

**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA**PROGETTO IEMAP - Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per
l'Energia**

D4.6 - Descrizione attività sperimentali eseguite su impianto prototipale per trattamento dei pannelli fotovoltaici in silicio cristallino

L. Cafiero, C. Cardenia, D. De Angelis, D. Fontana, F. Forte, M.
Pietrantonio, M. L. Protopapa, S. Pucciarmati, M. Tammaro, N.
Taurisano, L. Tuccinardi, R. Tuffi, V. Valenzano
ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

Report MI21-24/160

D4.6 - Descrizione attività sperimentali eseguite su impianto prototipale per trattamento dei pannelli fotovoltaici in silicio cristallino

L. Cafiero, C. Cardenia, D. De Angelis, D. Fontana, F. Forte, M. Pietrantonio, M. L. Protopapa, S. Pucciarmati, M. Tammaro, N. Taurisano, L. Tuccinardi, R. Tuffi, V. Valenzano
ENEA

Dicembre 2024

Report MISSION INNOVATION

Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA
Mission Innovation 2021-2024 - III annualità

Progetto: Piattaforma accelerata per i Materiali per l'Energia
Work package: WP4

Linea di attività 4.5: Riciclo materiali dai pannelli a fine vita: Sperimentazione su pannelli in silicio cristallino ed ottimizzazione dei parametri impiantistici e di processo per il recupero di materiali.

Responsabile del Progetto: Massimo Celino (ENEA)

Responsabile della LA: Marco Tammaro (ENEA)

Indice

1	Risultati attesi.....	8
2	Risultati ottenuti.....	8
2.1	Avanzamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale con riferimento ai risultati ottenuti	8
3	Prodotti attesi.....	9
4	Prodotti ottenuti.....	9
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati	9
6	Sintesi delle attività svolte.....	9
7	Dettaglio delle attività svolte	9
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	10
9	Pubblicazioni scientifiche	11
10	Eventi di disseminazione	11
11	Descrizione dei risultati ottenuti	11
11.1	La struttura tipica dei pannelli fotovoltaici a base silicio	11
11.2	Le diverse tipologie di backsheet sul mercato	12
11.3	Il campionamento.....	15
12	La struttura dei pannelli	16
12.1	La struttura del pannello di tipo A.....	16
12.1.1	<i>Caratterizzazione mediante spettroscopia vibrazionale FT-IR degli strati costituenti il pannello fotovoltaico (Tipologia A).....</i>	17
12.1.2	<i>Caratterizzazione mediante spettroscopia vibrazionale Raman degli strati costituenti il pannello fotovoltaico (Tipologia A).....</i>	21
12.2	La struttura del pannello di tipo B.....	22
12.2.1	<i>Caratterizzazione mediante spettroscopia vibrazionale FT-IR degli strati costituenti il pannello fotovoltaico (Tipologia B).....</i>	23
12.2.2	<i>Caratterizzazione mediante spettroscopia vibrazionale Raman degli strati costituenti il pannello fotovoltaico (Tipologia B).....</i>	26
12.2.3	<i>Caratterizzazione mediante diffrazione a raggi X degli strati costituenti il pannello fotovoltaico (Tipologia B)</i>	29
13	Analisi merceologica.....	33
14	Il prototipo.....	34
14.1	Principio di funzionamento	34
14.2	Materiali e metodi.....	35
14.3	Risultati delle prove di rimozione del backsheet e prime conclusioni	35
15	La frazione metallica.....	36
15.1	Caratterizzazione chimica.....	36
15.1.1	<i>Analisi qualitativa</i>	36
15.1.1.1	<i>Analisi qualitativa: XRF.....</i>	36

