

PRODUÇÃO E ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA PARA ENCAPSULAMENTO DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS¹

Thiago Moreira Pinto²

Gislene Custódio³

Igor Alessandro Carvalho⁴

José Roberto Tavares Branco⁵

Resumo

Este trabalho tem como objetivos a produção e o estudo da fotodegradação de compósitos com matriz polimérica de poli (tereftalato de etileno) (PET) como base para fins encapsulantes de células fotovoltaicas. Utilizou-se o quartzo como aditivo no PET, cujo uso é justificado pela sua ação na redução da hidrólise do polímero e pela sua característica de absorvedor de radiação ultravioleta (UV), quando irradiado com raios gama. Foi objeto de estudo o efeito da cominuição do quartzo e da radiação com raios gama no seu comportamento espectroscópico com base em ensaios de fluorescência de raios X, difratometria de raios laser, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de UV-Vis-NR e difração de raios X. A ênfase deste trabalho é dada ao fenômeno da fotodegradação do poli(tereftalato de etileno) que ocorre quando o polímero é exposto a comprimentos de onda correspondentes ao ultravioleta (UV). Detectou-se alumínio substitucional no quartzo pela fluorescência de raios X, que é um centro de cor responsável pela absorção de radiação da região do ultravioleta. Os resultados da difração de raios X indicam que o pó de quartzo usado nos compósitos pode conter tensões residuais de moagem. Os resultados de microscopia eletrônica de varredura e de difratometria a laser apontam que o tamanho, a forma e a natureza das partículas podem influenciar em suas propriedades físicas e químicas. Nas análises de UV-Vis-NR das partículas PET e quartzo, verificou-se um aumento da extinção quanto menor a granulometria do pó.

Palavras-chave: Compósitos; Fotovoltaico; PET; Quartzo.

PRODUCTION AND STUDY OF FOTODEGRADATION OF COMPOSITES OF POLIMERIC MATRIX USED FOR ENCAPSULANT IN FOTOVOLTAIC CELLS

Abstract

The objective of this work is: the production and study of photodegradation of composites with poly(terephthalate ethylene) (PET) polymeric matrix so as to encapsulate photovoltaic cells. It has been used quartz as additive in the PET, because it reduces the polymer hydrolysis and absorbs ultraviolet radiation (UV), when irradiated by gamma rays. The objective of study was the effect of comminution of quartz and gamma rays irradiation on its spectroscopic behaviour, analyzed through X-ray fluorescence essays, laser diffractometry, scanning electron microscope (SEM), UV-Vis-NR spectroscopy and X-ray diffraction. The emphasis of this work is the phenomenon of PET photodegradation, that occurs when the polymer is exposed to wave lengths that correspond to ultraviolet. It has been detected substitutional aluminium in the quartz by X-ray fluorescence, which is responsible for the absorption of ultraviolet radiation. The results of X-ray diffraction indicate the quartz powder used on the composites may contain residual stresses of milling. The results of SEM and laser diffractometry point out the size, shape and nature of particles can influence on its physics and chemical properties. In the UV-Vis-NR analysis of PET and quartz, it has been checked that the smaller the powder particle size, the more intense is the extinction.

Key words: Composites; Photovoltaics; PET; Quartz.

¹ Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

² Graduando em engenharia metalúrgica na UFMG, bolsista de iniciação-científica e apresentador do trabalho.

³ Doutora em engenharia de materiais pela UFOP e orientadora do trabalho.

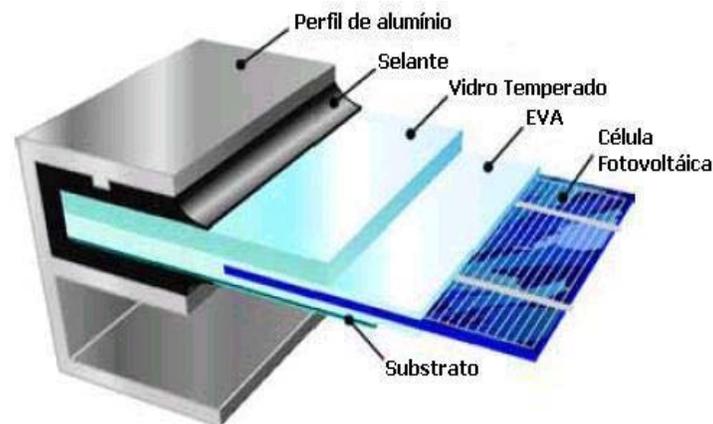
⁴ Mestrando em engenharia de materiais pela UFOP e co-orientador do trabalho.

