

MAIS DE 35 ANOS
A CONVERTER
CONHECIMENTO
EM VALOR



E-Cycle

ASSOCIAÇÃO DE PRODUTORES DE EEE

Recuperação e Purificação do Silício Proveniente da Reciclagem de Painéis Fotovoltaicos

Etapa B | Viabilidade de separação do Silício e incorporação

30/11/2023

Índice

1.	Introdução.....	5
2.	Enquadramento.....	6
2.1.	Contexto.....	6
2.1.1.	Crescimento da eletricidade fotovoltaica em Portugal e no mundo	6
2.1.2.	Necessidade de investir numa Economia Circular.....	9
2.2.	Silício.....	10
2.2.1.	Mercado global do Silício.....	10
2.2.2.	Tipos de grau de silício.....	11
3.	Processos de recuperação e purificação de silício.....	13
3.1.	Processos de reciclagem de painéis fotovoltaicos.....	14
3.1.1.	Circularidade do processo de reciclagem.....	17
3.1.2.	Características do silício recuperado.....	18
3.2.	Processos de recuperação e purificação de silício e aplicações.....	18
3.2.1.	Purificação de silício triturado.....	18
3.2.1.1.	Processos Metalúrgicos.....	19
3.2.1.2.	Processos Químicos:.....	22
3.2.2.	Purificação de células de silício intactas.....	29
3.3.	Estratégias para a valorização do silício.....	36
3.3.1.	Austrália.....	36
3.3.2.	Estados Unidos da América.....	37
3.3.3.	Irão.....	38
3.3.4.	União Europeia.....	41
4.	Considerações finais e conclusão.....	42
5.	Bibliografia.....	44

Lista de Tabelas

Tabela 1- Perspetivas de evolução da capacidade instalada para a produção de eletricidade por tecnologia em Portugal no horizonte 2030. (Adaptado de (Plano Nacional Energia e Clima 2030, 2020)).	8
Tabela 2- Impurezas presentes nos diferentes tipos de silício (Adaptado de Chigondo (2017) e Riahi et al. (2023)).	12
Tabela 3- Composição de um painel fotovoltaico de silício cristalino (materiais, peso e preço unitário) (Adaptado de Deng et al. (2022)).	13
Tabela 4- (Continuação) Composição de um painel fotovoltaico de silício cristalino (materiais, peso e preço unitário) (Adaptado de Deng et al. (2022)).	14

Lista de Figuras

Figura 1- Potência instalada (megawatts) de painéis fotovoltaicos entre os anos 2000-2022 em Portugal. (Adaptado de (APREN, 2023)).	7
Figura 2- Balanço da produção de eletricidade de Portugal continental em 2023 (Adaptado de (APREN, 2023)).	7
Figura 3- Capacidade fotovoltaica mundial cumulativa (GW) entre 2000-2050 (IRENA & IEA, 2016).	9
Figura 4- Consumo esperado de silício na aplicação em painéis FV, veículos elétricos e baterias, até 2050 (Adaptado de (IEA, 2023)).	11
Figura 5- Estrutura típica: (a) de um módulo fotovoltaicos de silício cristalino e (b) de uma célula de silício (Adaptado de (Xu et al., 2022)).	13
Figura 6- Etapas da reciclagem de módulos fotovoltaicos e os respetivos principais materiais recuperados (Adaptado de (Deng et al., 2022)).	15
Figura 7- Desenho da proposta do processo de reciclagem do estudo realizado pelo INEGI (Retirado de (INEGI, 2022)).	16
Figura 8- Processos típicos adotados para a reciclagem de módulos fotovoltaicos com destruição e não-destruição das células de silício, incorporando o tratamento térmico de forma a remover os materiais antes dos processos químicos. (Adaptado de (Yi et al., 2014)).	17
Figura 9- Esquema geral do processo metalúrgico (Adaptado de (Chigondo, 2017)).	19
Figura 10- Processo de <i>Siemens</i> (Adaptado de (Chigondo, 2017)).	22
Figura 11- Esquema do processo <i>Union Carbide</i> (Adaptado de (Chigondo, 2017)).	23
Figura 12- Esquema do novo processo de Silano (Adaptado de (Chigondo, 2017)).	24
Figura 13- Esquema do processo conduzido para produção do material anódico a partir de resíduos de células fotovoltaicas (Adaptado de (Zhang et al., 2022)).	25

Figura 14- Esquema do processo de recuperação do vidro temperado e o silício de resíduos de painéis FV (Adaptado de (Kang et al., 2012)).	27
Figura 15- Fotografia do material recuperado do resíduo do módulo FV: (a) antes do tratamento químico e (b) depois do tratamento químico (Retirado de (Kang et al., 2012)).	28
Figura 16- Esquema do processo de reciclam dos resíduos de painéis FV (Adaptado de (Riahi et al., 2023)).	28
Figura 17- Esquema do processo da purificação do Si e da produção do SiC (Adaptado de (Riahi et al., 2023)).	29
Figura 18- Esquema geral do sistema de recuperação não-destrutiva de células de Si a partir da tecnologia SSTD (Retirado de (Xu et al., 2021)).	30
Figura 19- Esquema geral do processo de recuperação das células de silício apenas com tratamento termal e utilizando o processo SSTD (Adaptado de (Xu et al., 2021)).	31
Figura 20- Esquema do processo integrado proposto por Xu et al. para reciclagem do painel fotovoltaico c-Si e recuperação da célula de Si (Adaptado de (Xu et al., 2022)).	33
Figura 21- Esquema do processo sequencial de corrosão para remover as impurezas da célula de Si recuperada (Adaptado de (Xu et al., 2022)).	34
Figura 22- Imagens da célula solar recuperada e do disco de Si pré-purificado (Adaptado de (Xu et al., 2022)).	34
Figura 23- Ilustração esquemática do processo integrado de reciclagem e de melhoramento proposto no estude de Xju et al., e do processo de recuperação convencional para o módulo fotovoltaico de silício cristalino no final de sua vida útil, comparado ao processo de produção industrial de um disco de silício a partir da sílica (Adaptado de (Xu et al., 2022)).	35
Figura 24- Esquema dos fluxos da cadeia de valor dos painéis FV (Adaptado de (Nili et al., 2021)).	39
Figura 25- Ilustração das localizações geográficas ótimas das instalações envolvidas na cadeia de valor dos painéis FV, no Irão (Adaptado de (Nili et al., 2021)).	40

1. Introdução

No âmbito do projeto com a E-Cycle do ano de 2023, em particular da Etapa B “Viabilidade de separação e purificação do silício e incorporação”, foi produzido este relatório com o objetivo de:

- identificar oportunidades de valorização do silício após os processos de reciclagem de painéis fotovoltaicos em fim de vida, e
- criar conhecimento sobre potenciais benefícios da implementação dos processos de valorização por parte dos atores da cadeia de valor dos painéis fotovoltaicos.

Neste estudo, contextualizado e ajustado à realidade do contexto nacional, foi analisada e discutida a importância da recuperação do silício (Si) proveniente destes painéis, assim como possíveis incorporações do silício em novos painéis fotovoltaicos ou noutros processos produtivos para aplicações distintas.

Com este foco, foram identificadas oportunidades de implementação de estratégias de economia circular, promovendo a valorização do silício, a fim de evitar a contínua extração de novas matérias-primas, bem como de evitar que o silício proveniente da reciclagem de painéis fotovoltaicos, se transforme em resíduo.

Foram analisados processos de tratamento, purificação e valorização do silício proveniente da separação dos painéis fotovoltaicos, considerando o desmantelamento das células fotovoltaicas intactas e os painéis triturados, sendo este último, o estado predominante do silício após o desmantelamento, tendo em conta os processos atualmente instalados a nível mundial, apesar de existir uma tendência crescente focada no desenvolvimento de tecnologias e processos de reciclagem que possibilitam a remoção das células do silício de forma intacta.

No que respeita ao silício triturado, os processos de purificação, como a corrosão, permitem efetuar a remoção das impurezas do material, reforçando a valorização do silício e permitindo a recuperação eficiente das células de silício.

Este estudo tem potencial para fornecer uma base de conhecimento científico sólido para apoiar a implementação de processos de recuperação e purificação do silício, apresentando sugestões de tendências futuras relativas à valorização deste material, bem como informação relativa à adaptação e recomendação face ao contexto do mercado nacional em incorporar os mesmos.

O presente relatório divide-se em quatro partes fundamentais. No primeiro capítulo são indicados o tema, objetivos do trabalho, a metodologia e a estrutura do relatório, seguindo-se o segundo capítulo que aborda todo o contexto da problemática da produção e reciclagem dos painéis fotovoltaicos, especificando o caso do silício. No terceiro capítulo apresentam-se fundamentos teóricos e casos de estudo que suportam o trabalho desenvolvido e são identificadas algumas estratégias de diversos países. Por fim, o quarto capítulo é composto pelas considerações finais e conclusões formuladas a partir do trabalho desenvolvido, sendo apontadas algumas recomendações e propostas de trabalhos futuros.

2. Enquadramento

2.1. Contexto

Com o crescente desenvolvimento e aumento da quantidade de equipamentos de produção de energias renováveis, os resíduos provenientes de painéis fotovoltaicos (FV) estão a tornar-se um problema. Estima-se que até 2050 os fluxos globais cumulativos de resíduos fotovoltaicos deverão atingir entre 60–78 milhões de toneladas (Mton) (Divya et al., 2023). Neste momento, existe um número significativo destes equipamentos a chegar ao seu fim de vida, representando uma quantidade considerável de resíduos com valor acrescentado que são descartados em aterros, que contêm materiais considerados críticos pela Comissão Europeia, como o silício, e que ainda não são totalmente reciclados de forma a recuperar este e outros materiais puros.

O desmantelamento e a reciclagem de painéis fotovoltaicos, no seu fim de vida útil, raramente é considerado, podendo ser comprovado pela inexistência de empresas dedicadas à reciclagem destes materiais. A reciclagem de painéis fotovoltaicos pode assim, ajudar a economizar recursos naturais, através da recuperação destes elementos com elevada pureza, e assim poder tornar a reciclagem uma opção ainda mais economicamente viável de implementação.

2.1.1. Crescimento da eletricidade fotovoltaica em Portugal e no mundo

A capacidade fotovoltaica instalada a nível mundial está atualmente em crescimento acelerado, beneficiando a transição energética com base em energia de fontes renováveis, tornando-se, no entanto, um desafio no que respeita à transição para a Economia Circular, uma vez que ainda não estão implementados, de forma consistente, processos de recuperação dos materiais críticos que compõem os painéis fotovoltaicos (INEGI, 2022).

No que respeita ao mercado de energia solar e à instalação de painéis fotovoltaicos, dados da APREN (Associação Portuguesa de Energias Renováveis) indicam um crescimento significativo da capacidade solar instalada, como demonstrada na Figura 1.

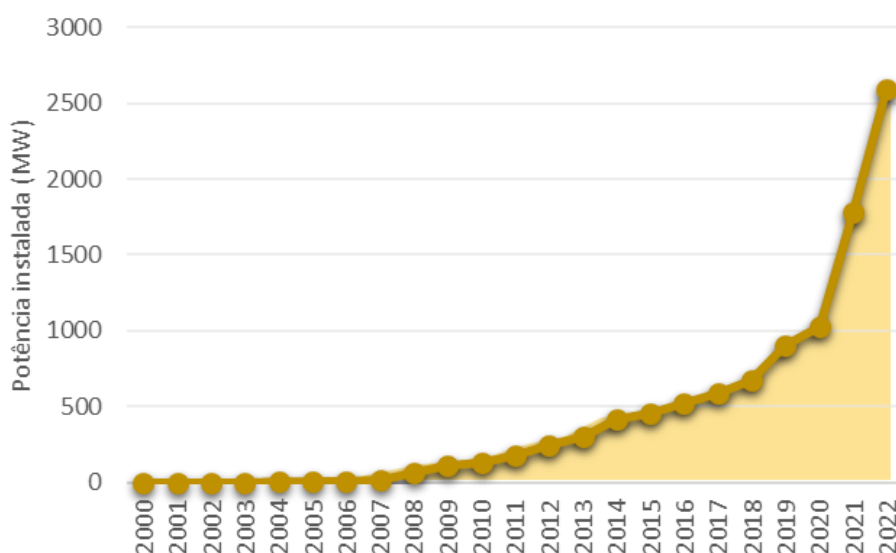


Figura 1- Potência instalada (megawatts) de painéis fotovoltaicos entre os anos 2000-2022 em Portugal. (Adaptado de (APREN, 2023)).

Em 2022, Portugal tinha 2.591 megawatts (MW) em energia solar instalada, tendo sido multiplicada por mais de dez vezes a capacidade fotovoltaica existente no país, nos últimos dez anos.

Entre 1 de janeiro e 30 de setembro de 2023 foram gerados 31.333 gigawatts-hora (GWh) de eletricidade em Portugal Continental, dos quais 9,49% provieram de energia solar, representando 2,9 GWh, o que comprova o grande investimento de Portugal na energia solar (Figura 2).

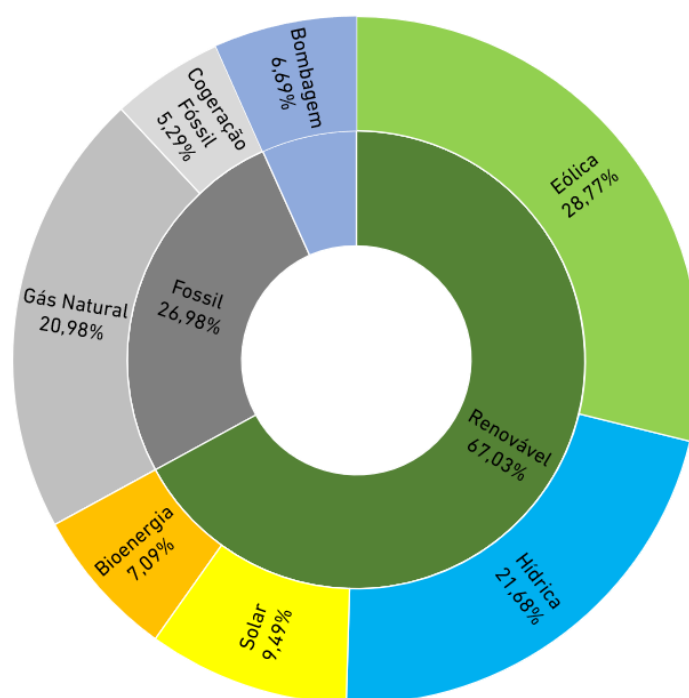


Figura 2- Balanço da produção de eletricidade de Portugal continental em 2023 (Adaptado de (APREN, 2023)).

Na Tabela 1 encontra-se ilustrada a previsão da evolução da capacidade instalada esperada, desagregada por tecnologia, para o horizonte de 2030, segundo o Plano Nacional Energia e Clima 2030 (PNEC 2030) aprovado pelo Conselho de Ministros n.º 53/2020.

Tabela 1- Perspetivas de evolução da capacidade instalada para a produção de eletricidade por tecnologia em Portugal no horizonte 2030. (Adaptado de (Plano Nacional Energia e Clima 2030, 2020)).

Tipo de energia	Previsão da Capacidade Instalada em Portugal (GW)		
	2020	2025	2030
Hídrica	7,0	8,2	8,2
da qual em bombagem	2,7	3,6	3,6
Eólica	5,4	6,8	9,3
Eólica <i>onshore</i>	5,4	6,7	9,0
Eólica <i>offshore</i>	0,03	0,1	0,3
Solar fotovoltaico	2,0	6,6	9,0
do qual centralizado	1,5	5,8	7,0
do qual descentralizado	0,5	0,8	2,0
Solar térmico concentrado	0	0,1	0,3
Biomassa	0,4	0,4	0,5
Outros renováveis	0,03	0,06	0,1
Geotermia	0,03	0,03	0,06
Ondas	0,001	0,03	0,07
Carvão	1,8	0	0
Gás natural	3,8	3,8	2,8-3,8
Fuel/gasóleo	0,4	0,3	0,3
Total	20,8	26,3	30,5-31,5

No que se refere à tecnologia solar fotovoltaica, espera-se uma capacidade instalada de 6,6 e 9,0 gigawatts (GW) no período de 2025 e 2030 respetivamente. Face à realidade atual (2,9 GW) a produção irá triplicar e consequentemente serão necessários mais equipamentos fotovoltaicos, daí a importância da reciclagem dos seus materiais.

