

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia - Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

**ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO E O DESENVOLVIMENTO DE
ENCAPSULANTE PARA MÓDULOS FOTOVOLTAICOS DE SILÍCIO
CRISTALINO BASEADO NO NANOCOMPÓSITO EVA/GO**

Orientada: Michele Cândida Carvalho de Oliveira

Orientadora: Profa. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins

Coorientadores: Profa. Dra. Antônia Sonia Alves Cardoso Diniz

Prof. Dr. Marcelo Machado Viana

Belo Horizonte

Julho 2018

MICHELE CÂNDIDA CARVALHO DE OLIVEIRA

**ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO E O DESENVOLVIMENTO DE
ENCAPSULANTE PARA MÓDULOS FOTOVOLTAICOS DE SILÍCIO
CRISTALINO BASEADO NO NANOCOMPÓSITO EVA/GO**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial exigido para a obtenção do título de DOUTORA EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Belo Horizonte

Julho 2018

A Deus e aos amores da
minha vida: meus pais,
meus irmãos, agregados,
meus sobrinhos e amigos.

AGRADECIMENTOS

A Deus por permitir e me capacitar a realizar um sonho: me tornar doutora em Engenharia Química. Obrigada, Senhor! Tamanha é a minha felicidade.

Foram muitos que me ajudaram nesta caminhada e eu só tenho a agradecer...

Ao apoio, torcida e as orações da minha tão amada e querida família. Aos meus pais, Olímpio e Lurdinha, grandes doutores da minha vida, com os quais aprendi que conhecimento é a maior riqueza que se pode conquistar. Aos meus irmãos queridos: Bruna, Michel, Caroline, Charles e Erick. Tenho muito orgulho de vocês! Aos agregados que são como irmãos e irmãs. Aos meus sobrinhos: Maria Eduarda e João Vítor, vocês são a alegria da “tia Mi”. Ao carinho dos meus familiares, madrinha, avós, tios, primos e, em especial, minha prima Jéssica e minha tia amiga Dri que sempre esteve ao meu lado em todos os momentos, dando todo apoio.

A todos colegas, amigos e em especial às amigas: Pri e Tati. Agradeço pelo incentivo e força, pela palavra amiga nos momentos de insegurança e pelas orações.

A todos alunos que tive a honra de dar aula. Vocês me motivaram a buscar sempre mais. Obrigada por todo carinho. A todos os colegas de trabalho das escolas, em especial, a grande parceira professora Roniê. Aos alunos da disciplina Laboratório Operações e Processos (LOP 1º sem/2018): Gabriel, Guilherme, Igor, Júlia, Kathleen, Matheus, Pedro e Sophia, que tive o privilégio de orientá-los. Agradeço de coração por toda colaboração e por todo aprendizado. Aos professores Ricardo e Rodrigo, pela ajuda e por disponibilizarem, aos alunos do LOP, o uso dos laboratórios: LCTP e LEPCom.

A todos do Laboratório de Corrosão – LABCOR, e, em especial, a Amanda, Débora, Elisângela, Renata e Ricardo. Obrigada pela ajuda e por todas as dicas para eu me tornar uma melhor pesquisadora. Aprendi muito com vocês.

A todos do GREEN/PUC Minas, em especial, aos pesquisadores Denio, Daniel, Lawrence Kazmerski e Vinícius. Ao Lucas que apresentou o GREEN/PUC Minas aos alunos do LOP.

À professora Nelcy e a todos do Laboratório do LMN, em especial, ao Luiz pela ajuda e por todo aprendizado. A todas as meninas do laboratório 219 do Departamento de Química: Aline, Anne, Gabriella, Marielle, Marianne, Rosângela, Sofia e Sthéfany. Juliana, em especial a você, que foi luz em minha vida, agradeço por toda ajuda, disponibilidade, paciência e por todo aprendizado.

Ao laboratório de análises térmicas da UFMG, em especial, à professora Maria Irene, por ter sido tão solícita e atenciosa.

Aos professores, funcionários e pesquisadores da UFMG. Aos professores da Escola de Engenharia Química: Éder e Maria das Mercês. Aos professores do Departamento de Química: Lúcia Pimenta e Rosária Justi. Ao professor Roberto do Departamento de Física. À pesquisadora Débora Rosa. Ao Bruno, Letícia, Viviane e ao professor Cristiano do Laboratório de Espectroscopia Raman da UFMG, pelas medidas de transmissão UV-vis. À Isabel, pela paciência e disponibilidade nas análises de FTIR-ATR. À Luciana do Laboratório de DRX da UFMG. Ao Centro de Microscopia da UFMG, Erico, Raquel e Wesller. Ao CTNano/UFMG, em especial, à professora Glaura e ao pesquisador Vinícius Gomide. À secretária da pós-graduação, Fernanda, pela presteza e por ser tão atenciosa.

Aos professores que aceitaram participar da minha banca de qualificação e defesa da tese, obrigada pelas contribuições.

À Laura, minha aluna de iniciação científica, por todo apoio, dedicação, parceria e disponibilidade. Você me ajudou muito, agradeço de coração.

À professora Antônia Sônia, minha coorientadora, pela ideia inicial do projeto, pela sugestão para eu fazer um artigo de revisão e publicá-lo. A publicação deste artigo foi de fundamental importância. Obrigada por suas contribuições e pela parceria. Obrigada pelo suporte fornecido pelo GREEN/PUC Minas e por permitir a visita dos alunos do LOP nesse local.

Ao professor Marcelo, meu coorientador, obrigada por cada conselho, por sua atenção, apoio, parceria e disponibilidade em sempre me ajudar. Aprendi muito com você. Obrigada pela ideia de trabalhar com o óxido de grafeno e por permitir o uso dos laboratórios do Departamento de Química da UFMG.

À professora Vanessa, minha orientadora, que me acompanhou em grande parte da minha vida acadêmica, sempre disposta a ajudar e auxiliar. Obrigada pelo apoio, pela confiança em mim depositada e por ser este exemplo de ser humano incrível que tanto admiro e me inspiro.

À CAPES pelo fomento da pesquisa.

E, por fim, a todos aqueles que de alguma maneira me ajudaram e torceram por mim. A todos que me pararam nos corredores da UFMG e transmitiram uma palavra motivadora e de apoio. Muito obrigada!

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Martin Luther King)

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1.1. Porção estimada de energia renovável da produção mundial de eletricidade, final de 2014. | 1 |
| Figura 1.2. Irradiação média global anual. | 2 |
| Figura 1.3. Projeção de crescimento de sistemas fotovoltaicos no Brasil. | 3 |
| Figura 1.4. Evolução da capacidade de instalação de sistemas fotovoltaicos no mundo. | 3 |
| Figura 2.1. Componentes de um módulo fotovoltaico de silício cristalino. | 9 |
| Figura 2.2. Principais agentes responsáveis por degradações do módulo fotovoltaico. | 16 |
| Figura 2.3. Estrutura química do copolímero de EVA. | 19 |
| Figura 2.4. Reação de hidroperóxido. | 21 |
| Figura 2.5. Reação Norrish I do copolímero de EVA. | 22 |
| Figura 2.6. Reação de Degradação do copolímero de EVA com a formação da lactona e metano. | 22 |
| Figura 2.7. Reação Norrish II do copolímero EVA – desacetilação. | 23 |
| Figura 2.8. Reação Norrish III do copolímero de EVA – Formação de cetona e etanal. | 23 |
| Figura 2.9. <i>Browning</i> no EVA. | 27 |
| Figura 2.10. Causas e efeitos da descoloração do encapsulante EVA nos módulos. | 28 |
| Figura 2.11. Corrosão do contato metálico. | 29 |
| Figura 2.12. Delaminação no módulo fotovoltaico. | 31 |
| Figura 2.13. Bolhas no módulo fotovoltaico. | 32 |
| Figura 2.14. Corrosão causada pelo ponto quente. | 33 |
| Figura 2.15. Pontos quentes no módulo fotovoltaico. | 34 |
| Figura 4.1. Temperatura máxima média anual em Minas Gerais. | 38 |
| Figura 4.2. Insolação média anual em Minas Gerais. | 39 |
| Figura 4.3. Fotografias dos módulos: (a) módulo 1, (b) módulo 2, (c) módulo 3 e (d) módulo 4. | 41 |
| Figura 4.4. Curvas <i>I-V</i> e <i>P-V</i> : (a) módulo 1, (b) módulo 2, (c) módulo 3 e (d) módulo 4. | 46 |
| Figura 4.5. Imageamento termográfico: (a) módulo 1, (b) módulo 2, (c) módulo 3 e (d) módulo 4. | 48 |
| Figura 4.6. Delaminação e <i>browning</i> no módulo 3. | 49 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.7. MEV e EDS do vidro dos módulos: (a) MEV do vidro módulo 1, (b) EDS módulo 1, (c) MEV do vidro módulo 2 e (b) EDS módulo 2..... | 50 |
| Figura 4.8. Principais bandas analisadas nos espectros FTIR-ATR para as amostras do encapsulante EVA e seus respectivos grupos funcionais. | 51 |
| Figura 4.9. Análises termogravimétricas: (a) TG e (b) DTG. | 55 |
| Figura 4.10. Curvas DSC para as amostras: EVA comercial, EVA 1 e EVA 2..... | 56 |
| Figura 5.1. Construção de materiais com outras dimensionalidades a partir de uma monocamada de grafeno. | 65 |
| Figura 5.2. Estrutura típica do óxido de grafeno. | 66 |
| Figura 5.3. Representação esquemática do processo de obtenção do GO e do rGO.... | 67 |
| Figura 5.4. Amostra do encapsulante EVA comercial. | 70 |
| Figura 5.5. Amostra de GOA: (a) pó e (b) após submetidas à agitação ultrassônica.... | 70 |
| Figura 5.6. Procedimento da preparação do nanocompósito EVA/GOA e EVA/GOC. 72 | |
| Figura 5.7. Nanocompósito EVA/GO amostra de 2% (m/m) de GO: (a) mistura EVA/GOC e (b) filme nanocompósito EVA/GOC | 72 |
| Figura 5.8. Espectros FTIR-ATR para as amostras do encapsulante EVA: EVA PRL e EVA comercial. | 78 |
| Figura 5.9. Difratoograma do EVA comercial e EVA PRL..... | 79 |
| Figura 5.10. Micrografias de MET indicando o número de folhas de GO, na escala de 10 nm: (a) GOA e (b) GOC..... | 80 |
| Figura 5.11. Micrografia de MET indicando as folhas de GO, na resolução de 5 µm: (a) GOA e (b) GOC. | 80 |
| Figura 5.12. Espectros FTIR-ATR das amostras: EVA e EVA comercial. | 82 |
| Figura 5.13. Espectros FTIR-ATR das amostras sem envelhecimento: EVA e dos nanocompósitos EVA/GO% m/m de GO: 0,25; 0,50; 0,75; 1,0 e 2,0..... | 82 |
| Figura 5.14. Espectros FTIR-ATR das amostras EVA, EVA comercial e do nanocompósito EVA/GO 0,25%: (a) UVB e (b) WO. | 85 |
| Figura 5.15. Análises termogravimétricas (TG e DTG) da amostra de GOA: (a) TG e (b) DTG..... | 87 |
| Figura 5.16. Análises termogravimétricas (TG e DTG) das amostras EVA, EVA comercial, e nanocompósitos EVA/GO% m/m de GO: 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 2,0: (a.1) TG sem envelhecer, (a.2) DTG sem envelhecer; (b.1) TG câmara UVB, (b.2) DTG câmara UVB; (c.1) TG câmara WO, (c.2) DTG câmara WO. | 87 |

| | |
|--|----|
| Figura 5.17. Curvas DSC para amostras: EVA; EVA comercial e nanocompósitos EVA/GO% m/m de GO..... | 90 |
| Figura 5.18. Micrografia de MEV, na resolução de 100 µm para a superfície e lateral: (a) EVA, (b) EVA comercial, (c) 0,25% e (d) 2,00%. | 94 |
| Figura 5.19. Espectros na região do ultravioleta e visível (UV-vis) para amostras de EVA, EVA comercial e nanocompósitos EVA/GO% m/m de GO..... | 96 |
| Figura 5.20. Espectro na região do ultravioleta e visível (UV-vis) para o vidro. | 97 |
| Figura 5.21. Difratoograma do EVA, EVA comercial, nanocompósitos EVA/GO% m/m 0,25 e 2,0 e GOA..... | 98 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1. Características de um material encapsulante típico. | 11 |
| Tabela 2.2. Formulação usual do encapsulante EVA. | 13 |
| Tabela 2.3. Formulação do encapsulante EVA para uso como encapsulante em módulos fotovoltaicos..... | 14 |
| Tabela 4.1. Resultados obtidos a partir dos ensaios no simulador tipo flash: tensão de circuito aberto (V_{oc}); corrente de curto circuito (I_{sc}); fator de forma (FF), corrente e tensão no ponto de máxima potência (I_{mp} e V_{mp}), potência máxima (P_{mp}) e resistência em série (R_s). | 47 |
| Tabela 4.2. Principais bandas analisadas nos espectros FTIR-ATR para as amostras do encapsulante EVA: EVA comercial, EVA 1 e EVA 2. | 52 |
| Tabela 4.3. Valores IC para amostras do encapsulante EVA. | 53 |
| Tabela 4.4. Dados da DSC para as amostras dos encapsulantes EVA: cristalinidade (X_c); T.F. (T_1 e T_2) e entalpia de fusão (ΔH_m)..... | 56 |
| Tabela 5.1. Incorporação de novos materiais ao EVA e melhorias em suas propriedades. | 62 |
| Tabela 5.2. Concentração % (m/m) de GO, massa do encapsulante EVA e massa do óxido de grafeno (GOA ou GOC). | 71 |
| Tabela 5.3. Identificação das amostras do encapsulante EVA e nanocompósitos EVA/GOA confeccionados | 73 |
| Tabela 5.4. Valores do índice de carbonila e éster para amostras de: EVA, EVA comercial, e nanocompósitos EVA/GO% m/m de GO. | 83 |
| Tabela 5.5. Temperaturas de degradação máxima das amostras..... | 89 |
| Tabela 5.6. Cristalinidade para amostras não envelhecidas: EVA, EVA comercial e os nanocompósitos EVA/GO; T.F. (T_1 e T_2) e entalpia de fusão (ΔH_m) | 91 |
| Tabela 5.7. Cristalinidade para amostras envelhecidas na câmara UVB e WO: EVA, EVA comercial e os nanocompósitos EVA/GO; T.F. (T_1 e T_2) e entalpia de fusão (ΔH_m)..... | 92 |
| Tabela 5.8. Medidas da irradiância solar através da célula referência para as amostras de EVA, EVA comercial e nanocompósitos EVA/GO. | 96 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|--------------|--|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| ANEEL | Agência Nacional de Energia Elétrica |
| CEMIG | Companhia Energética de Minas Gerais |
| CTNano | Centro de Tecnologia em Nanomateriais |
| DRX | Difração de raios X (<i>X-ray diffraction analysis (XRD)</i> , em inglês) |
| DSC | Calorimetria exploratória diferencial (<i>Differential Scanning Calorimetry</i> , em inglês) |
| DSSC | Células solares sensibilizadas por corante, <i>Dye-sensitized solar cell</i> , em inglês) |
| DTG | Termogravimetria diferencial (<i>Derivative Thermogravimetric Analysis</i> , em inglês) |
| EDS | Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (<i>Energy dispersive X-ray spectroscopy</i> , em inglês) |
| EELS | Espectroscopia de perda de energia de elétron (<i>Electron energy loss spectroscopy</i> , em inglês) |
| EVA | Copolímero de etileno acetato de vinila (<i>ethylene vinyl acetate</i> , em inglês) |
| EVA/GO | Copolímero de etileno acetato de vinila com óxido de grafeno |
| FF | Fator de forma |
| FTIR/ATR | Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier por reflectância total atenuada (<i>Fourier transform infrared / Attenuated total reflection</i> , em inglês) |
| GO | Óxido de grafeno (<i>Graphene oxide</i> , em inglês) |
| GOA | Óxido de grafeno da Sigma Aldrich |
| GOC | Óxido de grafeno do CTNano/UFMG |
| HALS | Amina impedida (<i>Hinder Amine Light Stabilizer</i> , em inglês) |
| HPLC | Cromatografia líquida de alta eficiência (<i>High performance liquid chromatography</i> , em inglês) |
| IC | Índice de carbonila |
| I_{mp} (A) | Corrente no ponto de máxima potência |
| I_{sc} (A) | Corrente de curto circuito (<i>sc = short circuit</i>) |

| | |
|--------------------|--|
| IV | Infravermelho |
| m/m | Concentração em massa por massa |
| MET | Microscopia eletrônica de transmissão |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| NBR | Normas Brasileiras |
| N&N | Nanociências e Nanotecnologias |
| NREL | National Renewable Energy Laboratory |
| ODA | Octadecilamina |
| OPV | Células solares fotovoltaicas orgânicas (<i>Organic photovoltaic</i> , em inglês) |
| PE | Polietileno |
| PET | Polietilenotereftalato |
| P_{mp} (W) | Potência máxima |
| PRL/ASU | <i>Photovoltaic Reliability Laboratory/Arizona State University</i> |
| PTFE | Politetrafluoretileno |
| PUC | Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais |
| PVF | Fluoreto de polivinila |
| rGO | Óxido de grafeno reduzido (<i>Reduced Graphene Oxide</i> , em inglês) |
| RMN | Microscopia de ressonância magnética nuclear |
| R_s (Ω) | Resistência em série |
| TG | Análise termogravimétrica (<i>Thermogravimetric Analysis</i> , em inglês) |
| Tg | Temperatura de transição vítrea (<i>Glass Transition temperature</i> , em inglês) |
| TPT | Tedlar |
| UFMG | Universidade Federal de Minas Gerais |
| UR | Umidade relativa |
| UV | Radiação ultravioleta |
| UVA | Radiação ultravioleta tipo A |
| UVB | Radiação ultravioleta tipo B |
| UVC | Radiação ultravioleta tipo C |
| UV-VIS | Espectroscopia na região do ultravioleta visível |
| VA | Acetato de vinila (<i>Vinyl acetate</i> , em inglês) |
| V_{mp} (V) | Tensão no ponto de máxima potência |
| V_{oc} (V) | Tensão de circuito aberto (<i>oc = open circuit</i>) |

| | |
|-----|---|
| WO | Câmara Weather-Ometer Enclosed Xenon Arc Lamp |
| Xc | Grau de cristalinidade |
| XPS | Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> , em inglês) |

RESUMO

As fontes renováveis de energia, como a energia solar, destacam-se como promissoras alternativas sustentáveis, diante da crescente demanda energética mundial. Os módulos fotovoltaicos de silício cristalino são os mais usados na conversão da energia solar em energia elétrica. Estes módulos estão sujeitos a uma série de intempéries que podem provocar a degradação do encapsulante copolímero de etileno acetato de vinila (EVA), afetando assim, sua eficiência de conversão fotovoltaica, estabilidade e vida útil. Neste trabalho, inicialmente realizou-se uma revisão bibliográfica crítica e consistente da degradação do encapsulante EVA. Após esse estudo, realizou-se o trabalho de investigação da perda de desempenho de quatro módulos fotovoltaicos de silício cristalino instalados no estado de Minas Gerais, Brasil, por aproximadamente 15 anos em exposição no campo. Testes elétricos foram realizados em quatro módulos fotovoltaicos, obtendo as curvas $I-V$ e $P-V$ usando o simulador de flash e imagem termográfica. A espectroscopia na região de infravermelho por transformada de Fourier no modo refletância total atenuada (FTIR-ATR) e as análises térmicas (termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)) também foram realizadas para caracterizar a degradação do encapsulante EVA para dois módulos selecionados. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia dispersiva em energia de raios X (EDS) e FTIR-ATR foram utilizadas para identificar a composição elementar nos vidros dos módulos fotovoltaicos. Os resultados mostraram que os módulos instalados nas mesmas regiões apresentaram diferentes processos de degradação do encapsulante EVA. Após esse estudo, foi proposto o desenvolvimento de um encapsulante com base na adição de óxido de grafeno (GO) ao encapsulante EVA formando o nanocompósito (EVA/GO), a fim de melhorar a estabilização frente à fotodegradação. Os filmes de concentrações em % m/m de GO: 0,25; 0,50; 0,75; 1,0 e 2,0 foram caracterizados, antes e depois de serem submetidos a processos de envelhecimento acelerado (em câmara Weather-Ometer e em câmara de raios UVB), por: FTIR-ATR, DSC e TG/DTG. De forma geral, a adição de GO minimizou a degradação do encapsulante EVA. Apenas a concentração de 0,25% m/m mostrou-se com possibilidade para aplicação como encapsulante de módulos fotovoltaicos, uma vez que as outras concentrações de GO reduziram a transparência do filme.

Palavras-chave: encapsulante copolímero de EVA, módulo fotovoltaico, fotodegradação, óxido de grafeno, nanocompósitos EVA/GO.

ABSTRACT

Renewable sources of energy, such as solar, stand out as promising sustainable alternatives, given the growing world energy demand. The crystalline silicon photovoltaic modules are the most used in the conversion of solar energy into electricity. These modules are subject to weather conditions that may cause degradation of the encapsulant ethylene vinyl acetate copolymer (EVA), affecting the efficiency, stability and service life of the PV conversion. In this work, initially, a critical and consistent literature review of the degradation of the EVA encapsulant was carried out. After this study, the performance investigation of four photovoltaic crystalline silicon modules installed in the state of Minas Gerais, Brazil, was carried out for approximately 15 years in the field. Electrical tests were performed on four photovoltaic modules, obtaining the *I-V* and *P-V* curves using the flash simulator and thermographic image. The Fourier transform infrared spectroscopy by attenuated total reflectance (ATR-FTIR) and thermal analyzes (thermogravimetry (TG), differential thermogravimetry (DTG) and differential scanning calorimetry (DSC)) were also performed to characterize the degradation of EVA encapsulant for two selected modules. Scanning electron microscopy (SEM) coupled to X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) and ATR-FTIR, were used to identify the elemental composition of the glasses of photovoltaic modules. The results showed that the modules installed in the same regions presented different degradation processes of the EVA encapsulant. After this study, it was proposed the development of a encapsulant based on the addition of graphene oxide (GO) to EVA encapsulant forming the nanocomposite (EVA/GO), in order to improve the stabilization against photodegradation. These films with concentrations of GO wt. %: 0.25, 0.50, 0.75, 1.0 and 2.0 were characterized by: ATR- FTIR, DSC and TG/DTG, before and after they underwent accelerated aging processes (in Weather-Ometer and of UVB rays chamber). In general, the addition of GO minimized EVA encapsulant degradation. Only the encapsulant with GO concentration of 0.25wt. % was shown as a promising one for photovoltaic modules, since the transparency of the films with the other concentrations was impaired.

Keywords: EVA copolymer encapsulant, photovoltaic module, photodegradation, graphene oxide, EVA/GO nanocomposites.

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| LISTA DE FIGURAS | vi |
| LISTA DE TABELAS | ix |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS | xi |
| RESUMO | xiv |
| ABSTRACT | xv |
| CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO | 1 |
| CAPÍTULO 2: AS CAUSAS E CONSEQUÊNCIAS DA DEGRADAÇÃO DO ENCAPSULANTE EVA NOS MÓDULOS FOTOVOLTAICOS DE SILÍCIO CRISTALINO | 7 |
| 2.1. CARACTERIZAÇÃO DE UM MÓDULO FOTOVOLTAICO | 7 |
| 2.2. FUNÇÕES E PROPRIEDADES DE ENCAPSULAMENTO..... | 10 |
| 2.3. DEFINIÇÃO DAS PRINCIPAIS CAUSAS DE DEGRADAÇÕES DOS MÓDULOS FOTOVOLTAICOS | 15 |
| 2.3.1. Fatores de degradação dos módulos fotovoltaicos | 15 |
| 2.3.2. Fotodegradação..... | 17 |
| 2.3.2.1. Técnicas de análise da fotodegradação..... | 24 |
| 2.3.2.2. Descoloração de módulos fotovoltaicos | 26 |
| 2.4. CORROSÃO DE MÓDULOS FOTOVOLTAICOS | 29 |
| 2.5. DELAMINAÇÃO DE MÓDULOS FOTOVOLTAICOS | 30 |
| 2.6. BOLHAS NOS MÓDULOS | 31 |
| 2.7. PONTOS QUENTES | 32 |
| 2.8. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES | 34 |
| CAPÍTULO 3: OBJETIVOS | 36 |
| 3.1. Objetivos Gerais | 36 |
| 3.2. Objetivos Específicos | 36 |
| CAPÍTULO 4: ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO DO ENCAPSULANTE EVA EM MÓDULOS FOTOVOLTAICOS DE SILÍCIO CRISTALINO EXPOSTOS POR APROXIMADAMENTE 15 ANOS EM CAMPO | 37 |
| 4.1. INTRODUÇÃO..... | 37 |
| 4.2. METODOLOGIA..... | 40 |
| 4.2.1. Características dos módulos fotovoltaicos | 40 |

| | |
|--|-----------|
| 4.2.2. Caracterizações elétricas dos módulos fotovoltaicos | 42 |
| 4.2.3. Caracterização do vidro dos módulos fotovoltaicos..... | 43 |
| 4.2.4. Caracterização da fotodegradação do encapsulante EVA por FTIR-ATR... 44 | |
| 4.2.5. Caracterização da fotodegradação do EVA usando análises térmicas | 45 |
| 4.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 45 |
| 4.3.1. Simulador Flash e imageamento termográfico..... | 45 |
| 4.3.2. Investigação da presença do cério no vidro dos módulos | 49 |
| 4.3.3. FTIR-ATR | 50 |
| 4.3.4. Análises térmicas (TG e DTG e DSC) | 54 |
| 4.4. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES | 58 |
| CAPÍTULO 5: DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO ENCAPSULANTE: NANOCOMPÓSITO ENCAPSULANTE EVA COM ÓXIDO DE GRAFENO (EVA/GO) | 60 |
| 5.1. INTRODUÇÃO..... | 60 |
| 5.2. NANOTECNOLOGIA E NANOCOMPÓSITOS | 63 |
| 5.3. ÓXIDO DE GRAFENO | 64 |
| 5.4. METODOLOGIA..... | 69 |
| 5.4.1. PREPARO DO NANOCOMPÓSITO EVA/GO..... | 69 |
| 5.4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS: ENCAPSULANTE EVA E GO | 74 |
| 5.4.2.1. Encapsulante EVA..... | 74 |
| 5.4.2.2. Óxido de grafeno - GO | 74 |
| 5.4.3. CARACTERIZAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO EVA/GO | 75 |
| 5.4.3.1. FTIR-ATR..... | 75 |
| 5.4.3.2. Análises térmicas..... | 76 |
| 5.4.3.3. MEV | 76 |
| 5.4.3.4. Espectroscopia na região do UV-vis e medidor de radiação solar | 76 |
| 5.4.3.5. DRX..... | 77 |
| 5.5. RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 77 |
| 5.5.1. MATERIAIS: ENCAPSULANTE EVA E GO | 77 |
| 5.5.1.1. FTIR-ATR – EVA PRL e EVA comercial..... | 77 |
| 5.5.1.2. DRX – EVA PRL e EVA comercial | 78 |
| 5.5.1.3. MET – GOA e GOC..... | 79 |

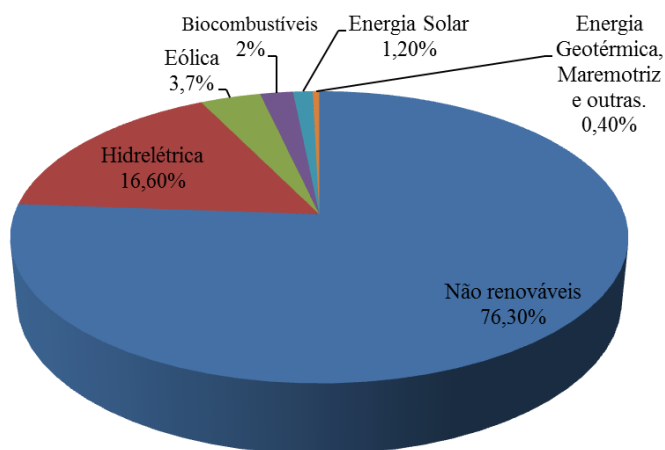
| | |
|---|------------|
| 5.5.2. NANOCOMPÓSITO EVA/GO | 81 |
| 5.5.2.1. FTIR-ATR | 81 |
| 5.5.2.2. Análises térmicas | 86 |
| 5.5.2.3. MEV | 93 |
| 5.5.2.4. Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-vis) e célula referência medidor da irradiação solar | 95 |
| 5.5.2.5. DRX..... | 98 |
| 5.3. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES | 99 |
| CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS | 102 |
| CAPÍTULO 7: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 103 |
| CAPÍTULO 8: REFERÊNCIAS..... | 105 |
| ANEXO 1: PRODUÇÃO CIENTÍFICA | 122 |
| 1.1. Artigo completo publicado em periódico | 122 |
| 1.2. Trabalhos completos publicados em anais de congressos | 122 |
| 1.3. Resumo publicado em anais de congressos..... | 123 |
| 1.4. Artigo em revista (Magazine)..... | 123 |

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, as necessidades energéticas globais têm aumentado significativamente e este aumento pode chegar a mais de 50% até o ano de 2030 (IEA, 2011). Isto se deve principalmente à rápida industrialização e à ascensão dos países em desenvolvimento.

Atualmente, as necessidades energéticas são supridas em sua maior parte por fontes de energia convencionais, como carvão, gás e petróleo, que são combustíveis não renováveis, o que pode levar a um esgotamento das reservas mundiais de combustíveis fósseis num futuro próximo. O consumo em larga escala de combustíveis fósseis também é prejudicial ao meio ambiente. Assim, há uma necessidade de mudança das fontes de energia convencionais para as renováveis que são favoráveis ao meio ambiente. No entanto, conforme apresentado na Figura 1.1, atualmente as fontes de energia renováveis correspondem a uma parcela muito pequena do mercado de energia em todo o mundo.

Figura 1.1. Porção estimada de energia renovável da produção mundial de eletricidade, final de 2014.



*Nota: As percentagens não se somam internamente devido ao arredondamento

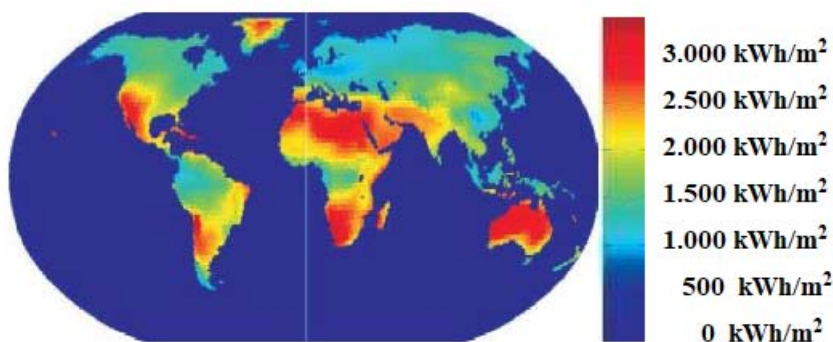
Fonte: Adaptado de REN21 (2016).

Dentre as fontes de energias renováveis, destaca-se a energia solar fotovoltaica. O sol é a maior fonte de energia disponível. A energia solar pode ser aproveitada de duas formas: térmica e a fotovoltaica.

Na energia solar térmica, a radiação solar é usada para aquecer a água diretamente ou para gerar energia elétrica via turbinas. Já na energia fotovoltaica, a radiação solar é transformada diretamente em eletricidade através dos módulos fotovoltaicos. A conversão da luz solar em eletricidade por meio dos módulos fotovoltaicos é uma alternativa promissora de energia renovável, uma vez que a energia solar é abundante e disponível gratuitamente em todo o globo terrestre.

A irradiação média anual está apresentada na Figura 1.2. No mundo há regiões com valores de irradiação média acima de 5.000 kWh/m²/ano, como Austrália, norte e sul da África, Oriente Médio, parte da Ásia Central, parte da Índia, sudoeste dos EUA, além de México, Chile e Peru. No Brasil, a irradiação média varia entre 1.200 e 2.400 kWh/m²/ano acima da média da Europa (MME, 2017).

Figura 1.2. Irradiação média global anual.

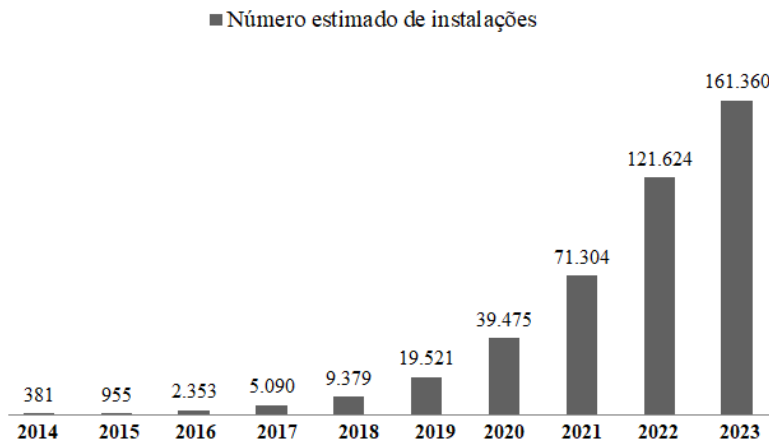


Fonte: MME (2017).

No Brasil, desde 2012, após a resolução N° 482 da ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica), se a energia é produzida por fontes renováveis, uma pessoa física pode usar seu telhado para gerar sua própria eletricidade e receber descontos em sua conta de luz. Isso motivou a indústria a desenvolver tecnologia nessa área (ANEEL, 2012).

Segundo a Nota Técnica DEA 19/14 - Inserção da Geração Fotovoltaica Distribuída no Brasil, do Ministério de Minas e Energia, da Empresa de Pesquisa Energética, existe uma perspectiva de crescimento do número de instalações do sistema de geração fotovoltaico autônomo até a data de 2023 conforme Figura 1.3 (RELLA, 2017).

Figura 1.3. Projeção de crescimento de sistemas fotovoltaicos no Brasil.



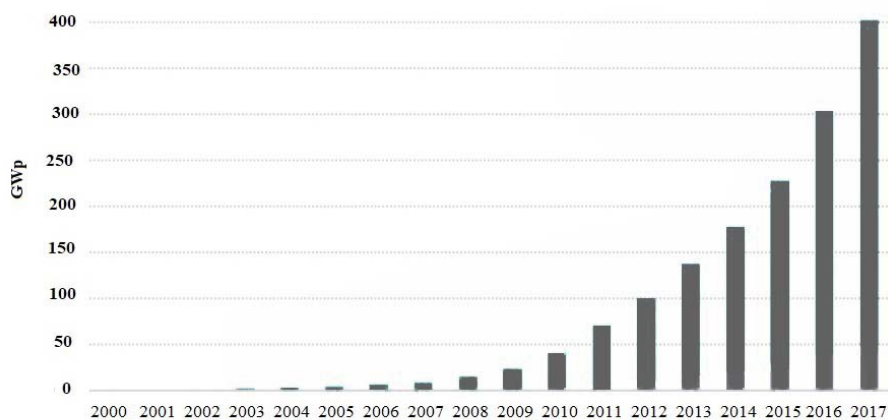
Fonte: Adaptado de RELLA (2017).

O Brasil instalou 910 MWp em 2017, ocupando o 10º lugar no *ranking* mundial dos países que mais instalaram no referido ano (IEA, 2018).

Nos últimos 10 anos a energia fotovoltaica cresceu muito em todo mundo. Em 2017, em uma base semelhante a 2016, o mercado fotovoltaico continuou sua expansão global, atingindo quase o limite de 100 GWp instalados. Esta expansão resulta em uma capacidade cumulativa no final de 2017 em torno de 402 GWp, 70 vezes maior que em 2006, e é consequência, principalmente, do rápido desenvolvimento do mercado chinês, líder global desde 2015 (IEA, 2018).

A Figura 1.4 mostra como a energia fotovoltaica tem crescido nos últimos anos e (IEA, 2018).

Figura 1.4. Evolução da capacidade de instalação de sistemas fotovoltaicos no mundo.



Fonte: Adaptado de IEA (2018).

Diante dessa perspectiva grande da utilização da energia fotovoltaica não só no Brasil como no mundo, faz-se necessário entender a confiabilidade e a vida útil de um sistema fotovoltaico (NDIAYE *et al.*, 2013; SHARMA e CHANDEL, 2013).

O módulo é o mais importante e caro componente de qualquer sistema fotovoltaico. A confiabilidade e a vida útil do módulo dependem dos diferentes tipos de degradação que o afetam, e que vão reduzindo sua potência de saída ao longo do tempo. A degradação é a questão mais importante a ser avaliada com relação ao desempenho em longo prazo (NDIAYE *et al.*, 2014; OTTERSBOCK *et al.*, 2017).

A eletricidade gerada usando a tecnologia fotovoltaica só pode ser viável economicamente se os módulos fotovoltaicos operarem de forma confiável por 25 a 30 anos, sob condições ambientais (QUINTANA *et al.*, 2002; SHARMA e CHANDEL, 2013). Há um grande número de módulos fotovoltaicos instalados ao redor do mundo. Apesar disto, não se sabe o suficiente sobre a confiabilidade desses módulos (CHARKI *et al.*, 2013).

Na literatura, diversos autores e seus colaboradores como: Charki e colaboradores (2013), Makrides e colaboradores (2010), Ndiaye e colaboradores (2013), Ottersböck e colaboradores (2017) e Sharma e Chandel (2013), dentre outros, mencionam a grande dificuldade de estudar as formas de degradação dos módulos fotovoltaicos em condições ambientes, ou seja, em condições reais. Isto porque o desempenho de um sistema fotovoltaico está diretamente ligado às condições ambientais e climáticas, como: irradiação solar, temperatura, umidade e intensidade da radiação ultravioleta (UV) etc. Sendo assim, é de fundamental importância a realização de estudos focados na degradação dos módulos fotovoltaicos.

