



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE YUCATÁN

FACULTAD DE INGENIERÍA

UNIDAD DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

EVALUACIÓN DEL PROCESO DE RECICLADO DE PANELES SOLARES DE SILICIO A NIVEL LABORATORIO

TESIS

PRESENTADA POR:

III. CARLOS ADRIÁN CASTRO MONTALVO

**EN OPCIÓN AL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA
OPCIÓN ENERGÍAS RENOVABLES**

**MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO
2020**

“Aunque este trabajo hubiere servido para el Examen de Grado y hubiera sido aprobado por el sínodo, sólo el autor es responsable de las doctrinas emitidas en él.”

Agradecimientos

Gracias al CONACYT por la beca de manutención que me otorgo para poder dedicarme plenamente al posgrado.

Abstract

Keywords: silicon photovoltaic modules, recycling process, photovoltaic waste

Si – crystalline modules dominates the market of photovoltaic (PV) technologies representing more than 85 % of PV production during 2018. It is expected a large amount of PV panels will be disposed as electronic waste in the near future. Several authors carried out research related to PV modules recycling, but more efforts should be done in order to optimize the PV recycling technology. The silicon panels contain valuable elements such as: silicon (Si), aluminum (Al), silver (Ag), copper (Cu), glass, but also hazardous substances such as lead (Pb). The goal of this work is to study the recycling processes for end of life or damaged PV modules by the combination of physical, thermal and chemical treatments. The quantitative/qualitative results in terms of mass recovery and quality of products have been provided. The effects of the processes in three different types of silicon PV modules, one monocrystalline and two polycrystalline, have been compared. The physical process aimed to recover glass and to remove the backsheet, for the last one we tested different methods. Thermal process was used to remove polymeric compound and chemical treatment to recovery silicon and metals. Atomic absorption spectrometer analysis was performed in order to identified silver, lead and copper. The parameters taking into consideration for comparison were purity of the recovered silicon and the amount of recovered metals. We identified the best operating conditions, in terms of temperature, time and reagents used.

Resumen

Palabras claves: módulos fotovoltaicos de silicio, proceso de reciclaje, desechos fotovoltaicos.

Los módulos de silicio cristalino dominan el mercado fotovoltaico con más del 85% de producción de módulos durante el año 2018. Se espera que un número grande de basura fotovoltaicos sea desechada como desperdicio electrónico en un futuro próximo. Diferentes autores han realizado investigación relacionada al reciclaje de módulos fotovoltaicos, sin embargo, más esfuerzos deberán llevarse a cabo para optimizar el reciclaje de estos desechos. Los paneles de silicio contienen elementos preciados como lo son: silicio (Si), aluminio (Al), plata (Ag), cobre (Cu), vidrio, pero también incluye materiales tóxicos como el plomo (Pb). La meta de este trabajo es estudiar el proceso de reciclaje para los módulos que hayan cumplido con su ciclo de vida o hayan sufrido algún daño, el proceso de reciclaje propuesto incluye tratamientos físicos, térmicos y químicos. Los resultados cuantitativos y cualitativos en términos de recuperación de masa y calidad de los elementos recuperados serán presentados. Los efectos de las diferentes etapas del proceso reciclaje en tres diferentes módulos FV de silicio, uno monocristalino y dos policristalinos, se han comparado. La etapa física se enfoca en recuperar el vidrio y remover la backsheet, para este último diferentes alternativas fueron propuestas. La etapa térmica tiene como objetivo remover los compuestos orgánicos, en especial el EVA y la etapa química tiene como finalidad recuperar el silicio y los demás metales. Un espectrómetro de absorción atómica se empleó para analizar la cantidad de plata, plomo y cobre presente en las diferentes muestras. El principal parámetro a considerar fue la cantidad de metal recuperado. Se identificaron las mejores condiciones en términos de: temperatura, tiempo y reactivos utilizados

Contenido

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN.....	10
Planteamiento del problema	10
Justificación	12
Objetivo.....	13
Paneles solares de silicio	13
Componentes típicos de un panel de silicio:	15
CAPITULO 2: MARCO TEÓRICO	19
Procesos de reciclado.....	19
Digestión de los metales para la obtención de silicio reutilizable	21
Situación actual de la gestión de residuos fotovoltaicos	23
Políticas a considerar para la sustentabilidad en la industria fotovoltaica	24
CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA.....	26
3.1 Separación del marco de aluminio y caja de conexiones	28
3.2 Corte de muestras	30
3.3 Separación de vidrio.....	32
En la tabla 4 se enumeran los materiales empleados en nuestro trabajo.....	32
3.4 Separación <i>backsheet</i>	35
3.4.1 Separación manual por medio de corte	35
3.4.2 Separación manual por medio de raspado.....	36
3.4.3 Separación automatizada utilizando una fresadora CNC	36
3.5 Tratamiento térmico para obtención de metales	38
3.6 Tratamiento químico para separación de metales	40
3.7 Identificación y cuantificación de metales.....	44
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
4.1 Separación de vidrio.....	46
4.2 Eliminación de <i>backsheet</i>	53
4.2.1 Separación manual por medio de corte	53
4.2.2 Separación manual por medio de raspado.....	54
4.2.3 Separación automatizada utilizando una fresadora CNC	55

4.3 Separación de metales.....	56
4.3.1 Digestión de metales.....	56
4.3.2 Cuantificación de metales	63
Diagrama de proceso.....	67
Conclusiones	69
Sugerencias para trabajos futuros	69
Anexos.....	71
Bibliografía	74

Figuras y tablas

Figura 1. Paneles solares de silicio: a) monocristalino b) policristalino c) amorfo	15
Figura 2. Componentes típicos de un panel fotovoltaico de silicio (Pern, 2009).	16
Figura 3. Porcentaje de los componentes de 1000 kg. de paneles solares de silicio (Latunussa, 2016).	17
Figura 4. Valor relativo de los materiales en un panel solar de silicio (IRENA, 2016)	18
Figura 5. Diagrama de proceso de reciclado para paneles solares de silicio (Latunussa, 2016).	21
Figura 6. Capas de una celda solar típica de silicio cristalino y explicación del proceso de digestión.....	22
Figura 7. Secuencia de etapas para el reciclaje de paneles solares de c-Si.....	26
Figura 8. Colocación de martillo y cincel en panel solar para separar el marco.....	28
Figura 9. Caja de conexiones ya despegada	29
Figura 10. Corte de muestras y equipo de protección utilizado.....	30
Figura 11. Muestras cortadas: policristalino A, monocristalino B y policristalino C. ...	31
Figura 12. Montaje del experimento para separar vidrio.	33
Figura 13. Calentamiento y separación de vidrio.	34
Figura 14. Pedazos de vidrio con celda adherido posterior a la separación.....	34
Figura 15. Separación de backsheet por medio de raspado.	36
Figura 16. Fresadora CNC desbastando la capa de backsheet de una muestra	37
Figura 17. Antes (izquierda) y después (derecha) de meter las muestras a la mufla, El EVA se evapora por completo dejando únicamente los metales.	39

Figura 18. Digestión en proceso después de verter 5 ml de ácido nítrico y 0.5 ml de ácido fluorhídrico.....	41
Figura 19. Filtrado del producto resultante de la digestión	41
Figura 20. Soluciones finales obtenidas con su respectivo blanco y un ejemplo de residuo sólido en su papel filtro y contenedor.....	42
Figura 21. Espectrómetro de absorción atómica Varian modelo AA240 FS	45
Figura 22. Termopar colocado en la muestra para medir temperatura del vidrio a lo largo del tiempo.....	46
Figura 23 Gráfica de temperatura del EVA vs tiempo de exposición a la radiación de la lámpara de halógeno cuarzo para muestras de diferente tamaño.....	47
Figura 24. Muestras sin vidrio de los 3 diferentes paneles solares a una intensidad de lámpara mediana (300 W): policristalino A, policristalino C, monocristalino B (en orden de izquierda a derecha).....	50
Figura 25. Energía utilizada para la separación de vidrio en los diferentes tamaños y tipos de panel.	52
Figura 26. Separación de vidrio, backsheet y celda solar por medio de calentamiento y utilizando un cúter.	53
Figura 27. Evolución de las muestras desbastadas hasta únicamente dejar la celda con el EVA (derecha).....	55
Figura 28. Disminución del peso en el sándwich de silicio después de los tiempos de digestión con sus respectivas imágenes de silicio con ARC y silicio sin ARC. ...	60
Figura 29. Comparativa de la digestión en los diferentes paneles solares	61
Figura 30. Influencia del tiempo de digestión y las cantidades de metales halladas en las muestras de silicio policristalino A	64
Figura 31 Estructura propuesta para los paneles solares de silicio cristalino a partir de los resultados obtenidos. (Huang, 2018)	65
Figura 32. Comparativa entre la cantidad de metales presentes en los diferentes paneles solares	66
Figura 33. Diagrama de flujo para el proceso de reciclaje de paneles solares de la muestra policristalina A.....	67

Tabla 1. Paneles utilizados en el proceso de reciclaje	26
Tabla 2. Materiales utilizados en las etapas 1 y 2 del proceso de reciclaje.....	28
Tabla 3. Materiales utilizados en la etapa 3 del proceso de reciclaje.	30
Tabla 4. Materiales utilizados en la etapa 4 del proceso de reciclaje.	32
Tabla 5. Materiales utilizados en la etapa 5 del proceso de reciclaje.	35
Tabla 6. Espesores medidos de las muestras de silicio monocristalino y policristalino	37
Tabla 7. Materiales utilizados en la etapa 6 del proceso de reciclaje.	38
Tabla 8. Materiales utilizados en la etapa 7 del proceso de reciclaje.	40
Tabla 9. Materiales utilizados en la etapa 8 del proceso de reciclaje	44
Tabla 10. Diferentes intensidades de la lámpara utilizada.	48
Tabla 11. Comparativa de mejores tiempos resultantes en la etapa de separación de vidrio para diferentes potencias de lámpara para cada tecnología y tamaño de muestra.....	48
Tabla 12. Observaciones en la separación del vidrio para cada panel solar.....	51
Tabla 13. Tiempos de raspado del encapsulado sin tomar en cuenta el tiempo de calentamiento (3 minutos a una intensidad de lámpara de 336 W)	54
Tabla 14. Pesos de las digestiones ácidas realizadas para la muestra de silicio policristalino A.	56
Tabla 15. Cuantificación de metales para los tiempos de digestión.....	63

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN

Planteamiento del problema

Actualmente el sector energético se encuentra en una transición, en la cual, los combustibles fósiles están siendo desplazados por los recursos renovables como fuentes de energía, esto debido a los efectos negativos que trae consigo, siendo el principal problema el calentamiento global. Diferentes tecnologías han surgido como fuentes de energía renovables entre las que destaca la fotovoltaica, la cual es considerada una de las más limpias ya que genera electricidad a partir de la luz solar, no utiliza derivados del petróleo y tampoco emite gases dañinos para la atmósfera terrestre, por lo que ha demostrado potencial para convertirse en la principal fuente de energía (Jing Tao, 2015).

La energía fotovoltaica ha tenido el mayor crecimiento de energías renovables durante el año 2018, con alrededor de 100 GW, lo cual representa el 55% de la capacidad instalada mundial de fuentes alternas de energías. En cuanto a la capacidad de potencia instalada acumulada en el mundo, la solar FV se encuentra en la tercera posición con 20%, en primer lugar, se encuentra la hidroeléctrica con un 48% y en segundo lugar la eólica con 25%, actualmente cerca del 33% de la capacidad instalada pertenece a fuentes de energías renovables en el mundo (Renewables global status report, 2019).

En el año 2017 México contaba con 460 MW de capacidad instalada de energía fotovoltaica y en el 2018 superó los 1646 MW, un crecimiento de 257% en comparación al año anterior, siendo la tecnología verde con mayor crecimiento en el país. Aunque la energía solar fotovoltaica representa un 2.16% de la capacidad instalada del país y un 0.72% de la energía generada de todo el país, la energía solar fotovoltaica obtuvo un crecimiento de 340% en cuanto a generación de energía limpia, cuyos valores en el 2017 fueron de 273 GWh y en el 2018 1204 GWh, esto refleja el crecimiento exponencial que está presentando dicha tecnología principalmente atribuida a los

proyectos ya aprobados en las subastas de generación de energía limpia en México (SENER, 2018).

En Yucatán se han aprobado 9 proyectos de energías renovables en la primera subasta, entre ellos 4 eólicos y 5 fotovoltaicos, se espera que estos proyectos tengan una capacidad de 1344 MW en total, entre los que destacan el parque fotovoltaico de Ticul con una capacidad total de 310 MW que está representado por 1 millón 200 mil paneles solares (vegasolar, 2017)

A pesar de ser una tecnología que no representa ningún peligro para el medio ambiente mientras esta en operación, presenta un inconveniente, los paneles solares tienen un tiempo de vida el cual oscila entre 25 y 30 años, por lo que posteriormente pasan a ser desechos electrónicos. Es importante destacar que los desechos generados son mínimos en comparación con los que generan las fuentes de energías derivadas del petróleo (McDonald, 2010).

Al ser una tecnología prometedora y que cada vez cuenta con más usuarios, surge la necesidad de evaluar y estudiar el manejo de residuos que genera al finalizar su ciclo de vida. En un principio no se tomaba en consideración los efectos que podrían traer sus desechos ya que no habían alcanzado el final de su ciclo de vida. Se pronostica que para el 2030 exista un acumulado mundial de desechos en paneles fotovoltaicos de entre 1.8 y 8 millones de toneladas, de ser reciclados, se obtendrían 60 millones de paneles solares nuevos o 450 millones de dólares en material para poder ser utilizados en otras industrias (IRENA, 2016).

El reciclaje de paneles fotovoltaicos trae beneficios como la recuperación de metales preciosos como: plata, indio y germanio los cuales son escasos, difíciles de obtener y caros, al igual que el manejo de residuos tóxicos que están contenidos en algunas tecnologías fotovoltaicas, siendo estos los puntos más relevantes con respecto al medio ambiente (Idiano D'Adamo, 2017). Cabe mencionar que también es importante la recuperación de otros materiales como el cobre, aluminio y vidrio, ya que pueden

ser utilizados para la misma industria de paneles fotovoltaicos o para otras, promoviendo de esta forma la sustentabilidad y el manejo de residuos responsable.

Para garantizar un camino sustentable con esta tecnología es necesario tomar en consideración aspectos como: la reducción de energía a la hora de producir los paneles solares, reducir la utilización de materiales críticos como la plata y por último implementar y mejorar los procesos existentes actuales de reciclado (CU-PV, 2016), por lo que países como Alemania, que son usuarios de la energía fotovoltaica desde hace un par de décadas, ya cuenta con políticas y procesos de reciclaje estandarizados para estos desechos.

En México y América Latina el crecimiento de energía fotovoltaica está comenzando por lo que será necesario encontrar soluciones relacionadas con los desechos generados por los paneles solares en las siguientes décadas. En la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Yucatán se ha empezado a trabajar en este tema.

Justificación

La tecnología fotovoltaica está experimentando un rápido crecimiento debido a las ventajas que presenta en comparación de los combustibles fósiles, México en general cuenta con gran cantidad de recurso solar a lo largo del año, por lo que esta tecnología es prometedora para nuestro país.

México se ha propuesto producir el 35% de su energía por fuentes renovables para el 2024, número que posiblemente superará debido a la gran cantidad de proyectos ya aprobados dentro de las subastas eléctricas, para ser exactos en los últimos 3 años se han aprobado 65 proyectos, de los cuales 40 son fotovoltaicos y 25 eólicos por lo que se pronostica que México logre obtener alrededor del 43% de producción de energía con fuentes renovables (MOLINA, 2018).

En vista a la rápida adopción de esta tecnología por parte de nuestro país será

necesario lidiar con los residuos generados al finalizar su ciclo de vida, por lo que el desarrollo de políticas que faciliten la recolección, transporte y sobre todo el reciclado de desechos fotovoltaicos serán necesario en las siguientes décadas.

Objetivo: Evaluación del proceso del reciclaje de paneles solares de silicio a nivel de laboratorio con muestras de diferentes marcas.

Objetivos específicos:

1. Obtención de un diagrama del proceso del reciclado de paneles solares de silicio
2. Establecer la dependencia de los parámetros de cada etapa del reciclaje con las dimensiones de la muestra procesada.
3. Cuantificación de los metales obtenidos para paneles de diferentes marcas.

Paneles solares de silicio

Los paneles solares están constituidos por un conjunto de celdas fotovoltaicas que convierten los rayos de sol, fotones, en energía eléctrica. Las celdas fotovoltaicas emplean el efecto fotoeléctrico, el cual consiste en que la radiación solar produce cargas positivas y negativas en dos semiconductores de diferente tipo y de esta manera se produce un campo eléctrico que produce una corriente.

En la actualidad la tecnología dominante en los paneles solares es la de silicio cristalino, la cual representa alrededor del 90% del mercado actual (ISE, 2014). A pesar de no ser el mejor material semiconductor para dispositivos fotovoltaicos, el *know how* que se tenía sobre este material fue clave a la hora de desarrollar la primera generación de celdas solares.