No que diz respeito à realidade mundial, tal como demonstrado na Figura 3, houve uma aceleração desde 2010 e espera-se que a implantação fotovoltaica cresça exponencialmente atingindo em 2030 uma capacidade de 1.632 GW e em 2050 de cerca de 4.512 GW.

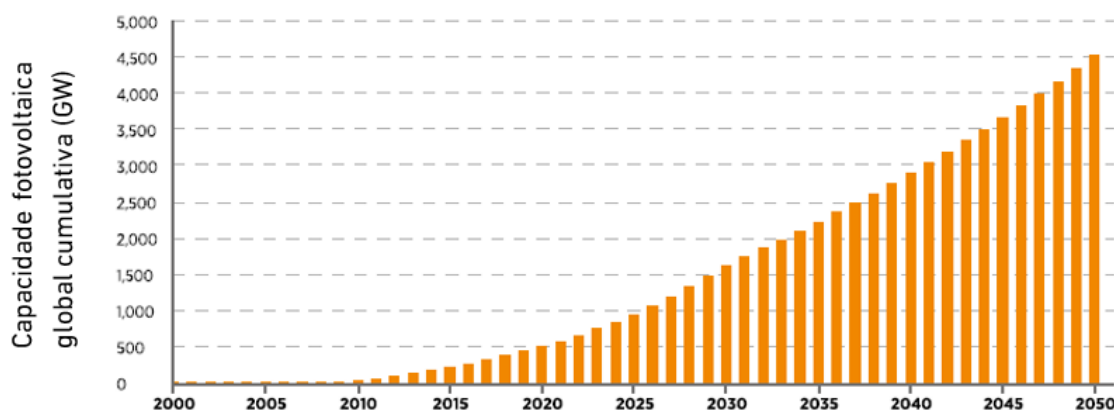


Figura 3- Capacidade fotovoltaica mundial cumulativa (GW) entre 2000-2050 (IRENA & IEA, 2016).

No entanto, os painéis fotovoltaicos têm uma duração estimada entre 25 a 30 anos, o que significa que muitos dos primeiros painéis solares instalados, à data atual estão a terminar o seu ciclo de vida, sem existirem ainda, a nível nacional, entidades que de uma forma sistemática e consistente tenham implementado processos de reciclagem destes produtos. A necessidade de os implementar é urgente, como indicado pelos dados apresentados.

2.1.2. Necessidade de investir numa Economia Circular

O grande crescimento do mercado, a escassez de matérias-primas e a pressão na diminuição dos preços de aquisição dos painéis fotovoltaicos estão a impulsionar a redução do uso dos materiais e a opção por tecnologias mais eficientes. No entanto, a substituição dos materiais virgens por reciclados, é uma possibilidade, desde que seja possível recuperar matérias-primas para a produção de novos painéis ou outros produtos (IRENA & IEA, 2016).

Investir na Economia Circular estimula a inovação tecnológica no desenvolvimento de métodos mais eficazes de reciclagem e reutilização, criando oportunidades para novas indústrias e tecnologias.

A indústria de gestão de resíduos abrange uma variedade de intervenientes, incluindo produtores, importadores, revendedores, operadores de sistema, concessionárias, municípios, governos, empresas de tratamento de resíduos e utilizadores finais. A colaboração entre estas entidades é imperativa para se garantir a aceitação de futuros resíduos provenientes dos painéis fotovoltaicos.

A gestão eficaz do fim de vida útil destes equipamentos tem potencial para abrir novos caminhos de crescimento na indústria, proporcionando oportunidades de emprego para diversos intervenientes. No entanto, a indústria de reciclagem fotovoltaica requer profissionais capacitados com habilidades e conhecimentos específicos em processos de

reciclagem. A existência de programas específicos na área, devem ser desenvolvidos de forma a proporcionar conhecimento técnico e competências essenciais no setor da energia renovável e da economia circular (IRENA & IEA, 2016).

A reciclagem de materiais provenientes dos painéis fotovoltaicos contribui também para a construção de uma cadeia de valor mais resiliente, reduzindo a dependência de recursos externos e embora os investimentos iniciais possam ser significativos, a implementação eficaz da Economia Circular pode resultar na redução de custos a longo prazo.

2.2. Silício

O silício é o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre, logo após o oxigénio, e é comumente encontrado na natureza na forma de dióxido de silício e silicatos (Liang et al., 2007). Cerca de 90% das instalações fotovoltaicas em todo o mundo utilizam silício, o qual representa aproximadamente metade do custo das células solares de silício (Chigondo, 2017). As vantagens do uso do silício em células fotovoltaicas são atribuídas à sua abundância natural, alta eficiência na conversão de energia, estabilidade e baixa toxicidade (Chigondo, 2017). Além disso, o silício é utilizado como elemento de liga na indústria do alumínio e como agente redutor na indústria do aço (Wang et al., 2012).

Devido à crescente procura por energia solar em comparação à energia fóssil não renovável, a procura por matéria-prima de silício na indústria fotovoltaica aumentou consideravelmente (Pichel & Yang, 2005).

2.2.1. Mercado global do Silício

O mercado global de células de silício está em constante crescimento, avaliado em 99,7 mil milhões de euros (€) em 2023 e é expectável que até 2032 atinja 465,9 mil milhões de euros, com um *Compound Annual Growth Rate* (CAGR) de 17,2% entre 2023 e 2032 (PrecedenceResearch, 2023).

O crescimento deste mercado é em grande parte devido à crescente utilização do silício em painéis FV. Segundo os dados da *International Energy Agency* (IEA), até 2050 é expectável que a procura por silício para a produção de células fotovoltaicas duplique. Para além disto, este material vai ser fundamental para a produção de veículos elétricos (Figura 4).

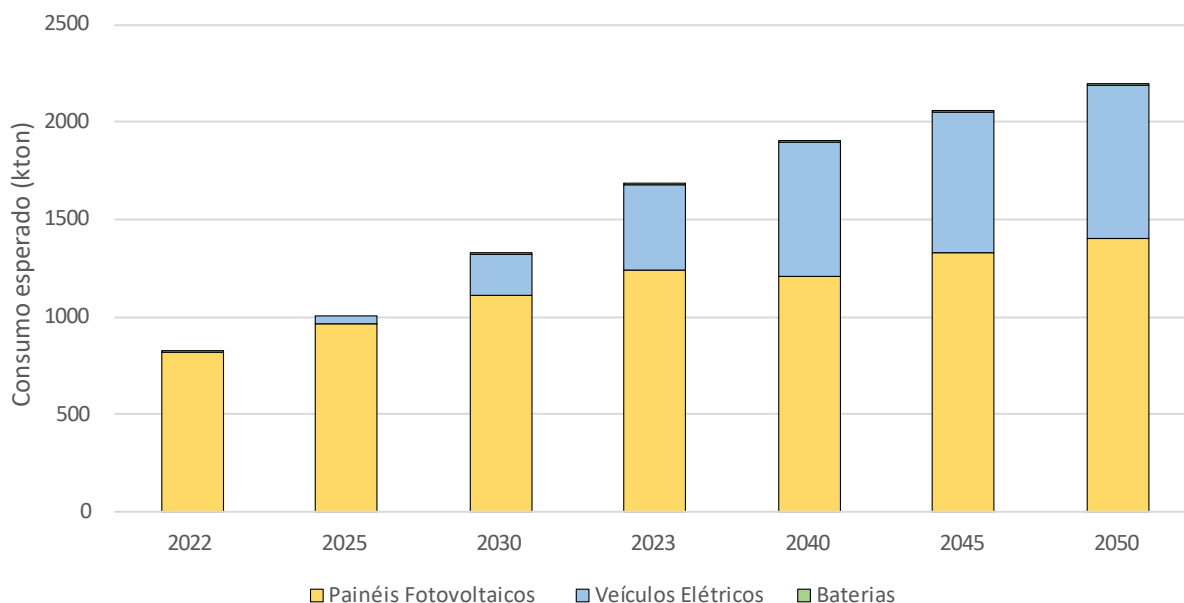


Figura 4- Consumo esperado de silício na aplicação em painéis FV, veículos elétricos e baterias, até 2050 (Adaptado de (IEA, 2023)).

Atualmente, a nível global, é estimado que existam instalados cerca de 2,5 mil milhões de painéis FV de silício cristalino (c-Si), contendo no total cerca de 1,5 Mton de silício de elevada pureza, disponíveis para reciclagem nos próximos 20 anos (Riahi et al., 2023).

2.2.2. Tipos de grau de silício

Existem vários tipos de silício, que se diferenciam com base no seu grau de pureza. O silício que é normalmente recuperado em processo de reciclagem de painéis FV é denominado como **Silício de Grau Metalúrgico (Si-GM)**, que apresenta uma pureza entre os 98-99%. Para poder ser aplicado em células de Si, o silício deve apresentar uma pureza de 99,9999% (6N), denominado como **Silício de Grau Solar (Si-GS)**. Para além destes tipos de silício, existe o **Silício de Grau Eletrónico (Si-GE)**, com uma pureza de 99,9999999% (9N).

A Tabela 2 mostra as impurezas presentes em cada um dos tipos de silício (Chigondo, 2017) (Riahi et al., 2023).

Tabela 2- Impurezas presentes nos diferentes tipos de silício (Adaptado de Chigondo (2017) e Riahi et al. (2023)).

Elemento	Silício de Grau Metalúrgico (ppm)	Silício de Grau Solar (ppm)	Silício de Grau Eletrônico (ppm)
Si	98-99%	99,9999% (6N)	99,9999999 (9N)
Ca	250-2200	<1	<0,01
Fe	1500-6000	<0,1	-
Al	1500-4000	<0,1	<0,0008
Cr	30-300	<1	<0,00001
B	10-50	<0,1-0,2	<0,0001
P	20-40	<0,1-0,2	<0,0003
C	1000-3000	0,5-5	0,1-1
O	3000	<10	-
Ti	30-300	<0,01	<0,003
Mg	100-400	<1	-
Cu	20-40	<1	0,1

3. Processos de recuperação e purificação de silício

Os processos para recuperar e purificar o silício dependem de vários aspetos, entre estes, a forma como o silício é recuperado que é dependente do processo de reciclagem dos painéis fotovoltaicos, podendo ser em forma de silício triturado ou por obtenção das células de Si intactas.

A estrutura típica de um módulo do tipo de painéis fotovoltaicos de silício cristalino, bem como a estrutura da célula de Si está representada na Figura 5, onde a camada cinza escuro, identificada como Si do tipo p é denominado de disco de Si, sendo neste disco que se encontra o silício puro de uma célula de Si (Xu et al., 2022).

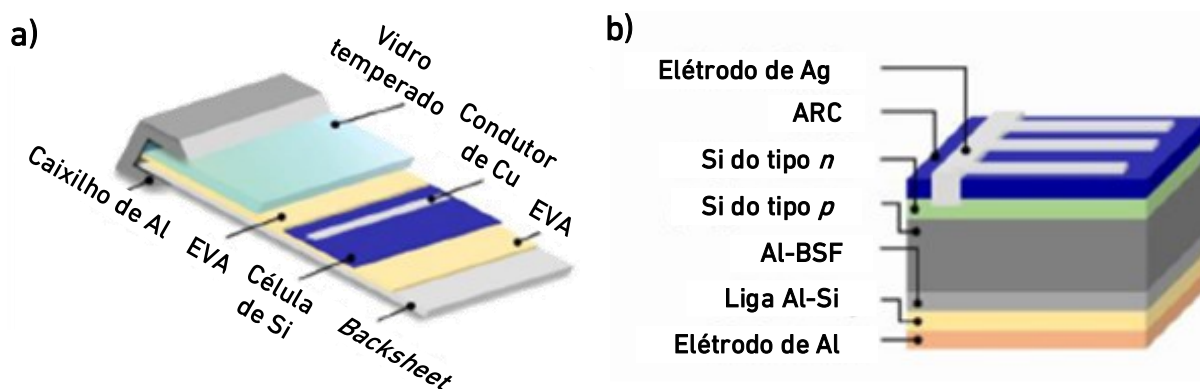


Figura 5- Estrutura típica: (a) de um módulo fotovoltaicos de silício cristalino e (b) de uma célula de silício (Adaptado de (Xu et al., 2022)).

A composição típica de um módulo de silício cristalino encontra-se representado na Tabela 3, assim como o preço unitário (€/kg) de cada componente.

Tabela 3- Composição de um painel fotovoltaico de silício cristalino (materiais, peso e preço unitário) (Adaptado de Deng et al. (2022)).

Componente	Material	Peso (%)	Preço unitário (€/kg)
Célula fotovoltaica	Total	4,7	2,5
	Silício	4,4	1,4
	Alumínio	0,3	595
	Prata	0,03	
Cabos	Total	0,9	4,0
	Cobre	0,8	14,7
	Estanho	0,1	1,8
	Chumbo	0,01	2,5

Tabela 4- (Continuação) Composição de um painel fotovoltaico de silício cristalino (materiais, peso e preço unitário) (Adaptado de Deng et al. (2022)).

Componente	Material	Peso (%)	Preço unitário (€/kg)
Vidro	Vidro temperado	67	0,084
Plásticos	Total	11	
	EVA ¹	6,7	
	PVF ¹	0,8	
	PET ¹	2,6	
	Silicone	0,9	
Moldura	Alumínio	16	1,38

A composição do painel fotovoltaico é relevante para estimar a quantidade de cada elemento que pode ser reciclado, assim como o valor de referência de mercado para o preço unitário, nomeadamente para o silício.

Neste capítulo vão ser abordados, em primeiro lugar, alguns processos gerais de reciclagem de painéis FV e quais as respetivas características do silício obtido. Em seguida, serão abordados os processos para recuperar e purificar o silício na forma triturada e como célula intacta. Após esta análise, é avaliado, de uma forma sucinta, o impacto ambiental dos processos e por fim são identificadas algumas estratégias e regulamentação em países de referência.

3.1. Processos de reciclagem de painéis fotovoltaicos

Atualmente, já existem processos instalados de reciclagem de painéis fotovoltaicos. O processo de reciclagem de módulos fotovoltaicos segue, em geral, três etapas distintas: desmontagem, descolagem e por fim, classificação e extração de materiais (Deng et al., 2022).

¹ EVA - Acetato-vinilo de etileno | PVF - Fluoreto de Polivinilo | PET - Politereftalato de etileno

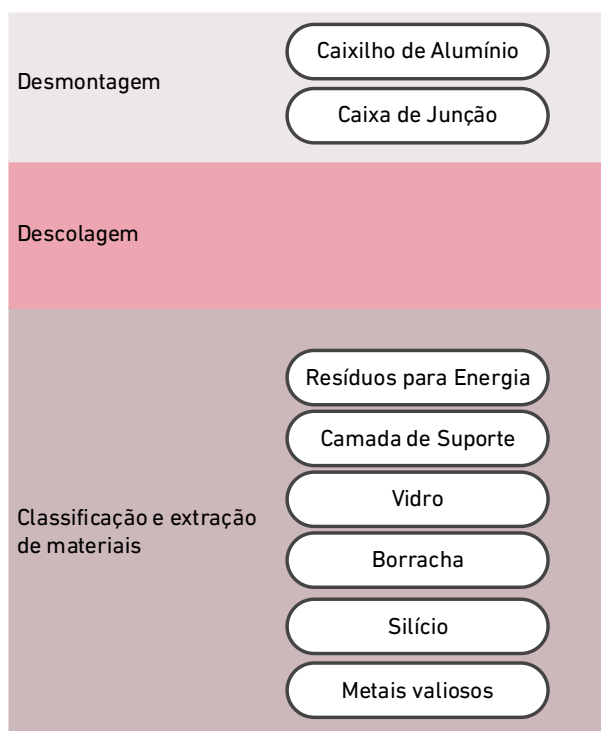


Figura 6- Etapas da reciclagem de módulos fotovoltaicos e os respectivos principais materiais recuperados (Adaptado de (Deng et al., 2022)).

A primeira etapa, a desmontagem, é essencial em qualquer processo de reciclagem de módulos fotovoltaicos, separando o caixilho de alumínio do módulo descartado para futura reciclagem.

A etapa de descolagem, por sua vez, é crucial para abrir a estrutura laminada do módulo, sendo a parte mais desafiadora do processo. Esta etapa impacta negativamente na complexidade do processamento, na poluição e nos custos associados.

