

CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA



Universidade Federal  
de Campina Grande

YUKIO FERREIRA YABUTA

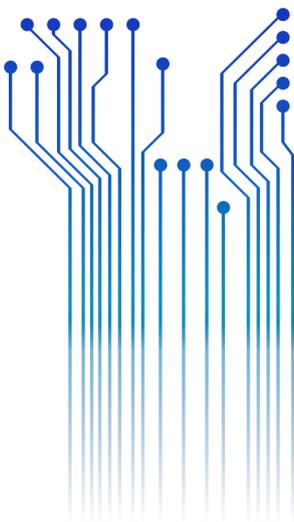


Centro de Engenharia  
Elétrica e Informática

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO  
IMPACTO AMBIENTAL DA FABRICAÇÃO DO SILÍCIO FOTOVOLTAICO



Departamento de  
Engenharia Elétrica



Campina Grande  
Outubro de 2016

YUKIO FERREIRA YABUTA

IMPACTO AMBIENTAL DA FABRICAÇÃO DO SILÍCIO FOTOVOLTAICO

*Trabalho de Conclusão de Curso submetido à  
Coordenação do Curso de Graduação de  
Engenharia Elétrica da Universidade Federal  
de Campina Grande como parte dos requisitos  
necessários para a obtenção do grau de  
Bacharel em Ciências no Domínio da  
Engenharia Elétrica.*

Área de Concentração: Processamento de Energia

Orientador:

Professor Leimar de Oliveira, D. Sc.

Campina Grande, 2016

YUKIO FERREIRA YABUTA

IMPACTO AMBIENTAL DA FABRICAÇÃO DO SILÍCIO FOTOVOLTAICO

*Trabalho de Conclusão de Curso submetido à  
Coordenação do Curso de Graduação de  
Engenharia Elétrica da Universidade Federal  
de Campina Grande como parte dos requisitos  
necessários para a obtenção do grau de  
Bacharel em Ciências no Domínio da  
Engenharia Elétrica.*

Área de Concentração: Processamento de Energia

Aprovado em        /        /

**Professor Francisco das Chagas Fernandes Guerra, D. Sc.**  
Universidade Federal de Campina Grande  
Avaliador

**Professor Leimar de Oliveira, D. Sc.**  
Universidade Federal de Campina Grande  
Orientador, UFCG

Dedico este trabalho à minha irmã Janaina, por ter me proporcionado todo amor e exemplo para que eu pudesse ter um futuro profissional. Aos meus irmãos, pelo apoio imensurável.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter me dado forças diariamente para conseguir finalizar meu curso.

Agradeço a essa Instituição, pela minha acolhida e pelas condições oferecidas, que me permitiram concluir este trabalho.

Agradeço também aos meus pais (*in memoriam*), Masayuki e Francisca, por ter se esforçado tanto para me proporcionar uma boa educação.

Agradeço a minha irmã e seu esposo, Janaina e Armando, por ter sido meus novos pais, me alimentado com saúde, força e coragem, as quais que foram essenciais para superação de todas as adversidades ao longo desta caminhada.

Agradeço também a toda minha família, que com todo carinho e apoio, não mediu esforços para eu chegar a esta etapa da minha vida.

Agradeço aos amigos que fiz durante todo o curso, que me ajudaram e me deram apoio durante o curso e em momentos que precisei, em especial: Maura, Jozias, Júlio César, Pablo.

Agradeço ao meu orientador, Leimar de Oliveira, pela paciência e todas as instruções dadas para elaboração deste relatório.

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma, passaram pela minha vida e contribuíram para a construção de quem sou hoje.

*“Não importa o grau  
a que chegamos,  
o que importa é  
seguir decididamente”  
(Fl 3,16).*

## RESUMO

No cenário de crescimento da demanda por energia e a preocupação com o meio ambiente surgiu a necessidade de se desenvolver as tecnologias de geração alternativa, comumente chamado de energia renovável. Neste ambiente, a geração de energia solar fotovoltaica apareceu como uma boa opção, devido ao fato de possuir uma grande disponibilidade de fonte para a geração, que é o sol e de ser vista com um baixo potencial poluidor. No entanto, no seu processo produtivo de seu principal insumo, o silício cristalino em grau solar (SiGS), com o qual se produzem as células fotovoltaicas, existem impactos ambientais significativos. Portanto, é mostrado todo processo de produção do silício fotovoltaico, desde sua mineração à forma final para aplicações fotovoltaicas. Os impactos ambientais das etapas de produção do silício são apresentados e assim tendo uma melhor explanação sobre todo processo até chegar ao silício fotovoltaico.

**Palavras-chave:** Energia Renovável, Silício, Impacto Ambiental, Produção, energia solar fotovoltaica.

# ABSTRACT

The increase of energy demand and the concern for the environment has arisen the need to develop alternative energy generation technologies, commonly called renewable energy. Thus, solar photovoltaic generation appeared as a good option due to the fact of owning a great source of availability for the energy generation, the sun, and it seems have a low pollution potential. However, in the production process of its main raw material, crystalline silicon solar grade (SIGs), which one is used to produce photovoltaic cells, there are significant environmental impacts. Therefore, it is shown in this report the whole photovoltaic silicon production process, from the mining to the final form of the material used to the photovoltaic applications. Additionally, it is presented the environmental impacts of silicon production steps to attempt a better explanation of the entire process until you reach the photovoltaic silicon.

**Keywords:** Renewable Energy, Silicon, Environmental Impact, Production, Solar Photovoltaics.

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 Tipos de energias renováveis .....   | 16 |
| Figura 2 Tipos de usinas heliotérmicas. ....  | 18 |
| Figura 3 Modelo de um sistema de energia solar térmico. ....  | 19 |
| Figura 4 Coletor solar térmico e seu depósito acumulador.....   | 19 |
| Figura 5 Placas Fotovoltaicas. ....   | 20 |
| Figura 6 Efeito Fotovoltaico.....   | 20 |
| Figura 7 Silício Metalúrgico.....   | 21 |
| Figura 8 Estrutura atômica do Silício. ....   | 22 |
| Figura 9 Custo em relação à quantidade de impurezas no silício. ....                                    | 23 |
| Figura 10 Processo para obtenção do Silício Metalúrgico.....  | 26 |
| Figura 11 Silício Metálico. ....  | 27 |
| Figura 12 Ilustração de montagem industrial para conversão de Si em composto de $\text{HSiCl}_3$ . .... | 28 |
| Figura 13 Detalhamento do reator. ....  | 29 |
| Figura 14 Etapas da rota metalúrgica Elkem. ....  | 30 |
| Figura 15 Fluxograma para obtenção do Silício.....  | 31 |
| Figura 16 Método da Solidificação Direcional.....   | 31 |
| Figura 17 Fabricação de lingotes de m-Si pelo método CZ.....  | 32 |
| Figura 18 Fabricação de lingotes de m-Si pelo método FZ.....  | 33 |

# LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 Distribuição de elementos na crosta terrestre. ....   | 21 |
| Tabela 2 Relação entre teor de impureza e número de noves..... | 23 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                  |                             |
|------------------|-----------------------------|
| CVD              | Chemical Vapor Deposition   |
| CZ               | Czochralski Zonal           |
| DS               | Solidificação Direcional    |
| FV               | Fotovoltaico                |
| FZ               | Fusão Zonal                 |
| Gpa              | GigaPascal ( $10^9$ Pascal) |
| $\text{HSiCl}_3$ | Triclorosilano              |
| m-Si             | Silício monocristalino      |
| PPM              | Parte por milhão            |
| p-Si             | Silício policristalino      |
| Si               | Silício                     |
| SiC              | Carboneto de Silício        |
| Si-CZ            | Silício Czochralski         |
| $\text{SiCl}_4$  | Tetracloroeto de Silício    |
| Si-FZ            | Silício Fusão Zonal         |
| Si-gE            | Silício grau Eletrônico     |
| Si-gS            | Silício grau Solar          |
| $\text{SiH}_4$   | Silano                      |
| SiO              | Monóxido de Silício         |
| $\text{SF}_6$    | Hexafluoreto de Enxofre     |

# SUMÁRIO

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1     | Introdução.....  | 14 |
| 1.1   | Objetivos.....   | 14 |
| 1.2   | Estrutura do Trabalho .....                                      | 15 |
| 2     | Energias Renováveis .....  | 16 |
| 2.1   | Energia Solar.....   | 16 |
| 2.1.1 | Energia Solar Heliotérmica.....                                  | 17 |
| 2.1.2 | A Energia Solar Térmica .....                                    | 18 |
| 2.1.3 | Energia Fotovoltaica.....  | 19 |
| 3     | O Silício.....   | 21 |
| 3.1   | Aspectos Históricos .....  | 21 |
| 3.2   | Aspectos Químicos .....  | 22 |
| 3.3   | Purificações do Silício .....                                    | 22 |
| 3.4   | Aplicações.....  | 23 |
| 4     | Fabricação do Silício Fotovoltaico.....                          | 25 |
| 4.1   | Mineração do Silício .....                                       | 25 |
| 4.2   | Fabricação do Silício Metalúrgico .....                          | 25 |
| 4.3   | Fabricação do Silício Ultrapuro .....                            | 27 |
| 4.3.1 | Rota Química.....  | 28 |
| 4.3.2 | Rota Metalúrgica .....   | 29 |
| 4.4   | Rotas de Obtenção do Silício para Aplicações Fotovoltaicas ..... | 30 |
| 4.4.1 | Solidificação Direcional .....                                   | 31 |
| 4.4.2 | Método Czochralski.....  | 32 |
| 4.4.3 | Método de Fusão Zonal .....                                      | 33 |
| 5     | Impactos Ambientais na Fabricação do Silício.....                | 34 |
| 5.1   | Introdução .....   | 34 |
| 5.2   | Impactos na mineração do silício.....                            | 34 |
| 5.3   | Impactos na Metalurgia do Silício .....                          | 36 |
| 5.4   | Impactos na Purificação do Silício.....                          | 36 |
| 6     | Conclusões.....  | 38 |
|       | Referências .....  | 40 |

# 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, as situações que temos da questão energética surgiram de pesquisas e estudos teóricos na procura de se ter uma autossuficiência em energia elétrica. Com isso, um dos resultados dessa busca foram as fontes energias renováveis, devido a sua capacidade de regeneração, ou seja, de não se esgotar. Na qual, se destacam a energia solar, eólica, hidráulica, biomassa, geotérmica, entre outras.

Dentre as formas de utilizar a energia solar têm-se a fotovoltaica, onde são constituídas por placas de um material semicondutor, que é o silício, e a energia é obtida pelo processo chamado de efeito fotovoltaico. Esse efeito, segundo Edmond Becquerel em 1839, é o aparecimento de uma diferença de potencial nos extremos de uma estrutura de material semicondutor produzida pela absorção da luz. Logo, a célula fotovoltaica é fundamental nesse processo de conversão.

Ao mesmo tempo em que se tem um grande avanço no mercado fotovoltaico, têm-se também um avanço no mercado do silício, já que o mesmo é o material com maior demanda para os dispositivos eletrônicos e fotovoltaicos. Logo, a produção de silício é essencial para satisfazer todo mercado nesse quesito.

Porém, durante todo processo do silício desde sua mineração até a produção do silício que se utiliza nas aplicações fotovoltaicas, existem impactos ambientais que precisam ser detalhados com o intuito de se ter um maior entendimento em todo processo. Portanto, o detalhamento nos estudos da fabricação do silício fotovoltaico juntamente com seus impactos é válido para desmistificar que a energia solar fotovoltaica não é totalmente limpa, pois a utilização do principal componente, que nesse caso é o silício, possui impactos ambientais em todo seu processo de fabricação.

## 1.1 OBJETIVOS

O intuito desse trabalho de conclusão de curso busca mostrar as características do silício, como os processos para obtenção do silício fotovoltaico, partindo da sua mineração até o silício para aplicações fotovoltaicas, impactam o meio ambiente.

## 1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

O Trabalho de Conclusão de Curso foi dividido em seis Capítulos, onde o Capítulo 1 mostra a parte introdutória, além dos objetivos e sua estrutura.

O Capítulo 2 apresenta as características acerca das energias renováveis, explicitando os principais tipos e suas aplicações.

No Capítulo 3 discutem-se as características do silício, mostrando seus aspectos históricos, seu princípio químico, como também sua purificação e aplicações.

O Capítulo 4 expõe sobre todo o processo de extração e refino do silício metalúrgico até a obtenção de silício de grau solar, por meio das rotas tecnológicas.

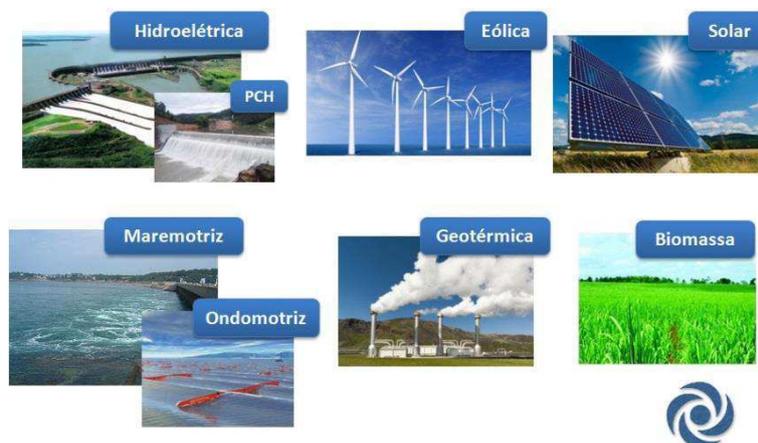
Finalmente, no capítulo 5 são apresentados os impactos ambientais envolvidos em cada etapa de produção do silício fotovoltaico partindo desde a extração até o silício para aplicações fotovoltaicas.

As conclusões acerca do estudo realizado são expostas no capítulo 6

## 2 ENERGIAS RENOVÁVEIS

As energias renováveis são provenientes de ciclos naturais de conversão da radiação solar, fonte primária de quase toda energia disponível na Terra e, por isso, são praticamente inesgotáveis e não alteram o balanço térmico do planeta e se configuram como um conjunto de fontes de energia que podem ser chamadas de não convencionais, ou seja, aquelas não baseadas nos combustíveis fósseis e grandes hidroelétricas. Percebe-se que estão cada vez mais conquistando seu espaço, que antes era ocupado totalmente pelas fontes fósseis, graças ao desenvolvimento tecnológico que permite o aproveitamento dessas fontes renováveis como combustíveis alternativos. Alguns exemplos de fontes renováveis que podemos citar são a energia hidrelétrica, eólica, geotérmica, das ondas, biomassa e solar. A Figura 1 ilustra os exemplos citados dos tipos de energias renováveis.