Existen diferentes tipos de paneles solares de esta tecnología, entre los paneles fotovoltaicos más comercializados destacan 3 tipos, los paneles monocristalinos de

silicio, policristalinos de silicio y los de silicio amorfo, a continuación, se describen cada uno:

- **Silicio monocristalino:** presentan un color azul oscuro y las esquinas están ligeramente redondeadas, están hechas de un silicio de mayor pureza lo cual se traduce en mayor eficiencia, se caracteriza por una disposición ordenada y periódica en los átomos, cuentan únicamente con una misma orientación cristalina, el rendimiento de estas celdas solares oscila entre el 16% y 21% por lo que son atractivas para los consumidores por su alta eficiencia que incluso en el laboratorio se reporta que alcanza un 24%, sin embargo son las más caras entre las celdas de silicio ya que durante el proceso de corte del silicio, se desperdicia mucho por la forma en que se cortan.
- **Silicio policristalino:** caracterizados por un color azul más claro que el monocristalino y a su forma cuadrada, están constituidos de un conjunto de cristales de silicio por lo que su eficiencia oscila alrededor del 15% al 19%, debido principalmente al grado inferior de pureza de silicio que se utiliza, estos módulos son los más comercializados hoy en día debido al precio que se ofertan en el mercado, esto gracias al proceso de fabricación en donde a diferencia de la tecnología monocristalina, no se corta el silicio, si no que se derrite en forma de rectángulos lo cual caracteriza estos paneles. Una desventaja significativa de esta tecnología es que el aumento de temperatura lo afecta en mayor grado a diferencia de la monocristalina.
- **Silicio amorfo:** también conocidos como de película delgada o capa fina, tienen un color marrón o gris oscuro, presentan gran flexibilidad y son de un espesor delgado, su rendimiento es inferior al 10% pero su rendimiento no se ve tan comprometido con el sombreado, son los módulos más baratos de silicio que se comercializan debido a su proceso de fabricación ya que no requiere altas temperaturas y menor material. Es importante mencionar que esta tecnología

representa a las celdas solares de segunda generación conocidas como película delgada.

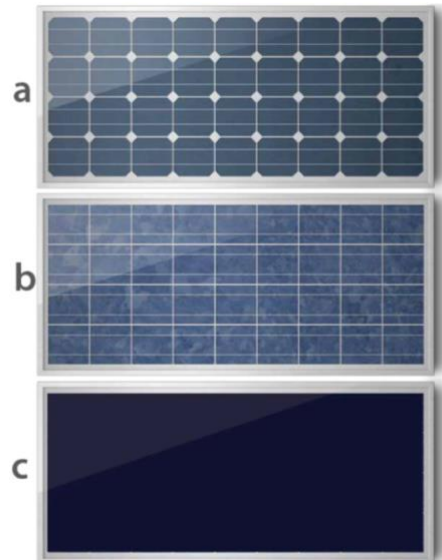


Figura 1. Paneles solares de silicio: a) monocrystalino b) policristalino c) amorfo

Componentes típicos de un panel de silicio:

- La cubierta frontal: generalmente está hecha de vidrio que es un material barato, resistente, antirreflejante y transparente lo cual permite pasar a las longitudes de onda que son aprovechadas por las celdas fotovoltaicas, proporciona protección contra factores atmosféricos e impactos externos. (Castejón, 2010)
- Encapsulado: típicamente es un polímero llamado etilvinilacetato o más conocido como EVA, el cual permite el paso de la radiación solar y su principal función es brindar protección a las celdas solares y mantener adheridas las celdas fotovoltaicas a la cubierta frontal y trasera.
- Contactos: las conexiones de las celdas solares se llevan a cabo por medio de interconexiones metálicas que generalmente están hechas de aluminio, cobre o plata. (Castejón, 2010)
- La capa trasera: consiste en una capa de fluoruro de polivinilo, comercialmente conocido como Tedlar y su principal función es proteger al panel solar de

factores meteorológicos (Honsberg, 2018). Generalmente son de color blanco para reflejar la luz solar que no aprovechan las celdas sobre la parte superior.

- Marco: principalmente hecho de aluminio y brinda protección extra al panel solar por los costados proporcionando rigidez y resistencia mecánica.
- Caja de conexiones: son ubicadas en la parte trasera del módulo y están resguardadas por una caja resistente al polvo y al agua.

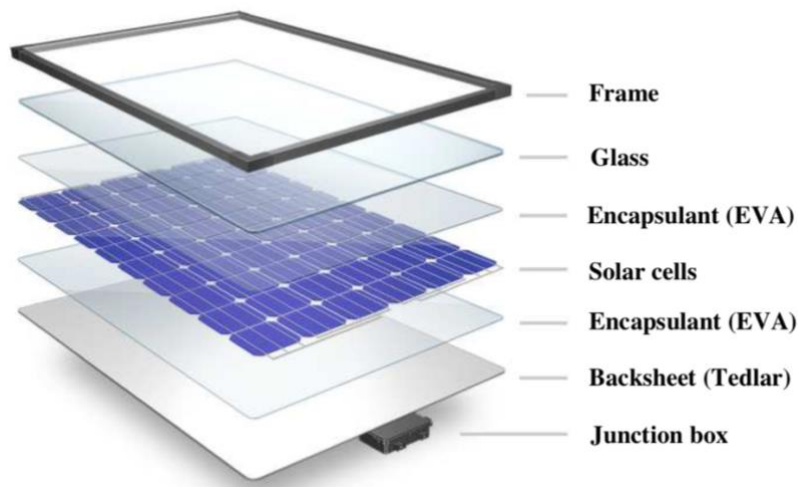


Figura 2. Componentes típicos de un panel fotovoltaico de silicio (*Pern, 2009*).

Las proporciones de los materiales contenidos en un panel de silicio suelen respetarse con pequeñas variaciones en los porcentajes, los cuales se presentan en la siguiente Figura 3.

Component	Quantity	Unit	Percentage (%)
Glass, containing antimony (0.01–1%/kg of glass)	700	kg	70
PV frame, made of aluminium	180	kg	18
Polymer-based adhesive (EVA) encapsulation layer	51	kg	5.1
Solar cell, containing silicon metal	36.5	kg	3.65
Back-sheet layer (based on Polyvinyl Fluoride)	15	kg	1.5
Cables (containing copper and polymers)	10	kg	1
Internal conductor, aluminium	5.3	kg	0.53
Internal conductor, copper	1.14	kg	0.11
Silver	0.53	kg	0.053
Other metals (tin, lead)	0.53	kg	0.053
Total	1000	kg	100

Figura 3. Porcentaje de los componentes de 1000 kg de paneles solares de silicio (Latunussa, 2016).

Entre todos los materiales contenidos, los únicos que no se pueden reciclar son los polímeros (EVA y Backsheet) aunque en algunos casos es posible utilizarlos como combustible para otras etapas del proceso de reciclaje. El material más valioso de un panel de silicio es la plata, al ser un elemento escaso y difícil de extraer hace que tenga un valor comercial alto, este metal se encuentra presente en los contactos frontales y traseros, a pesar de representar menos del 1% del material total contenido en un panel solar de silicio, su valor se estima en casi la mitad de los materiales recuperables en un panel. Por el caso contrario, el vidrio que es el material que se encuentra en mayor cantidad, alrededor del 70%, pero su valor comercial es menor al 10% con respecto a los otros materiales capaces de ser reciclados.

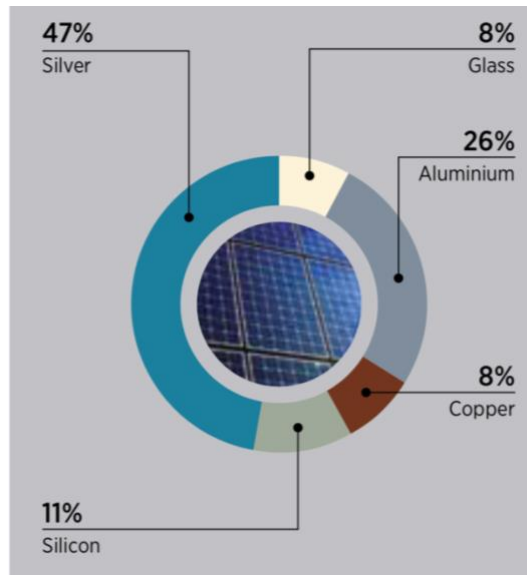


Figura 4. Valor relativo de los materiales en un panel solar de silicio (IRENA, 2016)

CAPITULO 2: MARCO TEÓRICO

Procesos de reciclado

Para el 2030 se pronostica que habrá una gran cantidad de desechos fotovoltaicos por lo que políticas como las 3Rs serán necesarias de implementar. Las 3Rs hacen referencia a reducir, reutilizar y reciclar.

Reducir se refiere a dejar de utilizar aquellos materiales que son escasos y preciosos para esta tecnología, al igual que evitar utilizar materiales tóxicos para el medio ambiente.

Reutilizar paneles solares reparados que hayan presentado alguna falla antes de finalizar su expectativa de vida, esto podría ser aprovechado por otros mercados que buscan precios más accesibles y no pueden acceder a los precios del mercado normal. El reciclaje ha sido en la última década crítico para esta tecnología y se ve reflejado en la inversión e investigación que se ha realizado en este rubro, a pesar de ser pocas las plantas de reciclaje específicamente dedicadas a paneles solares, se espera que en la próxima década este número aumente significativamente y de esta manera aporte mejores beneficios como favorecer las ganancias económicas y la pureza de los materiales obtenidos, así como aumentar la capacidad de reciclaje para esta tecnología. (IRENA, 2016)

Existe una gran variedad de métodos para poder reciclar paneles solares, entre los que resaltan los métodos mecánicos, térmicos y químicos.

En la actualidad, el método mecánico está enfocado a la recuperación del vidrio de los módulos fotovoltaicos, aunque este método no está especificado para módulos fotovoltaicos, recientemente se ha abordado este método para hacerlo específico de esta tecnología. Algunos de las etapas que ocurren en este método son: triturado, desmonte de vidrio o capas y corte del encapsulado EVA, lo que busca este método es separar el “sándwich” formado por todos los componentes del módulo para posteriormente ser tratados individualmente. (Wambach, 2017)

La empresa italiana Sasil junto con la organización Full Recovery End of Life Photovoltaic (FRELP) por sus siglas en inglés, han colaborado en un proyecto en Europa, el cual consiste en remover el marco de aluminio y la caja de conexiones, al igual que la recuperación del vidrio y los metales contenidos en las celdas de silicio.

El proceso de reciclaje diseñado por estas dos organizaciones comienza removiendo el marco de aluminio y la caja de conexiones del módulo fotovoltaico por medio de una máquina, posteriormente el panel es calentado entre 90 y 120°C por medio de un calentador infrarrojo y es introducido en una cinta transportadora que lo lleva a un cuchillo vibrador, con este cuchillo el vidrio es separado y recuperado. El “sándwich” restante es introducido en un horno para llevar a cabo una pirólisis a 500 °C, esto con el fin de eliminar el EVA, por lo que el principal producto de esta pirólisis son cenizas en las cuales está contenido el silicio. La ceniza resultante es tratada por medio de un proceso de digestión ácida el cual tiene como objetivo separar el silicio de los demás componentes de la ceniza. Posteriormente el producto restante es tratado por medio de una electrólisis con el fin de recuperar el cobre y la plata en forma de hidróxidos. (FRELP: FULL RECOVERY END-OF-LIFE PHOTOVOLTAIC, 2012).

En la figura 5 se muestra un ejemplo de diagrama de proceso de reciclado para paneles solares de 1000 kg de desperdicios fotovoltaicos. En el diagrama, de lado izquierdo se observan las entradas de recursos necesarios para dicho proceso, se enumeran los procesos necesarios para el reciclado, en este caso del 1 al 15, posteriormente de lado derecho están las salidas que tienen dichos procesos de reciclado a detalle. Como se mencionó anteriormente, el objetivo principal es obtener un diagrama como el de la Figura 5 con los datos obtenidos de nuestro trabajo.

Entre los procesos más relevantes que se utilizaran en este trabajo de reciclado de paneles fotovoltaicos resaltan los siguientes:

- Desprendimiento del marco de aluminio y de los cables.
- Separación del cristal o capa superior, este proceso se hace por medio del calentamiento del panel para que se pueda desprender la capa superior de manera manual, por lo que al finalizar este proceso se obtiene el vidrio y el sándwich del panel con los demás componentes.

- El sándwich de panel debe ser triturado para posteriormente incinerarlo, esto con la finalidad de eliminar los polímeros presentes. (Komoto, 2018)
- La ceniza y los residuos obtenidos en la incineración son sometidos al proceso de digestión por medio de ácido nítrico (HNO_3) el objetivo de este proceso es separar el silicio de los demás metales en la ceniza. (Klugmann-Radziemska, 2010)

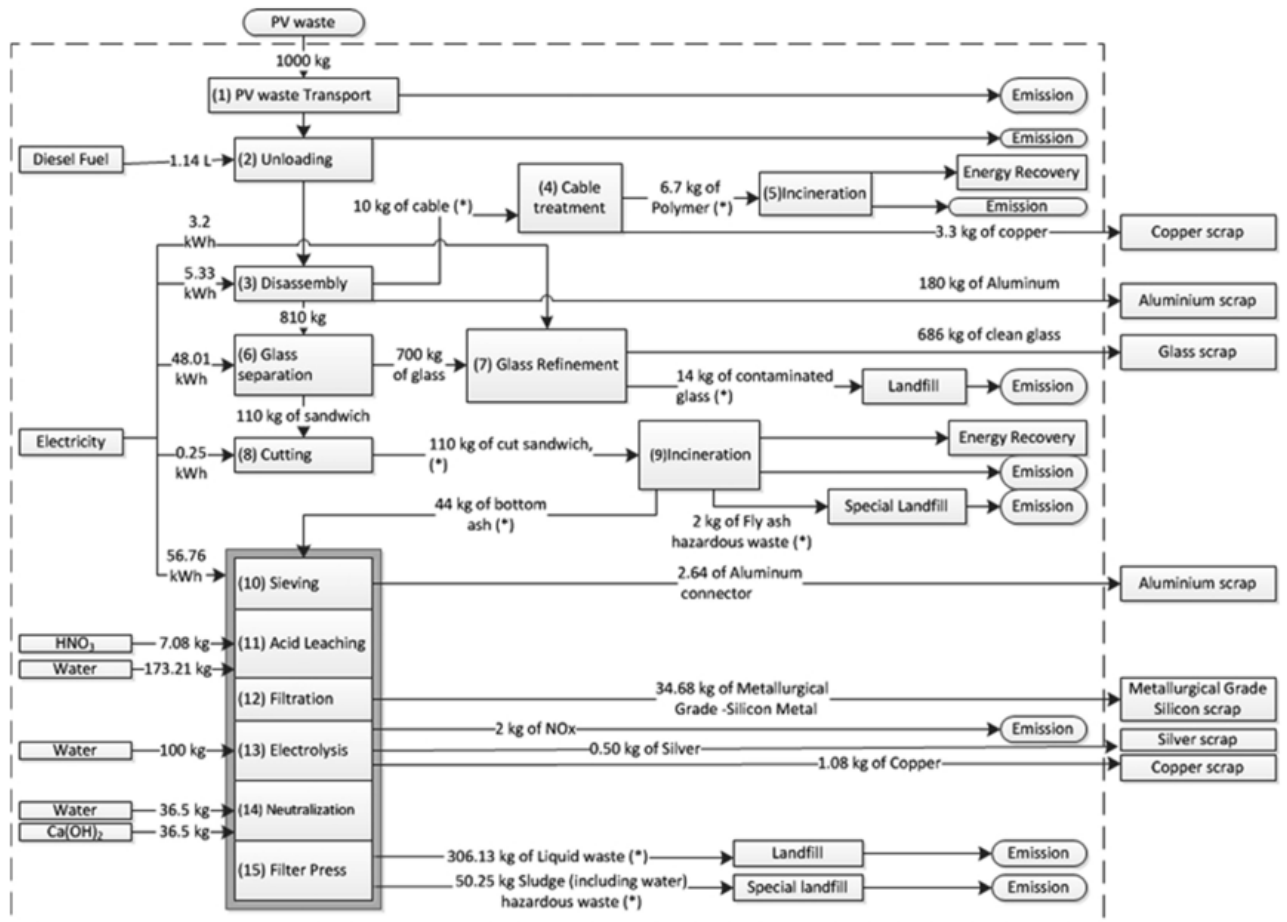


Figura 5. Diagrama de proceso de reciclado para paneles solares de silicio (Latunussa, 2016).

Digestión de los metales para la obtención de silicio reutilizable

En la celda solar se encuentran diferentes capas además del silicio, entre las más comunes se encuentra la cobertura antirreflejante (ARC por sus siglas en inglés) en la

parte superior, los contactos metálicos en ambos lados de la celda y la juntura p-n en la parte superior.

En los contactos se utilizan metales como el cobre y aluminio en donde se les aplica una pintura de plata o plomo/estaño para mejorar la conductividad eléctrica, los contactos con pintura de plata se utilizan cada vez menos debido a la escasez y precio de dicho metal, mientras que los de pintura de plomo y estaño han incrementado su demanda por el menor precio. Sin embargo, estos últimos son altamente contaminantes y comprometen al medio ambiente al finalizar su tiempo ciclo de vida. Los materiales de la pintura antirreflejante varían en mayor medida, los más comunes según la literatura son: nitruro de silicio (Si_3N_4), óxido de titanio (TiO_2), óxido de silicio (SiO_2), óxido de aluminio (Al_2O_3), y óxido tántalo (Ta_2O_5). El más utilizado en la industria FV es el nitruro de silicio.