A classificação de materiais é fundamental para separar os diferentes componentes em grupos distintos, facilitando a concentração e tornando os processos de purificação/extração subsequentes mais eficazes. Este estágio é crucial para atingir um elevado rendimento na reciclagem. Qualquer separação incompleta requer um retorno à etapa de descolagem (Deng et al., 2022).

Por fim, a extração de materiais implica tratamentos refinados específicos para cada grupo de material, com o intuito de se obter produtos finais de elevada pureza. A qualidade dos produtos reciclados é diretamente influenciada pela qualidade dos materiais extraídos, tornando esta etapa fundamental para o sucesso do processo de reciclagem (Deng et al., 2022).

Um dos processos mais amplamente aceites para a reciclagem de painéis fotovoltaicos foi proposto num projeto financiado pela União Europeia, denominado de “*Full Recovery End of Life Photovoltaic*” (FRELPE), projeto este discutido no subcapítulo 3.3. Com base neste projeto,

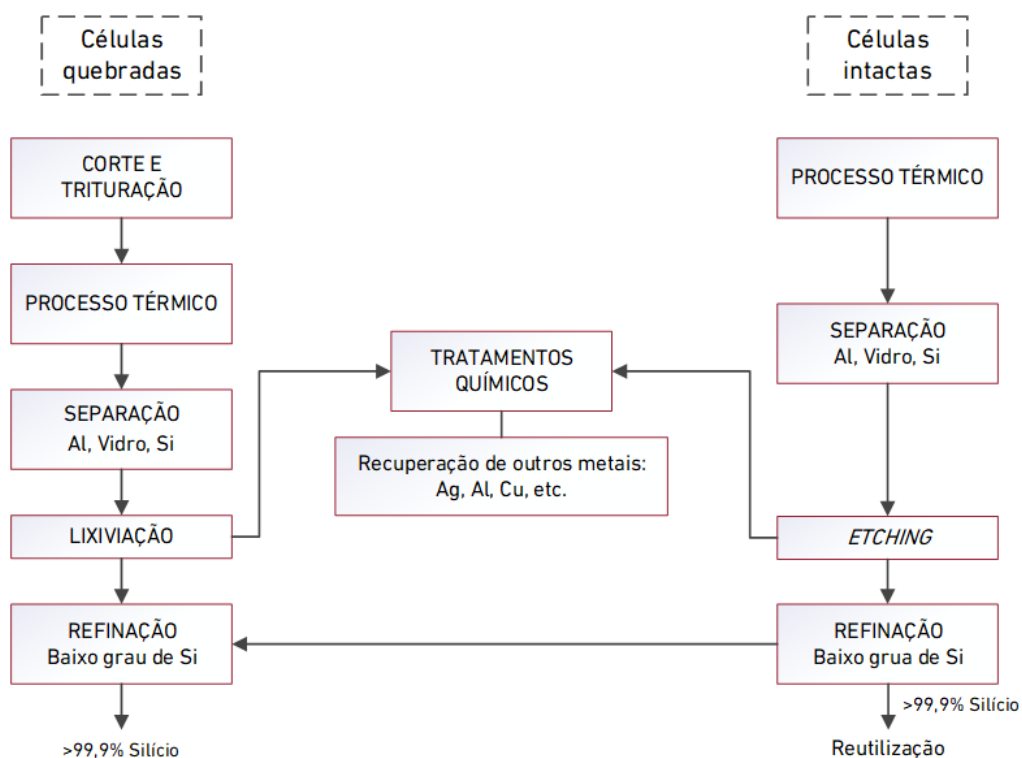


Figura 8- Processos típicos adotados para a reciclagem de módulos fotovoltaicos com destruição e não-destruição das células de silício, incorporando o tratamento térmico de forma a remover os materiais antes dos processos químicos. (Adaptado de (Yi et al., 2014)).

A grande diferença entre os dois tipos de reciclagem apresentados está na forma como é realizado o processo térmico, nomeadamente, na decomposição térmica da camada de EVA. Esta decomposição ainda é um processo difícil de controlar (Xu et al., 2021). A descrição dos processos é discutida no subcapítulo 3.2.

3.1.1. Circularidade do processo de reciclagem

Como referido anteriormente, a grande urgência na reciclagem dos painéis fotovoltaicos provém do acentuado crescimento da sua produção e em compreender como podemos recuperar estes materiais, fechando o ciclo de produção de painéis fotovoltaicos da forma mais eficiente possível.

Tendo por base essa problemática, é necessário perceber até que ponto a cadeia de valor dos painéis fotovoltaicos é circular, considerando os processos de reciclagem anteriormente mencionados. Num estudo realizado por Zubas et al., foi analisado o impacto da circularidade na cadeia de valor do silício utilizado para a produção de módulos fotovoltaicos (Zubas et al., 2023).

Zubas et al. aplicaram quatro cenários diferentes, baseados em dois percursos tecnológicos distintos (2021 *Passivated Emitter and Rear Contact* (PERC) e 2032 *International Technology Roadmap for Photovoltaic* (ITRPV)) e nas opções de circularidade (*Business-as-usual* e *Closed-loop*). Para cada um dos cenários foram utilizadas as metodologias *Material Circularity Indicator* (MCI) e *Life Cycle Assessment* (LCA) (Zubas et al., 2023).

Este estudo foca-se principalmete no silício, pela sua importância, devido a ser insubstituível, elevado impacto ambiental e sustentabilidade desafiadora na cadeia de valor. A opção de circularidade em circuito fechado representa um exemplo de recuperação de silício melhorada, permitindo que este seja novamente utilizado para a produção de silício fotovoltaico (Zubas et al., 2023).

Os resultados mostraram que, a cadeia de valor dos painéis fotovoltaicos, sem considerar a reciclagem, apresenta um valor de MCI de 0,54. Ao considerar a reciclagem e deste modo fechando o ciclo, o valor de MCI aumenta para 0,80, desta forma apresentando um potencial elevado para melhorar a abordagem de economia circular desta indústria. A recuperação do silício é um aspecto fundamental para o valor apresentado. Para além disso, os resultados de LCA mostram a redução do impacte ambiental em 12% com a melhoria da circularidade (Zubas et al., 2023).

3.1.2. Características do silício recuperado

O silício resultante dos processos de reciclagem, tanto em forma triturada como em forma de célula intacta, apresenta várias impurezas, o que impossibilita que seja utilizado noutras aplicações. As principais impurezas de uma célula de Si são, principalmente, alumínio (Al), prata (Ag), ferro (Fe) e zinco (Zn), rondando a pureza do silício os 93,4% (Zhang et al., 2022). No máximo, dependendo do tipo de processos realizados na reciclagem, é possível obter um silício de grau metalúrgico, apesar deste passar por um processo de purificação prévio, nomeadamente a lixiviação ácida, como exemplificado pelo processo do INEGI, baseado no estudo de Latunussa et al. (Latunussa et al., 2016).

3.2. Processos de recuperação e purificação de silício e aplicações

Com base em pesquisa bibliográfica, foi possível identificar vários estudos com o objetivo de recuperar e purificar o silício obtido da reciclagem dos painéis fotovoltaicos e opções para a sua possível aplicação. Neste subcapítulo estão descritos esses estudos.

3.2.1. Purificação de silício triturado

De um modo geral, existem vários processos que permitem purificar o silício triturado, de um grau metalúrgico para um grau solar. Estes podem dividir-se em métodos metalúrgicos ou métodos químicos (Chigondo, 2017). Em seguida, encontram-se descritos alguns processos gerais para a purificação de silício de grau metalúrgico a grau solar.

3.2.1.1. Processos Metalúrgicos

Nos métodos metalúrgicos, a purificação do silício de grau metalúrgico é realizada através de uma combinação de técnicas, conforme esquematizado na Figura 9. É importante salientar que cada técnica, por si só, não é suficiente para reduzir as impurezas no silício de grau metalúrgico aos níveis exigidos para o grau solar.

Isto é devido às impurezas apresentarem diferentes propriedades químicas e termodinâmicas. Deste modo, o processo de refinação envolve várias etapas, sendo que cada uma delas é responsável por reduzir uma impureza específica (Chigondo, 2017). As técnicas abrangem processos como escória (*slagging*), *gas blowing*, *evacuation*, oxidação de impurezas, fusão por feixe de elétrons, lixiviação ácida, purificação plasma, ligação e refinação de solventes, além de processos de cristalização e solidificação direcional (Chigondo, 2017).

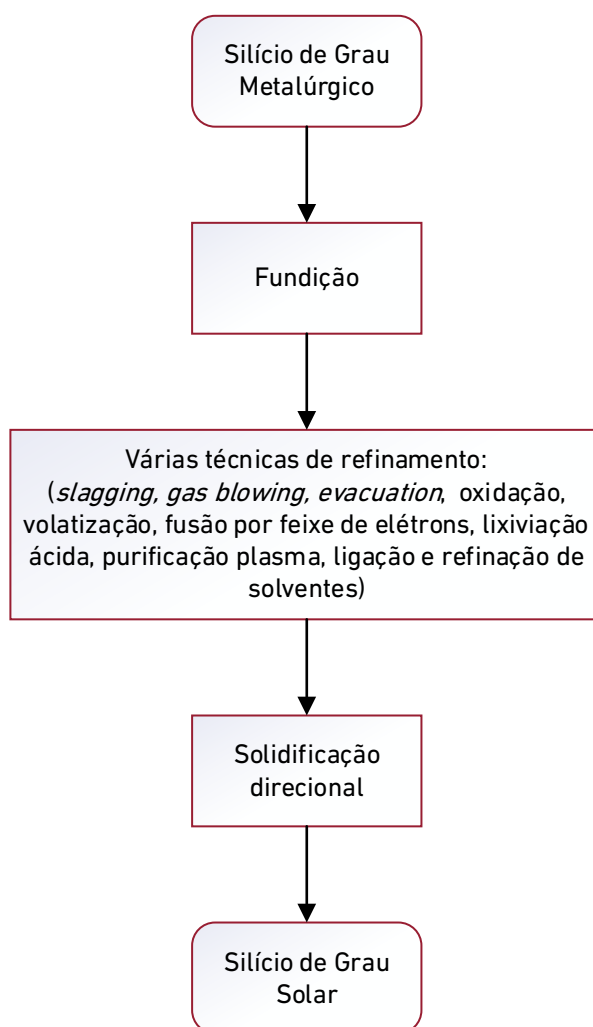


Figura 9- Esquema geral do processo metalúrgico (Adaptado de (Chigondo, 2017)).

Processo de Escória

O processo de escória consiste no tratamento do silício fundido com determinados sistemas de escórias, a temperaturas elevadas, aproximadamente 1.500 °C. Neste processo, impurezas como alumínio, enxofre (S), fósforo (P), gálio (Ga), cálcio (Ca), boro (B) e germânio (Ge) oxidam e dissolvem-se nas escórias (Chigondo, 2017).

Evacuation, Gas Blowing, Oxidação e Volatização

A técnica de *evacuation* envolve o aquecimento do silício fundido sob vácuo, a fim de volatilizar impurezas com alta pressão de vapor, como o fósforo. Essa abordagem também permite a remoção de outras impurezas, tais como magnésio (Mg), sódio (Na) e alumínio. Por sua vez, a oxidação e técnicas de volatização são aplicadas para converter impurezas no silício fundido noutras espécies, que podem ser removidas como escória. O processo de oxidação é realizado através da injeção de oxigênio (*Gas Blowing*) ou espécies contendo oxigênio, diluídas com argônio, no silício fundido, levando à formação de óxidos. Por sua vez, o método de volatização envolve a reação de impurezas como B, P, Al e Mg com espécies como oxigênio, hidrogênio (H) ou cloro, seguida pela remoção das impurezas na fase de vapor (Chigondo, 2017).

Fusão por Feixe de Eletrão e Purificação de Plasma

Na fusão por feixe de eletrão, um feixe de eletrões livres é acelerado em direção a grânulos de silício de grau metalúrgico, resultando na volatilização de impurezas com pressão de vapor mais alta do que a do silício. As impurezas removidas por essa técnica incluem carbono (C), Al e Ca. No entanto, o boro não pode ser removido devido à sua pressão de vapor ser significativamente mais baixa em comparação com a do silício. Técnicas de purificação de plasma, por sua vez, permitem a remoção do boro do silício e podem ser utilizadas em combinação com os métodos de fusão por feixe de eletrão. Outras impurezas, como Al e titânio (Ti), também são removidas por meio deste processo (Chigondo, 2017).

Processo de Síntese de Ligas

No processo de síntese de ligas, o silício de grau metalúrgico pode ser fundido na presença de uma liga metálica de baixo ponto de fusão, como Si-Al. A eficiência da refinação depende do comportamento de segregação das impurezas entre o silício sólido e a fase líquida. Nesse processo, impurezas com baixa solubilidade no silício sólido, como B, níquel (Ni), Fe, Al, cobre (Cu) e P, podem ser removidas durante a solidificação. As impurezas restantes,

distribuídas nas fronteiras dos grãos, podem ser eliminadas por dissolução eletroquímica ou lixiviação ácida, resultando em cristais de silício puro. É importante realçar que o método de síntese de liga requer uma etapa adicional de purificação para remover o alumínio residual nos produtos de silício. A combinação do processo de síntese de ligas, o tratamento de escória e lixiviação ácida mostram ser uma abordagem promissora na purificação do silício (Chigondo, 2017).

Lixiviação Ácida

Durante a produção do silício de grau metalúrgico, a solidificação resulta na distribuição de elementos metálicos com baixos coeficientes de segregação nas fronteiras dos grãos do silício sólido. Esses elementos incluem Al, Fe, Ca, Ti, Cu, manganês (Mn), magnésio (Mg), estanho (Sn) e Zn, e podem ser removidos por meio de lixiviação ácida, servindo como um processo de purificação primária.

O processo inicia com a trituração do silício de grau metalúrgico. Nesse contexto, ácidos inorgânicos como ácido nítrico (HNO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido clorídrico (HCl) e ácido fluorídrico (HF), ou combinações suas, são utilizados em diferentes condições para otimizar o processo. As vantagens deste método de purificação incluem custos reduzidos, a utilização de equipamentos simples e a capacidade de processar grandes quantidades de silício de grau metalúrgico de uma só vez. No entanto, é importante destacar que as técnicas de lixiviação ácida não são eficazes na remoção de impurezas intersticiais e de substituição, como boro, carbono e oxigênio (Chigondo, 2017).

Solidificação Direcional

A solidificação direcional representa o processo mais significativo na purificação do silício, utilizando a rota metalúrgica. A sua eficácia depende do coeficiente de segregação das impurezas entre o silício sólido e líquido. Geralmente, este é o último processo, realizado após a remoção de impurezas com elevados coeficientes de segregação do silício de grau metalúrgico por meio de outras técnicas já mencionadas.

Durante a solidificação, muitas impurezas com pequenos coeficientes de segregação, como Ni, Ti, Cr, Fe, cobalto (Co), Ni, Cu e Zn são segregadas no metal fundido, resultando num silício mais puro. No entanto, esse processo não é adequado para a remoção de impurezas como B, P, Al, Ga, arsênio (As) e Sb devido aos seus elevados coeficientes de segregação no metal fundido. Um exemplo de método de solidificação direcional é a refinação por zona. Na prática, a solidificação direcional é geralmente realizada em fornos com troca de calor para a remoção da maioria das impurezas metálicas (Chigondo, 2017).

3.2.1.2. Processos Químicos:

Na abordagem química para a produção de silício de grau solar, a transformação ocorre por meio da redução e pirólise de compostos voláteis de silício, formados a partir do silício de grau metalúrgico, como triclorosilano (SiHCl_3), silano (SiH_4) e tetracloreto de silício (SiCl_4).

Processo de *Siemens*

O processo químico mais comum, responsável por cerca de 90% da produção de silício de elevada pureza, é o processo de *Siemens* (Figura 10). Neste processo, o silício de grau metalúrgico é submetido a uma hidroclorinação direta sem uso de catalisador, resultando na formação de SiHCl_3 a 300 °C e 1 bar. O triclorosilano é purificado por destilação fracionada. O SiHCl_3 de elevada pureza é vaporizado, diluído com H_2 de elevada pureza a 1.100 °C e introduzido nos reatores de deposição, onde é formado silício policristalino puro (silício de grau solar) (Chigondo, 2017).

A desvantagem do processo de *Siemens* é a produção de clorossilanos e reações com ácido clorídrico a temperaturas de reação consideravelmente altas. Além de serem tóxicos, esses compostos são corrosivos. O processo é também energeticamente intensivo, requerendo 200 quilowatts-hora por quilograma (kWh/kg) de silício de elevada pureza (Chigondo, 2017).