Dentre estas degradações destaca-se a fotodegradação dos filmes poliméricos encapsulantes por exposição à radiação UV, causando nos módulos uma redução da eficiência de conversão fotovoltaica. Em um módulo fotovoltaico, o encapsulante é um material polimérico no qual são envolvidas as células solares fotovoltaicas. Ele é utilizado para proporcionar a adesão entre as células solares, o vidro e o substrato, proporcionando acoplamento óptico, proteção à célula fotovoltaica da ação de agentes externos causadores de degradação, tais como a umidade, presença do oxigênio dentre outros. De todos os polímeros, o mais utilizado para uso fotovoltaico em módulos de silício cristalino é o copolímero de etileno acetato de vinila (EVA). Ele tem demonstrado ser o que mais atende às propriedades necessárias de encapsulantes de

módulos fotovoltaicos, dentre elas: baixo custo, boa adesão com diferentes materiais, baixo coeficiente de absorção de água e vapores úmidos, resistividade elétrica alta, baixa temperatura de reticulação e elevada transmissão óptica, e deve impedir que contaminantes corrosivos ou destrutivos cheguem à superfície da célula (LA MANTIA *et al.*, 2016; LÓPEZ-ESCALANTEA *et al.*, 2016; SCHNELLER *et al.*, 2016).

Os encapsulantes do copolímero de EVA (encapsulante EVA) dos módulos fotovoltaicos têm apresentado um amarelamento (*yellowing*) em função da fotodegradação sofrida, que é um processo que pode se iniciar poucos anos após a instalação do módulo fotovoltaico em campo. O fenômeno observado é a mudança da cor original do material (incolor), ocorrendo variação de cores do amarelo (*yellowing*) até o marrom (*browning*), passando pela cor castanho-escuro (NDIAYE *et al.*, 2013; SCHNELLER *et al.*, 2016; LÓPEZ-ESCALANTEA *et al.*, 2016). Então, como consequência, ocorre a redução da potência gerada devido à descoloração do encapsulante, que pode produzir uma variação da transmitância da luz (MANGANIELLO *et al.*, 2015).

Logo, é fundamental o desenvolvimento de novos encapsulantes e/ou aditivos para atuarem de maneira eficiente contra a degradação sofrida pelo encapsulante EVA, causada principalmente pela radiação UV, objetivando o aumento da durabilidade dos módulos fotovoltaicos. Diante desta necessidade, o foco principal desta tese é o encapsulante EVA.

A estabilização contra fotodegradação do copolímero de EVA por adição de nanopartículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /quartzo irradiado com raios gama para uso fotovoltaico foi estudada por Carvalho e colaboradores (2012). Isto mostra que são muitas as tentativas realizadas pelos pesquisadores a fim de melhorar a degradação sofrida pelo encapsulante EVA em módulos fotovoltaicos de silício cristalino.

Na literatura, são encontrados estudos relacionados com a incorporação de novos materiais ao copolímero de EVA visando melhorar suas propriedades, tais como: estabilidade térmica, elétrica e mecânica, adesão, módulo de Young, proteção contra a radiação UV e dentre outras (KUILA *et al.*, 2012; PASSOS *et al.*, 2011; SOHEILMOGHADDAM *et al.*, 2017; VALENTIM *et al.*, 2014; YUAN *et al.*, 2014).

Diante desta possibilidade da incorporação de novos materiais à matriz polimérica do copolímero de EVA, como perspectiva, inovação e visando atender a necessidade por encapsulantes mais resistentes à degradação da radiação UV, é

proposta, nesta tese, a adição do óxido de grafeno (GO) ao encapsulante EVA, formando o nanocompósito EVA/GO.

Inicialmente na tese, no capítulo 2 é apresentada uma breve revisão bibliográfica abordando temas relacionados aos módulos fotovoltaicos de silício cristalino: suas características e sua degradação. O principal destaque é para o estudo da fotodegradação encapsulante EVA.

No capítulo 3 são apresentados os objetivos gerais e específicos da tese.

O capítulo 4 aborda a caracterização dos efeitos da degradação do encapsulante EVA em módulos fotovoltaicos de silício cristalino, expostos por aproximadamente 15 anos em campo. Os resultados experimentais são apresentados, bem como suas discussões, conclusões e considerações.

No capítulo 5 são abordados os temas nanotecnologia e os nanocompósitos, tendo como principal foco o óxido de grafeno. São apresentados o desenvolvimento e caracterização deste novo encapsulante, o nanocompósito EVA/GO e ainda, a metodologia, resultados, discussões, seguida das conclusões e considerações.

No capítulo 6 são apresentadas as conclusões finais da tese e no capítulo 7 as sugestões para o desenvolvimento de um trabalho futuro, seguido das referências bibliográficas. Logo após, como Anexo 1, a produção científica. Tendo como relevância o artigo de revisão: “*The causes and effects of degradation of encapsulant ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) in crystalline silicon photovoltaic modules: A review*”, que foi publicado na revista **Renewable and Sustainable Energy Reviews**.

CAPÍTULO 2: AS CAUSAS E CONSEQUÊNCIAS DA DEGRADAÇÃO DO ENCAPSULANTE EVA NOS MÓDULOS FOTOVOLTAICOS DE SILÍCIO CRISTALINO

Os módulos fotovoltaicos de silício cristalino estão sujeitos a uma série de intempéries que podem provocar a fotodegradação do encapsulante EVA, prejudicando assim, a eficiência de conversão fotovoltaica, estabilidade e vida útil do módulo. Os principais fatores que contribuem para esta degradação são: a temperatura, a umidade e a radiação UV. O vapor de água é uma espécie muito reativa que auxilia a corrosão dos componentes metálicos e ainda propicia a hidrólise dos materiais poliméricos. O mecanismo de fotodegradação envolve a absorção da radiação UV e o aumento da temperatura, que conduz à geração de radicais livres, promovendo a quebra das cadeias poliméricas do material encapsulante. Então, um processo de auto-oxidação ocorre, levando a uma eventual desintegração do polímero. A descoloração e corrosão são os modos predominantes de degradação do módulo fotovoltaico. Neste capítulo, será apresentada uma revisão das principais degradações dos módulos fotovoltaicos provocadas principalmente pela degradação do encapsulante EVA.

2.1. CARACTERIZAÇÃO DE UM MÓDULO FOTOVOLTAICO

Os módulos em um sistema solar fotovoltaico são o conjunto de múltiplas células conectadas para fornecer energia elétrica específica. A eficiência dos módulos comerciais de silício (Si) varia de 15% a 21% dependendo da tecnologia e do fabricante.

Em 2017, 94% dos módulos fotovoltaicos presentes no mercado eram constituídos de silício (Si-mono e multi) e 6% de filmes (63% CdTe, 27% CIGS e 10% Si-amorfo). O silício é explorado sob diversas formas: monocristalino, multicristalino e amorfo (a-Si) (FRAUNHOFER, 2018).

O silício amorfo hidrogenado (a-Si:H) é formado pela hidrogenação do silício amorfo. O silício amorfo não forma uma rede cristalina ordenada e uniforme e devido a esse arranjo desordenado a estrutura possui muitas ligações pendentes, que agem como

centros de recombinação de elétrons livres e prejudicam o fluxo de corrente através da célula. Com a hidrogenação, os hidrogênios diminuem a densidade de ligações pendentes e permitem que os elétrons fluam através da célula. O silício amorfo hidrogenado é aplicado nas células de filmes finos, em que seu processo de fabricação requer menor custo, porém sua eficiência energética é baixa se comparada com as de silício convencional, em torno de 10,2%. Mas sua aplicação é melhor em equipamentos de baixo consumo, como: calculadoras, relógios e outros produtos onde o consumo de energia é baixo (GREEN *et al.*, 2017; GREEN *et al.*, 2018).

As células fotovoltaicas, conforme Machado e Miranda (2015) e Sampaio e González (2017) são divididas em três gerações:

- **Primeira Geração:** os módulos são de silício mono ou multicristalino.
- **Segunda Geração:** são células de filme fino, conhecidas como células fotovoltaicas de película fina. É composta por células de silício amorfo, silício amorfo hidrogenado, as células de telureto de cádmio CdTe, disseleneto de cobre-índio-gálio CIGS (CuInGaSe_2) e disseleneto de cobre-índio CIS (CuInSe_2). As células de filmes finos são eficientes sob iluminação artificial (principalmente sob lâmpadas fluorescentes), em painéis solares, flexíveis, inquebráveis, mais leves, semitransparentes, com superfícies curvas, que estão ampliando o mercado fotovoltaico por sua maior versatilidade. Por sua aparência estética mais atraente, o a-Si tem encontrado aplicações arquitetônicas diversas, substituindo materiais de cobertura de telhados e fachadas na construção civil.
- **Terceira Geração:** são as células solares fotovoltaicas orgânicas (OPV), *dye-sensitized solar cell* (DSSC) e as células solares baseadas em pontos quânticos (*quantum dots*).

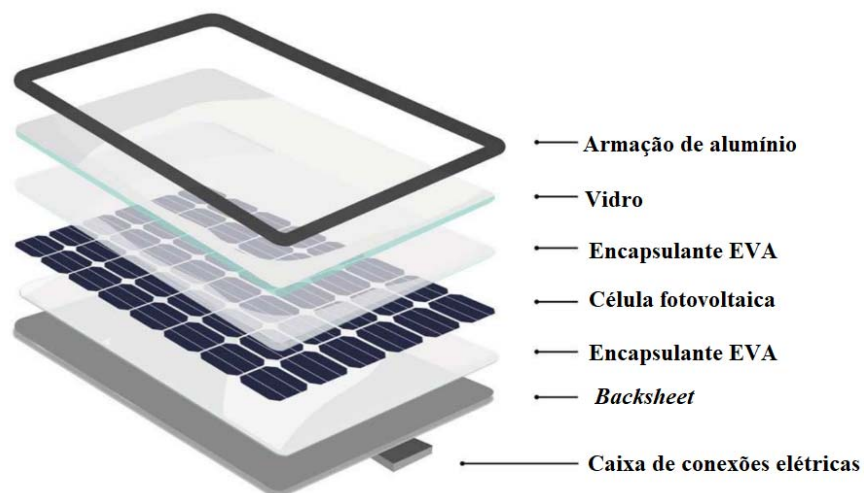
Os principais componentes que constituem um módulo fotovoltaico de células da primeira geração são (KEMPE, 2011; LÓPEZ-ESCALANTEA *et al.*, 2016; SCHNELLER *et al.*, 2016; SHARMA e CHANDEL, 2013):

- cobertura frontal: vidro com baixo teor de ferro para assegurar uma maior transparência e resinas termoplásticas;

- encapsulante: polímeros, sendo o mais utilizado o copolímero de etileno acetato de vinila, EVA (EVA, do inglês *ethylene vinyl acetate*);
- substrato (*backsheet*): polímeros fluorados como o polivinil fluorado ou fluoreto de polivinila (PVF), conhecido como tedlar® (TPT), ou ou PET (Polietileno tereftalato) ou ainda politetrafluoretileno (PTFE);
- vedação de bordas: borracha butílica, silicone, fita dupla face;
- caixa de conexões elétricas: polietilenotereftalato (PET) e
- moldura: perfil de alumínio ou de plástico.

A Figura 2.1 representa os principais componentes que constituem um módulo fotovoltaico de silício cristalino.

Figura 2.1. Componentes de um módulo fotovoltaico de silício cristalino.



Fonte: ARYAN *et al* (2018).

O material utilizado há cerca de três décadas como encapsulante é o copolímero de EVA (KEMPE, 2011; PEIKE *et al.*, 2013). A fim de proporcionar a resistência mecânica ao módulo fotovoltaico de silício cristalino em moldura, é utilizado, na cobertura frontal, vidro temperado texturizado com cerca de 3,2 mm de espessura. Esta cobertura de vidro tem alta transmissividade (90% para a maior parte do espectro solar) e possui diversas finalidades para o módulo como: resistência ao impacto, rigidez

mecânica, isolamento elétrico do circuito da célula solar e proteção contra a variabilidade do tempo (SHARMA e CHANDEL, 2013).

Alguns vidros podem ser dopados com cério, com a finalidade de reduzir a transmissão na região do UVB que é a região do espectro solar que origina o maior dano à degradação polimérica (degradação do encapsulate EVA). Mas alguns fabricantes de painéis fotovoltaicos optam por usar o vidro sem o cério, com a vantagem de fornecer cerca de 1,3–1,8% mais de transmissão de fótons, o que, por outro lado, aumenta a transmissão de luz. Então, as mesmas preocupações de confiabilidade continuarão existindo com o encapsulante EVA (KEMPE *et al.*, 2009; REID *et al.*, 2013).

Um processo de vedação é usado entre o vidro e a superfície superior, e na folha traseira, a vedação é realizada usando um laminador. A máquina do laminador aplica pressão e temperatura adequadas aos componentes: vidro/encapsulante/célula fotovoltaica/encapsulante/substrato (*backsheet*) para que ocorra a vedação (laminação).

Inicialmente, o ar dentro do laminador é removido através da bomba de vácuo e a pressão é aplicada a partir da parte superior da câmara para remover o restante do ar e umidade no interior do laminado. Durante este processo, a temperatura do módulo é mantida entre 80 a 100°C, de modo que o encapsulante EVA funde e atua como um adesivo, após resfriamento, pela formação de ligações entre o vidro da cobertura frontal e a folha de Tedlar da cobertura inferior. O módulo laminado é aquecido de 150 a 200°C, sendo este processo conhecido como endurecimento. Nesta polimerização, a alta temperatura do encapsulante EVA é fundamental para que ocorra a formação das ligações químicas (ligações cruzadas), proporcionando assim maior durabilidade e resistência às folhas do encapsulante (SHARMA e CHANDEL, 2013).

Após este processo, coloca-se uma moldura de alumínio anodizado e a caixa de conexões elétricas, e o módulo fotovoltaico está finalizado (PINHO e GALDINO, 2014).

2.2. FUNÇÕES E PROPRIEDADES DE ENCAPSULAMENTO

O encapsulante é utilizado para proporcionar a adesão entre o vidro frontal e as células solares e suporte mecânico, proporcionando acoplamento óptico, proteção à célula fotovoltaica da ação de agentes externos causadores de degradação e o isolamento elétrico (LA MANTIA *et al.*, 2016; LÓPEZ-ESCALANTEA *et al.*, 2016).

As principais funções básicas dos materiais de encapsulamento são (CARVALHO, 2007; CZANDERNA e PERN, 1996):

- promover suporte estrutural e posicionamento da célula solar no *layout* previsto durante o processo de fabricação, manipulação, armazenamento, instalação e operação;
- atingir e manter o acoplamento óptico entre a célula solar e o vidro, mantendo a incidência da radiação solar com transmitância de pelo menos 90% e uma perda máxima de 5 % após 20 anos;
- proporcionar e manter o isolamento físico das células solares e componentes e proteger o circuito da ação de elementos agressivos e degradantes;
- alcançar e manter o isolamento elétrico entre as células solares e os elementos operacionais do circuito durante a vida útil do módulo fotovoltaico e
- permitir a manutenção de um circuito elétrico, que é gerado quando um semicondutor de junção pn (célula solar) é exposto à luz.

A Tabela 2.1 apresenta características de um material encapsulante.

Tabela 2.1. Características de um material encapsulante típico.

| | |
|--------------------------------------|---------------------------------------|
| Temperatura de transição vítrea | < - 40°C |
| Transmissão de luz hemisférica total | > 90% da luz incidente |
| Hidrólise | Nenhuma a 80°C e 100% de UR |
| Absorção de água | < que 0,5 m/m% a 100% de UR |
| Resistência à absorção térmica | Estável acima 80°C |
| Fluidez mecânica | Nenhuma a 50°C |
| Módulo de cisalhamento | <20,7MPa (3000Psi) a 25°C |
| Temperatura de fabricação | Menor ou igual a 171°C |
| Pressão de fabricação por laminação | Menor ou igual a 1atm |
| Inércia química | Nenhuma reação a 90°C |
| Degradação por absorção UV | Nenhuma a comprimento de onda > 350nm |
| Turvamento | Nenhum a 80°C e 100% e UR |
| Odor, toxicidade | Nenhum |

Fonte: CZANDERNA e PERN (1996); KLEMCHUK *et al.* (1997).

O copolímero de EVA, além de apresentar: baixo custo, baixo coeficiente de absorção de água e vapores úmidos, apresenta também as seguintes vantagens para sua utilização no módulo fotovoltaico, segundo e Badiee e colaboradores (2016); Kempe (2011); Kojima e Yanagisawa (2005); Stark e Jaunich (2011); Wohlgemuth e colaboradores (2011):

- resistividade elétrica alta, para garantir o bom isolamento elétrico dos componentes ativos;
- conteúdo de gel acima de 70% após a cura;
- baixa temperatura de reticulação;
- baixa absorção de água;
- elevada força de adesão e
- elevada transmissão óptica (acima de 90%), com propriedades de transmissão semelhantes ao vidro na faixa de 400 a 1100 nm.

Mesmo apresentando todas estas propriedades, o encapsulante EVA sofre degradação química quando exposto às condições ambientais como umidade, presença do oxigênio, o calor e a irradiação UV, levando ao envelhecimento do material (BADIEE *et al.*, 2016; LA MANTIA *et al.*, 2016).

Como encapsulantes, outros polímeros também foram usados incluindo polietileno-co-ácido metacrílico (ionômero), polivinil butiral (PVB), poliuretano termoplástico (TPU), poliolefina termoplástica (TPO), polidimetilsiloxano (PDMS) ou outros polissiloxanos (de silicone) (HASAN e ARIF, 2014; LÓPEZ-ESCALANTEA *et al.*, 2016; SCHNELLER *et al.*, 2016).

Conforme Santos Júnior (2008), o encapsulamento com PVB já foi amplamente utilizado por indústrias como Siemens Solar e AEG, porém, com o passar do tempo, percebeu-se que o PVB absorvia água, deixando turva a interface vidro-célula, vindo a ser substituído pelo copolímero de EVA. Atualmente, foram feitas melhorias no material e o PVB pode ser utilizado na laminação com duplo vidro com vantagens sobre o copolímero de EVA. As vantagens do PVB em relação ao copolímero de EVA são a maior resistência mecânica, adequada para laminações com duplo vidro.

As principais propriedades do PVB são:

- boa qualidade óptica e transmitância;
- excelente estabilidade à radiação UV;
- permeável à água e ao vapor de água e
- resistente ao calor.

O copolímero de EVA pode ser usado como termoplástico ou elastômero, de acordo com a quantidade do acetato de vinila (VA) presente. Devido à suas propriedades mecânicas e físicas, ao seu processamento fácil, bem como boa resistência a produtos químicos, é extensivamente utilizado em muitos materiais, tais como: isolantes, adesivos fundidos a quente e dispositivos biomédicos (FENG *et al.*, 2015). Para aplicações fotovoltaicas, o copolímero de EVA pode ter até 33% m/m de acetato de vinila (VA) e 67% m/m de polietileno (PE).

Na formulação do encapsulante para módulos fotovoltaicos, além do copolímero de EVA, utilizam-se aditivos como agentes de cura, absorvedores de ultravioleta, fotoantioxidantes e termoantioxidantes (BADIEE *et al.*, 2016).

A Tabela 2.2 mostra uma formulação do encapsulante EVA da marca Dupont para uma cura típica.

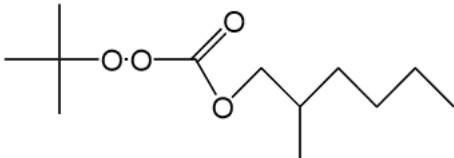
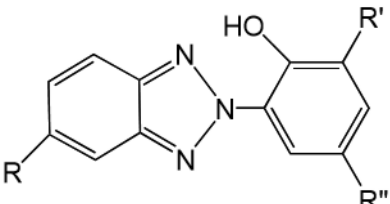
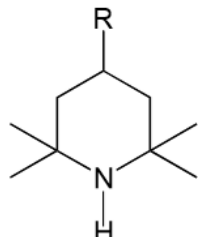
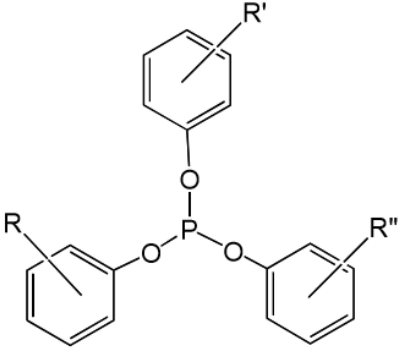
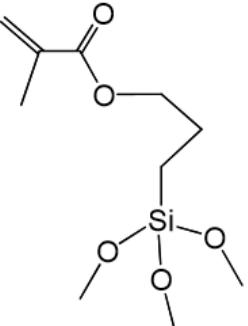
Tabela 2.2. Formulação usual do encapsulante EVA.

| Componentes | % (m/m) |
|-------------------|---------|
| Copolímero de EVA | 97,943 |
| Absorvedor UV | 0,294 |
| Estabilizador UV | 0,098 |
| Antioxidante | 0,196 |
| Agente de cura | 1,469 |

Fonte: CZANDERNA e PERN (1996).

A Tabela 2.3 apresenta exemplos de aditivos que podem ser adicionados ao copolímero de EVA e suas respectivas funções.

Tabela 2.3. Formulação do encapsulante EVA para uso como encapsulante em módulos fotovoltaicos.

| Componentes à base de | Fórmula estrutural | %(m/m) para EVA (96% a 98%) | Função |
|--|---|-----------------------------|--|
| Peróxido |  | 1 a 2 | Agente de cura. Usado para reticulação a temperaturas elevadas durante à laminação. |
| Benzotriazol |  | 0,2 a 0,35 | Absorvedor UV. |
| Amina impedida (<i>Hinder Amine Light Stabilizer</i>) (HALS) |  | 0,1 a 0,2 | Estabilizador UV (antioxidante primário). Decompõe radicais peróxidos. |
| Fosfonito Fenólico |  | 0 a 0,2 | Antioxidante (antioxidante secundário). Decompõe o peróxido/ sequestrador de radical. |
| Trialcóxissilanos |  | 0,2 a 1 | Usado para promover a adesão entre o EVA e a superfície inorgânica. |

Fonte: Adaptado de CZANDERNA e PERN (1996); COELHO (2010); PEIKE *et al.* (2013).

2.3. DEFINIÇÃO DAS PRINCIPAIS CAUSAS DE DEGRADAÇÕES DOS MÓDULOS FOTOVOLTAICOS

A questão mais importante em avaliações de desempenho de longo prazo é a degradação. Esta pode ocorrer por intempéries ambientais e agentes externos como impactos de baixa energia, abrasão mecânica, impurezas, acúmulo de sujeira e detritos no vidro, degradação fototérmica, oxidação e degradação do encapsulante, interdifusão dos íons e reações na interface polimérica que causam reações de delaminação. Muitos desses problemas ocorrem em decorrência de elevadas concentrações iônicas providas do aprisionamento de vapores e gases bem como a utilização inadequada de produtos durante o processo de fabricação do módulo fotovoltaico (ASSUNÇÃO, 2014; NDIAYE *et al.*, 2014).

Dentre os vários tipos de degradação dos módulos fotovoltaicos, os principais são: a corrosão, delaminação, descoloração e quebra/rachaduras. Apesar de serem identificados os tipos de degradação nos módulos, ainda os estudos dos mesmos são de grande dificuldade e complexidade em condições reais de operação devido ao fato da degradação ser um fator observado em longo prazo. E os principais fatores que contribuem para esta degradação são: a temperatura, a umidade e a radiação UV (BADIEE *et al.*, 2014; GAGLIARDI, M. *et al.*, 2017; NDIAYE *et al.*, 2013; MANGANIELLO *et al.*, 2015).

2.3.1. Fatores de degradação dos módulos fotovoltaicos

As condições ambientais e climáticas em que os módulos estão expostos influenciam em seu desgaste. Portanto, conforme Ferrara e Philipp (2012), o desempenho dos módulos depende da:

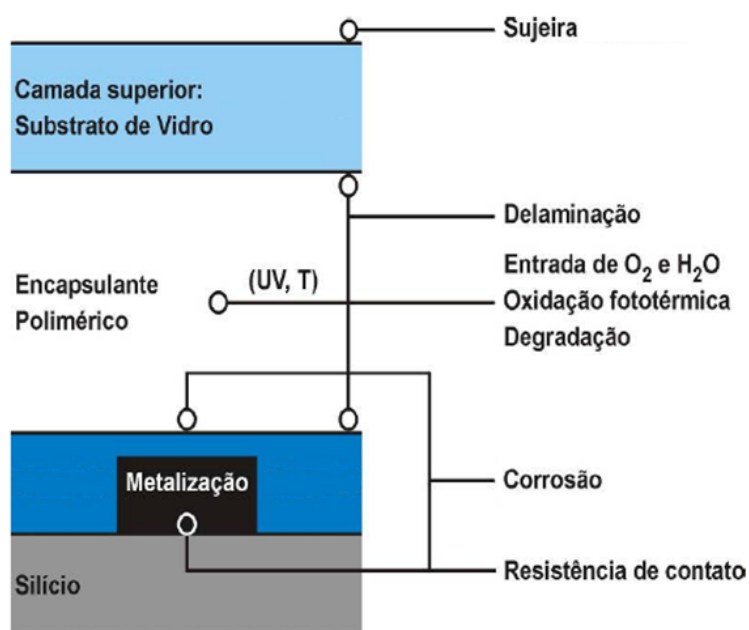
- irradiação solar;
- temperatura;
- umidade;
- falha mecânica;
- intensidade dos raios UV;

- tensão de operação e
- penetração da água.

E ainda, dependendo do local da instalação, têm-se outros fatores que podem levar à degradação dos módulos como: neve, vento, sal, areia, poeira, gases (O_3 , NH_3 , SO_2 , NO_2 , H_2S , Cl_2 etc), granizo etc. A temperatura exerce uma significativa influência nos modos de degradação como pontos quentes, degradação do encapsulante (descoloração), delaminação, falha nas interconexões etc. A temperatura é responsável pela maioria das reações químicas que envolvem a degradação dos módulos (ASSUNÇÃO, 2014; WALWIL *et al.*, 2017).

De forma simplificada, a Figura 2.2 apresenta os principais fatores responsáveis pelas degradações no módulo fotovoltaico.

Figura 2.2. Principais agentes responsáveis por degradações do módulo fotovoltaico.



Fonte: Adaptada de SANTOS JÚNIOR (2008).

A umidade em suas diferentes formas de se apresentar (umidade do ar, orvalho, nevoeiro ou chuva) pode ter um impacto sobre o desempenho dos polímeros causado sua hidrólise e, em consequência, falha no desempenho de todo o módulo fotovoltaico (DKHICHI *et al.*, 2016; FERRARA e PHILIPP, 2012).

Os materiais poliméricos podem interagir com o ambiente por sorção e desorção do vapor de água e outros gases. As moléculas podem difundir-se ao longo de um

gradiente de concentração na estrutura do módulo fotovoltaico. Juntamente com o encapsulante e seus aditivos e também a radiação UV, várias reações químicas podem ocorrer, provocando a descoloração do encapsulante. O vapor de água é uma espécie muito reativa que auxilia também na corrosão dos componentes metálicos, como grades e conectores. Portanto, a umidade promove a corrosão, delaminação e a descoloração (DKHICHI *et al.*, 2016; FERRARA e PHILIPP, 2012; HÜLSMANN e WEISS, 2015; WALWIL *et al.*, 2017).

Para minimizar a sujeira e detritos na superfície do vidro, a utilização de uma superfície autolimpante de caráter super hidrofóbico facilitaria a remoção da sujeira através da chuva ou sistema de limpeza de água, aumentando a capacidade de transmissão da luz solar com a área efetiva máxima do módulo para capturar a luz do sol (JAMIL *et al.*, 2017). Jamil e colaboradores (2017) provaram que as superfícies hidrofóbicas acumulam menos sujeira em condição atmosférica.

2.3.2. Fotodegradação

A fotodegradação é o processo de decomposição do material pela ação da luz, o qual muda a estrutura primária do polímero por causar reticulação (ligações cruzadas) ou a quebra das cadeias.

A radiação UV possui energia suficiente para quebrar as ligações químicas na cadeia principal do polímero, levando a mecanismos de iniciação responsáveis pela degradação. As reações de degradação são iniciadas porque a quantidade de energia dos fótons encontrados na região do ultravioleta é suficiente para exceder a energia de dissociação de ligações covalentes dos polímeros (CRISTOFOLI, 2012).

A maioria dos polímeros sintéticos é suscetível à degradação iniciada pela luz visível (comprimentos de onda de 400 a 700 nm) e ultravioleta (comprimentos de onda de 200 a 400 nm). Os estados excitados que desencadeiam as reações são gerados pela absorção de luz, nas faixas de comprimento de onda classificadas em: UVA, de 315 a 400 nm, UVB, de 280 a 315 nm e UVC, de 200 a 280 nm, sendo a faixa UVB a mais agressiva para polímeros (CRISTOFOLI, 2012).

O tipo de carbono presente no material provoca a variação da energia de ligação entre C–H, sendo que esta energia cresce na seguinte ordem do tipo do átomo de carbono: terciário, secundário e primário. Sendo assim, as ligações entre hidrogênio e

átomos de carbono terciário podem ter suas ligações rompidas mais facilmente. Alguns fatores podem influenciar na redução da energia de ligação na cadeia do polímero como, por exemplo, ramificações, grau de cristalinidade ou aditivos (CRISTOFOLI, 2012).

A fotodegradação na presença de oxigênio é conhecida como fotodegradação oxidativa ou foto-oxidação. O mecanismo de fotodegradação envolve a absorção de luz UV que conduz à geração de radicais livres e, na presença de oxigênio, leva a um processo de auto-oxidação e, conseqüentemente, a uma eventual desintegração do polímero (AMMALA *et al.*, 2011; YOUSIF e HADDAD, 2013). A exposição de polímeros à luz solar envolve um mecanismo de oxidação térmica e fotodegradativa (DALMOLIN, 2007).

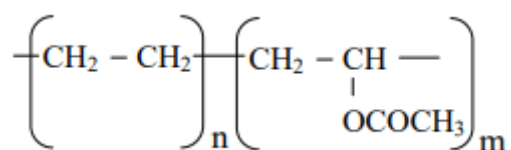
A deterioração em longo prazo para o copolímero de EVA durante sua vida útil muitas vezes envolve a interação entre o calor, com temperaturas superiores a 50°C, a absorção de umidade, oxigênio e acima de tudo, a radiação ultravioleta (UV) da luz solar (JIN *et al.*, 2010a; KOJIMA e YANAGISAWA, 2005; NDIAYE *et al.*, 2013).

De acordo com Ndiaye e colaboradores (2013) e Peike e colaboradores (2011), a radiação UV é um importante fator de degradação para módulos fotovoltaicos especialmente em sua descoloração, provocando assim, uma mudança química em sua constituição. Sendo assim, a fotodegradação causada pela radiação UV é a principal degradação dos materiais expostos à luz solar direta. A degradação do encapsulante provoca principalmente a delaminação e amarelamento, levando a uma perda no desempenho do módulo e, finalmente, a desintegração do módulo.

Embora vários mecanismos da degradação do encapsulante EVA tenham sido investigados durante anos, o processo de envelhecimento sob a influência de calor, umidade e, especialmente, da radiação UV não está totalmente elucidado (PEIKE *et al.*, 2013).

O copolímero de EVA é um copolímero randômico (estatístico), representado na Figura 2.3 (BAHMANYAR *et al.*, 2015; GOOCH, 2007; JIN *et al.*, 2010b; KHODKAR e EBRAHIMI, 2011), e pode apresentar em sua estrutura blocos de vinte ou mais etilenos e diversas unidades do acetato de vinila. Sendo assim, conforme Jiang e colaboradores (2015), os mecanismos da degradação podem envolver as mesmas sequências para o polietileno e o poli(acetato de vinila). A seguir serão descritas a degradação que ocorre no polietileno.

Figura 2.3. Estrutura química do copolímero de EVA.



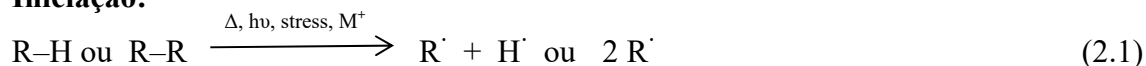
Os compostos saturados com ligações saturadas como C–C e C–H só absorvem luz com comprimento de onda menor que 200 nm. Já os grupos carbonilas absorvem entre 200 nm e 300 nm (SANTOS, 2008). Os grupos cromóforos do polímero absorvem radiação UV, principalmente, acima de 290 nm, levando à liberação de energia que pode causar cisão de cadeias originando radicais através de um processo homolítico. Tais radicais em contato com o oxigênio podem formar mais grupos cromóforos como, por exemplo, grupos carbonilas e outros radicais livres. A formação de um macrorradical livre no início da degradação, com a presença de oxigênio, iniciará também um processo autocatalítico de oxidação do polietileno, ou seja, a degradação UV é uma combinação de efeitos de fotólise e reações oxidativas (CRISTOFOLI, 2012).

O polietileno possui somente ligações do tipo C–H e C–C que deveriam gerar somente transições eletrônicas σ e σ^* e não deveria absorver luz na região do UV, portanto, deveria ser fotoestável. A instabilidade pode estar associada aos hidroperóxidos, carbonilas e duplas ligações que foram gerados durante sua síntese ou processamento, que atuam como iniciadores da fotodegradação, chamados cromóforos. As radiações em comprimentos de onda maiores que 290 nm também induzem a degradação de polímeros que não contém cromóforos em suas estruturas; isto é atribuído a traços de impurezas resultantes da produção de polímeros (CRISTOFOLI, 2012).

Segundo Cristofoli (2012), a maioria dos polímeros é suscetíveis ao ataque do oxigênio molecular em reações do tipo auto-oxidação, estas reações se iniciam lentamente por radicais, seguindo um aumento na velocidade, devido ao aumento de espécies reativas no meio. Fatores como luz, calor e impurezas levam à formação de macrorradicais alquila. Em presença de oxigênio molecular e calor, a degradação foto-oxidativa é o processo de degradação mais presente, no qual, o mecanismo envolve ciclos de auto-oxidação e reações foto-oxidativas, que compreende os passos

apresentados nas equações de 2.1 a 2.10, segundo um mecanismo que compreende quatro etapas: iniciação, propagação, ramificação e terminação, sendo RH = poliolefina (YOUSIF e HADDAD, 2013):

Iniciação:



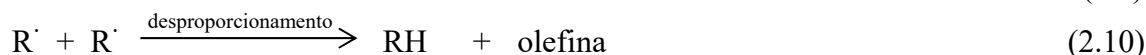
Propagação:



Ramificação de Cadeia:



Terminação:



Fatores como calor, luz, impurezas metálicas (íons metálicos) contribuem para a ocorrência da equação 2.1. Na equação 2.2 tem-se a reação rápida do oxigênio com os radicais poliméricos alquila, formando macrorradicais. Em seguida, ocorre a abstração de um átomo de hidrogênio de outra molécula, resultando na formação do hidroperóxido, envolvendo a quebra de uma ligação C-H. O calor ou a luz podem provocar a homólise dos hidroperóxidos formados, dando origem a macrorradicais hidroxila e alcoxila (equações 2.4a e 2.4b). Os dois radicais podem abstrair átomos de hidrogênio de outra molécula de polímero formando novos macrorradicais, (equações

2.5 e 2.6a) que continuam a reação em cadeia. Os radicais alcoxila podem sofrer uma cisão β (equação 2.6b) que leva à quebra da cadeia principal, gerando novos radicais (PERN, 1993; YOUSIF e HADDAD, 2013).

Os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) também são eficientes abstratores de hidrogênio e conseguem atacar a cadeia do polímero introduzindo novos radicais alquils ($\text{R}\cdot$) (DALMOLIN, 2007).

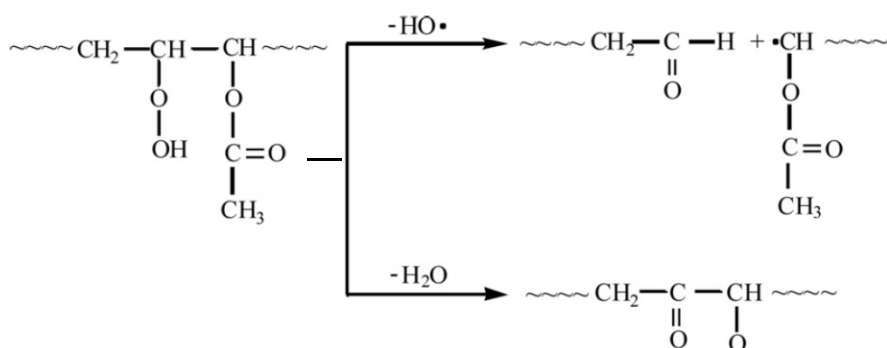
As reações de oxidação terminam pelo acoplamento de dois radicais livres $\text{R}\cdot$ e $\text{R}\cdot$, podendo ou não formar produtos estáveis. A natureza auto catalítica do processo é explicada pelo fato de os peróxidos $\text{ROO}\cdot$ obtidos também serem instáveis e formarem novos radicais livres. Dos produtos obtidos, apenas ROH e R-R são estáveis (DALMOLIN, 2007).

Em uma atmosfera deficiente em oxigênio, os radicais alquils são predominantes e as reações de terminação (equações de 2.8 a 2.10) são mais significativas, levando à formação de ligações intermoleculares e polímeros de maior massa molar (equação 2.9) e/ou desproporcionamento (equação 2.10), sem alteração da massa molar (SANTOS, 2008).

Os radicais peróxidos ($\text{ROO}\cdot$) reagem novamente com o polímero gerando hidroperóxidos (ROOH) e outro radical alquil ($\text{R}\cdot$). Os hidroperóxidos são compostos instáveis e se decompõe facilmente, dando sequência às reações de oxidação.

Na Figura 2.4 tem-se uma reação de hidroperóxido, para o copolímero de EVA, em uma baixa concentração de água, levando à formação do grupo cetona (JIN *et al.*, 2010a; ; LIU *et al.*, 2011; VISAKH e ARAO, 2015).

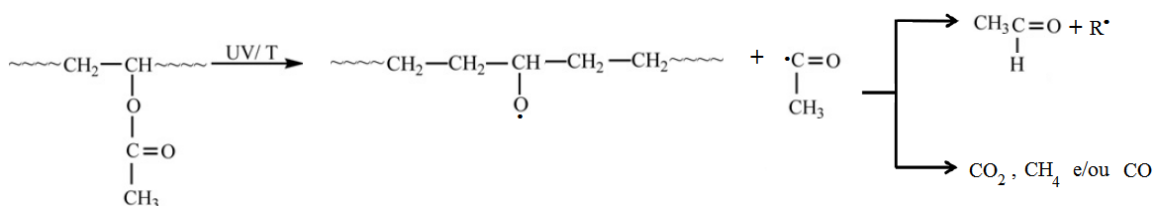
Figura 2.4. Reação de hidroperóxido.



