaram resíduos poliméricos escuros, sendo que esse material ficou aderido aos fragmentos de vidro e de silício. Houve diferença na aparência das amostras de 5 minutos, indicando que esse período de permanência resultou em um processo mais instável ou em uma combustão incompleta. Os polímeros residuais se tornaram brancos a partir de 10 minutos, gerando uma fração SP com bastante material polimérico branco. Dessa forma, 10 minutos resultaram num material com uma quantidade de resíduos não degradados que não atendeu o objetivo deste trabalho.

Com respeito a degradação térmica (**Tabela 9**), no **Anexo 9.4 Análise Estatística: Degradação Térmica da Rota 2** (a partir da **página 161**), as amostras apresentaram distribuição normal e variâncias homogêneas. Pelo teste One-way ANOVA, a hipótese alternativa foi aceita, indicando que pelo menos uma média foi diferente das outras para p-valor = 0,002 (menor que 0,05). Pelo teste de Tukey, há semelhança estatística entre as médias de 30 e 20 minutos, entre as médias de 20 e 10 minutos, entre as médias de 10 e 5 minutos. No gráfico “*Tukey Simultaneous 95% CIs, % Degradação Térmica, R2*”, contido no **Anexo 9.4**, é possível visualizar que a semelhança entre 10 e 20 minutos é relativamente pequena em comparação

com as semelhanças entre as outras comparações, isto é, 5-10 e 20-30. Cabe destacar que o teste de Fisher indicou que há semelhança estatística entre as médias de 10 e 5 minutos, bem como entre as médias de 20 e 30 minutos, excluindo semelhança entre 10 e 20 minutos. Portanto, as médias de degradação térmica para 20 e 30 minutos foram consideradas as maiores e estatisticamente semelhantes. Logo, a aplicação de 20 minutos foi indicada e justificada para evitar o consumo desnecessário de energia.

É possível visualizar uma amostra após 20 minutos na **Figura 50**.

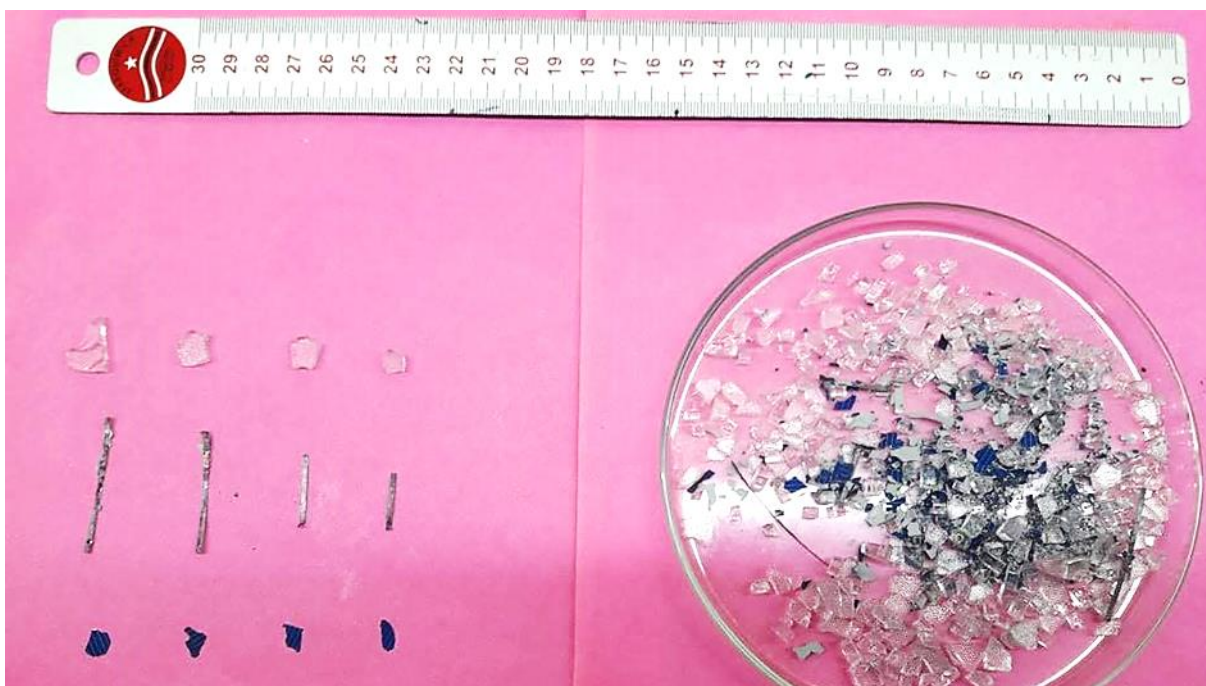


Figura 50. Amostra de laminado após 20 minutos de tratamento térmico da Rota 2. Fonte: a autora (2021).

A inspeção visual (**Figura 50**) revelou que o material obtido estava livre de polímeros com 20 minutos de tratamento térmico. Na **Figura 51**, pode-se observar detalhadamente os fragmentos de silício com a matriz de prata (SP), as fitas de cobre (FC) e os fragmentos de vidro (VD) de uma amostra submetida a 20 minutos de tratamento térmico na Rota 2.

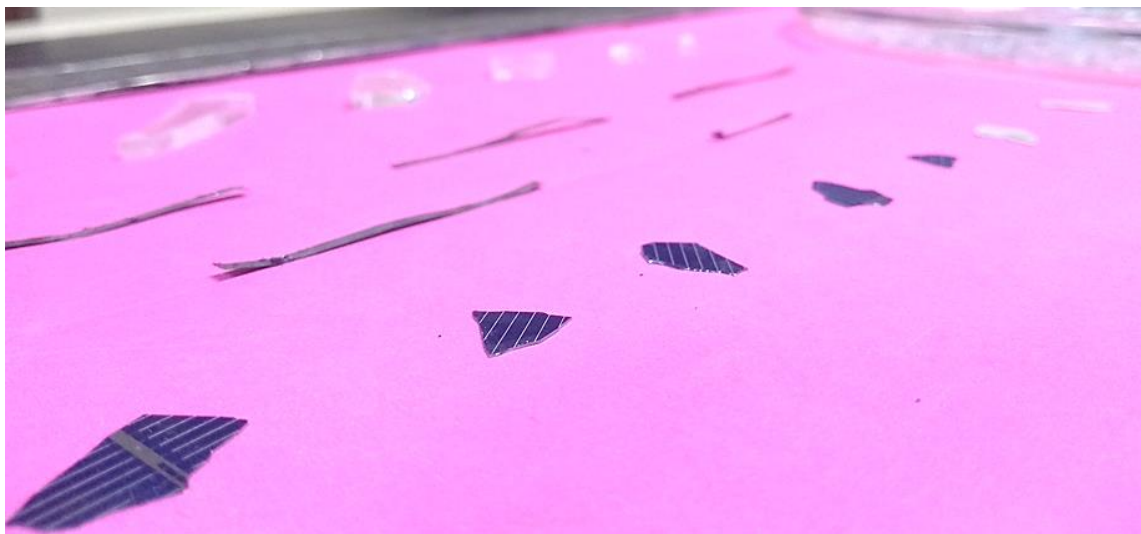


Figura 51. Fragmentos de silício com a matriz de prata (SP) e fitas de cobre (FC) de uma amostra submetida a 20 minutos de tratamento térmico na Rota 2. Fonte: a autora (2021)

Conforme pode-se observar na **Figura 51**, as frações SP, FC e VD se apresentam, visualmente, sem polímeros residuais. A Rota 2 com 20 minutos, escolhida como a ideal, atingiu uma remoção de massa máxima de aproximadamente $19,13 \pm 0,90\%$, ou seja, cerca de 96% de remoção de polímeros, considerando o valor de 20%. A análise TGA do módulo moído sem *backsheet* sob temperatura constante de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e atmosfera oxidante, exposta na **Figura 39**, indicou um tempo de 20 minutos para amostras moídas com granulometria inferior a 1 mm. Assim, o tempo ideal de 20 minutos foi corroborado pelo resultado da análise termogravimétrica. Considerando que a Rota 2 atingiu a decomposição máxima e a Rota 1 não conseguiu, talvez é possível levantar a hipótese de que a presença do *backsheet* seja o maior obstáculo para o transporte de calor e oxigênio, necessários para a degradação.

Na **Tabela 9**, nota-se que a fração SP foi reduzida com o aumento do tempo, ao passo que a degradação térmica aumentou. Em relação à fração SP, a média geral para a Rota 2 foi de $4,76 \pm 0,38\%$, ao passo que na Rota 1 foi de $6,23 \pm 0,19\%$. A Rota 2 obteve menor fração SP porque a perda de massa foi maior que na Rota 1. Com respeito à fração FC, pode-se notar que os percentuais obtidos para os quatro tempos foram semelhantes entre si. Além disso, a Rota 2 teve uma média geral de $0,92 \pm 0,05\%$ de FC, ao passo que a Rota 1 teve um valor médio de $1,19 \pm 0,22\%$. Com respeito à fração VD, a média geral da Rota 2 foi de $85,73 \pm 0,71\%$, contrastando com a média da Rota 1 de $79,37 \pm 0,43\%$. Provavelmente, o tempo de forno maior da Rota 1 promova mais fragmentação do vidro, resultando numa quantia maior de pó de vidro, que é mais difícil de ser separada manualmente, com pinça. Dessa forma, é possível entender

uma vantagem da Rota 2 em relação à Rota 1, que é obter uma quantidade maior de vidro, que pode ser encaminhado diretamente à reciclagem.

Como já informado, Fiandra et al. (2019, 2018) realizaram um pré-tratamento de delaminação e um tratamento térmico a 500 °C, com atmosfera oxidante, durante 60 minutos, em módulos de silício cristalino. Obtiveram 7,16% e 8,79% em massa de fração de rica em silício, equivalente à fração SP, contrastando com a média geral de SP da Rota 2 de $4,76 \pm 0,38\%$. Logo, Fiandra et al. (2019, 2018) obtiveram um percentual maior. É possível que as diferentes marcas dos módulos tenham uma quantidade diferentes de silício, resultando nessa diferença.

Também, Fiandra et al. (2019, 2018) obtiveram em massa 80,03% e 76,25% de vidro, equivalente à VD, contrastando com a média geral obtida na Rota 2 de $85,81 \pm 0,66\%$. Fiandra et al. (2019, 2018) obtiveram 0,57% e 0,58% de fitas de cobre, equivalente à FC, contrastando com a média geral da Rota 2 de $0,92 \pm 0,05\%$. Assim, os resultados obtidos neste trabalho foram ligeiramente diferentes, mas compatíveis com os de Fiandra et al. (2019, 2018). Essa diferença pode ser explicada pela composição das unidades estudadas em cada trabalho, uma vez que existem diferenças significativas de composições em módulos de marcas distintas e até de ano de fabricação diferente.

Na **Tabela 10**, pode-se ver a concentração média de Ag, Si, Cu, ENI, Pb e Sn das amostras SP em função dos tempos de tratamento da Rota 2.

Tabela 10. Concentrações de Ag, Si, Cu, ENI, Pb e Sn das amostras SP para cada tempo testado na Rota 2 (500 °C e atmosfera oxidante), comparadas com o laminado moído. Foram usadas 6 amostras do laminado moído e 3 amostras SP para cada intervalo de tempo aplicado.

Rota 2 - Fração SP - Concentração Elementar (FRX),% mássico						
	Ag*	Si	Cu	ENI	Pb	Sn
<i>Laminado Moído</i>	$0,014 \pm 0,001$	$25,28 \pm 1,02$	$0,05 \pm 0,01$	$67,28 \pm 1,19$	$0,02 \pm 0,00$	$0,03 \pm 0,00$
<i>SP₅</i>	$0,44 \pm 0,10$	$65,95 \pm 1,68$	$0,01 \pm 0,00$	$17,32 \pm 3,18$	$0,04 \pm 0,03$	$0,04 \pm 0,02$
<i>SP₁₀</i>	$0,40 \pm 0,11$	$66,65 \pm 1,99$	$0,02 \pm 0,01$	$15,76 \pm 2,93$	$0,07 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,02$
<i>SP₂₀</i>	$0,43 \pm 0,05$	$68,04 \pm 1,97$	$0,01 \pm 0,00$	$16,56 \pm 1,49$	$0,11 \pm 0,00$	$0,05 \pm 0,03$
<i>SP₃₀</i>	$0,42 \pm 0,08$	$67,09 \pm 2,46$	$0,02 \pm 0,01$	$16,96 \pm 2,11$	$0,09 \pm 0,05$	$0,04 \pm 0,02$

* *Minério com alta concentração de prata tem 0,006-0,01% deste elemento, de acordo com Sverdrup et al. (2014);*
SP: fragmentos de silício com uma matriz impressa de pasta de prata e polímeros residuais;
ENI: Elementos não identificados por FRX (número atômico inferior a 12), como oxigênio, hidrogênio e carbono.

Na **Tabela 10**, observa-se que, de fato, o processo concentrou tanto prata quanto silício na fração SP, em comparação com o laminado moído. A prata foi concentrada em 30 vezes e, considerando que o minério de prata tem 0,006-0,01% deste elemento (Sverdrup et al., 2014), a fração SP possui 40 vezes mais prata que um minério concentrado. De fato, módulos FV são uma fonte de prata muito interessante e a Rota 2 com 20 minutos foi mais atrativa que a Rota 1 com 90 minutos.

As concentrações de prata foram analisadas estatisticamente (**Anexo 9.5 Análise Estatística: Concentração de Ag de amostras SP da Rota 2**, a partir da **página 165**). Observou-se que o desvio-padrão de 20 minutos foi o menor e que 5, 10 e 30 minutos tiveram desvios maiores. No teste de normalidade, obteve-se um p-valor = 0,013 (menor que 0,05) que informou que a distribuição não foi normal, isto é, distribuição foi não-paramétrica. No teste de homogeneidade das variâncias, o p-valor = 0,593 (maior que 0,05) mostrou que as variâncias foram homogêneas. Pelo teste de Kruskal-Wallis, p-valor = 0,466 (maior que 0,05) concluiu que a hipótese nula foi aceita, isto é, não há diferença estatística entre as médias.

Houve um aumento na quantidade de silício elementar, o qual precisaria ser analisado por DRX para verificar se tem ou não contaminantes, se sofreu ou não oxidação, ou se formou carbetos (**Tabela 10**). Também, seria necessário estudar possibilidades de aplicação desse silício obtido pela rota proposta, e se há viabilidade econômica no seu uso. Pode-se notar também uma considerável redução de ENI propiciada pela Rota 2, uma vez que o laminado apresentava cerca de 67% e as frações SP resultaram em valores de 15 a 17% de ENI. Visto que 100% dos polímeros foram removidos, o valor de 15-17% pode ser atribuído ao oxigênio na forma de óxidos metálicos, proveniente do pó de vidro que não foi coletado e se manteve na fração SP.

Ao analisarmos a **Tabela 10**, nota-se que a concentração de cobre foi menor nas amostras SP em relação ao laminado moído, visto que as fitas de cobre foram segregadas para a fração FC. Cabe destacar que a fração SP tem uma quantidade maior de chumbo e de estanho do que o laminado moído, provenientes da fração FC. Em função disso, é importante estudar métodos para recuperação do chumbo e do estanho, além da recuperação da prata.

Na **Tabela 11**, são apresentados os principais metais presentes na fração FC, cobre, chumbo e estanho. Também, os valores de prata e silício são informados na **Tabela 11** para verificar se o processo auxiliou na separação desses elementos

Tabela 11. Concentrações de Cu, Pb, Sn, Ag e Si das amostras FC para cada tempo testado na Rota 2 (500 °C e atmosfera oxidante), comparadas com o laminado moído. Foram usadas 6 amostras de laminado moído e 3 amostras FC para cada intervalo de tempo. As amostras de laminado foram analisadas por FRX no modo *Test All Geo* e as amostras FC foram analisadas por FRX no modo *Test General Metals*.

Rota 2 - Fração FC - Concentração Elementar (FRX), % mássico

	Cu	Pb	Sn	Ag	Si
<i>Laminado Moído</i>	0,05 ± 0,01	0,02 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,01 ± 0,00	25,28 ± 1,02
<i>FC_{5m}</i>	50,98 ± 7,10	27,19 ± 4,26	17,42 ± 2,57	3,41 ± 1,23	1,46 ± 1,24
<i>FC_{10m}</i>	51,13 ± 5,79	27,93 ± 2,76	17,19 ± 3,27	3,28 ± 1,45	0,35 ± 0,05
<i>FC_{20m}</i>	59,56 ± 14,16	21,74 ± 5,76	14,30 ± 7,46	2,67 ± 1,36	0,67 ± 0,03
<i>FC_{30m}</i>	56,49 ± 10,72	20,22 ± 8,44	15,53 ± 2,20	3,19 ± 0,55	0,44 ± 0,07

FC: fitas de cobre.