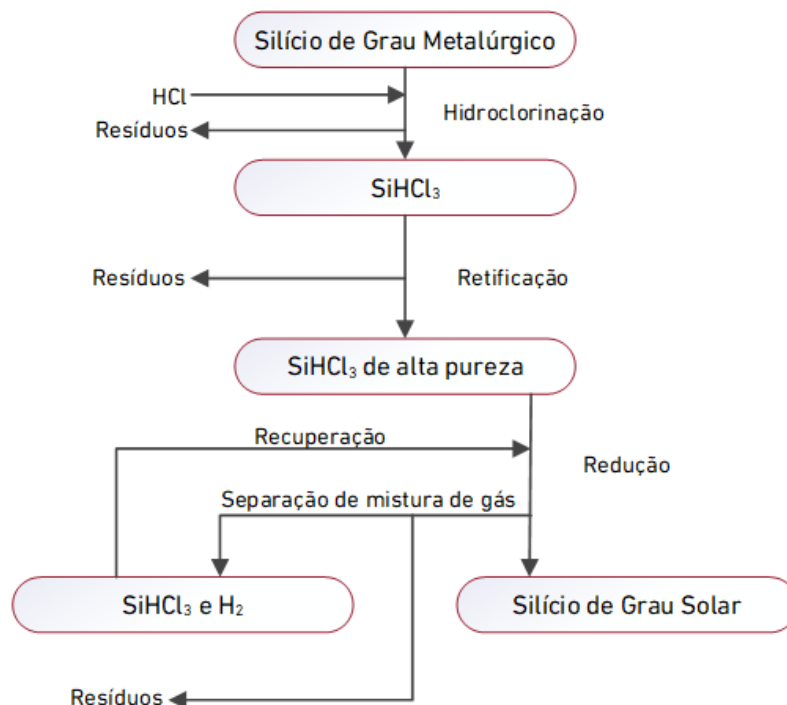


Figura 10- Processo de *Siemens* (Adaptado de (Chigondo, 2017)).

Processo *Union Carbide*

Uma modificação do processo de *Siemens* deu origem ao processo *Union Carbide* (Figura 11). Este processo tem a particularidade de reciclar os subprodutos e, desta forma, necessitar de um menor consumo de energia, tendo um menor impacto ambiental.

Neste processo, o silício de grau metalúrgico reage com tetracloreto de silício e com hidrogénio a 500 °C e 30 Mega Pascal (MPa) para formar triclorosilano num reator de leito fluidizado contínuo. Após purificação e retificação, o triclorosilano puro passa por um processo de dismutação a 60 °C e 0,3 MPa para formar tetracloreto de silício e silano. O silano é purificado por destilação fracionada e, em seguida, decomposto a 800-850 °C para produzir silício de elevada pureza (Chigondo, 2017).

As desvantagens deste método residem no facto de as reações ocorrerem a alta pressão e temperatura, requerendo equipamentos dispendiosos, feitos de materiais resistentes ao calor, à pressão e quimicamente inertes. Adicionalmente, o processo envolve mais etapas do que o processo de *Siemens* e também gera intermediários tóxicos (Chigondo, 2017).

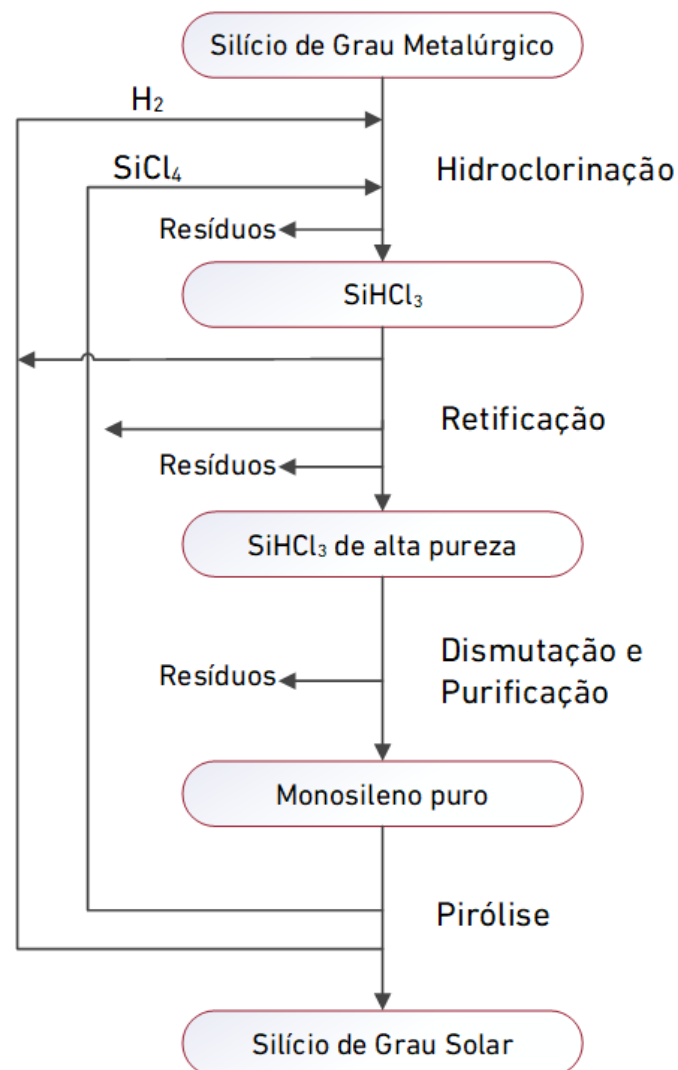


Figura 11- Esquema do processo *Union Carbide* (Adaptado de (Chigondo, 2017)).

Novo processo de Silano

De forma a melhorar os métodos tradicionais *Siemens* e *Union Carbide*, surgiu um novo método para a produção de silano, sendo ainda um processo à escala laboratorial. Um diagrama típico para este processo é mostrado na Figura 12.

A literatura disponível indica que este processo ainda se encontra numa fase de pesquisa e protótipo, necessitando ainda de algum estudo para ser implementado na indústria.

O processo consiste, numa primeira etapa, numa reação entre o silício de grau metalúrgico em pó e o etanol anidro, a uma temperatura um pouco acima de 180 °C e à pressão atmosférica, na presença de um catalisador à base de cobre, produzindo o composto trietoxissilano ($\text{SiH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) (Chigondo, 2017).

O trietoxissilano sofre uma dismutação à temperatura ambiente para formar silano e tetraetoxissilano ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) na presença de um catalisador. Em seguida, o silano purificado passa por um processo de pirólise, onde é decomposto a aproximadamente 800-850 °C para produzir silício de elevada pureza (Chigondo, 2017).

Este método apresenta várias vantagens em comparação com os processos descritos anteriormente. As reações dão-se a uma temperatura mais baixa e à pressão atmosférica, os subprodutos podem ser reutilizados noutras aplicações e o etanol pode ser reciclado, tornando-se num método mais eficiente energeticamente, utilizando cerca de 30 kWh/kg de Si-GS produzido. Todos estes aspetos, fazem com que o método apresente um menor impacto ambiental (Chigondo, 2017).

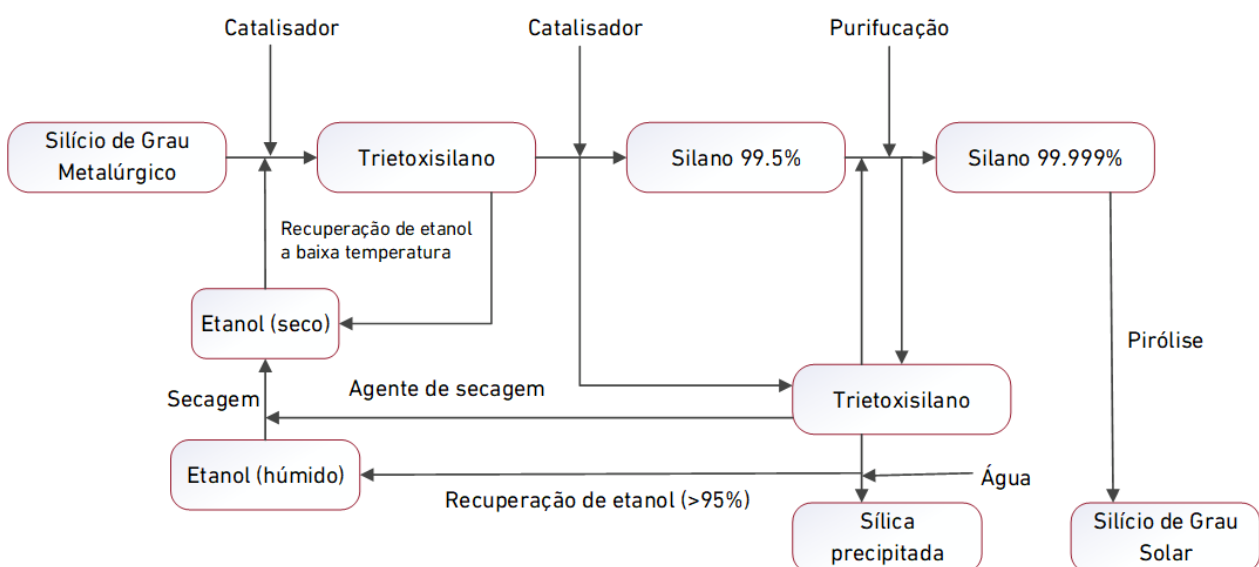


Figura 12- Esquema do novo processo de Silano (Adaptado de (Chigondo, 2017)).

Tendo sido caracterizados alguns processos gerais para purificar o Si-GM a Si-GS, foram de seguida analisados vários estudos, de diversos autores, que propuseram processos para a recuperação e purificação do silício, utilizando alguns métodos anteriormente referidos, em diferentes purezas para várias aplicações.

Uma pesquisa conduzida por Zhang et al. teve como foco a recuperação de silício de elevada pureza a partir de resíduos de módulos fotovoltaicos. O método implementado envolveu a lixiviação húmida e um processo de corrosão de um nano metal catalisado para produzir materiais compósitos porosos de silício/carbono (denominados de P*Si*/Li/N@C) utilizados na preparação de ânodos para Baterias de Iões de Lítio (BIL) (Zhang et al., 2022).

Para se obter o P*Si*/Li/N@C, Zhang et al. realizaram o seguinte procedimento: inicialmente, as células fotovoltaicas, extraídas dos módulos fotovoltaicos, foram trituradas e reduzidas a um pó de 1-5 mm (Si/M). Posteriormente, realizou-se uma sucessão de lixiviações húmidas, que demonstrou eficiência e seletividade na remoção de impurezas como alumínio, prata, ferro e outras. Inicialmente, o alumínio foi removido utilizando KOH, seguido pela prata, que foi tratada com uma solução de HNO₃. Esse processo reduziu a presença de alumínio de 5% para 0,4% e a impureza de prata de 1% para 0,06%, resultando num pó de silício com uma pureza de 99,41% (Zhang et al., 2022).

Após esta etapa, o silício foi submetido à técnica de corrosão assistida por cobre (Cu-ACE). A remoção das nanopartículas de cobre foi realizada com uma solução de HNO₃, resultando num silício purificado, denominado do P*Si*. Desta forma, foi possível reduzir a impureza de alumínio para 0,05%, aumentando a pureza do silício para 99,86%.

Posteriormente, o silício poroso obtido foi transformado em material para ânodo, utilizando um processo de lixiviação nano catalítica para vincular o silício poroso ao metal de lítio, produzindo os compostos P*Si*/Li. A polivinilpirrolidona (PVP) foi utilizada como fonte de carbono, sendo revestida com o material compósito em solução e, em seguida, carbonizada para a obtenção do material anódico final (P*Si*/Li/N@C) (Zhang et al., 2022).

Na Figura 13 está esquematizado o processo para se obter o material anódico final.

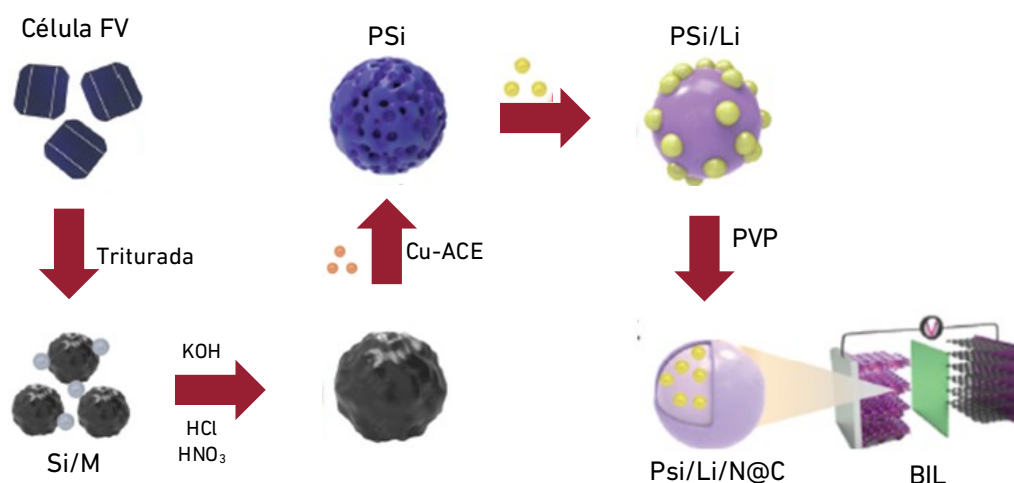


Figura 13- Esquema do processo conduzido para produção do material anódico a partir de resíduos de células fotovoltaicas (Adaptado de (Zhang et al., 2022)).

Este estudo comprova que, mesmo não se obtendo um grau de pureza de silício suficientemente elevado para se aplicar novamente em painéis fotovoltaicos, existem outras aplicações para este silício, nomeadamente na produção de ânodos para baterias de lítio. Desta forma, Zhang et al. concluíram que esta é uma estratégia que oferece uma ampla perspectiva de aplicação para a reciclagem de resíduos de células fotovoltaicas.

Noutro estudo, conduzido por Yi et al., analisou-se os materiais obtidos a partir de células fotovoltaicas quebradas da empresa *Symphony Solar* (Coreia Sul). As células foram, primeiramente, desmontadas manualmente. De seguida, todas as células foram trituradas em pedaços de 1-2 cm² e submetidas a testes de lixiviação. A pureza de silício do material original foi avaliada em cerca de 97-98% Si. Este silício foi, posteriormente, submetidos a várias lixiviações e/ou corrosões, a 20-40 °C, utilizando ácido clorídrico, sulfúrico e nítrico, ou hidróxido de sódio (Yi et al., 2014).

O uso de ácido nítrico como ácido oxidante é mais eficaz na dissolução da maioria dos metais, incluindo a prata. A eficiência de corrosão aumenta com a concentração do ácido usado para extração de Al, enquanto a lixiviação com ácido nítrico remove apenas parcialmente o alumínio, o que requer um tratamento subsequente com NaOH. Yi et al. afirmam que o processo de corrosão química pode resultar em até 99,98% de pureza de Si após o tratamento (Yi et al., 2014).

Após este tratamento, foi realizado um processo de *slagging*, de forma a remover algumas impurezas metálicas, obtendo-se um material de Si com uma pureza mínima de 3N. O material ao ser fundido a 1.520 °C, durante 6 horas, permite a obtenção de um produto final com pureza de Si superior a 99,998%.

Neste estudo, Yi et al. afirmam que é tecnicamente viável reciclar módulos fotovoltaicos para recuperar o Si, o componente principal e mais dispendioso das células de c-Si (Yi et al., 2014).

No intuito de recuperar silício puro das células fotovoltaicas, Kang et al. realizaram um processo de lixiviação química, utilizando HF e HNO₃, de forma a remover impurezas metálicas que continham silicato, como esquematizado na Figura 14 (Kang et al., 2012).