Fonte: Adaptada de JIN *et al* (2010a); LIU *et al* (2011).

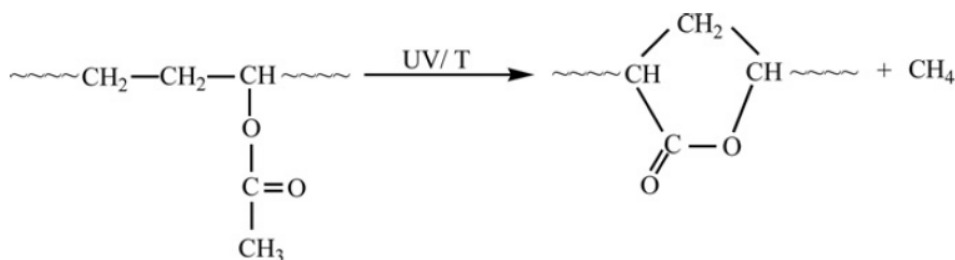
As reações principais são do tipo Norrish I para produzir o acetaldeído e outros gases como, por exemplo, CO (monóxido de carbono), CO₂ (dióxido de carbono) e CH₄ (metano), e são apresentadas nas Figuras 2.5 e 2.6 ou do tipo Norrish II para produção do ácido acético e polienos, Figura 2.6 (KHODKAR e EBRAHIMI, 2011; LIU *et al.*, 2011; PEIKE *et al.*, 2013).

Figura 2.5. Reação Norrish I do copolímero de EVA.



Fonte: Adaptado de JIN *et al.* (2010a); LIU *et al.* (2011).

Figura 2.6. Reação de Degradação do copolímero de EVA com a formação da lactona e metano.



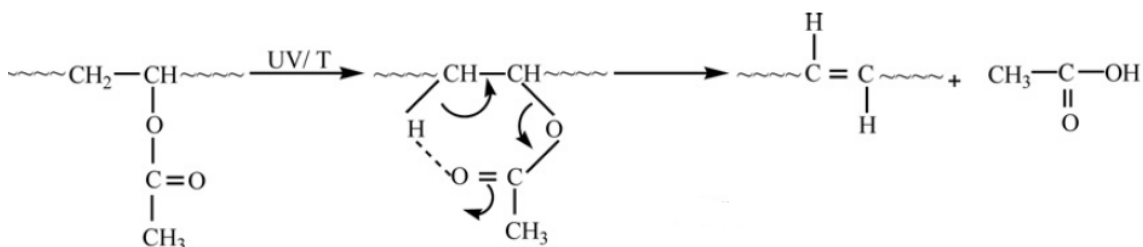
Fonte: JIN *et al.* (2010a); LIU *et al.* (2011).

Os gases formados podem ficar presos dentro do módulo em diferentes interfaces, provocando a delaminação ou a formação de bolhas que reduz o desempenho e a confiabilidade dos módulos (SINHA *et al.*, 2016).

O ácido acético e acetaldeído são os dois produtos principais da degradação, que podem provocar o amarelamento do encapsulante, tendendo a tons amarelo escuro e amarronzado (*browning*). Além da mudança de cor, a degradação por foto-oxidação do encapsulante EVA leva a uma piora das propriedades mecânicas, e, conseqüentemente, a perda de desempenho do módulo fotovoltaico (CARVALHO, 2011; JENTSCH *et al.*, 2015; LA MANTIA *et al.*, 2016; ORESKI *et al.*, 2017; PERN, 1993; REID *et al.*, 2013).

Na Figura 2.7 representa a equação da reação de Norrish II levando a formação de polienos e ácido acético.

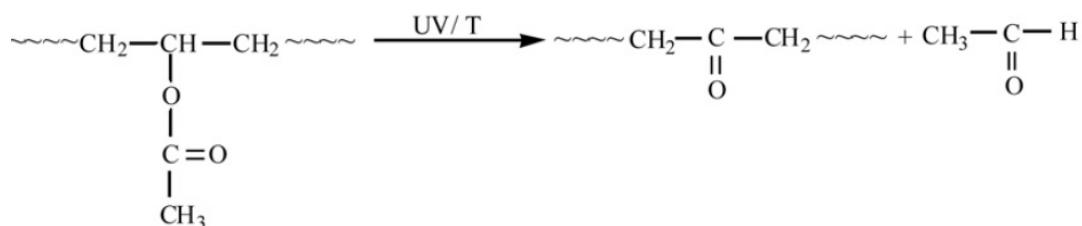
Figura 2.7. Reação Norrish II do copolímero EVA – desacetilação.



Fonte: JIN *et al.* (2010a).

A reação de Norrish III leva a formação de cetona e alcataldeído (etanal), conforme representado na Figura 2.8.

Figura 2.8. Reação Norrish III do copolímero de EVA – Formação de cetona e etanal.



Fonte: JIN *et al.* (2010a).

O copolímero de EVA, sob exposição à água e/ou radiação UV, decompõe produzindo polienos e ácido acético, na reação de Norrish II, que irá diminuir o pH e, geralmente, ocasionar o aumento das taxas de corrosão de superfície. O ácido acético pode conduzir a corrosão das partes metálicas em um módulo fotovoltaico e perda da adesão com subsequente delaminação da multicamada de encapsulamento (JENTSCH *et al.*, 2015; KEMPE *et al.*, 2007; ORESKI *et al.*, 2017; PEIKE *et al.*, 2013).

A corrosão provocada pelo ataque do ácido acético aos contatos metálicos, aumenta a resistência em série (R_s), reduzindo assim, o rendimento da energia do módulo. O ácido acético também atua como auto-catalisador que aumenta as vias de reação da degradação do polímero (SINHA *et al.*, 2016; XIONG *et al.*, 2017).

Os produtos gerados na degradação térmica e pela radiação UV são semelhantes, no entanto, há diferença na quantidade de ácidos gerados, que é maior no processo de foto-oxidação.

A foto-oxidação do encapsulante EVA deve-se principalmente à desacetilação e cisão da cadeia seguida pela formação simultânea de espécies hidroxilas e hidroperóxido, grupos cetona, dienos conjugados e outras ligações duplas e vários substituintes (LA MANTIA *et al.*, 2016). A degradação do encapsulante EVA inicia-se a partir da formação de ácido acético e ligações duplas na cadeia principal. Dentre os principais produtos de reações de degradação encontram-se as lactonas, formadas por *back-biting* intramolecular pelo grupo de etanoato além de metano, cetonas e acetaldeído. Além disso, grupos de carbonila α , β -insaturados, hidroperóxidos e anidridos são formados durante o processo de oxidação (JIN *et al.*, 2010a; KEMPE *et al.*, 2007; ORESKI *et al.*, 2017; PEIKE *et al.*, 2011; PEIKE *et al.*, 2013).

Os cromóforos formados, devido às reações causadas por esta radiação, podem aumentar drasticamente a absorção na escala espectral na faixa do ultravioleta ou visível ou em ambos, proporcionado ainda mais o aumento da fotodegradação com consequente redução da transparência (JIN *et al.*, 2010a; STARK e JAUNICH, 2011). Estes grupos cromóforos são responsáveis pelo amarelamento do encapsulante (PEIKE *et al.*, 2013).

É de fundamental importância promover mecanismos de estabilização do copolímero de EVA, enquanto encapsulante de módulos fotovoltaicos, uma vez que a sua degradação leva à formação de produtos que prejudicam o funcionamento e a integridade do módulo fotovoltaico.

2.3.2.1. Técnicas de análise da fotodegradação

Dentre as técnicas de análise de fotodegradação de polímeros e compósitos, destacam-se a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier por reflectância total atenuada (FTIR-ATR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TG) e termogravimetria derivada (DTG).

A degradação foto-oxidativa do copolímero de EVA com diferentes quantidades de VA (acetato de vinila) foi estudada por Jin e seus colaboradores (2010a), através de envelhecimento por raios ultravioleta com lâmpada de xenônio, sob as condições

utilizadas, combinando radiação UV, oxigênio e calor. O mecanismo de degradação do copolímero de EVA foi analisado por FTIR-ATR.

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier permite caracterizar a degradação de polímeros através da identificação de espécies químicas (grupos carbonílicos, carboxílicos dentre outros), que são produtos de reações características do processo de degradação por radiação UV. Essas espécies podem ser caracterizadas pela observação das suas bandas características de absorção na região do infravermelho e pela comparação da intensidade relativa entre elas. Através dessa técnica, a fotodegradação do copolímero de EVA pode ser estudada pela obtenção do índice de carbonila (*IC*) através da comparação entre as razões das intensidades das bandas de absorção associadas a modos vibracionais de grupos funcionais carbonila, com a banda de referência em 2850 cm^{-1} . Essa banda de referência é característica da deformação do modo vibracional do tipo *rocking* em plano do metileno ($-\text{CH}_2-$) que é tida como um padrão interno em relação às outras bandas para compensar as diferenças de sinais. Essa banda é utilizada para normalizar as diferenças de sinais que ocorrem devido a fatores de superfície, como o ângulo de contato com o feixe de luz incidente no FTIR-ATR e as variações na espessura das amostras (JIN *et al.*, 2010a; CARVALHO, 2011). As bandas em 1175 cm^{-1} e 1715 cm^{-1} são características do modo vibracional de estiramento do C=O derivadas da rápida reação de criação de estruturas cetônicas através de reações de fotólise do tipo Norrish III.

O deslocamento da banda em 1175 para $1163-1160\text{ cm}^{-1}$ é característica do modo vibracional de estiramento do grupo C–O–C que aparece a partir da quebra de cadeias do copolímero de EVA, indicando um dano grave na concentração de ramificações do acetato. Outra banda, em 1780 cm^{-1} , demonstra o aparecimento de um novo modo vibracional carbonílico, que é associado principalmente à formação de lactonas, como consequência da quebra de ligações de ramificação por grupos de acetato durante a reação, formando metano e estruturas lactônicas cíclicas de cinco membros (CARVALHO, 2011).

A técnica de análise por DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) fornece informações sobre a entalpia de fusão, fusão de cristais e reações de ligações cruzadas. Esta técnica é a mais amplamente utilizada para o monitoramento da reologia que ocorre na microestrutura do copolímero de EVA desde o processo de encapsulamento até a efetiva degradação do módulo no campo (JIN *et al.*, 2010a; CARVALHO, 2011).

Para Peike e seus colaboradores (2011), os métodos mais comuns para a análise de degradação do encapsulante EVA são métodos destrutivos como termogravimetria, análise térmica ou medições de transmissão e reflexão. De acordo com estes autores, estes métodos não fornecem informações sobre o processo de degradação exata, mostrando uma degradação precoce antes mesmo de se tornar visível ou mensurável eletricamente. Estes autores sugerem a análise não destrutiva da degradação de encapsulantes em módulos fotovoltaicos por espectroscopia Raman. Tal técnica de análise demonstrou ser um método poderoso e não destrutivo nas análises da degradação do encapsulante EVA, de forma fácil e rápida.

A descoloração do encapsulante EVA foi investigada por Peike e seus colaboradores (2013) por espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e espectroscopia UV/visível. E a espectroscopia Raman foi de grande importância para verificar, surpreendentemente, que as folhas do encapsulante EVA altamente estabilizadas mostraram taxas mais altas de descoloração, bem como um fundo de fluorescência mais intenso nos espectros de Raman.

2.3.2.2. Descoloração de módulos fotovoltaicos

O principal mecanismo de falha em módulos fotovoltaicos é a degradação do encapsulante, destacando-se a sua descoloração, que afeta significativamente seu desempenho e confiabilidade (JENTSCH *et al.*, 2015; LA MANTIA *et al.*, 2016; MANGANIELLO *et al.*, 2015; SINHA *et al.*, 2016).

O fenômeno observado é a mudança de cor original do material, ocorrendo variação de cores entre o amarelo para marrom, passando pela cor castanho-escuro (JENTSCH *et al.*, 2015; LA MANTIA *et al.*, 2016; NDIAYE *et al.*, 2013). Até hoje não existe uma clara relação entre o nível do amarelamento e ou escurecimento e o desempenho elétrico (FERRARA e PHILIPP, 2012). A Figura 2.9 ilustra a descoloração do encapsulante EVA.

Figura 2.9. *Browning* no EVA



Fonte: SASTRY *et al.* (2010).

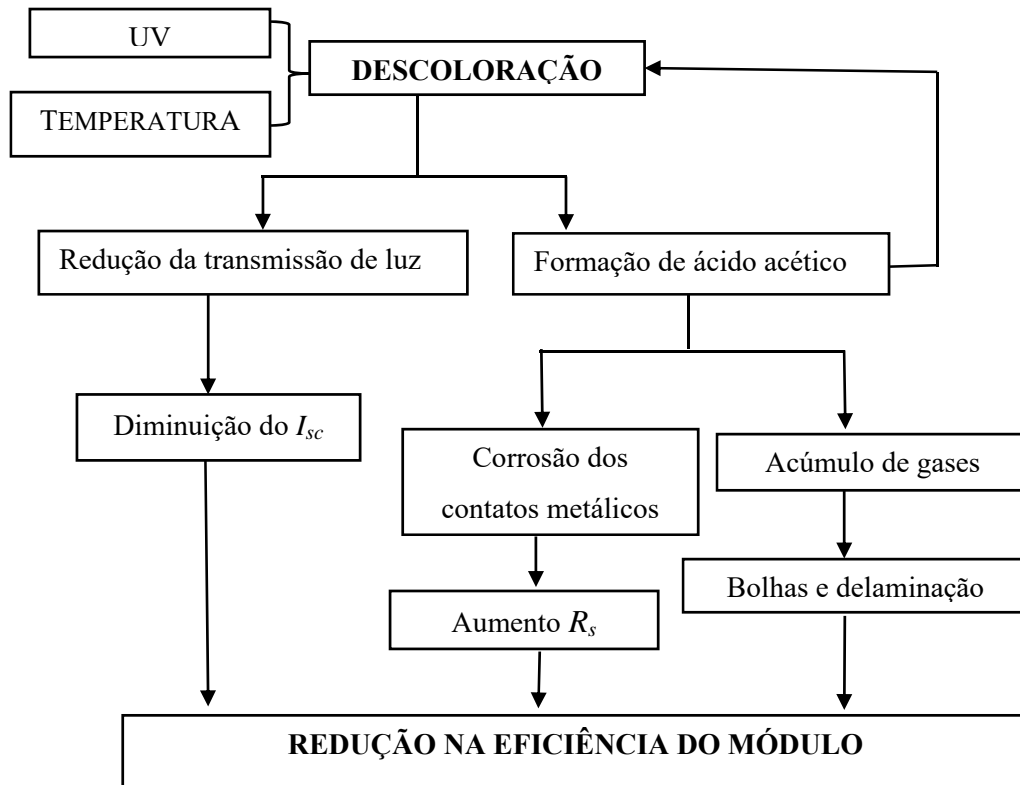
O efeito da descoloração causa a perda da transmitância do material encapsulante EVA, reduzindo a fotocorrente das células do módulo, culminando na diminuição da absorção da luz solar pelas células do módulo fotovoltaico e a perda de potência. As principais causas deste fenômeno são a radiação UV e a penetração da água no módulo combinado com temperaturas acima de 50°C, causando mudança química na estrutura do encapsulante (LA MANTIA *et al.*, 2016; MANGANIELLO *et al.*, 2015; NDIAYE *et al.*, 2013; PARK *et al.*, 2013). A descoloração do encapsulante EVA é diretamente proporcional à energia ultravioleta à qual o mesmo foi exposto. Nos sistemas instalados em climas quentes e úmidos, e quentes e secos, ou seja, locais onde a temperatura de trabalho das células solares é próxima aos 50°C, ocorrem com maior intensidade o envelhecimento e a perda de eficiência associada ao módulo ou sistema fotovoltaico (MANGANIELLO *et al.*, 2015; MUNOZ *et al.*, 2011).

Segundo Manganiello e colaboradores (2015), a descoloração é provocada pela combinação de fatores climáticos, como temperatura, índice de insolação e presença intensa de radiação ultravioleta. Quanto maior for a intensidade destas combinações mais intensa será a descoloração, ou seja, maior a degradação no polímero.

A descoloração do encapsulante provoca outras formas de degradação do módulo: delaminação, pontos quentes, corrosão das interconexões metálicas e formação de bolhas (MANGANIELLO *et al.*, 2015; SINHA *et al.*, 2016).

A Figura 2.10 apresenta um fluxograma das causas e efeitos da descoloração encapsulante EVA no módulo fotovoltaico.

Figura 2.10. Causas e efeitos da descoloração do encapsulante EVA nos módulos.



Fonte: Adaptado de SINHA *et al.* (2016).

As características elétricas dos módulos fotovoltaicos são afetadas com a descoloração do encapsulante, como por exemplo, a corrente de curto circuito (I_{sc} , *sc* = *short circuit*) e a resistência em série (R_s), devido à formação do ácido acético que provoca a corrosão dos contatos metálicos (SINHA *et al.*, 2016).

Jentsch e colaboradores (2015), La Mantia (2016) e colaboradores, e Peike e colaboradores (2013), demonstraram que, ao contrário do que se esperava, alguns aditivos, tais como agente de cura e absorvedores de UV, adicionados ao copolímero de EVA dão origem aos cromóforos e luminóforos, provocando a descoloração do encapsulante. Os aditivos testados estavam envolvidos em processos de delaminação e amarelamento. Alguns antioxidantes atuam de maneira satisfatória em termos da inibição da formação de cromóforo, mas foram identificadas interações entre o peróxido, antioxidantes fenólicos e os absorvedores de UV à base de benzofenona. Portanto, se forem adicionados determinados aditivos ao encapsulante EVA, pode haver perdas na produção de energia do módulo fotovoltaico devido a uma transmissão reduzida na radiação UV e visível, provocada pelos grupos cromóforos e luminóforos

oriundos dos aditivos e não do encapsulante. Então, isto deve ser levado em conta ao se formular as folhas do copolímero de EVA.

2.4. CORROSÃO DE MÓDULOS FOTOVOLTAICOS

A umidade que entra na borda do material laminado dos módulos é o principal motivo causador da corrosão, além de aumentar a condutividade elétrica do material e propiciar o aparecimento de correntes de fuga (MUNOZ *et al.*, 2011; NDIAYE *et al.*, 2013; SCHNELLER *et al.*, 2016).

A corrosão também afeta a adesão entre células e a estrutura metálica do resto do módulo, fazendo com que a umidade entre no módulo, causando problemas como risco elétrico e degradações químicas e físicas, que podem acelerar mais ainda o processo de corrosão (NDIAYE *et al.*, 2013).

Conforme ilustrado na Figura 2.11, a corrosão causa degradação entre a célula e a armação metálica dos módulos fotovoltaicos.

Figura 2.11. Corrosão do contato metálico.



Fonte: SASTRY *et al.* (2010).

Recentemente, Gagliardi e colaboradores (2017) propuseram uma ferramenta computacional para simular a difusão de umidade e a degradação óptica em encapsulantes de EVA ocorrendo devido ao envelhecimento ambiental ou sob condições aceleradas. Algumas soluções podem ser aplicadas, evitando e atrasando o efeito da corrosão em módulos, como: o uso de material encapsulante, que não aumentará a

condutividade com a penetração de água, e incorporação das barreiras mais eficazes contra a umidade.

O elemento químico sódio, que existe na composição do vidro é reativo com a umidade, sendo essa reação o fator responsável pela corrosão nas bordas dos módulos (ASSUNÇÃO, 2014; SHIODA, 2013; TAMIZHMANI e KUITCHE, 2013; XIONG *et al.*, 2017).

Os módulos fotovoltaicos, quando são expostos a uma concentração elevada de sal, por exemplo, quando instalados em cidades litorâneas, estão sujeitos à corrosão dos seus componentes metálicos devido à presença dos íons cloretos e ainda à degradação dos polímeros (FERRARA e PHILIPP, 2012).

Os módulos fotovoltaicos instalados perto das estradas e indústrias estão expostos a certos tipos de gases, tais como: O₃, NH₃, SO₂, NO₂, H₂S, Cl₂ etc, isoladamente ou em combinação com umidade (chuva, nevoeiro, orvalho etc), o que pode provocar a corrosão. Os principais ácidos formados a partir destes gases são HNO₃, HCl, H₂SO₄ etc (FERRARA e PHILIPP, 2012).

2.5. DELAMINAÇÃO DE MÓDULOS FOTOVOLTAICOS

A delaminação é a perda da aderência ou separação entre as diferentes camadas do módulo fotovoltaico. Geralmente ocorre na adesão entre o encapsulante EVA e os filmes de substrato. A delaminação é a degradação mais comum que ocorre nas extremidades e cantos dos módulos, causando problemas como perda da potência de saída e riscos elétricos nos módulos e na instalação como um todo, aumento da reflexão e maior penetração de água (PARK *et al.*, 2013; MUNOZ *et al.*, 2011).

A Figura 2.12 ilustra a delaminação afetando o módulo fotovoltaico.

Figura 2.12. Delaminação no módulo fotovoltaico.



Fonte: MUNOZ *et al.* (2011).

A delaminação pode ser provocada quando ocorre a combinação da umidade com o calor, causando degradações químicas e físicas, tendo como principais fatores a umidade e a salinidade. A penetração da umidade no módulo e a delaminação contribui para o aumento da resistência série e, conseqüentemente, a perda de potência de saída (ASSUNÇÃO, 2014; FERRARA e PHILIPP, 2012; MUNOZ *et al.*, 2011; WALWIL *et al.*, 2017).

É importante ressaltar que a transmissão de luz adicional na faixa de 300 nm a 340 nm pode causar a delaminação 3,8 vezes mais rápida. E que uma solução proposta por Kempe e seus colaboradores (2009) para bloquear a luz UV abaixo de 350 nm seria usar um revestimento antirreflexo no vidro do módulo. Também seria interessante se o revestimento antirreflexo refletisse o infravermelho distante (FIR – *Far Infrared*), uma vez que a temperatura do módulo também pode ser reduzida, provocando assim uma melhoria no desempenho do módulo (KEMPE *et al.*, 2009).

Uma forma de detectar a delaminação dos módulos fotovoltaicos é pela inspeção visual, mas testes de desempenho mais detalhados podem dar melhor entendimento do problema e como o mesmo afeta o desempenho do módulo (ASSUNÇÃO, 2014).

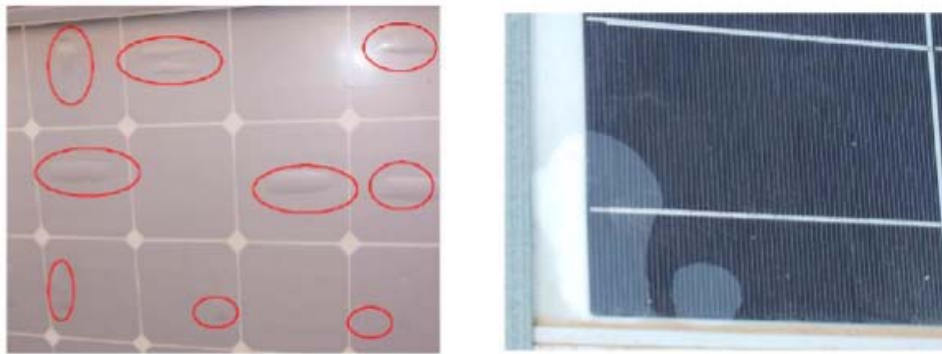
2.6. BOLHAS NOS MÓDULOS

O aparecimento de bolhas nos módulos é uma degradação semelhante à delaminação, mas neste caso a falta da aderência do encapsulante EVA, afeta pequenas áreas e ocorrem geralmente devido a reações químicas que emitem gases. Normalmente,

aparecem na parte posterior do módulo, acumuladas no encapsulante, mas podem aparecer, raramente, na parte frontal entre o vidro e a célula (MUNOZ *et al.*, 2011; NDIAYE *et al.*, 2013).

Frequentemente, as bolhas aparecem no centro das células, causadas pela diferença da aderência devido a altas temperaturas nas células. As bolhas dificultam a dissipação de calor das células, aumentam o superaquecimento, e reduzem a vida útil do módulo pela redução da absorção e aumento da reflexão da luz solar no módulo fotovoltaico (ASSUNÇÃO, 2014). A Figura 2.13 ilustra as bolhas afetando o módulo fotovoltaico.

Figura 2.13. Bolhas no módulo fotovoltaico.



Fonte: Munoz *et al.* (2011) e Assunção (2014).

2.7. PONTOS QUENTES

Pontos quentes, conhecido como *hot-spot heating*, é o fenômeno que ocorre em um módulo fotovoltaico que trabalha a um nível de corrente que exceda a reduzida capacidade de curto-circuito de uma única célula ou do grupo de células do módulo. As células, ou o grupo de células afetadas, são forçadas a uma polarização inversa, dissipando energia que pode causar superaquecimento, danificando o seu encapsulamento e degradando o desempenho de todo o módulo (CASSINI, 2016).

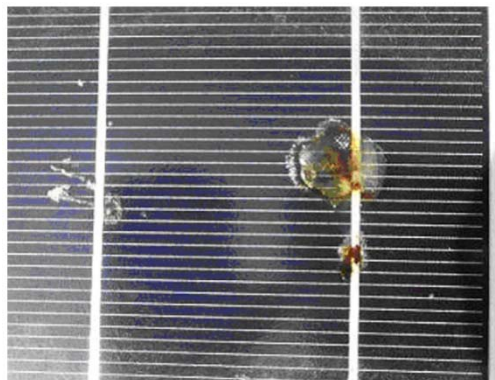
Para HECKTHEUER (2001), em casos extremos, quase toda a potência gerada pelo sistema pode ser perdida pelo simples fato de se ter uma única célula sombreada ou com defeito. O sombreamento pode ser provocado por árvores, edifícios etc. As células que estiverem sombreadas poderão estar reversamente polarizadas, ou seja, funcionando

como carga e não como geradores, e as demais, funcionando como geradores. Como a potência de saída é nula, toda a potência gerada pelas células não sombreadas é dissipada sobre a célula sombreada, provocando um aquecimento na mesma, tendo-se, então, os pontos quentes.

Nos módulos fotovoltaicos, os pontos quentes poderão causar danos irreparáveis à célula solar ou ao encapsulante em curto período de tempo de operação, devido a combinações como: falha nas interconexões, falha nas células, sombreamento parcial das células e variação da foto-corrente de célula para célula (CASSINI, 2016; MUNOZ *et al.*, 2011; NDIAYE *et al.*, 2015.)

A Figura 2.14 apresenta a imagem de como um ponto quente pode danificar uma célula fotovoltaica.

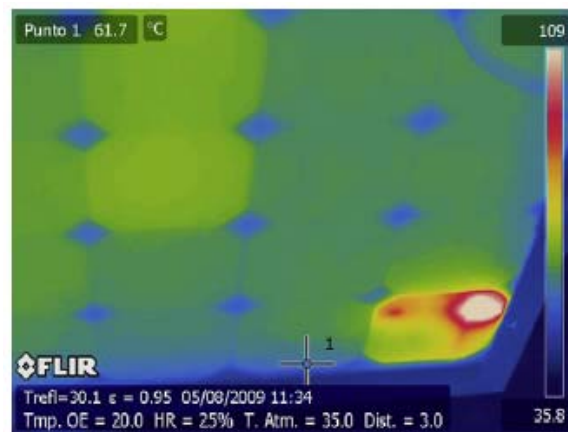
Figura 2.14. Corrosão causada pelo ponto quente.



Fonte: Munoz *et al.* (2011).

Para detectar um ponto quente em módulos fotovoltaicos, uma análise térmica deverá ser realizada através do uso da técnica da termografia, conforme apresentado na Figura 2.15. A imagem nos tons de vermelho ou próximo a essa cor e ainda o branco indica que naquela região a temperatura está mais elevada, caracterizando um ponto quente.

Figura 2.15. Pontos quentes no módulo fotovoltaico.



Fonte: Munoz *et al.* (2011).

Para proteger as células de superaquecimento ou pontos quentes, um diodo *by pass* (1 diodo *by pass* para cada 20 células) pode ser colocado na caixa de conexão, limitando a tensão reversa provocada pelas células sombreadas e, conseqüentemente, limitando a temperatura (ASSUNÇÃO, 2014).

É importante destacar que se a distribuição dos diodos de *bypass* não for apropriada ou existir um mau funcionamento desses diodos, a célula sombreada pode superaquecer e danos podem ocorrer na célula (MUNOZ *et al.*, 2011; TAMIZHMANI, e KUITCHE, 2013).

2.8. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES

A redução do custo da produção de energia solar é associada ao aumento da vida útil dos módulos fotovoltaicos, que depende do material utilizado no encapsulamento do módulo fotovoltaico. Portanto, o prolongamento da vida útil dos módulos fotovoltaicos é de interesse econômico e social.

No capítulo 2 foi apresentada uma revisão dos diferentes modos de degradação do módulo fotovoltaico causados, principalmente, pela degradação do encapsulante EVA.

A radiação UV e o aumento da temperatura combinados têm energia suficiente para romper ligações poliméricas causando degradação dos módulos fotovoltaicos, especialmente, sua descoloração.

A descoloração também pode ser provocada por cromóforos e luminóforos oriundos de aditivos presentes no encapsulante EVA e não do próprio encapsulante.

Os principais modos de degradação identificados na literatura são: corrosão, descoloração, delaminação, as quebras e fissuras nos módulos fotovoltaicos. Contudo, segundo a literatura, corrosão e descoloração são os modos predominantes de degradação dos módulos. E ambos estão associados à degradação do encapsulante EVA.

A fotodegradação do encapsulante EVA pela radiação UV, a presença de moléculas de oxigênio e o aumento da temperatura leva à produção de ácido acético e gases voláteis. Estes produtos ficam presos dentro do módulo nas diferentes interfaces, fazendo com que ocorra a delaminação ou a formação de bolhas, reduzindo, assim, o desempenho do módulo. Além disso, o ácido acético ataca os contatos metálicos e contribui para a corrosão do módulo fotovoltaico.

O vapor de água é uma espécie muito reativa que contribui para a corrosão dos componentes metálicos e atua na hidrólise dos materiais poliméricos, favorecendo a degradação do encapsulante.

Diante disto, fazem-se necessários estudos de novos encapsulantes ou estabilizantes para atuarem de maneira eficiente contra a fotodegradação causada pela radiação UV, pois esta é a principal degradação dos materiais expostos à luz solar.

CAPÍTULO 3: OBJETIVOS

3.1. Objetivos Gerais

- Levantar o estado da arte da fotodegradação do encapsulante EVA de módulos fotovoltaicos de silício cristalino, diagnosticar a sua degradação em módulos expostos em campo e desenvolver um novo material encapsulante através da adição do óxido de grafeno ao encapsulante EVA objetivando o aumento da resistência à fotodegradação.

3.2. Objetivos Específicos

- Realizar uma revisão bibliográfica crítica e consistente da degradação do encapsulante EVA em módulos fotovoltaicos de silício cristalino.
- Caracterizar os produtos da fotodegradação do encapsulante EVA de módulos fotovoltaicos instalados no norte de Minas Gerais por aproximadamente 15 anos e elucidar os mecanismos envolvidos.
- Desenvolver e caracterizar um novo encapsulante: nanocompósito do encapsulante EVA com óxido de grafeno (EVA/GO).
- Realizar ensaios de fotodegradação das amostras dos novos encapsulantes EVA/GO através do envelhecimento artificial em câmara de intemperismo com lâmpada de xenônio (Weather-Ometer) e câmara de UVB.
- Analisar e caracterizar a fotodegradação do nanocompósito EVA/GO.
- Avaliar a aplicabilidade do nanocompósito EVA/GO como encapsulante em módulos fotovoltaicos de silício cristalino visando atender à necessidade por encapsulantes mais resistentes à degradação UV.

CAPÍTULO 4: ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO DO ENCAPSULANTE EVA EM MÓDULOS FOTOVOLTAICOS DE SILÍCIO CRISTALINO EXPOSTOS POR APROXIMADAMENTE 15 ANOS EM CAMPO

O capítulo 4 apresenta os resultados da investigação das perdas do desempenho dos módulos fotovoltaicos de silício cristalino instalados no Brasil, no norte do estado de Minas Gerais, por aproximadamente 15 anos. Os principais modos de degradação identificados foram: as mudanças graduais na cor (amarelamento e escurecimento- *browning*) do encapsulante EVA, delaminação, corrosão das interconexões e pontos quentes. A descoloração do encapsulante é um tipo comum de degradação em módulos fotovoltaicos, o que afeta significativamente seu desempenho e confiabilidade quando expostos em campo. Testes elétricos foram realizados em quatro módulos fotovoltaicos, obtendo as curvas $I-V$ e $P-V$ usando o simulador de flash e imagem termográfica. A técnica FTIR-ATR e análises térmicas (TG, DTG e DSC) também foram realizadas para caracterizar a degradação do encapsulante EVA para dois módulos selecionados. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva em energia de raios-X (EDS), e FTIR-ATR, foram utilizadas para identificar a composição elementar nos vidros dos módulos fotovoltaicos. Os resultados mostraram que os módulos instalados nas mesmas regiões, operando sob as mesmas condições climáticas e praticamente com os mesmos tempos de instalação, apresentaram diferentes processos de degradação do encapsulante EVA.

4.1. INTRODUÇÃO

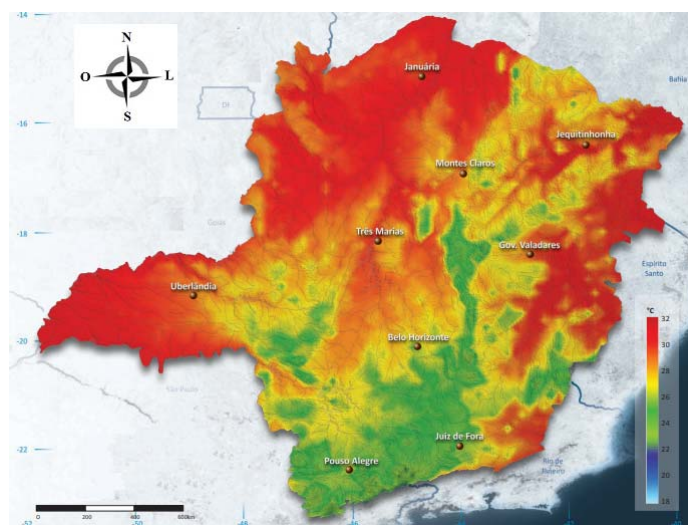
No norte e leste de Minas Gerais, entre os anos de 1995 e 1999, foram instalados aproximadamente 1.000 sistemas fotovoltaicos autônomos implementados em vários programas de demonstração da tecnologia fotovoltaica na eletrificação rural e operados pela Companhia Energética de Minas Gerais (CEMIG) (DINIZ *et al.*, 2011).

Esta região do estado é considerada de clima tropical semiárido, de acordo com a

classificação Köppen-Geiger, com invernos secos e verões chuvosos (KOTTEK *et al.*, 2006). A temperatura máxima média anual nas regiões onde foram instalados os sistemas fotovoltaicos varia entre 28° e 32°C (ATLAS SOLARIMÉTRICO DE MINAS GERAIS, 2012; CASSINI, 2016).

Na Figura 4.1 é apresentado o mapa com a temperatura máxima média anual para o estado de Minas Gerais. (CASSINI, 2016).

Figura 4.1. Temperatura máxima média anual em Minas Gerais.

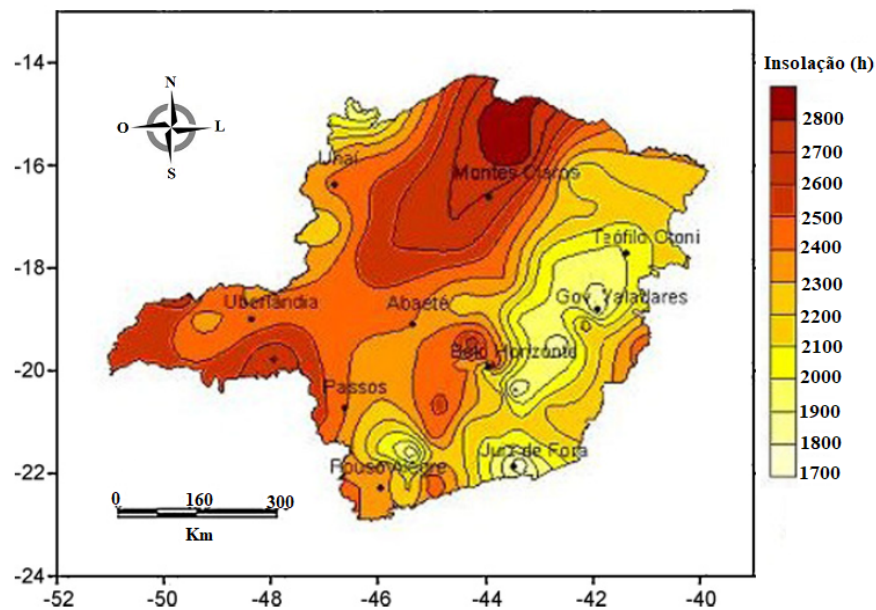


Fonte: Adaptado - Atlas Solarimétrico de Minas Gerais (2012).

A temperatura, os níveis de radiação solar e insolação são fatores climáticos que contribuem para um bom desempenho de um gerador fotovoltaico, sobretudo para a definição da quantidade de energia elétrica que será gerada, a partir da energia radiante que é disponibilizada ao gerador fotovoltaico (CASSINI, 2016). Porém níveis elevados de radiação solar podem comprometer o bom funcionamento das células solares de silício cristalino, sobretudo em locais onde a temperatura também é elevada. Temperaturas elevadas contribuem para a aceleração no processo de degradação dos módulos fotovoltaicos.

Na Figura 4.2 observa-se a distribuição da insolação solar no estado de Minas Gerais, sendo a região do norte de Minas Gerais a que possui maior insolação. Exige assim, menor potência do gerador fotovoltaico e, conseqüentemente, áreas menores de módulos fotovoltaicos (menor custo), quando comparadas a uma instalação análoga na região sul do estado.

Figura 4.2. Insolação média anual em Minas Gerais.



Fonte: Adaptado de DINIZ *et al.* (2011).

A investigação do desempenho desses sistemas fotovoltaicos começou com uma avaliação dos registros existentes no banco de dados da CEMIG, e, posteriormente, por uma seleção de sistemas fotovoltaicos típicos, baseada em anos de exposição em campo e de módulos que foram substituídos devido a problemas de desempenho. Todos os módulos inspecionados possuíam células solares de silício cristalino e, dentre estes, foi selecionada uma amostra de 20 módulos fotovoltaicos.