Nas amostras FC, a composição média foi 55,46 ± 9,56% de cobre, 24,39 ± 6,03% de chumbo, 16,98 ± 4,16% de estanho, 2,60 ± 0,97% de prata, e 0,63 ± 0,07% de silício. Considerando as concentrações de chumbo e estanho, possivelmente a solda tem 60% de chumbo e 40% de estanho, assim como na Rota 1.

Na **Tabela 12**, pode-se comparar a concentração média das frações VD para cada um dos quatro tempos com a concentração do laminado moído. Na **Tabela 12**, as concentrações de ENI, Si, Ca e Mg são apresentadas por serem os elementos majoritários. Também, os valores de prata e cobre são informados para analisar se o processo de separação foi eficaz.

Tabela 12. Concentrações de ENI, Si, Ca, Mg, Cu e Ag das amostras VD para cada tempo testado na Rota 2 (500 °C e atmosfera oxidante), comparadas com o laminado moído.

Rota 2 - Fração VD - Concentração Elementar (FRX)

	ENI (%)	Si (%)	Ca (%)	Mg (%)	Cu (ppm)	Ag (ppm)
<i>Laminado Moído</i>	67,28 ± 1,19	25,28 ± 1,02	5,66 ± 0,18	0,62 ± 0,19	471,73 ± 96,59	138,04 ± 10,92
<i>VD_{5m}</i>	70,43 ± 3,78	23,12 ± 3,12	5,48 ± 0,56	0,61 ± 0,10	45,38 ± 16,85	17,58 ± 8,98
<i>VD_{10m}</i>	59,82 ± 21,02	23,28 ± 8,18	5,57 ± 1,96	0,64 ± 0,32	30,33 ± 11,87	5,71 ± 3,00
<i>VD_{20m}</i>	59,68 ± 20,97	23,43 ± 8,23	5,72 ± 3,31	0,65 ± 0,31	29,42 ± 13,24	5,39 ± 2,42
<i>VD_{30m}</i>	66,97 ± 21,18	25,54 ± 0,44	6,81 ± 0,58	0,64 ± 0,23	29,53 ± 8,74	7,63 ± 1,15

ENI: Elementos não identificados por FRX (número atômico inferior a 12), como oxigênio, hidrogênio e carbono;
VD: fragmentos de vidro.

A composição média geral da fração VD foi $66,56 \pm 0,47\%$ dos elementos não identificados, $25,54 \pm 1,47\%$ do silício, $6,00 \pm 0,47\%$ do cálcio e $0,69 \pm 0,18\%$ do magnésio. As quantidades de cobre e prata encontradas foram $35,44 \pm 10,49$ ppm e $6,06 \pm 1,78$ ppm, respectivamente. As concentrações de silício, cálcio e magnésio foram semelhantes entre os 4 tempos e até mesmo com o laminado moído, visto que cerca de 85% do laminado resultou na fração VD. Notou-se, também, na **Tabela 12** que existem diferenças na fração VD no tempo de 5 minutos em relação aos outros tempos. Por exemplo, há mais ENI, cobre e prata no vidro obtido a 5 minutos do que nos outros tempos. Isso ocorreu possivelmente pelo fato de que os fragmentos de 5 minutos ficaram contaminados, com resíduos aderidos à sua superfície.

5.4.3 Comparação entre as Rotas

Na Rota 1, foi feito exclusivamente processamento térmico e, na Rota 2, houve processamento mecânico seguido do processamento térmico. A primeira comparação que pode ser realizada entre as rotas é a participação mássica de cada fração obtida ao final do processamento. Quanto à fração SP, na Rota 1 essa fração representou em média $6,23 \pm 0,19\%$ ao passo que, na Rota 2, obteve-se $4,76 \pm 0,38\%$. A Rota 2 obteve menos SP porque a degradação polimérica foi maior e, conseqüentemente, forneceu um material mais concentrado em prata e silício.

Com relação às amostras FC, a Rota 1 obteve em média $1,19 \pm 0,22\%$ e Rota 2 obteve em média $0,92 \pm 0,05\%$, em relação à massa inicial. Tanto as quantias de fitas de cobre quanto as composições metálicas obtidas foram semelhantes, independentemente do tempo aplicado, sendo compostas principalmente de cobre, chumbo e estanho.

No caso da fração VD, as composições foram semelhantes, exceto nas amostras VD_{5min}. Com 5 minutos, a decomposição polimérica parece ter sido menos eficiente e, conseqüentemente, resíduos escuros permaneceram aderidos à superfície dos fragmentos de vidro. É possível que a combustão tenha sido incompleta e mais instável com 5 minutos de tratamento.

Além disso, Rota 1 e Rota 2 obtiveram, em média, $79,36 \pm 0,43\%$ e $85,81 \pm 0,66\%$ de VD, respectivamente. Os percentuais obtidos mostram que a Rota 2 permite obter uma quantidade maior de vidro. Notou-se visualmente nas amostras que tempos de tratamento térmico maiores promoveram maior fragmentação do vidro, gerando uma quantia maior de pó de vidro, dificultando a coleta manual. Conseqüentemente, esse pó de vidro permanecia na

fração SP. Considerando essa possibilidade, talvez haja mais silício proveniente do vidro nas amostras SP da Rota 1 do que nas amostras SP da Rota 2. Em função disso, é possível que as amostras SP da Rota 2 apresentem maiores concentrações de silício cristalino proveniente da célula fotovoltaica. Contudo, essas suposições somente poderiam ser averiguadas por análises complementares, como DRX.

Como verificado pela análise estatística, o melhor tempo da Rota 1 foi 90 minutos, ao passo que o melhor tempo da Rota 2 foi 20 minutos. Na **Figura 52**, pode-se comparar as concentrações percentuais médias e seus desvios-padrão de Si, Ag, ENI das amostras SP, bem como perda total de massa para a Rota 1 com 90 minutos e para a Rota 2 com 20 minutos.

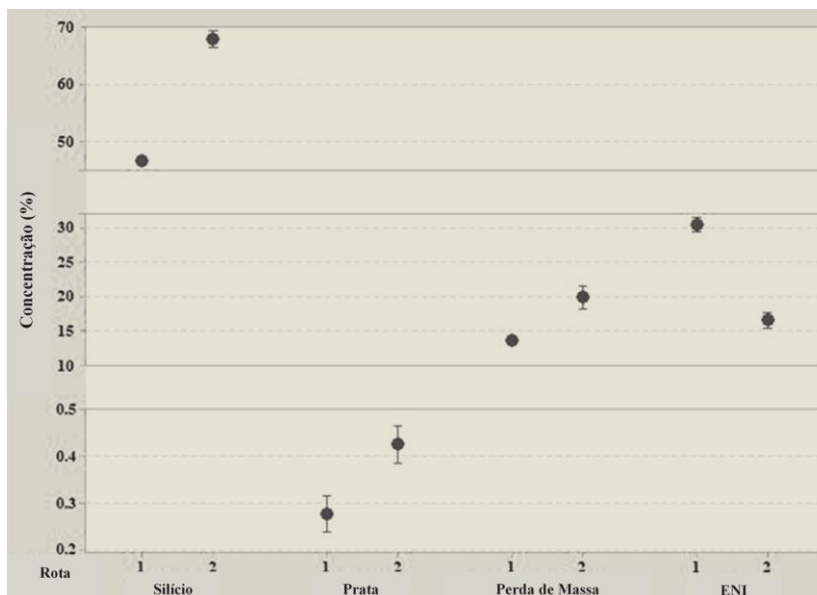


Figura 52. Concentrações de Si, Ag, ENI das amostras SP, bem como perda total de massa para a Rota 1 (20 min) e Rota 2 (90 min). Fonte: a autora (2021).

Nota-se na **Figura 52** que a Rota 2 propiciou concentrações maiores de prata e silício, apesar de ter gasto nesse estágio do tratamento térmico (etapa a 500 °C constante) 22,22% do tempo aplicado na Rota 1. Com respeito à prata, a amostra SP_{90min} apresentou concentração de 0,28 ± 0,05%, ao passo que a amostra SP_{20min} teve 0,43 ± 0,05%, em massa. Em relação ao silício, SP_{90min} teve concentração de 46,62 ± 0,20%, ao passo que SP_{20min} atingiu 68,04 ± 1,97%, em massa. A concentração de ENI em SP_{90min} foi 30,46 ± 1,39%, em contraste com 16,56 ± 1,49% de ENI em SP_{20min}. Esses valores são coerentes com o fato de que a perda de massa na Rota 1 com 90 minutos foi de 13,62 ± 0,02% em relação ao laminado e foi 19,13 ± 0,90% na Rota 2 com 20 minutos.

Na **Tabela 13**, pode-se comparar os incrementos ou decréscimos em relação ao laminado de concentrações de prata, cobre, silício e ENI das amostras SP obtidas nos melhores processos.

Tabela 13. Comparação dos incrementos ou decréscimos elementares das amostras SP para a Rota 1 (90 min) e Rota 2 (20 min), em comparação com o módulo moído.

Materiais	Concentração Inicial (% mássico)	Incremento / Decréscimo da Concentração (vezes)	
		90 min - Rota 1	20 min - Rota 2
	Laminado Moído	SP	SP
<i>Prata (Ag)</i>	0,014	20,07 ± 3,71	30,95 ± 3,78
<i>Cobre (Cu)</i>	0,047	-3,92 ± 1,05	-4,34 ± 1,07
<i>Silício (Si)</i>	25,28	1,84 ± 0,01	2,69 ± 0,08
<i>ENI</i>	67,28	-2,21 ± 0,10	-4,09 ± 0,37

De acordo com a **Tabela 13**, a Rota 2 com 20 minutos de tratamento térmico concentrou mais prata (cerca de 30 vezes) do que a Rota 1 com 90 minutos (cerca de 20 vezes), em relação à concentração do laminado moído. A Rota 2 concentrou 2,7 vezes mais silício, enquanto que a Rota 1 concentrou 1,8 vezes. A Rota 2 reduziu a concentração de ENI cerca de 4 vezes e a Rota 1 reduziu cerca de 2 vezes.

Considerando que o processo térmico em escala industrial ocorreria de forma contínua, um aquecimento prévio para cada unidade tratada não seria exigido em todos os ciclos, uma vez que a temperatura de operação de 500 °C seria mantida. Logo, esse período de aquecimento de 50 minutos não seria considerado no processo, mas somente o tempo em que a temperatura de tratamento fosse mantida constante. Assim, a Rota 2 teria somente 20 minutos de tratamento térmico, ao passo que a Rota 1 teria 90 minutos.

Dessa forma, a aplicação da rota alternativa (Rota 2) representou uma redução de 78% do tempo de tratamento, resultando em economia de energia. Um processo 78% mais rápido permite mais ciclos de tratamento, aumentando produtividade de uma planta industrial. Outra importante vantagem é o benefício ambiental de evitar a queima do PVF e, conseqüentemente, emissões de HF, benzeno e dioxinas. Assim, a complexidade de um sistema de tratamento de gases numa planta industrial pode ser menor, reduzindo os custos financeiros de instalação e manutenção.

5.5 Considerações Finais dos Resultados Obtidos

5.5.1 Caracterização Química do Laminado FV

Composição Metálica. A análise FRX do laminado identificou a presença de $138,04 \pm 10,92$ ppm de prata e $471,73 \pm 96,59$ ppm de cobre, que são metais que agregam valor à reciclagem pelo seu valor econômico. Identificou-se $67,28 \pm 1,19\%$ de uma fração de elementos não identificados por FRX, composta pelos polímeros e pelo oxigênio presente no vidro na forma de óxidos metálicos. O laminado analisado também apresentou $25,28 \pm 1,02\%$ de silício, $5,66 \pm 0,18\%$ de cálcio e $0,62 \pm 0,19\%$ de magnésio, provenientes especialmente do vidro. Indicou-se a presença de chumbo ($184,62 \pm 17,43$ ppm), metal perigoso, que está associada ao estanho ($287,11 \pm 21,86$ ppm) para a soldagem das fitas de cobre. Também, cromo ($475,71 \pm 33,44$ ppm) e níquel ($79,77 \pm 10,30$ ppm) foram detectados pela análise FRX. Outro metal perigoso detectado foi o cádmio ($16,46 \pm 2,40$ ppm), contudo, técnicas de análise mais precisas seriam necessárias para validar esse resultado, uma vez que o cádmio normalmente não está associado à tecnologia de c-Si mas à de CdTe. Houve discordância nas concentrações metálicas entre diversos autores citados, sendo que essa divergência de composição foi salientada também por alguns estudos.

Composição Polimérica. A análise FTIR do *backsheet* identificou acetato de etileno vinil (EVA), fluoreto de polivinila (PVF ou Tedlar®) e tereftalato de polietileno (PET), que foi compatível com vários autores.

5.5.2 Caracterização Térmica do Laminado FV

Atmosfera de Trabalho. É possível observar na análise TGA do *backsheet* que, sob atmosfera oxidante, 90% da massa foi reduzida a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, ao passo que em atmosfera inerte (nitrogênio gasoso) a mesma redução foi atingida somente em $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Logo, tratamento térmico sob atmosfera oxidante permitiu uma maior decomposição dos polímeros numa faixa de temperaturas menor.

Temperatura de Máxima Degradação. A análise TGA do laminado moído, sob atmosfera oxidante, demonstrou que $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ permitiu a máxima degradação, sendo que a partir de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ a massa não foi alterada. Essa temperatura é também indicada por outros estudos.

Percentual Mássico de Polímeros. Na análise TGA do laminado moído, a amostra obteve redução de massa de 20%, que é um indicativo que sugere a carga polimérica total. Esse

resultado foi compatível com vários trabalhos. A análise TGA do laminado moído sem o *backsheet* (atmosfera oxidante e temperatura de 500 °C constante) atingiu a máxima decomposição em 15 minutos, atingindo 89% da amostra original (redução de 11%). Logo, o valor de redução de 11% pode ser um indicativo da carga de polímeros presentes excluindo o *backsheet*, isto é, as camadas encapsulantes de EVA podem representar cerca de 11% do laminado FV.

5.5.3 Tratamento Térmico - Rota 1

Foi desenvolvido um tratamento puramente térmico e, nos 4 tempos testados, houve a separação e concentração de materiais. As amostras foram separadas em três frações: fragmentos de silício com prata e polímeros residuais (SP), fragmentos de vidro (VD) e fitas de cobre (FC). Com 30 minutos de tratamento térmico, as amostras apresentaram resíduos poliméricos de cor escura, provavelmente cinzas de uma combustão incompleta. As amostras de 60, 90 e 120 minutos continham resíduos poliméricos esbranquiçados. Com o aumento do tempo, a fração polimérica se reduzia e a amostra parecia visualmente mais limpa.

5.5.4 Rota de Tratamento Alternativa - Rota 2

A rota alternativa foi desenvolvida e, assim como a Rota 1, houve a separação e concentração de materiais, obtendo as frações SP, VD e FC. As amostras de 5 minutos da Rota 2 apresentaram uma quantidade elevada de resíduos poliméricos escuros, sendo que esse material ficou aderido aos fragmentos de vidro e de silício. Os polímeros residuais se tornaram brancos com 10 minutos e foram eliminados a partir de 20 minutos.

Pré-tratamento Mecânico. A remoção do *backsheet* reduziu a massa do laminado em $10,32 \pm 0,92\%$ em média, que foi compatível com outros trabalhos.

Redução do Tempo de Tratamento Térmico. A Rota 2 propiciou concentrações maiores de prata e silício, apesar de ter gasto nesse estágio do tratamento térmico (etapa a 500 °C constante) 22,22% do tempo aplicado na Rota 1. A Rota 2 com 20 minutos de forno concentrou prata 1,5 vezes em relação à Rota 1, 30 vezes em relação ao laminado, 40 vezes em relação ao minério de alta concentração. A Rota 2 foi mais eficiente que a Rota 1 com 50% a menos do tempo total de forno, o que representa uma possível economia de energia e aumento da produtividade em uma planta industrial.

Redução de Emissões Perigosas. A Rota 2 foi mais vantajosa em sentido ambiental porque evitou a queima do PVF e, conseqüentemente, emissões de HF, benzeno e dioxinas.