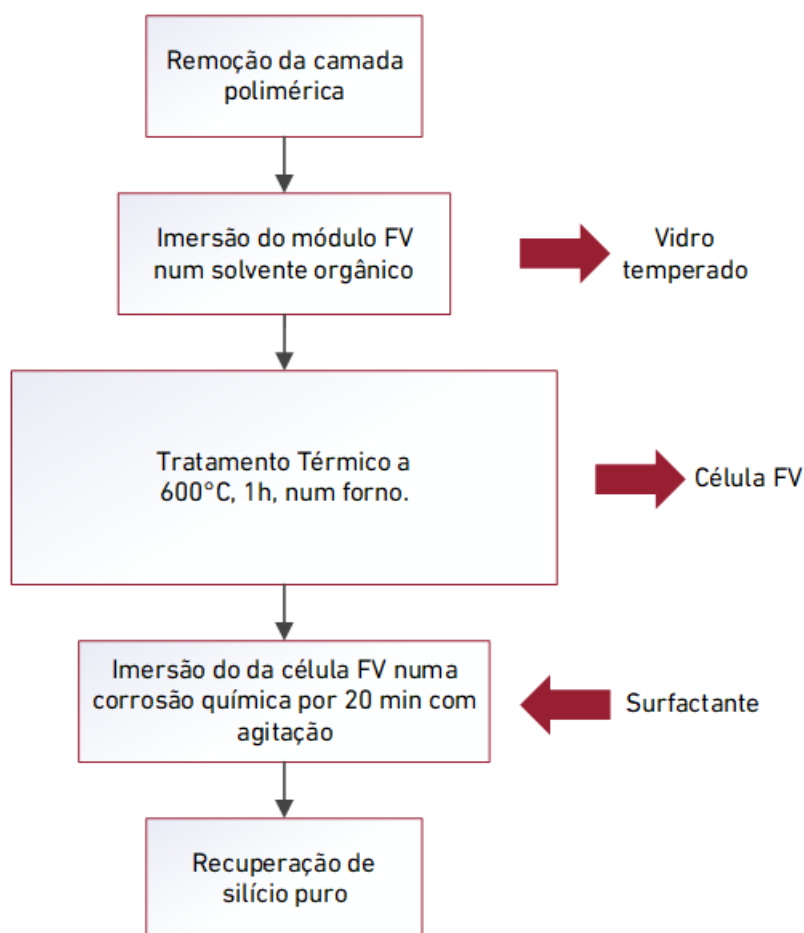


Figura 14- Esquema do processo de recuperação do vidro temperado e o silício de resíduos de painéis FV (Adaptado de (Kang et al., 2012)).

O maior rendimento de silício recuperado atingiu 86%, quando a célula fotovoltaica foi imersa na solução de corrosão química, durante 20 minutos, com o surfactante à temperatura ambiente. Ao imergir a célula fotovoltaica recuperada na solução de corrosão química, impurezas metálicas, como Sn, Zn, Pb, Ag, Fe, Ca e Al, foram oxidadas pela solução de corrosão química e dissolvidas na forma de iões (Kang et al., 2012).

Após a lixiviação química, a maioria das impurezas metálicas foram removidas da solução, resultando na obtenção de silício recuperado com uma pureza de 99,999%. A Figura 15a e 15b apresenta uma fotografia do material recuperado do resíduo do módulo FV antes e depois do tratamento químico (Kang et al., 2012).

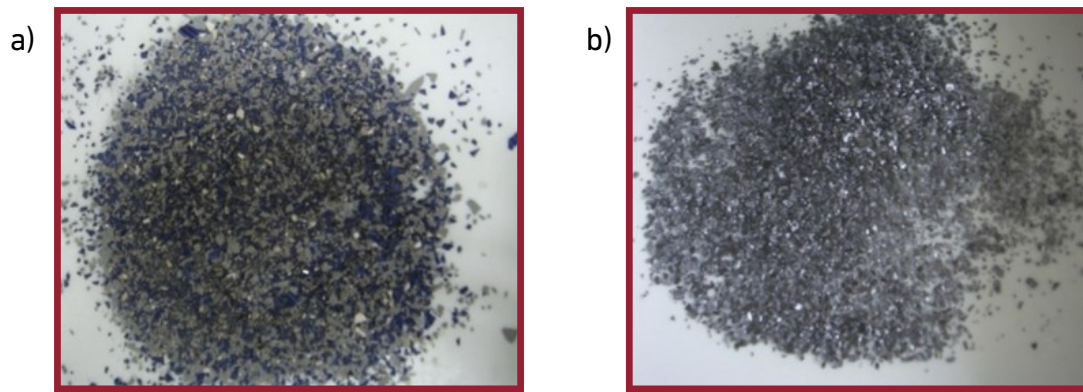


Figura 15- Fotografia do material recuperado do resíduo do módulo FV: (a) antes do tratamento químico e (b) depois do tratamento químico (Retirado de (Kang et al., 2012))

Num estudo mais recente realizado por Riahi et al., foi proposta uma abordagem de processo contínuo para a produção de carbeto de silício (SiC) a partir da purificação de silício proveniente de resíduos de painéis FV. Neste processo, o silício de grau metalúrgico melhorado a partir da reciclagem de resíduos de células fotovoltaicas passa por refinamento a vácuo e a gás para se transformar em silício de grau eletrónico. Em seguida, o silício líquido purificado é introduzido num forno vertical *Bridgeman* para a produção de cristais de carbeto de silício (Riahi et al., 2023).

O processo de reciclagem adotado por Riahi et al. teve por base a competência técnica do FRELPE. O processo inicia-se com a reciclagem do painel fotovoltaico, conforme representado na Figura 16, em que o silício passa por um processo de lixiviação utilizando uma solução de KOH a 20%. Após esta etapa, é possível recuperar silício de grau metalúrgico com uma pureza de $\approx 99,4\%$ (Riahi et al., 2023).

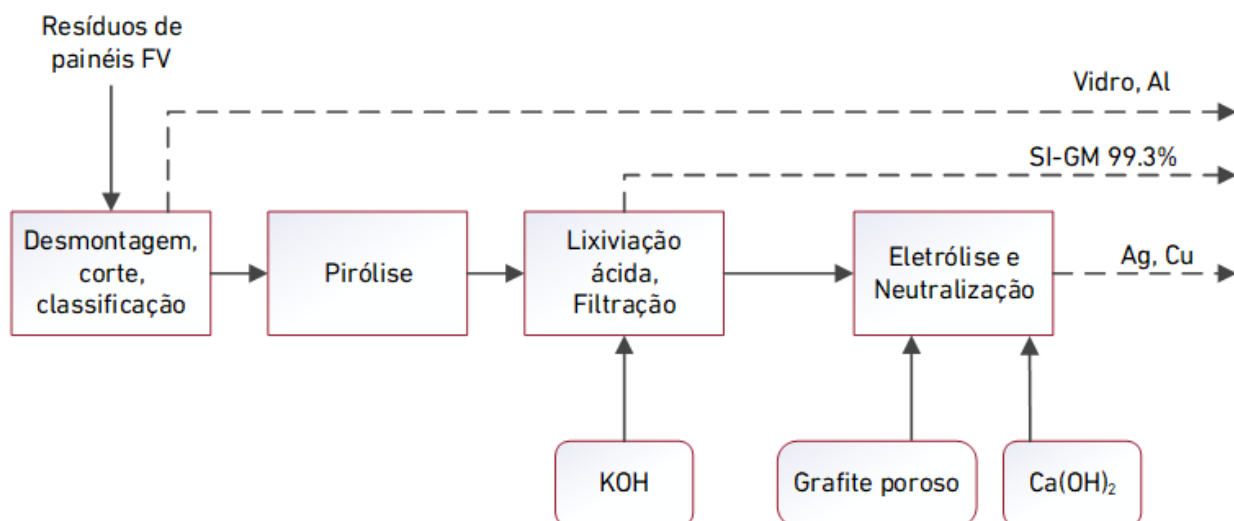


Figura 16- Esquema do processo de reciclagem dos resíduos de painéis FV (Adaptado de (Riahi et al., 2023)).

Posteriormente, o Si-GM passa por um processo de purificação, de forma a se obter Si-GE, através do processo de refinação a vácuo e a gás. Em seguida, o carbeto de silício é

produzido a partir desse silício de grau eletrónico, pelo processo *Bottom Seeded Solution Growth* (BSSG), onde o cristal de SiC cresce a partir de uma solução rica em silício e carbono, sem aditivos metálicos, a 2.300 °C, utilizando um forno de indução *Bridgeman*. Na Figura 17, é possível observar o fluxograma do processo para a produção de SiC, utilizando o Si-GM recuperado da reciclagem de células fotovoltaicas.

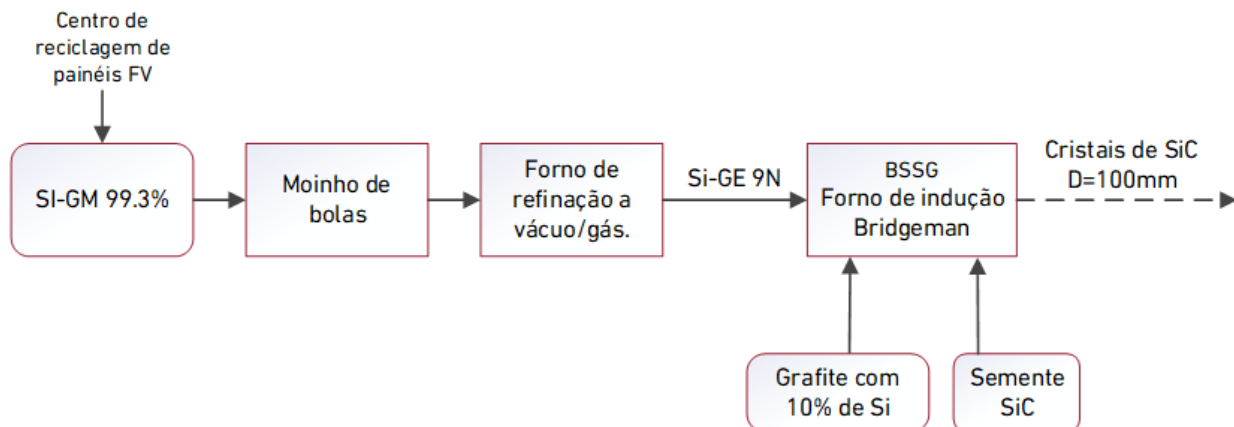


Figura 17- Esquema do processo da purificação do Si e da produção do SiC (Adaptado de (Riahi et al., 2023)).

Este estudo apresenta um método diferente para a aplicação de Si recuperado de células FV, ao analisar diferentes processos de refinação de Si para a produção de SiC. Para além disto, Riahi et al. ainda analisaram as emissões de dióxido de carbono equivalente (CO₂e) e consumos elétricos destes processos, comparando com métodos convencionais. Concluíram que o método proposto para a produção de cristais de SiC permite reduzir a emissão de dióxido de carbono equivalente (CO₂e) por kg de SiC produzido em 75%, comparativamente aos processos convencionais (Riahi et al., 2023).

3.2.2. Purificação de células de silício intactas

A obtenção de células intactas a partir da reciclagem de painéis FV apresenta desafios significativos tendo em conta a tecnologia existente, no entanto, esta será uma solução com um nível superior de rentabilidade e ambiental para a purificação do Si (Xu et al., 2021). Geralmente, o módulo fotovoltaico c-Si tem uma estrutura tipo sanduíche, na qual as células são unidas com o vidro temperado e com o *backsheet* por um material adesivo EVA. Têm sido analisados alguns métodos de forma a remover o EVA em primeiro lugar, e assim, separar cada uma das camadas e reciclar os materiais valiosos. No entanto, tem sido um grande desafio para se obter as células de Si intactas (Xu et al., 2021). Portanto, o desenvolvimento de uma nova tecnologia que combine a recuperação não destrutiva das células de Si e a melhoria da eficiência de conversão de energia é de extrema importância, porém, ainda é um desafio (Shin et al., 2017).

Caso fosse possível recuperar as células de Si estruturalmente intactas para serem diretamente reutilizadas na nova produção de módulos fotovoltaicos, a produção de discos de silício e de células de Si poderia ser quase omitida. Este modo de reciclagem ideal teria a capacidade de evitar o elevado consumo de energia e poluição ambiental, bem como reduzir aproximadamente 40% do custo de produção de módulos fotovoltaicos (Liu et al., 2019).

Tendo por base esta problemática, Xu et al. desenvolveram um método inovador, denominado de *Solvothermal Swelling with Thermal Decomposition* (SSTD) para recuperar as células de silício estruturalmente intactas. Este estudo analisa pela primeira vez um método viável e controlável para a recuperação não destrutiva destas células, integrando o processo de dilatação solvotérmica e decomposição térmica (Figura 18) (Xu et al., 2021).

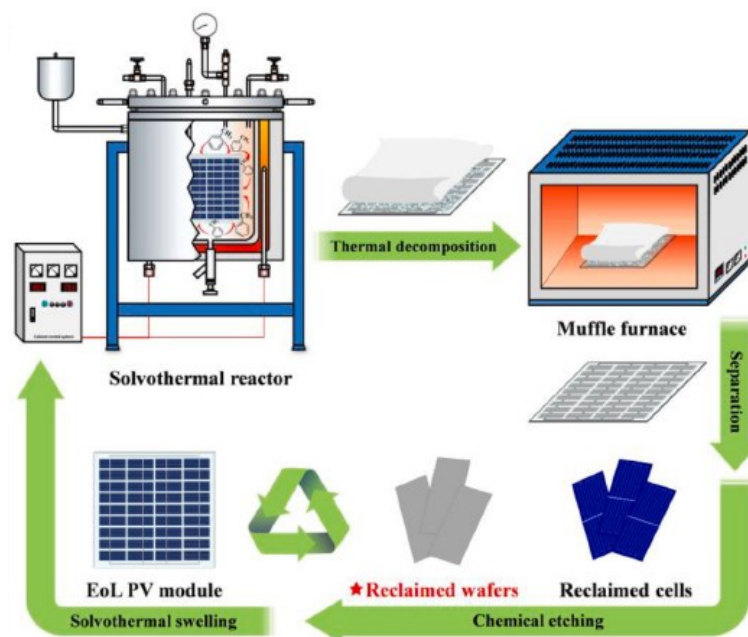


Figura 18- Esquema geral do sistema de recuperação não-destrutiva de células de Si a partir da tecnologia SSTD (Retirado de (Xu et al., 2021)).

O principal motivo da destruição das células de Si durante a decomposição térmica do EVA resulta da libertação de gases retidos entre as células de silício e o vidro. O processo de dilatação solvotérmica consiste na penetração de um determinado material a partir de um solvente e submetido a condições elevadas de temperatura e pressão, possibilitando a criação de canais de fuga, libertando rapidamente o gás retido. Isso possibilita a obtenção de células de silício não destrutivas após a decomposição térmica, atingindo uma taxa de integridade quase 10 vezes superior à obtida somente com decomposição térmica (Xu et al., 2021).

Para esta análise, foi utilizado um mini módulo fotovoltaico contendo uma célula solar de silício multicristalino (mc-Si) (39 mm × 19 mm × 220 μ m).

No processo de dilatação solvotérmica, utilizou-se o tolueno como solvente, por demonstrar mais eficácia a nível de duração e ao nível da quantidade utilizada, em comparação com outros solventes. Em seguida, os módulos foram submetidos a temperaturas elevadas para a completa remoção do EVA residual e do *backsheet*. Durante esse processo, o gás resultante da decomposição do EVA escapava horizontalmente pelos canais de fuga formados. Estas etapas mostraram a importância da dilatação solvotérmica no método SSTD (Xu et al., 2021).

Na Figura 19, está esquematizado o processo de recuperação das células de silício apenas com tratamento termal e utilizando o processo SSTD (Xu et al., 2021).