É importante destacar que os módulos que estão ou estiveram em operação há mais de 10 anos contêm informações valiosas para mapear o desempenho do gerador fotovoltaico. Portanto, a investigação da degradação nestes módulos pode contribuir também para as tomadas de decisões sobre investimentos futuros em sistemas fotovoltaicos e seleção de tecnologia apropriada para um melhor desempenho no norte de Minas Gerais ou em outras regiões com características similares.

A eficiência de um módulo fotovoltaico está diretamente ligada ao seu desempenho e, de acordo com o teste qualificado/certificado (IEC 61215) da International Electrotechnical Commission (IEC), a maioria dos módulos fotovoltaicos tem uma garantia de 25 anos com uma taxa de degradação máxima permitida de 0,8%/ano. Mas Wohlgemuth (2012) criticou este teste dizendo que o mesmo é incapaz de avaliar se os módulos fotovoltaicos comprados e implantados serão capazes de sobreviver por 25 ou 30 anos, e quanto eles irão degradar ao longo do tempo (JORDAN

e KURTZ, 2013). Então, com base em trabalhos publicados Wohlgemuth (2012), conclui-se que os resultados da taxa de falha média anual de módulos fotovoltaicos de silício cristalino instalado no campo, dependem do tempo de instalação. Para módulos fotovoltaicos instalados em campo por até 10 anos, foi encontrado um valor inferior a 0,1% de taxa anual de falha, enquanto os módulos instalados em campo por até 5 anos, apresentaram 0,005% de taxa de falha anual (JORDAN e KURTZ, 2013). Para módulos fotovoltaicos fabricados entre 1994–2005, foi encontrada uma taxa de falha anual de 0,13%, enquanto que, para módulos fotovoltaicos fabricados entre 2005–2008, a taxa de falha anual foi de 0,01%. Este parâmetro é importante para avaliar a confiabilidade dos módulos fotovoltaicos de silício cristalino, bem como o impacto no seu desempenho (JORDAN e KURTZ, 2012; NDIAYE *et al.*, 2014; WOHLGEMUTH, 2012).

O capítulo 4 apresenta os resultados da investigação de perdas de desempenho e a identificação dos principais mecanismos de degradação de módulos fotovoltaicos. Esses sistemas estão em operação por aproximadamente 15 anos na região norte de Minas Gerais e possuem informações valiosas para mapeamento do desempenho dos módulos fotovoltaicos de silício cristalino, subsidiando a tomada de decisão para futuros investimentos em energia solar fotovoltaica, e a seleção de tecnologias apropriadas para o melhor desempenho nos locais de instalação, fundamental para garantir o retorno do investimento.

4.2. METODOLOGIA

4.2.1. Características dos módulos fotovoltaicos

Uma amostra de vinte módulos dos sistemas fotovoltaicos instalados em Minas Gerais foi inspecionada no campo durante as visitas técnicas e os módulos fotovoltaicos com sinais de degradação foram retirados do sistema e analisados nos laboratórios do GREEN/PUC Minas em Belo Horizonte. Esses módulos foram inspecionados seguindo os procedimentos de inspeção visual desenvolvidos no *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) (DINIZ *et al.*, 2011; PACKARD *et al.*, 2012; SOUZA, 2014). Foram selecionados quatro módulos de silício cristalino de dois fabricantes diferentes, que estiveram sob as mesmas condições operacionais, para o estudo da fotodegradação. Os módulos fotovoltaicos utilizados neste estudo estavam localizados a 16° 10 '13 "de

latitude sul e 42° 17' 25" de longitude oeste (KOTTEK *et al.*, 2006). Todos os módulos foram fabricados antes do ano de 2000.

A metodologia abrangeu os seguintes procedimentos:

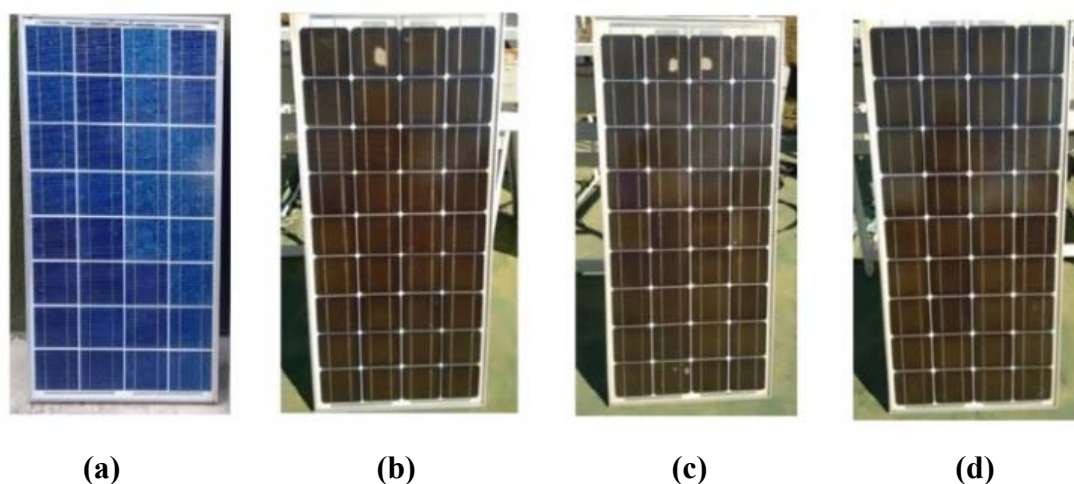
- ensaios e testes elétricos e térmicos dos sistemas fotovoltaicos degradados e
- caracterização da fotodegradação do encapsulate EVA presentes nos módulos.

O módulo 1 é de silício multicristalino e, após um ano de fabricação, foi instalado e ficou em operação por 14 anos. Os módulos 2, 3 e 4 são módulos de silício monocristalino e, após um ano de fabricação, foram instalados e ficaram em operação por 13 anos. O módulo 1 foi selecionado por ser de uma tecnologia diferente dos outros módulos também selecionados para os testes, por ter sido instalado na mesma época e região dos demais e por não apresentar sinais aparentes de processo de degradação como os demais.

Neste trabalho, serão denominados: módulos 1, 2, 3 e 4; e encapsulantes EVA 1 (presente no módulo 1) e EVA 2 (presente no módulo 2).

A Figura 4.3 apresenta a fotografia dos quatro módulos analisados.

Figura 4.3. Fotografias dos módulos: (a) módulo 1, (b) módulo 2, (c) módulo 3 e (d) módulo 4.



Como material de referência, utilizou-se uma amostra do encapsulante EVA, denominada neste trabalho de EVA comercial, oriunda de um dos maiores fabricantes

de materiais fotovoltaicos no mercado solar chinês. A empresa é localizada em Zhejiang e Províncias de Jiangsu, China (ASTENIK SOLAR, 2015).

4.2.2. Caracterizações elétricas dos módulos fotovoltaicos

Nas inspeções visuais realizadas foram verificadas degradação nos módulos fotovoltaicos: descoloração (*yellowing* e *browning*), delaminação e corrosão das interconexões.

Após os procedimentos detalhados de inspeção visual, os módulos tiveram suas curvas características de corrente versus tensão ($I-V$) e potência versus tensão ($P-V$) registradas no simulador de flash. Os testes foram realizados em um simulador solar fabricado pela *Pasan Mesurent Systems version R 2.4.0*; o teste de flash tem como finalidade medir a conformidade de um módulo fotovoltaico através de seu desempenho elétrico de saída. Durante o teste, o módulo fotovoltaico foi exposto ao flash de luz de curta duração (de 1 a 30 milissegundos) de uma lâmpada de arco de xenônio, cujo espectro de luz gerado é o mais próximo do espectro da radiação solar.

As características elétricas dos módulos fotovoltaicos analisadas foram: tensão de circuito aberto (V_{oc} , $oc = open\ circuit$); corrente de curto circuito (I_{sc} , $sc = short\ circuit$); fator de forma (FF), corrente e tensão no ponto de máxima potência (I_{mp} e V_{mp}), potência máxima (P_{mp}) e a resistência em série (R_s).

A P_{mp} do módulo ensaiado foi calculada pelo modelo matemático do software do teste Flash. Para encontrar a taxa de degradação (%) e a taxa média anual de degradação (%), foram usadas as expressões (4.1) e (4.2):

$$\text{Taxa de degradação (\%)} = \frac{(P_{mp} \text{ módulo de referência} - P_{mp} \text{ módulo ensaiado})}{P_{mp} \text{ módulo de referência}} \times 100 \quad (4.1)$$

$$\text{Taxa média anual de degradação (\%)} = \frac{(\text{Taxa de degradação \%})}{\text{N}^\circ \text{ de anos em campo}} \quad (4.2)$$

Obs. Para o módulo 1 n° de anos em campo = 14 e para os módulos 2,3 e 4 = 13.

Estes módulos fotovoltaicos também foram submetidos separadamente ao processo de imageamento termográfico (IR). Para tanto, os módulos foram posicionados em bancada devidamente adequada e instalada em área externa do laboratório GREEN/PUC Minas. Os módulos foram posicionados considerando o desvio azimutal e o ângulo de inclinação ideal para o local dos testes, observada a irradiação mínima de 700 W/m², de acordo com as normas ABNT NBR-15572:2013 e ABNT NBR-15866:2010 (CASSINI, 2016). Os módulos foram curto-circuitados e, após 15 minutos nesta condição, as medições foram feitas usando uma câmera termográfica portátil para mapear a distribuição de área térmica do módulo e identificar possíveis pontos quentes.

Às vezes, as observações visuais da descoloração não são completamente conclusivas. Então, uma luz UV, uma técnica que foi recentemente usada por Talizhmani e colaboradores (2018) para determinar as taxas iniciais de degradação do encapsulante, o *browning*, também foi usada porque algumas pequenas alterações são perceptíveis sob a iluminação UVA.

Para realizar a análise química da degradação apresentada no encapsulante EVA presentes nos módulos fotovoltaicos, os módulos tiveram que ser quebrados para retirada do encapsulante. Foram escolhidos dois módulos para esta análise. Esta escolha foi baseada no resultado do melhor e pior valor do desempenho dos módulos, com base nas medidas elétricas obtidas após os ensaios no simulador tipo flash.

4.2.3. Caracterização do vidro dos módulos fotovoltaicos

Visando identificar a presença do elemento químico cério (Ce) nos vidros dos módulos fotovoltaicos, realizou-se a análise por FTIR-ATR e os espectros foram obtidos no equipamento da marca: Bruker, modelo: Alpha e método *Diamond* com uma faixa de varredura de 400 a 4000 cm⁻¹. As medidas foram obtidas a partir de uma média de 32 exames e com uma resolução de 4 cm⁻¹.

Realizou-se também análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), em fragmentos de vidro frontal de módulos fotovoltaicos avaliados. A análise de MEV foi realizada no equipamento da marca JEOL, modelo JSM IT300, com tensão de aceleração de 200 V a 30 kV. O estudo composicional foi realizado por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) e as amostras avaliadas foram metalizadas com ouro.

4.2.4. Caracterização da fotodegradação do encapsulante EVA por FTIR-ATR

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier por reflectância total atenuada foram obtidos no equipamento da marca Bruker, modelo: Alpha e método *Diamond* com uma faixa de varredura de 400 a 4000 cm^{-1} . As medidas foram obtidas a partir de uma média de 32 exames e com uma resolução de 4 cm^{-1} .

Através dessa técnica, a fotodegradação do encapsulante EVA foi estudada pela análise dos espectros e pela obtenção do índice de carbonila (*IC*), através da comparação entre a razão da intensidade da banda de absorção carbonil éster com a banda de referência em 2850 cm^{-1} (JIN *et al*, 2010a). Essa banda de referência é característica da deformação do modo vibracional do tipo *rocking* em plano do metileno ($-\text{CH}_2-$), que é tida como um padrão interno em relação às outras bandas para compensar as diferenças de sinais. Essa banda é utilizada para normalizar as diferenças de sinais que ocorrem devido a fatores de superfície, como o ângulo de contato com o feixe de luz incidente no FTIR- ATR e as variações na espessura das amostras (JIN *et al*, 2010a).

É importante ressaltar que as regiões de interesse dos espectros FTIR-ATR, obtidos para as amostras, foram submetidas ao processo de deconvolução para separar possíveis bandas que estivessem sobrepostas. O procedimento foi realizado por meio do Software OMNIC™, utilizando-se a função matemática Lorentziana para ajustar melhor as curvas.

O índice *IC* dado pela equação (4.3) foi determinado a partir das razões entre o valor de absorbância (*A*) do modo vibracional de estiramento do grupo carbonil éster em 1735 cm^{-1} e o modo vibracional simétrico de estiramento do metileno ($-\text{CH}_2-$) em 2850 cm^{-1} .

$$IC = \frac{A_{1735}(\text{carbonil éster})}{A_{2850}(\text{metileno})} \quad (4.3)$$

4.2.5. Caracterização da fotodegradação do EVA usando análises térmicas

As análises TG e DTG foram realizadas no equipamento da SHIMADZU DTG-60H e as de DSC foram realizadas utilizando um equipamento da SHIMADZU DSC-60 seguindo a Norma ASTM D3418. As amostras foram encapsuladas em cadinhos de alumínio e submetidas às medidas sob atmosfera de N₂. A atmosfera em gás nitrogênio foi usada para evitar a degradação oxidativa das amostras durante o processo de aquecimento. A temperatura de fusão e a entalpia de fusão foram avaliadas de acordo com a norma ISO 11357-5. As condições das análises foram: **DSC** 1^a. Corrida (D1): taxa de aquecimento de 20°C/min, faixa de temperatura ambiente a 150°C, 10 min isotérmico. Resfriamento até -50°C. 2^a. Corrida (D2): 20°C/min; faixa de temperatura -50 a +200°C. **TG-DTG** Razão aquecimento = 10°C/min, fluxo de 100 mL/min.

A entalpia de fusão foi calculada pela integral dos dois picos que apareceram entre aproximadamente 40°C e 80°C (AGROUI e COLLINS, 2013; BADIEE *et al.*, 2016). A cristalinidade foi obtida através da expressão 4.4:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*} \times 100\% \quad (4.4)$$

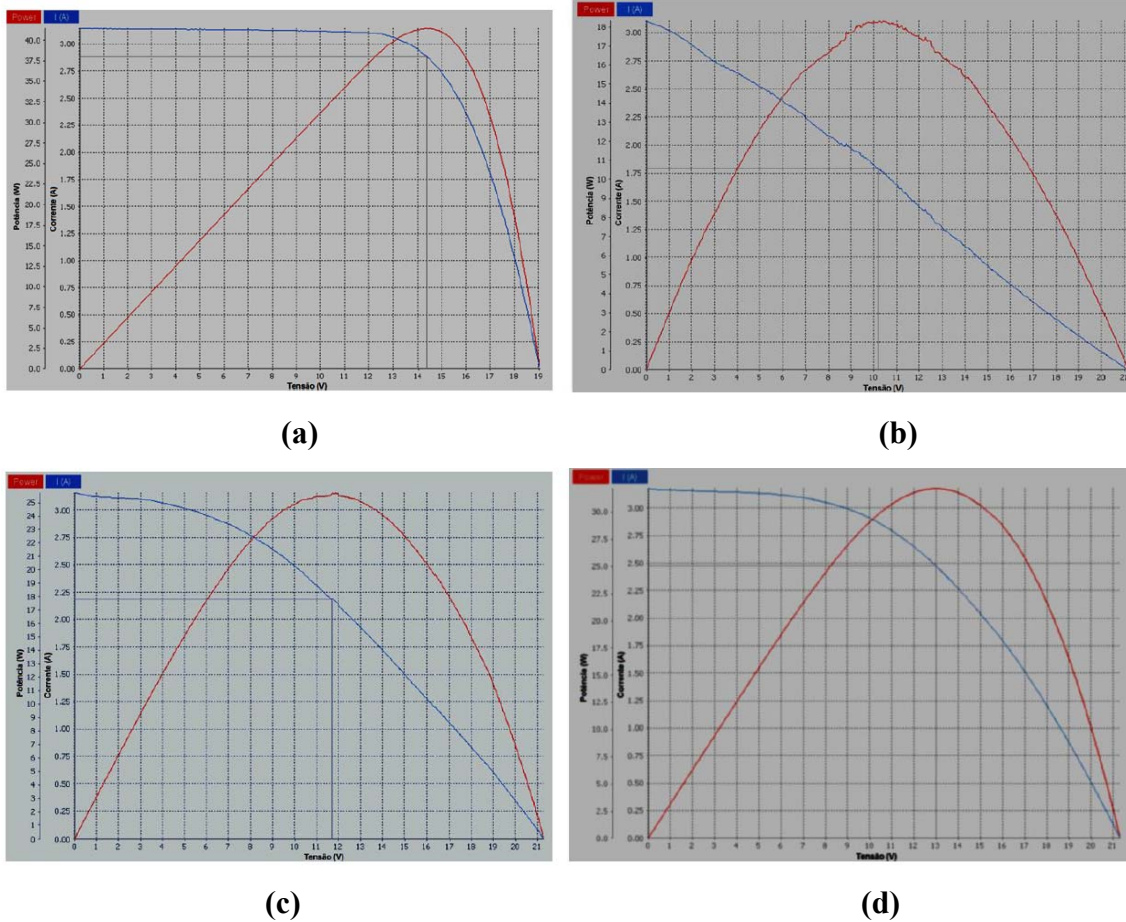
Onde X_c = grau de cristalinidade; ΔH_f = entalpia de fusão obtida pela integral dos dois picos e específica de cada amostra e ΔH_f^* = entalpia de fusão do polietileno 100% cristalino ($\Delta H_f^* = 293$ J/g) (HIRSCHL *et al.*, 2013; OTTERSBOCK, *et al.* 2017; VALENTIM *et al.*, 2014).

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.3.1. Simulador Flash e imageamento termográfico

As curvas $I-V$ e $P-V$, apresentadas na Figura 4.4 apresenta as curvas $I-V$ e $P-V$ obtidas no simulador flash dos módulos fotovoltaicos 1, 2, 3 e 4, descrevendo a capacidade do módulo fotovoltaico de conversão de energia nas condições de irradiância e temperatura.

Figura 4.4. Curvas $I-V$ e $P-V$: (a) módulo 1, (b) módulo 2, (c) módulo 3 e (d) módulo 4.



O fator de forma é uma grandeza que expressa quanto a curva característica se aproxima de um retângulo da curva $I-V$, portanto, quanto melhor a qualidade das células no módulo, mais próximo da forma retangular será sua curva $I-V$. A curva representada na Figura 4.5. (a), referente ao módulo 1, apresenta o maior FF, logo, a melhor qualidade das células fotovoltaicas.

Conhecida a curva característica $I-V$ de um módulo, pode-se calcular a potência máxima (P_m) e o FF através das expressões (4.5) e (4.6), respectivamente:

$$P_m = I_{mp} \times V_{mp} = I_{sc} \times V_{oc} \times FF \quad (4.5)$$

$$FF = (I_{mp} \times V_{mp}) / (I_{sc} \times V_{oc}) \quad (4.6)$$

A Tabela 4.1 resume as medidas $I-V$ e $P-V$ dos módulos 1, 2, 3 e 4, incluindo os dados fornecidos pelo próprio fabricante, denominados na tabela como módulos de referência.

Tabela 4.1. Resultados obtidos a partir dos ensaios no simulador tipo flash: tensão de circuito aberto (V_{oc}); corrente de curto circuito (I_{sc}); fator de forma (FF), corrente e tensão no ponto de máxima potência (I_{mp} e V_{mp}), potência máxima (P_{mp}) e resistência em série (R_s).

| | I_{sc} (A) | I_{mp} (A) | V_{oc} (V) | V_{mp} (V) | P_{mp} (W) | FF (-) | R_s (Ω) | Taxa de degradação (%) | Taxa de degradação média anual (%) |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------|-----------------------|------------------------------|---|
| Referência Módulo 1 | 3,25 | 3,02 | 18,90 | 15,00 | 45,30 | 0,73 | - | - | - |
| Módulo 1 (EVA 1) | 3,15 | 2,89 | 19,06 | 14,36 | 41,46 | 0,70 | 0,99 | 8,47 | 0,61 |
| Referência (Módulos 2, 3 e 4) | 3,50 | 3,17 | 21,70 | 17,40 | 55,00 | 0,73 | - | - | - |
| Módulo 2 (EVA 2) | 3,14 | 1,80 | 21,08 | 10,18 | 18,28 | 0,28 | 6,72 | 66,76 | 5,14 |
| Módulo 3 | 3,19 | 2,18 | 21,34 | 11,71 | 25,56 | 0,37 | 3,95 | 53,52 | 4,12 |
| Módulo 4 | 3,18 | 2,47 | 21,34 | 13,0 | 32,17 | 0,47 | 2,67 | 41,51 | 3,19 |

A Tabela 4.1 indica uma redução em todos os parâmetros elétricos, mas a P_{mp} dos módulos 2, 3 e 4, foi mais afetada pela degradação, com aumentos significativos na resistência em série. O aumento do parâmetro R_s provocou a redução do FF e da I_{sc} célula. A diminuição de I_{sc} causa a perda da transmitância. O decréscimo da V_{oc} e da I_{sc} do módulo fotovoltaico induz a redução da potência de saída do módulo, acarretando em baixo índice de desempenho do sistema fotovoltaico.

Ao operar em regime de constante *estresse*, sobretudo em função da exposição a temperaturas elevadas de operação e ambiental, mas também com níveis elevados de radiação UV, o encapsulante fica mais exposto a modos de degradação. Isto irá contribuir diretamente para o aumento da resistência em série do módulo fotovoltaico. Logo, o aumento substancial na resistência em série nos módulos 2, 3 e 4 avaliados está diretamente relacionado aos níveis de degradação dos mesmos que é a corrosão das interconexões.

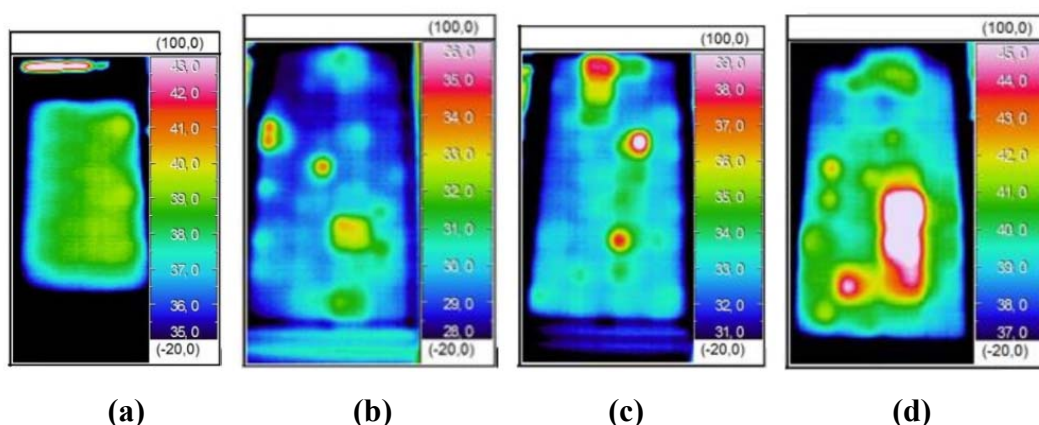
Pode-se observar que a taxa de degradação nos módulos 2, 3 e 4 foi muito maior do que a taxa de degradação 0,8%/ano relatada pela literatura e o valor de 1%/ano coberto pela garantia (BOUAICHI *et al.*, 2017; WOHLGEMUTH, 2012).

Conforme apresentado na Tabela 4.1, como esperado, os parâmetros elétricos do módulo 1 foram ligeiramente reduzidos quando comparados com os valores do seu módulo de referência, com uma taxa de degradação de apenas 0,6%/ano. Na inspeção visual, o módulo 1 não apresentava sinais de descoloração, corrosão ou delaminação. Para provar que esse resultado é completamente conclusivo, o módulo foi testado sob luz UV, a fim de determinar as taxas iniciais de degradação do encapsulante. Neste módulo, não houve escurecimento/ amarelamento perceptível sob a iluminação UVA.

A potência de saída de um módulo fotovoltaico depende da temperatura em que as células solares operam. É importante notar que a temperatura do módulo é sempre maior que a temperatura externa. A temperatura mais alta do módulo é devido ao uso da tampa de vidro que retém a radiação infravermelha. O aumento da temperatura resulta na diminuição no valor de V_{oc} (SHARMA e CHANDEL, 2013).

O imageamento termográfico dos módulos está apresentado na Figura 4.5, mostrando a presença de pontos quentes.

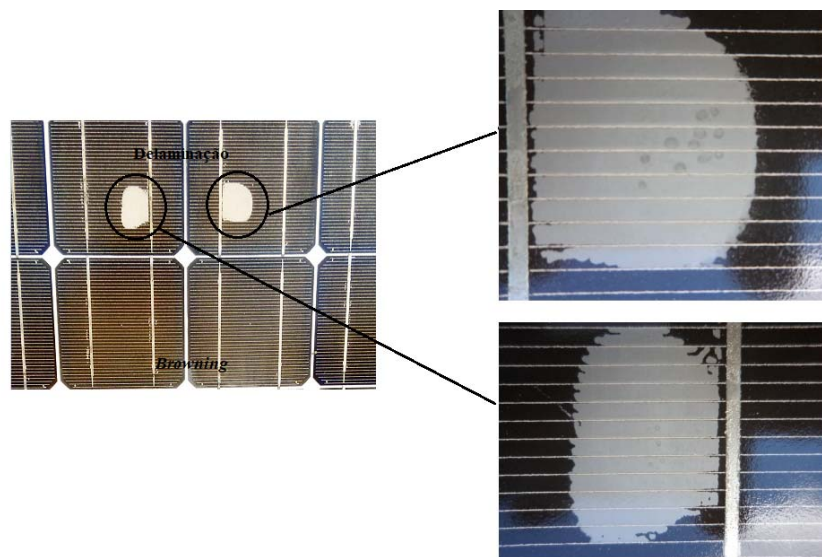
Figura 4.5. Imageamento termográfico: (a) módulo 1, (b) módulo 2, (c) módulo 3 e (d) módulo 4.



Na Figura 4.3 é possível verificar a presença de manchas escuras sobre módulos solares em função do escurecimento gradual do encapsulante, caracterizando este modo de degradação como amarelamento (*yellowing*) e escurecimento (*browning*). E pelo imageamento termográfico, Figura 4.5, verifica-se a presença dos pontos quentes. A

delaminação também estava presente nos módulos 2 e 3, bem como pontos de corrosão na interconexão elétrica. Devido à delaminação, a umidade pode entrar nas células, o que pode levar à corrosão e a uma perda contínua de desempenho. Além disso, a transmissão de luz também é reduzida (CHANDEL *et al.*, 2015). A Figura 4.6 mostra o *browning* e a delaminação no módulo 3.

Figura 4.6. Delaminação e *browning* no módulo 3.



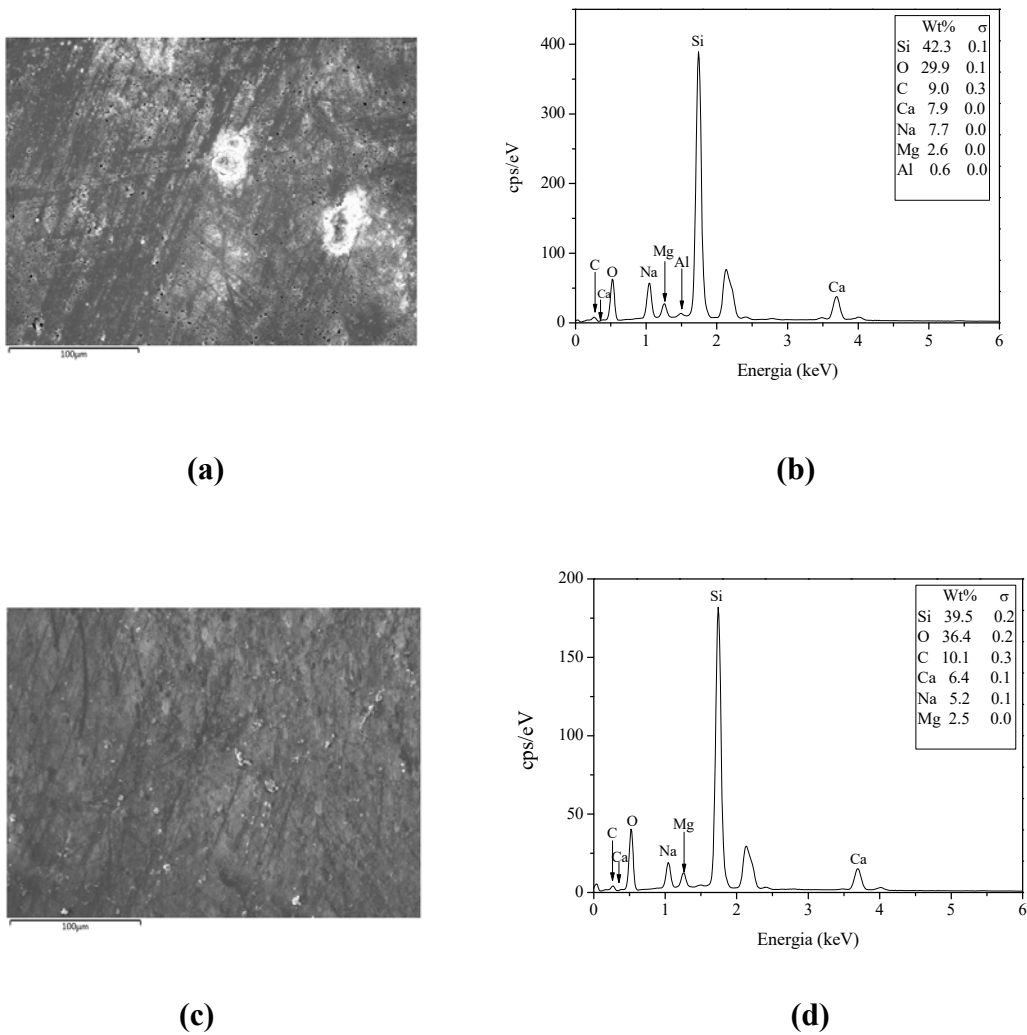
4.3.2. Investigação da presença do cério no vidro dos módulos

Diante do fato do módulo 1 não apresentar o escurecimento (*browning*) do seu encapsulante (EVA 1) e como a sua taxa de degradação foi a menor quando comparada aos outros módulos, uma hipótese levantada foi a presença do elemento cério (Ce) no vidro. Alguns vidros podem ser dopados com cério, com a finalidade de reduzir a transmissão na região do UVB que é a região do espectro solar que origina o maior dano à degradação polimérica (encapsulate EVA) (KEMPE *et al.*, 2009).

As análises pelas técnicas de FTIR-ATR e MEV-EDS nos vidros dos módulos 1 e 2 mostraram que o cério não estava presente. Portanto, foi descartada a hipótese de que o cério poderia filtrar a radiação UV, e assim ter minimizado a degradação do encapsulante EVA 1. A banda em $550,84\text{ cm}^{-1}$ de estiramento Ce–O não foi observada nos espectros de FTIR-ATR (CHELLIAH *et al.*, 2012).

E, conforme mostrado na Figura 4.7, nos espectros do EDS, o elemento cério não foi identificado, estando presentes os elementos: silício (Si), oxigênio (O), carbono (C), cálcio (Ca), sódio (Na), magnésio (Mg) e alumínio (Al).

Figura 4.7. MEV e EDS do vidro dos módulos: (a) MEV do vidro módulo 1, (b) EDS módulo 1, (c) MEV do vidro módulo 2 e (d) EDS módulo 2.

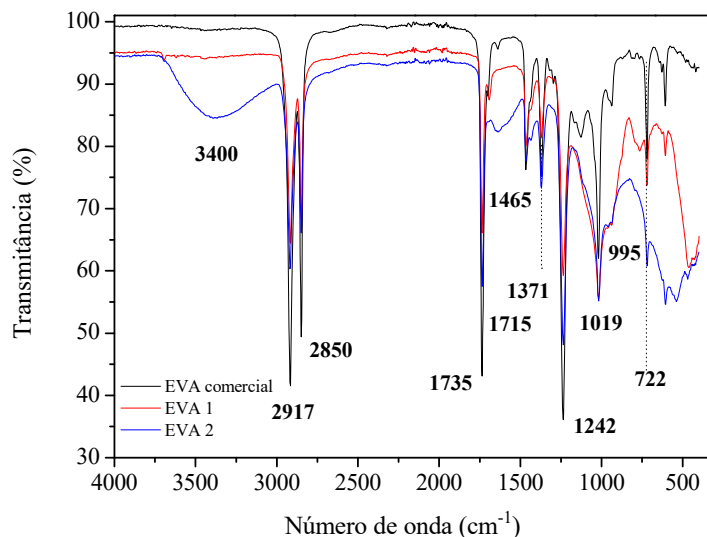


4.3.3. FTIR-ATR

O mecanismo de degradação do encapsulante EVA foi analisado através das bandas correspondentes aos grupos químicos presentes, conforme Tabela 4.2, e

também através do índice de carbonila (*IC*) referente à absorção 1735 cm^{-1} . A Figura 4.8 apresenta os espectros de infravermelho FTIR-ATR obtidos para as amostras do encapsulante EVA.

Figura 4.8. Principais bandas analisadas nos espectros FTIR-ATR para as amostras do encapsulante EVA e seus respectivos grupos funcionais.



Nos espectros de infravermelho (FTIR-ATR), Figura 4.9, as bandas de absorção características dos grupos de EVA foram as mesmas observadas por Badiee e colaboradores (2014), Carvalho (2011), Hoang e colaboradores (2013), Khodkar e Ebrahimi (2011), Liu e colaboradores (2014), Jentsch colaboradores (2015), Jin e colaboradores (2010a), Patel e colaboradores (2013), Shi e colaboradores (2009) e Wang e colaboradores (2013). Com base nos trabalhos destes autores, as principais bandas encontradas no copolímero de EVA, foram compiladas na Tabela 4.2.

A banda em 1737 cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento do grupo carbonila éster, as bandas em 1242 cm^{-1} , 1021 cm^{-1} e 1019 cm^{-1} são devidas à vibração de estiramento assimétrico de C–O–C. Outras bandas de absorção, tal como 1465 cm^{-1} (quebra da vibração de $-\text{CH}_2-$), 1371 cm^{-1} (C–H dobra simétrica da vibração de $-\text{CH}_3$), e 722 cm^{-1} , característica do modo *rocking* interno da vibração de $-\text{CH}_2-$, também apareceram demonstrando a quebra de segmentos da cadeia de poliacetato de vinila.

A Tabela 4.2 apresenta as principais bandas presentes no copolímero de EVA (BADIEE *et al.*, 2014, CARVALHO *et al.*, 2011, HOANG *et al.*, 2013, KHODKAR e

EBRAHIMI *et al.*, 2011, LIU *et al.*, 2014, JENTSCH *et al.*; 2015; JIN *et al.*, 2010a; OTTERSBOCK *et al.*, 2017; PATEL *et al.*, 2013, SHI *et al.*, 2009, WANG *et al.*, 2013).

Tabela 4.2. Principais bandas analisadas nos espectros FTIR-ATR para as amostras do encapsulante EVA: EVA comercial, EVA 1 e EVA 2.

| Número de onda (cm ⁻¹) | Grupo funcional e modos vibracionais |
|------------------------------------|--|
| 3400 | estiramento O–H |
| 2917 | estiramento assimétrico C–H de CH ₂ |
| 2850 | estiramento simétrico C–H de CH ₂ |
| 1735 e 1715 | estiramento de C=O |
| 1465 | estiramento assimétrico de –CH ₂ – |
| 1371 | C–H dobra simétrica da vibração de –CH ₃ |
| 1242 e 1021 | estiramento assimétrico de C–O–C |
| 1163 | estiramento do grupo C–O–C |
| 1019 | C–O estiramento –COOC– |
| 995 | deformação angular fora do plano RCH=CH ₂ |
| 722 | <i>rocking</i> interno da vibração de –CH ₂ – |

O aumento da absorvância em 995 cm⁻¹ correlaciona-se com grupos de ligação dupla terminal de RCH=CH₂ de grupos de ligação, implicando na degradação química do polímero (OTTERSBOCK *et al.*, 2017).

Entre as bandas 3300 a 2500 cm⁻¹, região de estiramento axial, bandas fortes nesta região é característica de grupo hidroxila presente em ácidos carboxílicos. Já as bandas fracas na região de 3300 a 2500 cm⁻¹ podem indicar o estiramento axial da ligação –CH do grupo formila de aldeídos. As bandas fortes em torno de 2900 cm⁻¹, presentes em todos os espectros, são decorrentes da presença do estiramento C–H. O ácido acético e acetaldeído são os dois produtos principais que podem provocar o amarelamento do encapsulante, tendendo a tons amarelo-escuros e amarronzados (CARVALHO, 2011).

O ácido acético também atua como auto-catalisador que aumenta a reação de degradação do polímero. A descoloração é geralmente não uniforme ao longo do

módulo, resultando em perda de potência devido a incompatibilidade dentro de uma célula, (SINHA *et al.*, 2016). Além de contribuir para a descoloração do EVA, o ácido acético pode contribuir para a corrosão das partes metálicas das conexões elétricas internas dos módulos fotovoltaicos, devido a diminuição do pH.

O *IC* foi determinado para se obter uma comparação quantitativa dos grupos funcionais do encapsulante EVA: EVA comercial, EVA 1 e EVA 2. O módulo fotovoltaico 2 apresentava escurecimento (*yellowing e browning*) do encapsulante. O módulo 1 aparentemente não estava degradado. A Tabela 4.3 apresenta os valores obtidos do índice de carbonila do grupo carbonil éster, para as amostras extraídas de cada um dos módulos fotovoltaicos.

Tabela 4.3. Valores *IC* para amostras do encapsulante EVA.

| ENCAPSULANTE | A_{1735}/A_{2850} |
|----------------------|---------------------|
| EVA COMERCIAL | 1,1 |
| EVA 1 | 1,2 |
| EVA 2 | 1,7 |

O maior *IC* foi encontrado no encapsulante presente no módulo 2. Esse resultado está de acordo com o aspecto degradado apresentado pelo encapsulante deste módulo fotovoltaico. O amarelamento e o escurecimento (*browning*) do encapsulante EVA ocorre devido à sua degradação (LÓPEZ-ESCALANTE *et al.*, 2016; NDIAYE *et al.*, 2013; SCHNELLER *et al.*, 2016).