Dessa forma, a Rota 2 não exigiria um sistema de tratamento de gases numa planta industrial tão complexo e caro quanto seria necessário na Rota 1. O tratamento proposto pela Rota 2 foi eficaz em separar e concentrar materiais, ao passo que apresentou vantagens econômicas e ambientais em relação a um tratamento puramente térmico. Contudo, seria necessário investigar mais e analisar as emissões gasosas para validar essas informações.

5.5.5 Remoção de Polímeros da Rota 1 e da Rota 2

Menor Tempo com Máxima Degradação com Análise Estatística. Na Rota 1, as médias de massa degradada termicamente durante 90 e 120 minutos foram as maiores e estatisticamente semelhantes. Assim, a aplicação de 90 minutos foi indicada e justificada para evitar o consumo desnecessário de energia. Portanto, o melhor tempo de permanência no forno da Rota 1 foi 90 minutos, propiciando uma perda de massa $13,62 \pm 0,02\%$. Considerando que a análise TGA indicou que 20% da massa do laminado pode ser degradada termicamente, a Rota 1 com 90 minutos atingiu cerca de 68% da decomposição possível. Na Rota 2, as médias de perda de massa para 20 e 30 minutos foram consideradas as maiores e estatisticamente semelhantes. Logo, a aplicação de 20 minutos foi indicada e justificada para evitar o consumo desnecessário de energia. A Rota 2 com 20 minutos, escolhida como a ideal, atingiu uma remoção de massa máxima de aproximadamente $19,13 \pm 0,90\%$, ou seja, cerca de 96% de remoção de polímeros, considerando o valor de 20% obtido na análise TGA.

5.5.6 Frações de Materiais Obtidas

Silício-Prata. A fração SP da Rota 1 representou em média $6,23 \pm 0,19\%$ da massa do laminado original ao passo que se obteve $4,76 \pm 0,38\%$ na Rota 2. Essa diferença ocorreu porque a remoção polimérica foi maior na Rota 2 e, conseqüentemente, forneceu um material mais concentrado em prata e silício. A fração SP_{90} da Rota 1 apresentou $46,62 \pm 0,20\%$ de silício e $0,28 \pm 0,05\%$ de prata, sendo que a prata foi concentrada em até 20 vezes em relação ao laminado. A fração SP_{20} da Rota 2 apresentou $68,04 \pm 1,97\%$ de silício e $0,43 \pm 0,05\%$ de prata, sendo que a prata foi concentrada em até 30 vezes em relação ao laminado. Considerando que o minério de prata de alta concentração tem 0,006-0,01% deste elemento (Sverdrup et al., 2014), a fração SP_{20} tem 40 vezes mais prata que um minério concentrado, ao passo que SP_{90} tem 30 vezes mais.

Fitas de Cobre. Com relação às amostras FC, as duas rotas obtiveram quantidades percentuais e composições semelhantes. Na Rota 1, obteve-se em média $1,19 \pm 0,22\%$ de FC, cuja composição média geral foi $55,69 \pm 6,39\%$ de cobre, $23,17 \pm 7,51\%$ de chumbo, $16,06 \pm$

2,12% de estanho. A Rota 2 obteve em média $0,92 \pm 0,05\%$ de FC, cuja composição média geral foi de $55,46 \pm 9,56\%$ de cobre, $24,39 \pm 6,03\%$ de chumbo, $16,98 \pm 4,16\%$ de estanho.

Vidro. A Rota 1 obteve $79,37 \pm 0,43\%$ de VD ao passo que a Rota 2 obteve $85,81 \pm 0,66\%$ em massa. Os percentuais obtidos de VD mostram que a Rota 2 permitiu separar uma quantidade maior de vidro. Isso ocorreu provavelmente porque tempos de forno maiores promoveram maior fragmentação do vidro, gerando uma quantidade maior de pó de vidro em que a coleta manual foi dificultada. A composição média geral de VD na Rota 1 foi de $67,03 \pm 1,02\%$ de elementos não identificados (como oxigênio, por exemplo), $25,41 \pm 0,83\%$ do silício, $6,24 \pm 0,10\%$ do cálcio e $0,73 \pm 0,20\%$ do magnésio. A composição média geral de VD na Rota 2 foi de $66,56 \pm 0,47\%$ dos elementos não identificados, $25,54 \pm 1,47\%$ do silício, $6,00 \pm 0,47\%$ do cálcio e $0,69 \pm 0,18\%$ do magnésio.

5.5.7 Concentração de Prata na Fração Silício-Prata

Na Rota 1, o resultado do teste Anova informou que todas as médias de concentração de prata nas amostras SP foram semelhantes pela aceitação da hipótese nula com p-valor = 0,325 (maior que 0,05). No caso da Rota 2, o teste de Kruskal-Wallis concluiu que a hipótese nula foi aceita com p-valor = 0,466 (maior que 0,05), isto é, também não houve diferença estatística entre as médias de concentração de prata de SP.

6. CONCLUSÕES

A rota de tratamento exclusivamente térmica, na qual os laminados fotovoltaicos não cominuídos foram submetidos a temperatura fixa de 500 °C, foi capaz de separar e concentrar materiais para serem encaminhados para reciclagem. Obtiveram-se fragmentos de vidro, fitas de cobre (revestidas de chumbo e estanho), e um concentrado de silício cristalino e prata. O concentrado de silício ($46,62 \pm 0,20\%$ de Si e $0,28 \pm 0,05\%$ de Ag) teve 1,8 vezes mais silício e 20 vezes mais prata que o laminado moído. Contudo, essa rota não seria interessante em sentido ambiental e econômico. Uma razão é que a queima de compostos fluorados gera dioxinas, HF e benzeno e, portanto, exigiria uma planta industrial mais complexa e cara, tanto para instalação quanto manutenção. Outro aspecto importante é que o tempo de tratamento térmico de 90 minutos não foi capaz de remover todos os polímeros presentes, 68% da massa deles foi degradada, ao passo que representaria um alto consumo de energia e menor produtividade no processo industrial. Assim sendo, a Rota exclusivamente térmica não é indicada para ser implementada em larga escala.

A rota alternativa permitiu também a separação e concentração de matérias, como vidro, fitas de cobre, e concentrado de silício e prata ($68,04 \pm 1,97\%$ de Si e $0,43 \pm 0,05\%$ de Ag). Essa rota híbrida teve um pré-tratamento de delaminação mecânica do *backsheets*, recuperando $10,32 \pm 0,92\%$ da massa do laminado. Esse material delaminado, composto por EVA, PET e PVF, pode ser encaminhado para reciclagem, como construção civil, por exemplo, em vez de ser queimado. Na fase térmica da rota alternativa, o tempo de 20 minutos foi suficiente para decompor o EVA encapsulante das células fotovoltaicas. A rota híbrida adotada removeu cerca de 96% dos polímeros presentes, ao passo que o tempo do tratamento térmico foi reduzido em 78%, resultando em economia de energia. Um processo 78% mais rápido permite mais ciclos de tratamento, aumentando produtividade de uma planta industrial. Outra importante vantagem é o benefício ambiental de evitar a queima do PVF e, conseqüentemente, emissões de HF, benzeno e dioxinas. Assim, a complexidade de um sistema de tratamento de gases numa planta industrial pode ser menor, reduzindo os custos financeiros de instalação e manutenção. A Rota híbrida com 20 minutos de tratamento térmico concentrou 30 vezes mais prata e 2,7 vezes mais silício, em relação à composição do laminado moído. O concentrado obtido foi 40 vezes mais concentrado que o minério de prata.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nas lacunas identificadas nesse trabalho, sugere-se estudar e aprofundar as seguintes questões:

- (1) *Uso para o Silício Cristalino.* Analisar a composição química do silício após o tratamento térmico e pesquisar sobre a possibilidade de aproveitamento, reciclagem, ou aplicação, bem como a viabilidade econômica.
- (2) *Tratamento Térmico.* Desenvolver um tratamento térmico com temperaturas maiores que 500 °C, sob atmosfera inerte, para verificar se é possível que a degradação máxima ocorra com tempos menores, economizando a energia gasta pelo tratamento térmico. Avaliar se uma possível redução do tempo de forno compensaria o custo de uma atmosfera de nitrogênio. Testar taxas de aquecimento menores que 9 °C/min para avaliar se o processo seria mais estável, evitando valores de degradação sobrepostos e visando que as médias de decomposição do segundo estágio sejam mais distantes umas das outras. Estudar as emissões gasosas provenientes da Rota 1 e Rota 2, quanto a queima dos polímeros e se os metais podem ser volatizados no tratamento térmico.
- (3) *Separação das Frações em Escala Industrial.* Estudar a segregação das frações, desenvolvendo métodos aplicáveis em escala industrial, como separação por densidade, por condutividade elétrica, óptica ou peneiramento. Estudar também a possibilidade de usar separação eletrostática nas amostras SP moídas.
- (4) *Remoção do Backsheet em Escala Industrial.* Desenvolver um sistema automatizado de remoção do *backsheet*. Com o objetivo de viabilizar em escala industrial, uma plataforma com sistema de sucção e acoplamento seria útil para nivelar a superfície e aspirar os cavacos produzidos. Outra configuração possível é que o *backsheet* fique em contato com a superfície de trabalho, sendo removido por uma fresa por baixo, ao passo que o módulo seja comprimido na porção superior por uma estrutura pesada capaz de mantê-lo alinhado. Neste caso, os cavacos cairiam por gravidade e, dessa forma, energia seria economizada. Além de uma ponteira de fresa, poderia ser estudado o uso de um sistema automatizado com rebolo ou plaina. Estudar e verificar se o *backsheet* delaminado, composto por PVF, PET e EVA, pode ter alguma aplicação em produtos.
- (5) *Recuperação de Metais por Tratamento Químico.* Recuperar metais da fração SP, tais como prata, chumbo e estanho. Estudar a recuperação de metais a partir da fração SP

por meio de lixiviação ácida, testando concentração, rotação, temperatura, tempo, lixiviante, razão sólido-líquido. Verificar a possibilidade de um processo de lixiviação com recirculação para aproveitamento do reagente, avaliando a capacidade de concentração e qual seria o número máximo de ciclos de recirculação que garantissem a solubilização da prata.

- (6) *Viabilidade Econômica*. Mensurar os custos energéticos e econômicos da reciclagem de módulos fotovoltaicos, comparando-os com o retorno financeiro pela recuperação desses materiais.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT, 2013. NBR 10899: Energia solar fotovoltaica-Terminologia Photovoltaic solar energy-Terminology. Assoc. Bras. Normas Técnicas 2º Edição, 1–11.
- ABNT, 2004a. NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação (Solid waste – Classification). Assoc. Bras. Normas Técnicas 2º Edição, 1–71.
- ABNT, 2004b. NBR 10005: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos Procedure for obtention leaching extract of solid wastes. Assoc. Bras. Normas Técnicas 2º Edição, 1–16.
- Adothu, B., Bhatt, P., Zele, S., Oderkerk, J., Costa, F.R., Mallick, S., 2020. Investigation of newly developed thermoplastic polyolefin encapsulant principle properties for the c-Si PV module application. *Mater. Chem. Phys.* 243, 122660. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122660>
- Aryan, V., Font-Brucart, M., Maga, D., 2018. A comparative life cycle assessment of end-of-life treatment pathways for photovoltaic backsheets. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 26, 443–459. <https://doi.org/10.1002/pip.3003>
- Bernreuter, J., 2021a. Polysilicon market analysis [WWW Document]. Publ. June 29, 2020; last Updat. January 30, 2021. URL <https://www.bernreuter.com/polysilicon/market-analysis/> (accessed 8.26.21).
- Bernreuter, J., 2021b. Polysilicon price trend - What is driving the roller-coaster ride of the polysilicon price? [WWW Document]. Publ. June 29, 2020; last Updat. January 22, 2021. URL <https://www.bernreuter.com/polysilicon/price-trend/#1981-2004-regular-pork-cycle-of-the-contract-price> (accessed 8.27.21).
- BioIS, 2011. Study on photovoltaic panels supplementing the impact assessment for a recast of the WEEE directive – Final report. Paris.
- BRASKEM, 2018. EVA - Ethylene Vinyl Acetate Copolymer 1–8.
- Britannica, E., 2021. Polyvinyl fluoride chemical compound [WWW Document]. URL <https://www.britannica.com/science/polyvinyl-fluoride> (accessed 8.17.21).
- Bruton, T.M., Scott, R.D.W., Nagle, J., 1994. Recycling of high value, high energy content components of silicon PV modules., in: Proceedings of the 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (EUPVSEC), Amsterdam. pp. 459–463.
- Cabral, I.D.S., Torres, A.C., Senna, P.R., 2013. Energia Solar – Análise Comparativa Entre Brasil E Alemanha. ConGeA (Congresso Bras. Gestão Ambient. 1–10.
- Callegari-Jacques, S.M., 2003. Bioestatística: Princípios e aplicações. Artmed, Porto Alegre.
- Cambridge, U. of, 2012. Solar-grade silicon at low cost [WWW Document]. 18 Apr 2012. URL <https://www.cam.ac.uk/research/news/solar-grade-silicon-at-low-cost> (accessed 8.25.21).
- Canevarolo Jr., S.V., 2017. Técnicas de Caracterização de Polímeros. Técnicas Caracter. polímeros 1–448.

- CANEVAROLO JUNIOR, S.V., 2004. Técnicas de caracterização de polímeros. *Artliber* 445.
- Centre for Energy and Processes, E. des M. de P./ A./ C., 2006. Averaged Solar Radiation 1990-2004 [WWW Document]. 23 Novemb. 2006. URL http://www.soda-pro.com/documents/10157/272214/map_ed_13_world.pdf/253d2308-333f-42ab-b1f6-cb751d679c4b (accessed 8.17.21).
- Chancerel, P., Meskers, C.E.M., Hagelüken, C., Rotter, V.S., 2009. Assessment of Precious Metal Flows During Preprocessing of Waste Electrical and Electronic Equipment. *J. Ind. Ecol.* 13, 791–810. <https://doi.org/10.1111/j.1530-9290.2009.00171.x>
- Choi, J.K., Fthenakis, V., 2014. Crystalline silicon photovoltaic recycling planning: Macro and micro perspectives. *J. Clean. Prod.* 66, 443–449. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.11.022>
- CONAMA, 2005. Resolução Conama N° 357, De 17 De Março De 2005* (Retificada). *Cons. Nac. do Meio Ambient.* 36.
- Cornelis, G., Johnson, C.A., Gerven, T. Van, Vandecasteele, C., 2008. Leaching mechanisms of oxyanionic metalloid and metal species in alkaline solid wastes: A review. *Appl. Geochemistry* 23, 955–976. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.02.001>
- D'Adamo, I., Miliacca, M., Rosa, P., 2017. Economic Feasibility for Recycling of Waste Crystalline Silicon Photovoltaic Modules. *Int. J. Photoenergy* 2017, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2017/4184676>
- Danz, P., Aryan, V., Möhle, E., Nowara, N., 2019. Experimental Study on Fluorine Release from Photovoltaic Backsheet Materials Containing PVF and PVDF during Pyrolysis and Incineration in a Technical Lab-Scale Reactor at Various Temperatures. *Toxics* 7, 47. <https://doi.org/10.3390/toxics7030047>
- DeBergalis, M., 2004. Fluoropolymer films in the photovoltaic industry. *J. Fluor. Chem.* 125, 1255–1257. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2004.05.013>
- DeGraaff, D.E.A., et al., 2011. Degradation Mechanisms in Si Module Technologies Observed in the Field, Technologies Observed in the Field; Their Analysis and Statistics., in: NREL 2011 Photovoltaic Module Reliability Workshop Golden, 2011 SunPower Corporation. Colorado.
- Desideri, U., Zepparelli, F., Morettini, V., Garroni, E., 2013. Comparative analysis of concentrating solar power and photovoltaic technologies: Technical and environmental evaluations. *Appl. Energy* 102, 765–784. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.08.033>
- Dias, P., Dias, P., Veit, H., 2018a. Recycling Crystalline Silicon Photovoltaic Modules, in: *Emerging Photovoltaic Materials*. Wiley, pp. 61–102. <https://doi.org/10.1002/9781119407690.ch3>
- Dias, P., Javimczik, S., Benevit, M., Veit, H., Bernardes, A.M., 2016. Recycling WEEE: Extraction and concentration of silver from waste crystalline silicon photovoltaic modules. *Waste Manag.* 57, 220–225. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.016>
- Dias, P., Schmidt, L., Gomes, L.B., Bettanin, A., Veit, H., Bernardes, A.M., 2018b. Recycling Waste Crystalline Silicon Photovoltaic Modules by Electrostatic Separation. *J. Sustain.*