El principal propósito de la digestión es obtener silicio en forma pura para poder ser reutilizado, por lo que se debe eliminar las capas previamente mencionadas, de tal manera que al finalizar la digestión se obtendrá un sólido que teóricamente deberá ser el silicio puro y una solución con todos los metales digeridos (Cu, Ag, Pb, Al, etc.). Esta etapa del proceso es controvertida ya que para lograr la eliminación de las capas no deseadas es necesario utilizar reactivos que contaminan el medio ambiente ya que se generan gases tóxicos al llevarse a cabo las reacciones químicas. (Klugmann-Radziemska, 2010)

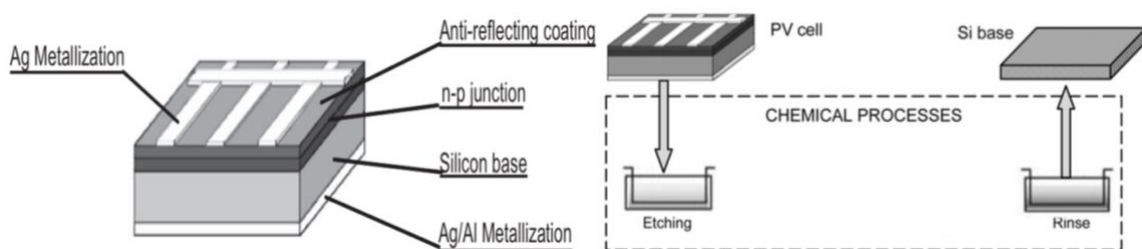


Figura 6. Capas de una celda solar típica de silicio cristalino y explicación del proceso de digestión

Existe una gran variedad de reactivos que se pueden utilizar, siendo los más relevantes el HF y HNO₃, cada uno de estos ácidos tiene una función específica en la digestión, el ácido fluorhídrico ataca a la ARC mientras que el ácido nítrico ataca a los contactos metálicos al igual que ciertas metalizaciones presentes en la parte frontal y trasera de la celda solar. La eficiencia de la digestión depende en gran medida de las proporciones de cada ácido que se utilicen (Lee, 2017).

Situación actual de la gestión de residuos fotovoltaicos

Europa es el pionero en esta área ya que desde el 2012 los residuos fotovoltaicos fueron denominados dentro del marco legislativo europeo como equipos de desperdicio electrónico o eléctrico (WEEE) por sus siglas en inglés, lo cual hace responsables a los productores de esta tecnología de sus desechos al finalizar el ciclo de vida, ya sea hacerse cargo por sus propios medios o haciendo alianzas estratégicas para lograrlo. La directiva del WEEE ha impulsado la investigación para la obtención de nuevas y mejores tecnologías para el reciclaje de las diferentes tecnologías fotovoltaicas, con el fin de disminuir los costos de reciclaje y mejorar los márgenes de ganancia de la venta de los materiales recuperados de los procesos de reciclaje (Komoto, 2018).

Entre los países que más destacan se encuentra Alemania ya que su mercado inició en los noventas y en el 2015 contaba con 40 GW de capacidad instalada lo cual contribuía en un 6% de su consumo total. Alemania dominó el mercado fotovoltaico por dos décadas hasta que en el 2015 fue destronado por China, por lo que Alemania ocupa el segundo lugar actualmente (Renewables global status report, 2019). Durante el mismo año 2015 la directiva de la WEEE aprobó un plan para la recolección, transporte y tratamiento de paneles solares, por lo que se espera que Alemania sea el primer país en tener un plan regulado de desperdicios fotovoltaicos que sea rentable económicamente.

Japón es otro país que ha mostrado un crecimiento significativo en los últimos años, pasó de tener 6.7 GW de capacidad instalada en el 2012, a tener 34.3 GW en el 2015

(IRENA, 2016). Al ser relativamente reciente el uso de esta tecnología, Japón no cuenta con ningún plan de reciclaje, sin embargo, ya ha empezado a tomar medidas al respecto, la organización New Energy and Industrial Development Organization (NEDO) por sus siglas en inglés, ha empezado con proyectos de reciclaje de diferentes tecnologías fotovoltaicas y con esto se espera que empiece a crear conciencia y los antecedentes necesarios que conlleven a una política de reciclado.

China actualmente domina la capacidad fotovoltaica instalada en el mundo, con un poco más de 80 GW, este país se ha impuesto la meta de crecer al menos 10 GW anualmente con la tecnología fotovoltaica, meta que ha cumplido desde el 2014 o incluso la ha superado (Renewables global status report, 2019). A pesar de contar con la capacidad más grande de todos los países, China no cuenta con ningún plan de reciclaje o recuperación de paneles solares, esto debido a que cuenta con un volumen bajo de desechos fotovoltaicos en la actualidad, ya que muchos de sus megaproyectos aun no llegan al final de su ciclo de vida, sin embargo, el gobierno chino ya ha empezado a impulsar investigaciones relacionadas con procesos de reciclaje.

Estados Unidos ocupa el cuarto lugar en capacidad fotovoltaica instalada con un poco más de 40 GW, fue el segundo país que más creció durante el 2016 en cuanto a capacidad instalada, China ocupando el primer lugar (Renewables global status report, 2019). Debido a que Estados Unidos ha tenido un desarrollo significativo en la última década, aún no cuenta con una gran cantidad de desechos fotovoltaicos y por lo tanto tampoco con políticas relacionadas, aunque California ha tomado la iniciativa para desarrollar planes de manejo de estos residuos, pero la realidad es que aún están lejos de conseguirlo.

Políticas a considerar para la sustentabilidad en la industria fotovoltaica

Para que la industria solar fotovoltaica sea sustentable, es necesario que se recuperen la mayor cantidad de materiales posibles al finalizar el ciclo de vida de los paneles

solares, importante recalcar que también los paneles solares defectuosas que no hayan alcanzado su tiempo de vida, pero cuyos materiales puedan servir para el proceso también deben ser tomados en consideración. Los componentes reciclados de los paneles solares pueden ser utilizados en la misma compañía o en otras industrias, al tratarse de semiconductores y otros componentes populares entre los electrónicos, aseguran que estos materiales reciclados serán aprovechados por la alta demanda en el mercado.

*Para poder alcanzar una industria sustentable de energía solar fotovoltaica se presentan los siguientes puntos a considerar (Mulvaney, 2009):

Reducir y eliminar el uso tóxico de materiales en la industria fotovoltaica.

Hacer pruebas necesarias para asegurar que los materiales emergentes no representen ningún riesgo al medio ambiente.

Asegurarse de que los productores de paneles solares sean responsables por los impactos ambientales a lo largo del ciclo de vida de sus productos, incluyendo el reciclaje de estos.

Expandir la tecnología para el reciclado de productos, así como fomentar que el diseño del mismo producto facilite el reciclado.

Promover los trabajos verdes para crear conciencia en las personas y comunidades acerca de la industria fotovoltaica.

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA

Las muestras para el proceso de reciclado fueron proporcionadas por una empresa local, se utilizaron diferentes paneles solares, 2 de silicio policristalinos y 1 de silicio monocristalino. Los 3 paneles son de diferente modelo, aunque los 2 paneles policristalinos son de la misma marca, pero diferente modelo (fichas técnicas presentadas en la sección de anexos), ver tabla 1.

Tabla 1. Paneles utilizados en el proceso de reciclaje

Tecnología	Marca	Modelo
Policristalino A	Perlight	PLM270
Monocristalino B	Yingli	YL260C
Policristalino C	Perlight	PLM260

El procedimiento general de reciclaje de paneles de silicio cristalino consiste en las siguientes etapas y es similar al proceso de reciclaje utilizado por las empresas Sasil y FRELP, adaptando las condiciones a las del laboratorio, ver figura 7.

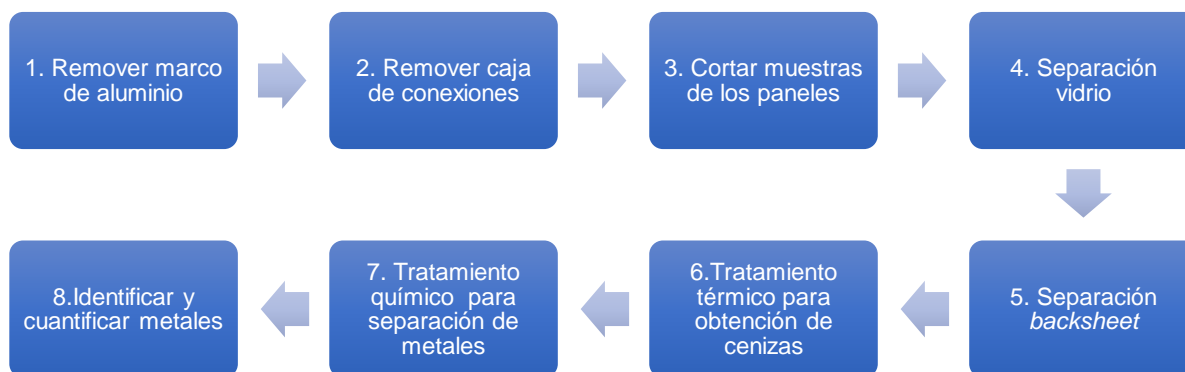


Figura 7. Secuencia de etapas para el reciclaje de paneles solares de c-Si

A continuación, se describe brevemente la metodología a seguir:

- Desmantelar el marco de aluminio con un martillo y cincel.

- Remover la caja de conexiones con la ayuda de un martillo y cincel
- Cortar muestras (2 x 2, 5 x 5, 10 x 10, cm².) de los 3 diferentes paneles solares.
- Separación del vidrio calentando las muestras por medio de una lámpara de halógeno cuarzo, con regulador de potencia.
- La separación del *backsheet* se evaluó por 3 diferentes métodos,
 - a) Calentamiento de la muestra con la lámpara halógeno cuarzo y separar la *backsheet* del encapsulado con la ayuda de un cúter y pinzas.
 - b) Calentamiento de la muestra con la lámpara halógeno cuarzo y “raspar” la muestras para separar el encapsulado
 - c) Utilizar una fresadora CNC para eliminar la capa de *backsheet*.
- Tratamiento térmico al “sándwich” restante, con el objetivo de eliminar el EVA dejando únicamente los metales, este proceso debe realizarse en una mufla que pueda alcanzar temperaturas alrededor de 650 °C, lo cual asegura la evaporación del EVA y cualquier residuo orgánico.
- Los metales resultantes del tratamiento térmico fueron tratados con una mezcla de ácido nítrico y ácido fluorhídrico en proporciones 10:1 respectivamente, esto con la finalidad de separar el silicio de los otros metales contenidos en la muestra.
- Identificar y cuantificar los metales contenidos en la solución resultante por medio de un espectrómetro de absorción atómica.

A continuación, se describirá la metodología de cada una de las etapas del proceso de reciclado.

3.1 Separación del marco de aluminio y caja de conexiones

Tabla 2. Materiales utilizados en las etapas 1 y 2 del proceso de reciclaje.

Material	Cantidad	Función
Martillo	1	Se utilizan en la separación del marco y la caja de conexiones.
Cinzel	1	

Para remover el marco de aluminio de los paneles solares es necesario utilizar un martillo y un cinzel, golpeando justamente en la esquina del panel. Se debe martillar con fuerza para poder vencer la unión mecánica entre las 4 partes que conforman el marco, una vez desensamblado el marco por las cuatro esquinas, es necesario aplicar fuerza en cada lado para poder desprender el marco, ya que están adheridos al panel.



Figura 8. Colocación de martillo y cinzel en panel solar para separar el marco

Para remover la caja de conexiones se debe poner el cinzel debajo de la caja de conexiones e ir despegando poco a poco, una vez separada la caja de conexiones será necesario aplicar fuerza para desprender los contactos metálicos que se encuentran conectados al panel. Se debe ser cuidadoso en como posicionar el cinzel y la fuerza que se ejerce para no dañar la estructura del panel que se encuentra del otro lado.



Figura 9. Caja de conexiones ya despegada

3.2 Corte de muestras

Tabla 3. Materiales utilizados en la etapa 3 del proceso de reciclaje.

Material	Cantidad	Función
Guantes de cuero	2	Protección contra el vidrio de los paneles a la hora de manipularlos
Gafas protectoras	1	
Cubre boca	1	
Pinzas hojalateras	1	Herramienta para cortar los paneles

Con las pinzas hojalateras se procedió a cortar las muestras deseadas, debido a la gran cantidad de fuerza que se necesita para cortar el panel, el tamaño de las muestras no es exactamente el mismo para todas las muestras. Es importante mencionar que en todo momento fue necesario utilizar gafas protectoras, guantes de cuero, cubre bocas y una bata de laboratorio, esto principalmente debido a que los pedazos de vidrio salían disparados hacia cualquier dirección al momento de cortar.



Figura 10. Corte de muestras y equipo de protección utilizado.

Las muestras a estudiar fueron cortadas en diferentes tamaños con el objetivo de validar algunos de los procesos en función del tamaño de muestra. Las dimensiones aproximadas fueron 2x2 cm², 5x5 cm² y 10x10 cm².

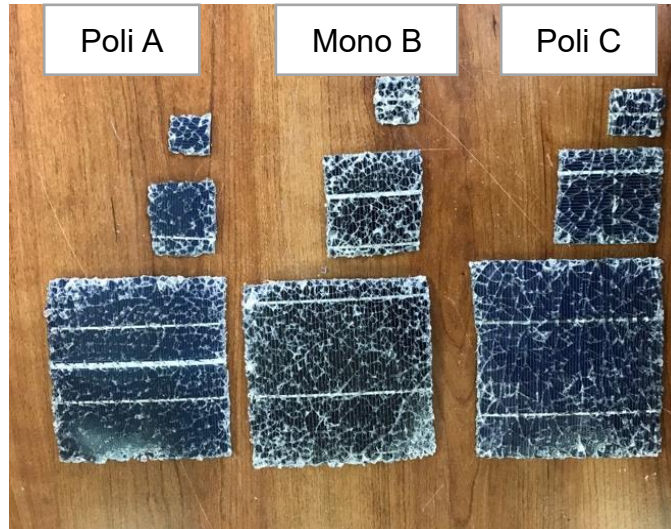


Figura 11. Muestras cortadas: policristalino A, monocristalino B y policristalino C.

3.3 Separación de vidrio

En la tabla 4 se enumeran los materiales empleados en nuestro trabajo.

Tabla 4. Materiales utilizados en la etapa 4 del proceso de reciclaje.

Material	Cantidad	Función
Lámpara halógeno cuarzo (Argos modelo 9400450)	1	Se utiliza para calentar las muestras a la temperatura deseada.
Porcelanato	3	Base donde se trabaja con la muestra, es capaz de soportar altas temperaturas.
Pinzas	2	Sirve para manipular y separar el vidrio de las muestras.
Soporte lámpara	1	Mantiene la lámpara a una altura ergonómica para el operador, sin comprometer la temperatura requerida.
Regla	1	Medición de la altura entre lámpara y base.
Termopar	1	Medición de las temperaturas alcanzadas a diferentes intensidades de la lámpara
Amperímetro de gancho	1	Se utiliza para medir la corriente y calcular las diferentes potencias con las que trabaja la lámpara de halógeno cuarzo
Clip	1	Sujeta el termopar a la muestra de panel

Antes de empezar a remover los pedazos de vidrio, se debe alcanzar la temperatura de suavizamiento del EVA (polímero utilizado para adherir las diferentes capas de un panel solar) que oscila entre 90 y 120 grados Celsius, por lo que el objetivo es llevar las muestras a esa temperatura para luego proceder con la separación del vidrio.

En la figura 12 se presenta una ilustración del experimento diseñado, donde se muestra la lámpara y la base a la altura necesaria para llevar a cabo el proceso.



Figura 12. Montaje del experimento para separar vidrio.

En la literatura se reporta que las industrias pioneras en reciclaje de paneles solares utilizan lámparas infrarrojas para calentar el “sándwich” de materiales y hacer la separación del vidrio, por lo que se utilizó una lámpara de halógeno cuarzo con regulador de potencia, dicha lámpara fue colocada en una base de tal manera que pueda estar a 7 cm por encima de la muestra, esto principalmente para que el operador que realice la separación cuente con la ergonomía deseada a la hora de manipular la muestra, ya que la muestra debe permanecer todo el tiempo debajo de la lámpara para asegurarse de que mantenga la temperatura deseada. Otra importante consideración relacionado con la altura de la lámpara es que debe estar lo más cercano posible a la muestra para no propiciar tanto la difusión y pérdida de calor que recibe la muestra. Es necesario utilizar algún material resistente al calor debajo de la lámpara, pues ésta alcanza temperaturas superiores a los 160 grados Celsius, en nuestro caso se utilizó una placa de porcelanato el cual es capaz de resistir dichas temperaturas.

Posteriormente se pone la muestra bajo la lámpara y se deja calentar. Una vez suavizado el EVA se puede empezar a separar el vidrio con ayuda de 2 pinzas, una para sujetar la muestra y la otra para remover los fragmentos de vidrio.