15.1.2	<i>Analisi quantitativa</i>	38
15.1.2.1	Solubilizzazione dei metalli contenuti nelle celle.....	38
15.1.2.2	Solubilizzazione dei metalli contenuti nelle bandelle	41
15.2	Studio delle operazioni unitarie per l'estrazione dell'Ag dalle celle e del Cu e Sn dalle bandelle	42
15.2.1	<i>Le celle</i>	43
15.2.1.1	La lisciviazione.....	43
15.2.1.2	La separazione selettiva del Cu	43
15.2.1.3	La purezza del prodotto	45
15.2.1.4	La separazione selettiva dell'Ag	46
15.2.1.5	La purezza del prodotto	47
15.2.2	<i>Le bandelle</i>	49
15.2.2.1	La lisciviazione.....	49
15.2.2.2	La separazione selettiva dello Sn	49
15.2.2.3	La purezza del prodotto	50
15.2.2.4	La separazione selettiva del Cu	51
15.2.2.5	La purezza del prodotto	52
15.2.2.6	La precipitazione dell'Ag	53
15.2.2.7	La purezza del prodotto	54
15.3	Considerazioni	55
16	Frazione plastica	56
16.1	Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR)	57
16.2	Analisi merceologica della frazione plastica.....	60
16.3	Caratterizzazione chimico-fisica	62
16.3.1	<i>Analisi termica ed immediata</i>	62
16.3.2	<i>Analisi Elementare e determinazione degli alogenuri nei campioni di plastica</i>	65
16.3.3	<i>Determinazione del potere calorifico</i>	66
16.4	Riciclo meccanico.....	68
16.5	Riciclo chimico	73
16.6	Caratterizzazione chimico-fisica del char prodotto dalla pirolisi	77
16.7	Analisi quantitativa dei gas prodotti dalla pirolisi	78
16.8	Analisi semiquantitativa dell'olio prodotto dalla pirolisi.....	79
17	Interazione con la piattaforma IEMAP	82
18	Conclusioni	84
	Riferimenti.....	86

Indice delle figure

Figura 1: Tipica struttura di un pannello fotovoltaico a base silicio	11
Figura 2: Tipologie di backsheet utilizzati nell'assemblaggio dei pannelli PV ¹	14
Figura 3: Microscopia ottica, struttura e misure rappresentative degli spessori dei diversi strati costituenti il pannello fotovoltaico di tipologia A	16
Figura 4: Spettro FT-IR del materiale polimerico esterno (PVF) costituente il backsheet del pannello fotovoltaico di tipologia A.....	17
Figura 5: Spettro FT-IR del materiale polimerico interno (PMMA) costituente il backsheet del pannello fotovoltaico di tipologia A.....	19
Figura 6: Spettri FT-IR del materiale incapsulante (EVA) impiegato nel pannello fotovoltaico di tipologia A, all'interfaccia backsheet/incapsulante (sinistra) ed all'interfaccia incapsulante/vetro (destra)	20
Figura 7: Spettro Raman di una porzione di rivestimento posteriore (backsheet, BS) del pannello di tipologia A. 21	
Figura 8: Spettri vibrazionali Raman del polimero incapsulante, ottenuti su misure effettuate sui lati (A) backsheet (BS SIDE) e (B) vetro (GLASS SIDE)	22
Figura 9: Microscopia ottica, struttura e misure rappresentative degli spessori dei diversi strati costituenti il pannello fotovoltaico di tipologia B	23
Figura 10: Spettro FT-IR del materiale costituente (PET) il backsheet del pannello fotovoltaico di tipologia B.....	24
Figura 11: Spettro FT-IR del materiale incapsulante (EVA) impiegato nel pannello fotovoltaico di tipologia B, all'interfaccia backsheet/incapsulante.....	25
Figura 12: Spettro Raman di una porzione di rivestimento posteriore (backsheet, BS) del pannello di tipologia B 26	
Figura 13: Spettri Raman di: (A) cella dal lato backsheet posteriore; (B, C) cella dal lato del vetro superiore	27
Figura 14: Spettri Raman del materiale incapsulante (EN) impiegato nel pannello di tipologia B. Gli spettri A, B e C si riferiscono alla misura effettuata sul lato del campione verso il backsheet, mentre D si riferisce alla misura effettuata sul lato del campione	28
Figura 15: Analisi XRD del backsheet posteriore del pannello di tipologia B	29
Figura 16: Analisi XRD dello strato di incapsulante (EN) a contatto con il backsheet (BS)	30
Figura 17: Analisi XRD dello strato di incapsulante adeso con una delle facce della cella di silicio.....	31
Figura 18: Analisi XRD della superficie della cella di silicio rivolta verso il backsheet.....	31
Figura 19: Analisi XRD della superficie della cella di silicio rivolta verso il vetro di protezione	32
Figura 20: Componenti ottenute dal PV tipo A attraverso la separazione fisico/ meccanica	33
Figura 21: Componenti ottenute dal PV tipo B attraverso la separazione fisico/meccanica	33
Figura 22: Immagine del prototipo per il riciclo di pannelli fotovoltaici	34
Figura 23: Schema concettuale di funzionamento di PROTEO per la rimozione di backsheet ed EVA.....	35
Figura 24: Analizzatore DELTA premium	36
Figura 25: Analisi XRF bandelle pannello tipologia A	37
Figura 26: Analisi XRF celle pannello tipologia A.....	37
Figura 27: Solubilizzazione dei metalli contenuti nelle celle con acido nitrico	38
Figura 28: Spettrometro Agilent MP-AES 4100	39
Figura 29: Stufa ventilata e bilancia analitica Mettler-Toledo, XPE205	41
Figura 30: Solubilizzazione dei metalli contenuti nelle bandelle con acqua regia	41
Figura 31: Residuo solido ottenuto dopo la lisciviazione delle celle	43
Figura 32: Precipitazione del Cu	44
Figura 33: Precipitato di ossalato di rame (celle PV tipo B)	45
Figura 34: Precipitazione dell'Ag	46
Figura 35: Precipitato di AgBr.....	46
Figura 36: Schema sintetico del processo di recupero dell'Ag.....	48
Figura 37: Precipitato di Sn ottenuto dalla lisciviazione delle bandelle.....	49
Figura 38: Centrifuga SL40F.....	49
Figura 39: Precipitato di Sn ottenuto dalle bandelle.....	50
Figura 40: Precipitazione del Cu	51