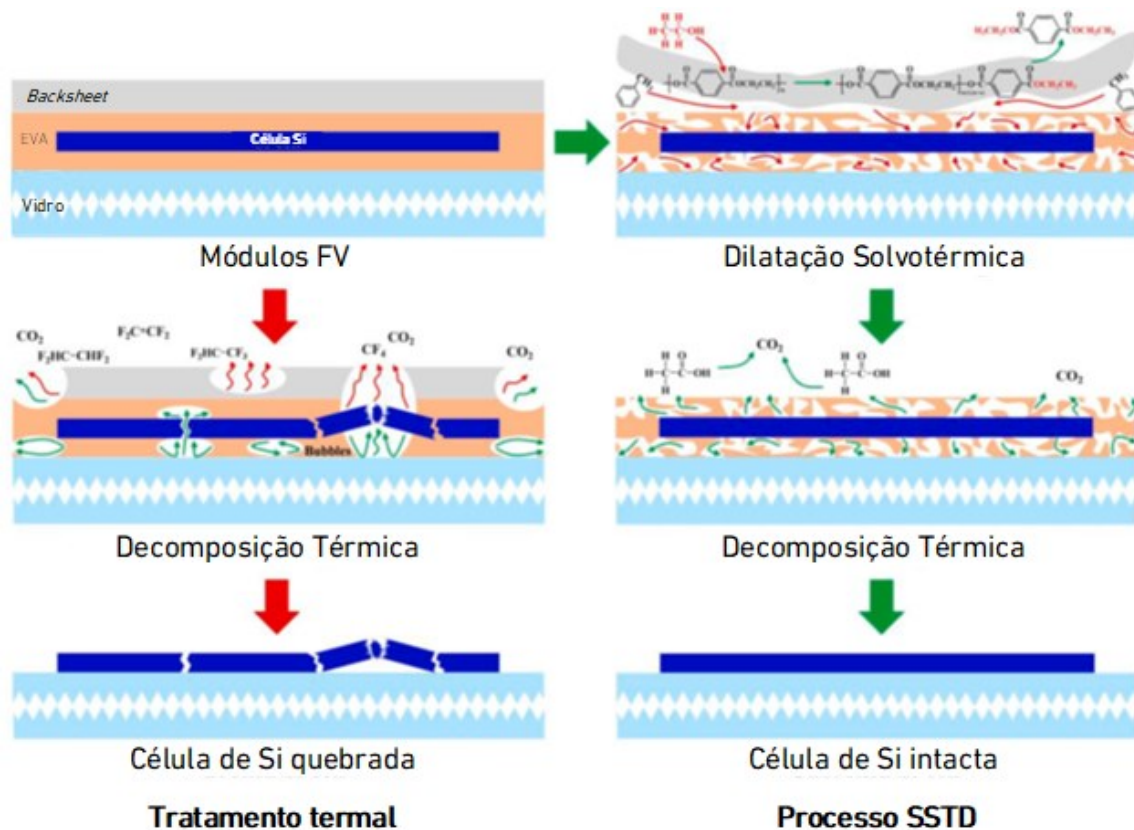


Figura 19- Esquema geral do processo de recuperação das células de silício apenas com tratamento termal e utilizando o processo SSTD (Adaptado de (Xu et al., 2021)).

Após análise das características das células recuperadas, Xu et al. procederam à comprovação da viabilidade de produzir novos módulos fotovoltaicos com as células recuperadas. Xu et al., concluíram que o processo SSTD é o método viável para a recuperação em massa não destrutiva de células de silício proveniente de resíduos de painéis FV (Xu et al., 2021).

Seguindo a mesma linha do estudo anterior, Xu et al. apresentaram uma estratégia integrada e inovadora para a recuperação não destrutiva de células de silício a partir de módulos fotovoltaicos, transformando-as diretamente em discos de silício altamente puros

com baixa refletividade, a partir de um processo denominado de MACE (*Metal-Assisted Chemical Etching*), visando a produção de novas células de Si (Xu et al., 2022).

A eficiência de conversão de energia das células silício é principalmente determinada pelas suas propriedades elétricas e óticas, incluindo a qualidade dos discos de silício (por exemplo, pureza intrínseca, espessura, etc.) (Ye et al., 2014). No caso dos discos de silício recuperados de forma não destrutiva, é difícil melhorar as propriedades elétricas através do aumento da pureza intrínseca, a menos que sejam fundidas para produzir uma liga de silício. Para garantir a reutilização das células de silício após a recuperação não destrutiva é necessário, primeiramente, proceder à sua purificação, de forma a obter o disco de Si. A composição das células de silício (Figura 5b) revelou que a eliminação de impurezas, incluindo o eletrodo de Ag, o revestimento antirreflexo (ARC), o silício do tipo n, o Al BSF, a liga Al-Si e o eletrodo de Al, é fundamental para obter o disco de silício de elevada pureza (Xu et al., 2022).

Diversos processos químicos de corrosão foram propostos por Xu et al. para eliminar impurezas das células de silício recuperadas. Como mencionado anteriormente, o uso consistente de substâncias alcalinas (como hidróxido de potássio (KOH), NaOH) e/ou uma combinação de HF/HNO₃/H₂O é comum nestes métodos, pois somente soluções alcalinas ou HF combinado com oxidantes reagem com o silício para remover as impurezas (Xu et al., 2022).

No entanto, estes métodos são frequentemente vigorosos e difíceis de controlar, sendo principalmente aplicados na recuperação de células de silício trituradas, onde a espessura das células recuperadas ou a taxa de recuperação do silício não são fatores críticos (Xu et al., 2022). Infelizmente, esses métodos não são adequados para a purificação de células de Si intactas, pois a sua espessura é crucial para a eficiência de conversão de energia das células de silício, sendo necessária uma espessura de pelo menos 160-170 µm antes do processo de texturização (Xu et al., 2022).

Usando um módulo comercial c-Si com uma estrutura conforme demonstrado na Figura 5a, Xu et al. realizaram a remoção da célula de silício, composta por um eletrodo de prata, revestimento antirreflexo, silício do tipo n, silício do tipo p, campo da superfície de alumínio (Al-BSF), liga Al-Si e o eletrodo de Al (Xu et al., 2022).

Dada a estrutura do módulo fotovoltaico e da célula de silício, um processo integrado de forma sistemática foi proposto por Xu et al. para a reciclagem do módulo fotovoltaico e melhoria dos discos de Si obtidos. Conforme ilustrado na Figura 20, a estrutura de alumínio foi inicialmente separada mecanicamente do módulo FV c-Si, obtido do parque de energia solar. As células de silício foram recuperadas de forma não destrutiva do restante do módulo fotovoltaico através do método anteriormente referido, o SSTD (Xu et al., 2022).

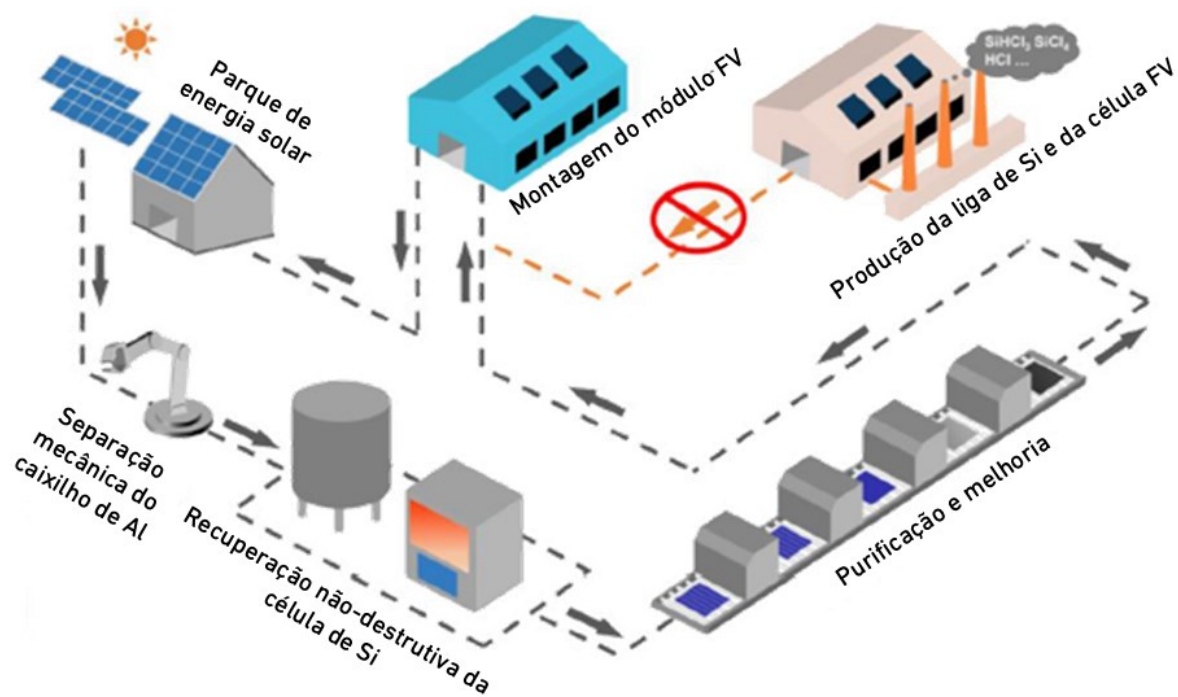


Figura 20- Esquema do processo integrado proposto por Xu et al. para reciclagem do painel fotovoltaico c-Si e recuperação da célula de Si (Adaptado de (Xu et al., 2022)).

Para garantir a reutilização das células de silício após a recuperação não destrutiva é necessário, primeiramente, proceder-se à sua purificação, de forma obter o disco de Si (Xu et al., 2022).

Diversos processos foram propostos por Xu et al. para eliminar impurezas das células de silício recuperadas, nomeadamente, uma sequência de processos de corrosão, implementada para pré-purificar as células de silício recuperadas, conforme ilustrado na Figura 21.

O primeiro passo de corrosão foi realizado com HCl para remover o eletrodo de Al à temperatura ambiente. Considerando a volatilidade do HCl concentrado, foi selecionada uma concentração moderada de 18-24% em peso, capaz de dissolver completamente o eletrodo de Al em 10-15 minutos (Xu et al., 2022).

Em seguida, a célula de silício obtida foi imersa numa solução de HNO₃ com 30% em peso, durante 10 min a uma temperatura de 50°C, para remover o eletrodo de Ag (Xu et al., 2022). Após eliminação dos eletrodos metálicos, utilizou-se HF para remover a o revestimento antirreflexo (*anti-reflection coating* (ARC)), em concentrações relativamente baixas de 20-30% em peso, removendo com sucesso a camada ARC em 5 minutos à temperatura ambiente (Xu et al., 2022).

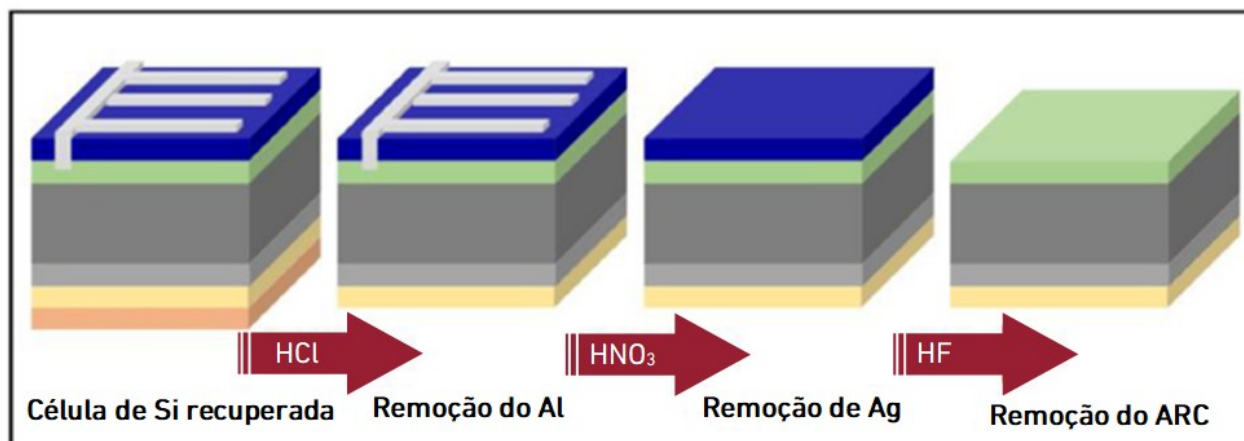


Figura 21- Esquema do processo sequencial de corrosão para remover as impurezas da célula de Si recuperada (Adaptado de (Xu et al., 2022)).

Destas sucessivas corrosões obteve-se um disco de silício pré-purificado, denominado de disco-PP. Na Figura 22 apresenta-se imagens da célula de Si recuperada a partir do processo SSTD e do disco de Si pré-purificado (Xu et al., 2022).

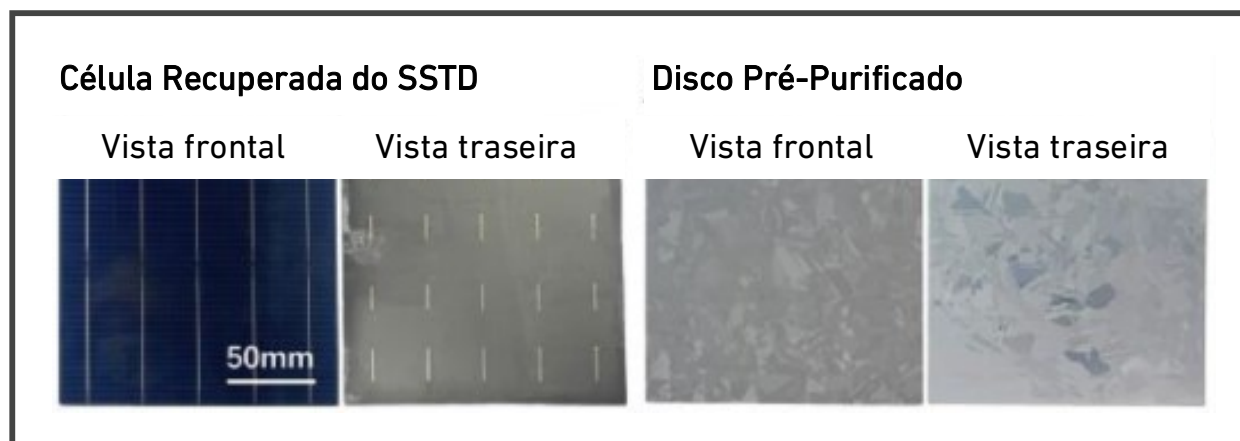


Figura 22- Imagens da célula solar recuperada e do disco de Si pré-purificado (Adaptado de (Xu et al., 2022)).

De seguida, o disco-PP passou pelo processo MACE, de forma a assegurar a pureza e a espessura pretendidas, remover impurezas e manter a textura antirreflexo, melhorando os discos de Si recuperados. O MACE é uma abordagem de lixiviação química húmida, ideal para criar estruturas micro ou nanométricas, como nanofios e Si nanoporoso, utilizando catalisadores metálicos (por exemplo, nanopartículas ou filmes de Au e Ag), agentes oxidantes (por exemplo, peróxido de hidrogénio (H_2O_2), permanganato de potássio (KMnO_4) ou dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)) ou HF. Este processo é ideal para modificar os discos de silício recuperados, concedendo-lhes uma textura superficial com excelente capacidade de retenção de luz, garantido assim uma eficiência de conversão de energia comparável, ou até mesmo superior, à dos discos de Si novos.

Discos de silício com baixa refletividade, denominados de silício preto (B-Si), podem ser facilmente obtidos através da texturização da superfície (Xu et al., 2022).

Após o processo MACE, foi possível obter-se um disco de silício com uma refletividade muito inferior, melhorando a capacidade de retenção de luz. Segundo os dados obtidos por Xu et

al., a refletividade média do disco-PP obtida, após o processo de MACE, e ainda adicionando uma textura antirreflexo à superfície denominada de *Dual-Scale Micro/Nano Texture* (DMN), é inferior às refletividade média dos discos de c-Si comercialmente produzidas hoje (Xu et al., 2022).

Na Figura 23 está representado o processo avaliado por Xu et al., tecnologia que é capaz de produzir diretamente uma célula de Si reutilizável a partir do módulo FV c-Si, convertendo-a num disco de B-Si altamente eficiente sem aumentar a complexidade do processo, comparando com os processos convencionais de reciclagem (PCR) de painéis FV e com o processo de produção industrial (PPI) a partir da sílica.

Adicionalmente, a estratégia de Xu et al. permite ainda a recuperação do vidro temperado, do caixilho de Al e dos cabos de cobre, para além dos discos de Si intactos, mas também de grânulo de óxido de alumínio (Al_2O_3) e de óxido de prata (Ag_2O) e dos elétrodos de Al e Ag da célula de Si.