Figura 1 Tipos de energias renováveis



Fonte: Neosolar, 2016.

### 2.1 ENERGIA SOLAR

O homem além de toda sua história vem se aproveitando da energia proveniente do Sol para suprir suas necessidades básicas como aquecimento, iluminação e alimentação (baseado na fotossíntese e cadeias alimentares). Com isso, a utilização do

Sol como fonte direta para a produção de energia elétrica era algo a ser usado com o tempo.

Deve-se perceber que é a partir da radiação solar que ocorre a evaporação, a indução dos ventos, o desenvolvimento da matéria orgânica e dos combustíveis fósseis. Portanto, quase todas as outras fontes de energia são formas indiretas da energia solar. Já a energia térmica, utilizada no aquecimento de fluidos e ambientes, e a energia elétrica são formas de utilização direta do recurso solar, por meio de efeitos, como os efeitos termoelétrico e fotovoltaico, sobre determinados materiais.

Sua aplicação pode ser dividida em dois tipos: energia solar ativa e passiva. A primeira pode ser do tipo solar heliotérmica, solar térmica ou fotovoltaica. A solar passiva se resume às aplicações na arquitetura da energia solar.

### 2.1.1 ENERGIA SOLAR HELIOTÉRMICA

A energia solar heliotérmica é a energia elétrica gerada de forma indireta a partir dos raios solares. Chamamos o processo de indireto, pois o calor do sol é captado e de alguma forma é armazenado para então depois ser transformado em energia mecânica e, por fim, em eletricidade. Todo esse processo explicado é viabilizado por espelhos – chamados coletores ou helióstatos – que acompanham a posição do sol durante o dia, refletem sua luz e a concentram em um único ponto.

O primeiro passo, portanto, consiste na utilização de espelhos para concentrar a irradiação direta solar em um ponto focal, onde está um receptor por onde passa um fluido absorvedor (óleos sintéticos, sal fundido ou vapor d'água). Posteriormente, os fluidos aquecidos são expandidos diretamente através da turbina (no caso do fluido de transferência de calor ser igual ao fluido de trabalho da turbina), ou aquecem outro fluido que irá ser expandido (Mit, 2015). Nesse ponto, é bastante similar ao processo utilizado na termoelétrica, se diferenciando pelo fato que em vez de usar carvão ou gás como combustível, se utiliza o calor do sol na geração de eletricidade.

Dependendo do mecanismo da concentração solar, podemos ter alguns tipos de usinas heliotérmicas utilizando calha parabólica, Fresnel, torre solar e disco parabólico. A Figura 2 ilustra os tipos de usinas heliotérmicas que podem ser encontradas para de acordo com diferentes tipos de concentração solar.

Figura 2 Tipos de usinas heliotérmicas.



Fonte: Energia Heliotermica, 2016.

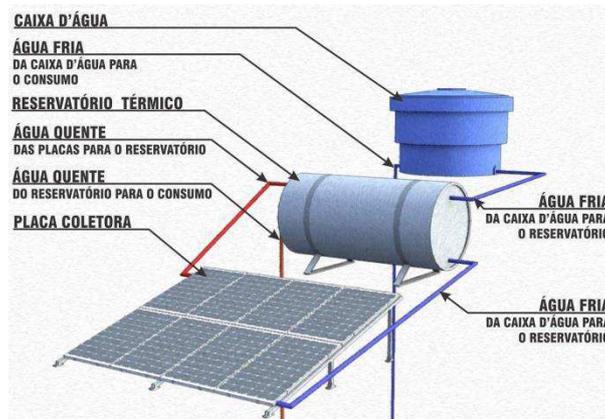
### 2.1.2 A ENERGIA SOLAR TÉRMICA

A energia Solar Térmica envolve aproveitamento de energia a partir do sol para transferi-lo a um meio de transferência de calor, normalmente água ou ar.

Nestes sistemas, a energia é captada através de painéis solares térmicos, também chamados de coletores solares. São os sistemas mais simples, econômicos e conhecidos de aproveitar o sol, sendo utilizados em casas, hotéis e empresas para o aquecimento de água para chuveiros ou piscinas, aquecimentos de ambientes ou até em processos industriais.

Podemos fazer uma analogia do seu funcionamento com o mesmo princípio que uma mangueira escura, deixada ao sol, pois sua superfície absorve a luz solar e em particular a radiação térmica, que faz com que a água no seu interior aqueça. O aquecimento solar funciona tendo os coletores absorvendo a radiação solar através do absorvedor, no qual se transfere calor para o fluido que circula pelo interior dos tubos que constitui o painel solar. Com isso utiliza-se uma bomba para transportar esse fluido para um depósito acumulador, logo a energia térmica é então transmitida para a água armazenada no acumulador. Se a radiação solar for insuficiente para aquecer a água, usa-se um sistema de aquecimento convencional para aquecer o depósito até à temperatura desejada. Na Figura 3 ilustra um modelo de um sistema de energia solar térmica.

Figura 3 Modelo de um sistema de energia solar térmico.



Fonte: Sunergy, 2016.

Então a água armazenada fica disponível para consumo e devido ao material isolante do depósito acumulador, impede o arrefecimento da água, sendo possível utilizar a água quente através da energia solar em períodos onde não existe sol, como por exemplo, durante a noite. Na Figura 4 ilustra uma montagem real do coletor solar juntamente com o seu depósito acumulador.

Figura 4 Coletor solar térmico e seu depósito acumulador.



Fonte: Fomatheus, 2016.

### 2.1.3 ENERGIA FOTOVOLTAICA

A energia solar fotovoltaica é a energia obtida através da conversão direta da luz em eletricidade e tem como base o efeito fotovoltaico. O efeito fotovoltaico, relatado por Edmond Becquerel em 1839, é o aparecimento de uma diferença de potencial nos extremos de uma estrutura de material semicondutor, produzida pela absorção da luz. Eles se caracterizam pela presença de faixas de energia onde é permitida a presença de

elétrons (faixa de valência) e de outra totalmente “vazia” (faixa de condução). Entre estas duas faixas se encontram a faixa proibida ou hiato energético. Na Figura 5 ilustra algumas placas fotovoltaicas.

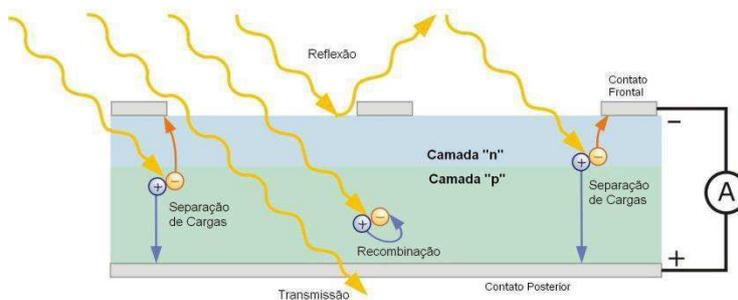
Figura 5 Placas Fotovoltaicas.



Ambiente Energia, 2016.