⁵ Coordenador do núcleo de materiais solares do CETEC e professor da Rede Temática de Engenharia de Materiais (REDEMAT/UFOP).

1 INTRODUÇÃO

Atualmente o problema da captação de energia solar não está necessariamente na sua coleta, e sim coletá-la a baixo custo, uma vez que se fazem necessárias grandes áreas de coleta, devido à densidade de força solar típica de 500 a 1000 N/m². Sendo assim, qualquer diminuição de custo em um elemento destas células pode promover uma redução significativa no custo final. É também necessário que os componentes da célula durem o máximo o possível, ou seja, sejam resistentes à degradação química, térmica e à radiação solar.⁽¹⁾

Os encapsulantes de células fotovoltaicas são materiais, em geral, poliméricos que as protegem contra a umidade, poeira e sujeiras. Um dos problemas mais sérios encontrados pelos materiais encapsulantes de células fotovoltaicas é a fotodegradação por exposição à radiação ultravioleta (UV) que provoca cisão das cadeias poliméricas e pode levar à fratura do encapsulante, o que inutiliza a célula. É bem conhecido que a fotólise provoca quebra de cadeias poliméricas, diminuindo a massa molar e levando o polímero à volatilização em produtos como CO e CO₂, além da formação de grupos de ácidos carboxílicos, hidroperóxidos e carbonílicos, característicos de degradação de polímeros sob a ação da luz do Sol. Este processo é favorecido pela presença de O₂, e permite a entrada de gases atmosféricos tidos como poluentes. Uma alternativa para evitar que isto ocorra é a adição de particulados de absorvedores de ultravioleta.⁽²⁾



Fonte: *Energia fotovoltaica: manual sobre tecnologias projeto e instalação*, 2004, p.76.

Figura 1. Esquema de um módulo fotovoltaico.

A Figura 1 mostra o esquema de um módulo fotovoltaico, onde é usado o copolímero EVA. O EVA é hoje o material mais utilizado como encapsulante em células fotovoltaicas, pois suas propriedades mecânicas e químicas atendem às especificações para tal uso, citadas na Tabela 1. Um ponto positivo do EVA para este uso é seu baixo custo em relação a outros materiais que atendem a estas especificações, porém muito mais caros, como é o caso dos silicones.

Tabela 1. Condições para aplicação de um polímero como encapsulante em células fotovoltaicas.

Temperatura de transição vítrea	< -40 °C (para invernos em desertos)
Transmissão de luz hemisférica total	> 90% da luz incidente
Hidrólise	Nenhuma a 80 °C e 100% de HR
Absorção de água	< 0,5 wt% a 100% de HR
Resistência à oxidação térmica	Estável acima de 85 °C
Fluidez mecânica	Nenhuma a 90 °C
Módulo de tensão	< 20,7 MPa (< 3000 Psi) a 25 °C
Temperatura de fabricação	Menor ou igual a 171 °C
Pressão de fabricação por laminação	Menor ou igual a 1 atm
Inércia química	Nenhuma reação a 90 °C
Degradação por absorção de UV	Nenhuma a comprimentos de onda maiores que 350 nm
Turvamento	Nenhum a 80 °C
Odor, toxicidade	Nenhum

Fonte: Czaderna, Pern (1996)

De acordo com a Tabela 1, é observado que somente os silicones satisfazem a todas as especificações. O EVA foi escolhido porque foi o polímero que mais se adaptou em potencial, devido às suas qualidades que satisfazem em parte a Tabela 1 e principalmente em relação ao seu baixo custo, motivo pelo qual hoje já é utilizado em escala industrial. Para ser viável economicamente, além do baixo custo, o polímero tem de ter boa processabilidade, alta transmissão óptica, alta constante dielétrica, baixa absorção de água, baixa permeabilidade, alta resistência à degradação UV e à oxidação térmica, boa adesão, resistência mecânica e resistência química.