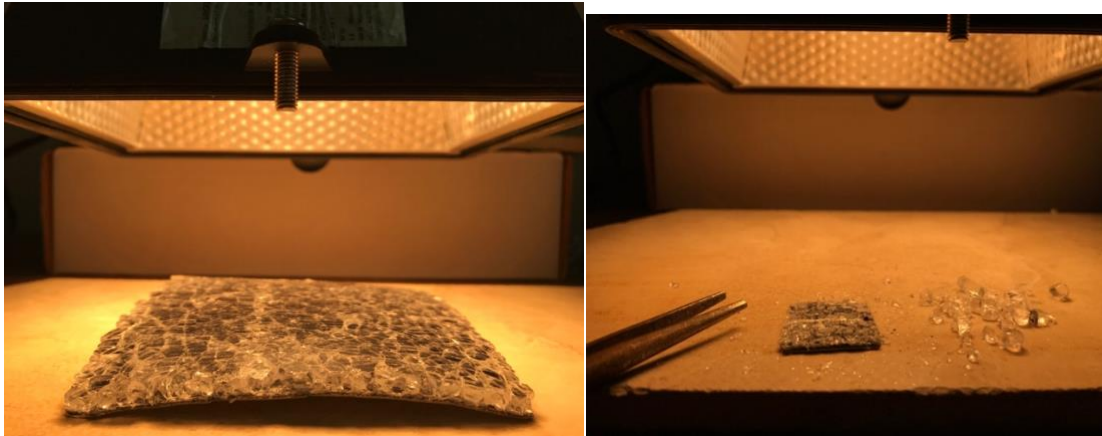


Figura 13. Calentamiento y separación de vidrio.

Como recomendación a la hora de separar muestras superiores a 25 cm², se debe sujetar la muestra con ambas pinzas para retorcer la muestra gentilmente de un lado a otro, teniendo cuidado de no dañar el *backsheet* o las celdas. Con esta técnica será más fácil remover los pedazos de vidrio siempre y cuando el EVA este a la temperatura deseada de suavizamiento.

Es importante mencionar que algunos pedazos de vidrio serán separados con pedazos de la celda de silicio, por lo que hay que ser lo más cuidadoso posible a la hora de hacer esta etapa del proceso.



Figura 14. Pedazos de vidrio con celda adherido posterior a la separación

3.4 Separación *backsheet*

Tabla 5. Materiales utilizados en la etapa 5 del proceso de reciclaje.

Material	Cantidad	Función
Lámpara halógeno cuarzo (Argos modelo 9400450)	1	Se utiliza para calentar las muestras a la temperatura deseada.
Porcelanato	3	Base donde se trabaja con la muestra, es capaz de soportar altas temperaturas.
Cúter	1	Cortar el encapsulado de la <i>backsheet</i>
Fresadora CNC ensamblada en la FIUADY	1	Desbastar la capa de <i>backsheet</i>
Micrómetro	1	Medir el espesor de las capas del panel solar
Cinta de doble cara	1	Fijar la muestra del panel solar a la base de la fresadora CNC.
Maricon	1	Aplanar las muestras para poder ser utilizadas en la fresadora CNC
Raspador de vidrio	1	Raspar el encapsulado de la <i>backsheet</i> .

3.4.1 Separación manual por medio de corte

Se utilizó el mismo diseño experimental que para el proceso de separación de vidrio, se colocó la muestra sobre el porcelanato, el *backsheet* debe estar de frente a la lámpara halógeno cuarzo, se calienta por 5 minutos. Con la ayuda de un cúter se debe separar el encapsulado y el *backsheet*, en todo momento se debe trabajar bajo la lámpara para garantizar que el EVA se encuentra suavizado.

3.4.2 Separación manual por medio de raspado

El procedimiento utilizado en la etapa de separación del vidrio se repite nuevamente, se coloca la muestra sobre el porcelanato hasta alcanzar la temperatura deseada con la ayuda de la lámpara de halógeno cuarzo, una vez “suavizado” el EVA, la muestra se sujeta con una pinza y se procede a raspar con cuidado para no desprender pedazos de la *backsheet*. El encapsulado se removerá en forma de pedazos pequeños y dependiendo de los diferentes tipos de paneles el grado de dificultad variará.

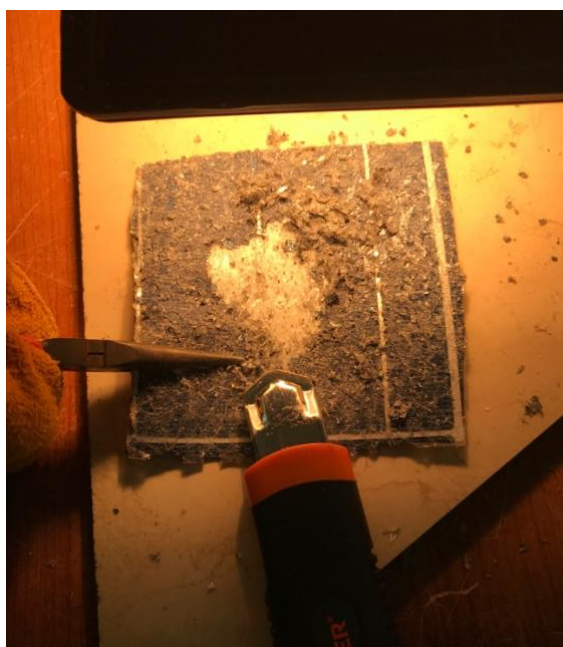


Figura 15. Separación de *backsheet* por medio de raspado.

3.4.3 Separación automatizada utilizando una fresadora CNC

Para utilizar la fresadora se necesitan dos condiciones: conocer con exactitud el espesor de cada capa de las muestras y que estas sean planas. Con el objetivo de saber el espesor de las capas que conforman el “sándwich” restante se utilizó un micrómetro. En nuestro caso, también fue necesario aplanar las muestras ya que, al ser sometidas a un tratamiento térmico previo para separar el vidrio, las muestras se deformaban y no están del todo planas para poder ser procesadas en la fresadora CNC por lo que se utilizó una mariconadora para aplanar la superficie. Antes de introducirla

a la maricon y aplicar presión se debe calentar la muestra 5 min a una intensidad alta de la lámpara (336 watts) para que la *backsheet* se pueda moldear.

Tabla 6. Espesores medidos de las muestras de silicio monocristalino y policristalino

Espesores (mm)

Muestras	<i>Backsheet</i>	<i>Backsheet</i> + EVA	Muestra sin vidrio
Policristalino A y C	≈0.29	≈0.73	≈1.44
Monocristalino B	≈0.57	≈0.85	≈1.58

Una vez aplanada la muestra se debe pegar con la cinta de doble cara en la base de la fresadora CNC. Por medio de un software se genera el programa por medio del cual se realiza el trabajo de desbastar la capa del *backsheet* según los espesores medidos previamente, figura 16



Figura 16. Fresadora CNC desbastando la capa de *backsheet* de una muestra.

3.5 Tratamiento térmico para obtención de metales

Tabla 7. Materiales utilizados en la etapa 6 del proceso de reciclaje.

Material	Cantidad	Función
Mufla (Barnstead thermolyne modelo F6020C)	1	Calentar las muestras a 650 grados Celsius
Cápsula de porcelana	4	Contener las muestras para que se realice la incineración.
Mascarilla para gases tóxicos	1	Protección contra los gases tóxicos

En la tabla 7 se listan los materiales empleados en la etapa 6 del proceso de reciclaje. Una vez obtenidos los pedazos que contienen el EVA, celda solar y contactos de las muestras, es necesario remover todo desecho orgánico de las muestras, por lo que se debe incinerar con una mufla las muestras resultantes. Con el fin de asegurarse de que las muestras no contengan ningún compuesto orgánico, las muestras se calentaron 30 min. a 650 °C. Es importante mencionar que la mufla tardó 40 min. en alcanzar la temperatura escogida y una vez que se alcanzó la temperatura se empezaron a contar los 30 min. Otro aspecto a considerar es que los gases liberados durante esta etapa son altamente tóxicos, por lo que la mufla se debe de situar en un lugar bien ventilado o colocarse en una campana de extracción. Una vez terminado el tiempo, no se deben de sacar las muestras de la mufla inmediatamente, se debe esperar al menos 2 horas ya que por la diferencia de temperaturas se puede causar algún daño a la mufla.



Figura 17. Antes (izquierda) y después (derecha) de colocar las muestras en la mufla. El EVA se evapora por completo dejando únicamente los metales.

El producto resultante es un polvo azul metálico con pedazos de contacto, como se muestra en la Figura 17 del lado derecho, lo cual indica que la combustión se llevó a cabo por completo ya que no se encuentra ningún residuo orgánico (EVA) ni hay presencia de materia negra (combustión incompleta) en las muestras.

3.6 Tratamiento químico para separación de metales

Tabla 8. Materiales utilizados en la etapa 7 del proceso de reciclaje.

Material	Cantidad	Función
Cápsula de porcelana	21	Contener las muestras mientras se lleva a cabo la digestión
Embudo	4	Realizar la filtración de la mezcla de sólidos y líquidos del producto de la digestión
Matraz volumétrico de 100 ml	4	Diluir la solución obtenida a 100 ml
Papel filtro # 2	21	Llevar a cabo la separación de sólidos y líquidos, producto de la reacción química
Vaso de precipitado de 50 ml	3	Pesar el ácido bórico
Pipeta	2	Verter la cantidad exacta de reactivo
Ácido nítrico	105 ml	Reactivo para la separación de metales
Ácido fluorhídrico	10.5 ml	Reactivo para la separación de metales
Ácido Bórico	9.45 g	Neutralizar al ácido fluorhídrico para que no reaccione con el vidrio
Agua destilada	2.5 L	Aforar las soluciones a 100 ml
Contenedores de plástico	21	Almacenar las muestras sólidas obtenidas
Botellas PET	21	Almacenar solución obtenida
Guantes de nitrilo	5 pares	Protección contra los ácidos utilizados
Mascarilla para gases tóxicos	1	Protección contra los gases tóxicos

El tratamiento químico cuya reacción principal es la digestión de metales, tiene como principal propósito separar el silicio de los otros metales contenidos en las muestras.

El procedimiento para la digestión comienza vertiendo 5 ml de ácido nítrico y 0.5 ml de ácido fluorhídrico (respetar proporción 10:1) en las cápsulas de porcelana que contienen las muestras, se debe trabajar en una campana de extracción y con la protección debida contra ácidos fuertes.



Figura 18. Digestión en proceso después de verter 5 ml de ácido nítrico y 0.5 ml de ácido fluorhídrico.

Una vez transcurrido el tiempo de la digestión, se debe filtrar con el embudo y papel filtro todo el contenido de las cápsulas de porcelana al matraz volumétrico de 100 ml, para posteriormente aforar con agua destilada y neutralizar con 0.45 g de ácido bórico para que el ácido fluorhídrico no reaccione con el vidrio del matraz y “contamine” la solución.



Figura 19. Filtrado del producto resultante de la digestión

Posteriormente la solución contenida en el matraz volumétrico de 100 ml se debe cambiar a una botella PET para que esos matraces se puedan volver a utilizar nuevamente para las demás reacciones, la solución presenta un color ligeramente azul-verdoso.

Los residuos sólidos de la muestra contenidos en el papel filtro, se deben secar a temperatura ambiente en un lugar donde no se puedan contaminar (campana de extracción en este caso) para posteriormente ser pesados y poder obtener el peso de silicio recuperado.

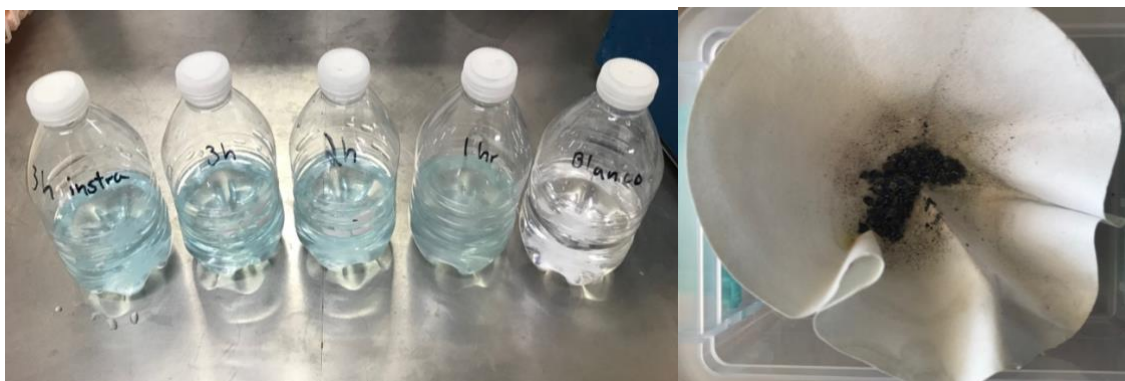


Figura 20. Soluciones finales obtenidas con su respectivo blanco y un ejemplo de residuo sólido en su papel filtro y contenedor.

Es de suma importancia mencionar que previo al trabajo se lavó todo el material de forma exhaustiva utilizando jabón neutro al 20 % (extran), agua destilada, solución de ácido nítrico al 20% y nuevamente agua destilada, esto para garantizar que no haya ningún tipo de contaminación en el material utilizado que pueda afectar los resultados.

Otro punto importante es hacer un blanco de referencia, en donde únicamente se verterá la mezcla de ácido nítrico y fluorhídrico con el ácido bórico. Este blanco tiene como propósito ser el punto de referencia a la hora de realizar el análisis de identificación y cuantificación de metales por medio del espectrofotómetro de masas.

Para esta etapa se procesaron un total de 21 muestras, 15 muestras de policristalino A, 3 de monocristalino B y 3 de policristalino C. Con las 15 muestras de policristalino A se busca encontrar una curva de la cinética de la reacción, la velocidad con la que se lleva a cabo la separación de metales, por lo que se eligieron 5 tiempos diferentes (1.5, 3, 6, 12 y 24 horas) y en cada tiempo se procesaron 3 muestras. Esto con la finalidad de que el estudio sea estadísticamente aceptable y se pueda determinar el tiempo óptimo para obtener la mayor cantidad de plata, cobre y plomo en solución, así como la pureza del silicio sólido recuperado. Se aseguró que todas las muestras fueran lo más homogéneas posible en cuestión de su composición (misma cantidad de silicio y de materia de contacto). Una vez obtenido el tiempo óptimo, se procedió a procesar las muestras de monocristalino B y policristalino C en esas condiciones.

3.7 Identificación y cuantificación de metales

Tabla 9. Materiales utilizados en la etapa 8 del proceso de reciclaje

Material	Cantidad	Función
Espectrómetro de absorción atómica (Varian modelo AA240 FS)	1	Cuantificar la cantidad de metales en las soluciones obtenidas por las digestiones
Muestras contenidas en botellas de PET	22	Analizar la concentración de metales (Ag, Pb y Cu) de cada una de las muestras

Para cuantificar la cantidad de cada uno de los metales que se encuentra en las soluciones, productos de las digestiones ácidas, se utilizó un espectrómetro de absorción atómica. Por medio de este instrumento se puede medir la concentración específica de los elementos. Es necesario calibrar el equipo por medio de blancos cuyas soluciones son conocidas para cada elemento que se desee cuantificar.

El espectrómetro de absorción atómica se basa en la ley de Beer-Lambert la cual relaciona la absorción de luz con las propiedades del material. El principio básico de cómo opera este equipo es que los electrones de los átomos son promovidos a orbitales más altos por un instante a través de la absorción de una determinada energía (el gas utilizado en la llama emite una longitud de onda específica). La cantidad de energía absorbida se refiere a una transición de electrones de un elemento en particular.

Ya que la longitud de onda que se pone en la flama se conoce, al igual que la longitud de onda al otro lado de la muestra gracias al sensor, es posible hacer una relación por medio de la ley de Beer-Lambert para determinar cuántas de estas transiciones de

electrones tienen lugar y de esta manera obtener una señal que es proporcional a la concentración del elemento que se desea cuantificar. (Pérez, 2015)

Debido al costo y a los diferentes gases para la llama que se necesitan, únicamente se llevó a cabo la cuantificación de plata, plomo y cobre.



Figura 21. Espectrómetro de absorción atómica Varian modelo AA240 FS

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se reportan los resultados obtenidos después de aplicar la metodología expuesta en el capítulo anterior para cada una de las etapas del proceso de reciclaje.

4.1 Separación de vidrio

Para la separación de vidrio se debe realizar un pre calentamiento para despegar el vidrio del EVA, por lo que se determinó que 5 min es un tiempo ideal para empezar a trabajar las muestras, sin importar el tamaño de esta. El arreglo experimental para establecer la temperatura de precalentamiento se llevó a cabo con la ayuda de un termopar, colocado en la capa donde se quería medir. En la Figura 22 se observa que con la ayuda de un clip se sujetó el termopar a la muestra, el termopar se colocó en la capa de vidrio, mientras que la capa del *backsheet* debe estar de frente a la lámpara, la principal razón de no poner el termopar en contacto directo con la radiación de la lámpara, para asegurarse de obtener resultados certeros.