O encapsulante presente no módulo 1, EVA 1, apresentou um valor para *IC* menor que o EVA 2 e próximo ao EVA comercial, o que pode ser atribuído à presença de aditivos, tais como: aceleradores de cura, promotores de aderência, iniciadores, antioxidantes e estabilizadores ou absorventes de UV, como mostrados nas Tabelas 2.2 e 2.3 (SCHNELLER *et al.*, 2016).

O módulo 2 apresentou a banda característica de hidroxila do grupo carboxílico, evidenciando a presença do ácido acético, o que justifica a ocorrência do amarelamento.

A reação de Norrish III leva a formação de cetona e acetaldeído, conforme apresentando na Figura 2.8 do capítulo 2. A banda em 1715 cm^{-1} é característica do modo vibracional de estiramento do C=O, derivada da rápida reação de criação de estruturas cetônicas através de reações de fotólise do tipo Norrish III.

É importante destacar que parte das diferenças observadas nos espectros FTIR-ATR pode estar associada também ao fato do encapsulante EVA dos módulos dos diferentes fabricantes já ter originalmente diferenças em sua composição, de forma que, mesmo que os módulos fossem novos (sem degradação), uma diferença já seria identificada. Tal diferença pode estar relacionada aos aditivos presentes no encapsulante. A radiação UV a temperaturas elevadas resulta na degradação fotoquímica desses aditivos, dando origem aos cromóforos e luminóforos, que podem contribuir também para a descoloração do encapsulante (PEIKE *et al.*, 2013; SCHNELLER *et al.*, 2016).

La Mantia e colaboradores (2016) em seus trabalhos relataram que os cromóforos provenientes de estabilizadores UV do tipo benzofenona e dos peróxidos utilizados como agentes de cura, e dependendo das condições de cura, podem influenciar fortemente a alteração da cor do encapsulante EVA. Portanto, alguns agentes de cura e estabilizadores UV podem dar origem a um aumento da taxa de amarelamento.

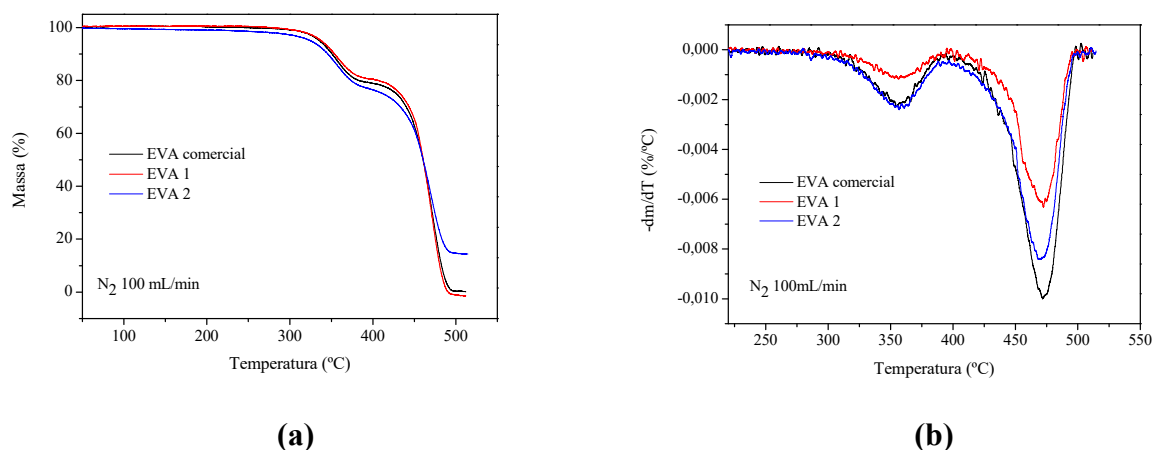
Uma hipótese para o EVA 2 ter tido uma maior degradação quando comparado ao EVA 1 pode ser devido à presença de aditivos, estabilizadores de luz, e isto deverá ser melhor investigado.

4.3.4. Análises térmicas (TG e DTG e DSC)

Para estudar a influência da degradação do encapsulante no comportamento térmico e na cristalinidade, as amostras do encapsulante EVA foram submetidas às análises térmicas, obtendo-se as curvas DSC, TG e DTG.

As curvas TG, bem como suas respectivas derivadas primeiras (DTG), para as amostras do EVA comercial, EVA 1 e EVA 2, são apresentadas na Figura 4.9.

Figura 4.9. Análises termogravimétricas: (a) TG e (b) DTG.



Os resultados mostram evidências de um processo de degradação térmica em duas etapas. O copolímero de EVA se degrada na faixa de temperaturas entre 250 e 400°C, produzindo quantitativamente ácido acético. A primeira etapa, concluída em torno de 370°C, sugere um processo de desacetilação na fração de acetato de vinila. A formação de ácido acético começa muito antes que ocorra qualquer quebra de ligações químicas C-C da cadeia principal (BADIEE *et al.*, 2016; RIVA *et al.*, 2002).

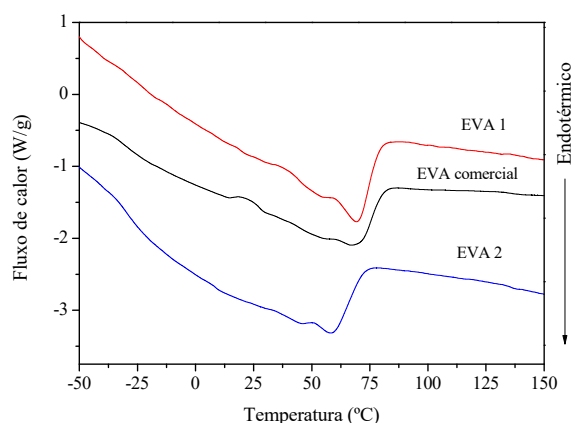
O segundo evento já foi identificado como cisão completa da cadeia principal residual (dentro do intervalo de 380–480°C). O polietileno é mais estável e começa a se degradar acima de 400°C com quebra de ligações C-C e reticulação, formando poucos produtos voláteis.

Relacionado as curvas apresentadas pela Figura 4.9, verifica-se que o EVA 1 apresenta uma estabilidade térmica maior que o EVA 2. Para o EVA 1, o primeiro evento de perda de massa de 18,9% ocorreu em uma temperatura mais elevada (379 °C), quando comparada ao EVA 2. O EVA 2 perde 23 % de massa em uma temperatura mais baixa (361 °C).

As reações de fotodegradação do copolímero de EVA são em sua maioria iniciadas na região amorfa do polímero na presença de unidades de acetato de vinila que são mais susceptíveis de absorver energia da radiação UV e gerar radicais livres, daí a explicação para a formação do ácido acético, o que foi comprovado pelos espectros do FTIR- ATR (JIN *et al.*, 2010a).

A Figura 4.10 apresenta as curvas DSC para as amostras EVA comercial, EVA 1 e EVA 2, onde são observados dois picos.

Figura 4.10. Curvas DSC para as amostras: EVA comercial, EVA 1 e EVA 2.



A análise da Tabela 4.4 mostra que a cristalinidade diminuiu devido à degradação do EVA. Isso corrobora com o comportamento encontrado por Badiee e colaboradores (2016).

Tabela 4.4. Dados da DSC para as amostras dos encapsulantes EVA: cristalinidade (X_c); T.F. (T_1 e T_2) e entalpia de fusão (ΔH_m).

| ENCAPSULANTE | T_1 (°C) | T_2 (°C) | ΔH_m (J/g) | X_c (%) |
|----------------------|------------|------------|-----------------------|--------------|
| EVA COMERCIAL | 56,6 | 67,0 | 22,0 | 7,2 |
| EVA 1 | 57,6 | 69,3 | 20,0 | 6,8 |
| EVA 2 | 46,1 | 58,3 | 12,7 | 4,3 |

No segundo pico, observa-se que houve um aumento significativo no valor da entalpia e da temperatura de fusão, o que pode estar associado à formação de cristais mais perfeitos. O primeiro pico é endotérmico de temperatura menor, descrito como a fusão de uma população de cristais imperfeitos e menores, apresentando assim o comportamento fusão de cristais secundários (CARVALHO, 2011; JIN *et al.*, 2010b). Estes cristais são o resultado da incorporação dos radicais oriundos do acetato de vinila. Enquanto o segundo pico, o mais intenso, está relacionado à fusão das dobras da cadeia do EVA. Esta é uma região cristalina densamente compactada, composta pelas lamelas mais grossas (JIN *et al.*, 2010b; AGROUI e COLLINS, 2014).

A cristalinidade menor apresentada no EVA 2 indica uma dificuldade de rearranjo ou recristalização durante o envelhecimento deste encapsulante. Isto provocou

uma maior mobilidade das cadeias poliméricas o que permite uma maior difusão dos produtos gasosos, monóxido de carbono (CO), gás metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂), que são formados pela degradação do EVA, através da equação de Norrish I ou pela própria decomposição do ácido acético (KHODKAR e EBRAHIMI, 2011). Esses gases podem ficar presos no módulo causando o aparecimento de bolhas. As bolhas dificultam a dissipação de calor das células, aumentam o superaquecimento, provocando os pontos quentes confirmando a imagem do imageamento termográfico apresentado na Figura 4.5.

No trabalho de Jentsch e colaboradores (2015) foi investigado o impacto no encapsulante EVA dos seguintes aditivos: absorvedor de UV tipo benzofenona (UVAbs), estabilizador de luz de amina impedida (HALS) e arilfosfite (fosfite). Os resultados das medições de adesão e cor indicaram que o absorvedor UV benzofenona (UVAbs) e arilfosfite (fosfite) estão envolvidos na delaminação e processos de amarelamento devido à sua fotodegradação. A decomposição dos UVAbs leva à formação de ácido benzóico e fenol. O ácido catalisa a perda de adesão na interface EVA-vidro e o fenol é responsável pelo amarelamento. O impacto destes estabilizadores nas falhas do módulo durante a exposição a UV é superior ao seu efeito estabilizador, portanto, não sendo aconselhável sua aplicação no copolímero de EVA.

Já a presença do aditivo HALS no copolímero de EVA mostrou que pode atrasar a perda de adesão, bem como o amarelamento em comparação com o copolímero de EVA não estabilizado. Além disso, pode ser demonstrado que a descoloração de folhas de EVA contendo fosfite é reduzida na presença de HALS. Consequentemente, este estabilizador HALS pode melhorar a estabilidade do copolímero de EVA durante a exposição a UV a 50°C (JENTSCH *et al.*, 2015).

Diante deste relato da literatura, a hipótese sugerida para o EVA 1 ter sofrido uma menor degradação, comprovada pela análise de FTIR-ATR, apresentar uma maior estabilidade térmica, comprovada pela TG e DTG, e uma menor taxa de degradação média anual de 0,61%, seria a presença de estabilizantes mais eficientes que aqueles presentes no EVA 2.

É importante destacar que o desempenho do módulo 1, exposto por 14 anos, foi de tamanha excelência em todos os quesitos, pois ele é multicristalino apresentando tecnologia diferente aos demais que são monocristalinos, expostos por 13 anos. E sabe-se, em geral, que os módulos multicristalinos apresentam menor eficiência de conversão

em relação aos módulos de silício monocristalinos. E mesmo o módulo 1 tenha ficado um tempo maior, ainda assim, apresentou uma menor taxa de degradação e melhor desempenho.

4.4. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES

O encapsulante é a base para proteger o módulo do ambiente, mantendo a integridade do circuito elétrico, permitindo a manutenção e integridade das propriedades ideais para o desempenho do módulo. Espera-se que o módulo fotovoltaico funcione de forma confiável por 25 a 30 anos sob as condições onde eles estão instalados.

Contrariando essa expectativa, três módulos fotovoltaicos instalados por 13 anos no Estado de Minas Gerais, Brasil, apresentaram resultados da perda do desempenho e vários modos de degradação foram identificados como a descoloração dos encapsulantes, corrosão, delaminação e pontos quentes. Estes modos de degradação causaram a perda das propriedades elétricas. Foi constatado que o desempenho elétrico do módulo fotovoltaico foi afetado devido ao processo de degradação sofrido pelo encapsulante EVA. Este resultado foi comprovado através do levantamento da curva $I-V$, no simulador solar flash, verificando-se a redução na potência máxima dos módulos, aumento substancial nos valores da resistência em série (R_s) dos mesmos e aumento da taxa de degradação média anual. O imageamento termográfico mostrou pontos quentes nos módulos com maior taxa de degradação. Através do teste da luz UV, foi constatado que o módulo 1 não apresentava descoloração do encapsulante.

Por outro lado, nesta mesma região de Minas Gerais, outro módulo, exposto ao campo por 14 anos, atingiu a expectativa de vida útil e teve sua taxa de degradação dentro do permitido. Foi levantada a hipótese da presença do cério em seu vidro, a presença do elemento cério foi investigada através das técnicas FTIR-ATR e MEV-EDS, não sendo encontrado cério nos vidros dos módulos.

A degradação do encapsulante pode induzir outras formas de degradação no módulo: delaminação, pontos quentes, corrosão das interconexões metálicas e formação de bolhas.

A técnica de FTIR-ATR permitiu caracterizar a degradação através da identificação dos grupos funcionais, tais como, carbonilas, hidroxilas, dentre outros, que são produtos de reações características do processo de degradação por radiação UV. O

valor encontrado para o *IC* confirmou a degradação sofrida pelo encapsulante e a análise do espectro permitiu confirmar a presença de hidroxila de ácido carboxílico, indicando a presença do ácido acético. Além de contribuir para a descoloração do EVA, o ácido acético provoca a diminuição do pH, podendo causar a corrosão das partes metálicas das conexões elétricas internas dos módulos fotovoltaicos.

Como produtos da degradação do encapsulante EVA, têm-se a formação de gases CO, CO₂ e CH₄ que podem ficar aprisionados, causando a formação de bolhas e, conseqüentemente, a possibilidade da formação de pontos quentes. Uma maior difusão desses gases será possível na cadeia polimérica com menor grau de cristalinidade.

O resultado da análise termogravimétrica confirmou que o encapsulante EVA de maior estabilidade térmica foi o que apresentou os melhores resultados dos parâmetros elétricos e a ausência de pontos quentes no imageamento termográfico. Desta forma, conclui-se que o encapsulante contribui diretamente para o bom desempenho elétrico e térmico e confere longevidade ao módulo fotovoltaico.

É necessário investigar os motivos pelos quais os módulos instalados nas mesmas regiões, operando sob as mesmas condições climáticas e tendo, praticamente, os mesmos tempos de instalação, apresentam diferentes níveis de degradação do encapsulante. Uma hipótese sugerida foi que diferentes estabilizantes estão presentes no encapsulante EVA. Isto precisa ainda ser mais bem investigado, uma vez que é de fundamental importância promover mecanismos de estabilização do copolímero de EVA, enquanto encapsulante de módulos fotovoltaicos.

CAPÍTULO 5: DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO ENCAPSULANTE: NANOCOMPÓSITO ENCAPSULANTE EVA COM ÓXIDO DE GRAFENO (EVA/GO)

O capítulo 5 tem como objetivo avaliar a aplicabilidade de nanocompósitos do encapsulante EVA com óxido de grafeno (EVA/GO) como encapsulante de módulos fotovoltaicos de silício cristalino, caracterizando-os, antes e depois de terem passado por processos de envelhecimento acelerado (em câmara Weather-Ometer e em câmara de raios UVB), pelas técnicas: FTIR-ATR, TG/DTG e DSC. Para a preparação dos nanocompósitos foram avaliados, através do MET (microscopia de transmissão) duas amostras de GO, sendo uma com mais grupos oxigenados e contendo 5 folhas e outra com menos grupos oxigenados e com 12 folhas. O GO com menos grupos oxigenados apresentou uma melhor dispersão em ciclohexano e assim foi utilizado para a preparação dos nanocompósitos EVA/GO. Na etapa de secagem do solvente, a substituição da estufa pela evaporação *casting* mostrou-se mais eficiente na obtenção de nanocompósitos mais uniformes. Embora tenha verificado que a adição do GO ao encapsulante EVA minimizou a degradação deste encapsulante, foi constatado através da espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis) e das medidas da irradiância solar pela célula de referência, que somente a concentração de 0,25% (m/m) de GO poderia ser aplicada na utilização de módulos fotovoltaicos. Isto porque, nas outras concentrações, a transparência (com 90% de transmissão de luz solar), reduziu significativamente. Acredita-se que os aditivos presentes no encapsulante EVA comercial utilizado, a falta de homogeneidade do nanocompósito e a metodologia de processamento dos filmes afetaram os resultados obtidos.

5.1. INTRODUÇÃO

O interesse e desenvolvimento da nanotecnologia nas últimas décadas levaram a um crescimento e grande interesse pela área de nanocompósitos devido às propriedades especiais apresentadas por estes materiais. Este capítulo aborda tópicos relevantes sobre

o óxido de grafeno (*graphene oxide*–GO) e nanocompósitos. Este estudo tem como objetivo levantar argumentos para a escolha do GO, para ser usado no desenvolvimento de um novo encapsulante, que seja mais resistente à radiação UV, a fim de ser empregado em módulos fotovoltaicos de silício cristalino.

Os materiais compósitos são aqueles formados pela combinação de mais de um tipo de material, que não estão ligados por ligações químicas. Eles têm sido desenvolvidos com o objetivo de melhorar propriedades químicas e físicas, criando novas possibilidades de aplicações. A produção de nanocompósitos poliméricos pode ser a chave para modificar e melhorar as propriedades do encapsulante EVA. A incorporação de cargas nanométricas em uma matriz polimérica combina a leveza, flexibilidade e transparência de polímeros com as propriedades das nanocargas e é amplamente utilizada nas indústrias automobilística, aeronáutica, aeroespacial e de embalagens (MARASCHIN, 2016).

Para melhorar as propriedades do EVA como um encapsulante de módulos fotovoltaicos, pesquisadores estão estudando a possibilidade de adicionar novos materiais em seu processamento (SEBASTIAN, J. *et al.*, 2015).

A adição de espécies de terras raras como $Y_2SiO_5: Ce^{3+}, Yb^{3+}$ ao EVA melhorou a condutividade térmica e a adesão ao substrato sem prejudicar sua propriedade óptica e o isolamento elétrico, como mostrado nos trabalhos de Xue e colaboradores (2015). Uma boa adesão (houve um aumento de 31% na força de adesão) de materiais encapsulantes em módulos fotovoltaicos evita a entrada de gases, umidade e acúmulo de água líquida, proporcionando proteção contra a corrosão. E ainda, foi verificado o aumento no módulo de Young, resistência à tração e alongamento na ruptura, redução da absorção de água e melhores propriedades de barreira de gás, melhoria da estabilidade térmica e condutividade elétrica (XUE *et al.*, 2015).

É essencial desenvolver um novo material encapsulante que supere as desvantagens como a susceptibilidade de se degradar após ser exposto à radiação UV e/ou a temperaturas elevadas por certo tempo. Para os autores Na Ayutthaya e Wootthikanokkhan (2008) seria interessante também o novo encapsulante apresentar vantagens como maior transparência (transmitância de luz) e propriedades hidrofóbicas.

A incorporação de novos materiais a uma matriz polimérica já se mostrou eficiente em relação a melhorias significativas em suas propriedades, em comparação com o polímero de base, como apresentado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Incorporação de novos materiais ao EVA e melhorias em suas propriedades.

| Autores | Material adicionado | Novo material e aplicação | Propriedade modificada no EVA |
|--------------------------------------|--|---|---|
| Soheilmoghaddam <i>et al.</i> (2017) | Plaquetas de grafeno | Compósito EVA/GNP Membranas, embalagens e aplicação em sensores elétricos. | Aumento no módulo de Young, resistência à tração e alongamento na ruptura; redução da absorção de água e melhores propriedades de barreira de gás; melhoria da estabilidade térmica e condutividade elétrica. |
| Sebastian <i>et al.</i> (2015) | ZnSe | Nanocompósito ZnSe/EVA. Módulo fotovoltaico. | Maior estabilidade térmica, resistência à tração e melhor adesão. |
| Yuan <i>et al.</i> (2014) | Nanofolhas de grafeno com nanoplaquetas 2D AlOOH | Nanocompósito nanohíbrido/EVA. | Melhorias na estabilidade térmica e propriedades mecânicas. |
| Valentim <i>et al.</i> (2014) | TiO ₂ | EVA/TiO₂. Materiais poliméricos que são expostos à luz. | Proteção contra radiação UV. |
| Kuila <i>et al.</i> (2012) | Octadecil amina (ODA) e grafeno (G) | ODA-G/EVA compósitos. Materiais duráveis mecanicamente e termicamente estáveis. | Melhora na estabilidade térmica, elétrica e mecânica. |
| Passos <i>et al.</i> (2011) | SiO ₂ | Nanocompósito EVA/SiO₂. | Melhorias na estabilidade térmica. |

As múltiplas propriedades do copolímero de EVA em combinação com outros materiais mostram claramente um vasto campo tecnológico a ser explorado pelos pesquisadores. Além das propriedades de transmitância, o encapsulante fornece suporte mecânico à estrutura e configuração da célula, proporcionando acoplamento óptico apropriado, proteção de célula fotovoltaica contra a ação de agentes externos e isolamento elétrico para elementos do módulo fotovoltaico (KIM *et al.*, 2016; LÓPEZ-ESCALANTE *et al.*, 2016; XUE *et al.*, 2015). Quando um material encapsulante é escolhido, estes são requisitos que devem ser levados em conta.

Neste capítulo 5 serão apresentadas as principais propriedades e trabalhos que usaram o GO para a formação de um novo material a fim de potencializar alguma propriedade presente no material de origem. Devido às propriedades do GO, este demonstrou ser promissor no desenvolvimento de nanocompósitos com a matriz polimérica do copolímero de EVA, com perspectiva de melhoria nas propriedades específicas, para seu uso como encapsulante em módulos fotovoltaicos.

5.2. NANOTECNOLOGIA E NANOCOMPÓSITOS

A última década do século XX foi marcada pela consolidação e crescimento acelerado de pesquisas no campo das Nanociências e Nanotecnologias (N&N). O princípio básico que suporta a N&N se baseia no fato de que propriedades da matéria dependem não só da sua composição e estrutura, como também de seu tamanho e formato (ZARBIN e OLIVEIRA, 2013).

A nanotecnologia é uma das áreas mais importantes para o desenvolvimento de novos materiais. Os nanomateriais estão sendo produzidos para diversas aplicações tecnológicas, seja pela redução das dimensões de estruturas maiores, seja pela síntese a partir de processos químicos ou físicos. Como por exemplo, os nanocompósitos poliméricos são amplamente estudados por apresentarem melhorias significativas em suas propriedades, tais como: ópticas, térmicas, elétricas e mecânicas, em comparação com o polímero base (VALENTIM *et al.*, 2014; ZARBIN e OLIVEIRA, 2013).

Os nanocompósitos são materiais com partículas de dimensões nanométricas que são dispersas em uma matriz polimérica homogeneamente e cuja partícula dispersa tem pelo menos uma de suas dimensões com até 100 nm. Estruturas nessa escala apresentam propriedades funcionais únicas não encontradas na escala macro.

Os nanocompósitos poliméricos contendo dióxido de titânio, por exemplo, podem exibir melhores propriedades ópticas, elétricas, térmicas, mecânicas, de barreira e de degradação fotocatalítica (VALENTIM *et al.*, 2014).

O emprego da nanotecnologia para a estabilização da fotodegradação em módulos fotovoltaicos foi feito por Carvalho (2011). Em sua tese, ele estudou a estabilização contra fotodegradação do copolímero EVA por adição de nanopartículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /quartzo irradiado com raios gama para uso fotovoltaico. Concluiu que o novo material apresentou uma melhor estabilização frente à fotodegradação.

Dentre os materiais presentes na área da nanotecnologia, um dos mais estudados e utilizados atualmente são os nanomateriais do carbono, sendo que os mais representativos são: os nanotubos de carbono e o grafeno (ZARBIN e OLIVEIRA, 2013). Neste trabalho, será dado maior destaque ao óxido de grafeno.

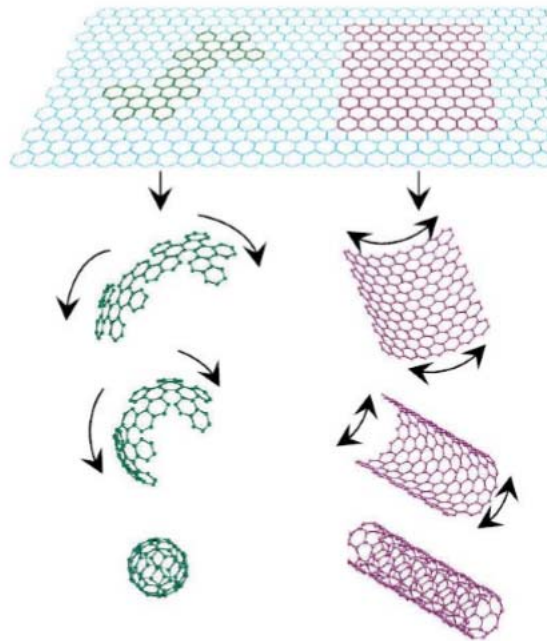
5.3. ÓXIDO DE GRAFENO

O grafeno tem atraído interesse em diversas áreas da pesquisa, por apresentar características únicas, como sua excelente condutividade elétrica, condutividade térmica e transparência óptica e flexibilidade mecânica. Seu emprego em compósitos poliméricos tem sido verificado de forma bastante positiva, uma vez que potencializa algumas propriedades do polímero, tais como mecânica e elétrica, dentre outras (KUILA *et al.*, 2012).

O grafeno consiste em uma monocamada plana de átomos de carbono organizados em uma rede bidimensional. A ligação desses átomos ocorre no formato de hexágonos perfeitos, em estrutura parecida com a de uma colmeia (MEHL *et al.*, 2014). A modificação superficial do grafeno ocorre através da formação de ligações químicas (modificação covalente C-C) ou π - π (modificação não covalente). Tais tipos de modificação de superfície do grafeno facilitam a dispersão homogênea de grafeno nas matrizes poliméricas, levando à formação de sistemas de alto desempenho (KUILA *et al.*, 2012).

A partir do grafeno é possível obter materiais com outras dimensionalidades, como nanotubos (1D) ou fulerenos (0D), como é mostrado na Figura 5.1. O que justifica esta versatilidade é o fato de o carbono interagir com outros átomos através dos mais diferentes orbitais híbridos (sp , sp^2 e sp^3 , nas ligações sigma (σ)), bem como realizar ligações múltiplas (uma ou duas ligações pi (π)), nos orbitais “p” puros restantes (não híbridos) (MEHL *et al.*, 2014).

Figura 5.1. Construção de materiais com outras dimensionalidades a partir de uma monocamada de grafeno.

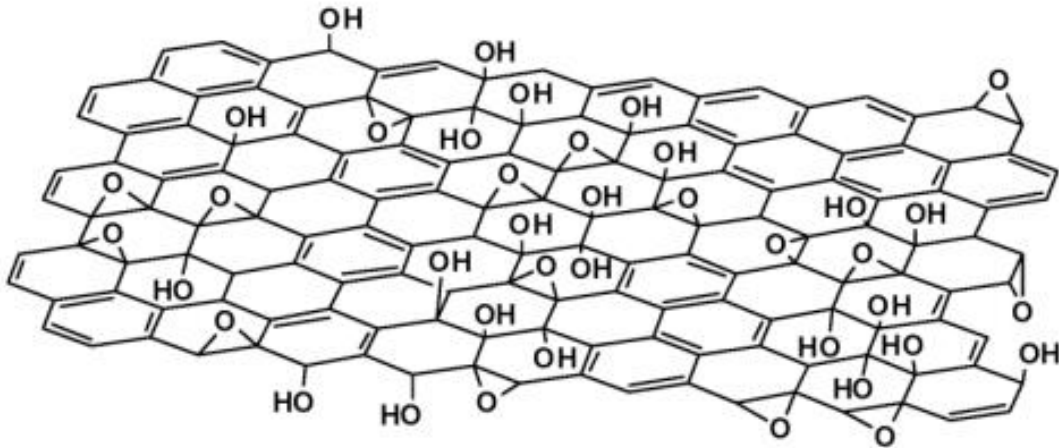


Fonte: GOMES *et al.* (2015).

O óxido de grafeno é formado pelo empilhamento de camadas de grafeno, obtido pela oxidação do grafite quimicamente modificado e amplamente estudado como reforço para nanocompósitos poliméricos (GOMES *et al.*, 2015). O GO é uma camada única de átomos de carbono que contém ligações C–C e C–O com hibridização sp^2 (planar) e sp^3 (tetraédrica) e que é considerado um novo tipo de macromolécula quimicamente lábil e higroscópica sob condições ambientais (VIANA *et al.*, 2015).

A estrutura do GO é altamente dependente do tipo e condições da reação em que foi preparado e existem vários modelos que explicam essa estrutura. Um modelo recente sugere que a estrutura do óxido depende dos oxidantes usados, da origem do grafite e das condições de reação. No entanto, é importante destacar que a estrutura do GO não foi totalmente elucidada. Algumas questões envolvendo a rede hexagonal, a planaridade, a ligação do oxigênio ao carbono e as propriedades ácidas em soluções aquosas permanecem abertas (EDWARDS e COLEMAN 2013; MARASCHIN, 2016; MEHL, H. *et al.*, 2014; NANDA *et al.*, 2015; POTTS *et al.*, 2011). A Figura 5.2 apresenta uma estrutura típica do GO.

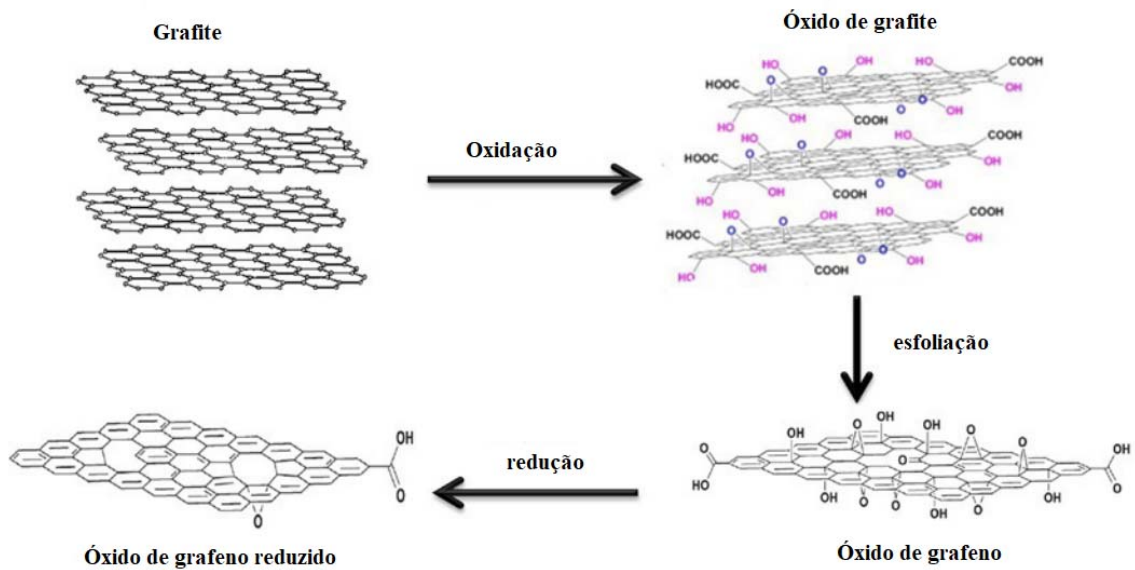
Figura 5.2. Estrutura típica do óxido de grafeno.



Fonte: MARASCHIN (2016).

O GO é geralmente preparado pela oxidação do grafite, dando à sua estrutura características de hidrofiliçidade, dispersibilidade e compatibilidade com diversas matrizes poliméricas. A introdução de grupos funcionais (tais como hidroxila e epóxi) resulta no aumento do espaçamento interlamelar, bem como na alteração da hibridação dos átomos de carbono oxidados, de sp^2 para sp^3 , os níveis de oxidação variam com base no método de preparação e do tipo de grafite precursor. Estes grupos intercalados são responsáveis pela quebra das interações dipolo instantâneo–dipolo induzido (Forças de Van Der Waals) e o efeito mais visível da oxidação é a mudança de cor de cinza para marrom (CISZEWSKI e MIANOWSKI, 2014; EDWARDS e COLEMAN 2013; GAO, 2015; MARASCHIN, 2016; MCALLISTER *et al.*, 2007; MEHL, H. *et al.*, 2014; NANDA *et al.*, 2015; POTTS *et al.*, 2011; SHAH *et al.*, 2015). As dispersões formadas podem ser posteriormente reduzidas, por meio de diversos agentes redutores, tais como a hidrazina e o borohidreto de sódio. Dessa forma, conforme Figura 5.3, é obtido o óxido de grafeno reduzido (*reduced graphene oxide - rGO*) (MEHL *et al.*, 2014).

Figura 5.3. Representação esquemática do processo de obtenção do GO e do rGO.



Fonte: Adaptado de ZARBIN e OLIVEIRA (2013).

A presença de grupos oxigenados na estrutura do GO contribui para sua dispersão em meio polar, facilita sua interação com outros materiais, o que contribui para a produção de compósitos poliméricos e também facilita a modificação de ligações covalentes e não covalentes, permitindo o desenvolvimento de materiais distintos à base de grafeno (BADHULIKA *et al.*, 2015; CAMARGOS *et al.*, 2017; DING *et al.*, 2012; LEE *et al.*, 2010; VIANA *et al.*, 2015).

Apesar dessas vantagens das presenças dos grupos oxigenados, é importante ressaltar que apresenta como desvantagem a falta de homogeneidade na estrutura e a presença de defeitos que acabam reduzindo a condutividade elétrica do material. A fim de restabelecer essa propriedade no material, deve-se minimizar a quantidade de grupos funcionais por meio de reações de redução, formando-se o rGO (MARASCHIN, 2016).

O restabelecimento da condutividade elétrica ocorre pelo fato de as ligações π serem refeitas, eliminando os radicais anteriormente anexados e retornando com a rede grafítica característica do grafeno (CAMARGOS *et al.*, 2017).

A redução do GO durante o processamento ocorre entre 100 e 250°C. Quanto mais reduzido o GO, maior é a sua condutividade. Para reduzi-lo a baixas temperaturas, deve-se adicionar agentes redutores. Estudos mostraram a possibilidade de redução do GO durante o processamento de EVA à temperatura de 100°C usando diferentes agentes

redutores, menos tóxicos aos comumente utilizados. Embora se tenha provado essa possibilidade, o aumento da condutividade apresentou variações menores se comparado à realização da redução antes do processamento (LIU *et al.*, 2017).

Kuila e colaboradores (2012) prepararam o óxido de grafeno pelo método modificado de Hummers e a modificação superficial, através da funcionalização de GO foi realizada com octadecilamina (ODA) formando assim ODA-G. Para realizar essa funcionalização, reagiu-se o GO com octadecilamina em uma reação em dispersão e, na sequência, removeram-se os grupos do GO não reagidos por uma reação de redução. Neste trabalho, foi relatada a preparação e a caracterização dos compósitos de EVA e ODA-G, demonstrando que os compósitos ODA-G/EVA têm potencial para serem aplicados como materiais mecanicamente duráveis e termicamente estáveis. Os resultados mostraram boa compatibilidade e boa dispersão, apresentando aumento no módulo de Young com adição progressiva do GO, melhor resistência térmica e menor resistência elétrica se comparado ao copolímero de EVA puro. Os autores também atribuíram os resultados à interação interfacial forte entre o grupo amino do grafeno modificado e a parte polar do acetato presente na cadeia do EVA (KUILA *et al.*, 2012).

Bahmanyar e colaboradores (2015) prepararam o óxido de grafeno para ser usado em filmes nanocompósitos EVA/GO. Os resultados mostraram que foram obtidos filmes de nanocompósitos impermeáveis, com boa estrutura morfológica e propriedades mecânicas melhoradas. Uma propriedade interessante analisada neste artigo, que pode ser associada ao uso em módulos fotovoltaicos é o teste de permeabilidade ao oxigênio. Os resultados das medidas de permeabilidade mostraram que os filmes não são permeáveis ao oxigênio (BAHMANYAR *et al.*, 2015). O encapsulante EVA é suscetível ao ataque de oxigênio molecular em reações do tipo auto-oxidação. Esta pesquisa indicou boas perspectivas para o uso dos filmes do nanocompósito EVA/GO como encapsulante para módulos fotovoltaicos.

O caráter polar do copolímero de EVA, pela presença do grupo acetato de vinila, permite a formação de mais e melhores interações com nanocargas adicionadas, quando comparado com polietileno. Sendo assim, espera-se que os grupos polares do GO possam interagir, estabelecendo interações energeticamente favoráveis, com matriz polimérica do EVA.

O uso do óxido de grafeno para produção de nanocompósitos com o copolímero de EVA tem crescido, com potencial de aplicações em diversas áreas. Esses

nanocompósitos apresentam variações significativas nas propriedades do copolímero de EVA com pequenas quantidades adicionadas. Em comparação ao copolímero puro, eles apresentam maior condutividade elétrica, maior resistência à degradação térmica e maior resistência mecânica. Dessa maneira, esse material mostra-se promissor para o uso em módulos solares.

Neste capítulo foram apresentadas as principais propriedades e trabalhos que usaram o GO para a formação de um novo material a fim de potencializar alguma propriedade presente no material de origem. Devido às propriedades do GO, este demonstrou ser promissor no desenvolvimento de nanocompósitos com a matriz polimérica do encapsulante EVA, com perspectiva de melhoria nas propriedades específicas, para seu uso como encapsulante em módulos fotovoltaicos.

As propriedades do GO tornam-se atrativas para o desenvolvimento de um novo encapsulante, nanocompósito EVA/GO, para o uso em módulos fotovoltaicos, a fim de apresentar uma melhor estabilização frente à radiação UV.

5.4. METODOLOGIA

5.4.1. PREPARO DO NANOCOMPÓSITO EVA/GO

Para a confecção dos nanocompósitos EVA/GO, foram utilizados dois tipos de GO: da Sigma-Aldrich, com 15 a 20 folhas e de 4 a 10% m/m oxidado na borda, denominado de GOA, com menos grupos oxigenados e o fornecido pelo CTNano/UFMG (Centro de Tecnologia em Nanomateriais/UFMG), com até 10 folhas, grau de oxidação 40% m/m, denominado de GOC, com mais grupos oxigenados.