O PET se faz alvo deste estudo por ser um material que atende boa parte das especificações acima citadas, além de ser um termoplástico, podendo ser obtido da reciclagem de garrafas pós-consumo. Junto ao PET, foi testado o quartzo irradiado com raios gama, cujo comportamento óptico consiste na absorção de radiação ultravioleta UV, que pode reduzir a fotodegradação do PET. Um absorvedor de radiação de comprimento de onda na faixa do ultravioleta (UV), o Tinuvin®, foi também adicionado ao compósito quartzo/PET para testar suas propriedades de absorção desse tipo de radiação.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Caracterização do Quartzo Cominuído

A caracterização qualitativa da distribuição de partículas de quartzo cominuído foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) apresentada na Figura 2 a, b e c. Para a realização das imagens, as partículas de quartzo cominuído foram aderidas em fita de carbono e em seguida encaminhadas ao laboratório de microscopia eletrônica, no Setor de Geologia, da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP).

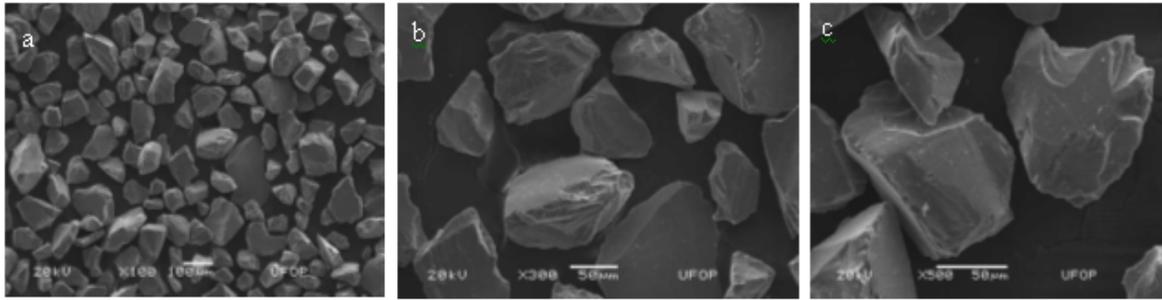


Figura 2. Imagens de MEV geradas por elétrons secundários em três diferentes ampliações: (a) 100X, (b) 300X e (c) 500X.

Para caracterizar quantitativamente a distribuição de partículas de quartzo cominuído, foi utilizado um instrumento do tipo CILAS ($\lambda = 830 \text{ nm}$) com uma amplitude de detecção de tamanho de partículas entre 0,3 a 400 μm , numa potência de luz variável de 5 a 10mW. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma NBR 5778, que trata da distribuição de tamanho de pós-metálicos e compostos relacionados por espalhamento de luz, no Setor de Tecnologia Mineral da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC).

2.2 Fluorescência de Raios X

Foram realizados ensaios de fluorescência de raios X, num aparelho EDX-800 com atmosfera de vácuo, utilizando um colimador de 10nm para determinação da composição química do quartzo. Os parâmetros de medida estão apresentados na Tabela 2. Os ensaios foram realizados Setor de Análises Químicas da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC).

Tabela 2. Parâmetros de medida de fluorescência de raios X (2006).

Análise DT(%)	Faixas Kv	μA	Aquisição (keV)	Análise (keV)	Tempo(s)
Ti-U 25	Rh 50	34	0-40	0.0-40.0	Real-147
Na-Sc 24	Rh 15	287	0-20	0.0-4.4	Real-150

2.3 Difração de Raios X (DRX)

As análises de difração de raios X foram realizadas num aparelho “SHIMADZU X-RAY DIFFRACTOMETER XRD 6000” no Setor de Análises Químicas da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC). Utilizou-se radiação $\text{Cu K}\alpha$, com tubo de raios X operando a 30mA e 40kV. A velocidade de varredura foi de 2graus/min, no modo contínuo entre 10 a 90° (2theta). As amostras que foram submetidas à análise são partículas de quartzo irradiado e não irradiado e lâminas de quartzo irradiadas e não irradiadas com raios gama de dimensões 10x20x1mm³, produzidas a partir da mesma amostra, que foi posteriormente cominuída. A comparação dos resultados das medidas nas partículas e nas lâminas foi baseada em tamanho e natureza.