O efeito fotovoltaico acontece quando a luz solar, através de seus fótons, é absorvido pela célula fotovoltaica. A energia dos fótons da luz é transferida para os elétrons que então ganham a capacidade de movimentar-se. O movimento dos elétrons, por sua vez, gera a corrente elétrica. Essas células fotovoltaicas são dispositivos semicondutores no qual o material mais utilizado é o silício, abundante na crosta terrestre. Na ilustra o efeito fotovoltaico

Figura 6 Efeito Fotovoltaico.



Fonte: Portal Energia, 2016.

## 3 O SILÍCIO

### 3.1 ASPECTOS HISTÓRICOS

O silício é o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre, constituindo 27,7% da crosta terrestre, porém não é encontrado na forma nativa e sim combinado com oxigênio formando silicatos e sílica. (Luque & Hegedus, 2011) A Tabela 1, indica ser o silício o segundo elemento mais abundante da natureza, sendo superado apenas pelo oxigênio.

Tabela 1 Distribuição de elementos na crosta terrestre.

| <b>Elemento</b> | <b>% em massa</b> |
|-----------------|-------------------|
| Oxigênio        | 46,6              |
| Silício         | 27,7              |
| Alumínio        | 8,1               |
| Ferro           | 5,0               |
| Cálcio          | 3,6               |
| Sódio           | 2,8               |
| Potássio        | 2,6               |
| Magnésio        | 2,1               |
| Outros          | 1,5               |
| Total           | 100               |

Fonte: Própria, a partir de dados apresentados no (Mei, 2008).

Devido ao fato de não ser encontrado de forma isolado, ele está sempre combinado com algum outro elemento, por isso foi preparado pela primeira vez por Berzelius, em 1823, que colocou tetraflureto de silício na presença de potássio aquecido. Na Figura 7 ilustra o silício bruto.

Figura 7 Silício Metalúrgico.

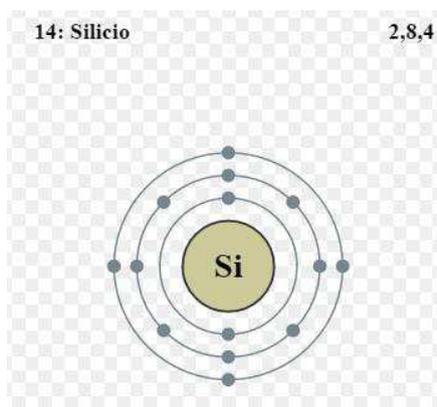


Fonte: Alunos Online, 2016.

## 3.2 ASPECTOS QUÍMICOS

Utiliza-se o símbolo Si para se referir ao Silício. Encontra-se o silício no estado sólido em casos de temperatura ambiente. É predominantemente formado por átomos compostos por prótons (partículas elétricas com carga positiva), elétrons (cargas elétricas negativas) e nêutrons (cargas elétricas neutras). Na pressão atmosférica, silício apresenta uma estrutura cristalina cúbica e passa a ter uma estrutura de corpo cristalino quando submetido à pressão de 15 Gpa. É o segundo elemento do Grupo IVA na tabela periódica e seu número atômico é 14, possuindo 14 prótons e 14 elétrons. Como apresenta número de prótons igual ao número de elétrons, sua carga total é neutra. Os átomos do silício formam ligações covalentes, compartilhando os quatro elétrons da camada de valência com outros quatro átomos vizinhos. Na Figura 8 ilustra a estrutura atômica do silício.

Figura 8 Estrutura atômica do Silício.



Fonte: Electronica, 2016.

## 3.3 PURIFICAÇÕES DO SILÍCIO

Dependendo da quantidade de impurezas contida, o silício é chamado de vários nomes. Seu processo de purificação é chamado de Siemens, que é baseado na cloração do silício para a produção de clorossilanos, o qual possui o inconveniente de gerar resíduos químicos de alta toxicidade. Sua impureza costuma ser expressa pelo número de “noves”, por exemplo, um silício de 99,9% seria um “silício de três noves ou 3N”. Na Tabela 2 é ilustrada a correlação entre teor de impureza e numero de noves.

Tabela 2 Relação entre teor de impureza e número de nove

| Teor de impurezas (ppm) | Pureza do Silício | Pureza do Silício (N) |
|-------------------------|-------------------|-----------------------|
| 10.000                  | 99,0              | 2N                    |
| 1.000                   | 99,9              | 3N                    |
| 100                     | 99,99             | 4N                    |
| 10                      | 99,999            | 5N                    |
| 1                       | 99,9999           | 6N                    |
| 0,1                     | 99,99999          | 7N                    |
| 0,01                    | 99,999999         | 8N                    |
| 0,001                   | 99,9999999        | 9N                    |

Fonte: Próprio autor, a partir de dados apresentados em (Moreira, 2009)

E para todo esse processo de purificação têm-se um custo que se da em relação a quantidade de impurezas presentes na estrutura do silício. A Figura 9 ilustra o gráfico que faz essa relação.

Figura 9 Custo em relação à quantidade de impurezas no silício.



Fonte: Ghensev, 2006.

### 3.4 APLICAÇÕES

É caracterizado por ter várias aplicações em metalurgia como agente redutor e como liga metálica no aço, latão e bronze. No quesito de alta purificação, é bastante usado em dispositivos fotoelétricos, transistores, chips e outros componentes.

O Silício é o principal componente do vidro, do cimento, da cerâmica, e da maioria dos componentes semicondutores, assim como dos silicones, que são substâncias plásticas muitas vezes confundidas com o silício. (Ghensev, 2006)

Dentre de sua vasta aplicação, a maior aplicação onde o silício se destaca, por ser um material semicondutor abundante, é na indústria eletrônica onde é empregado como material básico para a produção de transistores para chips, diodos, circuitos eletrônicos, células fotovoltaicas, entre outros.

Visto que esse elemento é a matéria-prima principal na produção da maior parte dos circuitos e chips eletrônicos, uma região situada na Califórnia, Estados Unidos, onde se concentra um polo industrial com diversas empresas de tecnologia da informação, computação, entre outras, passou a receber o nome de Vale do Silício, em homenagem a esse elemento.

Nas aplicações para a fabricação de células fotovoltaicas utiliza-se o silício ultrapuro, o silício grau eletrônico (Si-gE), com menos de 1ppm de impurezas (ou grau de pureza de 99,9999999%, que equivale a 9N ), ou o silício grau solar (Si-gS), que também é com menos de 1 ppm de impurezas ( ou grau de pureza de 99,9999%, equivalente a 7N). O Si-gE é obtido a partir do silício impuro (silício grau metalúrgico: Si-gM) com grau de impureza de aproximadamente 99,0% (equivalente a 2N, ou seja, 10.000 ppm de impurezas), por meio do processo Siemens, enquanto que o Si-gS é obtido por meio da rota metalúrgica, ou processo Siemens modificado.

## 4 FABRICAÇÃO DO SILÍCIO FOTOVOLTAICO

### 4.1 MINERAÇÃO DO SILÍCIO

Como se sabe, o silício não é encontrado no estado nativo, apenas seus compostos podem ser encontrados na natureza. Dentre os quais, o principal componente mineral em que o silício está presente, e principal fonte de exploração, é o quartzo.