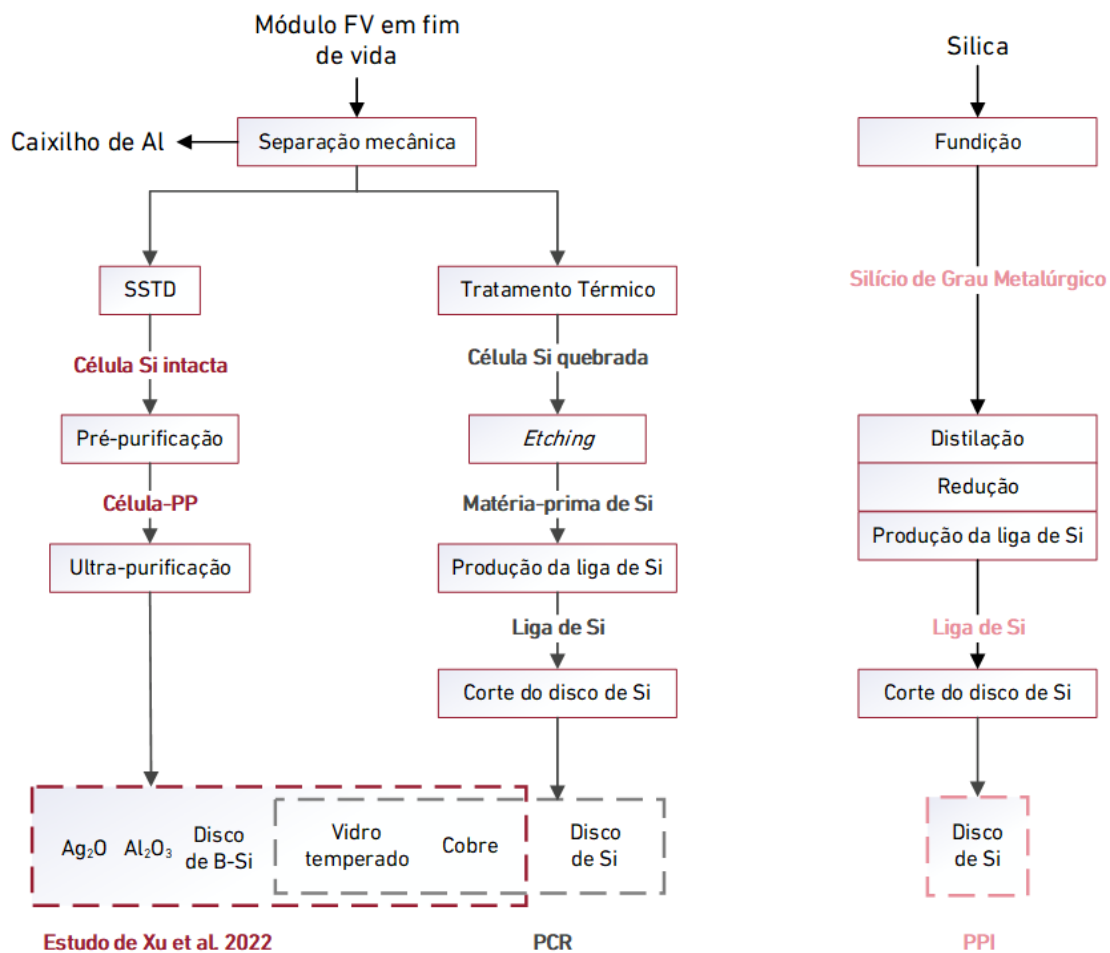


Figura 23- Ilustração esquemática do processo integrado de reciclagem e de melhoria proposto no estudo de Xju et al., e do processo de recuperação convencional para o módulo fotovoltaico de silício cristalino no final de sua vida útil, comparado ao processo de produção industrial de um disco de silício a partir da sílica (Adaptado de (Xu et al., 2022)).

Como se verifica a partir da Figura 23, a tecnologia integrada no estudo de Xu et al. permite a obtenção de um disco de Si reutilizável a partir do módulo fotovoltaico c-Si no seu final de

vida, convertendo num disco de B-Si altamente eficiente, sem aumentar a complexidade do processo, comparativamente ao processo de reciclagem convencional (Xu et al., 2022). Desta forma, Xu et al. concluíram que esta estratégia abre novas possibilidades para a gestão dos resíduos de painéis FV, contribuindo para uma evolução sustentável de tecnologia fotovoltaica (Xu et al., 2022).

Com base num estudo realizado por Maani et al., onde foram avaliados os impactes ambientais de diferentes métodos de reciclagem para painéis de silício cristalino (c-Si), a partir de um LCA, mostraram que a reciclagem destes painéis contribui em 13-25% para a redução do impacte ambiental de todo o ciclo de vida dos painéis FV (Maani et al., 2020). De um modo geral, os métodos térmicos de reciclagem resultaram em menores impactes ambientais do que os métodos químicos e mecânicos, excetuando a pirólise. A utilização de HNO_3 , comum em muitos métodos anteriormente analisados, apresenta os maiores impactes entre todos os métodos (Maani et al., 2020).

3.3. Estratégias para a valorização do silício

Após a descrição dos processos/métodos mais comuns e mais recentes para a reciclagem de painéis FV e para a recuperação e purificação do silício, foram analisados de alguns casos práticos/projetos de implementação em diversos países, bem com a regulamentação associada, relativos à reciclagem de painéis FV e respetiva recuperação do silício, de forma a servir de referência a recomendações para o contexto nacional.

Majewski et al., realizaram uma revisão aprofundada de várias políticas referentes à gestão da reciclagem de painéis FV de silício em vários países da União Europeia, Irão, Estados Unidos da América (EUA), Austrália, entre outros (Majewski et al., 2021). Deste modo, neste subcapítulo vão ser analisados alguns casos de processos de reciclagem.

3.3.1. Austrália

Na Austrália, sistemas fotovoltaicos estão a ser implantados em número recorde. Adicionalmente, as projeções sobre o aumento deste mercado na Austrália não mostram sinais de desaceleração (Majewski et al., 2021). Um estudo realizado por Rahman et al. na Austrália, revela uma análise experimental abrangente para a recuperação de Si. Este estudo propõe um processo de reciclagem que envolve algumas etapas específicas, baseadas em alguns dos métodos anteriormente mencionados.

As células de Si trituradas foram adicionadas a uma solução aquosa de KOH a 20% para purificação. Um tratamento térmico foi realizado a 80 °C por 0,5 horas, resultando na dissolução de todo o metal de alumínio e outras impurezas na solução de KOH, enquanto o silício sólido se depositava como um sedimento.

A pureza do silício refinado atingiu cerca de 99,33%, superando o nível metalúrgico (Rahman et al., 2021).

Este estudo detalhado mostra a eficiência do processo de reciclagem proposto, evidenciando a capacidade de separar o silício e o alumínio dos painéis solares reciclados. Além disso, a pureza superior do silício recuperado em comparação com os padrões metalúrgicos, confirma a eficácia do método proposto por Rahman et al., contribuindo significativamente para a reutilização de materiais valiosos e a redução do desperdício em painéis FV (Rahman et al., 2021).

3.3.2. Estados Unidos da América

Nos EUA, sendo o quarto maior mercado de painéis FV, atualmente, a quantidade acumulada de resíduos em larga escala provenientes de sistemas fotovoltaicos é estimada em cerca de 6.500 a 24.000 toneladas. No entanto, espera-se que esse número aumente para entre 170.000 toneladas e 1 milhão de toneladas até 2030 e, novamente, para aproximadamente 7,5 a 10 milhões de toneladas até 2050 (Majewski et al., 2021).

As diretrizes da *Environment Protection Agency* (EPA) predominam nas regulamentações federais nos Estados Unidos, no entanto, ainda não existe regulamentação específica para resíduos de painéis FV. Neste país, empresas como *Solar World* e *First Solar* têm vindo a apoiar a recuperação total deste resíduo. (Majewski et al., 2021)

Num estudo realizado por Huang et al., da Universidade do Estado de Arizona nos EUA, foi desenvolvido um método de reciclagem que tem como principal objetivo a recuperação completa de metais, como chumbo (99%), estanho, prata e cobre provenientes de painéis solares. Numa experiência à escala laboratorial, uma célula de silício comercial foi submetida a análise, utilizando a pirólise para separar as células de silício e a encapsulação de EVA. O processo incluiu a aplicação de lixiviação ácida (HNO_3) e a eletrodeposição sequencial para a extração dos metais (Huang et al., 2017).

De acordo com os autores, o silício recuperado foi identificado como Si-GS. Este resultado era esperado, uma vez que, nas técnicas realizadas para examinar as etapas finais do processo de reciclagem, foram utilizadas células de silício novas (não provenientes de resíduos de painéis solares descartados) (Huang et al., 2017).

A abordagem proposta por Huang et al. evidencia uma técnica abrangente para a recuperação de vários metais valiosos presentes nos painéis solares, utilizando métodos como pirólise, lixiviação ácida e eletrodeposição sequencial. Esta metodologia revela uma eficácia significativa na recuperação de materiais valiosos dos resíduos de painéis solares fotovoltaicos, contribuindo para a redução do desperdício e a reutilização de metais preciosos (Huang et al., 2017).

3.3.3. Irão

Num estudo mais complexo sobre as possíveis sinergias existentes ao longo da cadeia de valor dos painéis FV num país, Nili et al. apresentam um modelo de programação multiobjectivo, misto e não linear, para projetar uma rede de Cadeia de Valor de Painéis Fotovoltaicos (CVPF), considerando a sustentabilidade em diversos aspetos. O modelo proposto engloba não apenas o fluxo convencional, mas também o fluxo inverso na cadeia de valor, com o intuito de melhorar tanto os aspetos ambientais quanto os sociais (Nili et al., 2021).

O fluxo convencional é responsável pela produção de dois tipos de módulos FV à base de silício cristalino, o mono e o policristalino. Por outro lado, o propósito do modelo de fluxo inverso é reciclar materiais de alto valor de reciclagem separados de painéis solares em fim de vida, com o objetivo de promover a sua reutilização. Ambos os fluxos estão representados na Figura 24, mostrando todos os atores relevantes da cadeia de valor, que no caso do modelo convencional são fornecedores, produtores de discos de Si, células de Si e de módulos FV e parques de energia solar. No caso do fluxo inverso são abrangidos centros de separação, locais de recolha, centros de reciclagem de peças elétricas, centros de recuperação, incineradores de resíduos e centros de reciclagem de prata, vidro, alumínio, cobre e silício. No fluxo inverso, painéis FV em fim de vida são transportados para os centros de separação, onde ocorrem operações mecânicas e químicas para separar os componentes dos painéis. O silício reciclável é encaminhado para os centros de reciclagem de silício, onde é processado para obter Si-GE, enviado de volta para os centros de produção de discos de Si (Nili et al., 2021).

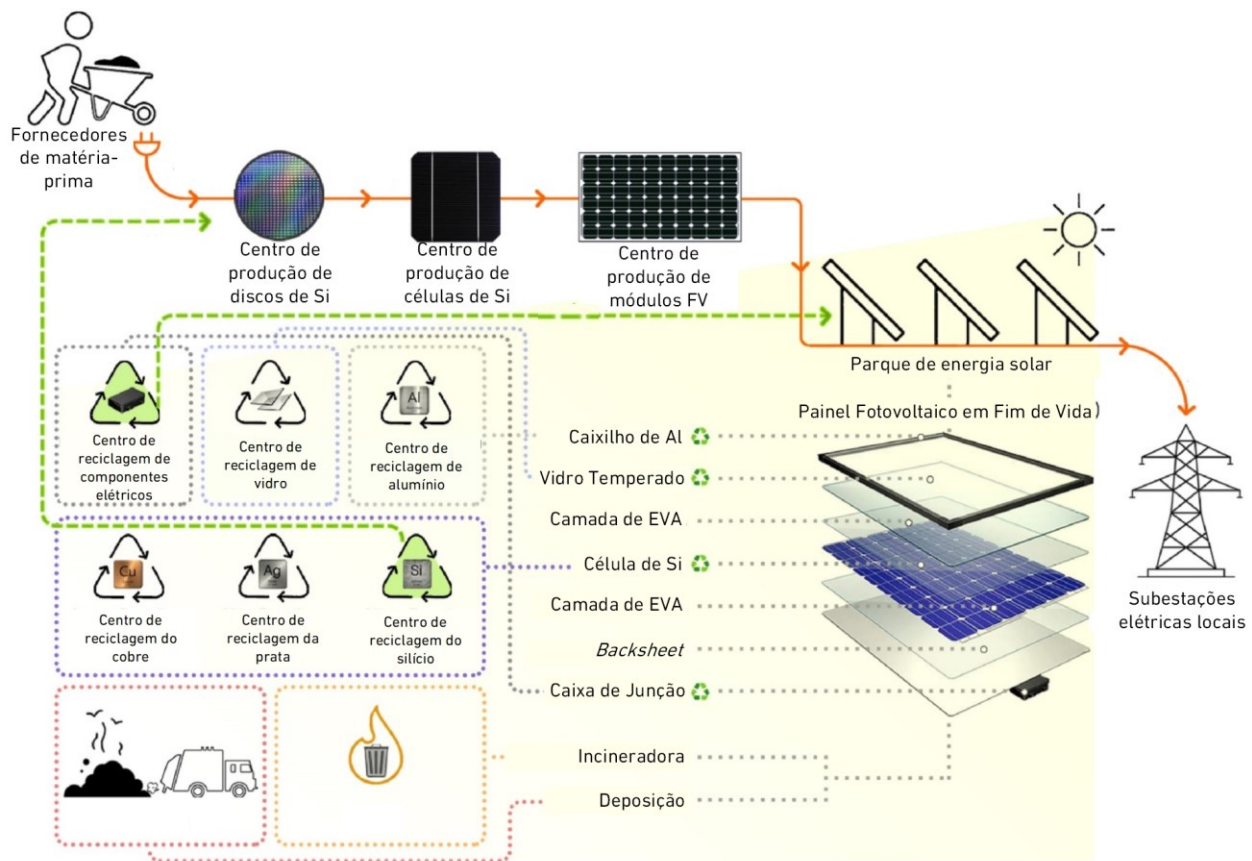


Figura 24- Esquema dos fluxos da cadeia de valor dos painéis FV (Adaptado de (Nili et al., 2021)).

Para analisar o desempenho do modelo, Nili et al. avaliaram a sua implementação num caso real, nomeadamente, no Irão. Nili et al. procederam, primeiramente, à seleção das possíveis localizações dos centros de produção de discos de Si, de células de Si e módulos FV, de parques de energia solar, centros de separação, centros de reciclagem de silício e centros de reciclagem e recuperação de peças elétricas, tendo em conta as especificações geográficas do Irão. O objetivo principal deste estudo é identificar decisões na cadeia de valor que visem minimizar custos e impactes ambientais, ao mesmo tempo que maximizam os valores sociais (Nili et al., 2021).

Nili et al. consideraram 9 localizações candidatas para centros de produção de discos de Si, 10 localizações candidatas para centros de produção de células de Si, 9 localizações candidatas para centros de produção de módulos FV e 15 localizações candidatas para parques de energia solar no fluxo convencional. Além disso, foram consideradas 12 localizações candidatas para centros de separação, 13 localizações candidatas para centros de reciclagem de silício e 5 localizações candidatas para centros de reciclagem e recuperação de peças elétricas no fluxo inverso (Nili et al., 2021).

Após análise geográfica, Nili et al. identificaram as localizações ótimas para cada uma das instalações mencionadas, ilustradas na Figura 25. Segundo Nili et al., a representação visual

oferece uma visão clara das escolhas ótimas das localizações, fornecendo informações valiosas para a implementação prática do modelo de Cadeia de Valor de Sistemas Fotovoltaicos num cenário real, neste caso no Irão (Nili et al., 2021).