Figura 41: Precipitato di ossalato di rame (bandelle PV tipo A).....	52
Figura 42: Precipitazione dell'Ag	53
Figura 43: Schema sintetico del processo di recupero del Cu	54
Figura 44: Smontaggio della scatola di giunzione dal retro del pannello fotovoltaico	56
Figura 45: Spettro FTIR-ATR acquisito per la scatola di giunzione del pannello	58
Figura 46: Spettro FTIR-ATR acquisito per le viti dei cavi di collegamento del pannello	59
Figura 47: Spettro FTIR-ATR acquisito per le viti della scatola di giunzione del pannello.....	59
Figura 48: Componenti del pannello fotovoltaico costituite da polimeri plastici	61
Figura 49: Diagramma TG/DSC del campione "EVA"	64
Figura 50: Diagramma TG/DTG del campione "EVA"	64
Figura 51: Pezzi di backsheet (a); tritacarte (b); backsheet in uscita dal tritacarte (c)	68
Figura 52: Caricamento del PET nel reattore Lenton (a); blocchetti di PET in uscita dal reattore (b)	69
Figura 53: PET in scaglie utilizzato nel processo di estrusione	69
Figura 54: Schema di funzionamento dell'estrusore	70
Figura 55: Problematiche riscontrate durante l'estrusione del PET.....	71
Figura 56: Tratti di filamento prodotti durante la I prova e la VI prova di estrusione del PET	72
Figura 57: Campione di plastiche dei pannelli utilizzato per la pirolisi	73
Figura 58: Reattore semi-batch utilizzato per la pirolisi termica	74
Figura 59: Schema del set-up sperimentale utilizzato per le prove di pirolisi (P= controllo di pressione, F= flussimetro).....	75
Figura 60: Char pretrattamento (a) e post-trattamento (b).....	76
Figura 61: Olio leggero/cera prodotto durante le prove di pirolisi	77
Figura 62: Diagramma TG/DSC del char	78
Figura 63: Diagramma TG/DTG del char.....	78
Figura 64: Cromatogramma GC-MS dell'olio di pirolisi diluito con diclorometano	81
Figura 65: File associati al file metadata "Chracterization of a dismissed panel.xlsx"	83
Figura 66: Immagine "PV panel_Architecture" presente nel file JSON "Chracterization of a dismissed panel"	83