Figura 22. Termopar colocado en la muestra para medir temperatura del vidrio a lo largo del tiempo.

En la figura 23 se observa el comportamiento de la temperatura con el tiempo para diferentes tamaños de muestra del panel de silicio policristalino A. En los primeros minutos las muestras más pequeñas elevaron su temperatura más rápido, posteriormente ya cercano al equilibrio térmico, las 3 muestras presentan un comportamiento similar.

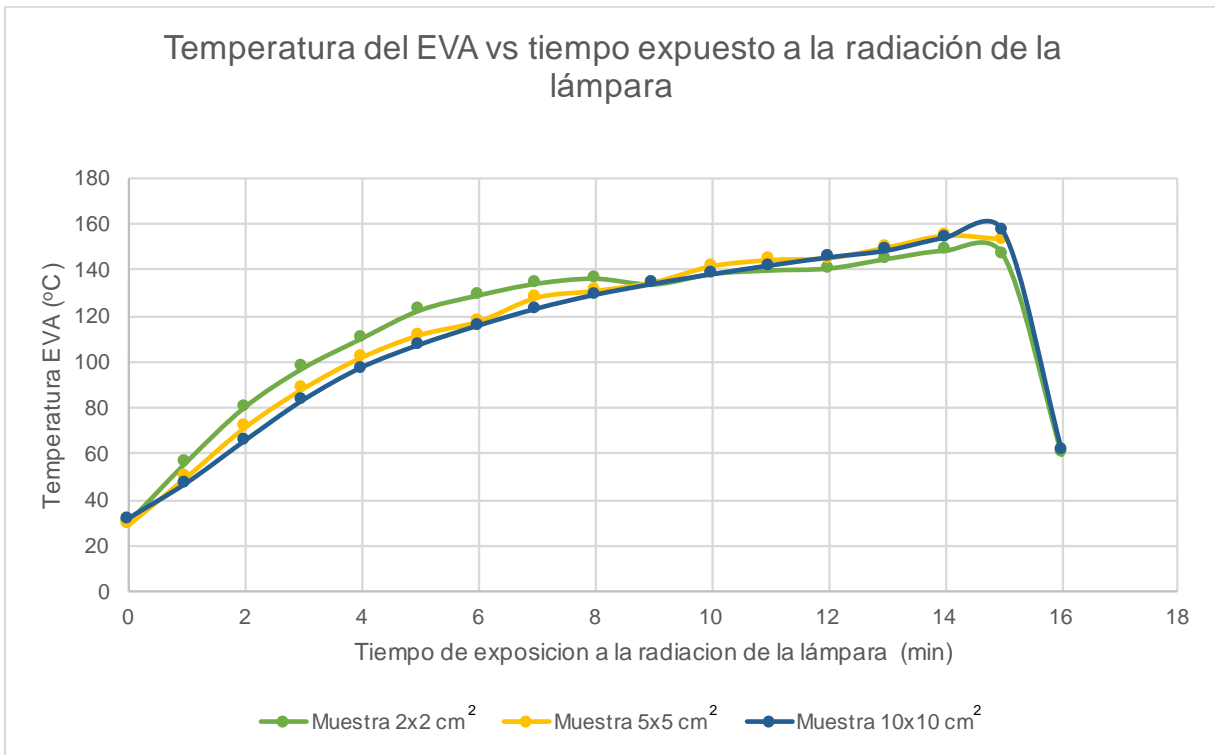


Figura 23 Gráfica de temperatura del EVA vs tiempo de exposición a la radiación de la lámpara de halógeno cuarzo para muestras de diferente tamaño.

No existe ninguna relación al momento de utilizar muestras de mayor tamaño, esto debido a que la radiación que emite la lámpara halógeno cuarzo es homogénea en toda el área, por lo que los tiempos de calentamiento se mantienen iguales para diferentes tamaños de muestra.

Durante la etapa de separación se utilizaron diferentes intensidades de la lámpara para determinar el parámetro óptimo, tanto en cuestiones energéticas (utilizar la menor cantidad de energía posible) como en calidad de la separación del vidrio (que el vidrio separado no contenga pedazos de celda solar), los valores de potencia y corriente se presentan en la tabla 10.

Tabla 10. Diferentes intensidades de la lámpara utilizada.

Intensidad	Corriente (A)	Potencia (W)
Baja	2.2	264
Mediana	2.5	300
Alta	2.8	336

Los resultados con la intensidad de la lámpara baja (264 W) fueron malos en ambos aspectos, energéticamente y calidad de la separación, por la que no se reportaron.

Trabajar con intensidades de la lámpara superiores a 336 W no es recomendable ya que la muestra se calienta tanto que el EVA se comienza a evaporar (190 °C o temperaturas superiores), lo cual es peligroso para el operario debido a que emite gases tóxicos, por lo que trabajar en potencias superiores no es viable.

En la tabla 11 se presentan los mejores tiempos obtenidos de todas las muestras procesadas para la separación de vidrio utilizando intensidades de lámpara mediana (300 W) y alta (336 W).

Tabla 11. Comparativa de mejores tiempos resultantes en la etapa de separación de vidrio para diferentes potencias de lámpara para cada tecnología y tamaño de muestra.

Tiempos con diferentes intensidades de lámpara en segundos (s)

Muestras (2x2 cm²)	Mediana 300 W (s)	Alta 336 W (s)	Optimización (%)
Policristalina A	103	65	36.89
Monocristalina B	159	67	57.86
Policristalina C	260	80	69.23
Muestras (5x5 cm²)	Mediana 300 W (s)	Alta 336 W (s)	Optimización (%)
Policristalina A	281	190	32.38
Monocristalina B	291	121	58.42
Policristalina C	476	340	28.57

Muestras (10x10 cm²)	Mediana 300 W (s)	Alta 336 W (s)	Optimización (%)
Policristalina A	837	395	52.81
Monocristalina B	659	271	58.88
Policristalina C	817	641	21.54

En la tabla 11, se observa como en todos los casos al utilizar la potencia de la lámpara en 336 W se logró un ahorro en tiempo significativo. En el caso de las muestras de 2x2 cm² se redujeron los tiempos 54.6% en promedio, mientras que para las muestras de 5x5 cm² se disminuyó el tiempo un 39.7 % y para las muestras de 10x10 cm² se separaron un 44.4% más rápido, el panel solar que presentó los menores tiempos de separación fue el monocristalino B, esto se le atribuye principalmente al tipo de EVA y sus características.

Los efectos que tiene la intensidad de lámpara alta sobre las muestras es que el *backsheet* empieza a deformarse en forma de arco, esto propicia que los pedazos de vidrio se vayan despegando fácilmente. El EVA se suaviza significativamente en el rango de temperaturas de 150 a 180 °C los cuales se alcanzan con la intensidad de lámpara a 336 W.

Los resultados presentan variabilidad en la calidad y tiempo de separación según la intensidad de lámpara utilizada. En la figura 24 se muestra la comparativa en cuestión de calidad en la separación de vidrio entre muestras utilizando una intensidad de lámpara mediana (300 W).

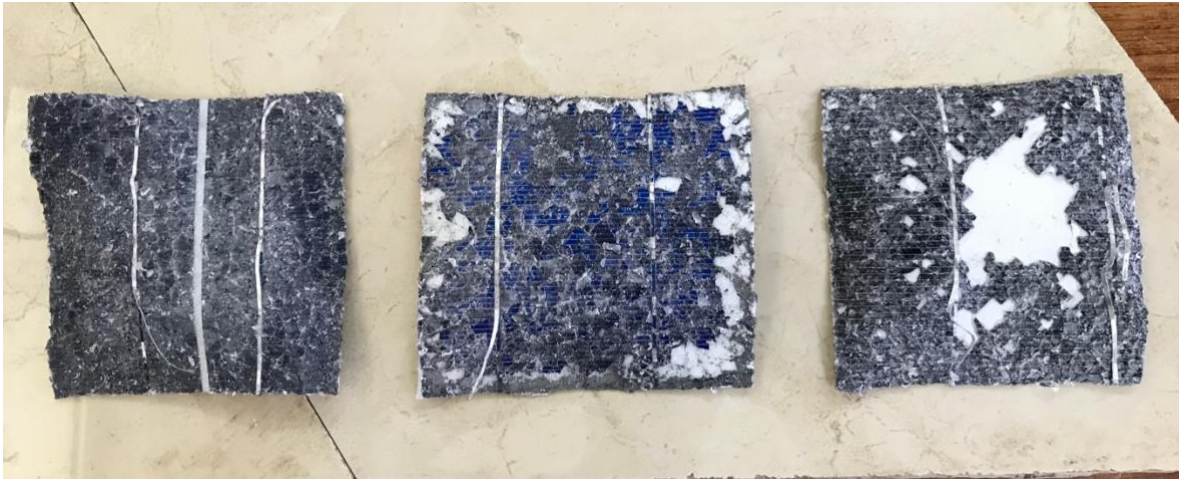


Figura 24. Muestras sin vidrio de los 3 diferentes paneles solares procesados a una intensidad de lámpara mediana (300 W): policristalino A, policristalino C, monocristalino B (en orden de izquierda a derecha).

Se puede observar como la muestra de lado izquierdo, con la que fue determinada la temperatura de suavizamiento del EVA presenta el mejor resultado, entendiéndose como mejor resultado la menor cantidad de celda solar adherida al vidrio a la hora de hacer la separación. La muestra del centro, que también es de silicio policristalino tiene resultados similares, pero ya se observa una mayor cantidad de celda solar perdida. La muestra de silicio monocristalino, la que se encuentra de lado derecho, obtuvo peores resultados, presentando significativa pérdida de la celda solar.

Los principales factores a los cuales se le podría atribuir dicha variabilidad son:

- Diferentes tipos de EVA utilizados en cada panel, este polímero que se utiliza para encapsular la celda solar cuenta con propiedades diferentes según sea el tipo de EVA utilizado, propiedades como: viscosidad, transmitancia, temperatura de suavizamiento, entre otras.
- La habilidad del operario a la hora de realizar esta etapa del proceso tiene un papel fundamental.
- Las condiciones meteorológicas a las que fueron expuestos los paneles solares pueden tener un rol relevante.

Las principales observaciones con respecto al EVA y a la calidad de la separación de vidrio se presentan en la tabla 12.

Tabla 12. Observaciones en la separación del vidrio para cada panel solar.

Tipo de panel	Observaciones EVA	Observaciones en calidad de separación
Policristalino A	Poca viscosidad, relativamente fácil de separar en cualquier potencia de lámpara.	Poca o nada de celda solar adherida al vidrio en cualquier potencia de lámpara.
Monocristalino B	No viscosa, fácil de separar en potencia de lámpara alta.	Poca celda solar se adhiere al vidrio cuando se trabaja con potencia alta, cuando se trabajó con potencia media gran cantidad de celda se adhirió al vidrio.
Policristalino C	Mucha viscosidad y difícil de separar en cualquier potencia de lámpara.	Mucha celda se adhiere al vidrio en cualquier potencia utilizada de la lámpara.

En cuestión de energía utilizada durante la etapa de separación de vidrio, se presentan los resultados obtenidos entre la intensidad de la lámpara en 300 W y 336 W para todas las muestras y respectivos tamaños. Los mejores resultados obtenidos fueron utilizando 336 watts de intensidad de la lámpara en donde ciertamente la potencia es mayor pero los tiempos en que se realizó la separación son significativamente menores y con una mejor calidad en la separación, además de que el tiempo de precalentamiento es de 3 min para intensidad alta y 5 minutos para intensidad mediana.

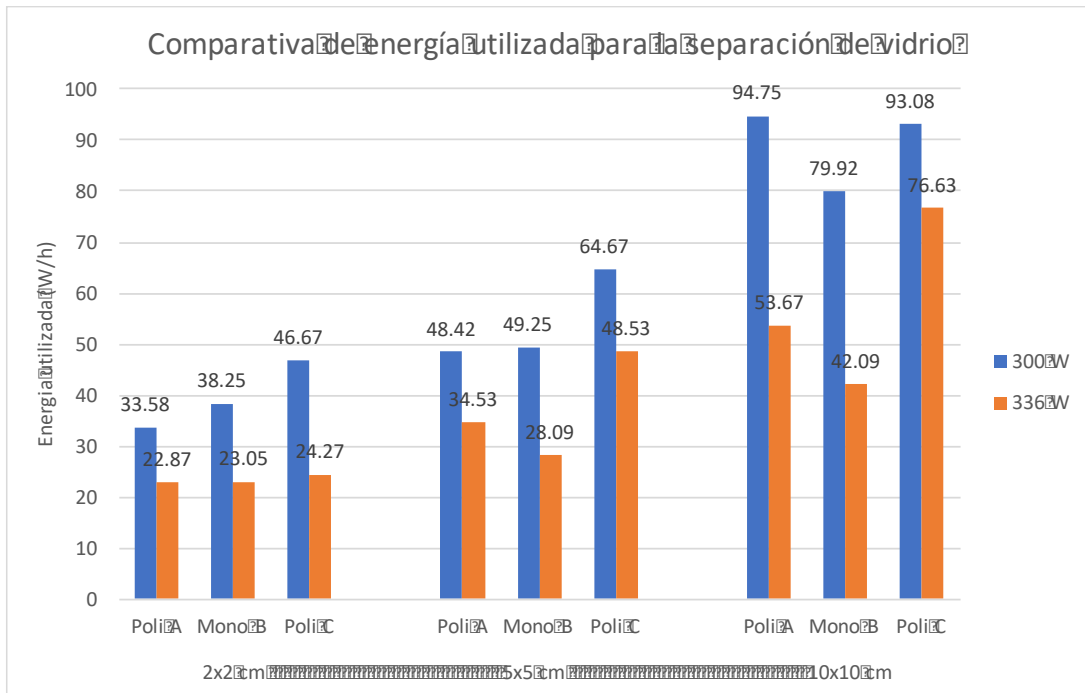


Figura 25. Energía utilizada para la separación de vidrio en los diferentes tamaños y tipos de panel.

En la figura 25 se observa que en todos los casos la intensidad de lámpara correspondiente a 336 watts consume menos energía además de disminuir la cantidad de celda solar que se adhiere al vidrio al momento de realizar la separación.

4.2 Eliminación de *backsheet*

4.2.1 Separación manual por medio de corte

Al momento de realizar la separación de la *backsheet* con muestras de 2x2 cm² fue relativamente fácil (tiempos inferiores a 5 min), pero al momento de escalar la muestra, los tiempos oscilaron entre 15 y 20 min para las muestras de 5x5 cm² por lo que no se continuó con muestras de mayor tamaño.

Este proceso es sumamente complejo y requiere mucha habilidad por parte del operario, además de ser difícilmente reproducible, por lo que no se considera que es la mejor forma para realizar esta etapa del proceso.

Esta alternativa no es factible a la hora de escalar el proceso debido a los tiempos y esfuerzo que requiere. Las industrias pioneras en reciclaje de paneles solares, utilizan una variante automatizada de esta alternativa, en donde un cuchillo vibrador es utilizado para separar los componentes, previo a un calentamiento para suavizar el EVA.



Figura 26. Separación de vidrio, *backsheet* y celda solar por medio de calentamiento y utilizando un cúter.

4.2.2 Separación manual por medio de raspado

El raspado es un método relativamente sencillo y fácil para eliminar el *backsheet*, sencillo ya que no requiere gran habilidad por parte del operario y fácil por las condiciones que requiere, precalentamiento por 3 min con la intensidad de lámpara en 336 W.

Tabla 13. Tiempos de raspado del encapsulado sin tomar en cuenta el tiempo de calentamiento (3 minutos a una intensidad de lámpara de 336 W)

	Policristalino A	Monocristalino B	Policristalino C
tamaño(cm²)	tiempo (s)	tiempo (s)	tiempo (s)
2x2	143	44	61
5x5	283	95	118
10x10	548	359	377

En la tabla 13 se presentan los tiempos resultantes para la obtención del encapsulado, el proceso de raspado se relaciona directamente con el tipo de EVA en cada panel, el monocristalino B presenta un EVA con poca viscosidad, esto se traduce en los mejores tiempos, mientras que el policristalino A y C presentan una viscosidad mayor de EVA, lo cual complica el proceso de raspado por lo que aumentan los tiempos.

Esta manera de realizar la separación es más efectiva y requiere menos esfuerzo que cortando el encapsulado, además de ser reproducible en diferentes tipos de paneles.

4.2.3 Separación automatizada utilizando una fresadora CNC

La fresadora CNC es la mejor opción al momento de escalar esta etapa, esto en caso de no contar con maquinaria especializada, los principales puntos a considerar sobre este equipo son los siguientes:

- Los softwares que utiliza este equipo permiten desbastar las capas no deseadas con tanta precisión como uno lo desee, entre los parámetros que uno puede programar se encuentran: número de pasadas de la fresadora por capa, salto en cm o mm entre pasadas, la manera en que el torno se moverá a lo largo de la muestra, entre otras.
- Con la misma fresadora se puede desbastar el vidrio y *backsheet* conociendo los espesores de cada capa (no presentaría el problema de deformación en la *backsheet* ya que no habría tratamiento térmico), teniendo el EVA como margen de error a la hora de desbastar permite que la fresadora no tenga que ser del todo exacta. Actualmente empresas japonesas utilizan esta metodología como parte del proceso de reciclaje.
- La inversión inicial es un punto en contra ya que son equipos caros y consumen grandes cantidades de energía a la hora de operarse, sin embargo, el grado de automatización y precisión justifican dicha inversión.