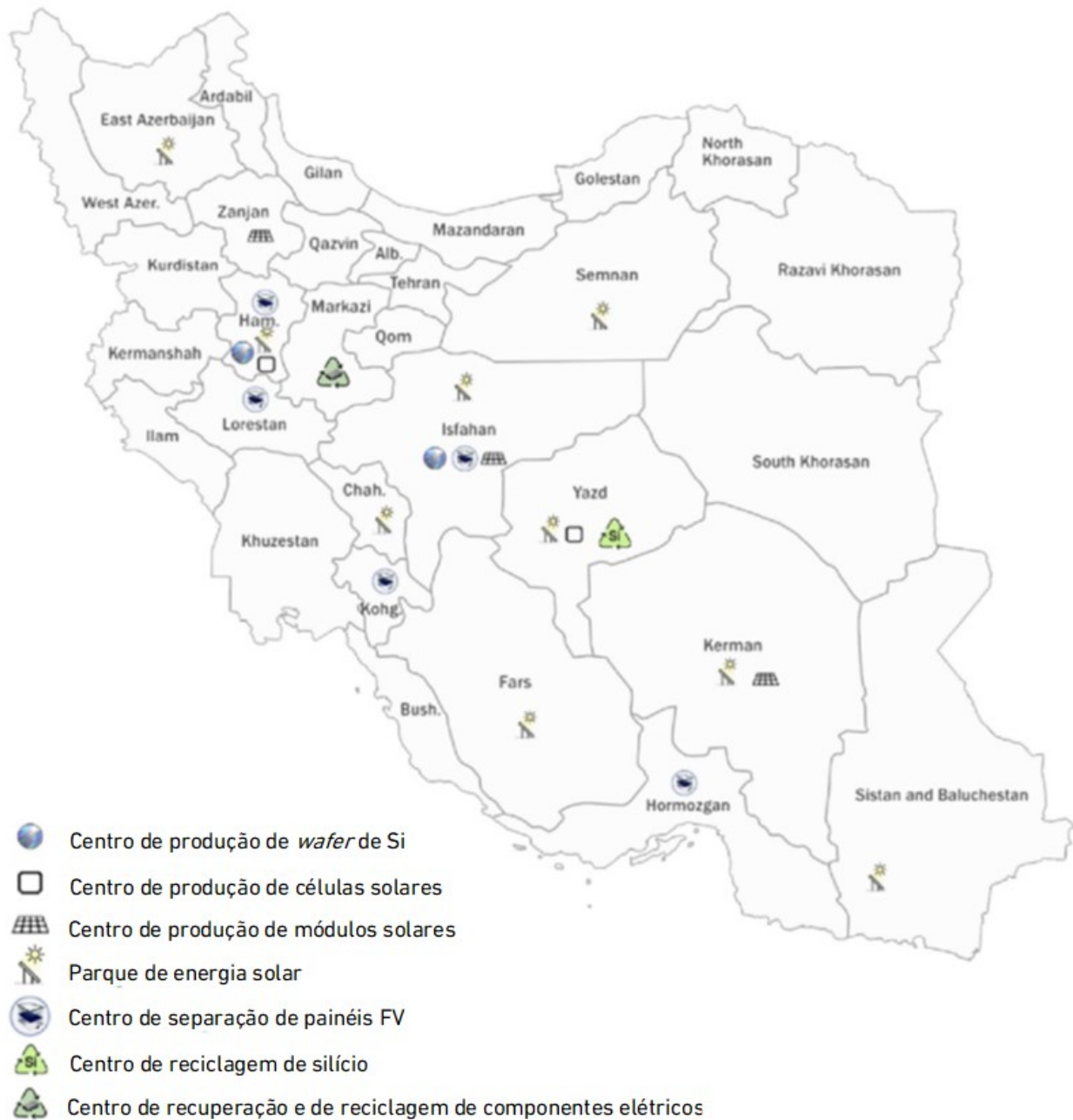


Figura 25- Ilustração das localizações geográficas ótimas das instalações envolvidas na cadeia de valor dos painéis FV, no Irão (Adaptado de (Nili et al., 2021)).

Na escolha da localização dos centros de reciclagem e de produção, Nili et al. selecionaram cidades que possuem um bom nível industrial, de forma a garantir sinergias e redução de custos, especialmente os relacionados com transporte (Nili et al., 2021).

Este estudo serve como ótimo exemplo na forma como se pode adaptar um processo de reciclagem de painéis FV, incluindo a recuperação do silício, considerando a cadeia de valor de um país, tendo-se obtidos resultados muito favoráveis (Nili et al., 2021).

3.3.4. União Europeia

A União Europeia (UE) desempenha um papel fundamental e liderante no tratamento de resíduos eletrônicos, incluindo resíduos de sistemas fotovoltaicos, bem como a sua recolha e reciclagem, sendo que, a nível global, apenas a Europa possui regulamentações específicas sobre a reciclagem de painéis FV.

Em 2003, a UE desenvolveu regulamentações de reciclagem, incluindo as Diretivas de Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (REEE), visando reduzir a quantidade de resíduos eletrônicos nos aterros (Majewski et al., 2021).

Tendo por base esta Diretiva, a União Europeia, por meio do Programa *LIFE*, desenvolveu o projeto já anteriormente mencionado, o *Full Recovery End of Life Photovoltaic*, que inclui a recuperação do silício. Este projeto inovador resultou da colaboração entre um grupo de investigação e um parceiro da indústria (PV CYCLE de Itália).

Sendo inicialmente uma iniciativa de investigação e desenvolvimento, o FRELPE evoluiu para a fase de comercialização com o envolvimento da empresa desenvolvedora SASIL Srl e dos parceiros industriais SSV, e PV CYCLE de Itália. Paralelamente, um processo similar de reciclagem entrou em funcionamento em França, conduzido pela VEOLIA e PV CYCLE de França (Majewski et al., 2021).

O FRELPE é um sistema de quatro fases projetado para reciclar aproximadamente 8.000 toneladas por ano de painéis fotovoltaicos.

O processo inicia-se com a separação de perfis de alumínio, componentes elétricos, camadas traseiras, vidro e células de silício revestidas de EVA. Na segunda fase, ocorre a separação das células de silício e camadas EVA por meio de tratamento térmico, utilizando um incinerador. A terceira fase envolve a lixiviação ácida (HNO_3) das células de silício, resultando na obtenção de Si-GM ($\approx 99\%$) e uma solução de metais potencialmente perigosos. Por fim, na quarta fase, propõe-se a eletrólise da solução metálica dentro de eletrodos de grafite porosos, com o intuito de obter prata e cobre separadamente. Outros metais presentes, como chumbo e estanho em menor quantidade, permanecem na solução. Posteriormente, essa solução, contendo menores concentrações de metais, é neutralizada com hidróxido de cálcio para produzir uma solução de nitrato de cálcio utilizável na agricultura. O resíduo resultante da filtragem dos hidróxidos metálicos recuperados é compactado em lodo prensado e encaminhado para aterros. O processo FRELPE aguarda patente desde o início de 2022 (FRELPE, 2022).

4. Considerações finais e conclusão

O objetivo deste estudo foi perceber e identificar os processos para a recuperação e purificação do silício dos resíduos de painéis fotovoltaicos, o material em massa total mais valioso e mais crítico dos painéis.

Com o aumento da capacidade instalada de painéis fotovoltaicos a nível mundial, surge a necessidade de gerir, da forma mais eficaz possível, o fim de vida destes painéis, recuperando-se as matérias-primas que o constituem.

Atualmente, existem cada vez mais painéis a chegar ao seu fim de vida nos respetivos gestores de resíduos de REEE, em Portugal, sendo ainda um desafio a incorporação de processos eficientes para a sua reciclagem e para a recuperação do silício.

Neste estudo, foram avaliados processos de purificação do silício proveniente da reciclagem convencional de painéis fotovoltaicos, sendo estes processos implementados de forma consistente na indústria e que conseguem purificar o silício de grau metalúrgico até aos níveis do silício de grau solar.

No entanto, toda a produção de novas células solares a partir do silício triturado purificado apresenta um elevado custo, correspondendo a um baixo retorno financeiro, sendo processo de *Siemens* um dos mais utilizados.

Por outro lado, retém-se da revisão do estado de arte que, mesmo na forma triturada, o silício recuperado dos painéis fotovoltaicos poderá ser purificado e utilizado noutras aplicações além da produção de novos discos de Si, nomeadamente, na produção de ânodos para baterias de lítio ou para a produção de ligas de carbetos de silício.

Com o decorrer da análise sobre este tema, verificou-se que os estudos mais recentes para a recuperação e obtenção do silício de painéis fotovoltaicos se direcionam para a obtenção intacta das células de silício, procedendo-se à sua purificação até se obter os discos de silício puro. Deste modo, ao realizar melhorias na textura destes discos, é possível reutilizá-los para a produção de novas células fotovoltaicas. Estes novos métodos são recentes e estão ainda em evolução, até ser atingida maturidade suficiente para escalar a um nível industrial. Ainda assim, esta estratégia, segundo diferentes autores, é muito eficaz para reciclar os painéis fotovoltaicos.

Posto isto, tendo em conta as estratégias e políticas sobre este tema seguidas em diversos países, principalmente países da União Europeia, e todos os estudos analisados, é possível retirar alguns aspetos fundamentais acerca da reciclagem dos painéis FV e da recuperação e purificação do silício, de modo a adaptá-los à realidade nacional.

De acordo com os diferentes estudos anteriormente mencionados, a reciclagem de painéis fotovoltaicos e a recuperação das matérias-primas que o compõem, principalmente o silício, é uma preocupação atual, estando o setor a desenvolver-se um pouco por todo o mundo. Assim, é fundamental que Portugal acompanhe a implementação destes processos.

Tomando por base o caso de estudo realizado no Irão, conclui-se que será primeiramente necessário identificar todos os possíveis intervenientes da cadeia de valor dos painéis

fotovoltaicos em Portugal e selecionar o processo de reciclagem mais adequado, tendo em conta a realidade da indústria portuguesa.

É expectável, numa primeira fase, próxima do momento atual, que este processo seja mais convencional, tendo em conta as tecnologias já disponíveis nos gestores de resíduos em Portugal. Deste modo, seriam obtidas células de silício trituradas, com posteriores processos de purificação, nomeadamente lixiviações, de modo a purificar o silício e reutilizá-lo na produção de ligas de silício, uma vez que, este é o processo que possui maior maturidade, sendo também o mais utilizado noutros países em casos concretos, como por exemplo na VEOLIA e na PV CYCLE, em França.

No entanto, segundo as tendências mais recentes, a direção dos processos de reciclagem de painéis fotovoltaicos vai de encontro à obtenção das células de silício intactas e de discos de Si purificados, o que permite a reutilização dos mesmos na produção de novos módulos fotovoltaicos. Deste modo, recomenda-se, numa fase posterior, a adaptação dos processos de reciclagem em Portugal de forma permitir obter os discos de Si intactos e purificados. Esta deverá ser, a longo prazo, a estratégia mais adequada a adotar para reciclar os painéis fotovoltaicos.

Conclui-se assim que é fundamental que Portugal, a cadeia de valor associada aos REEE, se disponibilize para definir estratégias integradoras e holísticas para reciclar os painéis fotovoltaicos, possibilitando a recuperação do silício de elevada pureza para a possível reutilização.

Por fim, é de grande relevância a realização de trabalhos futuros neste tema, nomeadamente, a análise de todos os intervenientes da cadeia de valor dos painéis fotovoltaicos em Portugal e, deste modo, perceber que sinergias podem ser criadas e identificar os possíveis interessados na implementação dos processos analisados neste estudo.

5. Bibliografia

- APREN. (2023). <https://www.apren.pt/>
- Chigondo, F. (2017). From Metallurgical-Grade to Solar-Grade Silicon: An Overview. *Silicon*, 10(3), 789-798. <https://doi.org/10.1007/s12633-016-9532-7>
- Deng, R., Zhuo, Y., & Shen, Y. (2022). Recent progress in silicon photovoltaic module recycling processes. *Resources, Conservation and Recycling*, 187. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106612>
- Divya, A., Adish, T., Kaustubh, P., & Zade, P. S. (2023). Review on recycling of solar modules/panels. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 253. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.112151>
- FRELP. (2022). *The Frelp Project*. <https://www.frelp.info/>
- Huang, W.-H., Shin, W. J., Wang, L., Sun, W.-C., & Tao, M. (2017). Strategy and technology to recycle wafer-silicon solar modules. *Solar Energy*, 144, 22-31. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.01.001>
- IEA. (2023). *Critical Minerals*. <https://www.iea.org/topics/critical-minerals>
- INEGI. (2022). *Análise de viabilidade de implementação de processos de reciclagem de painéis fotovoltaicos e reutilização de materiais resultantes em novos processos produtivos*.
- IRENA, & IEA. (2016). End of life management- solar photovoltaic panels.
- Kang, S., Yoo, S., Lee, J., Boo, B., & Ryu, H. (2012). Experimental investigations for recycling of silicon and glass from waste photovoltaic modules. *Renewable Energy*, 47, 152-159. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.04.030>
- Latunussa, C. E. L., Ardente, F., Blengini, G. A., & Mancini, L. (2016). Life Cycle Assessment of an innovative recycling process for crystalline silicon photovoltaic panels. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 156, 101-111. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.03.020>
- Liang, Y., Sun, W., Zhu, Y. G., & Christie, P. (2007). Mechanisms of silicon-mediated alleviation of abiotic stresses in higher plants: a review. *Environ Pollut*, 147(2), 422-428. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.06.008>
- Liu, Y., Kong, J., Zhuang, Y., Xing, P., Yin, H., & Luo, X. (2019). Recycling high purity silicon from solar grade silicon cutting slurry waste by carbothermic reduction in the electric arc furnace. *Journal of Cleaner Production*, 224, 709-718. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.187>
- Maani, T., Celik, I., Heben, M. J., Ellingson, R. J., & Apul, D. (2020). Environmental impacts of recycling crystalline silicon (c-Si) and cadmium telluride (CDTE) solar panels. *Sci Total Environ*, 735, 138827. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138827>
- Majewski, P., Al-shammari, W., Dudley, M., Jit, J., Lee, S.-H., Myoung-Kug, K., & Sung-Jim, K. (2021). Recycling of solar PV panels- product stewardship and regulatory approaches. *Energy Policy*, 149. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2020.112062>
- Nili, M., Seyedhosseini, S. M., Jabalameli, M. S., & Dehghani, E. (2021). A multi-objective optimization model to sustainable closed-loop solar photovoltaic supply chain network design: A case study in Iran. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 150. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111428>
- Pichel, J. W., & Yang, M. R. (2005). Solar powered: An emerging growth industry facing severe supply constraints. *Piper Jaffray*.

- PrecedenceResearch. (2023). *Solar Cell Market - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, Regional Outlook, and Forecast 2023-2032*. <https://www.precedenceresearch.com/solar-cell-market>
- Rahman, M. M., Mateti, S., Sultana, I., Hou, C., Falin, A., Cizek, P., Glushenkov, A. M., & Chen, Y. (2021). End-of-Life Photovoltaic Recycled Silicon: A Sustainable Circular Materials Source for Electronic Industries. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2(11). <https://doi.org/10.1002/aesr.202100081>
- Riahi, S., McKenzie, J. A., Sandhu, S., & Majewski, P. (2023). Towards net zero emissions, recovered silicon from recycling PV waste panels for silicon carbide crystal production. *Sustainable Materials and Technologies*, 36. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2023.e00646>
- Wang, H. Y., Tan, Y., Li, J. Y., Li, Y. Q., & Dong, W. (2012). Removal of silicon carbide from kerf loss slurry by Al-Si alloying process. *Separation and Purification Technology*, 89, 91-93. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.01.021>
- Xu, X., Lai, D., Wang, G., & Wang, Y. (2021). Nondestructive silicon wafer recovery by a novel method of solvothermal swelling coupled with thermal decomposition. *Chemical Engineering Journal*, 418. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129457>
- Xu, X., Lai, D., Wang, W., & Wang, Y. (2022). A systematically integrated recycling and upgrading technology for waste crystalline silicon photovoltaic module. *Resources, Conservation and Recycling*, 182. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106284>
- Ye, X., Zou, S., Chen, K., Li, J., Huang, J., Cao, F., Wang, X., Zhang, L., Wang, X. F., Shen, M., & Su, X. (2014). 18.45%-Efficient Multi-Crystalline Silicon Solar Cells with Novel Nanoscale Pseudo-Pyramid Texture. *Advanced Functional Materials*, 24(42), 6708-6716. <https://doi.org/10.1002/adfm.201401589>
- 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(7), 797-807. <https://doi.org/10.1080/10962247.2014.891540>
- Zhang, Z., Yang, N., Xi, F., Chen, X., Li, S., Ma, W., Lei, Y., & Deng, R. (2022). Purification of silicon from waste photovoltaic cells and its value-added application in lithium-ion batteries. *New Journal of Chemistry*, 46(24), 11788-11796. <https://doi.org/10.1039/d2nj01093c>
- Zubas, A. R., Fischer, M., Gervais, E., Herceg, S., & Nold, S. (2023). Combining circularity and environmental metrics to assess material flows of PV silicon. *EPJ Photovoltaics*, 14. <https://doi.org/10.1051/epjpv/2022031>

MAIS DE 35 ANOS
A CONVERTER
CONHECIMENTO
EM VALOR

**INEGI - Instituto de Ciência e Inovação
em Engenharia Mecânica e Engenharia Industrial**

Campus da FEUP | Rua Dr. Roberto Frias, 400 | 4200-465 Porto | PORTUGAL
T. +351 22 957 87 10 | F. +351 22 953 73 52 | inegi@inegi.up.pt

www.inegi.pt