- Metall. 4, 176–186. <https://doi.org/10.1007/s40831-018-0173-5>
- Dias, P.R., 2015. Caracterização e Reciclagem de Materiais de Módulos Fotovoltaicos (Painéis Solares). Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Programa de Pós-Graduação de Minas, Metalúrgica e de Materiais.
- Dias, P.R., Benevit, M.G., Veit, H.M., 2016. Photovoltaic solar panels of crystalline silicon: Characterization and separation. *Waste Manag. Res.* 34, 235–245. <https://doi.org/10.1177/0734242X15622812>
- Dias, P.R., Javimczik, S., Benevit, M., Veit, H., 2017. Recycling WEEE: Polymer characterization and pyrolysis study for waste of crystalline silicon photovoltaic modules. *Waste Manag.* 60, 716–722. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.036>
- Doi, T., Tsuda, I., Unagida, H., Murata, A., Sakuta, K., Kurokawa, K., 2001. Experimental study on PV module recycling with organic solvent method. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 67, 397–403. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(00\)00308-1](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00308-1)
- Domínguez, A., Geyer, R., 2017. Photovoltaic waste assessment in Mexico. *Resour. Conserv. Recycl.* 127, 29–41. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.08.013>
- Doni, A., Dughiero, F., 2012. Electrothermal heating process applied to c-Si PV recycling. *Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf.* 757–762. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2012.6317715>
- DuPont, 2021. Tedlar® PVF [WWW Document]. URL <https://www.dupont.com/solar-photovoltaic-materials/tedlar.html> (accessed 8.17.21).
- Elsevier, R.E.F.J., 2010. EU to review solar PV exemption from RoHS Directive [WWW Document]. 06 December 2010. URL <http://www.renewableenergyfocus.com/> (accessed 9.1.21).
- Ensinger, 2021. PET - Polietileno Tereftalato [WWW Document]. URL <https://www.ensingerplastics.com/pt-br/semiacabados/plasticos-de-engenharia/poliester-pet> (accessed 8.17.21).
- EPA, 1992. Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP). EUA.
- EPIA, E.P.I.A. pHotovoltaic industry A., 2013. Global market outlook for photovoltaic until 2013. Brussels - Belgium.
- Farrell, C., Osman, A.I., Zhang, X., Murphy, A., Doherty, R., Morgan, K., Rooney, D.W., Harrison, J., Coulter, R., Shen, D., 2019. Assessment of the energy recovery potential of waste Photovoltaic (PV) modules. *Sci. Rep.* 9, 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-41762-5>
- Fiandra, V., Sannino, L., Andreozzi, C., Corcelli, F., Graditi, G., 2019. Silicon photovoltaic modules at end-of-life: Removal of polymeric layers and separation of materials. *Waste Manag.* 87, 97–107. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.02.004>
- Fiandra, V., Sannino, L., Andreozzi, C., Graditi, G., 2018. End-of-life of silicon PV panels: A sustainable materials recovery process. *Waste Manag.* 84, 91–101. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.11.035>

- Fiedler, H., 1998. Thermal Formation of PCDD/PCDF: A Survey. *Environ. Eng. Sci.* 15, 49–58. <https://doi.org/10.1089/ees.1998.15.49>
- Frischknecht, R., Itten, R., Sinha, P., Wild-Scholten, M. de, JiaZhang, Fthenakis, V., Kim, H.C., Raugei, M., Kim, H.C., Stucki, M., 2015. *Electronic Tables for Life Cycle Inventories and Life Cycle Assessments of Photovoltaic Systems - Report IEA-PVPS T12-04:2015*. International Energy Agency (IEA), New York, USA.
- Frisson, L., Lieten, K., Bruton, T., Declercq, K., Szlufcik, J., De Moor, H., Goris, M., Benali, A., O., A., 2000. Recent improvements in industrial PV module recycling., in: 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference. Glasgow, UK.
- Fthenakis, V.M., 2000. End-of-life management and recycling of PV modules. *Energy Policy* 28, 1051–1058. [https://doi.org/10.1016/S0301-4215\(00\)00091-4](https://doi.org/10.1016/S0301-4215(00)00091-4)
- Fuhs, M., 2019. The weekend read: Taking the lead. [WWW Document]. DECEMBER 7, 2019. URL <https://www.pv-magazine.com/2019/12/07/the-weekend-read-taking-the-lead/> (accessed 9.1.21).
- Granata, G., Pagnanelli, F., Moscardini, E., Havlik, T., Toro, L., 2014. Recycling of photovoltaic panels by physical operations. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 123, 239–248. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.01.012>
- GRX, 2021. Liga de estanho 40% e chumbo 60% em barras: Sn40/Pb60 [WWW Document]. URL <https://www.grupogrx.com.br/liga-de-estanho-40-chumbo-60-em-barras-sn30-pb70> (accessed 8.30.21).
- Gustavsson, J.P.R., Segal, C., Dolbier, W.R., Ameduri, B., Kostov, G., 2006. Combustion and thermal decomposition of fluorinated polymers. *Combust. Sci. Technol.* 178, 2097–2114. <https://doi.org/10.1080/00102200600860681>
- Hoffman, J.I.E., 2019. Analysis of Variance. I. One-Way, in: *Basic Biostatistics for Medical and Biomedical Practitioners*. Elsevier, pp. 391–417. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817084-7.00025-5>
- Huang, B., Zhao, J., Chai, J., Xue, B., Zhao, F., Wang, X., 2017. Environmental influence assessment of China's multi-crystalline silicon (multi-Si) photovoltaic modules considering recycling process. *Sol. Energy* 143, 132–141. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.12.038>
- Huang, W.-H.H., Shin, W.J., Wang, L., Sun, W.-C.C., Tao, M., 2017. Strategy and technology to recycle wafer-silicon solar modules. *Sol. Energy* 144, 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.01.001>
- Huber, S., Moe, M., Schmidbauer, N., Hansen, G., Herzke, D., 2009. Emissions from the incineration of fluoropolymer materials. Nilu.
- IDEAL, 2020. Qual é a diferença entre célula, módulo e painel? [WWW Document]. URL <https://americadosol.org/perguntas-frequentes/#toggle-id-3> (accessed 3.8.21).
- IEA-PVPS, 2014. *Review of Failures of Photovoltaic Modules*, International Energy Agency - Photovoltaic Power Systems. Bern.

- IEA, 2018. 2018 Snapshot of global photovoltaic markets - Report IEA PVPS T1-33:2018, Iea Pvps T1-29:2016.
- IEA, 2014a. Technology Roadmap Solar Photovoltaic Energy -International Energy Agency (IEA)., Training for Project Management. Paris Cedex 15, France. <https://doi.org/10.4324/9781315264783-86>
- IEA, 2014b. Technology Roadmap: Solar Photovoltaic Energy. Paris.
- IRENA, 2021a. International Renewable Energy Agency - Statistics Time Series :Trends in Capacity and Generation of Renewable Energy:Trends in Capacity and Generation of Renewable Energy. [WWW Document]. URL <https://www.irena.org/Statistics/View-Data-by-Topic/Capacity-and-Generation/Statistics-Time-Series> (accessed 3.16.21).
- IRENA, 2021b. Distribution of renewable energy technologies within a country, area or region of choice in relation to renewable energy power capacity and electricity generation figures. [WWW Document]. URL <https://www.irena.org/Statistics/View-Data-by-Topic/Capacity-and-Generation/Technologies> (accessed 3.18.21).
- ISE, 2020. Photovoltaics Report - Prepared by Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, ISE with support of PSE Projects GmbH. Freiburg, Germany.
- Jung, B., Park, J., Seo, D., Park, N., 2016. Sustainable System for Raw-Metal Recovery from Crystalline Silicon Solar Panels: From Noble-Metal Extraction to Lead Removal. ACS Sustain. Chem. Eng. 4, 4079–4083. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00894>
- Kadro, J.M., Hagfeldt, A., 2017. The End-of-Life of Perovskite PV. Joule 1, 29–46. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.07.013>
- Kim, Y., Lee, J., 2012. Dissolution of ethylene vinyl acetate in crystalline silicon PV modules using ultrasonic irradiation and organic solvent. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 98, 317–322. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.11.022>
- Klugmann-Radziemska, E., Ostrowski, P., 2010. Chemical treatment of crystalline silicon solar cells as a method of recovering pure silicon from photovoltaic modules. Renew. Energy 35, 1751–1759. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.11.031>
- Koenig, J.L., Mannion, J.J., 1966. Infrared study of poly(vinyl fluoride). J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys. 4, 401–414. <https://doi.org/10.1002/pol.1966.160040310>
- Krenzinger, A., 2019. Notas de aula da disciplina de Conversão Fotovoltaica da Energia Solar da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em parceria como o Laboratório de Energia Solar (LabSol).
- Kuczyńska-Łażewska, A., Klugmann-Radziemska, E., Sobczak, Z., Klimczuk, T., 2018. Recovery of silver metallization from damaged silicon cells. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 176, 190–195. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.12.004>
- Latunussa, C., Mancini, L., Blengini, G., Ardente, F., Pennington, D., 2016. Analysis of Material Recovery from Silicon Photovoltaic Panels, EUR 27797 Luxembourg (Luxembourg) Publications Office of the European Union. <https://doi.org/10.2788/786252>
- 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. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 156, 101–111. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.03.020>
- Lima, R. de M.C., de Medeiros, R.A., Fonseca, M.G., Dhere, N.G., Shinde, O., Schneller, E., Pinheiro, W.A., Ferreira, C.L., Cruz, L.R., 2017. Caracterização de células solares de filmes finos de CIGS. *Rev. Mater.* 22. <https://doi.org/10.1590/s1517-707620170005.0261>
- LME, 2021. London Metal Exchange [WWW Document]. URL <https://www.lme.com/> (accessed 3.23.21).
- Majewski, P., Al-shammari, W., Dudley, M., Jit, J., Lee, S.-H.H., Myoung-Kug, K., Sung-Jim, K., 2021. Recycling of solar PV panels- product stewardship and regulatory approaches. *Energy Policy* 149, 112062. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2020.112062>
- Mancini, S.D., Bezerra, M.N., Zanin, M., 1998. Reciclagem de PET advindo de garrafas de refrigerante pós-consumo. *Polímeros* 8, 68–75. <https://doi.org/10.1590/s0104-14281998000200010>
- Masson, G., Kaizuka, I., Bosch, E., Detollenaere, A., Neubourg, G., van Wetter, J., Lindahl, J., 2020. IEA PVPS report - Trends in Photovoltaic Applications 2020, Report IEA. ed.
- Masson, G., Kaizuka, I., Bosch, E., Detollenaere, A., Neubourg, G., van Wetter, J., Lindahl, J., 2019. IEA PVPS report -Trends in Photovoltaic Applications 2019., REPORT IEA. ed.
- McDonald, N., Pearce, J.M., 2012. Producer Responsibility and Recycling Solar Photovoltaic Modules. *SSRN Electron. J.* <https://doi.org/10.2139/ssrn.2010158>
- Medeiros, M.T.S. de, 2016. Investigação dos efeitos radiolíticos no poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) - Dissertação de Mestrado.
- Meszlényi, G., Körtvélyessy, G., 1999. Direct determination of vinyl acetate content of ethylene-vinyl acetate copolymers in thick films by infrared spectroscopy. *Polym. Test.* 18, 551–557. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(98\)00053-1](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(98)00053-1)
- Miller, D.C., Muller, M.T., Kempe, M.D., Araki, K., Kennedy, C.E., Kurtz, S.R., 2012. Durability of polymeric encapsulation materials for concentrating photovoltaic systems. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/pip.1241>
- MMA, 2020. Decreto Nº 10.240 de 12 de fevereiro de 2020 - Sistemas de logística reversa de produtos eletroeletrônicos de uso doméstico e seus componentes., Sistema Nacional de Informações Sobre a Gestão dos Resíduos Sólidos. Ministério do Meio Ambiente, Brasil.
- MMA, 2017. Decreto nº 9.177, de 23 de outubro de 2017 - Obrigações de fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes de produtos sujeitos à logística reversa. Ministério do Meio Ambiente, Brasil.
- MMA, 2010. Lei nº 12.305 de 2 de agosto de 2010 - Política Nacional de Resíduos Sólidos., Presidência da República. Ministério do Meio Ambiente, Brasil.
- Mohandas, K.S., Fray, D.J., 2004. FFC cambridge process and removal of oxygen from metal-oxygen systems by molten salt electrolysis: An overview. *Trans. Indian Inst. Met.* 57, 579–592.

- Mohandas, K.S., Fray, D.J., Jiang, T., Xu, X., Chen, G.Z., Fenn, A.J., Cooley, G., Fray, D.J., Smith, L., 2004. Exploiting the FFC Cambridge process. *Trans. Indian Inst. Met.* 57, 51–53. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.11.005>
- Moon, D.H., Dermatas, D., 2006. An evaluation of lead leachability from stabilized/solidified soils under modified semi-dynamic leaching conditions. *Eng. Geol.* 85, 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2005.09.028>
- Moraes, L.D., 2008. Aspectos relevantes da potencialidade e da aplicabilidade da reciclagem de resíduos sólidos na construção civil. Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul – UNIJUI.
- Müller, A., Wambach, K., Alsema, E., 2005. Life cycle analysis of a solar module recycling process., in: 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference. Barcelona, Spain.
- Mulvaney, D., 2014. Are green jobs just jobs? Cadmium narratives in the life cycle of Photovoltaics. *Geoforum* 54, 178–186. <https://doi.org/10.1016/j.geoforum.2014.01.014>
- Muniz, D.H. de F., Oliveira-Filho, E.C., 2008. Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente. *Univ. Ciências da Saúde* 4, 83–100. <https://doi.org/10.5102/ucs.v4i1.24>
- Nain, P., Kumar, A., 2020. Metal dissolution from end-of-life solar photovoltaics in real landfill leachate versus synthetic solutions: One-year study. *Waste Manag.* 114, 351–361. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.07.004>
- Nieland, S., Neuhaus, U., Pfaff, T., 2018. New approaches for component recycling of crystalline solar modules., in: *Electronics Goes Green*. Berlin, Germany.
- Ökopol and Institute for Energetics, 2004. Material-Related Requirements on Photo-Voltaic Products and their Disposal, Environmental Research Plan, FKZ 202 33 304, Federal Environment Agency, Referat III.2.5.
- Padlewski, S., 2014. DEC-Selecting-Right-BOM-for-Solar- Modules, Dupont.
- Padoan, F.C.S.M., Altimari, P., Pagnanelli, F., 2019. Recycling of end of life photovoltaic panels: A chemical prospective on process development. *Sol. Energy* 177, 746–761. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.12.003>
- Pagnanelli, F., Moscardini, E., Granata, G., Abo Atia, T., Altimari, P., Havlik, T., Toro, L., 2017. Physical and chemical treatment of end of life panels: An integrated automatic approach viable for different photovoltaic technologies. *Waste Manag.* 59, 422–431. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.11.011>
- Paiano, A., 2015. Photovoltaic waste assessment in Italy. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 41, 99–112. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.208>
- Parliament, T.H.E.E., Council, T.H.E., The, O.F., Union, E., 2020. Directive 2011/83/EU of the European Parliament and of the Council. *Fundam. Texts Eur. Priv. Law* 88–110. <https://doi.org/10.5040/9781782258674.0031>
- Pascalichio, Á.A.E., 2002. Contaminação por metais pesados : saúde pública e medicina ortomolecular. São Paulo.