Inicialmente, cortou-se o encapsulante EVA oriundo da China (ASTENIK SOLAR, 2015), denominado de EVA comercial, de espessura de 0,35 mm, em pedaços menores, conforme Figura 5.4. Para cada uma das seis amostras pesou-se 0,50 g do EVA comercial. Após colocá-las em béqueres, adicionou-se 30 mL do solvente ciclohexano P.A., solvente apolar, da Cinética Química. O sistema foi submetido à agitação magnética por aproximadamente 20 min até completa dissolução do encapsulante.

Figura 5.4. Amostra do encapsulante EVA comercial.

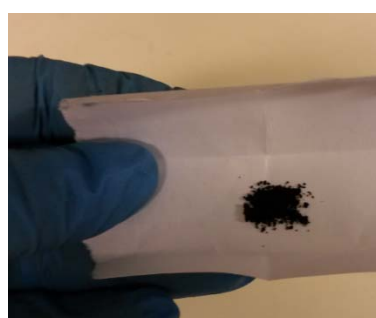


Para a dispersão do GOA, de diferentes concentrações (0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 2,00% m/m de GO), usou-se entre 5 a 10 mL do solvente ciclohexano de acordo com a quantidade de GO. Esse mesmo procedimento foi seguido para as amostras do GOC.

Na Tabela 5.2, estão expressas as quantidades de GO necessárias para satisfazer as concentrações na matriz polimérica. As amostras com GOA foram submetidas à agitação ultrassônica durante 10 a 15 min para as concentrações de GOA 0,25% e 0,50% m/m e 20 min para as concentrações de GOA a 0,75%, 1% e 2%. Já as amostras de GOC foram submetidas à agitação ultrassônica durante aproximadamente 1 h e 30 min, podendo chegar a 2 h. A dispersão do GOC em ciclohexano foi bem menos favorecida que a de GOA.

A Figura 5.5 apresenta uma massa de GOA em pó e depois de submetida à agitação ultrassônica em ciclohexano.

Figura 5.5. Amostra de GOA: (a) pó e (b) após submetidas à agitação ultrassônica.



(a)



(b)

Tabela 5.2. Concentração % (m/m) de GO, massa do encapsulante EVA e massa do óxido de grafeno (GOA ou GOC).

| AMOSTRA | Concentração / % (m/m) de GO | Massa EVA / g ± 0,0001 | Massa GO g ± 0,00001 |
|-------------------------|---|-----------------------------------|---------------------------------|
| Encapsulante EVA | 0,00 | 0,5000 | 0,00000 |
| EVA/GO 0,25% | 0,25 | 0,5000 | 0,00125 |
| EVA/GO 0,50% | 0,50 | 0,5000 | 0,00250 |
| EVA/GO 0,75% | 0,75 | 0,5000 | 0,00375 |
| EVA/GO 1,00% | 1,00 | 0,5000 | 0,00500 |
| EVA/GO 2,00% | 2,00 | 0,5000 | 0,01000 |

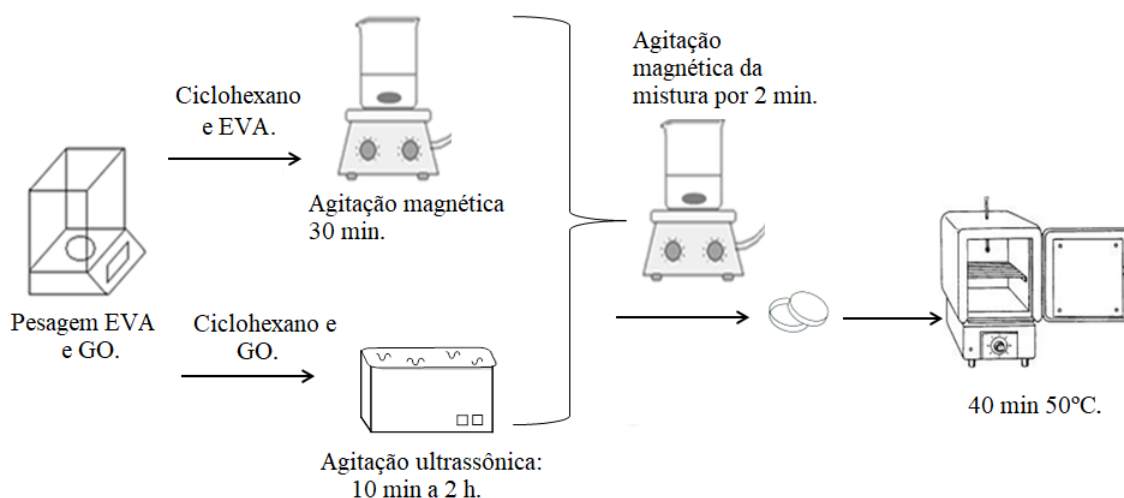
Após dispersão do GOA e o encapsulante EVA no solvente ciclohexano, misturou-se as duas dispersões e agitou-se até a obtenção de uma mistura uniforme, por aproximadamente 2 min. Desta mesma forma procedeu-se para as amostras com GOC.

Cada amostra foi vertida em uma placa de Petri e foram deixadas na estufa, aproximadamente por 40 minutos, na temperatura de 50°C, para evaporação do ciclohexano e secagem da amostra. O procedimento para a obtenção das amostras dos nanocompósitos foi realizado em triplicatas.

Para efeito de comparação, realizou-se a preparação do filme apenas do EVA comercial, sem adição de GO, ou seja, o mesmo passou pela dissolução com o ciclohexano e aquecimento na estufa para evaporação do solvente, sendo a amostra denominada de EVA. Portanto, a amostra EVA comercial será usada sem o processamento com o ciclohexano e a amostra denominada de apenas EVA será aquela que passou pelo processamento com ciclohexano.

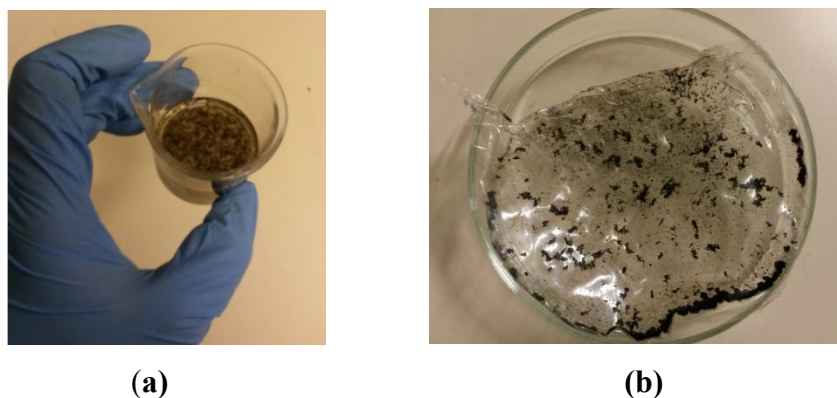
A Figura 5.6 ilustra o procedimento para obtenção do nanocompósito EVA/GOA e EVA/GOC.

Figura 5.6. Procedimento da preparação do nanocompósito EVA/GOA e EVA/GOC.



Os filmes formados pelo GO com grupos mais oxigenados (GOC) não ficaram uniformes, conforme Figura 5.7. Portanto, optou-se por envelhecer apenas as amostras dos nanocompósitos EVA/GOA com menos grupos oxigenados.

Figura 5.7. Nanocompósito EVA/GO amostra de 2% (m/m) de GO: (a) mistura EVA/GOC e (b) filme nanocompósito EVA/GOC.



Parte das amostras dos nanocompósitos EVA/GOA foi envelhecida artificialmente em câmara de intemperismo Weather-Ometer Enclosed Xenon Arc Lamp e outra parte na câmara de UVB. Para efeito de comparação, um grupo de amostras não foi envelhecido. As amostras obtidas apresentaram a espessura de $0,13 \pm 0,02$ mm.

As amostras das seis concentrações diferentes, conforme mostrado na Tabela 5.2, foram irradiadas por 800 h a $0,35 \text{ W/m}^2$ e $\lambda = 340 \text{ nm}$, na câmara Weather-Ometer

Enclosed Xenon Arc Lamp, da marca Atlas Ci 4000, de acordo com a norma ASTM G 155, que usa fontes de luz UV de arco de xenônio para simular a exposição à luz solar natural. Utilizou-se o seguinte ciclo: 102 minutos de luz, seguidos de 18 minutos de luz e molhamento, com temperatura de $63 \pm 5^\circ\text{C}$ (LIU *et al.*, 2014).

Outro grupo de amostras das seis concentrações diferentes foi exposto à radiação da luz $\lambda = 313 \text{ nm}$ UVB, por 100 h, a $0,67 \text{ W/m}^2$ e na câmara UV2000TM Fluorescent UV/Condensation Weathering Device, da marca Atlas UV Condenser UC1, em ciclos de 12 h (8 h consecutivas de exposição à radiação ultra violeta a $60 \pm 2^\circ\text{C}$ e 4 horas consecutivas em umidade, sem luz, a $40 \pm 2^\circ\text{C}$).

Na Tabela 5.3 estão descritas as concentrações das amostras, e a identificação atribuída para cada nanocompósito EVA/GOA de acordo com cada ensaio na câmara de envelhecimento. As câmaras serão identificadas como UVB (câmara UVB) e WO (câmara Weather-Ometer).

Tabela 5.3. Identificação das amostras do encapsulante EVA e nanocompósitos EVA/GOA confeccionados.

| AMOSTRA | Sem envelhecer | Submetida à câmara Weather-Ometer | Submetida à câmara UVB |
|--|----------------|-----------------------------------|------------------------|
| Encapsulante EVA processado com ciclohexano | EVA | EVA WO | EVA UVB |
| Encapsulante EVA não processado com ciclohexano | EVA comercial | EVA comercial WO | EVA comercial UVB |
| EVA/GOA 0,25% | 0,25% | 0,25% WO | 0,25% UVB |
| EVA/GOA 0,50% | 0,50% | 0,50% WO | 0,50% UVB |
| EVA/GOA 0,75% | 0,75% | 0,75% WO | 0,75% UVB |
| EVA/GOA 1,00% | 1,00% | 1,00% WO | 1,00% UVB |
| EVA/GOA 2,00% | 2,00% | 2,00% WO | 2,00% UVB |

5.4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS: ENCAPSULANTE EVA E GO

5.4.2.1. Encapsulante EVA

Como material de referência, utilizou-se uma amostra do encapsulante EVA, denominado neste trabalho de EVA comercial, oriundo de um dos maiores fabricantes de materiais fotovoltaicos no mercado solar chinês. A empresa é localizada em Zhejiang e Províncias de Jiangsu, China (ASTENIK SOLAR, 2015).

A amostra de EVA comercial foi comparada ao encapsulante EVA fornecido pelo PRL/ASU (*Photovoltaic Reliability Laboratory*), da *Arizona State University*. Este laboratório dedica-se à pesquisa de confiabilidade de módulos fotovoltaicos. Comparou-se as bandas obtidas nos espectros de FTIR-ATR, obtidos no equipamento da marca: Bruker, modelo: Alpha e método *Diamond* com uma faixa de varredura de 400 a 4000 cm^{-1} . As medidas foram obtidas a partir de uma média de 32 exames e com uma resolução de 4 cm^{-1} .

As medidas da difração de raios (DRX) foram obtidas em um difratômetro SHIMADZU, XRD-7000, equipamento com tubo $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), 30 kV e 30 mA, varredura entre 10° e 80° (2θ), com amostra submetida a 30 rpm com o objetivo de minimizar qualquer possível orientação preferencial, velocidade de varredura 4 graus/min, incremento $0,05^\circ$ (2θ), constante de tempo 0,75 segundos por incremento, equipado com óptica policapilar de foco paralelo e monocromador de grafite.

5.4.2.2. Óxido de grafeno - GO

As duas amostras de GO: GOA e GOC foram caracterizadas pela microscopia eletrônica de transmissão (MET), realizadas no Centro de Microscopia da UFMG. As micrografias de MET foram obtidas em um equipamento FEI TECNAI G2-12, Spirit Biotwin FEI, operando em vácuo com feixe de elétrons (filamento de tungstênio) de 200 kV. As amostras foram preparadas pelo gotejamento de dispersões aquosas de GO em grades de carbono/cobre de 200 mesh.

A amostra de GOA foi caracterizada pelas curvas das análises de termogravimetria (TG) e da termogravimetria derivada (DTG) que foram obtidas por meio do equipamento da SHIMADZU DTG-60H, com razão de aquecimento de

20°C/min, partindo de aproximadamente 30°C e indo até 900°C, fluxo de gás nitrogênio foi de 20 mL/min.

5.4.3. CARACTERIZAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO EVA/GO

Para a caracterização das amostras do novo encapsulante utilizou-se as seguintes técnicas: espectroscopia na região do infravermelho por reflectância total atenuada (FTIR-ATR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria na região do ultravioleta e visível (UV-vis) e transmissão de luz solar pelo medidor da irradiação solar e difração de raios X (DRX).

5.4.3.1. FTIR-ATR

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier por reflectância total atenuada foram obtidos no equipamento da marca: Bruker, modelo: Alpha e método *Diamond* com uma faixa de varredura de 400 a 4000 cm^{-1} . As medidas foram obtidas a partir de uma média de 32 exames e com uma resolução de 4 cm^{-1} .

É importante ressaltar que a região de interesse dos espectros FTIR-ATR obtidos para as amostras foi submetida ao processo de deconvolução para separar possíveis bandas que estivessem sobrepostas. O procedimento foi realizado por meio do Software OMNIC™, utilizando-se a função matemática Lorentziana para ajustar melhor a curva.

Os índices, carbonila (*IC*) e éster (*IE*), dados, respectivamente, pelas expressões (4.3) e (5.1), foram determinados a partir das razões entre o valor de absorvância (*A*) do modo vibracional de estiramento do grupo carbonil éster em 1735 cm^{-1} (vibração de estiramento C=O de –COO–) e 1019 cm^{-1} (vibração de estiramento C–O–C de –COO–) que são grupos éster de segmentos de acetato de vinila e o modo vibracional simétrico de estiramento do metileno (–CH₂–) em 2850 cm^{-1} (JENTSCH *et al.*, 2015; JIN *et al.*, 2010a; LIU *et al.*, 2014).

$$IE = \frac{A_{1019}(\text{éster})}{A_{2850}(\text{metileno})} \quad (5.1)$$

5.4.3.2. Análises térmicas

As curvas das análises de TG e DTG foram obtidas por meio do equipamento da SHIMADZU DTG-60H, com razão de aquecimento de 20°C/min, partindo de aproximadamente 30°C e indo até 600°C. Para as amostras envelhecidas pela câmara UBV e para as amostras não envelhecidas o fluxo de gás nitrogênio foi de 30 mL/min e para amostras envelhecidas pela câmara WO, o fluxo foi de 20 mL/min.

As medidas de DSC foram realizadas em corrida única por meio do equipamento da SHIMADZU DSC-60. As amostras foram encapsuladas em cadinhos de alumínio e submetidas ao ensaio de DSC em atmosfera de nitrogênio molecular para evitar reações de degradação oxidativa durante o aquecimento. As condições experimentais usadas seguiram as utilizadas no trabalho de Ottersböck e colaboradores (2017). A taxa de aquecimento foi de 10°C/min, de 0 a 150°C, com fluxo de gás foi de 50 mL/min. A temperatura e a entalpia de fusão foram avaliadas segundo a norma ISO 11357-3.

A entalpia de fusão foi calculada pela integral dos dois picos que apareceram entre aproximadamente 40°C e 80°C. A cristalinidade foi obtida através da expressão (4.4) (HOANG *et al.*, 2013; HIRSCHL *et al.*, 2013; OTTERSBOECK, *et al.* 2017; VALENTIM *et al.*, 2014).

5.4.3.3. MEV

As amostras dos nacompositos EVA/GO e EVA foram caracterizadas também pela análise de microscopia eletrônica de varredura, realizadas no Centro de Microscopia da UFMG, utilizando um microscópio Quanta 20-FEG-FEI, com tensão de aceleração de 200 V a 30 kV. As amostras foram metalizadas, sendo depositada uma fina camada de ~10 nm de ouro, utilizando um pulverizador catódico Sputter coater, da empresa Kurt J. Lesker Co./USA com um alvo de ouro sob atmosfera de argônio.

5.4.3.4. Espectroscopia na região do UV-vis e medidor de radiação solar

As medidas da transmitância dos filmes dos nanocompositos EVA/GO, EVA e EVA comercial foram realizadas no espectrofotômetro SHIMADZU UV-3600, com

resolução de 1 nanômetro, que operou no modo transmitância na faixa de 250 nm a 800 nm.

Para as medidas da transmissão dos filmes frente à radiação solar usou-se a célula de referência Multifunction Solar PV Irradiance Meters Solar Survey 200R. A irradiância no dia da análise foi de 1008 W/m², temperatura de 25°C. Mediu-se a irradiância sobre o próprio filme e com o filme aderido ao vidro, da Willon Glass, de 100 µm de mesma composição aos usados em módulos fotovoltaicos de silício cristalino.

5.4.3.5. DRX

Para as amostras dos nanocompósitos EVA/GO de 0,25% e 2,00% m/m e a amostra de GO foram realizadas as medidas de DRX no difratômetro SHIMADZU, XRD-7000, equipamento com tubo CuK α ($\lambda= 1.54056 \text{ \AA}$), 30 kV e 30 mA, varredura entre 10° e 80° (2 θ), com amostra submetida a 30 rpm com o objetivo de minimizar qualquer possível orientação preferencial, velocidade de varredura 4 graus/min, incremento 0,05° (2 θ), constante de tempo 0,75 segundos por incremento, equipado com óptica policapilar de foco paralelo e monocromador de grafite.

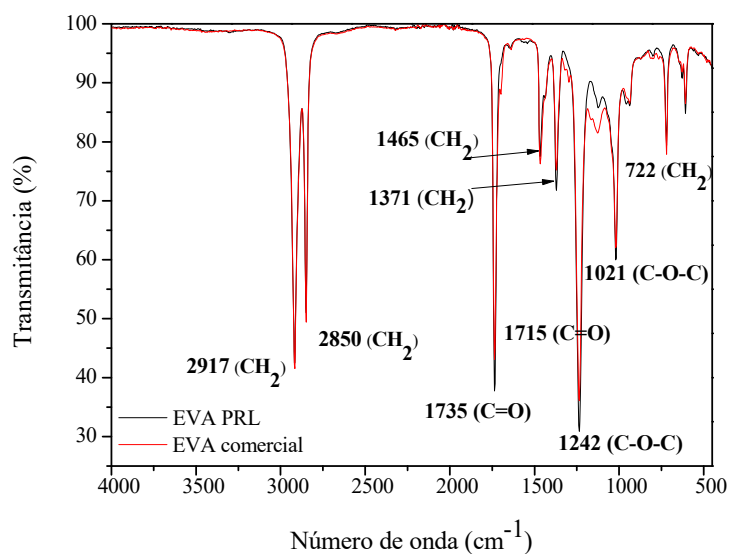
5.5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.5.1. MATERIAIS: ENCAPSULANTE EVA E GO

5.5.1.1. FTIR-ATR – EVA PRL e EVA comercial

Os espectros de FTIR-ATR do EVA PRL e EVA comercial são apresentados na Figura 5.8; são indicadas as bandas típicas do EVA sendo as bandas correspondentes ao acetato de vinila em 1735, 1715, 1242, 1021 e 607 cm⁻¹ e de etileno a 2917, 2850, 1465, 1371 e 722 cm⁻¹ (D'AMELIA *et al.*, 2016; JIN *et al.*, 2010a; KHODKAR e EBRAHIMI, 2011; OTTERSBOCK *et al.*, 2017).

Figura 5.8. Espectros FTIR-ATR para as amostras do encapsulante EVA: EVA PRL e EVA comercial.

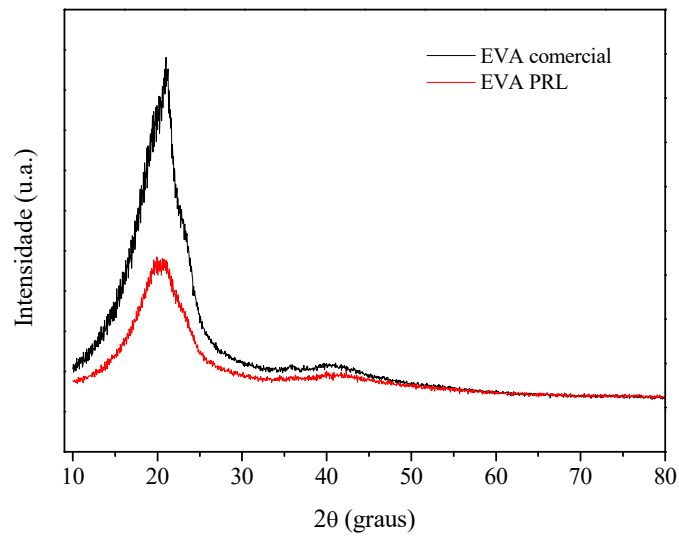


Uma vez identificadas as similaridades das bandas, o EVA comercial foi usado na confecção dos filmes dos nanocompósitos EVA/GO.

5.5.1.2. DRX – EVA PRL e EVA comercial

A fim de constatar a similaridade entre as amostras de EVA, realizou-se a difração de raios-X. A Figura 5.9 apresenta o difratograma do EVA comercial e EVA PRL.

Figura 5.9. Difratoograma do EVA comercial e EVA PRL.



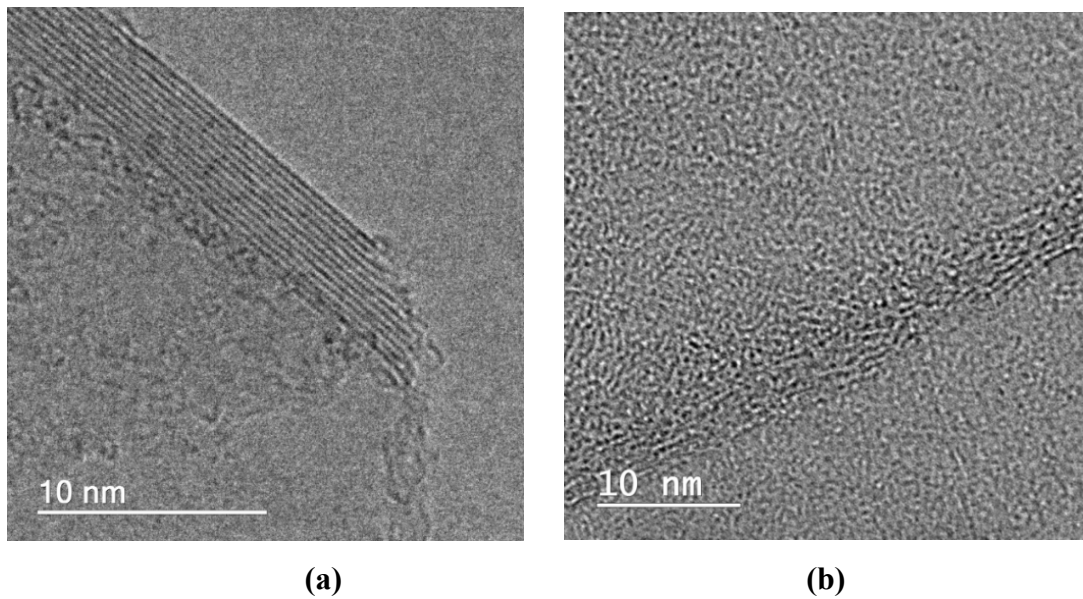
A estrutura interna do EVA exibe certo nível de organização, mas esta organização não tem a periodicidade característica tridimensional de uma típica estrutura cristalina, sendo considerado como semicristalino causado pela coexistência de dois polímeros: o poliacetato de vinila e polietileno (AGROIU e COLLINS, 2014).

Para ambas as amostras, o EVA apresentou um pico em $22,0^\circ$ resultante da região cristalina deste polímero (VALTENTIM *et al.*, 2014).

5.5.1.3. MET – GOA e GOC

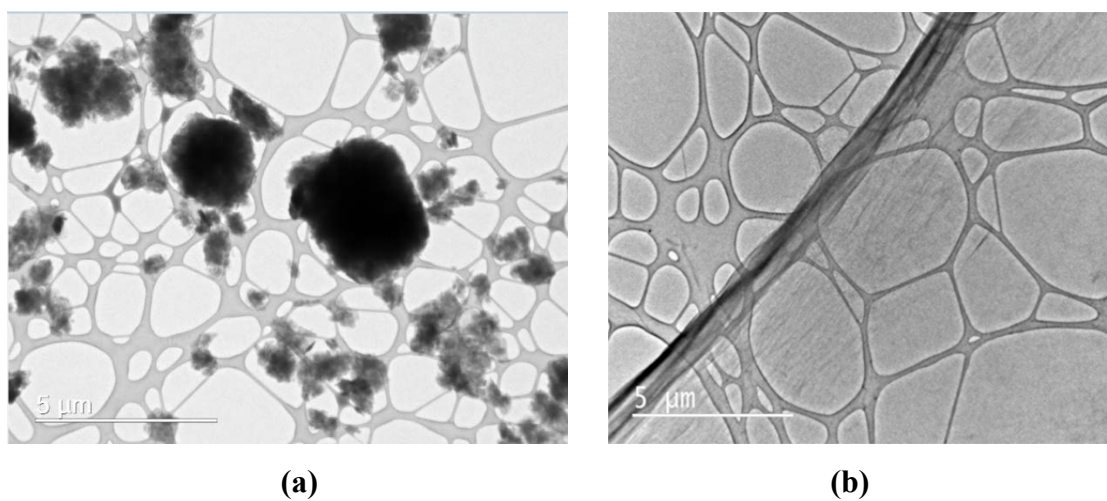
As Figuras 5.10 e 5.11 apresentam as micrografias das duas amostras de GOA e GOC.

Figura 5.10. Micrografias de MET indicando o número de folhas de GO, na escala de 10 nm: (a) GOA e (b) GOC.



Observa-se que a amostra GOA apresentou em torno de 12 folhas e GOC em torno de 5 folhas. De acordo com os fabricantes, esperava-se para o GOA de 15 a 20 folhas para GOA e para GOC menos de 10 folhas.

Figura 5.11. Micrografia de MET indicando as folhas de GO, na resolução de 5 μm : (a) GOA e (b) GOC.



Na Figura 5.11 observa-se que GOA apresenta maior número de folhas quando comparado ao GOC. Isto é verificado devido à diferença nos tons de cinza que pode ser visualizado nas imagens.

A transparência do GO está condicionada ao número de folhas de grafeno, quanto menor este número, mais transparente seriam os nanocompósitos formados. Por outro lado, GO com muitos grupos oxigenados dificulta a dissolução em solventes apolares, como foi verificado nesse trabalho com o solvente apolar ciclohexano. Embora o GOC apresente menor número de folhas, foi inviável a formação do nanocompósito EVA/GO. Para diminuir os grupos oxigenados no GOC, uma solução seria funcionalizá-lo por meio de reações de redução (KUILA *et al.*, 2012; MARASCHIN, 2016).

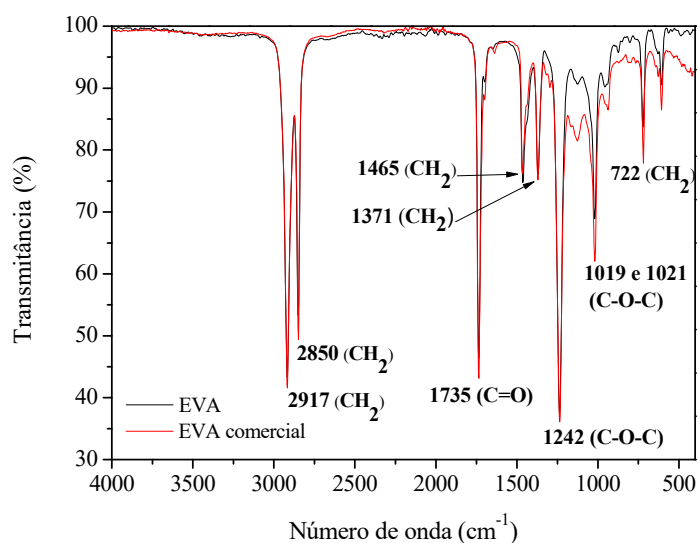
5.5.2. NANOCOMPÓSITO EVA/GO

5.5.2.1. FTIR-ATR

Os espectros de FTIR-ATR do EVA (processado com ciclohexano) e EVA comercial (não processado com ciclohexano), não envelhecidos, são apresentados na Figura 5.12. São indicadas algumas das bandas típicas do EVA, sendo as bandas correspondentes ao acetato de vinila em 1735, 1715, 1242, 1021, 1019 e 607 cm^{-1} e de etileno a 2917, 2850, 1465, 1371 e 722 cm^{-1} (CARVALHO, 2011; D'AMELIA *et al.*, 2016; JENTSCH *et al.* 2015, JIN *et al.*, 2010a; KHODKAR e EBRAHIMI, 2011; LIU *et al.*, 2014; OTTERSBOCK *et al.*, 2017).

A avaliação da adição do GO no encapsulante EVA teve como base os resultados obtidos destas duas amostras quanto ao índice de carbonila e índice éster e a análise das mudanças das bandas nos espectros FTIR-ATR.

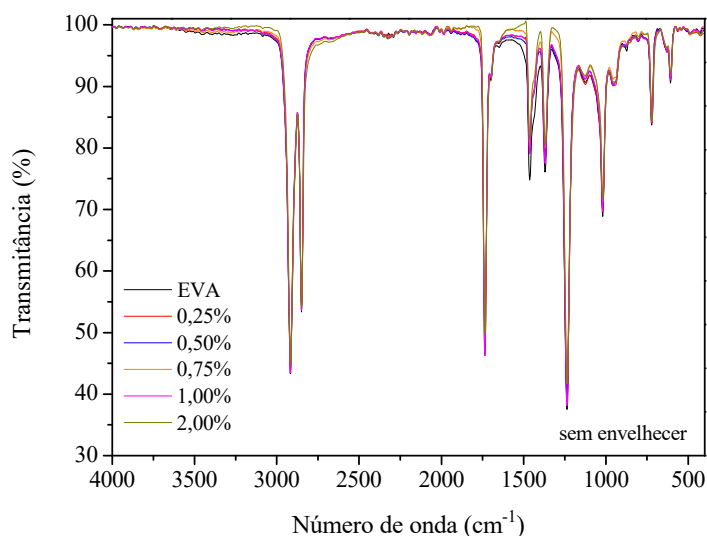
Figura 5.12. Espectros FTIR-ATR das amostras: EVA e EVA comercial.



A amostra EVA, com processamento com o ciclohexano, provocou uma mudança no espectro do EVA comercial, ocorrendo uma diferença entre as bandas de 1400 a 450 cm^{-1} .

Para efeitos comparativos, a Figura 5.13 apresenta os espectros sobrepostos dos nanocompósitos de EVA/GO não envelhecidos e também do EVA. Percebe-se a similaridade dos espectros, sem aparecimento de novas bandas após o GO ter sido inserido na matriz polimérica.

Figura 5.13. Espectros FTIR-ATR das amostras sem envelhecimento: EVA e dos nanocompósitos EVA/GO% m/m de GO: 0,25; 0,50; 0,75; 1,0 e 2,0.



O comportamento observado pode ser explicado pelo fato da concentração do GO nas amostras ser relativamente baixa, variando de 0,25 a 2,00 % m/m, não sendo identificado pelo FTIR-ATR, além do mais, o GO apresenta grupos orgânicos semelhantes à matriz polimérica. De acordo com Jia e colaboradores (2017) e Kuila e colaboradores (2012), as bandas principais de absorção do GO aparecem em 1710 cm^{-1} (C=O no grupo carboxila), 1642 cm^{-1} (C=C no anel aromático), 1420 cm^{-1} (estiramento C–OH), 1064 cm^{-1} (C–O–C) no epóxido e a banda larga em 3256 cm^{-1} é atribuída aos grupos hidroxilas. Nenhuma das bandas citadas foi detectada nas amostras confeccionadas.

Valentim e colaboradores (2011) também não notaram alterações significativas em espectros FTIR-ATR devido à inserção de dióxido de titânio em baixas concentrações (menor e igual a 1%) na estrutura do EVA. Nota-se que nesse caso, o óxido de titânio deveria ser mais perceptível, uma vez que é inorgânico, mas como as concentrações foram baixas não foi identificado no espectro de FTIR-ATR.

A Tabela 5.4 apresenta os valores obtidos do índice de carbonila e éster para as amostras EVA, EVA comercial, e os nanocompósitos EVA/GO% m/m de GO: 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 e 2,00.

Tabela 5.4. Valores do índice de carbonila e éster para amostras de: EVA, EVA comercial, e nanocompósitos EVA/GO% m/m de GO.

| AMOSTRAS | Sem envelhecer | | UVB | | WO | |
|---------------|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | IC | IE | IC | IE | IC | IE |
| EVA | 1,3090 | 0,5256 | 1,3906 | 0,6126 | 1,3759 | 0,5944 |
| EVA comercial | 1,1433 | 0,5260 | 1,2435 | 0,5350 | 1,3413 | 0,5816 |
| 0,25% | 1,3014 | 0,5441 | 1,3958 | 0,6335 | 1,2662 | 0,5069 |
| 0,50% | 1,3178 | 0,5307 | 1,3039 | 0,5705 | 1,2337 | 0,5046 |
| 0,75% | 1,2681 | 0,5318 | 1,2109 | 0,5134 | 1,1913 | 0,4954 |
| 1,00% | 1,3140 | 0,5307 | 1,2759 | 0,5274 | 1,1747 | 0,4974 |
| 2,00% | 1,3190 | 0,5327 | 1,2016 | 0,5033 | 1,2289 | 0,5002 |

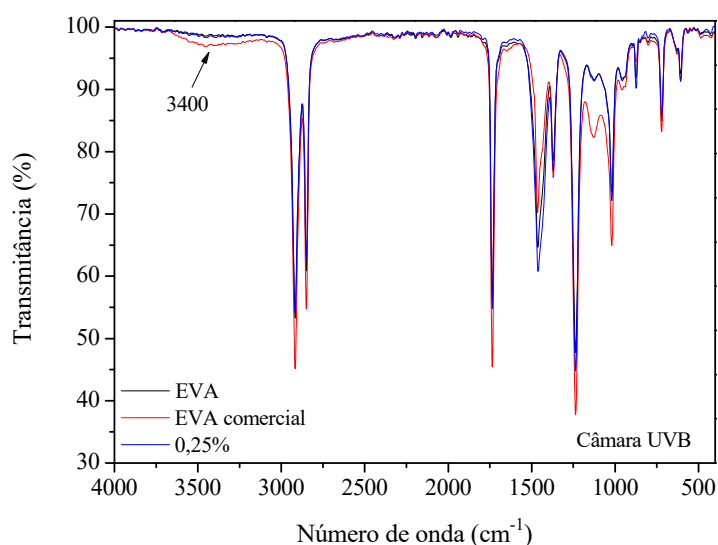
A Tabela 5.4 mostra, de forma geral, que após o envelhecimento, o índice de carbonila e éster do EVA comercial e EVA foram maiores comparados aos

nanocompósitos. Em todas as outras concentrações, exceto 0,25%, quando envelhecido na câmara de UVB, o nanocompósito com a adição de GO apresentou um valor menor do índice de carbonila e índice éster quando comparado ao EVA. Para a concentração 0,25% de GO, o nanocompósito envelhecido na câmara de UVB apresentou praticamente o mesmo resultado que o EVA, mas para a câmara WO, os índices de carbonila e éster foram menores que para o EVA, indicando que a adição de GO contribuiu para minimizar a degradação do encapsulante EVA.

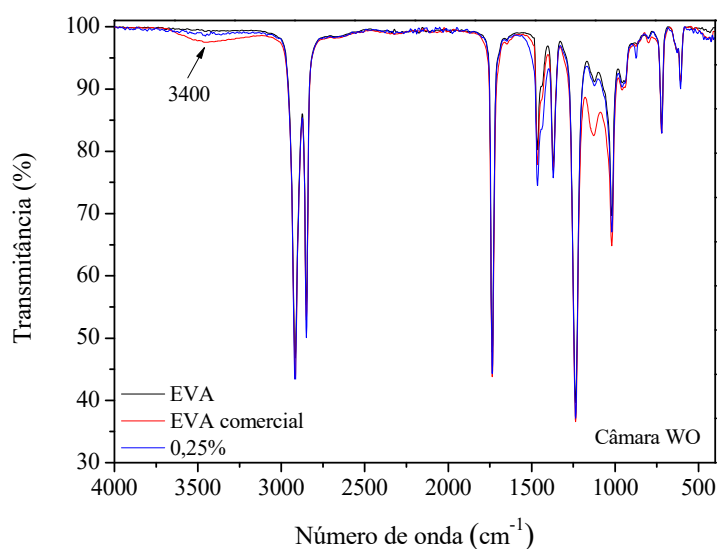
Os índices carbonila e éster aumentaram, na câmara de UVB, para EVA, EVA comercial indicando a ocorrência de degradação e para as amostras EVA/GO 0,25% e 0,50%. Já para as outras amostras, ocorreu uma diminuição destes índices. Era esperado um pequeno aumento dos índices devido à degradação do polímero. Observa-se que os nanocompósitos EVA/GO com concentrações de 0,50% ou acima, minimizariam o impacto da degradação do encapsulante EVA na câmara de UVB e WO. O nanocompósito EVA/GO 0,50% apresentou aumento no valor do seu índice éster, quando comparado com a amostra não envelhecida mediante radiação UVB, mas para WO este índice diminuiu. Portanto, ainda que não seja tão significativo, o GO provocou uma diminuição na degradação do EVA.

A análise do FTIR-ATR pode ser utilizada para detectar a degradação de determinado material pela identificação das bandas de absorção, notando o surgimento ou desaparecimento delas. Isso pode ser verificado nos espectros apresentados na Figura 5.13. A banda em 3400 cm^{-1} , referente à hidroxila presente em ácidos carboxílicos está presente na amostra EVA comercial. Já nas outras amostras EVA e 0,25% EVA/GO, a banda está ausente, conforme verificado na Figura 5.14.

Figura 5.14. Espectros FTIR-ATR das amostras EVA, EVA comercial e do nanocompósito EVA/GO 0,25%: (a) UVB e (b) WO.