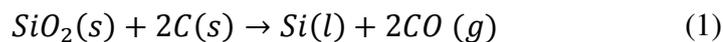
A lavra de quartzo é em sua maioria realizada por desmonte manual, a céu aberto, através de pás e picaretas e não são muito profundas, não passando de 20 metros. Há também a utilização de explosivos em algumas minas para se conseguir uma quantidade maior de lascas de quartzo para exportação, (Lastres & LEMOS, 1992). Pode-se dizer que a tecnologia empregada na extração é rudimentar e a proporção extraída do material utilizável é extremamente pequena em relação ao quartzo existente no depósito, (Lobato, 2009).

### 4.2 FABRICAÇÃO DO SILÍCIO METALÚRGICO

É obtido a partir de quartzo, quartizitos ou areias silicosas, usando coque de petróleo, carvão mineral ou vegetal como agentes redutores. O termo silício grau metalúrgico é usado em referência ao emprego na indústria que é utilizado. (Ergul, 2010).

O silício de grau metalúrgico, Si-gM, possui pureza de aproximadamente de 98% a 99,0% e é produzido em fornos elétricos de arco convencional basicamente da mesma forma que era produzido no início do século XX, porém, com o auxílio de fornos mais potentes e um controle maior das operações, o que tem diminuído constantemente a quantidade de energia consumida no processo.

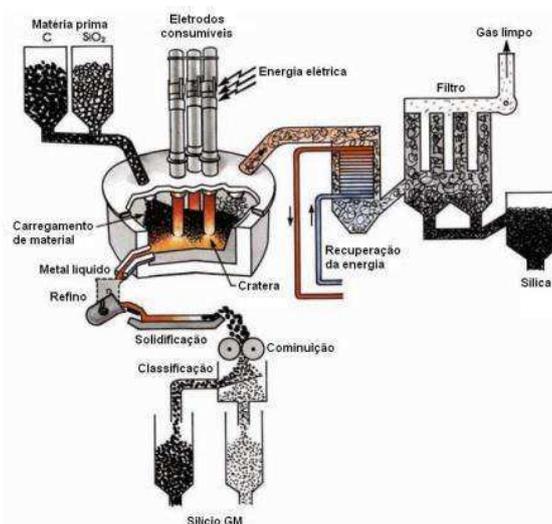
A forma mais comum e de menor custo de se produzir esse material é por meio da redução carbônica da sílica em cadinhos com quartzo e materiais carbônicos. O processo consiste, de forma geral, na redução do quartzo pelo carbono em altas temperaturas, segundo a reação seguinte:



O silício líquido se acumula no fundo do forno de onde é extraído e resfriado. O silício produzido é removido do forno através de canais na base dos fornos (MYRVAGNES, 2008). O silício produzido por este processo é denominado grau metalúrgico, apresentando um grau de pureza superior a 99,0%, dependendo da pureza da matéria-prima.

Na produção do silício líquido temos como resultado, descrito na Equação (1), dois compostos intermediários que são o monóxido de silício ( $\text{SiO}(g)$ ) e o carboneto de silício ( $\text{SiC}(s)$ ). Temos que o silício líquido é produzido na zona interna do forno, no qual temos uma temperatura que pode chegar a 2100 °C e onde se tem a maior proporção de  $\text{SiO}(g)$ . Já na região externa do forno, temos que o monóxido de silício e o monóxido de carbono reagem com o carbono e formam o carboneto de silício e o silício líquido, numa temperatura menor que 1900 °C. O processo pode ser ilustrado na Figura 10.

Figura 10 Processo para obtenção do Silício Metalúrgico.



Fonte: Researchgate, 2016.

O resultado do processo é dado pela mistura dos materiais brutos e aquecida a altas temperaturas em fornos de arco elétrico, a energia da fusão provém dos três eletrodos submersos na carga. É comumente encontrado que o processo funcione a partir de corrente trifásica alternada e que os eletrodos sejam de autocozimento e feitos de carbono. Durante o processo, silício líquido é drenado do fundo do forno enquanto

uma mistura dos materiais brutos, quartzos e carbono, são carregados no forno. A reação produz monóxido de carbono, que mais tarde é oxidado formando o dióxido de carbono que é lançado na atmosfera.

O metal líquido é derramado sobre um molde de ferro e após a solidificação o silício de grau metalúrgico com estrutura policristalina é obtido. Os grãos de silício têm tamanhos variados entre 1 e 100 nm e a quebra do silício em graus menores é necessária para algumas aplicações, essa quebra é realizada em britadeiras e trituradores já que o silício é duro e quebradiço em temperatura ambiente (Luque & Hegedus, 2011). A Figura 11 ilustra um Si-gM após seu processo de fabricação.

Figura 11 Silício Metálico.



Fonte: China Sênior Supplier, 2016.

### 4.3 FABRICAÇÃO DO SILÍCIO ULTRAPURO

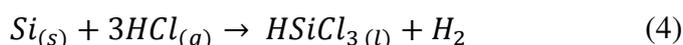
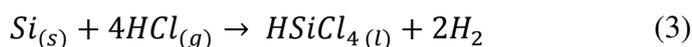
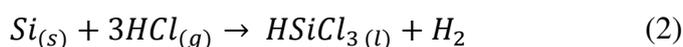
O silício que encontramos após redução carbotérmica é impuro para as aplicações na indústria fotovoltaica e construção de dispositivos semicondutores, nesse caso é necessário obter um silício de maior pureza, um silício ultrapuro, que pode ser obtido por métodos físicos e químicos.

Os métodos químicos de purificação do silício atualmente empregados atuam sobre um composto de mais fácil purificação, que se decompõe para a obtenção do silício. Os compostos mais usados são o triclorosilano ( $\text{HSiCl}_3$ ), o tetracloreto de silício ( $\text{SiCl}_4$ ) e o silano ( $\text{SiH}_4$ ). Enquanto os métodos físicos se caracterizam na maior solubilidade das impurezas contidas no silício líquido e consiste em moer o silício de forma que as impurezas se acumulem nas superfícies dos grânulos, obtendo-se assim

um pó mais puro. Esse mesmo método físico foi usado de forma limitado para construir radares na Segunda Guerra Mundial.

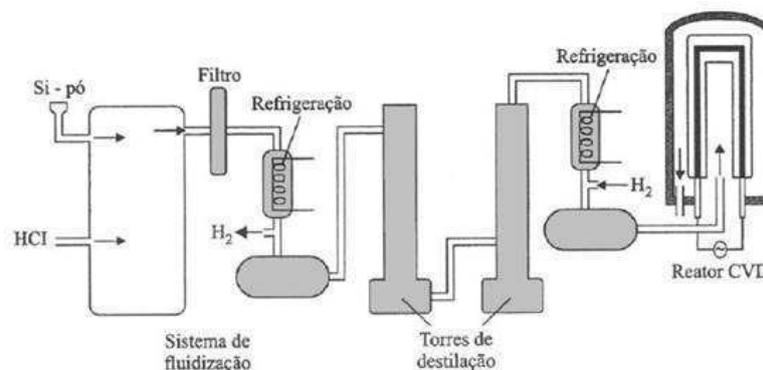
#### 4.3.1 ROTA QUÍMICA

O principal método utilizado é o processo Siemens, que foi desenvolvido na década de 50 pela empresa alemã junto à Universidade de Munique. Nesse processo, o Si-gM é submetido à reação com cloreto de hidrogênio (HCl) gasoso a 350° C sem catalisador em um reator CVD, que acaba gerando o triclorosilano (HSiCl<sub>3</sub>) e hidrogênio (2). Porém existe uma reação concorrente a ela (3), dando origem ao tetracloreto de silício (SiCl<sub>4</sub>), que é indesejado e altamente tóxico. O triclorosilano formado é então purificado por destilação e submetido a seguinte reação com H<sub>2</sub> a 1100 °C em uma haste aquecida de silício posta dentro de uma câmara de deposição.