- Pavia, D.L., Lampman, G.M., KRIZ, G.S., Vyvyan, J.R., 2010. Introdução à espectroscopia, Tradução d. ed. Departamento de Química Universidade- Western Washington, Bellingham, Washington.
- Peeters, J.R., Altamirano, D., Dewulf, W., Duflou, J.R., 2017. Forecasting the composition of emerging waste streams with sensitivity analysis: A case study for photovoltaic (PV) panels in Flanders. *Resour. Conserv. Recycl.* 120, 14–26. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.01.001>
- Pereira, E.B., Martins, F.R., Abreu, S.L., Rüther, R., 2006. Atlas Brasileiro de Energia Solar, INPE.
- Pinho, J.T., Galdino, M.A., 2014. Engineering Manual for Photovoltaic Systems, March 2014. ed. Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (Cetel) - Centro de Referência para Energia Solar e Eólica Sergio de Salvo Brito (Cresesb) - Grupo de trabalho de Energia Solar (GTES), Rio de Janeiro.
- Portalsolar, 2021a. A Construção do Pannel Solar Fotovoltaico [WWW Document]. URL <https://www.portalsolar.com.br/como-funciona-o-pannel-solar-fotovoltaico.html> (accessed 11.8.21).
- Portalsolar, 2021b. Geração Distribuída de Energia – GD [WWW Document]. URL [https://www.portalsolar.com.br/geracao-distribuida-de-energia.html#:~:text=Geração distribuída é o termo,Lei nº 5.163 de 2004.](https://www.portalsolar.com.br/geracao-distribuida-de-energia.html#:~:text=Gera%C3%A7%C3%A3o%20distribuida%20%C3%A9%20o%20termo,Lei%20n%C3%B0%205.163%20de%202004.) (accessed 3.11.21).
- Prado, P.F. de A., 2019. Reciclagem de painéis fotovoltaicos e recuperação de metais. Universidade de São Paulo, São Paulo. <https://doi.org/10.11606/D.3.2019.tde-30012019-141410>
- PV Cycle, 2015. PV Cycle Annual Report 2015. [WWW Document]. URL <http://www.pvcycle.org/downloads/> (accessed 1.29.21).
- PV Cycle, 2012. European Association for the Recovery of Photovoltaic Modules - Annual Report 2012.
- Raitel, 2014. International Technology Roadmap for Photovoltaic - Results 2013 [WWW Document]. URL www.itrpv.net/Reports/Downloads (accessed 8.17.21).
- Raithel, S., 2014. International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV) 2014 Results. ITRPV.
- Romão, W., Spinacé, M.A.S., De Paoli, M.A., 2009. Poly(ethylene terephthalate), PET: A review on the synthesis processes, degradation mechanisms and its recycling. *Polimeros* 19, 121–132. <https://doi.org/10.1590/s0104-14282009000200009>
- Salamoni, I., Rüther, R., 2007. Potencial Brasileiro da Geração Solar Fotovoltaica conectada à Rede Elétrica: Análise de Paridade de Rede., in: IX Encontro Nacional e V Latino Americano de Conforto No Ambiente Construído. Ouro Preto, p. 14.
- Sander, K., Schilling, S., Reinschmidt, J., Wambach, K., Schlenker, S., Müller, A., Jelitte, Springer, J., Fouquet, D., Jelitte, A., Stryi-Hipp, G., Chrometzka, T., 2007. Study on the Development of a Take Back and Recovery System for Photovoltaic Products, Components. Oekopol GmbH, BMU Project Report (co-financed by EPIA and BSW solar)

03MAP092:, Hamburg (Germany).

- Santos, L., 2009. Avaliação da Eficiência da Separação de Plásticos de Resíduos Sólidos Urbanos por Métodos de Dissolução Selectiva 1–150.
- Scheff, S.W., 2016. One-Way Analysis of Variance, in: *Fundamental Statistical Principles for the Neurobiologist*. Elsevier, pp. 97–133. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804753-8.00006-3>
- Scheirs, J., 1997. *Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications*. Chichester, John Wiley & Sons.
- Shin, J., Park, J., Park, N., 2017. A method to recycle silicon wafer from end-of-life photovoltaic module and solar panels by using recycled silicon wafers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 162, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.12.038>
- Silver Price, 2021. Silver price on Feb 26, 2021. [WWW Document]. URL <https://silverprice.org> (accessed 2.28.21).
- Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D.J., 2005. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed. ed. New York, USA.
- SolarPower Europe, 2017. *Global Market Outlook for Solar Power 2017-2021*.
- Soltech, 2016. Personal Communication, ed.
- Strachala, D., Hylský, J., Vaněk, J., Fafílek, G., Jandová, K., 2017. Methods for recycling photovoltaic modules and their impact on environment and raw material extraction. *Acta Montan. Slovaca* 22, 257–269.
- Sverdrup, H., Koca, D., Ragnarsdóttir, K.V., 2014. Investigating the sustainability of the global silver supply, reserves, stocks in society and market price using different approaches. *Resour. Conserv. Recycl.* 83, 121–140. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.12.008>
- Tammaro, M., Salluzzo, A., Rimauro, J., Schiavo, S., Manzo, S., 2016. Experimental investigation to evaluate the potential environmental hazards of photovoltaic panels. *J. Hazard. Mater.* 306, 395–405. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.018>
- Tao, J., Yu, S., 2015. Review on feasible recycling pathways and technologies of solar photovoltaic modules. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 141, 108–124. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.05.005>
- Tao, M., Fthenakis, V., Ebin, B., Steenari, B.M., Butler, E., Sinha, P., Corkish, R., Wambach, K., Simon, E.S., 2020. Major challenges and opportunities in silicon solar module recycling. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 28, 1077–1088. <https://doi.org/10.1002/pip.3316>
- USP, 2021. Tabela de valores de absorção no infravermelho para compostos orgânicos. [WWW Document]. Discip. da Univ. São Paulo. URL https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/340273/mod_resource/content/1/TABELA_DE_VALORES_DE_ABSORÇÃO_NO_INFRAVERMELHO.pdf (accessed 8.9.21).
- Vodermeyer, C., 2013. Photovoltaics Long Term Reliability and Typical Error Patterns.

- Wang, T.-Y.Y., Hsiao, J.-C.C., Du, C.-H.H., 2012. Recycling of materials from silicon base solar cell module. 2012 38th IEEE Photovolt. Spec. Conf. 002355–002358. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2012.6318071>
- Weckend, S. (IRENA), Wade, A., Heath, G. (IEA-P., 2016. End of Life Management Solar PV Panels.
- Xu, Y., Li, J., Tan, Q., Peters, A.L., Yang, C., 2018. Global status of recycling waste solar panels: A review. *Waste Manag.* 75, 450–458. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.01.036>
- Yi, Y.K., Kim, H.S., Tran, T., Hong, S.K., Kim, M.J., 2014. Recovering valuable metals from recycled photovoltaic modules. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 64, 797–807. <https://doi.org/10.1080/10962247.2014.891540>
- Zapf-Gottwick, R., Koch, M., Fischer, K., Schwerdt, F., Hamann, L., Kranert, M., Metzger, J., Werner, J., 2015. Leaching Hazardous Substances out of Photovoltaic Modules. *Int. J. Adv. Appl. Phys. Res.* 2, 7–14. <https://doi.org/10.15379/2408-977X.2015.02.02.2>
- Zerbi, G., Cortili, G., 1970. Structure of poly-(vinyl fluoride) from its infrared spectrum. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 26, 733–739. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(70\)80117-9](https://doi.org/10.1016/0584-8539(70)80117-9)

9. ANEXOS

9.1 Comparativo detalhado das frações entre as duas rotas

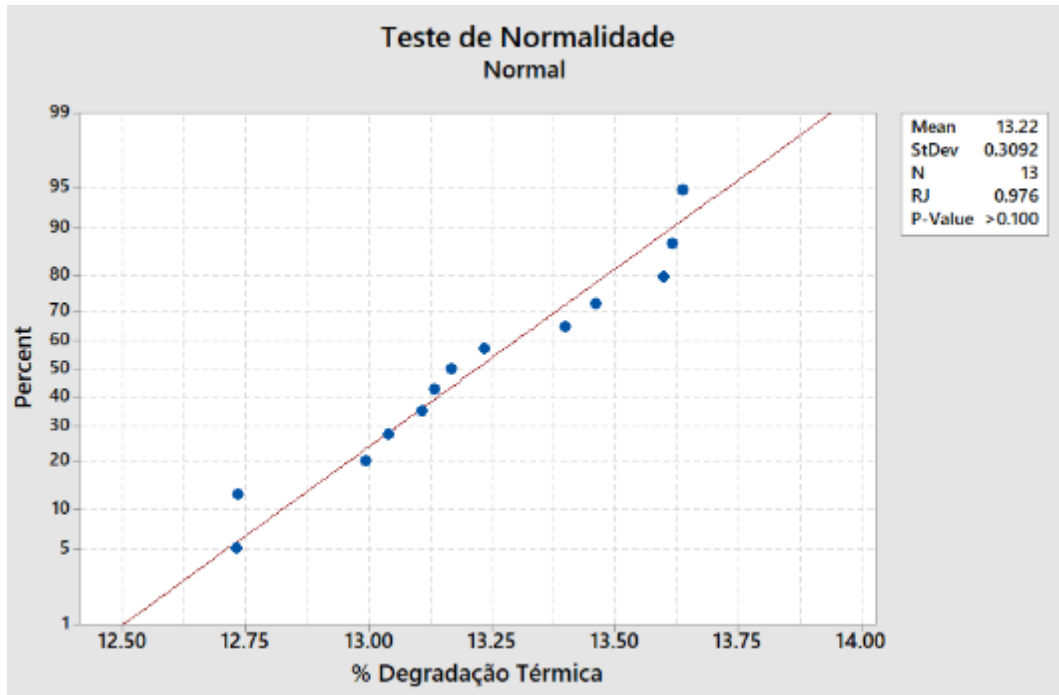
SILÍCIO-PRATA,%			
Rota 1		Rota 2	
<i>Tempo de Forno (min)</i>		<i>Tempo de Forno (min)</i>	
30	6,21 ± 0,29	5	5,15 ± 0,16
60	6,07 ± 0,17	10	5,05 ± 0,24
90	6,38 ± 0,16	20	5,05 ± 0,42
120	6,24 ± 0,06	30	4,81 ± 0,14
<i>Média</i>	<i>6,23 ± 0,19</i>	<i>Média</i>	<i>5,02 ± 0,26</i>

FITAS DE COBRE,%			
Rota 1		Rota 2	
<i>Tempo de Forno (min)</i>		<i>Tempo de Forno (min)</i>	
30	1,07 ± 0,20	5	0,98 ± 0,04
60	1,38 ± 0,25	10	0,91 ± 0,03
90	1,04 ± 0,11	20	0,89 ± 0,02
120	1,22 ± 0,22	30	0,91 ± 0,02
<i>Média</i>	<i>1,19 ± 0,22</i>	<i>Média</i>	<i>0,92 ± 0,05</i>

VIDRO,%			
Rota 1		Rota 2	
<i>Tempo de Forno (min)</i>		<i>Tempo de Forno (min)</i>	
30	79,90 ± 0,33	5	86,02 ± 0,48
60	79,32 ± 0,35	10	86,41 ± 0,70
90	78,96 ± 0,04	20	85,35 ± 0,60
120	79,27 ± 0,42	30	85,47 ± 0,47
<i>Média</i>	<i>79,37 ± 0,43</i>	<i>Média</i>	<i>85,81 ± 0,66</i>

9.2 Análise Estatística: Degradação Térmica da Rota 1

Teste de Normalidade,% Degradação Térmica, R1



P-valor > 0.100 (maior que 0.05) indica que a distribuição é normal.

Test for Equal Variances:% Degradação Térmica versus Tempo (min), R1

Method

Null hypothesis All variances are equal
Alternative hypothesis At least one variance is different
Significance level $\alpha = 0.05$

95% Bonferroni Confidence Intervals for Standard Deviations

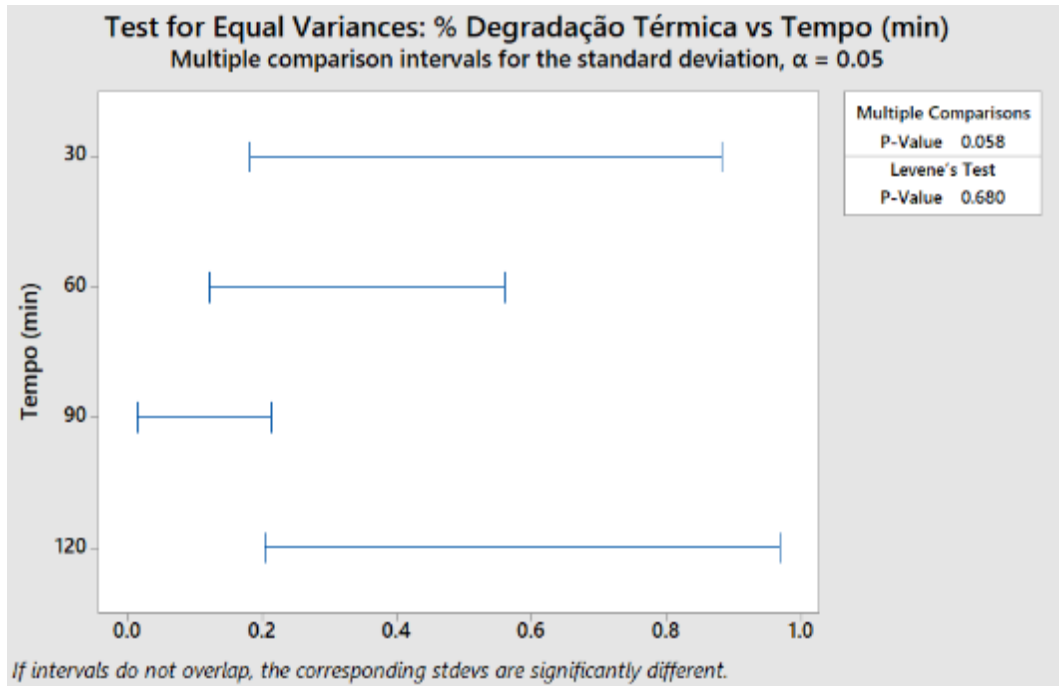
Tempo
(min) N StDev CI
30 3 0.151111 (0.0005781; 235.907)
60 4 0.155561 (0.0189908; 3.393)
90 3 0.019776 (0.0000757; 30.873)
120 3 0.168102 (0.0006431; 262.431)

Individual confidence level = 98.75%

Tests

Test
Method Statistic P-Value
Multiple comparisons - 0.058
Levene 0.52 0.680

Test for Equal Variances:% Degradação Térmica vs Tempo (min), R1



P-valor = 0.680 (maior que 0.05) indica as variâncias são homogêneas.

One-way ANOVA:% Degradação Térmica versus Tempo (min), R1

Method

Null hypothesis All means are equal

Alternative hypothesis At least one mean is different

Significance level $\alpha = 0.05$

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information

Factor Levels Values

Tempo (min) 4 30; 60; 90; 120

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Tempo (min)	3	0.9717	0.32389	16.60	0.001
Error	9	0.1756	0.01951		
Total	12	1.1472			

P-valor = 0.001 (menor que 0.05) indica que pelo menos uma média é diferente.

Model Summary

S R-sq R-sq(adj) R-sq(pred)
0.139668 84.70% 79.60% 68.56%

Means

Tempo
(min) N Mean StDev 95% CI
30 3 12.8188 0.1511 (12.6364; 13.0012)
60 4 13.1781 0.1556 (13.0201; 13.3361)
90 3 13.6169 0.0198 (13.4345; 13.7993)
120 3 13.2757 0.1681 (13.0933; 13.4581)

Pooled StDev = 0.139668

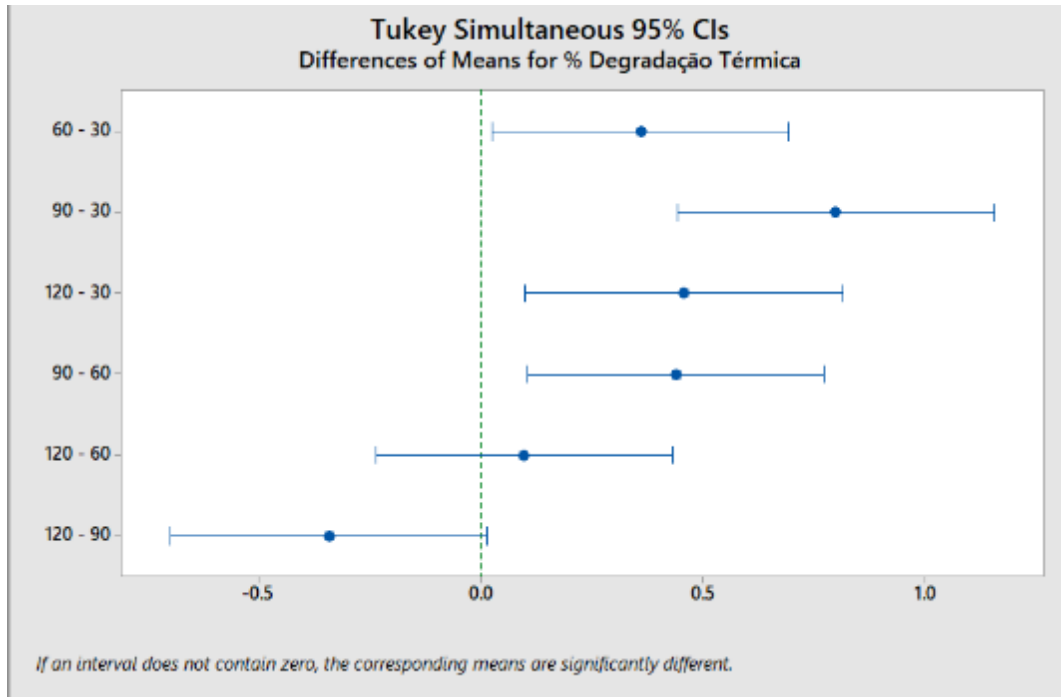
Tukey Pairwise Comparisons,% Degradação Térmica, R1

Grouping Information Using the Tukey Method and 95% Confidence

Tempo
(min) N Mean Grouping
90 3 13.6169 A
120 3 13.2757 A B
60 4 13.1781 B
30 3 12.8188 C

Means that do not share a letter are significantly different.