(a)



(b)

A presença da banda em 3400 cm⁻¹ indica uma degradação na amostra com indicativo da presença do ácido acético, o aparecimento desta banda é devido ao grupo hidroxila de ácidos carboxílicos e foi verificado apenas nas amostras envelhecidas do EVA comercial. Considerando-se esses resultados, é possível concluir que a solubilização do encapsulante EVA em ciclohexano e o processo de recristalização podem ter alterado de alguma forma as propriedades do polímero a ponto de retardar

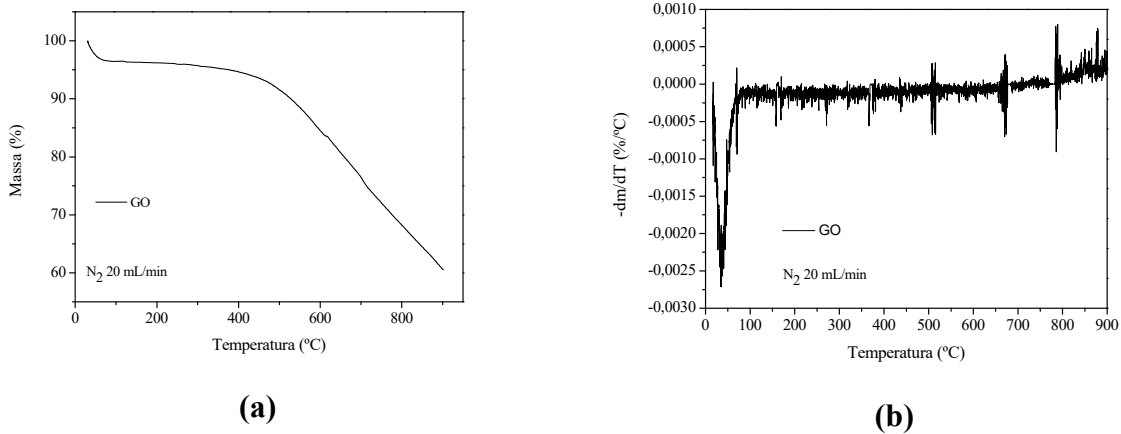
sua degradação. Portanto, embora a adição de GO tenha minimizado a degradação do EVA, o ciclohexano, ainda que com uma menor influência, também atuou de forma positiva em relação à resistência à degradação UV, uma vez que o EVA processado com ciclohexano não apresentou degradação significativa após o envelhecimento. Concluindo assim, que o processamento com ciclohexano alterou as amostras, seja por recristalização ou por solubilização dos aditivos.

É importante destacar que o encapsulante EVA utilizado para a confecção dos filmes, já é usado como encapsulante apresentado, portanto, diversos aditivos comuns em sua fabricação. Segundo Badiée e colaboradores (2016), esses aditivos geralmente são agentes de cura, absorvedores de radiação ultravioleta, foto-antioxidantes e termo-antioxidantes. Pelo fato de muitos aditivos empregados serem compostos orgânicos, eles poderiam ter se solubilizado no ciclohexano e redistribuído no polímero. Uma possibilidade é que os aditivos se concentraram na superfície após a recristalização, reduzindo o processo degradativo do encapsulante EVA que é um fenômeno superficial (DE PAOLI, 2008; ERBETTA, 2015). Não se sabe ao certo quais aditivos estavam presentes no encapsulante EVA utilizado nas análises, por isso, para avaliar essa hipótese, seria importante caracterizar o material por meio de outras técnicas analíticas, como por exemplo, a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE, em inglês: *High performance liquid chromatography*, HPLC), acoplada à espectroscopia de massas e detector UV, com o objetivo de identificar essas possíveis substâncias (HINTERSTEINER *et al.*, 2014).

5.5.2.2. Análises térmicas

A Figura 5.15 apresenta as curvas, TG e DTG, da análise térmica do GOA.

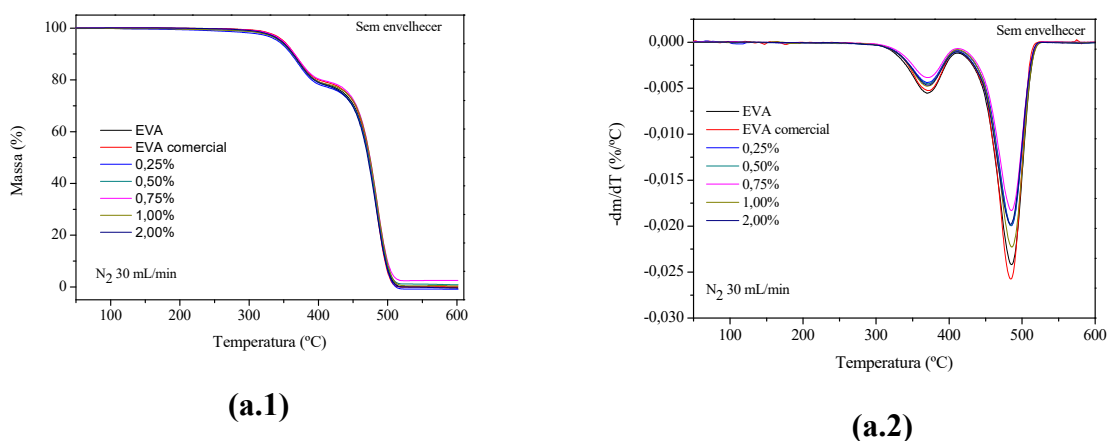
Figura 5.15. Análises termogravimétricas (TG e DTG) da amostra de GOA: (a) TG e (b) DTG.

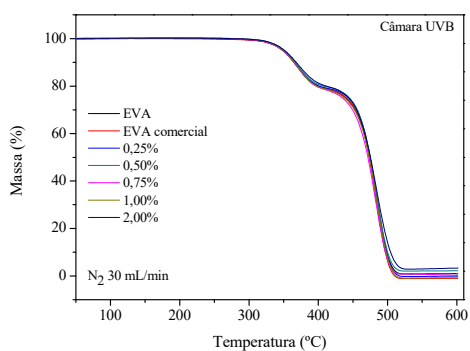


Conforme a Figura 5.15, a curva da TG do GO utilizado na preparação dos nanocompósitos se assemelha à curva do GO altamente reduzido obtida por Assal e colaboradores (2017), logo, constata-se a presença de poucos grupos oxigenados no GOA, conforme já informado pela ficha técnica do fabricante.

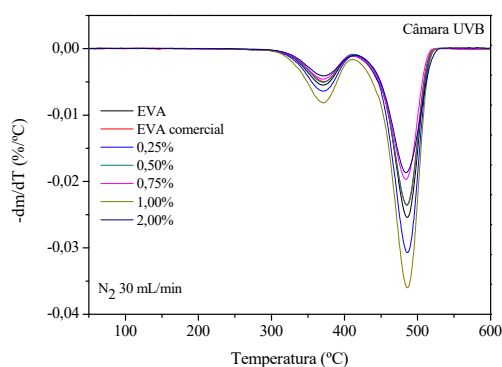
O efeito da adição de GO ao encapsulante EVA pode ser analisado por meio das curvas comparativas entre as amostras que não foram envelhecidas (Figura 5.16: a.1 e a.2) e as que foram envelhecidas nas câmaras UVB (Figura 5.16: b.1 e b.2) e WO (Figura 5.16: c.1 e c.2). As curvas de TG estão acompanhadas pelas respectivas curvas de termogravimetria derivada (DTG) (Figura 5.16: a.2; b.2; c.2) para que se identifiquem as etapas em que ocorre a decomposição térmica das amostras.

Figura 5.16. Análises termogravimétricas (TG e DTG) das amostras EVA, EVA comercial, e nanocompósitos EVA/GO% m/m de GO: 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 2,0: (a.1) TG sem envelhecer, (a.2) DTG sem envelhecer; (b.1) TG câmara UVB, (b.2) DTG câmara UVB; (c.1) TG câmara WO, (c.2) DTG câmara WO.

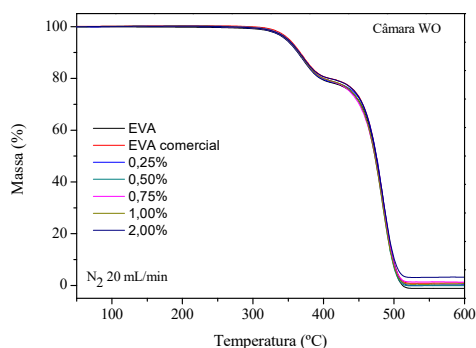




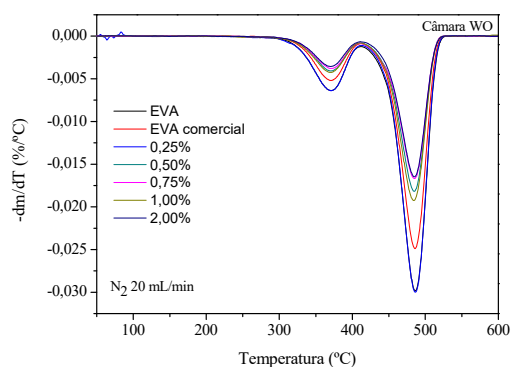
(b.1)



(b.2)



(c.1)



(c.2)

As curvas obtidas mostram que o processo de degradação térmica do encapsulante EVA ocorre em duas etapas, em que aproximadamente 20% da massa é perdida no primeiro evento e o restante no segundo. Segundo Badiee e colaboradores (2016), a primeira etapa, que se completa em torno de 370°C, é característica dos processos de desacetilação (perda de grupos funcionais acetila); enquanto a segunda etapa corresponde à cisão completa da cadeia principal (entre as temperaturas de 380 e 480°C).

Na Tabela 5.5 estão registrados os dados de temperaturas de degradação máxima nos dois eventos térmicos que ocorreram. Essas temperaturas foram obtidas pela primeira derivada das curvas termogravimétricas de cada filme analisado.

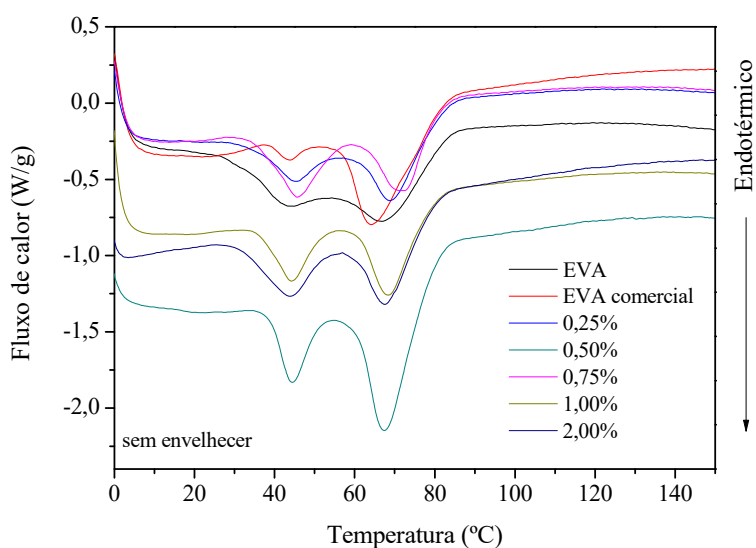
Tabela 5.5. Temperaturas de degradação máxima das amostras.

| AMOSTRA | Temperatura de degradação máxima (°C) | |
|--------------------------|---------------------------------------|-------------------|
| | 1ª Perda de Massa | 2ª Perda de Massa |
| EVA | 370,2 | 485,5 |
| 0,25% | 369,8 | 485,2 |
| 0,50% | 371,2 | 484,6 |
| 0,75% | 370,4 | 484,4 |
| 1,00% | 369,5 | 485,8 |
| 2,00% | 371,4 | 484,2 |
| EVA WO | 371,0 | 486,4 |
| EVA comercial WO | 370,6 | 485,7 |
| 0,25% WO | 370,6 | 486,4 |
| 0,50% WO | 370,7 | 484,8 |
| 0,75% WO | 370,4 | 485,1 |
| 1,00% WO | 370,0 | 484,2 |
| 2,00% WO | 370,0 | 484,8 |
| EVA UVB | 370,1 | 486,0 |
| EVA comercial UVB | 371,8 | 485,1 |
| 0,25% UVB | 370,1 | 486,0 |
| 0,50% UVB | 371,3 | 485,3 |
| 0,75% UVB | 370,5 | 483,9 |
| 1,00% UVB | 371,6 | 485,9 |
| 2,00% UVB | 372,4 | 486,8 |

Com base nas curvas apresentadas da Figura 5.16 e nas perdas de massas registradas na Tabela 5.5, não se observam alterações significativas nas propriedades térmicas do encapsulante EVA com a adição de GO, nem com o envelhecimento das amostras. Isso pode ser devido às baixas concentrações de GO utilizadas nos nanocompósitos estudados neste trabalho. Este resultado é condizente com o encontrado por Valentim e colaboradores (2014) para a degradação do copolímero de EVA.

A Figura 5.17 apresenta as curvas DSC para as amostras EVA, EVA comercial e os nanocompósitos EVA/GO, onde são observados dois picos.

Figura 5.17. Curvas DSC para amostras: EVA; EVA comercial e nanocompósitos EVA/GO% m/m de GO.



Na curva DSC do encapsulante EVA, observa-se a presença de dois picos endotérmicos em 51°C e 68°C. O evento observado nos encapsulantes EVA está em concordância com o encontrado na literatura, identificado como o processo da sua fusão (JIN, *et al.*, 2011a; JIN, *et al.*, 2011b; AGROUI e COLLINS, 2013). A presença de dois picos se deve à existência de diferentes cristais pelo acetato de vinila aleatório na cadeia, o que leva a formação de domínios ricos em acetato de vinila e outros ricos em etileno. O acetato de vinila por não apresentar boa compatibilidade com o etileno e por gerar ramificação tende a diminuir a capacidade de empacotamento do etileno. Dessa forma, o pico em 51°C está associado com as regiões ricas em acetato de vinila que apresentam cristais menores e mais imperfeitos, enquanto em 68°C, os cristais são mais definidos (AGROUI e COLLINS, 2014). Vale ressaltar que, por isso, a temperatura de fusão do copolímero de EVA é inferior ao do polietileno, que é geralmente acima de 100°C.

Nessa análise, a transição vítrea (T_g) não foi observada, uma vez que a temperatura inicial dos ensaios foi 0°C. Geralmente, a região entre 0°C e -40°C compreende a região de transição vítrea do copolímero de EVA (AGROUI e COLLINS, 2013). São comumente encontrados valores de temperaturas de transição vítrea abaixo de -24°C, como por exemplo, Badiie e colaboradores relataram T_g em torno de -25°C, enquanto e Agroui e Collins (2013) relataram T_g de -31,1°C.

A Tabela 5.6 apresenta, para cada amostra antes do tratamento, as temperaturas de fusão (identificadas a partir dos picos apontados pelo DSC) e as entalpias associadas (determinadas pelas áreas abaixo das curvas nos respectivos picos). A cristalinidade da amostra também é mostrada.

Tabela 5.6. Cristalinidade para amostras não envelhecidas: EVA, EVA comercial e os nanocompósitos EVA/GO; T.F. (T_1 e T_2) e entalpia de fusão (ΔH_m)

| AMOSTRA | $T_1(^{\circ}\text{C})$ | $T_2(^{\circ}\text{C})$ | ΔH_m (J/g) | X_c (%) |
|----------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------|
| EVA | 51,0 | 67,7 | 30,84 | 10,53 |
| EVA comercial | 50,7 | 82,2 | 36,06 | 12,31 |
| 0,25% | 47,9 | 59,4 | 36,65 | 12,51 |
| 0,50% | 48,8 | 56,3 | 25,45 | 8,68 |
| 0,75% | 49,7 | 66,6 | 24,46 | 8,34 |
| 1,00% | 49,0 | 66,0 | 30,19 | 10,30 |
| 2,00% | 45,2 | 65,0 | 29,06 | 9,92 |

De forma geral, a adição de GO diminuiu a cristalinidade do encapsulante EVA, exceto para a amostra de 0,25%. Provavelmente, a adição de GO provocou uma desorganização molecular, refletindo em um aumento da fase amorfa (VALENTIM *et al.*, 2014).

A Tabela 5.7 apresenta os resultados de DSC para as amostras do encapsulante EVA e nanocompósitos após envelhecimento em câmara UVB e WO, para cada amostra. E ainda, as temperaturas de fusão (identificadas a partir dos picos apontados pelo DSC), as entalpias associadas (determinadas pelas áreas abaixo das curvas nos respectivos picos) e a cristalinidade.

Após o envelhecimento o que se observa, de forma geral, é o aumento da cristalinidade dos nanocompósitos quando comparados ao EVA comercial.

Tabela 5.7. Cristalinidade para amostras envelhecidas na câmara UVB e WO: EVA, EVA comercial e os nanocompósitos EVA/GO; T.F. (T_1 e T_2) e entalpia de fusão (ΔH_m).

| AMOSTRA | T_1 (°C) | T_2 (°C) | ΔH_m (J/g) | X_c (%) |
|--------------------------|------------|------------|--------------------|-----------|
| EVA UVB | 47,0 | 63,0 | 29,34 | 10,01 |
| EVA comercial UVB | 46,3 | 69,9 | 24,19 | 8,26 |
| 0,25% UVB | 46,3 | 69,4 | 33,98 | 11,60 |
| 0,50% UVB | 45,7 | 70,4 | 37,50 | 12,80 |
| 0,75% UVB | 45,2 | 66,9 | 37,66 | 12,85 |
| 1,00% UVB | 45,6 | 68,1 | 29,18 | 9,95 |
| 2,00% UVB | 43,2 | 64,4 | 40,18 | 13,71 |
| EVA WO | 43,6 | 66,9 | 36,76 | 12,55 |
| EVA comercial WO | 43,9 | 64,2 | 24,01 | 8,19 |
| 0,25% WO | 45,4 | 68,7 | 30,46 | 10,40 |
| 0,50% WO | 44,4 | 67,5 | 33,03 | 11,27 |
| 0,75% WO | 45,7 | 72,2 | 31,05 | 10,60 |
| 1,00% WO | 44,3 | 68,3 | 37,56 | 12,81 |
| 2,00% WO | 43,9 | 67,6 | 43,36 | 14,80 |

De forma geral, percebe-se um aumento da cristalinidade para as amostras dos nanocompósitos, assim como maiores entalpias em cada pico quando comparadas às amostras não envelhecidas. Durante o processo de degradação, as cadeias do encapsulante EVA são quebradas, podendo gerar cadeias menores e com maior mobilidade que atuam como agentes de nucleação, o que favorece a formação de cristais (OTTERSBOCK *et al.*, 2017). Como as câmaras de envelhecimento de UVB e WO foram operadas a temperaturas acima de 60°C, pode ter ocorrido um processo de nucleação e crescimento dos cristais o que justificaria o aumento de cristalinidade. Além disto, o próprio GO pode ter agido como agente de nucleação, uma vez que as amostras dos nanocompósitos, de forma geral, aumentaram a cristalinidade após o envelhecimento, mostrando que há uma maior fração dos cristais. Segundo Khodkar e Ebrahimi (2011), a cristalinidade pode melhorar a orientação das camadas, logo se

explica o maior valor da entalpia de fusão do segundo pico para as amostras dos nanocompósitos EVA/GO após o envelhecimento.

Analisando as temperaturas do primeiro e segundo picos, para as amostras dos nanocompósitos EVA/GO, antes e depois do envelhecimento em câmaras UVB e WO, no primeiro pico, devido à diminuição da temperatura de fusão infere-se que houve diminuição dos cristais menos definidos. Já no segundo pico, que apresenta temperatura de fusão dos cristais mais definidos, as temperaturas de fusão estão acima das amostras dos nanocompósitos EVA/GO sem envelhecimento. Nesse caso, supõe-se que as temperaturas dos processos de envelhecimento propiciaram a formação de cristais mais organizados (AGROUI e COLLINS, 2014). Não se observou diferença significativa nos dois processos de envelhecimento empregados.

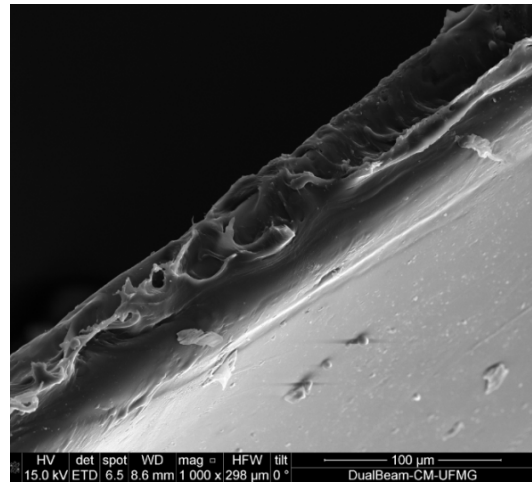
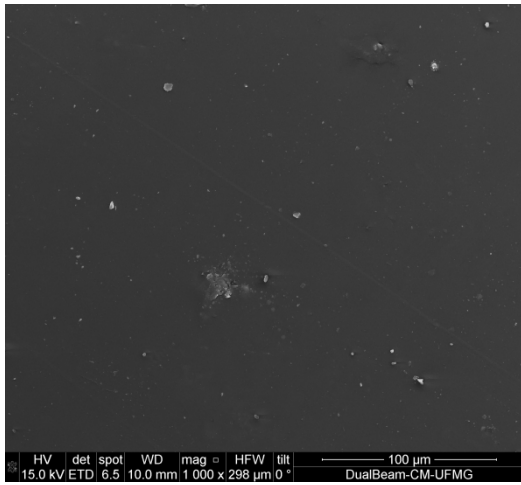
Provavelmente, aumento da cristalinidade minimizou a difusão de espécies gasosas (oriundas das câmaras de intemperismo), na matriz polimérica, tais como o gás oxigênio e vapor d' água. Isto explicaria a diminuição dos índices de carbonila e éster nas amostras dos nanocompósitos EVA/GO após o envelhecimento nas câmaras UVB e WO, dificultando a degradação foto-oxidativa. Em presença de oxigênio molecular e calor, a degradação foto-oxidativa é o processo de degradação mais presente, no qual, o mecanismo envolve ciclos de auto-oxidação levando à cisão da cadeia polimérica (YOUSIF e HADDAD, 2013; BAHMANYAR *et al.*, 2015).

5.5.2.3. MEV

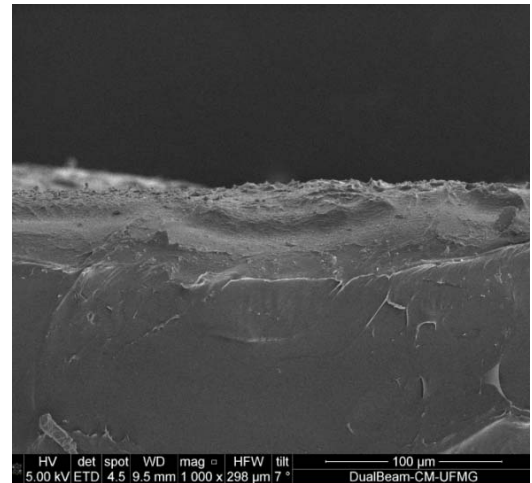
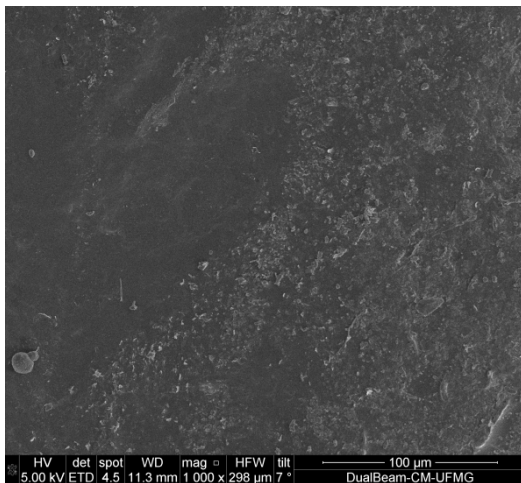
A Figura 5.18 apresenta as micrografias do MEV das amostras de EVA, EVA comercial e dos nanocompósitos EVA/GO de menor e maior concentração de GO: 0,25% e 2,00% m/m.

Figura 5.18. Micrografia de MEV, na resolução de 100 μm para a superfície e lateral:

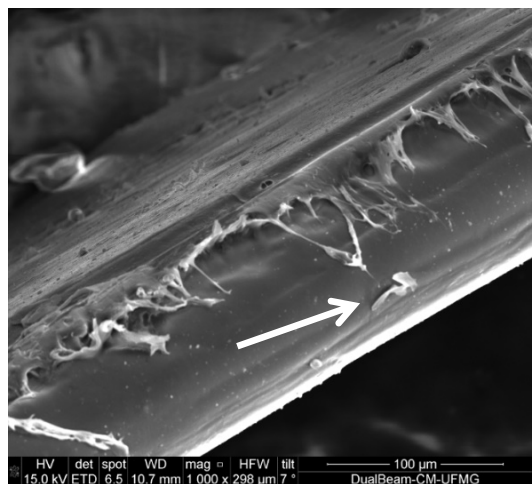
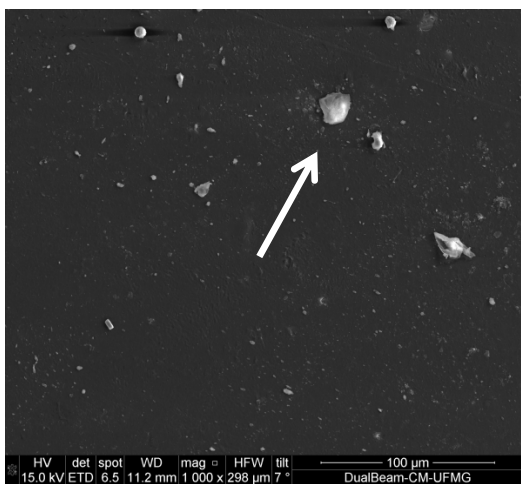
(a) EVA, (b) EVA comercial, (c) 0,25% e (d) 2,00%.



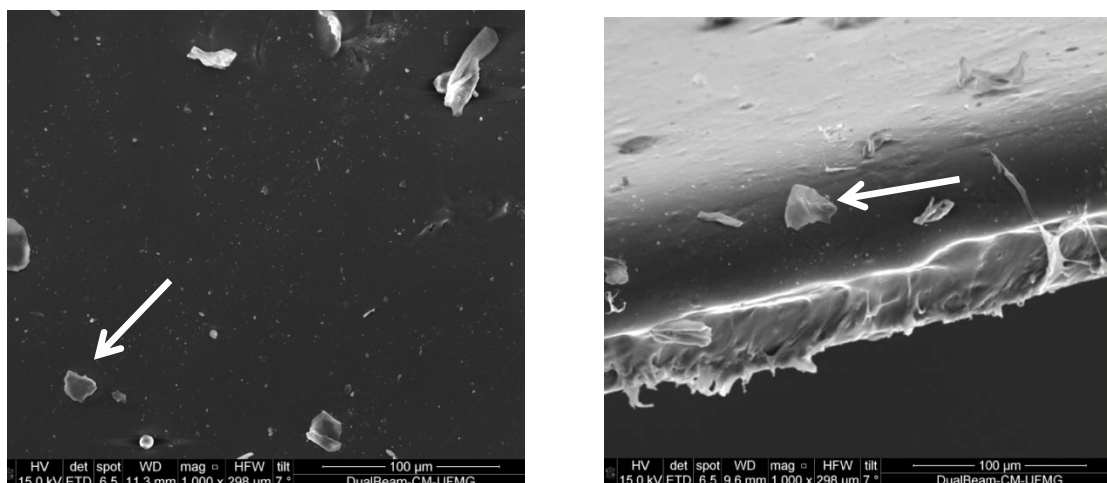
(a)



(b)



(c)



(d)

Na morfologia superficial observada pelas micrografias de MEV, nas Figuras 5.18 (c) e 5.18 (d), as folhas de GO são identificadas nos tons de cinza mais claro e algumas foram sinalizadas pela seta branca. Na Figura 5.18 (c), foi constatada de forma sutil a presença das folhas de GO na concentração de 0,25% na micrografia da superfície, sendo necessária a microscopia de transmissão eletrônica para ter uma melhor visualização. Conforme já esperado, para amostra do nanocompósito de 2% de GO, é observado um maior número de folhas de GO nas micrografias apresentadas na Figura 5.18 (d).

5.5.2.4. Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-vis) e célula referência medidor da irradiação solar

Para alcançar uma melhor dispersão do GO, para esta análise de transmitância, foi realizada uma mudança no procedimento: foi excluída a etapa de aquecimento na estufa. Então, as amostras dos nanocompósitos EVA/GO ficaram expostas ao ambiente durante a noite (*overnight*), e a etapa da evaporação do solvente (ciclohexano) foi realizada por evaporação pelo método *casting*.

Para avaliar o efeito da adição de GO ao encapsulante EVA, analisou-se os espectros de transmitância na região do UV-vis, Figura 5.19, e ainda através da célula referência realizou-se a medida da irradiação solar, conforme Tabela 5.8.

Figura 5.19. Espectros na região do ultravioleta e visível (UV-vis) para amostras de EVA, EVA comercial e nanocompósitos EVA/GO% m/m de GO.

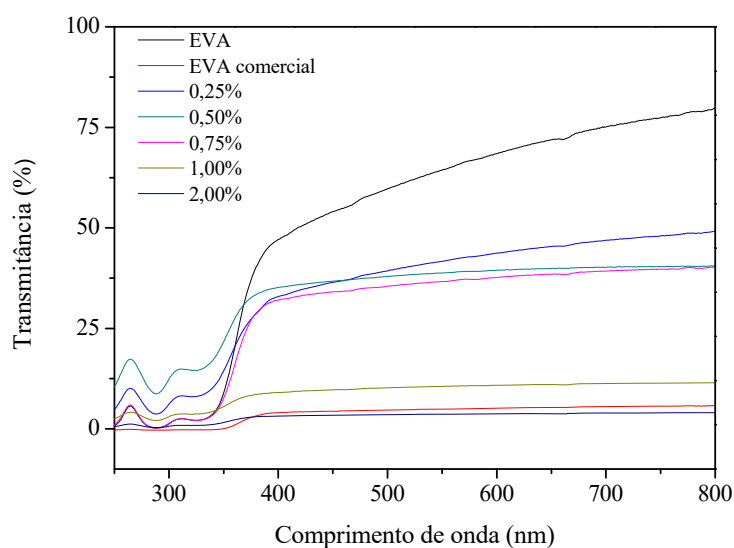


Tabela 5.8. Medidas da irradiância solar através da célula referência para as amostras de EVA, EVA comercial e nanocompósitos EVA/GO.

| AMOSTRA | Irradiância (W/m ²) | Perda da irradiância (%) |
|-------------------|------------------------------------|--------------------------|
| Célula referência | 1008 | - |
| Vidro | 943 | 6,4 |
| Dois vidros | 884 | 12,3 |
| EVA | 897 | 11,0 |
| EVA comercial | 869 | 13,8 |
| 0,25% | 802 | 20,4 |
| 0,25%+Vidro | 726 | 28,0 |
| 0,50% | 546 | 45,8 |
| 0,75% | 524 | 48,0 |
| 1,00% | 209 | 79,3 |
| 2,00% | 141 | 86,0 |

Segundo Badiee e colaboradores (2016), Czanderna e Pern (1996), Wohlgemuth e colaboradores (2011), Klemchuk e colaboradores (1997), Kojima e Yanagisawa

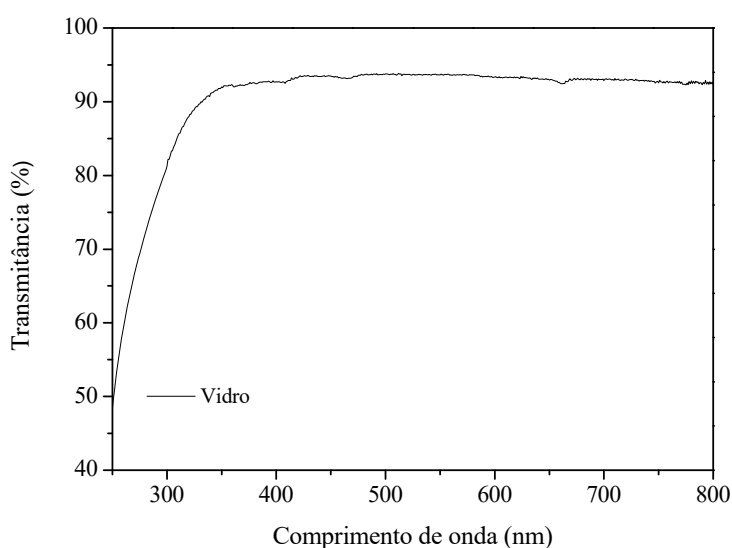
(2005), e Stark e Jaunich (2011), um encapsulante tem que possuir alta transparência, com propriedades de transmissão semelhantes ao vidro na faixa de 400 nm a 1100 nm e com 90% de transmissão de luz solar.

O EVA comercial, no espectro apresentado na Figura 5.19, apresentou valores de transmitância na região do ultravioleta e visível menores que os filmes dos nanocompósitos e o EVA (processado com ciclohexano). Isto sugere que a transmitância do EVA comercial é mudada durante o processo de laminação do módulo. Neste processo, a temperatura varia entre 80 a 100°C, de modo que o encapsulante EVA funde e atua como um adesivo (SHARMA e CHANDEL, 2013).

Portanto, não é possível avaliar pela espectroscopia de UV-vis a viabilidade da aplicação do novo encapsulante em módulos fotovoltaicos, sendo necessário que o filme passe pelo processo de laminação. Diante da impossibilidade da laminação, como alternativa, para o nanocompósito EVA/GO 0,25% m/m, foi realizada a sua deposição, com o uso de um soprador de ar quente (140°C), sobre uma amostra de vidro, da Willon Glass, de 100µm, usado em módulos fotovoltaicos. Feito isto, realizou-se a medida da transmitância da irradiância solar deste filme depositado (0,25%+Vidro) e de cada filme isolado usando o medidor de irradiação solar.

A Tabela 5.8, mostra a perda da irradiância pelo próprio vidro e isto foi também comprovado pela análise do espectro da Figura 5.20, que houve a perda da transmitância em torno de 6%.

Figura 5.20. Espectro na região do ultravioleta e visível (UV-vis) para o vidro.

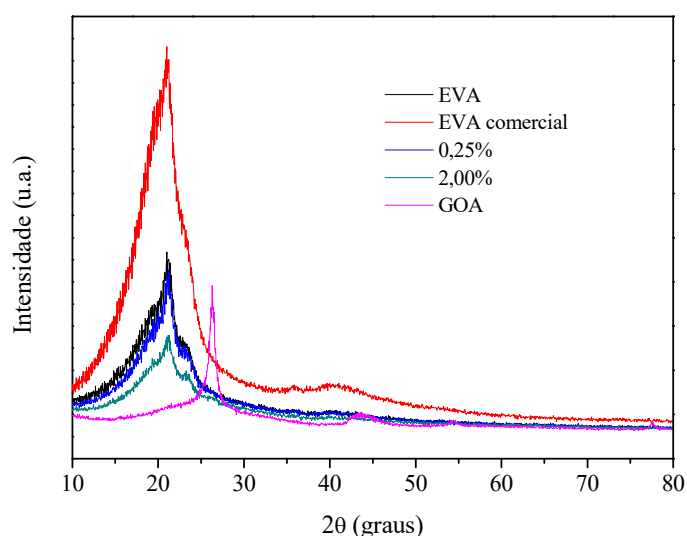


O valor da perda de irradiância para a amostra do EVA comercial está acima do que é desejado pela literatura, portanto, será necessário que todas as amostras passem pelo processo de laminação para obter uma melhor avaliação do processo da transmitância.

5.5.2.5. DRX

As amostras dos nanocompósitos EVA/GO de 0,25 e 2,00% m/m, obtidas pela técnica de evaporação do solvente *casting*, foram submetidas à análise de DRX, para serem comparadas às amostras de EVA e EVA comercial. A Figura 5.21 apresenta os difratogramas para estas amostras juntamente com a amostra de GOA.

Figura 5.21. Difratograma do EVA, EVA comercial, nanocompósitos EVA/GO% m/m 0,25 e 2,0 e GOA.



Os difratogramas apresentados na Figura 5.21 apresentam dois picos em 21,26° (plano 110) e 23,60° (plano 200), estes picos foram observados na literatura para o copolímero EVA (HOANG *et al.*, 2013; VALENTIM *et al.*, 2014). O pico em torno de 22,0° é resultante da região cristalina deste copolímero. As localizações dos picos correspondentes aos nanocompósitos de EVA/GO não mudaram significativamente pelo aumento da incorporação do GO. Segundo Bahmanyar e colaboradores (2015) também

o pico do óxido de grafeno desapareceu nos nanocompósitos. Entretanto, a intensidade do pico diminuiu com o aumento do teor de GO, indicando um aumento da fase amorfa.

A incorporação do GO e processo de dissolução em ciclohexano altera o processo de cristalização no encapsulante EVA. Ocorre a formação de cristais menores e imperfeitos devido à geração de excesso de núcleos de cristalização. A intensidade relativa desses picos diminuiu em todos os nanocompósitos, correspondendo a uma diminuição na sua cristalinidade, como relatado nos trabalhos de Hoang e colaboradores (2013) e Valentim e colaboradores (2014). A mudança na intensidade relativa dos picos nos nanocompósitos pode ser devido ao alinhamento do cristal durante o processo de preparação.

Verifica-se que houve mudança no pico em torno de $41,0^\circ$. Na Figura 5.9 observa-se a existência deste pico, tanto para a amostra do EVA comercial como para a amostra de EVA PRL. A hipótese seria que este pico estaria atribuído a algum aditivo e/ou estabilizante e que o fato da ausência deste pico nos difratogramas da Figura 5.21, leva a crer que houve migração de algum aditivo ou estabilizante para a fase amorfa.

Segundo De Paoli (2008) e Erbetta (2015) os aditivos têm certo grau de difusibilidade dentro da massa polimérica e o coeficiente é maior na fase amorfa do que na fase cristalina. Assim, a migração dos aditivos para as regiões do material onde ocorrem as reações de degradação vai ocorrer mais facilmente em materiais amorfos. O pico em aproximadamente em 23° é atribuído às regiões amorfas do copolímero de EVA, e conforme o difratograma, esse pico é mais evidente nos nanocompósitos. Logo, torna-se possível a migração de algum aditivo para a fase amorfa. Portanto, a presença deste aditivo na fase amorfa pode ter retardado o envelhecimento do encapsulante EVA que passou pelo processamento com o ciclohexano.