Figura 27. Evolución de las muestras desbastadas hasta únicamente dejar la celda con el EVA (derecha).

4.3 Separación de metales

4.3.1 Digestión de metales

El ataque químico se llevó a cabo con una mezcla de ácido nítrico (HNO₃, 70%) y ácido fluorhídrico (HF, 40%) en proporciones de 10 a 1, por lo que se utilizaron 5 mL de ácido nítrico y 0.5 mL de ácido fluorhídrico.

Según Rover y colaboradores (Rover, 2005), la mezcla de ácidos en el proceso de digestión para semiconductores se divide en dos pasos: oxidación y reducción, seguido de la disolución de los productos oxidados para que de esta manera se formen una solución de iones compleja, estos dos procesos ocurren simultáneamente dando lugar a una digestión uniforme.

Las principales reacciones redox que se llevan a cabo en la digestión ácida son las siguientes:



En las ecuaciones 1, 2 y 3, se expresan los números de oxidación para cada átomo que constituyen las reacciones, estos son los principales elementos que conforman los contactos: cobre, plomo y plata. Al momento de que estos metales reaccionan con el ácido nítrico forman: nitrato de cobre (II), nitrato de plomo (II) y nitrato de plata respectivamente, los demás productos generados por la reacción son: agua, monóxido de nitrógeno y dióxido de nitrógeno, los últimos dos compuestos son gases, subproductos del proceso de combustión por lo que son gases tóxicos que afectan al sistema respiratorio y contribuyen al efecto invernadero en el planeta.

Antes de describir las reacciones es necesario identificar el par redox, los átomos que han sido oxidados y reducidos, por lo consiguiente, la reacción oxido-reducción da

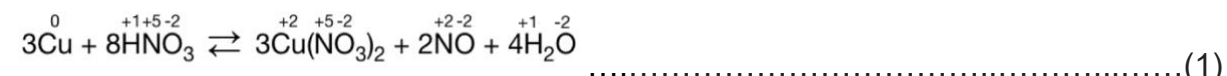
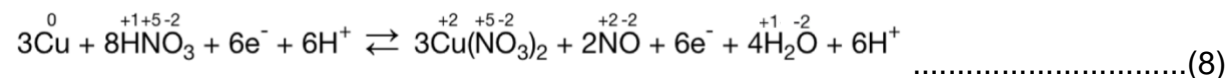
lugar cuando el cobre se oxida y pierde electrones, por lo que su número de oxidación cambia de 0 a +2 (ecuación 4), en el caso del ácido nítrico sucede lo opuesto, se reduce, por lo que el nitrógeno gana electrones pasando de un número de oxidación +5 a +2 (ecuación 5). Los electrones ganados o perdidos se ponen en el lado correspondiente de la ecuación.



Posteriormente se lleva a cabo un balance de cargas y de número de átomos de cada elemento, para esto es necesario agregar iones H⁺, esto es posible ya que la reacción se lleva a cabo en un medio ácido, de tal manera que cada lado de la ecuación este en equilibrio de cargas, también se realiza el balance de átomos para cada elemento, dejando al hidrogeno y oxígeno al final para comprobar que la ecuación este balanceada (ecuación 6 y 7).



Para finalizar la reacción se ponen todos los reactantes del lado izquierdo y todos los productos del lado derecho (ecuación 8), posteriormente se simplifica hasta obtener la ecuación final (ecuación 1)



Mecanismos similares ocurren con la plata y el plomo en donde la plata se oxida y pasa a tener un número de oxidación de 0 a +1 (ecuación 9) y el nitrógeno se reduce

de +5 a +4 (ecuación 10). El plomo también se oxida pasando de un número de oxidación de 0 a +2 (ecuación 11) y el nitrógeno del ácido nítrico se reduce de +5 a +2 (ecuación 12).



Se lleva a cabo el mismo procedimiento de la ecuación 1, se realiza un balanceo de cargas añadiendo H+ al igual que un balance del número de átomos de cada elemento, se simplifica y se obtienen las ecuaciones finales presentadas al principio (ecuaciones 2 y 3).

La importancia de obtener estos metales (Cu, Pb, Ag) en forma de iones (Cu⁺², Pb²⁺, Ag⁺) radica en el proceso de recuperación por medio de electrolisis, este proceso es capaz de recuperar los metales por separado gracias al diferente potencial de reducción que tiene cada metal.

La reacción química generada entre la cobertura antirreflejante (ARC) y el ácido fluorhídrico, es vital para poder obtener silicio de grado reutilizable (99.99%). En este caso se hace la suposición que el ARC es nitruro de silicio (Si₃N₄) ya que es la pintura antirreflejante más utilizada en paneles solares de silicio cristalino. El principal producto generado entre estos dos compuestos es el fluorosilicato de amonio, el cual es un compuesto tóxico utilizado como desinfectante, también se genera tetrafluoruro de silicio. (ecuación 13).



Tabla 14. Pesos de las digestiones ácidas realizadas para la muestra de silicio policristalino A.

Muestra A	Antes de digestión		Después de digestión		
	Contactos (g)	"Sándwich" de silicio (g)	"Sándwich" de silicio en papel filtro (g)	Impurezas eliminadas (g)	Tiempo (h)
1	0.1628	0.7675	0.6944	0.07313	24
2	0.1651	0.7676	0.6910	0.07660	24
3	0.1617	0.7662	0.6834	0.08280	24
4	0.1644	0.7661	0.6737	0.09240	12
5	0.1663	0.7687	0.6739	0.09483	12
6	0.1642	0.7665	0.6912	0.07527	12
7	0.1642	0.7684	0.6941	0.07430	6
8	0.1636	0.7676	0.6947	0.07287	6
9	0.1639	0.7684	0.6891	0.07933	6
10	0.1664	0.7649	0.7061	0.05877	3
11	0.1661	0.7668	0.7066	0.06020	3
12	0.1669	0.7666	0.7155	0.05110	3
13	0.1681	0.766	0.6941	0.07193	1.5
14	0.1637	0.7658	0.7164	0.04943	1.5
15	0.1604	0.7662	0.6721	0.09413	1.5

En la Tabla 14 se observa que antes de la digestión, los contactos y el sándwich de silicio para todas las muestras tienen el mismo peso en cada una de las muestras, al finalizar el tiempo de digestión, el peso del "sándwich de silicio" es menor que cuando se pesó antes de la digestión en todos los casos, esto es un indicador de que los ácidos están removiendo las capas de ARC, contactos metálicos, metalizaciones en la capa frontal y trasera al igual que la junta p-n.

Los contactos metálicos son digeridos por completo en la mezcla de ácidos desde los primeros minutos (30 minutos o menos) de la reacción, visiblemente se observa como los contactos se disuelven en los ácidos desde el inicio de la digestión.

En la Figura 28 y 29 se utilizan porcentajes del "sándwich" de silicio restante, estos porcentajes se obtuvieron de la Tabla 14, en donde el 100% pertenece al respectivo

peso de la muestra antes de empezar con la digestión y el porcentaje expresado en las gráficas hace referencia al peso después de la digestión.

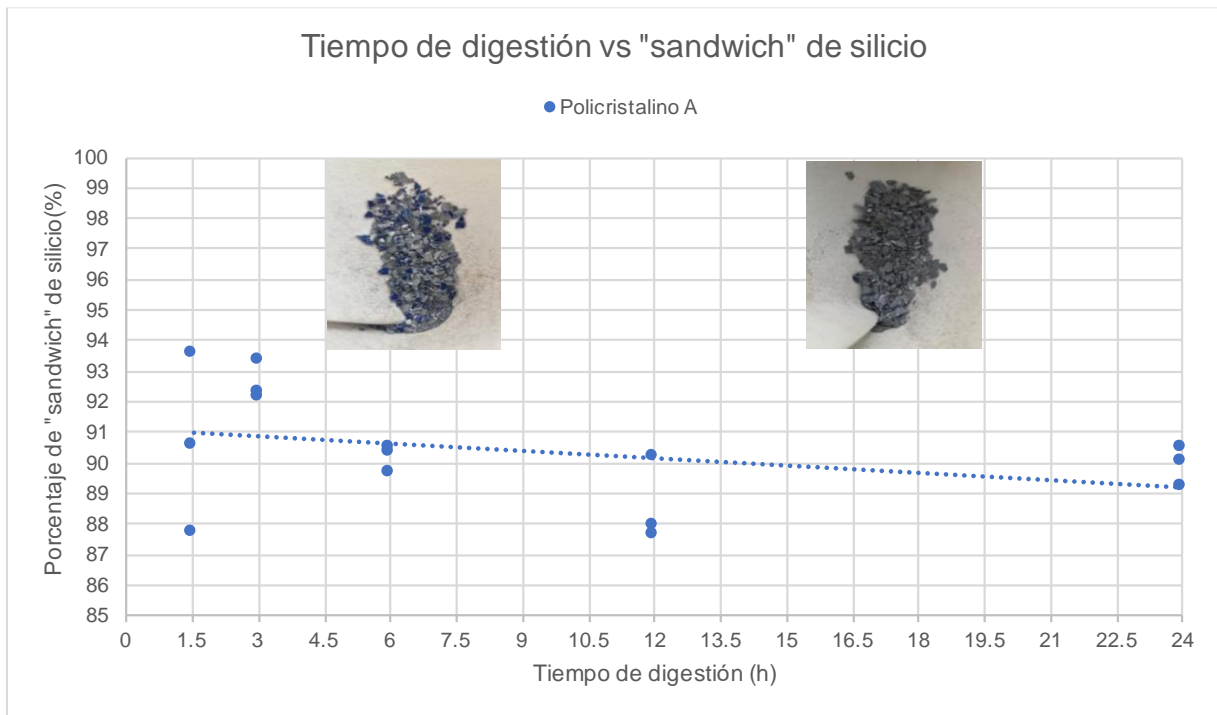


Figura 28. Disminución del peso en el sándwich de silicio después de los tiempos de digestión con sus respectivas imágenes de silicio con ARC y silicio sin ARC.

El factor tiempo juega un rol en particular para la pintura antirreflejante, a medida que el tiempo concurrió, el color azul característico del ARC desapareció, a partir de las 12 horas fue notable la falta de pigmentación, pero a las 24 horas el silicio no presenta ningún tipo de pigmento, tiene un color gris metálico, por lo que se puede asumir que la cobertura antirreflejante fue eliminada.

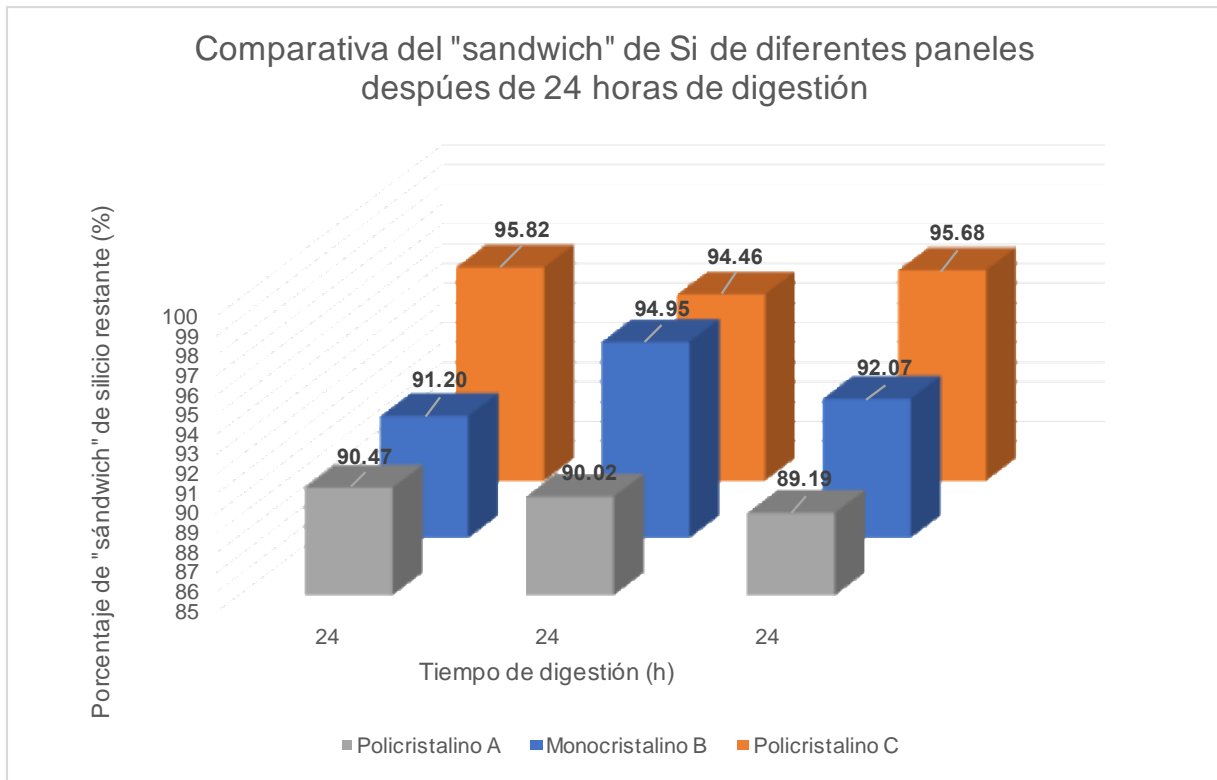


Figura 29. Comparativa de la digestión en los diferentes paneles solares.

Una vez determinado que el mejor tiempo para digerir los paneles de silicio policristalino A fue de 24 horas, se procedió a digerir las demás muestras en ese tiempo. Los resultados que se obtuvieron sugieren que los espesores y los materiales de la capa antirreflejante y contactos son diferentes, pero en todos los casos se puede asegurar que la recuperación del silicio de grado reutilizable supera un 90% del total de la celda solar para cualquier tecnología y tipo de panel utilizado en este trabajo.

A partir de los resultados obtenidos para las digestiones, se puede asumir que son 2 problemáticas las que se abordan en esta etapa, los contactos metálicos junto con las metalizaciones en la capa frontal y trasera del panel, así como la cobertura antirreflejante. Para remover la capa antirreflejante se requiere de 24 horas para que el silicio no presente ningún tipo de pigmentación azul, por lo que es posible que la cantidad de ácido fluorhídrico no fue suficiente o las condiciones con las que se realizó la digestión no fueron las ideales. Las digestiones de los contactos metálicos y metalizaciones se abordarán en la sección de cuantificación de metales.

El grado de digestión depende de factores como: la orientación cristalográfica, los defectos estructurales de la superficie del silicio, los espesores en las capas del semiconductor, la cantidad de reactivos utilizados y las velocidades con las que ocurren las reacciones químicas (Klugmann-Radziemska, 2010).

Existen ciertas condiciones que promueven una digestión más rápida y uniforme, sin embargo, al momento de escalar este proceso dichas condiciones podrían aumentar los costos considerablemente, algunas de estas medidas son:

- Aplicar temperaturas de 60-80 °C durante toda la digestión.
- El movimiento constante de la mezcla puesta en digestión acelera el proceso y promueve una disolución uniforme.

4.3.2 Cuantificación de metales

Los análisis de identificación y cuantificación de metales se realizaron para: cobre, plata y plomo, por la literatura se sabe que en las soluciones debe haber presencia de otros metales como silicio, aluminio y estaño, pero debido a que la calibración para cada metal es costosa y además requiere de gases diferentes para identificar dichos metales, no fue posible realizarlos en este trabajo.

En la tabla 15, se presentan los resultados obtenidos del espectrómetro de absorción atómica.

Tabla 15. Cuantificación de metales para los tiempos de digestión.

Muestra (h)	Cu (mg/L)	Cu (g)	Ag (mg/L)	Ag (g)	Pb (mg/L)	Pb (g)
1.5	1209.19	0.1209	49.4285	0.0049	80.6772	0.0081
1.5	1262.1	0.1262	49.06	0.0049	89.9553	0.0090
1.5	1282.29	0.1282	56.812	0.0057	85.5604	0.0086
3	1338.27	0.1338	47.8445	0.0048	65.295	0.0065
3	1310.89	0.1311	48.5405	0.0049	75.0614	0.0075
3	1289.51	0.1290	41.9715	0.0042	94.5944	0.0095
6	1332.73	0.1333	42.6915	0.0043	78.4797	0.0078
6	1257.45	0.1257	49.351	0.0049	71.1548	0.0071
6	1270.48	0.1270	49.111	0.0049	85.3162	0.0085
12	1281.21	0.1281	48.697	0.0049	88.9787	0.0089
12	1282.19	0.1282	45.8545	0.0046	94.5944	0.0095
12	1250.45	0.1250	42.858	0.0043	68.4691	0.0068
24	1347.63	0.1348	41.3745	0.0041	68.4691	0.0068
24	1225.67	0.1226	43.3395	0.0043	101.4309	0.0101
24	1268.95	0.1269	46.337	0.0046	84.5838	0.0085

En la Tabla 15 se presentan dos columnas por cada metal, la primera son los resultados obtenidos por el espectrómetro en mg/L y la segunda es la conversión a

gramos, en donde se multiplicó el volumen total de la digestión (0.100 L) por la concentración (mg/L) y posteriormente se divide entre 1000 para obtener el resultado en gramos.