Devido às propriedades de o triclorosilano ser algo que torna o processo de purificação mais fácil, devido a sua alta volatilidade, alta taxa de deposição e baixo ponto de ebulição, ele é escolhido. Ele é então submetido à destilação fracionada que, inicialmente, retira os componentes mais pesados, resultantes da síntese direta do HSiCl<sub>3</sub> e, posteriormente, retira os componentes mais leves, chamados de voláteis. O processo descrito é ilustrado na Figura 12.

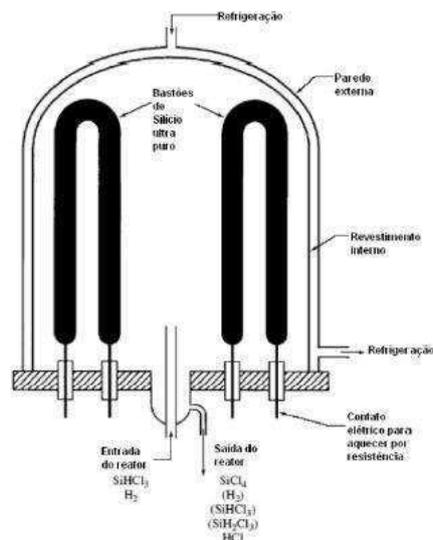
Figura 12 Ilustração de montagem industrial para conversão de Si em composto de HSiCl<sub>3</sub>.



Fonte: Moreira, 2008

Logo, temos que o triclorosilano de alta pureza é vaporizado, diluído com hidrogênio de alta pureza e introduzido em reatores de deposição. As barras de Si-gM são expostas ao gás  $\text{HSiCl}_3$ , à temperatura de  $1150^\circ\text{C}$ , que se decompõe e deposita o silício com grau de pureza de 99,99999999% nas barras (Si-gE). A Figura 13 ilustra o detalhamento do reator tipo-U utilizada.

Figura 13 Detalhamento do reator.



Fonte: Luque, 2011.

#### 4.3.2 ROTA METALÚRGICA

Surgiu como forma de se ter uma redução de energia elétrica, custo, complexidade e demais problemas operacionais. Nesse caso, a purificação do silício pela rota metalúrgica resulta no chamado silício de grau metalúrgico melhorado, a partir do qual se obtém o Si-gS. O objetivo é minimizar o máximo possível a quantidade de impurezas contidas na estrutura, sendo os teores de fósforo e boro os mais difíceis de serem reduzidos. A aplicação das etapas citadas acima é importante nesse sentido, porém, como a rota metalúrgica ainda está em desenvolvimento, não se sabe ao certo a sequência que deve ser realizada.

A empresa Elkem Solar em parceria com a Q-Cell iniciou a produção em escala industrial em meados de 2008, após de mais de 25 anos de desenvolvimento de uma nova rota metalúrgica, que é a mais bem-sucedida até o momento, a etapas executadas no processo podem ser vistas na Figura 14.

Figura 14 Etapas da rota metalúrgica Elkem.



Fonte: Monteiro, 2016.

No processo de escorificação é utilizada a escória de monóxido de cálcio e dióxido de silício,  $\text{CaO-SiO}_2$ , contendo de 5 a 30% de dióxido de silício, que tem o objetivo de reduzir o boro e fósforo a níveis de no máximo 10 ppm, reduzindo também os níveis de titânio, manganês. A lixiviação é o processo de diminuição dos níveis de impurezas, como alumínio, ferro e cálcio a partir da dissolução de suas partículas sólidas em uma solução ácida diluída. O produto obtido é fundido em um cadinho de quartzo, de alta pureza, para que a contaminação seja minimizada.

A última etapa consiste na solidificação direcional, que será explicada mais adiante, na qual a solidificação ocorre de baixo para cima fazendo com que impurezas com baixo coeficiente de segregação fiquem “isoladas” na parte superior do lingote. A etapa de solidificação reduz níveis de todos os elementos de impureza, com exceção do boro e fósforo.

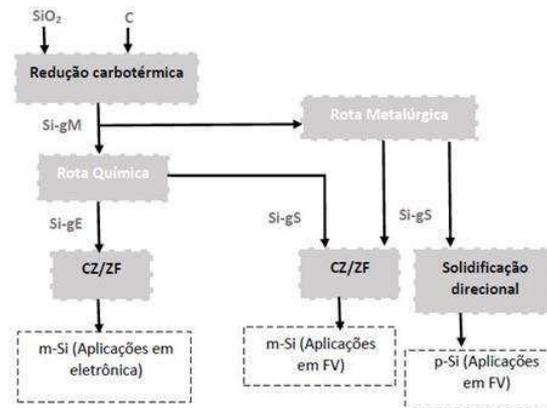
#### 4.4 ROTAS DE OBTENÇÃO DO SILÍCIO PARA APLICAÇÕES

##### FOTOVOLTAICAS

Como descrito inicialmente, para obter o silício nas aplicações fotovoltaicas, que é o silício de grau solar (Si-gS), são necessárias técnicas intermediárias, aplicadas aos diferentes processos.

O tratamento do Si-gS para fabricação de células se dá pela solidificação direcional, que resulta na produção de lingotes de silício policristalino, para a produção de lingotes de silício monocristalino utiliza-se técnicas específicas de solidificação direcional, são elas: o método Czochralski (CZ) e o método de fusão zonal flutuante (FZ). A Figura 15 ilustra a cadeia produtiva do silício para aplicações fotovoltaicas.

Figura 15 Fluxograma para obtenção do Silício



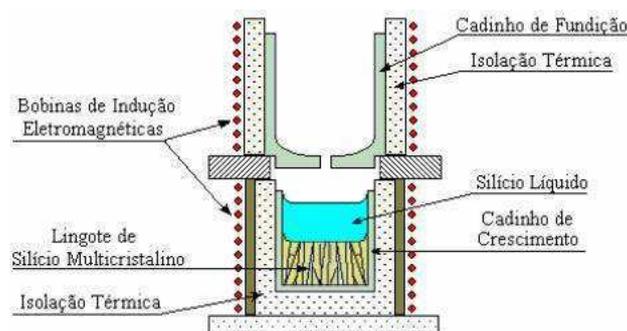
Fonte: Monteiro, 2016

#### 4.4.1 SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL

O método de solidificação direcional, também chamado de moldagem em cadinho, é utilizado para garantir o crescimento do lingote de silício policristalino uniforme, que a solidificação do silício não resulta num sólido homogêneo direcional. Geralmente são usados cadinhos de quartzo ou grafite de alta densidade envolta por bobinas de indução eletromagnética que tem a função de derreter o silício disposto no cadinho. O método de DS pode ser ilustrado na Figura 16.

Nesse processo, o aumento da temperatura está relacionado com o aumento da velocidade de solidificação, naturalmente, quando a solidificação começa a acontecer, as impurezas são segregadas da porção líquida do material. As impurezas, então, se concentram nas extremidades do material solidificado, que é descartada juntamente com a parte do material em contato com as paredes do cadinho. Com isso, essa operação resulta no refino do silício, que agora passa a ter um índice de impurezas menor.