2.4 Ensaios UV – VIS –NR

Os ensaios de UV-Vis-NR foram realizados no Setor de Análises Químicas da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC), visando-se uma análise da extinção da luz promovida pelo pó de quartzo produzido. Realizou-se uma comparação entre os resultados anteriores e posteriores ao processo de irradiação gama. O aparelho utilizado foi um SPECORD 210 analytikjena, com 1 nm de resolução e uma velocidade de varredura de 5 nm/s. As diferentes faixas de distribuição de pó de quartzo irradiado e não irradiado foram imersas numa solução de água deionizada e carbopol, em cubetas de quartzo, formando um gel consistente o suficiente para manter as partículas em suspensão, sem sedimentarem. As partículas foram distribuídas dentro da solução em gel com densidade de distribuição de 0,025 g/ml. Em seguida foram submetidas à radiação ultravioleta para realização das medidas. As lâminas de quartzo produzidas também foram submetidas ao ensaio de UV-vis-NR, nas mesmas condições prescritas, tendo em vista uma comparação entre o comportamento óptico do quartzo irradiado e não irradiado com raios gama numa estrutura laminar e em partículas.

2.5 Produção de Filmes de PET

Foram produzidos oito filmes compósitos de PET/Tinuvin[®]/Quartzo irradiado e não irradiado, sendo alteradas as composições químicas de cada filme de acordo com a Tabela 3:

Tabela 3. Composição química dos filmes compósitos de PET/Tinuvin[®]/Quartzo (2006).

Amostra	Quantidade PET	Quantidade de Tinuvin [®]	Quantidade de Quartzo; Tipo; Granulometria
1	0,925 g	-	0,092 g; irradiado; 100,74µm
2	0,925 g	0,092 g	0,092 g; irradiado; 100,74µm
3	0,925 g	-	0,092 g; irradiado; 20,63µm
4	0,925 g	0,092 g	0,092 g; irradiado; 20,63µm
5	0,925 g	-	0,092 g; não-irradiado; 100,74µm
6	0,925 g	0,092 g	0,092 g; não-irradiado; 100,74µm
7	0,925 g	-	0,092 g; não-irradiado; 20,63µm
8	0,925 g	0,092 g	0,092 g; não-irradiado ; 20,63µm

Os filmes foram produzidos por solução química, através do uso dos solventes fenol e tetracloroetano na proporção 60:40 em peso, a uma temperatura de cem graus celsius, sob agitação constante, até a dissolução completa do pó de PET. A suspensão foi depositada em lâminas de vidro, previamente untada com graxa de silicone, e deixadas em repouso por 20 dias até a evaporação dos solventes.

2.6 Produção de Filmes Finos de EVA

De acordo com Patterson e Pyle,⁽³⁾ o tolueno se mostrou um polímero adequado para a dissolução do EVA. A quantidade mínima de solvente para dissolver 25g de EVA foi de 75g. O tolueno utilizado foi de grau analítico com 99,5% de pureza e no estado líquido. Sendo a densidade do tolueno de 0,867g/L, cada grama de EVA necessitaria de 3,4602mL de tolueno. Com os experimentos feitos, foi constatado que a dissolução do

EVA só se mostrou eficiente quando a quantidade de tolueno utilizada foi maior ou igual a 5,0mL por grama de EVA. Os filmes foram produzidos misturando o EVA e o tolueno sob agitação e taxa de aquecimento de 10°C/min até 80°C, onde manteve-se a temperatura por cerca de 20 minutos. Então, as soluções foram vertidas em placas de Petri, onde foram deixadas ao ar para evaporação do solvente. O EVA utilizado foi cedido pela Polietileno-SP, e estava em formas de grânulos de cerca de 5mm de diâmetro, o que facilitou a sua dissolução.

3 RESULTADOS

3.1 Caracterização do Quartzo Cominuído

As partículas de quartzo foram separadas por sua granulometria após a cominuição. Essa separação foi realizada num equipamento conhecido por Cyclosizer e as faixas granulométricas resultantes são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Separação das partículas de quartzo por ciclones (2006).