Tukey Simultaneous 95% CIs,% Degradação Térmica, R1



Pelo teste de Tukey há semelhança estatística entre as médias de 120 e 90 minutos, bem como entre as médias de 120 e 60 minutos, entretanto não há semelhança entre 90 e 60 minutos.

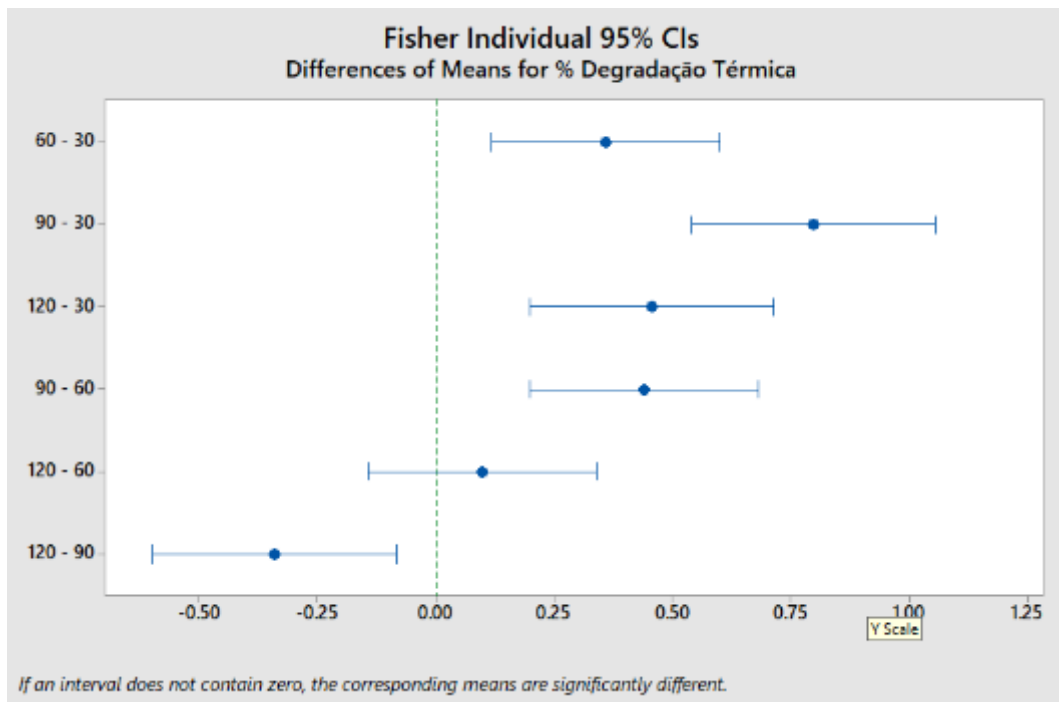
Fisher Pairwise Comparisons,% Degradação Térmica, R1

Grouping Information Using the Fisher LSD Method and 95% Confidence

```
Tempo  
(min) N Mean Grouping  
90 3 13.6169 A  
120 3 13.2757 B  
60 4 13.1781 B  
30 3 12.8188 C
```

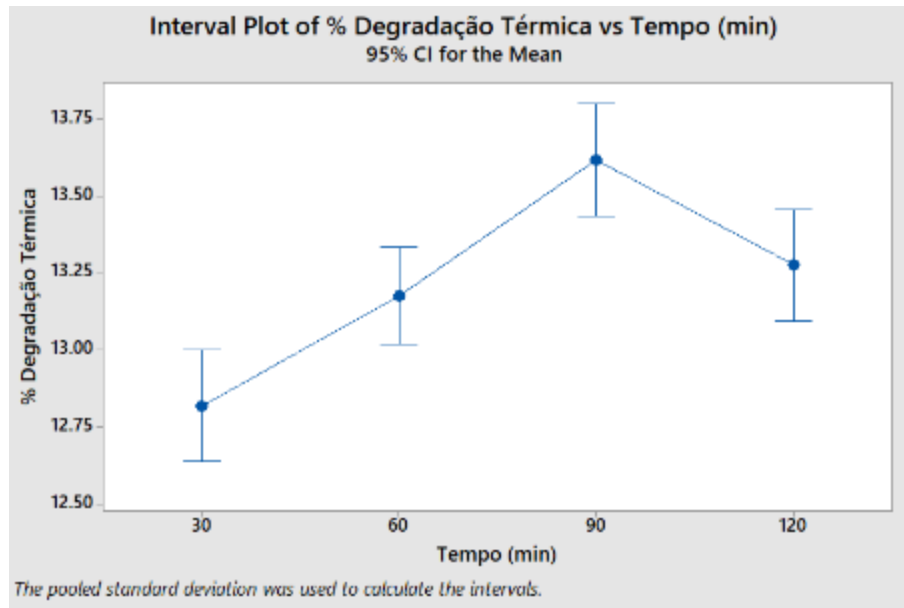
Means that do not share a letter are significantly different.

Fisher Individual 95% Cis,% Degradação Térmica, R1



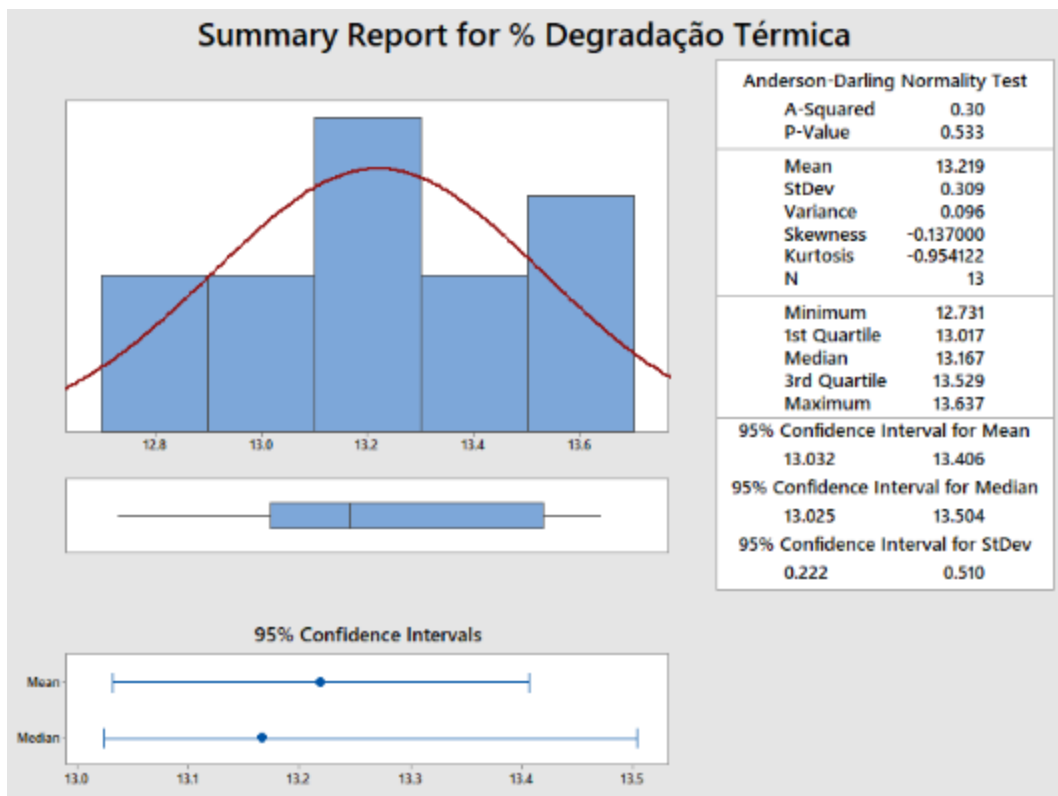
Pelo teste de Fisher há semelhança entre as médias de 120 e 60 minutos.

Interval Plot of % Degradação Térmica vs Tempo (min), R1



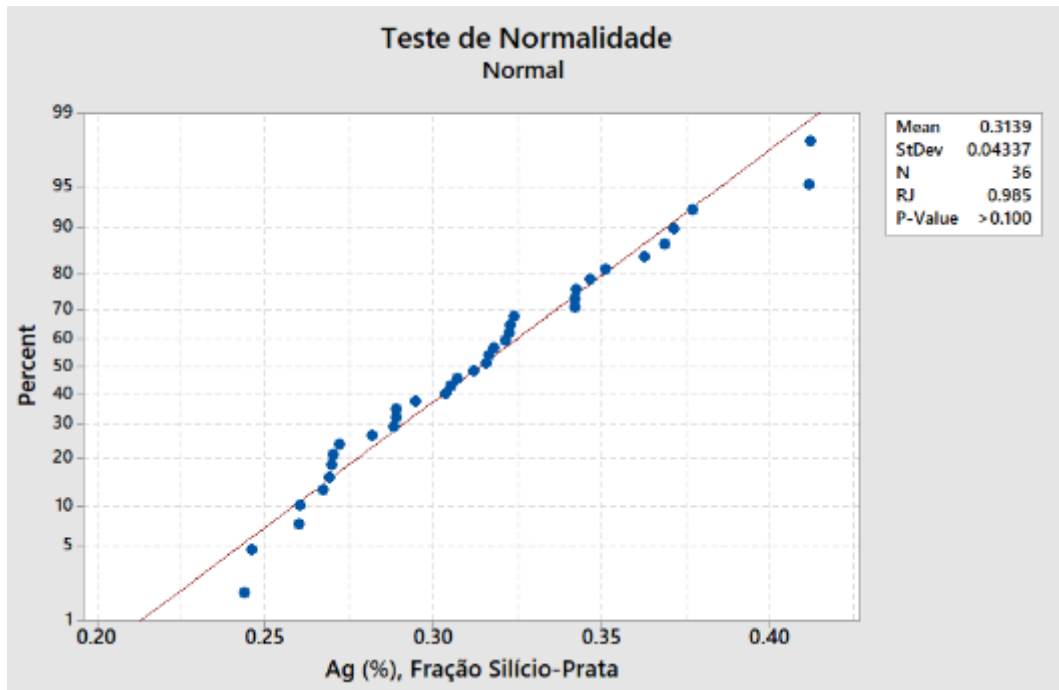
Os percentuais de degradação térmica e seus desvios-padrão estão plotados em função do tempo. Observa-se que as amostras de 90 minutos se destacam com valores maiores. Também, observa-se que as amostras de 120 minutos apresentaram valores semelhantes a 90 e 60 minutos. As amostras de 30 minutos tiveram valores menores.

Summary Report for % Degradação, R1 – Dados Estatísticos Gerais



9.3 Análise Estatística: Concentração de Ag de amostras SP da Rota 1

Teste de Normalidade, Ag (%), Fração Silício-Prata, R1



P-valor > 0.100 (maior que 0.05) indica que a distribuição é normal.

Test for Equal Variances: Ag (%), Fração Silício-Prata versus Tempo (min), R1

Method

Null hypothesis All variances are equal
Alternative hypothesis At least one variance is different
Significance level $\alpha = 0.05$

95% Bonferroni Confidence Intervals for Standard Deviations

Tempo

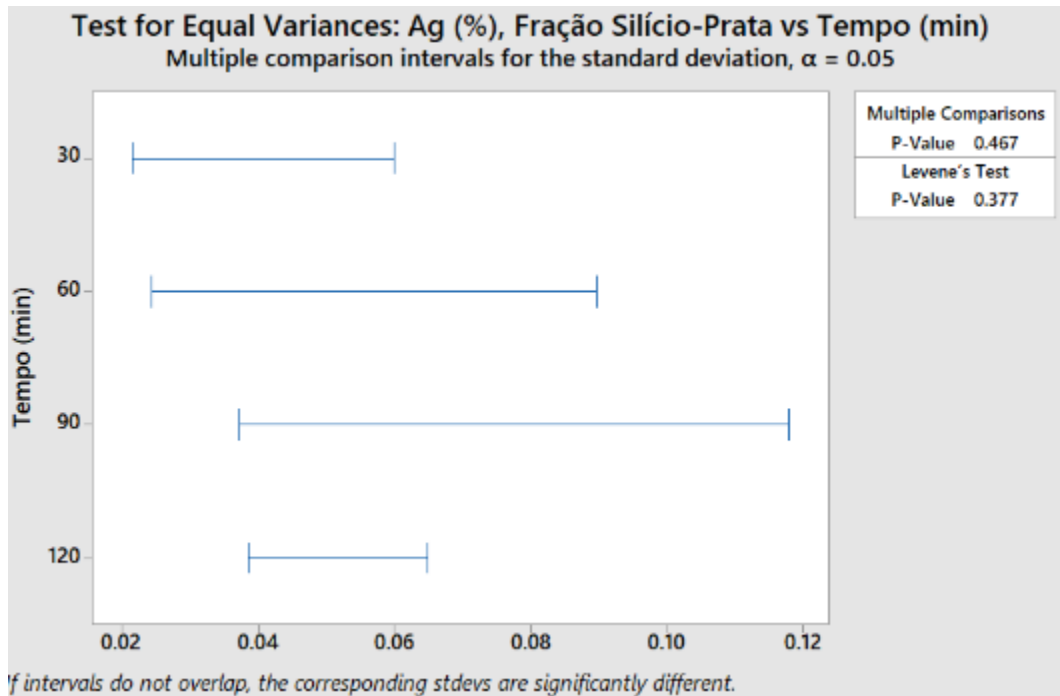
(min)	N	StDev	CI
30	9	0.0302188	(0.0160282; 0.078858)
60	9	0.0394771	(0.0134283; 0.160637)
90	9	0.0560072	(0.0263440; 0.164809)
120	9	0.0422801	(0.0301240; 0.082136)

Individual confidence level = 98.75%

Tests

Test	Method	Statistic	P-Value
Multiple comparisons			0.467
Levene		1.07	0.377

Test for Equal Variances: Ag (%), Fração Silício-Prata vs Tempo (min), R1



P-valor = 0.377 (maior que 0.05) indica as variâncias são homogêneas.

One-way ANOVA: Ag (%), Fração Silício-Prata versus Tempo (min), R1

Method

Null hypothesis All means are equal

Alternative hypothesis At least one mean is different

Significance level $\alpha = 0.05$

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information

Factor Levels Values

Tempo (min) 4 30; 60; 90; 120

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Tempo (min)	3	0.006660	0.002220	1.20	0.325
Error	32	0.059168	0.001849		
Total	35	0.065829			

P-valor = 0.325 (maior que 0.05) indica que todas as médias são iguais.