Figura 16 Método da Solidificação Direcional.



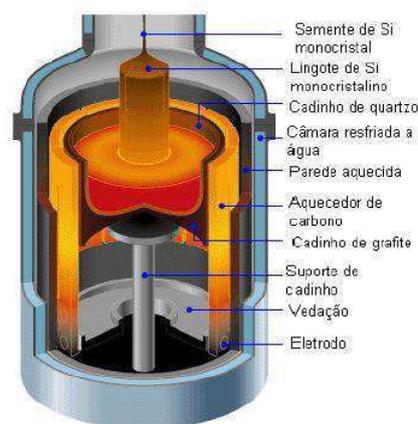
Fonte: Ghensev, 2006.

#### 4.4.2 MÉTODO CZOCHRALSKI

É o método mais utilizado, sendo aplicado em 90% dos casos no qual se quer obter lingotes de silício monocristalino. Após a produção do polisilício, o mesmo é encaminhado para produção das lâminas e posto em um cadinho de quartzo fundido, onde será fundida a temperatura de 1500°C, numa câmara com gás inerte, como argônio.

Enquanto o polisilício derrete, uma semente de cristal monocristalino, de aproximadamente 0,5 cm de diâmetro e 10 cm de comprimento, é inserida por um eixo rotacional dentro do cadinho e levantada a uma velocidade na ordem de cm/hora. Os átomos do p-Si se cristalizam em torno da semente de m-Si, criando um lingote com orientação cristalina equivalente à da semente. A Figura 17 ilustra o método utilizado por Czochralski.

Figura 17 Fabricação de lingotes de m-Si pelo método CZ.



Fonte: Sumcosi, 2016.

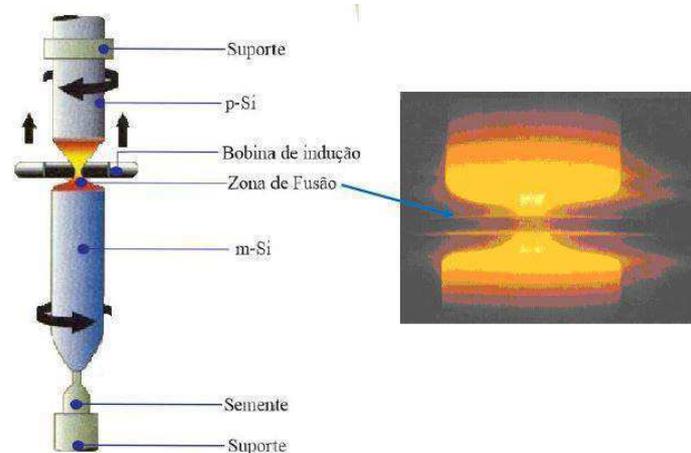
O tamanho dos lingotes formados é normalmente entre 1 e 2 metros e podem atingir um diâmetro máximo de 200mm, a precisão do diâmetro do cristal é garantida pelo controle minucioso da temperatura e velocidade de operação, já o comprimento resultante do cristal depende da quantidade de silício fundido dentro do cadinho.

Segundo (Ghensev, 2006), o silício solidificado, formado a partir do processo CZ, apresenta concentração de impurezas menor que o silício fundido e essa concentração aumentam à medida que a barra de cristal cresce. Para cada centímetro de lingote 20 ou 30 unidades de lâminas são obtidos para a aplicação na indústria eletrônica e fotovoltaica (Ghensev, 2006).

#### 4.4.3 MÉTODO DE FUSÃO ZONAL

As células fabricadas a partir do método de fusão zonal apresentam maior eficiência que aquelas fabricadas a partir do método CZ, explicado anteriormente, isso se dá devido ao maior índice de purificação do material. Além disso, o método FZ, também chamado de método de fusão zonal flutuante, apresenta a vantagem de produzir maior quantidade de material por unidade de tempo. Essa técnica foi desenvolvida em 1950-51, pelo engenheiro americano William G. Pfann, que visava purificar germânio destinado à fabricação de transistores. A figura Figura 18 ilustra o método FZ.

Figura 18 Fabricação de lingotes de m-Si pelo método FZ.



Fonte: Pinho e Galdino, 2014.

O lingote de silício policristalino é disposto no equipamento de fusão por zona, é aquecido e sofre fusão numa área concentrada. O lingote é movimentado, deslocando a região de fusão, e as impurezas se segregam de acordo com seus coeficientes de partição, ficando concentradas em uma das extremidades do lingote. Como o candinho não é utilizado no processo, elimina-se o problema de contaminação do silício. O aquecimento é provido pela bobina eletromagnética, por meio de rádio frequência. Como consequência desse aquecimento, a semente e p-Si se fundem, reorganizando seus átomos na direção pela semente, dando origem ao lingote de m-Si.

Fazendo uma comparação entre os métodos de produção do silício para aplicação fotovoltaica, percebemos na que

## 5 IMPACTOS AMBIENTAIS NA FABRICAÇÃO DO SILÍCIO

### 5.1 INTRODUÇÃO

Como se sabe, antes do silício chegar ao nível fotovoltaico ou silício de grau solar, o mesmo passa por diversas fases, que se inicia com a extração da sílica, passando pela produção de silício metalúrgico, purificação, processamento do dispositivo e, finalmente, o encapsulamento com o intuito de se obter uma maior pureza possível. Onde essas fases foram expostas ao longo do trabalho, porém durante a formação do silício fotovoltaico existem impactos ambientais. Essas etapas provocam diversos impactos, como a emissão de pó de sílica, desmatamentos, poluição das águas, alteração da fauna e flora, liberação de gases tóxicos e de efeito estufa além do lançamento de metais pesados no ambiente.

### 5.2 IMPACTOS NA MINERAÇÃO DO SILÍCIO

Pode-se dizer que a tecnologia empregada na extração é rudimentar e a proporção extraída do material utilizável é extremamente pequena em relação ao quartzo existente no depósito, (Lobato, 2009). Dessa maneira, o processo é caracterizado por um padrão de mineração, como de qualquer outro mineral, tendo impactos através das diversas fases de exploração dos bens minerais, começando com a abertura da cava, seguindo pelo desmonte das rochas e encerrando com o transporte e beneficiamento. Essas atividades irão afetar os meios como água, solo e ar, além da população local. Então, os principais impactos nessa fase de mineração que podemos citar são:

- Degradação da Paisagem

Como outras atividades mineradoras, a retirada da fauna e flora e o desmonte dos perfis do relevo são os grandes impactos dessa atividade. Para que seja possível a extração dos materiais, a vegetação que recobre as minas e seus arredores deve ser retirada. Já para o desmonte das rochas utiliza-se de máquinas de impacto e explosões. Essas alterações modificam o visual da paisagem, com a redução da mata nativa, deslocamento da vida selvagem e supressão do perfil do relevo.

- Poluição da água

Causada principalmente por lama e produtos solúveis. A formação de lama se dá pela própria necessidade de desmonte de quantidades significativas de terras. A contaminação química acontece por efluentes que se dissolvem na água usada no tratamento do minério ou na água que passa pela área de mineração

- Tráfego de Veículos

Com a necessidade de transportar a matéria prima para processamentos e posterior entrega para que seja a metalurgia é preciso utilização de veículos pesados, resultando em um tráfego intenso. Isso resulta em emissões de poeiras e gases, deterioração das entradas e vias da região e emissão de ruídos. Como também, afugentar a fauna da região e atropelamento de animais silvestres presentes no habitat.