En la figura 30 se observa que la cantidad de cobre, plata y plomo se encuentran muy cercanas entre sí, esto era de esperarse ya que las muestras utilizadas eran similares en cuanto al contenido de contactos metálicos y celda solar.

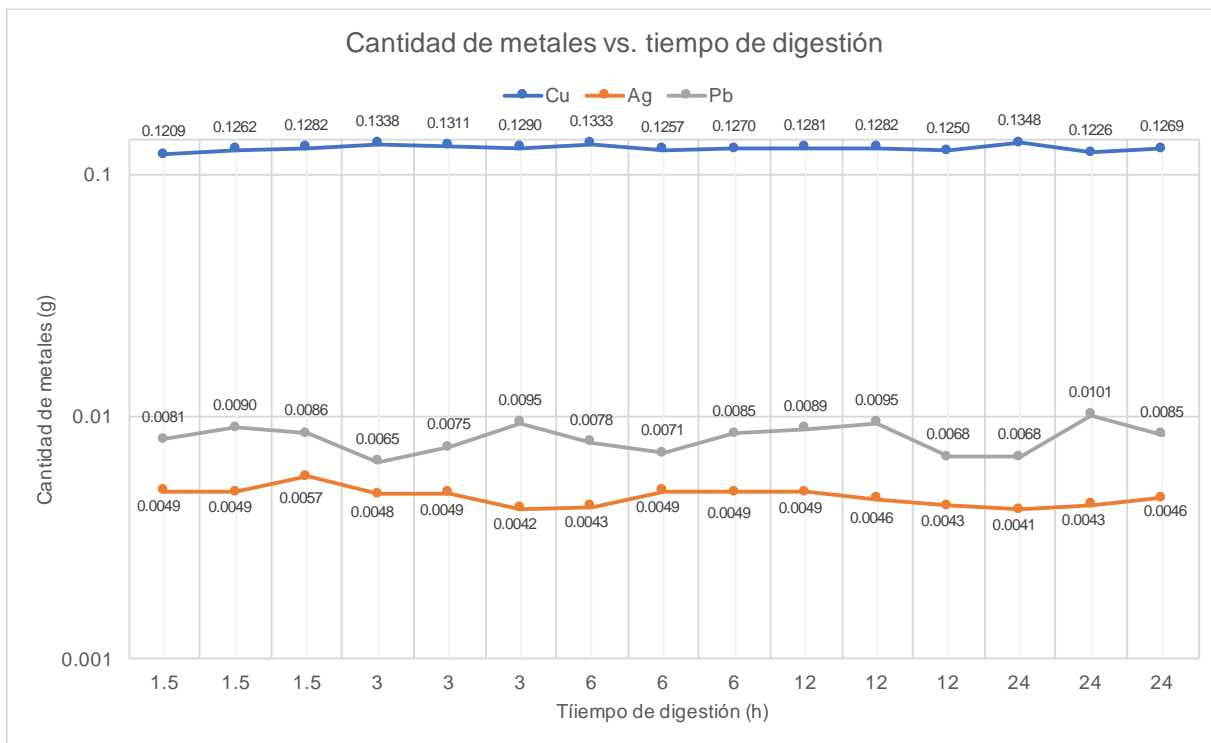


Figura 30. Influencia del tiempo de digestión y las cantidades de metales halladas en las muestras de silicio policristalino A.

El cobre fue el metal más abundante de los tres identificados, debido a que los contactos metálicos están compuestos principalmente por cobre como se describió previamente en la revisión bibliográfica. El segundo metal más abundante fue el plomo, este resultado no coincidió con los datos obtenidos en la revisión bibliográfica, ya que reportan que la cantidad de plata debe ser igual a la de plomo. La plata fue el metal menos abundante de los tres.

La observación más relevante es que el tiempo de digestión no influyó en las

cantidades de los metales halladas, por lo que se puede asumir que el ácido nítrico digiere estos metales en hora y media o en un tiempo menor, ya que en todos los tiempos las cantidades de metales halladas fueron muy próximas.

El origen de los metales analizados se puede explicar con el diagrama de la Figura 31 donde se describe la estructura de la celda solar de Si y los metales que la componen.

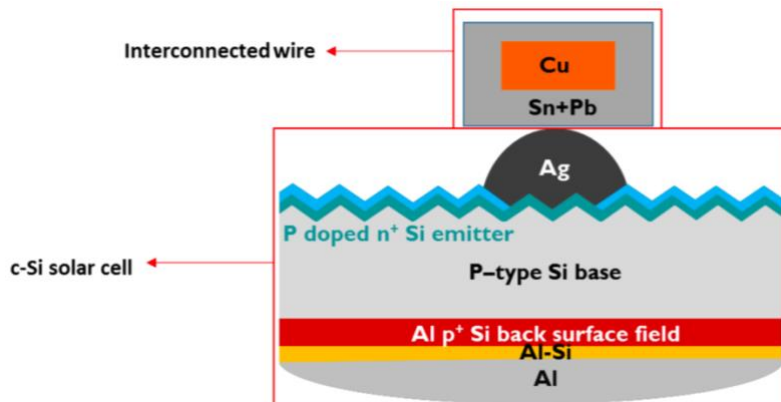


Figura 31 Estructura propuesta para los paneles solares de silicio cristalino a partir de los resultados obtenidos. (Huang, 2018)

Se observa que los contactos están conformados por cobre y pintura de plomo/estaño, esto justifica las cantidades elevadas de plomo encontradas en las muestras, la plata se utiliza principalmente como electrodo sobre la celda solar de silicio y no como se pensaba en forma de pintura para los contactos. Otra posible explicación para las cantidades elevadas de plomo es que la soldadura que se utiliza para unir celda y contactos contiene plomo y otros metales.

Posteriormente se analizaron las soluciones de los otros dos tipos de paneles solares, monocristalino B y policristalino C para compararse con las obtenidas anteriormente del policristalino A. En la Figura 32 se utiliza la terminología A24, B24 y C24 en donde la letra del principio hace referencia a la muestra y el numero 24 hace referencia a que fueron 24 horas de digestión.

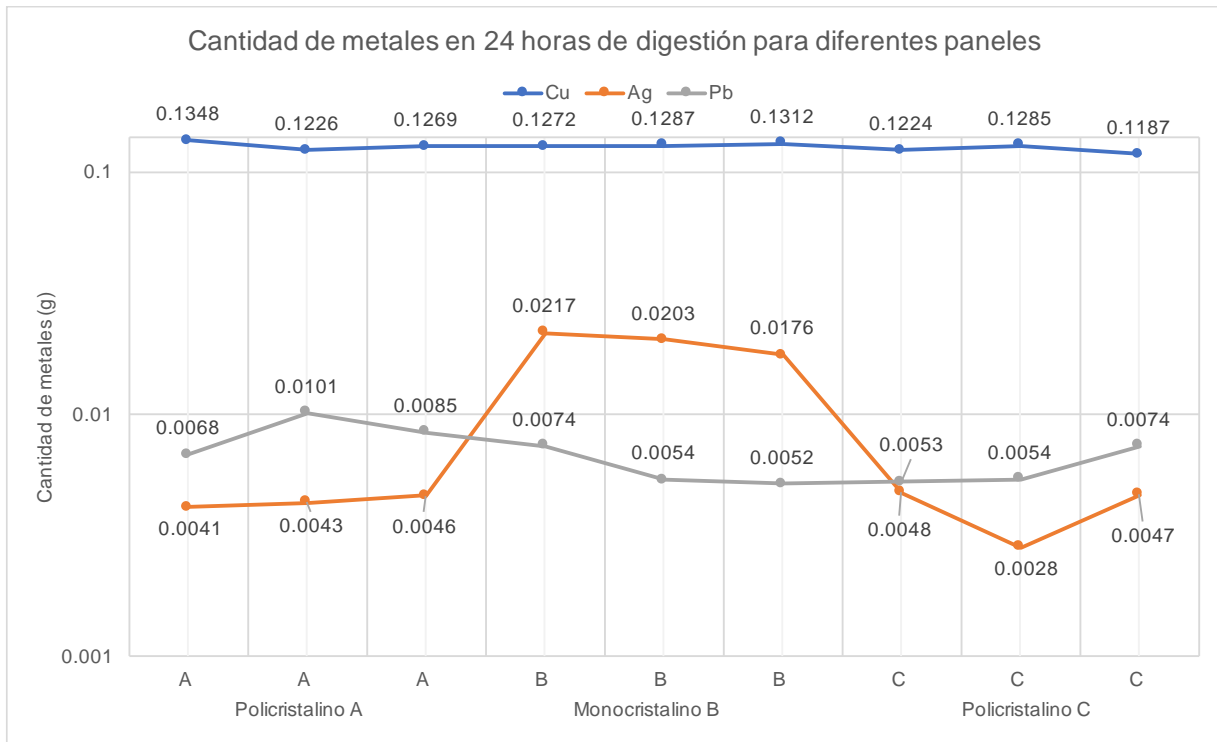


Figura 32. Comparativa entre la cantidad de metales presentes en los diferentes paneles solares.

La principal diferencia que se observa entre los paneles es la cantidad de plata encontrada en las muestras de tecnología de monocristalino B, en donde la cantidad es alrededor de 5 veces mayor en comparación de los otros dos paneles policristalinos. Estos valores se podrían justificar en los contactos metálicos, ya que en este caso en vez de utilizar pintura de plomo/estaño, utilizan pintura de plata, lo cual es reportado en la literatura ampliamente, también existe la posibilidad de que provenga de las metalizaciones en las capas delantera y trasera. El resto de los metales permanece en un rango muy cercano entre tecnologías, aunque pareciera que en la tecnología de monocristalino B contiene una menor cantidad de plomo que sus contrapartes.

Se recomienda hacer los análisis de estaño, silicio y aluminio, ya que estos metales también deben estar presentes en las soluciones obtenidas de las digestiones ácidas.

Diagrama de proceso

Se realizó un diagrama del proceso para resumir el trabajo realizado durante las etapas del proceso de reciclaje, del lado izquierdo se encuentran los reactivos/energía necesaria para realizar los procesos correspondientes, en medio están los procesos realizados para cada etapa y del lado derecho están los productos/desechos obtenidos.

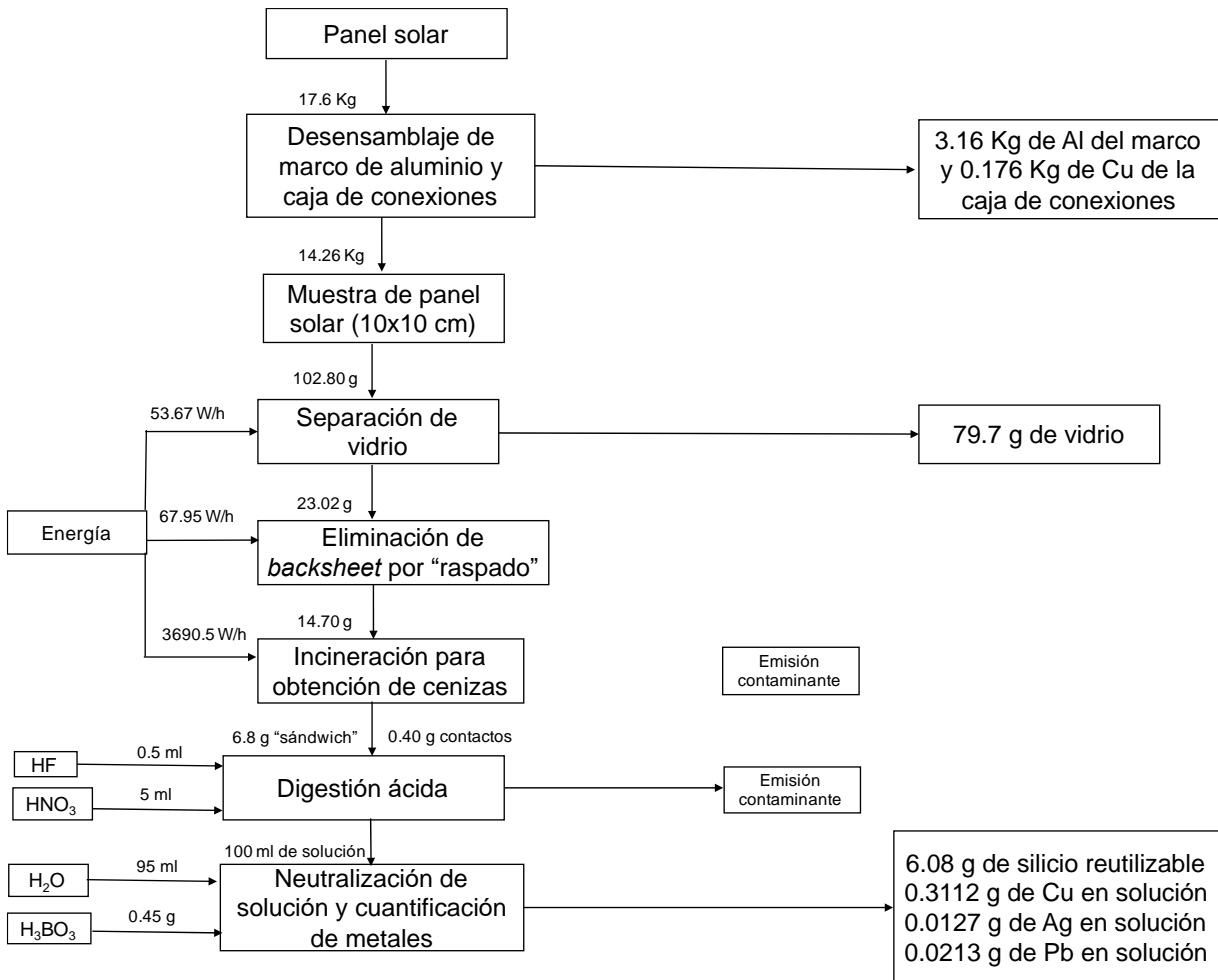


Figura 33. Diagrama de flujo para el proceso de reciclaje de paneles solares de la muestra policristalina A.

En el diagrama se observa que la etapa que consume más energía es la incineración para la obtención de cenizas, esto debido a que se utiliza una mufla relativamente grande en donde se puede introducir mayor cantidad de muestras, por lo que este valor

está muy por encima de la energía utilizada en las demás etapas.

Durante todo el proceso de reciclaje se generan en dos ocasiones desechos contaminantes, principalmente en forma de gas, esto en las etapas de incineración y de digestión ácida, dichos gases son tóxicos por lo que se debe trabajar con el debido cuidado.

El principal objetivo del reciclaje de paneles solares, es obtener silicio de grado reutilizable para poder implementarse en semiconductores o nuevamente en paneles solares, el principal argumento con el que se justifica este proceso, es que el silicio recuperado de paneles solares es alrededor de 55% más económico energéticamente que si se volviera a extraer y procesar desde un principio como en forma de mineral (Müller, 2006).

Entre los metales que se pueden recuperar, la plata es el más valioso, tanto por su valor en el mercado como por la cantidad limitada en el planeta de dicho elemento, a pesar de estar en pequeñas cantidades en un panel solar, su recuperación es justificable. El cobre es un metal ampliamente utilizado en diferentes industrias, por lo que generar una economía circular con dicho elemento es de vital para la sustentabilidad del medio ambiente.

Los metales pesados como el plomo y estaño representan un riesgo para el medio ambiente por lo que recuperar dichos metales debería ser mandatorio, estos metales fueron hallados en mayores cantidades a las que se reportan en la literatura, la principal razón que podría explicar esto es la disminución en costos por parte de los grandes fabricantes de paneles solares, ya que estos metales son más baratos que su contraparte la plata.

Los materiales más abundantes y relativamente fáciles de recuperar son el marco de aluminio, caja de conexiones y el vidrio, representan casi el 90% del peso en un panel solar, a pesar de representar un porcentaje tan alto, su valor comercial es relativamente pequeño, es incluso menor que el valor de la plata que representa un 0.053% de un panel solar, aunque no tenga un valor comercial alto en el mercado, la

importancia radica en los beneficios que trae el reciclaje para el medio ambiente y la sustentabilidad del planeta.

Conclusiones

Se propuso una metodología para el proceso de reciclaje para paneles de silicio a nivel laboratorio, la cual es capaz de recuperar básicamente los componentes útiles de un panel solar.

En la etapa mecánica, en donde se remueve el vidrio y *backsheet*, se demostró que el principal factor que influye en la calidad de separación del vidrio es la temperatura de suavizamiento del EVA, la cual oscila entre 150 y 180 °C para nuestras muestras y depende de los diferentes tipos de EVA en cada panel.

En el tratamiento térmico implementado (30 min a 650 °C), se obtuvieron resultados favorables para la eliminación del EVA independientemente de la cantidad de muestra introducida a la mufla.

Los tiempos elegidos con las proporciones de ácidos utilizados demostraron que la misma cantidad de metales fue hallada en 1.5 y 24 horas (Cu, Ag y Pb en forma de iones), esto debido a la rapidez en que ocurre la reacción. Mientras que para la completa eliminación de la capa antirreflejante fue necesario sumergir las muestras por 24 horas para obtener silicio sólido reutilizable.