Ciclone	Diâmetro padrão (micra)	Diâmetro do corte (micra)	Peso retido (g)	% retida	% acumulada	% passante
Nº1	42,70 ± 1,0	40,10	11,15	30,70	30,70	69,30
Nº2	30,50 ± 0,5	28,64	4,46	12,28	42,98	57,02
Nº3	22,10 ± 0,5	20,75	4,27	11,77	54,75	45,25
Nº4	15,00 ± 0,5	14,09	4,18	11,51	66,26	33,74
Nº5	12,00 ± 0,5	11,27	2,45	6,76	73,02	26,98
Overflow do ciclone 5			9,80	26,98	100,00	
Total			36,31	100,00		

Fonte: Carvalho (2005)⁽⁴⁾.

É interessante perceber que as medidas resultantes da separação de tamanhos no Cyclosizer não são condizentes em tamanhos com a caracterização feita pela microscopia eletrônica de varredura (MEV). Novos estudos estão sendo realizados no sentido de elucidar a diferença acusada pelos dois métodos de caracterização.

3.2 Fluorescência de Raios X

De acordo com a Figura 3 e da tabela inserida em seu canto direito superior, podemos afirmar que o material analisado (partículas de quartzo cominuído) possui Al₂O₃ em sua composição, o que de acordo com Nunes e Lameiras,⁽⁵⁾ é um indicativo que este tipo de quartzo possui o centro de cor capaz de absorver comprimentos de onda na faixa do ultravioleta.

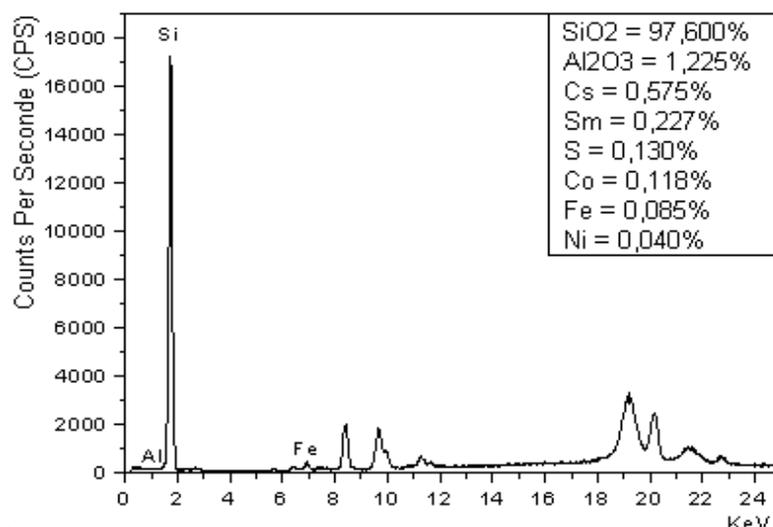


Figura 3. Resultado da fluorescência de Raios X de quartzo selecionado com análises quantitativas da composição química do quartzo.

3.3 Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 4 a e b, nota-se o fenômeno de deslocamento dos picos relativo ao plano (101) e suas mudanças de forma. O pico relativo ao plano (101) foi escolhido por ser o de maior intensidade para o quartzo. Nestas análises foi verificado que, com a diminuição do tamanho das partículas, a intensidade dos picos diminuiu tanto para partículas do quartzo irradiado quanto para o quartzo não-irradiado. Este resultado, a princípio, descarta a possibilidade de que a radiação gama tenha sido a responsável por alterações na estrutura da rede do quartzo que provocassem esta diminuição de intensidade. Apesar disto observou-se que, para amostras de quartzo irradiado, a intensidade dos picos é menor do que para as amostras de quartzo não-irradiado. Além disso, os dois tipos de amostras não seguiram o mesmo padrão de diminuição de intensidade.