- Poeira e Gases

São causados desde a perfuração e explosão das rochas, passando pelo transporte do material e indo até o beneficiamento. Isso acaba resultando um grande impacto na saúde dos habitantes e dos animais, além dos transtornos sofridos pela vegetação próximos à mineração.

- Rejeito e Estéril

Após o beneficiamento da matéria prima, acontece a sobra de material com pouco aproveitamento, comumente chamado de rejeito. O descarte desse rejeito se torna

um problema de grandes proporções se feito de maneira inadequada. Pode acontecer o lançamento destes materiais nos sistemas de captação e drenagem, ou mesmo lavagem por chuva e conseqüente acúmulo em rios e lagos. Além disso, quando esses depósitos ficam muito volumosos, tornam-se, por si mesmos, instáveis e sujeitos a escorregamentos localizados. As barragens também se tornam motivo de preocupação, em função do seu manuseio, pois estes são fontes de constantes acidentes.

### 5.3 IMPACTOS NA METALURGIA DO SILÍCIO

Nesse processo de obtenção do SigM, os impactos ficam baseados nas emissões de gases tóxicos. A principal emissão dessa etapa é o pó de sílica, que pode causar doenças pulmonares. Este pó é formado como um subproduto do processo de fundição. Mas os impactos não ficam restritos a essa emissão, pois para a formação da massa redutora e no processo de aquecimento são liberados gases tóxicos e causadores de efeito estufa, como por exemplo, CO, SiO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> e CO<sub>2</sub>.

Está presente em quase todos os processos da metalurgia, em maior ou menor escala. Elas podem ser difusas, ou seja, quando ocorre alguma descarga ou defeitos, ou pontuais, oriundas das chaminés, dos dutos de exaustão da combustão ou mesmo dos sistemas de controle. Já no processo de combustão, normalmente pelo carvão mineral, temos a emissão de SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub>, como também monóxido de carbono, quando ocorre a queima incompleta e CO<sub>2</sub> na queima completa.

### 5.4 IMPACTOS NA PURIFICAÇÃO DO SILÍCIO

Um dos impactos nesse processo se da pela utilização do gás silano (SiH<sub>4</sub>), pois ele é extremamente explosivo e apresenta um grande risco potencial para os trabalhadores e comunidades. A produção de silano (SiH<sub>4</sub>) e triclorosilano (HCl<sub>3</sub>Si) resulta em tetracloreto de silício (SiCl<sub>4</sub>) como resíduo, uma substância extremamente tóxica, que reage violentamente com a água, causa queimaduras na pele, prejudica o sistema respiratório e causa irritação dos olhos (Mulvaney, 2009).

Outro impacto que pode ser citado é a emissão do hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>), um gás de efeito estufa extremamente potente, que é usado para limpar os reatores

utilizados na produção do silício. Onde sua reação pode resultar emissões de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), propiciando a ocorrência de chuva ácida.

## 6 CONCLUSÕES

Com a grande evolução de se ter alternativas para as questões energéticas, as energias renováveis tem suas vantagens para se colocar num patamar elevado. Entre vários tipos de energias renováveis, as instalações de unidades de potência fotovoltaica ao longo dos anos, tem-se observado, cada vez mais, o grande interesse em desenvolver novas tecnologias e aperfeiçoar processos para a fabricação de dispositivos fotovoltaicos. Atualmente existem diversos materiais sendo usada como matéria prima para produção de células solares, unidade principal do sistema de conversão fotovoltaica. Porém, mesmo com o avanço de outras tecnologias, as células de silício cristalino continuam sendo as mais fabricadas e comercializadas mundialmente, não só devido a disponibilidade do silício na natureza, mas também aos melhores índices de eficiência de conversão associados a utilização desses dispositivos.

Evidenciou-se ao longo do trabalho que um dos aspectos mais fundamentais na cadeia produtiva fotovoltaica é a produção e refino de silício. O processo de purificação e refino do silício de grau metalúrgico até o silício de grau solar constitui a etapa de maior desafio tecnológico e econômico do processo de produção de células fotovoltaicas. A rota química, apesar de ser a mais consolidada e gerar silício com maior grau de pureza, tem os maiores custos econômicos associados. A rota metalúrgica tem sido desenvolvida e, mesmo gerando silício de grau de pureza inferior, ainda constitui uma alternativa promissora para o refino de silício para aplicações em sistemas e dispositivos fotovoltaicos.

É importante falar ainda sobre os impactos ambientais decorrentes da utilização desse tipo de energia. Apesar do processo de geração de energia por meio de sistemas fotovoltaicos serem um processo limpo, todo o processo de produção e refino do silício está atrelando a grandes impactos ambientais. O silício em si não é um material perigoso, porém, quando combinado com outros componentes químicos, pode se tornar extremamente tóxico. Todo o processo de extração e refino do silício requer um enorme gasto energético e elementos contaminadores são inevitavelmente liberados no meio ambiente.

Conclui-se que é necessário considerar os impactos ambientais em todo o ciclo da tecnologia para criação do silício fotovoltaico afim realizar a uma análise mais

correta do seu potencial e sua sustentabilidade. Com isso, foram apresentados os principais impactos ambientais presentes em cada processo de fabricação do silício desde seu processo de mineração até sua criação para aplicações em placas fotovoltaicas.

## REFERÊNCIAS

- Ergul, E. (2010). Dissertação de M.Sc., Department of Metallurgical and Materials Engineering. *Reduction Of Silicon Dioxide By Electrochemical Deoxidation*. Turquia: Middle East Technical University.
- Ferreira, T. V. (2011). *Estimação Inteligente da Poluição de Isolamentos Elétricos Baseada nos Vecse do Ruído Ultrassônico*. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica), Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Elétrica, Campina Grande.
- Ghensev, A. (2006). Dissertação. *Materiais e processos de fabricação de células fotovoltaicas*. Lavras: Universidade Federal de Lavras.
- Lastres, H. M., & LEMOS, C. R. (1992). *Novos materiais: desafio e oportunidade*. Rio de Janeiro: Instituto Nacional de Tecnologia.
- Lobato, E. (2009). Elaboração do plano duodecenal (2010 - 2030) de geologia, mineração e transformação mineral.
- Luque, A., & Hegedus. (2011). *Handbook of photovoltaic science and engineering* (2ª ed.). Wiley.
- Mei, P. (2008). Silício: Graus de pureza e aplicações. *Workshop: Cadeia Produtiva do Silício Solar: A importância da matéria prima*. Rio de Janeiro.
- Mit. (2015). *The Future of Solar Energy*. Cambridge: MITEL.
- Moreira, S. d. (2009). Tese de doutorado . *Purificação de silício metalúrgico por fusão zonal horizontal em forno de feixe de elétrons*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas.
- Mulvaney, D. e. (2009). *Toward a Just and Sustainable Solar Energy Industry*. San Jose: Silicon Valley Toxics Coalition.
- Myrvagnes, V. (2008). *Analyses and Characterization of Fossil Carbonaceous Materials for Silicon Production*. Norwegian University of Science and Technology.