En la cuantificación de metales el panel monocristalino contuvo aproximadamente 5 veces más cantidad de plata que sus contrapartes, los policristalinos, mientras que las demás cantidades de metales permanecieron en el mismo rango.

Sugerencias para trabajos futuros

A continuación, se hace una serie de recomendaciones para continuar esta línea de investigación:

- Optimizar la cantidad de reactivos utilizados durante la digestión ácida, para este trabajo se utilizó una proporción 10 a 1 de ácido nítrico y ácido fluorhídrico respectivamente, esta proporción fue elegida de un artículo por obtener

resultados favorables, pero existen otras proporciones e incluso otros reactivos utilizados para esta etapa del reciclaje, por lo que más pruebas deberán de ser realizadas.

- Se deberá realizar una nueva curva de cinética para las nuevas proporciones y/o nuevos compuestos utilizados.
- Algunos paneles de silicio cristalino cuentan con una capa conocida como *back surface field* la cual necesita un tratamiento de digestión básica para poder ser removida, esta problemática deberá ser investigada más a fondo.
- Realizar prueba de pureza, como el ICP-MS (*Inductively coupled plasma mass spectrometry* por sus siglas en inglés) para el silicio sólido obtenido de las digestiones acidas, de esta manera se podrá saber si el producto de la digestión es únicamente silicio o hay otros elementos presentes en dicho sólido.
- Se deberá desarrollar una metodología que pueda separar los metales contenidos en las soluciones del producto de las digestiones acidas, en la literatura se utilizan variantes de electrolisis para realizar dicha separación y obtención de metales.
- También se recomienda desarrollar equipo especializado para este proceso de reciclaje, en especial durante la etapa de separación de vidrio y eliminación de *backsheet*, múltiples compañías han abordado esta problemática con diferentes tecnologías, por lo que sería de gran ayuda contar con equipo especializado para este proceso.
- Los gases tóxicos generados durante la etapa de incineración y digestión ácida deberán de ser neutralizados o tratados para disminuir cualquier impacto ambiental que estos puedan generar. Las soluciones del producto de las digestiones contienen ácidos fuertes, por lo que también deberán ser considerados como desechos tóxicos y deberán ser abordados de manera similar a los gases.

Anexos

POLICRISTALINO, SERIE DE 60 CELDAS

Rendimiento eléctrico		PLM-260P-60 / PLM-260PB-60					
Tipo de módulo							
Salida de potencia	P_{max} [Wp]	W	260	265	270	275	280
Tolerancia potencia de salida	ΔP_{max}	%	0 - 3				
Voltaje en Pmax	V_{mp}	V	30.63	30.96	31.22	31.54	31.86
Corriente en Pmax	I_{mp}	A	8.49	8.56	8.65	8.72	8.79
Voltaje en circuito abierto	V_{oc}	V	37.97	38.13	38.23	38.49	38.81
Corriente en cortocircuito	I_{sc}	A	9.05	9.10	9.13	9.16	9.21
Eficiencia del módulo	Eff.	%	15.99	16.29	16.60	16.91	17.22

Irradiación 1,000 W/m², temperatura de la celda 25°C, espectro de 1.5g AM según la norma EN 60904-3.

Características térmicas				
Temperatura normal de operación	NOCT	°C	45±2	
Coefficiente de temperatura de Pmax	μ	%/°C	-0.40	
Temperatura. Coeficiente de Voc	β_{voc}	%/°C	-0.30	
Coefficiente de temperatura de Isc	α_{isc}	%/°C	0.06	
Coefficiente de temperatura de Vmpp	β_{vmpp}	%/°C	-0.35	

Condiciones de operación		
Voltaje máximo del sistema		1000V _{dc}
Limitación de corriente inversa		15A
Rango de temperatura en operación		-40°C a 85°C
Máxima carga estática frontal (ej. nieve)		5400Pa
Máxima carga estática posterior (ej. viento)		2400Pa
Máximo impacto por granizo (diámetro/velocidad)		25mm / 23m/s

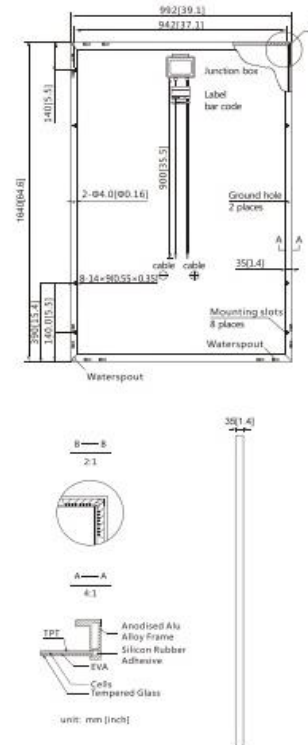
Características mecánicas		
Cubierta frontal (material / espesor)		Vidrio templado de bajo contenido de hierro / 3.2mm
Hoja posterior (color)		blanco / negro
Célula (material / cantidad / dimensiones)		60 / silicio policristalino / 156 x 156mm
Marco (material /color)		Aleación anodizada de aluminio / plata / negro
Caja de conexiones (grado de protección)		> IP65 / IP67
Cables y Conectores		1000mm / 4mm ² y MC4 compatible / IP67
Dimensiones del módulo (Long. / Ancho / Alto)		1640mm x 992mm x 35mm
Peso del módulo		17.6kg

Detalles de empaque		
Contenedor	20'GP	40'HQ
Cantidad por palet	60	66
Pallets por contenedor	3	14
Piezas por contenedor	360	924

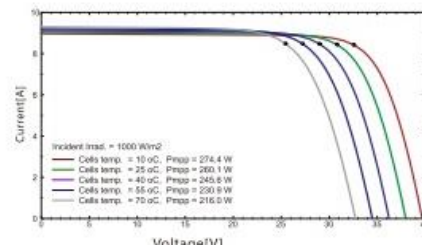
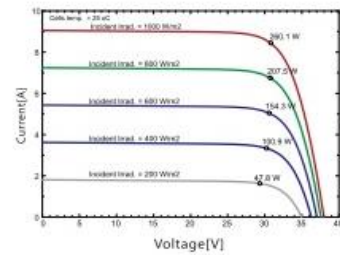


Socios comerciales de Perlight

Diagrama del módulo:



Curvas eléctricas:



Ficha técnica de los paneles utilizados, policristalino A es el modelo 270 y el policristalino C es el modelo 260

Panda 265 SERIES



ELECTRICAL PERFORMANCE

Electrical parameters at Standard Test Conditions (STC)

Module name			Panda 265	Panda 260	Panda 255	Panda 250	Panda 245
Module type			YL265C-30b	YL260C-30b	YL255C-30b	YL250C-30b	YL245C-30b
Power output	P_{max}	W	265	260	255	250	245
Power output tolerances	ΔP_{max}	%			+/- 3		
Module efficiency	η_m	%	16.2	15.9	15.6	15.3	15.0
Voltage at P_{max}	V_{mpp}	V	31.0	30.8	30.6	30.5	30.4
Current at P_{max}	I_{mpp}	A	8.55	8.46	8.33	8.20	8.07
Open-circuit voltage	V_{oc}	V	39.0	38.6	38.2	38.1	38.1
Short-circuit current	I_{sc}	A	8.93	8.91	8.85	8.71	8.59

STC: 1000W/m² irradiance, 25°C T_{module}, AM1.5g spectrum according to EN 60904-3
Ave. efficiency reduction of <5% at 200W/m² according to EN 60904-1

Electrical parameters at Nominal Operating Cell Temperature (NOCT)

Power output	P_{max}	W	192.4	188.8	185.2	181.6	177.9
Voltage at P_{max}	V_{mpp}	V	28.1	27.8	27.7	27.6	27.5
Current at P_{max}	I_{mpp}	A	6.86	6.79	6.68	6.58	6.48
Open-circuit voltage	V_{oc}	V	35.9	35.5	35.2	35.1	35.1
Short-circuit current	I_{sc}	A	7.20	7.18	7.13	7.02	6.92

NOCT: open-circuit module operation temperature at 800W/m² irradiance, 20°C T_{ambient}, 1 m/s wind speed

THERMAL CHARACTERISTICS

Nominal operating cell temperature	NOCT	°C		46 +/- 2
Temperature coefficient of P_{max}	γ	%/°C		-0.45
Temperature coefficient of V_{oc}	β_{Voc}	%/°C		-0.33
Temperature coefficient of I_{sc}	α_{Isc}	%/°C		0.04

OPERATING CONDITIONS

Max. system voltage	600V _{oc}
Max. series fuse rating	20A
Limiting reverse current	Do not apply external voltages larger than V _{oc} of the module
Operating temperature range	-40 to 194°F (-40 to 90°C)
Max. static load, front (e.g., snow and wind)	113 psf (5400 Pa)
Max. static load, back (e.g., wind)	50 psf (2400 Pa)
Hailstone impact	1 in (25mm) at 51 mph (23m/s)

GENERAL CHARACTERISTICS

Units: inch (mm)	
Dimensions (length/width/height)	64.96 (1650)/38.98 (990)/1.97 (50)
Weight	43.7 lbs (19.8 kg)

PACKAGING SPECIFICATIONS

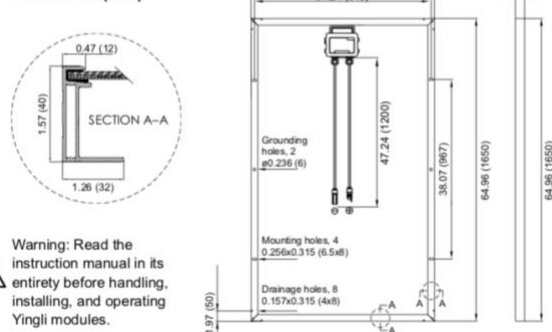
Units: inch (mm)	
Number of modules per pallet	20
Number of pallets per 53' container	36
Packaging box dimensions (length/width/height)	67 (1710)/45 (1150)/47 (1190)
Box weight	992 lbs (450 kg)

- The specifications in this datasheet are not guaranteed and are subject to change without prior notice.
- This datasheet complies with EN 50380:2003 requirements.

CONSTRUCTION MATERIALS

Units: inch (mm)	
Front cover (material/type/thickness)	low-iron glass/tempered/3.2mm
Cell (quantity/material/type/dimensions/area)	60/polysilicon/monocrystalline/156x156mm/239.15cm ²
Encapsulant (material)	ethylene vinyl acetate (EVA)
Frame (material/color/anodization color)	anodized aluminum alloy/silver/clear
Junction box (protection degree)	IP65
Cable (length/cross-sectional area)	47.24 (1200)/12 AWG
Plug connector (manufacturer/type/protection degree)	MC/MC4/IP67

Units: inch (mm)



Ficha técnica del panel monocristalino B modelo YLC260C



9400454



9400450



9400490

PROYECTOR DE CUARZO					
Código	Descripción	Volts	Watts	Hertz	Empaque (piezas)
9400460	PROYECTOR NEGRO OVALADO*	127	150	60	30
9400440	PROYECTOR NEGRO RECTANGULAR*	127	150	60	30
9400470	PROYECTOR NEGRO OVALADO*	127	300/500	60	20
9400450	PROYECTOR NEGRO RECTANGULAR*	127	300/500	60	20
9400454	PROYECTOR BLANCO RECTANGULAR*	127	300/500	60	20

Ficha técnica de Lámpara halógeno cuarzo Argos modelo 9400450 (500 W)

For F6000 Furnace

Model

Model #		F6020C	F6028C	F6010	F6018
		F6020C-33	F6028C-60	F6010-33	
		F6020C-33-60	F6028C-60-80		
		F6020C-33-60-80	F6028C-80		
		F6020C-33-80	F6038CM		
		F6020C-60	F6038CM-60		
		F6020C-60-80			
		F6020C-80			
		F630CM			
		F6030CM-33-60			
		F6030CM-33-60			
		F6030CM-60			
Dimensions	Overall	Width	19.25 (48.9)	19.25 (48.9)	19.25 (48.9)
		Height	21 (53.3)	21 (53.3)	21 (53.3)
		Depth	20 (50.8)	20 (50.8)	20 (50.8)
	Chamber	Width	12.75 (32.4)	12.75 (32.4)	12.75 (32.4)
		Height	6.75 (17.1)	6.75 (17.1)	6.75 (17.1)
		Depth	10 (25.4)	10 (25.4)	10 (25.4)
Weight	LBS. (kg)		96 (43.5)	96 (43.5)	96 (43.5)
Electrical	Volts		220-240	208	220-240
Ratings	Amps		18.3	19.2	12.9
	Watts		4400	4000	3095
	Freq.		50/60	50/60	50/60
	Phase		1	1	1
Oper. Temp. Range	*F(°C)		212-2192°F (100-1200°C) *212-1787°F (*100-975°C)	212-2192°F (100-1200°C) *212-1787°F (*100-975°C)	212-2192°F (100-1200°C)

Notes: The maximum ramp rates for this furnace for heat up are: 12°C (22°F) per min. from 25°C - 537°C (75°F-1000°F), 10°C(18°F) per min. from 537°C-1093°C (1000°F-2000°F).

* (-60) coal-ashing furnaces

Ficha técnica de mufla Barnstead thermolyne modelo F6020C

Bibliografía

- Castejón, A. (2010). *Instalaciones solares fotovoltaicas*. Editek.
- Latunussa, C. E. (2016). Life Cycle Assessment of an innovative recycling process for crystalline silicon photovoltaic panels. *Solar Energy Materials & Solar Cells*.
- Latunussa, C. E. (2016). Life Cycle Assessment of an innovative recycling process for crystalline silicon photovoltaic panels. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 101–111.
- Lee, J.-K. (2017). Photovoltaic performance of c-Si wafer reclaimed from end-of-life solar cell using various mixing ratios of HF and HNO₃. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 301–306.
- Cepeda, J. (2017). Aspectos que afectan la eficiencia en los paneles fotovoltaicos y sus potenciales soluciones. *Universidad Santo Tomás Bogotá, Colombia*.
- CU-PV. (2016). *sustainablepv*. Obtenido de Cradle-to-Cradle sustainable PV modules: <http://www.sustainablepv.eu/cu-pv/>
- Honsberg, C. (2018). *PVEducation*. Obtenido de PVEducation: <http://www.pveducation.org/pvcdrom/modules/module-materials>
- Huang, W.-H. (2018). *Recycling Valuable Materials from Crystalline-Si Solar Modules*. ARIZONA STATE UNIVERSITY. ARIZONA : ARIZONA STATE UNIVERSITY.
- Idiano D'Adamo. (2017). Economic Feasibility for Recycling of Waste Crystalline Silicon Photovoltaic Modules. *International Journal of Photoenergy*.
- IRENA. (2016). *IRENA*. Obtenido de IRENA: <http://www.irena.org>
- ISE, I. f. (2014). Market share of PV panels by technology groups (2014-2030). Fraunhofer.
- Jing Tao, S. Y. (2015). Review on feasible recycling pathways and technologies of solar photovoltaic modules. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 108-109.
- Klugmann-Radziemska, E. (2010). Chemical treatment of crystalline silicon solar cells as a method of recovering pure silicon from photovoltaic modules. *Renewable Energy*, 1751-1759.
- Klugmann-Radziemska, E. (2010). Experimental validation of crystalline silicon solar cells recycling by thermal and chemical methods. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2275–2282.

- Komoto, K. (2018). Trends in PV Module Recycling Technologies . *international energy agency*.
- McDonald, N. P. (2010). Producer responsibility and recycling solar photovoltaic modules. *Energy Policy*, 7041–7047.
- Müller, A. (2006). Life Cycle Analysis of Solar Module Recycling Process. *Materials Research Society*.
- MOLINA, P. S. (2018). México generará el 43 % de su energía con renovables en 2024. *PV Magazine* .
- Mulvaney, D. (2009). Toward a Just and Sustainable Solar Energy Industry. *A Silicon Valley Toxics Coalition*.
- Pérez, G. (2015). *ESPECTROMETRIA .COM*. Obtenido de Espectrometría de absorción atómica:
https://www.espectrometria.com/espectrometra_de_absorcin_atmica
- Pern, J. (2009). Module Encapsulation Materials, Processing and Testing. *National Renewable Energy Laboratory*.
- RAMON, L. (2012). FRELP: FULL RECOVERY END-OF-LIFE PHOTOVOLTAIC. *STAZIONE SPERIMENTALE DEL VETRO*.
- Renewables global status report. (2019). *REN21*. Obtenido de REN21:
https://www.ren21.net/gsr-2019/chapters/chapter_01/chapter_01/#sub_4
- Rover I., W. K. (2005). Process Controlling of the Etching System HF/HNO₃/H₂O. *20th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Barcelona.
- SENER. (2017). *SENER*. Obtenido de *SENER*:
https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/279723/Informe_Renovables_2017_11122017.pdf
- SENER. (2018). *Reporte de avance de energías limpias* . México.
- vegasolar. (2017). *proyectovegasolar1*. Obtenido de proyectovegasolar1:
<http://proyectovegasolar1.mx/sobre-los-proyectos>
- Wambach, K. (2017). Life Cycle Inventory of Current Photovoltaic Module Recycling Processes in Europe. *International energy agency*.