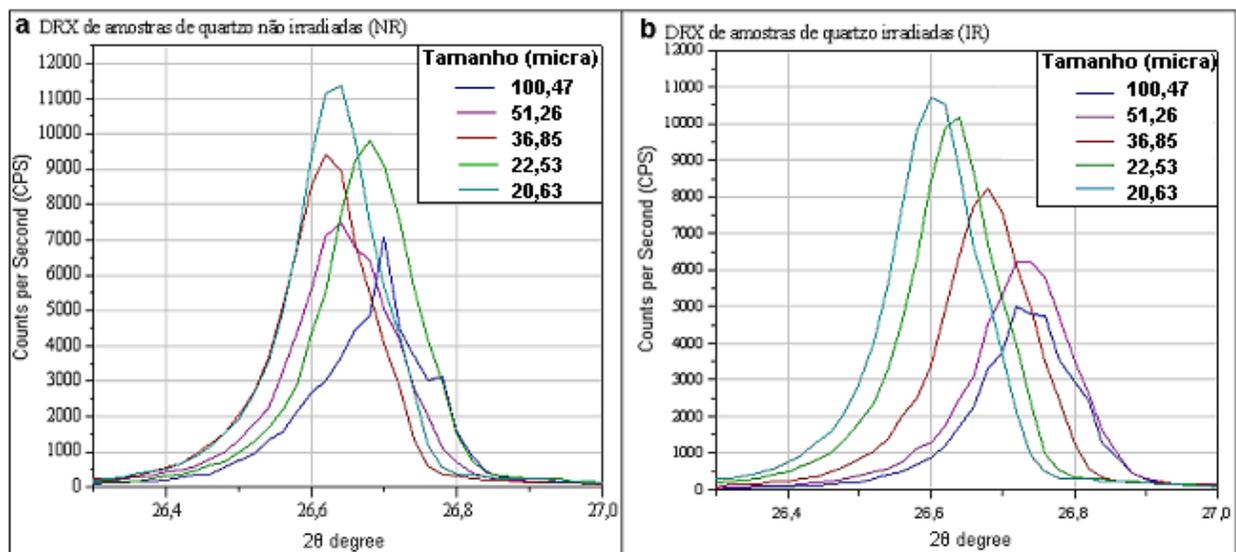


Figura 4. DRX para amostras de quartzo (a) não irradiadas e (b) irradiadas.

3.4 Produção de Filmes de PET

Os filmes de PET com quartzo e Tinuvin[®] foram produzidos com sucesso, não apresentando trincas e/ou contaminações aparentes, e foram utilizados para os ensaios de degradação em câmara Q-UV com intemperismo artificial.

3.5 Medidas de Espectroscopia de Uv-Vis-Nr de Partículas de Quartzo

Na Figura 5 (a) são mostrados os espectros de extinção no UV-Vis-NR das amostras não irradiadas cominuídas e separadas por faixas de tamanho de partícula enquanto na Figura 5 (b) estão os espectros correspondentes das amostras irradiadas e depois cominuídas. Foram mantidas densidades de distribuição no gel de carbopol constantes de 0,025g/mL nas amostras deste estudo. Analisando as figuras 5 (a) e (b), é possível observar que a extinção aumenta com a diminuição do tamanho das partículas, o que pode ser causado por um aumento devido à absorção ou um aumento devido ao espalhamento.

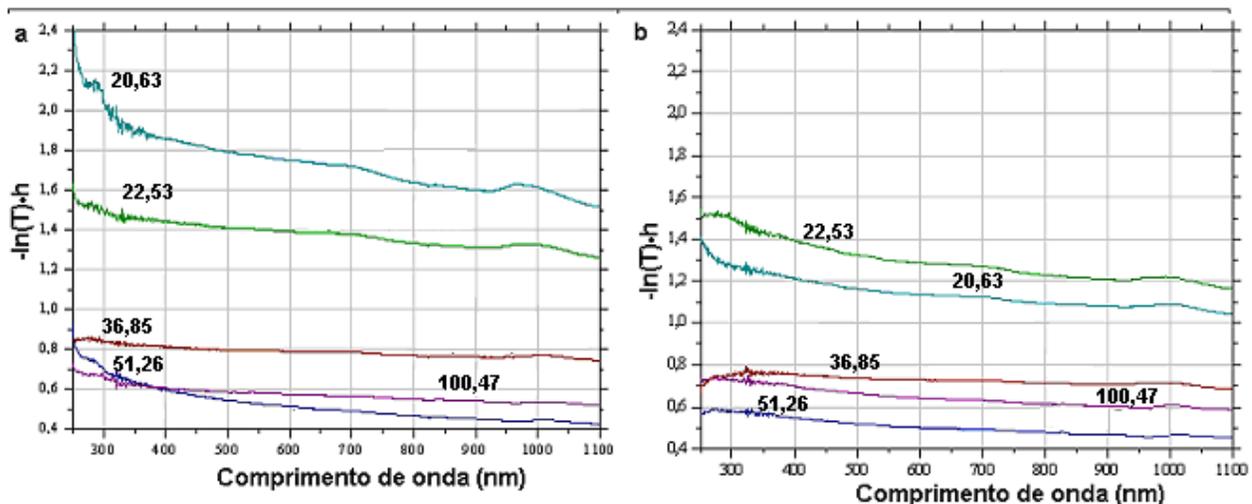


Figura 5: (a) espectro da extinção de amostras de quartzo não irradiado; (b) espectro da extinção de amostras de quartzo irradiado