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
0.0430001	10.12%	1.69%	0.00%

Means

Tempo

(min)	N	Mean	StDev	95% CI
30	9	0.2976	0.0302	(0.2684; 0.3268)
60	9	0.3266	0.0395	(0.2974; 0.3558)
90	9	0.3032	0.0560	(0.2740; 0.3324)
120	9	0.3281	0.0423	(0.2989; 0.3573)

Pooled StDev = 0.0430001

Tukey Pairwise Comparisons

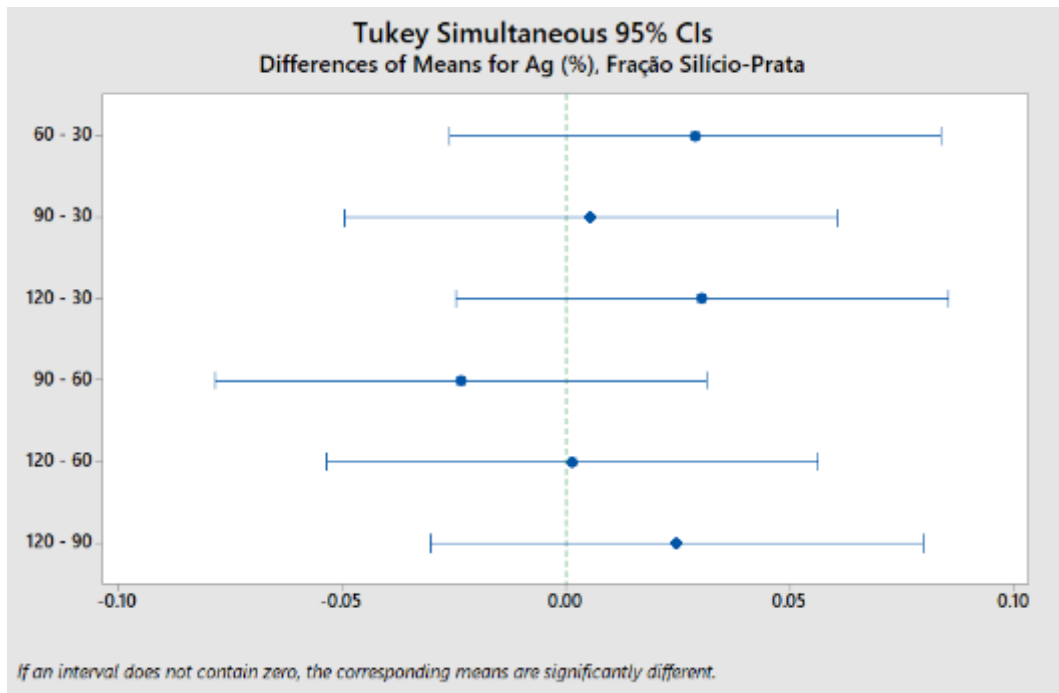
Grouping Information Using the Tukey Method and 95% Confidence

Tempo

(min)	N	Mean	Grouping
120	9	0.3281	A
60	9	0.3266	A
90	9	0.3032	A
30	9	0.2976	A

Means that do not share a letter are significantly different.

Tukey Simultaneous 95% CIs



Pelo Teste de Tukey, todas as médias são semelhantes estatisticamente.

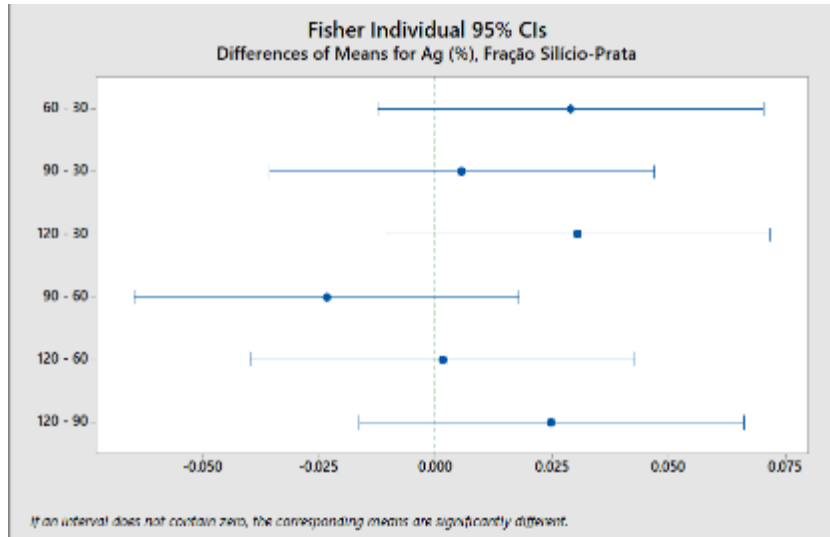
Fisher Pairwise Comparisons

Grouping Information Using the Fisher LSD Method and 95% Confidence

Tempo (min)	N	Mean	Grouping
120	9	0.3281	A
60	9	0.3266	A
90	9	0.3032	A
30	9	0.2976	A

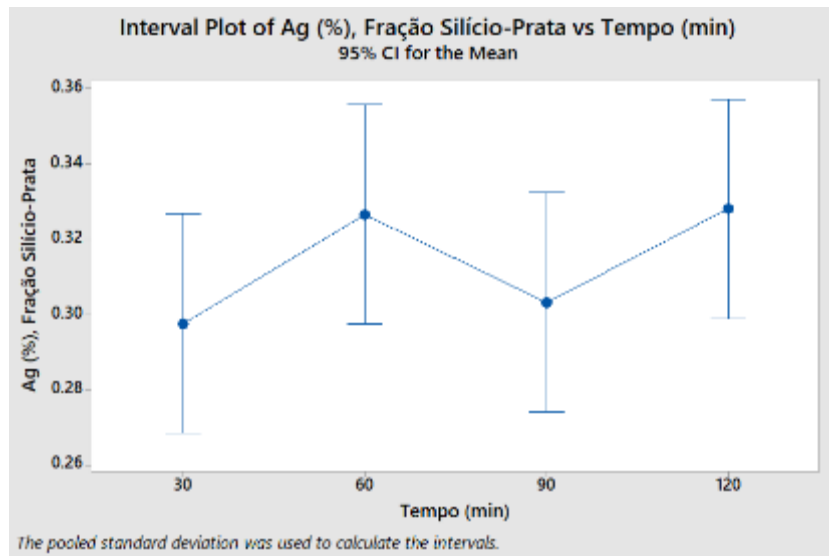
Means that do not share a letter are significantly different.

Fisher Individual 95% CIs



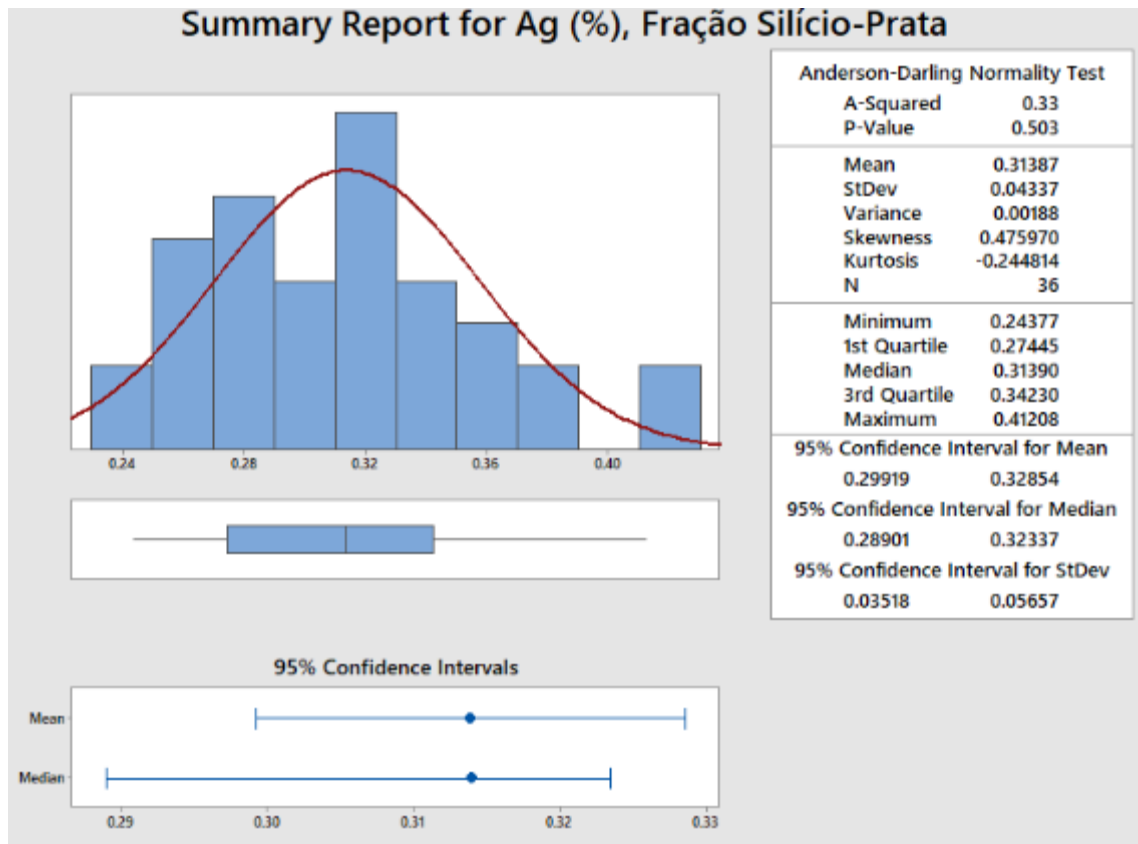
Pelo Teste de Fisher, todas as médias são iguais estatisticamente.

Interval Plot of Ag (%), Fração Silício-Prata vs Tempo (min)



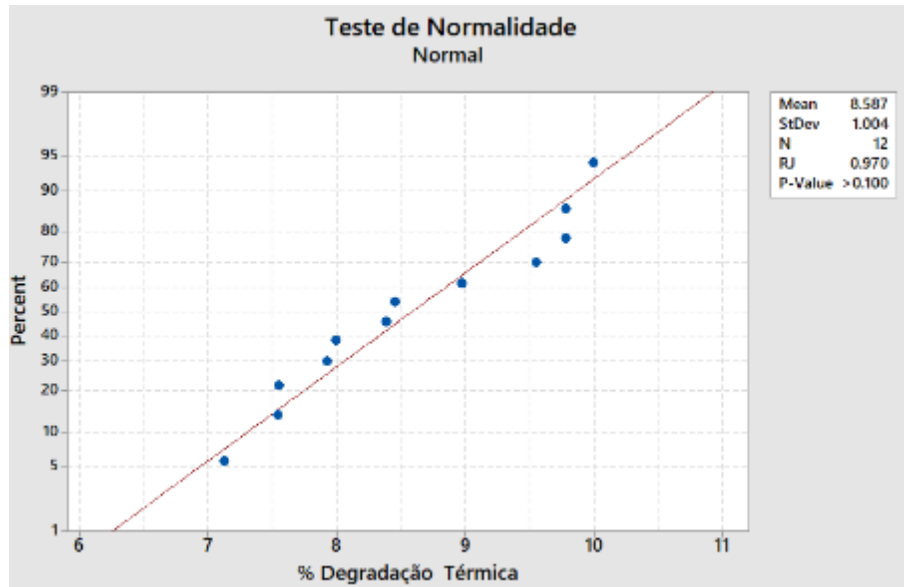
Concentração percentual de prata das amostras SP da Rota 1 e seus desvios-padrão. Observa-se que os intervalos se sobrepõem.

Summary Report for Ag (%), Fração Silício-Prata – Dados Estatísticos Gerais



9.4 Análise Estatística: Degradação Térmica da Rota 2

Teste de Normalidade,% Degradação Térmica, R2



P-valor > 0.100 (maior que 0.05) indica que a distribuição é normal.

Test for Equal Variances:% Degradação Térmica versus Tempo (min), R2

Method

Null hypothesis All variances are equal
Alternative hypothesis At least one variance is different
Significance level $\alpha = 0.05$

95% Bonferroni Confidence Intervals for Standard Deviations

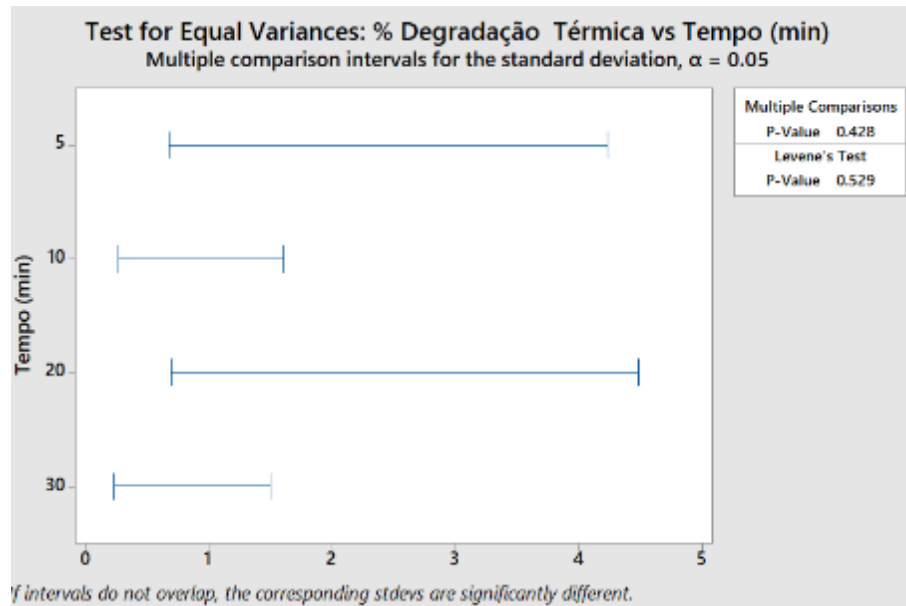
Tempo
(min) N StDev CI
5 3 0.641535 (0.0024544; 1001.53)
10 3 0.244836 (0.0009367; 382.23)
20 3 0.668942 (0.0025592; 1044.32)
30 3 0.220494 (0.0008436; 344.22)

Individual confidence level = 98.75%

Tests

Test
Method Statistic P-Value
Multiple comparisons - 0.428
Levene 0.80 0.529

Test for Equal Variances: % Degradação Térmica vs Tempo (min), R2



P-valor = 0.529 (maior que 0.05) indica as variâncias são homogêneas.

One-way ANOVA: % Degradação Térmica versus Tempo (min), R2

Method

Null hypothesis All means are equal

Alternative hypothesis At least one mean is different

Significance level $\alpha = 0.05$

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information

Factor Levels Values

Tempo (min) 4 5; 10; 20; 30

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Tempo (min)	3	9.143	3.0477	12.60	0.002
Error	8	1.935	0.2419		
Total	11	11.078			

P-valor = 0.002 (menor que 0.05) indica que pelo menos uma média é diferente.

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
0.491836	82.53%	75.98%	60.70%

Means

Tempo

(min)	N	Mean	StDev	95% CI
5	3	7.686	0.642	(7.031; 8.341)
10	3	7.818	0.245	(7.163; 8.473)
20	3	9.069	0.669	(8.415; 9.724)
30	3	9.775	0.220	(9.120; 10.430)

Pooled StDev = 0.491836

Tukey Pairwise Comparisons,% Degradação Térmica, R2

Grouping Information Using the Tukey Method and 95% Confidence

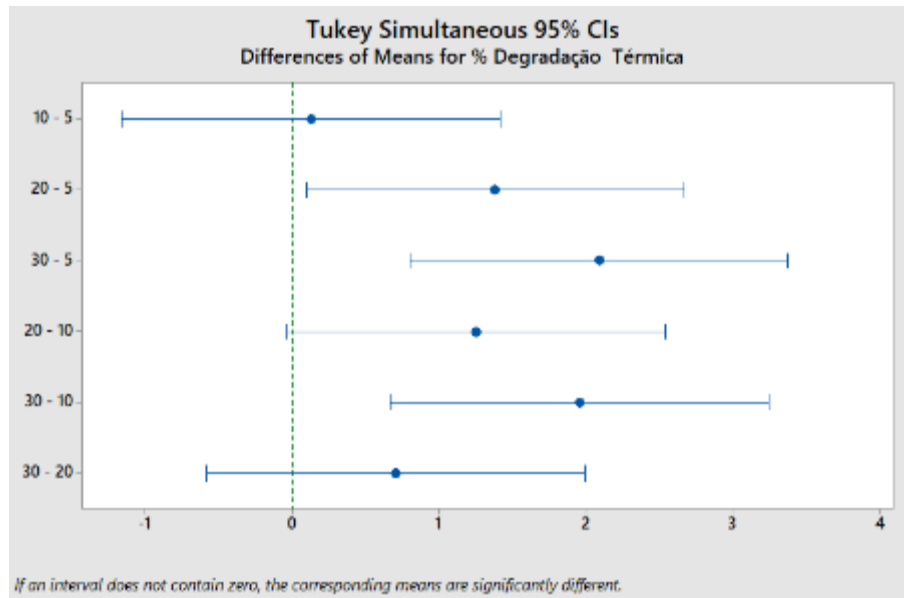
Tempo

(min)	N	Mean	Grouping
30	3	9.775	A
20	3	9.069	A B
10	3	7.818	B C
5	3	7.686	C

Means that do not share a letter are significantly different.

Pelo teste de Tukey, há semelhança estatística entre as médias de 30 e 20 minutos, entre as médias de 20 e 10 minutos, entre as médias de 10 e 5 minutos.