5.3. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES

A fotodegradação e a foto-oxidação do encapsulante EVA, provocadas pelo aumento da temperatura, a umidade e a radiação UV, têm prejudicado a eficiência de conversão fotovoltaica, estabilidade e vida útil dos módulos de silício cristalino. De maneira a retardar a sua degradação, propôs-se o uso de GO, um material de uso crescente no desenvolvimento de novos materiais relacionados à nanotecnologia.

O efeito da adição e da concentração do GO sobre a cristalinidade da matriz de EVA foi investigado por DSC e a estabilidade térmica foi avaliada por análise TG. Não foram observadas mudanças significativas na TG do material com a adição de GO. A cristalinidade determinada por DSC e DRX decresceu com o aumento do teor de GO. Provavelmente, a adição de GO provocou uma desorganização molecular, refletindo em um aumento da fase amorfa. Mas durante o envelhecimento acelerado pelas câmaras de intemperismo (UVB e WO), a cristalinidade, de forma geral, aumentou, neste caso, o GO atuou como agente de nucleação para a formação de cristais.

De forma geral, os resultados obtidos na análise de FTIR-ATR e na análise térmica por DSC mostraram que a adição de GO ao encapsulante EVA minimizou a degradação. Isto porque o GO agiria como um agente de nucleação, provocando um aumento da cristalização durante o envelhecimento.

O conhecimento dos aditivos presentes no encapsulante EVA é de fundamental importância para o entendimento do comportamento quando este passou pelo processo de dissolução no ciclohexano. Foram levantadas hipóteses para explicar o motivo pelo qual, mesmo sem adição do GO, ocorreu uma diminuição na degradação do encapsulante EVA que passou pelo processamento com o ciclohexano. Mas para ter uma conclusão mais assertiva é preciso o uso de outras técnicas de análises. Pelo DRX, verificou-se que o encapsulante EVA alterou de fato sua cristalinidade pelo processamento com o ciclohexano.

O encapsulante EVA é suscetível ao ataque de oxigênio molecular em reações do tipo auto-oxidação. A adição de GO provocou, de maneira geral, um aumento na cristalinidade, isso poderia contribuir para minimizar a difusão de substâncias gasosas no encapsulante EVA, com isso, retardaria as reações de foto-oxidação, uma vez que o O₂ provoca a cisão da cadeia polimérica.

Conclui-se que o óxido de grafeno poderia trazer benefícios quanto à resistência à degradação do material. E para potencializar esse resultado é necessário ter uma evaporação do solvente de forma mais lenta, pelo método de evaporação *casting*, não usando a estufa, para assim, obter uma dispersão melhor no EVA. É importante destacar que a dificuldade de se obter uma dispersão homogênea do GO no encapsulante EVA pode ter prejudicado os resultados dos nanocompósitos que foram envelhecidos pelas câmaras de intemperismo, pois no desenvolvimento destes nanocompósitos usou-se a

estufa para a evaporação do solvente. Outra sugestão para melhorar a dispersão, seria funcionalizar o GO.

A utilização dos nanocompósitos EVA/GO para encapsulantes de módulos fotovoltaicos de silício cristalino é de difícil viabilização para concentrações maiores que 0,25% m/m de GO, uma vez que sua coloração preta reduz significativamente a transparência do copolímero. Então, torna-se fundamental, a perspectiva por trabalhar com menos folhas de GO e com menores grupos oxigenados, a fim de se obter a transparência desejada.

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta tese, através da revisão bibliográfica realizada, foi constatado que grande parte da degradação dos módulos fotovoltaicos de silício cristalino está relacionada à degradação (fotodegradação e foto-oxidação) do encapsulante EVA. Portanto, é preciso manter a integridade do encapsulante EVA para não comprometer a eficiência do módulo.

No estudo da degradação dos módulos fotovoltaicos instalados no norte de Minas Gerais, a caracterização dos produtos da fotodegradação realizada através das análises de FTIR-ATR e DSC foi importante para avaliar a degradação sofrida pelo encapsulante EVA e associá-la às perdas elétricas e diminuição no desempenho destes módulos.

Visando atender à necessidade por encapsulantes mais resistentes à degradação por radiação UV, nesta tese, concluiu-se que o GO, ainda que de forma sutil, atuou de maneira positiva no aumento da resistência à fotodegradação do EVA. A utilização do nanocompósito EVA/GO 0,25% m/m para encapsulantes de módulos fotovoltaicos de silício cristalino mostrou-se promissora.

Por fim, conclui-se que os estudos, resultados e discussões apresentados na tese foram de contribuição relevante para o avanço nas pesquisas referente à degradação pela radiação UV do encapsulante EVA e sua influência na eficiência, desempenho e confiabilidade dos módulos fotovoltaicos de silício cristalino.

CAPÍTULO 7: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A investigação dos motivos pelos quais os módulos instalados na mesma região em Minas Gerais, operando sob as mesmas condições climáticas e tendo, praticamente, os mesmos tempos de instalação, apresentaram diferentes níveis de degradação do encapsulante precisa ser feita principalmente em relação à constituição do encapsulante EVA. Como sugestão de trabalho futuro essa investigação pode ter como foco a identificação dos estabilizantes e/ou aditivos presentes no encapsulante EVA:

- Utilizar a cromatografia líquida de alta eficiência, acoplada à espectroscopia de massas e detector UV, a fim de identificar aditivos orgânicos.
- Realizar uma investigação sobre a presença de aditivos inorgânicos, como por exemplo, através da fluorescência de raios X, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), dentre outras técnicas.

O desenvolvimento do nanocompósito EVA/GO para o uso como encapsulante ainda pode ser mais bem explorado. Isto pode ser feito tanto para tentar caracterizar ainda mais o nanocompósito, como também para outras alternativas de preparação. A seguir são apresentadas sugestões para trabalhos futuros:

- Realizar o envelhecimento com um maior tempo nas câmaras de intemperismo (câmara UVB e câmara Weather-Ometer), e principalmente com uma maior potência da irradiação, possibilitando melhor visualização da possível degradação. A potência usada neste trabalho foi de $0,35 \text{ W/m}^2$ para WO e para UVB foi de $0,67 \text{ W/m}^2$.
- Realizar duas corridas, na análise térmica, para remover a história térmica, para evitar influência no valor da cristalinidade. Na TG utilizar uma taxa de aquecimento menor, como por exemplo, $10^\circ\text{C}/\text{min}$, para melhor avaliar a estabilidade térmica; no trabalho usou-se a taxa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.
- Para um melhor estudo da avaliação apenas das contribuições do GO para o encapsulante EVA, como perspectiva é necessário que durante o preparo dos filmes dos nanocompósitos, a recristalização seja lenta e igual para todas as amostras. O método de evaporação do solvente *casting* mostrou-se eficiente

neste caso. Outra sugestão, para preparação dos filmes, seria utilizar o copolímero de EVA e não o encapsulante EVA. Isto possibilitaria a ausência de outras substâncias tais como aditivos e/ou estabilizantes. Desta forma, elimina-se a influência destas substâncias e observa-se apenas o efeito do GO na formulação do nanocompósito.

- Realizar testes mecânicos a fim de verificar outras propriedades importantes para aplicação dos materiais preparados como encapsulantes. Testes de aderência também são importantes, uma vez que um bom encapsulante precisa aderir bem ao vidro e aos demais materiais com os quais tem contato no módulo.
- Estudar o conjunto vidro/encapsulante/célula fotovoltaica. Uma vez que o vidro absorve parte da radiação UV, reduzindo a degradação do polímero e isto é levado em conta quando se estuda o sistema vidro/encapsulante/célula fotovoltaica.
- Analisar como o GO ficou disperso na matriz polimérica do encapsulante EVA através do MET acoplado com a técnica espectroscópica de perda de energia de elétrons (EELS, *Electron Energy Loss Spectroscopy*), possibilitando obter informação valiosa da composição química da amostra. Outras técnicas analíticas também poderão ser utilizadas para caracterização dos nanocompósitos antes e após o envelhecimento: DRX, a fim de se avaliar os cristais formados.
- Desenvolver um nanocompósito EVA/GO com o GO com menos grupos oxigenados e menos folhas, para alcançar a transparência desejada para um encapsulante de módulos fotovoltaicos. Uma vez que neste trabalho a falta da transparência do nanocompósito prejudicou seu uso como encapsulante, a possibilidade de menos grupos oxigenados seria possível através da funcionalização do GO. E pelo método da esfoliação química poderia obter menos folhas.

CAPÍTULO 8: REFERÊNCIAS

AGROUI, k.; COLLINS, G. Determination of thermal properties of crosslinked EVA encapsulant material in outdoor exposure by TSC and DSC methods. **Renewable Energy**, v. 63, p. 741–746, 2014.

AGROUI, k.; COLLINS, G. Thermal relaxations and transitions in EVA encapsulant material during photovoltaic module encapsulation process. **Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments, Formatex Research Center**, p. 150–157, 2013. Disponível em: <<http://www.formatex.info/energymaterialsbook/book/150-157.pdf>>. Acesso em: 9 mar. 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, **ASTM D3418**. Test Method for Transition Temperatures of Polymers By Differential Scanning Calorimetry, 1999.

AMMALA, A. *et al.* An overview of degradable and biodegradable polyolefins. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 1015–1049, 2011.

ANEEL, AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Resolução Normativa N° 482**, de 17 de Abril de 2012. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/cedoc/ren2012482.pdf>>. Acesso em: 02 jun. 2018.

ARYAN, V.; FONT-BRUCART, M.; MAGA, D. A comparative life cycle assessment of end-of-life treatment pathways for photovoltaic backsheets. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 26, p. 443–459, 2018.

ASSAL, M. E. *et al.* A highly reduced graphene oxide/ZrO_x–MnCO₃ or –Mn₂O₃ nanocomposite as an efficient catalyst for selective aerial oxidation of benzylic alcohols. **RSC Advances**, v. 7, p. 55336–55349, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, **ABNT NBR-15572:2013** – Ensaio não destrutivo – Termografia Guia para inspeção de equipamentos elétricos e mecânicos. 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, **ABNT NBR-15866:2010**. Ensaio não destrutivo – Termografia – Metodologia de avaliação de temperatura de trabalho de equipamentos em sistemas elétricos

ASSUNÇÃO, H. D. **Degradação De Módulos Fotovoltaicos de Silício Cristalino Instalados no DEE – UFC** [monografia]. Monografia de Graduação em Engenharia Elétrica. Universidade Federal do Ceará – Centro De Tecnologia Departamento de Engenharia Elétrica. Fortaleza. 2014.

ASTENIK SOLAR. Innovative Renewable Energy Systems. Disponível em: <<http://www.asteniksolar.com/>>. Acesso em 10 out. 2015.

ATLAS SOLARIMÉTRICO DE MINAS GERAIS. Belo Horizonte. **Companhia Energética de Minas Gerais (CEMIG)**, 2012. Disponível em: <http://www.cemig.com.br/pt-br/A_Cemig_e_o_Futuro/inovacao/Alternativas_Energeticas/Documents/Atlas_Solarimetrico_CEMIG_12_09_menor.pdf>. Acesso em: 02 mar. 2018.

BADHULIKA, S. *et al.* Graphene hybrids: synthesis strategies and applications in sensors and sensitized solar cells. **Frontiers in Chemistry**, v. 3, n. 38, p. 38, 2015.

BADIEE, A. *et al.* Effect of UV Aging on Degradation of Ethylene-vinyl Acetate (EVA) as Encapsulant in Photovoltaic (PV) Modules. **Reliability of Photovoltaic Cells, Modules, Components, and Systems VII, Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering**, v. 9179, p. 1–7, 2014.

BADIEE, A. *et al.*, The thermo-mechanical degradation of ethylene vinyl acetate used as a solar panel adhesive and encapsulant. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 68, p. 212–218, 2016.

BAHMANYAR, M. *et al.* Preparation of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer/ Graphene Oxide Nanocomposite Films via Solution Casting Method and Determination of the Mechanical Properties. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 54, p. 218–222, 2015.

BOUAICHI, A. *et al.* Experimental evaluation of the discoloration effect on PV-modules performance drop. **Energy Procedia**, v. 119, p. 818–827, 2017.

CAMARGOS, J. S. F. *et al.* Características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno e as principais rotas de síntese. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 03, n. 08, p. 1118–1130, 2017.

CARVALHO, I. A. S. **Preparação e estudo da fotodegradação de compósitos de matriz polimérica para encapsulamento de módulo fotovoltaico** [dissertação]. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Rede Temática em Engenharia de Materiais (REDEMAT) UFOP – CETEC – UEMG. 2007.

CARVALHO, I. A. S. **Estabilização contra fotodegradação do co-polímero EVA por adição de nanopartículas de α -Al₂O₃/quartzo irradiado com raios gama para uso fotovoltaico** [tese]. Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Rede Temática em Engenharia de Materiais (REDEMAT) UFOP – CETEC – UEMG. 2011.

CARVALHO, I. A. S. *et al.* Optical Absorption Behavior of Nanoparticles of Gamma Irradiated and Unirradiated Quartz with Residual α -Al₂O₃ for Solar Cells Encapsulation. **Journal of Materials Science and Engineering: A**, v.2, n.3, p. 322–33, 2012.

CASSINI, D. A. **Impactos da degradação no desempenho elétrico e térmico de módulos fotovoltaicos de sistemas instalados em Minas Gerais** [dissertação]. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Programa de Pós-Graduação em

Engenharia Mecânica. Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais (PUC/MG). 2016.

CHANDEL, S. S. *et al.* Degradation analysis of 28 year field exposed mono-c-Si photovoltaic modules of a direct coupled solar water pumping system in western Himalayan region of India. **Renewable Energy**, v. 78, 193–202, 2015.

CHARKI, A. *et al.* Accelerated degradation testing of a photovoltaic module. **Journal of Photonics for Energy**, v. 3, n. 1, p. 1–10, 2013.

CHELLIAH, M. *et al.* Synthesis and characterization of cerium oxide nanoparticles by hydroxide mediated approach. **Journal of Applied Sciences**, v. 12, n. 16, p. 1734–1737, 2012.

CISZEWSKI, M.; MIANOWSKI, A. Capacitive behavior of highly-oxidized graphite. **Materials Science-Poland**, v. 32, n. 3, p. 307–314, 2014.

COELHO, S. M. L. **Selection of Paste and Glue Elements for CPV Modules** [dissertação]. Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente. Universidade de Lisboa. Faculdade de Ciências Departamento de Engenharia Geográfica, Geofísica e Energia. Lisboa; 2010.

CRISTOFOLI K. **Preparação e Caracterização de Filmes de PEBD Aditivados com Fotoestabilizantes para a Proteção de Espuma Rose** [dissertação]. Programa de Pós-Graduação em Materiais. Universidade de Caxias do Sul (UCS). Caxias do Sul, 2012. Disponível em: < <https://repositorio.ucs.br/handle/11338/715>>. Acesso em: 11 out. 2016.

CZANDERNA, A. W.; PERN, F. J. Encapsulation of PV modules using ethylene vinyl acetate copolymer as pottant: a critical review. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 43, p. 101–181, 1996.

D'AMELIA, R. P. *et al.* Quantitative Analysis of Copolymers and Blends of Polyvinyl Acetate (PVAc) Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Elemental Analysis (EA). **World Journal of Chemical Education**, v. 4, n. 2, 25–31, 2016.

DALMOLIN E. **Avaliação da Degradação de Polietilenos contendo Aditivo Pró-Degradante** [dissertação]. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM – UFRGS. Porto Alegre; 2007. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/11123/000605512.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 04 nov. 2016.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. Chemkeys, editado por João C. Andrade, 2008. Disponível em: < <http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf>>. Acesso em: 15 jun. 2018.

DING, J. N. *et al.* The influence of temperature, time and concentration on the dispersion of reduced graphene oxide prepared by hydrothermal reduction. **Diamond and Related Materials**, v. 21, p. 11–15, 2012.

DINIZ, A. S. A. C. *et al.* Review of the photovoltaic energy program in the state of Minas Gerais, Brazil. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 2696–2706, 2011.

DKHICHI, F. *et al.* Neural network based integration of MPPT and diagnosis of degradation for photovoltaic module. **Optical and Quantum Electronics**, v. 48, n. 105, p. 1–12, 2016.

EDWARDS, R. S.; COLEMAN, K. S. Graphene synthesis: relationship to applications. **Nanoscale**, v. 5, n. 1, p. 38–51, 2013.

ERBETTA, C. D. C. **Caracterização e estudo de envelhecimento de isolador tipo pino em PEAD utilizado no setor elétrico** [tese]. Universidade Federal de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Belo Horizonte, 2015.

FENG, C. *et al.* Flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant EVA composite with efficient charring agent. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 266–273, 2015.

FERRARA, C.; PHILIPP, D. Why Do PV Modules Fail? **Science Direct**, n 15, p.379–387, 2012.

FRAUNHOFER, ISE. Institute for Solar Energy Systems, ISE. **Photovoltaics Report Report 2018.** Disponível em: <<https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>>. Acesso em: 05 ago 2018.

GAGLIARDI, M. *et al.* A reaction-diffusion formulation to simulate EVA polymer degradation in environmental and accelerated ageing conditions. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 164, p. 93–106, 2017.

GAO, W. The chemistry of graphene oxide. **Graphene Oxide: Reduction Recipes Spectroscopy, and Applications**, v. 39, n. 1, p. 61–95, 2015.

GOOCH, J. W. **Encyclopedic Dictionary of Polymers.** Ethylene–vinyl acetate copolymer (EVA, E/VAC). Springer New York; 2007, p. 377 e 381.

GOMES, O. L. R.; SENNA, L. F.; CESAR, D. V. **Preparação do Óxido de Grafeno para Produção de eletrodos.** Anais do 1º Encontro de Engenharia, Ciência de Materiais e Inovação do Estado do Rio de Janeiro. p. 1–5, 2015.

GREEN, M. A. *et al.* Solar cell efficiency tables (version 51). **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 26, p. 3–12, 2017.

GREEN, M. A. *et al.* Solar cell efficiency tables (version 52). **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v.26, p. 427–436, 2018.

HASAN, O.; ARIF, A.F.M. Performance and life prediction model for photovoltaic modules: Effect of encapsulant constitutive behavior. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 122, p. 75–87, 2014.

HECKTHEUER, L. A. **Análise de Associações de módulos Fotovoltaicos** [tese]. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Porto Alegre, 2001.

HINTERSTEINER, M. *et al.* Determination of stabilisers in polymeric materials used as encapsulants in photovoltaic modules. **Polymer Testing**, v. 33, p. 172–178, 2014.

HIRSCHL, Ch. *et al.* Determining the degree of crosslinking of ethylene vinyl acetate photovoltaic module encapsulants—A comparative study. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v.116, p. 203–218, 2013.

HOANG, T. *et al.* Effects of Maleic Anhydride Grafted Ethylene/Vinyl Acetate Copolymer (EVA) on the Properties of EVA/Silica Nanocomposites. **Macromolecular Research**, v. 21, n. 11, p. 1210–1217, 2013.

HÜLSMANN, P.; WEISS, K. Simulation of water ingress into PV-modules: IEC-testing versus outdoor exposure. **Solar Energy**, v. 115, p. 347–353, 2015.

IEA, INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World Energy Outlook, 2011**. Disponível em: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WEO2011_WEB.pdf>. Acesso em: 09 nov. 2015.

IEA, INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Snapshot of global photovoltaic markets. Mary Brunisholz, **IEA PVPS**, 2018. T1-33:2018 Disponível em: <http://www.iea-pvps.org/fileadmin/dam/public/report/statistics/IEA-PVPS_-_A_Snapshot_of_Global_PV_-_1992-2017.pdf>. Acesso em: 01 mai. 2018.

INTERNATIONAL ORGANISATION FOR STANDARDISATION, **ISO 11357-3**. Plastics – Differential scanning calorimetry (DSC) Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization, 2011.

JAMIL, W. J. *et al.* Performance degradation of photovoltaic power system: Review on mitigation methods. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 876–891, 2017.

JENTSCH, A. *et al.* Influence of typical stabilizers on the aging behavior of EVA foils for photovoltaic applications during artificial UV-weathering. **Polymer Testing**, v. 44, p. 242–247, 2015.

JIA, L. *et al.* Octadecylamine-Grafted Graphene Oxide Helps the Dispersion of Carbon Nanotubes in Ethylene Vinyl Acetate. **Polymers**, v.9, n. 397, 1–12, 2017.

JIANG, S. *et al.* Encapsulation of PV Modules Using Ethylene Vinyl Acetate Copolymer as the Encapsulant. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 9, p. 522–529, 2015.

JIN, J. *et al.* UV aging behaviour of ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA) with different vinyl acetate contents. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 725–732, 2010a.

JIN, J. *et al.* Investigation of UV aging influences on the crystallization of ethylene-vinyl acetate copolymer via successive self-nucleation and annealing treatment. **Journal of Polymer Research**, v. 17, p. 827–836, 2010b.

JORDAN, D. C.; KURTZ, S. R. Photovoltaic Degradation Rates – An Analytical Review. **National Renewable Energy Laboratory (NREL). Journal Article NREL/JA-5200-51664**, p. 1–30, 2012. Disponível em: <<http://www.nrel.gov/docs/fy12osti/51664.pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

JORDAN, D. C.; KURTZ, S. R. Photovoltaic Degradation Rates-an Analytical Review. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 21, p. 12–29, 2013.

KEMPE, M. D. *et al.* Acetic acid production and glass transition concerns with ethylene-vinyl acetate used in photovoltaic devices. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 91, p. 315–329, 2007.

KEMPE, M. D. *et al.* Effects of Cerium Removal From Glass on **Photovoltaic Module Performance and Stability [Internet]. National Renewable Energy Laboratory. Conference Paper, NREL, 2009.** Disponível em: <<http://www.nrel.gov/docs/fy09osti/44936.pdf>>. Acesso em: 25 fev. 2017.

KEMPE, M. Overview of Scientific Issues Involved in Selection of Polymers for PV Applications [Internet]. **Presented at the 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC 37), 2011.** Disponível em: <<http://www.nrel.gov/docs/fy11osti/50840.pdf>>. Acesso em: 10 mai. 2017.

KHODKAR, F.; EBRAHIMI, N. G. Effect of Irradiation on Mechanical and Structural Properties of Ethylene Vinyl Acetate Copolymers Hollow Fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, p. 2085–2092, 2011.

KIM, M. H. *et al.* Photodegradation Behavior of Ethylene/Vinyl Acetate Copolymer (EVA) Film for Solar Cell Encapsulant. **Polymer Korea**, v. 40, n. 3, p. 477–482, 2016.

KLEMCHUK, P. *et al.* M. Ezrin, G. Lavigne, W. Holley, J. Galica, S. Agro, “Investigation of the Degradation and Stabilization of EVA-Based Encapsulant in Field-Aged Solar Energy Modules. **Polymer Degradation and Stability**, v. 55, p. 347–365, 1997.

KOJIMA, T.; YANAGISAWA, T. Ultraviolet-ray irradiation and degradation evaluation of the sealing agent EVA film for solar cells under high temperature and humidity. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 85, p. 63–72, 2005.

KOTTEK, M. *et al.* World map of the Köppen-Geiger climate classification updated. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 15, n. 3, p. 259–263, 2006.

KUILA, T. *et al.* Functionalized-graphene/ethylene vinyl acetate co-polymer composites for improved mechanical and thermal properties. **Polymer Testing**, v. 31, p. 282–289, 2012.

LA MANTIA, F. P. *et al.* Photooxidation and photostabilization of EVA and cross-linked EVA. **Polymer Testing**, v. 51, p. 6–12, 2016.

LEE, S. *et al.* Synthesis of aqueous dispersion of graphenes via reduction of graphite oxide in the solution of conductive polymer. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, n. 4, p. 483–486, 2010.

LIU, F. *et al.* Ultra-violet degradation behavior of polymeric backsheets for photovoltaic modules. **Solar Energy**, v. 108, p. 88–100, 2014.

LIU, Z. *et al.* Effect of crystal form and particle size of titanium dioxide on the photodegradation behavior of ethylene-vinyl acetate copolymer/low density polyethylene composite. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, p. 43–50, 2011.

LÓPEZ-ESCALANTE, M.C. *et al.* Polyolefin as PID-resistant encapsulant material in PV modules. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 144, p. 691–699, 2016.

MACHADO, C. T.; MIRANDA, F. S. Energia Solar Fotovoltaica: Uma Breve Revisão. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n.1, p.126–143, 2015.

MAKRIDES, G. *et al.* Potential of photovoltaic systems in countries with high solar irradiation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 2, p. 754–762, 2010.

MANGANIELLO, P. *et al.* A Survey on Mismatching and Aging of PV Modules: The Closed Loop. **IEEE Transactions on Industrial Electronics**, v. 62, n. 11, p. 7276–7286, 2015.

MARASCHIN, T.G. **Preparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável** [dissertação]. Dissertação de Mestrado (Engenharia e Tecnologia de Materiais). PUCRS. Porto Alegre, 2016.

MCALLISTER, M. J. *et al.* Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 18, p. 4396–4404, 2007.

MEHL, H. *et al.* Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. **Química Nova**, v. 37, n. 10, 1639–1645, 2014.

MME – **Ministério de Minas e Energia – Energia Solar no Brasil e Mundo Ano de referência – 2016**. Edição: outubro 2017. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/documents/10584/3580498/17+-+Energia+Solar+-+Brasil+e+Mundo+-+ano+ref.+2015+%28PDF%29/4b03ff2d-1452-4476-907d-d9301226d26c;jsessionid=41E8065CA95D1FABA7C8B26BB66878C9.srv154>>. Acesso em: 01 mai. 2018.

MUNOZ, M. A. *et al.* Early degradation of silicon PV modules and guaranty conditions. **Solar Energy**, v. 85, p. 2264–2274, 2011.

NA AYUTTHAYA, S. I.; WOOTHIKANOKKHAN, J. Investigation of the photodegradation behaviors of an ethylene/vinyl acetate copolymer solar cell encapsulant and effects of antioxidants on the photostability of the material. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, p. 3853–3863, 2008.

NANDA, S. S. *et al.* Functionalization of Graphene Oxide and its Biomedical Applications. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 40, n. 5, p. 291–315, 2015.

NDIAYE, A. *et al.* Degradations evaluation of crystalline-silicon photovoltaic modules after a few operation years in tropical environment. **Solar Energy**, v. 103, p. 70–71, 2014.

NDIAYE, A. *et al.* Degradations of silicon photovoltaic modules: A literature review. **Solar Energy**, v. 96, p.140–151, 2013.

ORESKI, G. *et al.* Acetic acid permeation through photovoltaic backsheets: Influence of the composition on the permeation rate. **Polymer Testing**, v. 60, pp. 374–380, 2017.

OTTERSBOCK, B. *et al.* Comparison of different microclimate effects on the aging behavior of encapsulation materials used in photovoltaic modules. **Polymer Degradation and Stability**, v. 138, p.182–191, 2017.

PACKARD, C. *et al.* Development of a Visual Inspection Data Collection Tool for Evaluation of Fielded PV Module Condition, **National Renewable Energy Laboratory (NREL)** (Technical Report: NREL/TP-5200-56154), 2012. Disponível em: <<https://www.nrel.gov/docs/fy12osti/56154.pdf>>. Acesso em: 10 dez. 2015.

PARK, N. C. *et al.* The effect of encapsulant discoloration and delamination on the electrical characteristics of photovoltaic module. **Microelectronics Reliability**, v. 53, p. 1818–1822, 2013.

PASSOS, A. A. *et al.* Obtenção de Nanocompósito de EVA/SÍLICA e Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido. **Polímeros**, v. 21, n. 2, 98–102, 2011.

PATEL, M. *et al.* Thermal stability of poly(ethylene-co-vinyl acetate) based materials. **Polymer Testing**, v. 32, p. 785–793, 2013.

PEIKE, C. *et al.* Non-destructive degradation analysis of encapsulants in PV modules by Raman Spectroscopy. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 95, p. 1686–1693, 2011.

PEIKE, L. *et al.* Towards the origin of photochemical EVA discoloration. 39th IEEE **Photovoltaic Specialists Conference (PVSC 39)**; Tampa, Florida. **IEEE-PVSC 39**, p.1579–1584, 2013.

PERN, F. J. Luminescence and absorption characterization of ethylene-vinyl acetate encapsulant for PV modules before and after weathering degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 41, p. 125–139, 1993.

PERN, J. F. Factors that affect the EVA encapsulant discoloration rate upon accelerated exposure. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 41/42, p. 587–615, 1996.

PINHO, J. T.; GALDINO, M. A. **Manual de Engenharia para sistemas Fotovoltaicos**. Grupo de Trabalho de Energia Solar – GTES, CEPEL – CRESESB, edição revisada e atualizada. Rio de Janeiro; 2014. Disponível em: <http://www.redemulhersustentabilidade.org.br/Acervo/Manual_de_Engenharia_FV_2014.pdf> Acesso em: 09 ago. 2016.

POTTS, J. R. *et al.* Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 52, n. 1, p. 5–25, 2011.

QUINTANA, M. A. *et al.* Commonly observed degradation in field-aged photovoltaic modules. **Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC 29)**; New Orleans, Louisiana. **IEEE-PVSC 29**, p.1436–1439, 2002.

REID, C. G. *et al.* Accelerated UV-Aging of EVA-based PV Encapsulants and Correlation with Outdoor Exposure of PV Modules. **Specialized Technology Resources, Inc. (STR Solar)**. 2nd Atlas/NIST Workshop on PV Materials Durability Gaithersburg, MD, USA; 2013. Disponível em:

<https://www.nist.gov/sites/default/files/documents/el/building_materials/Bokria.pdf>.

Acesso em: 11 fev. 2017.

RELLA, R. Energia solar fotovoltaica no Brasil. **Revista de Iniciação Científica Criciúma**, v. 15, n. 1, 2017.

REN21. **Renewables 2016 Global Status Report**. 2016. Disponível em: <http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2016/06/GSR_2016_Full_Report_REN21.pdf>. Acesso em: 06 mar. 2016.

RIVA, A. *et al.* Thermal Degradation and rheological behavior of EVA/montmorillonite nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v.77, n° 2, p. 299–304, 2002.

SAMPAIO, P. G. V.; GONZÁLEZ, M. O. A. Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, p. 590–601, 2017.

SANTOS JUNIOR, L. R. S. **Análise de materiais e técnicas de encapsulamento de módulos fotovoltaicos** [dissertação]. Programa de pós-graduação em engenharia e tecnologia de materiais. PUCRS – Pontifícia Universidade Católica do Rio grande do Sul, Porto Alegre, 2008. Disponível em: <http://www.pucrs.br/cbsolar/pdf/disserta%C3%A7%C3%A3o_silvio.pdf> Acesso em: 11 jan. 2016.

SANTOS, L. C. **Fotodegradação de Polímeros Solúveis em Água e Moléculas Modelo via Processos Oxidativos Avançados** [tese]. Instituto de Química de São Carlos, 2008. Disponível em:< <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/tde-06042009-094048/pt-br.php>>. Acesso em: 07 nov. 2016.

SASTRY, O.S. *et al.* Performance analysis of field exposed single crystalline silicon modules. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 94, p. 1463–1468, 2010.

SCHNELLER, E. J. *et al.* Manufacturing metrology for c-Si module reliability and durability Part III: Module manufacturing. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 59, p. 992–1016, 2016.

SEBASTIAN, J. *et al.* Preparation and Characterization of ZnSe/EVA Nanocomposites for Photovoltaic Modules. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, v. 3 p. 215-224, 2015.

SHAH, R. *et al.* Progression from Graphene and Graphene Oxide to High Performance Polymer-Based Nanocomposite: A Review. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 54, n. 2, p. 173–183, 2015.

SHARMA, V.; CHANDEL, S. S. Performance and degradation analysis for long term reliability of solar photovoltaic systems: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p.753–767, 2013.

SHI, X. M.; ZHANG, J.; LI, D. R.; CHEN, S. J. Effect of damp-heat aging on the structures and properties of ethylene-vinyl acetate copolymers with different vinyl acetate contents. **Journal of Applied Polymer Science**, n.12, p. 2358-2365, 2009.

SHIODA, T. Acetic acid production rate in EVA encapsulant and its influence on performance of PV modules. **2nd Atlas/NIST PV Materials Durability Workshop**; 2013 Nov 13-14; Gaithersburg, MD. USA: Mitsui Chemicals Inc.; 2013.

SINHA, A. *et al.* Nondestructive characterization of encapsulant discoloration effects in crystalline-silicon PV modules. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 155, p. 234–242, 2016.

SOHEILMOGHADDAM, M. *et al.* Development of Ethylene-Vinyl Acetate Composites Reinforced with Graphene Platelets. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 302, p. 1–9, 2017.

SOUZA, F. H. A. F. **Inspeção e Monitoramento do Desempenho de Sistemas Fotovoltaicos Conectados a Rede Elétrica: Estudo de Caso Real** [dissertação]. Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Minas Gerais. 2014.

STARK, W.; JAUNICH, M. Investigation of ethylene/vinyl acetate copolymer (EVA) by thermal analysis DSC and DMA. **Polymer Testing**, v. 30, p. 236, 2011.

TAMIZHMANI, G.; KUITCHE, J. Accelerated Lifetime Testing of Photovoltaic Modules. Photovoltaic Reliability Laboratory Arizona State University. **Solar America Board for Codes and Standards**, 2013. Disponível em: <<http://www.solarabcs.org/about/publications/reports/acceleratedtesting/pdfs/SolarABCs-33-2013.pdf>>. Acesso em: 11 mar. 2017.

TAMIZHMANI, G. *et al.* Oral communication from PRL/ASU, at PV Reliability Workshop 2018, Golden, CO, USA, **National Renewable Energy Laboratory (NREL)**, 2018.

VALENTIM, A. C. S. *et al.* Efeito da Adição de TiO₂ nas Propriedades Térmicas e na Cristalinidade do Copolímero de Etileno/Acetato de Vinila. **Química Nova**, v. 37, n. 2, p. 255–259, 2014.

VIANA, M. M. *et al.* Facile Graphene Oxide Preparation by Microwave-Assisted Acid Method. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 5, 978–984, 2015.

VISAKH, P. M.; ARAO, Y. Thermal Degradation of Polymer Blends, Composites and Nanocomposites. **Springer International Publishing**, p. 54, 2015.

WALWIL, H. M. *et al.* Comparative studies of encapsulation and glass surface modification impacts on PV performance in a desert climate. **Solar Energy**, v. 142p. 288–29, 2017.

WANG, X. *et al.* The effect of matrix polarity on the properties of poly(o-methoxyaniline)–EVA blends. **Materials Chemistry and Physics**, v.141, p. 180–188, 2013.

WOHLGEMUTH, J. *et al.* Developing standards for PV packaging materials. Reliability of Photovoltaic Cells, Modules, Components, and Systems IV, **SPIE**, v. 8112 0A, p. 21–25, 2011.

WOHLGEMUTH, J. Standards for PV Modules and Components - Recent Developments and Challenges. **National Renewable Energy Laboratory (NREL)**, p. 1–5, 2012.

XIONG, H. *et al.* Corrosion behavior of crystalline silicon solar cells. **Microelectronics Reliability**, v. 70, p. 49–58, 2017.

H. *et al.* Ethylene vinyl acetate films filled with ytterbium containing rare earth particles ($\text{Y}_2\text{SiO}_5: \text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$) which have optical down-conversion capabilities and useful for encapsulating solar cells. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, v. 31, n. 3, p. 233–247, 2015.

YOUSIF, E.; HADDAD, R. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. **Springer Plus**, v. 2, p. 398, 2013.

YUAN, B. *et al.* Synergetic Dispersion Effect of Graphene Nanohybrid on the Thermal Stability and Mechanical Properties of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer Nanocomposite. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 1143–1149, 2014.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): *quo vadis?* **Química Nova**, v. 36, nº. 10, p.1533–1539, 2013.

ANEXO 1: PRODUÇÃO CIENTÍFICA

1.1. Artigo completo publicado em periódico

1. **OLIVEIRA, MICHELE CÂNDIDA CARVALHO DE**; DINIZ CARDOSO, ANTÔNIA SONIA ALVES; VIANA, MARCELO MACHADO; LINS, VANESSA DE FREITAS CUNHA. The causes and effects of degradation of encapsulant ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) in crystalline silicon photovoltaic modules: A review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews** **JCR**, v. 81, p. 2299–2317, 2018.

1.2. Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1. CASSINI, D.A.; **OLIVEIRA, M. C. C.**; SOARES, L. G.; VIANA, M. M.; LINS V. F. C.; DINIZ, A. S. A.C.; ZILLES, R.; KAZMERSKI, L. L. Avaliação experimental do desempenho da degradação de módulos fotovoltaicos de Si cristalino após 15 anos de exposição em campo. Gramado, UFRGS. **VII Congresso Brasileiro de Energia Solar. CBENS**, 2018.
2. CASSINI, D. A.; DINIZ, A. S. A. C; VIANA, M. M. ; **OLIVEIRA, M. C. C.** ; LINS, V. F. C. ; ZILLES, R. ; KAZMERSKI, L. L. . Experimental Evaluation of the Performance of Crystalline Si PV Module Degradation after 15-Years of Field Exposure. In: 2017 IEEE 44th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), Washington. **IEEE 44th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)**, 2017.
3. **OLIVEIRA, M. C. C.**; LINS, V. F. C.; VIANA, M.M.; DINIZ, A. S. A. C. Caracterização da degradação do encapsulante copolímero de EVA de módulos fotovoltaicos instalados em zonas climáticas de Minas Gerais por FTIR-ATR. Belo Horizonte, UFMG. **VI Congresso Brasileiro de Energia Solar. CBENS**, 2016.

1.3. Resumo publicado em anais de congressos

1. **OLIVEIRA, M. C. C.**; LINS, V. F. C.; Viana, M. M.; DINIZ, A. S. A. C. . Caracterização da degradação do encapsulante Copolímero de EVA de módulos fotovoltaicos instalados em zonas climáticas de Minas Gerais por FTIR-ATR. Simpósio Matéria, Rio de Janeiro. **Simpósio Matéria 2016**, p. 85, 2016.

1.4. Artigo em revista (Magazine)

1. **OLIVEIRA, M. C. C.**; LINS, V. F. C.; VIANA, M. M.; DINIZ, A. S. A. C. Caracterização da degradação do encapsulante copolímero de EVA de módulos fotovoltaicos instalados em zonas climáticas de Minas Gerais por FTIR-ATR. **Revista Brasileira de Energia Solar Fotovoltaica / Magazine**. Brazilian Photovoltaic Solar Energy, p. 16–21, 31, 2016.