3.6 Produção de Filmes Finos de EVA

A produção de filmes finos de EVA a partir de um EVA em grânulos foi bem sucedida em partes. O tolueno, para este tipo de EVA, realmente se mostrou um solvente adequado, de acordo com Patterson e Pyle.⁽³⁾ Mas os filmes produzidos apresentavam tendências a ondulações na superfície, provavelmente pelo fato do EVA ser um elastômero. Foi então aplicada uma tensão de compressão no EVA ainda em solução com o tolueno, para que ele formasse um filme fino sem ondulações na superfície, após a evaporação do solvente. Entretanto, ocorreram rachaduras no filme de EVA devido à tendência do EVA a se solidificar formando ondulações ter prevalecido sobre a força de compressão.

4 DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Pode-se concluir, com o trabalho feito até agora, que o quartzo irradiado com raios gama possui o alumínio substitucional em sítio tetraédrico formando centros de cor que, de acordo com Nunes e Lameiras,⁽⁵⁾ é um indício que ele pode absorver e/ou espalhar comprimentos de onda na faixa do ultravioleta e no restante de espectro visível, até o infravermelho.

Os resultados da difração de raios X, embora ainda preliminares, apontam um direcionamento correto do processo de produção, no qual se deseja obter um particulado mais próximo possível do ideal. No entanto, altos valores de tensões residuais não são características desejadas de um aditivo de filmes encapsulantes de células fotovoltaicas. Mais estudos então sendo realizados no sentido de se aproximar das características ideais que um particulado deve ter para ser utilizado como aditivo no estudo em questão. O deslocamento dos picos em relação ao ângulo padrão 2θ do plano (101) e a mudança da intensidade dos picos com o tamanho das partículas de quartzo, são fenômenos que podem vir a demonstrar que o pó de quartzo produzido neste trabalho apresenta uma possível aproximação às características de um pó ideal, com exceção da amostra não irradiada 4, que não seguiu o comportamento padrão das demais amostras.

A dissolução do EVA encapsulante de células fotovoltaicas, não obteve sucesso com o solvente tolueno. Apesar do solvente ter sido eficaz na dissolução do EVA cedido pela Polietileno-SP, ele não se adequou como solvente ao EVA encapsulante das células fotovoltaicas. Isto ocorreu provavelmente porque existem diversas formulações de EVA no mercado, com diferentes teores de etileno, sendo que o tolueno não se mostrou adequado a dissolução destes dois tipos de EVA.

Agradecimentos

T. M. Pinto agradece à FAPEMIG pela bolsa de Iniciação Científica.

REFERÊNCIAS

- 1 CZANDERNA, A. W.; PERN, F. J. Encapsulation of PV Modules Using Ethylene Vinyl Acetate Copolymer as Pottant: A Critical Review. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Golden-USA, n. 43, p.101-181, 1996.
- 2 PERN, F.J. Factors that affect EVA encapsulant discoloration rate upon accelerate exposure. **Solar Energy Materials Research and Solar Cells**, Golden-USA, n. 41/42, p. 587-615, 1996.
- 3 PATTERSON JR, J. R.; PYLE, L. W. **Coating Composition**. United States Patent 4866111, 9 dez 1989. Disponível em: <<http://www.freepatentsonline.com/4866111.html>>. Acesso em: 2 out. 2006.
- 4 CARVALHO, I. A. S. **Produção e estudo da fotodegradação de compósitos de matriz polimérica para encapsulamento de células fotovoltaicas**. Projeto de Pesquisa. LATER-SDT-Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, Belo Horizonte, nov. 2005.
- 5 NUNES, E. H. M.; LAMEIRAS, F. S. The Optical Absorption of Gamma Irradiated and Heat-Treated Natural Quartz. **Materials Research**, São Paulo, v. 8, n. 4, p. 305-308, dez. 2005.