Tukey Simultaneous 95% CIs ,% Degradação Térmica, R2



Fisher Pairwise Comparisons,% Degradação Térmica, R2

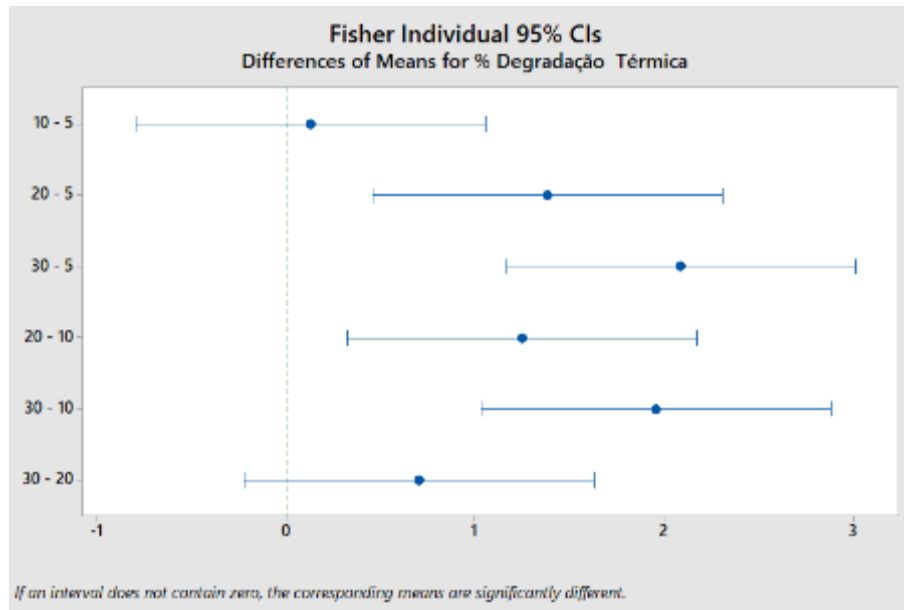
Grouping Information Using the Fisher LSD Method and 95% Confidence

Tempo

(min)	N	Mean	Grouping
30	3	9.775	A
20	3	9.069	A
10	3	7.818	B
5	3	7.686	B

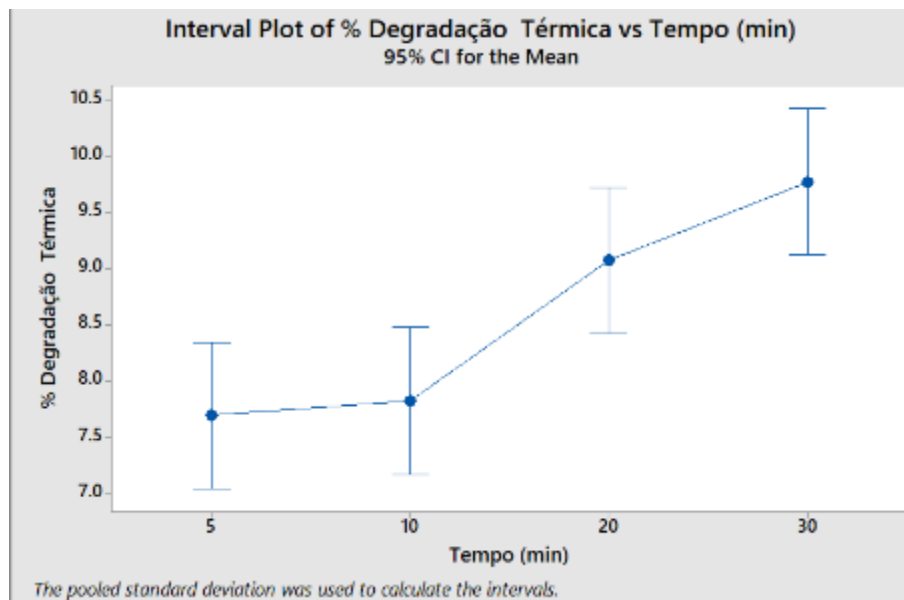
Means that do not share a letter are significantly different.

Fisher Individual 95% CIs ,% Degradação Térmica, R2



Pelo teste de Fisher, há semelhança estatística entre as médias de 10 e 5 minutos, bem como entre as médias de 20 e 30 minutos.

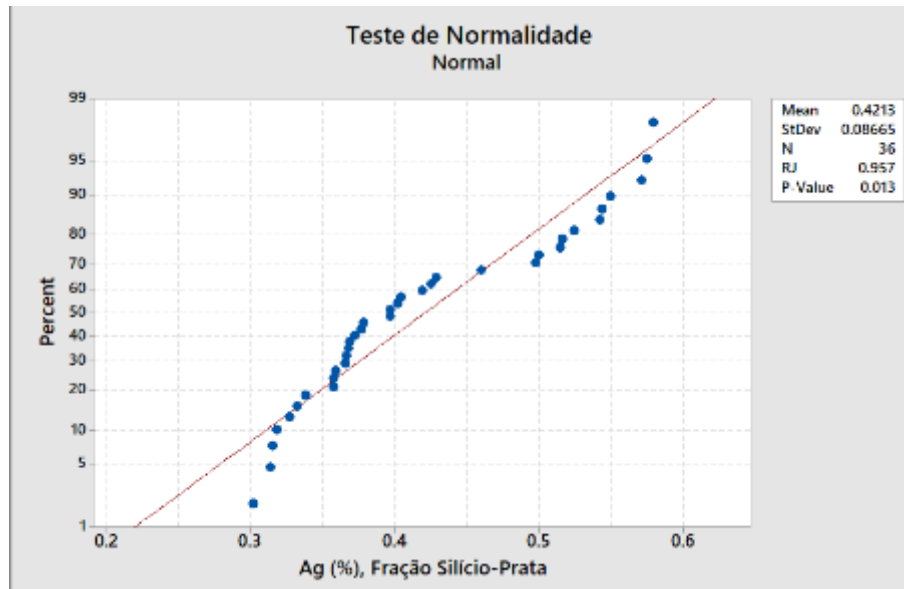
Interval Plot of % Degradação Térmica vs Tempo (min), R2



Percentuais de degradação térmica da rota 2 e seus desvios-padrão em função do tempo. Observa-se que o intervalo das amostras de 20 e 30 minutos são maiores que os intervalos das amostras de 5 e 10 minutos.

9.5 Análise Estatística: Concentração de Ag de amostras SP da Rota 2

Teste de Normalidade, Ag (%), Fração Silício-Prata versus Tempo (min), R2



P-valor = 0.013 (menor que 0.05) indica que a distribuição não é normal, isto é, distribuição não paramétrica.

Test for Equal Variances: Ag (%), Fração Silício-Prata versus Tempo (min), R2

Method

Null hypothesis All variances are equal
Alternative hypothesis At least one variance is different
Significance level $\alpha = 0.05$

95% Bonferroni Confidence Intervals for Standard Deviations

Tempo

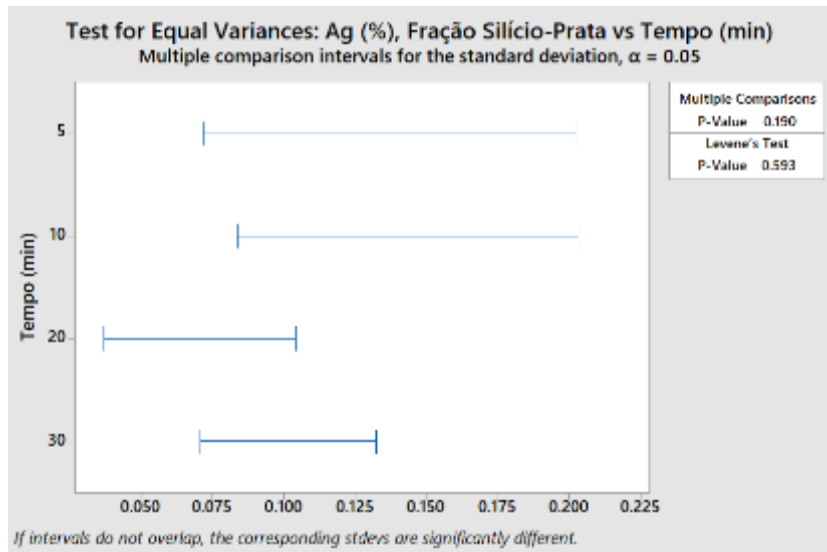
(min)	N	StDev	CI
5	9	0.101863	(0.0497981; 0.288403)
10	9	0.110350	(0.0603295; 0.279376)
20	9	0.052238	(0.0312174; 0.120993)
30	9	0.081723	(0.0524666; 0.176188)

Individual confidence level = 98.75%

Tests

Test	Method	Statistic	P-Value
	Multiple comparisons		0.190
	Levene	0.64	0.593

Test for Equal Variances: Ag (%), Fração Silício-Prata vs Tempo (min)



P-valor = 0.593 (maior que 0.05) indica que as variâncias são homogêneas.

Kruskal-Wallis Test: Ag (%), Fração Silício-Prata versus Tempo (min), R2

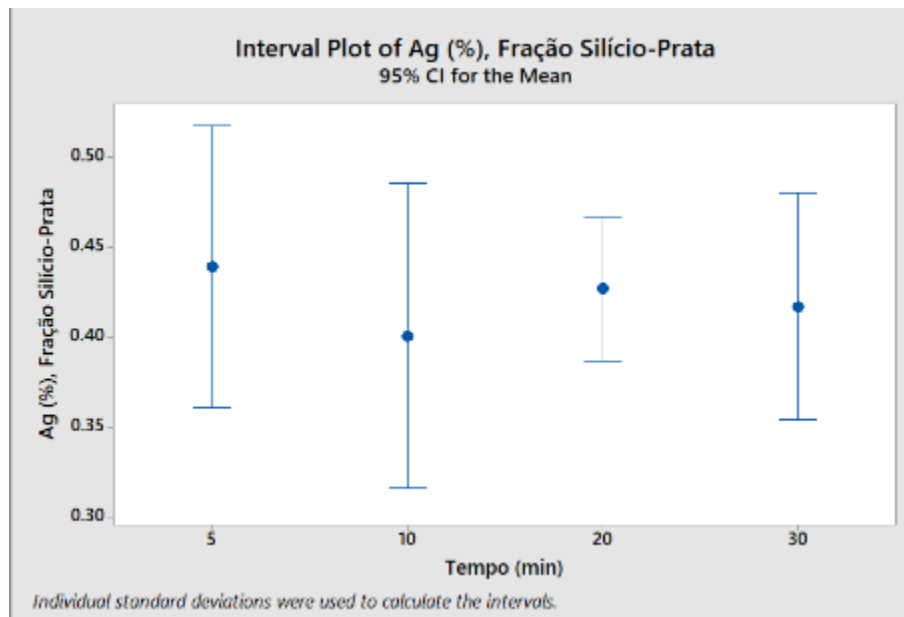
Kruskal-Wallis Test on Ag (%), Fração Silício-Prata

Tempo (min)	N	Median	Ave Rank	Z
5	9	0.3767	21.2	0.90
10	9	0.3575	14.0	-1.48
20	9	0.4253	20.4	0.64
30	9	0.4022	18.3	-0.05
Overall	36	18.5		

H = 2.55 DF = 3 P = 0.466

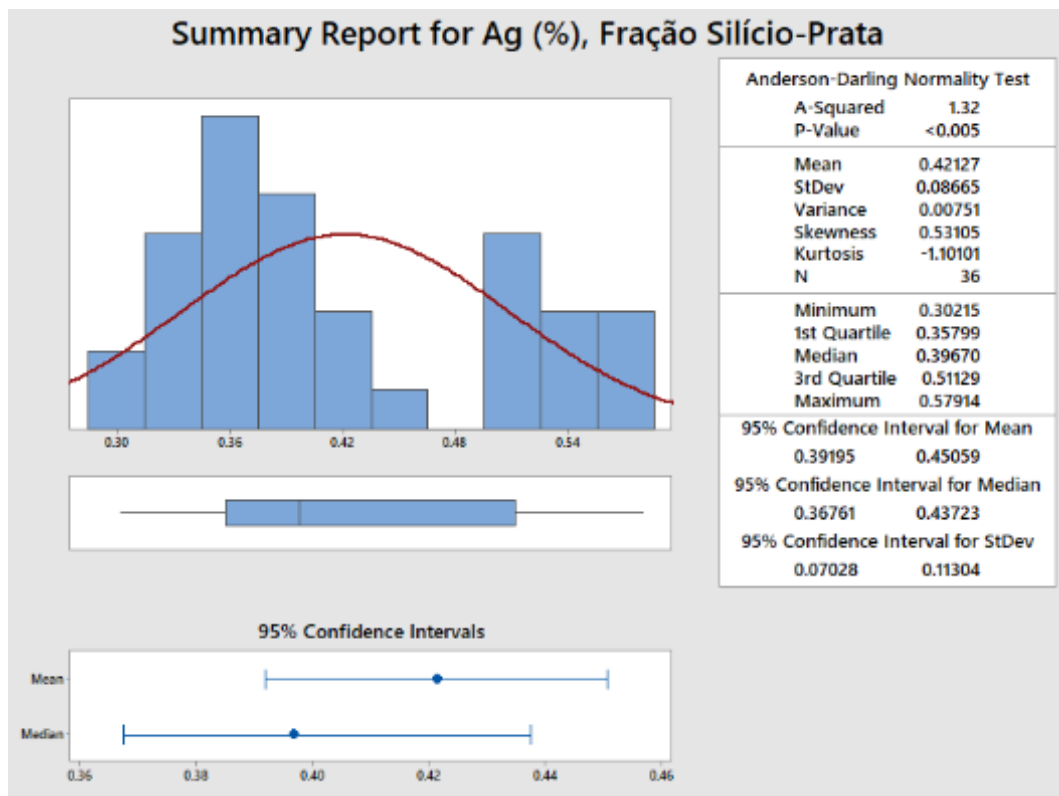
p-valor = 0.466 (maior que 0.05) indica que a hipótese nula é aceita, isto é, não há diferença estatística entre as médias.

Interval Plot of Ag (%), Fração Silício-Prata



Concentrações percentuais das amostras Silício-Prata em função do tempo. Observa-se que o desvio-padrão de 20 minutos foi o menor e que 5 e 10 minutos tiveram desvios maiores.

Summary Report for Ag (%), Fração Silício-Prata, R2 – Dados Estatísticos Gerais



9.6 Composição Química Geral do Vidro

Elementos detectados por FRX na fração vidro em ppm (em relação às amostras VD), em g/módulo, % em relação ao laminado, e % em relação ao módulo.

Elemento	ppm (em VD)	g/módulo	% Laminado FV	% Módulo FV
<i>ENI</i>	665.635,64	280,21	56,91	42,78
<i>Si</i>	255.366,45	107,50	21,83	16,41
<i>Ca</i>	59.991,80	25,25	5,13	3,86
<i>Mg</i>	6.862,32	2,89	0,59	0,44
<i>Al</i>	2.749,88	1,16	0,24	0,18
<i>Sb</i>	1.354,28	0,57	0,12	0,09
<i>S</i>	972,16	0,41	0,08	0,06
<i>Fe</i>	735,75	0,31	0,06	0,05
<i>K</i>	594,19	0,25	0,05	0,04
<i>Cr</i>	233,48	0,10	0,02	0,02
<i>Sc</i>	172,81	0,07	0,01	0,01
<i>Ti</i>	120,72	0,05	0,01	0,01
<i>Cl</i>	80,12	0,03	0,01	0,00
<i>Zr</i>	73,34	0,03	0,01	0,00
<i>Ni</i>	67,97	0,03	0,01	0,00
<i>Sn</i>	54,22	0,02	0,00	0,00
<i>Sr</i>	53,01	0,02	0,00	0,00
<i>Cu</i>	32,55	0,01	0,00	0,00
<i>Cd</i>	20,24	0,01	0,00	0,00
<i>Zn</i>	15,33	0,01	0,00	0,00
<i>Pb</i>	12,54	0,01	0,00	0,00
<i>Pd</i>	11,38	0,00	0,00	0,00
<i>Ag</i>	6,06	0,00	0,00	0,00
<i>Th</i>	5,22	0,00	0,00	0,00
<i>Mo</i>	4,52	0,00	0,00	0,00

Recorrendo à literatura científica, verificou-se que Dias (2016) analisou duas marcas diferentes de módulo FV e caracterizou a **composição do vidro** presente. Nesse estudo, os compostos identificados e suas respectivas concentrações percentuais médias em massa foram de **78,7% de SiO₂, 13,48% de CaO, 2,56% de Na₂O, 1,47% de MgO, 1,6% de Al₂O₃, 0,6% de SO₃, 0,36% de K₂O e 0,23 de Fe₂O₃%**. Comparando esses óxidos com os elementos informados na tabela, somente o sódio não foi detectado, talvez porque seu número atômico seja 11 e o FRX contempla somente elementos com número atômico acima de 12.