Indice tabelle

Tabella 1: Tipologie di backsheet in commercio ²	13
Tabella 2: Indicizzazione ed interpretazione dei segnali di assorbimento FT-IR presenti nello spettro di Figura 4 ³ 18	
Tabella 3: Indicizzazione ed interpretazione dei segnali di assorbimento FT-IR presenti nello spettro di Figura 4 ⁴ 19	
Tabella 4: Indicizzazione ed interpretazione dei segnali di assorbimento FT-IR presenti nello spettro (sinistra) di Figura 55	20
Tabella 5: Indicizzazione ed interpretazione dei segnali di assorbimento FT-IR presenti nello spettro di Figura 10 ⁸	24
Tabella 6: Indicizzazione ed interpretazione dei segnali di assorbimento FT-IR presenti nello spettro di Figura 11 ⁵	25
Tabella 7: Analisi merceologica	34
Tabella 8: Analisi qualitativa: confronto pannello tipologia A e B	38
Tabella 9: Lunghezze d'onda e limiti di rilevabilità	40
Tabella 10: Analisi quantitativa (g di Me in 100g di campione) delle celle per i pannelli di tipologia A e B	40
Tabella 11: Analisi quantitativa (g di Me in 100g di campione) delle bandelle per i pannelli di tipologia A e B	42
Tabella 12: % di Ag e Cu solubilizzati rispetto alla quantità presente nel campione	43
Tabella 13: % in peso nel CuC ₂ O ₄	45
Tabella 14: % in peso AgBr	47
Tabella 15: % in peso di Sn	50
Tabella 16: % di Cu, Ag e Sn in soluzione rispetto alla quantità presente nel campione dopo la precipitazione di Sn	51
Tabella 17: % in peso nel CuC ₂ O ₄	53
Tabella 18: % in peso AgBr	54
Tabella 19: Bande di assorbimento identificate per PPO	58
Tabella 20: Bande di assorbimento identificate per PC	59
Tabella 21: Bande di assorbimento identificate per Nylon	60
Tabella 22: Analisi merceologica della plastica nel PV di tipo B. Il peso totale del pannello è 19.94 kg	60
Tabella 23: Programmata di temperatura utilizzato per l'analisi TG/DSC	62
Tabella 24: Programmata di temperatura utilizzata per analisi immediata	63
Tabella 25: Risultati dell'analisi termica sui campioni di plastica del pannello	63
Tabella 26: Risultati dell'analisi immediata sui campioni di plastica del pannello	65
Tabella 27: Risultati dell'analisi elementare e del contenuto di alogeni sui campioni di plastica del pannello	66
Tabella 28: Potere calorifico superiore (PCS) ed inferiore (PCI) dei campioni di plastica del pannello	67
Tabella 29: Parametri di estrusione adottati durante l'estrusione del PET	72
Tabella 30: Composizione del campione utilizzato per la pirolisi	73
Tabella 31: Caratteristiche tecniche della fornace Carlo Erba Instruments modello EA 1108	74
Tabella 32: Classificazione e determinazione quantitativa dei diversi prodotti della pirolisi	75
Tabella 33: Rese in % p/p dei diversi prodotti ottenuti dalla pirolisi	76
Tabella 34: Risultati delle analisi di caratterizzazione chimico/fisica eseguite sul char	77
Tabella 35: Risultati dell'analisi GC-FID / GC-TCD dei gas di pirolisi	79
Tabella 36: Risultati dell'analisi GC-MS dell'olio di pirolisi: distribuzione delle specie chimiche presenti riunite in classi di composti	79
Tabella 37: Risultati dell'analisi GC-MS dell'olio di pirolisi: principali composti presenti in miscela	82

1 Risultati attesi

L'attività proposta ha come scopo la realizzazione di test in laboratorio per studiare ed ottimizzare alcuni parametri del processo di trattamento dei pannelli fotovoltaici, finalizzato al recupero di materiali, oggetto di un brevetto ENEA-BetaTech (102017000033488). Il processo consiste in un metodo per recuperare i componenti principali (vetro, EVA, backsheet, celle, contatti elettrici) del pannello fotovoltaico in silicio cristallino mediante un trattamento termico a basso consumo energetico e a basso impatto ambientale. I test di laboratorio hanno lo scopo di fornire informazioni sui parametri principali e sui materiali recuperati. A valle del processo di trattamento, verrà investigata la fattibilità di possibili trattamenti utili a estrarre dalle componenti separate la parte riciclabile (metalli e plastiche). I materiali così ottenuti saranno caratterizzati impiegando diverse tecniche analitiche. I dati relativi alla caratterizzazione delle materie prime seconde estratte saranno forniti al database IEMAP.

In sintesi

- Ottimizzazione dei parametri impiantistici e di processo a valle del riconoscimento della struttura del pannello
- Indicazioni su sviluppo industriale per un impianto di trattamento dei pannelli

2 Risultati ottenuti

Le attività svolte hanno permesso di individuare un processo per la separazione selettiva dei materiali ottenuti a valle dell'azione del prototipo, con l'obiettivo del recupero e della valorizzazione della frazione plastica e dei metalli. La separazione selettiva, infatti, permette di valorizzare direttamente i materiali per i quali sono già presenti filiere di recupero consolidate come il vetro, la cornice in alluminio, le viti e i perni in materiali ferrosi/non ferrosi etc. e di trattare quelli che per struttura o composizione non possono essere direttamente riciclati come i materiali plastici e i metalli presenti nelle celle e nelle bandelle. In particolare, per i metalli contenuti nelle celle e nelle bandelle si è voluto recuperare quelli presenti in maggior quantità e di maggior valore attraverso processi idrometallurgici ottenendo prodotti con speciazione chimica e grado di purezza definiti tali da poter garantire la possibilità di impiego in filiere produttive. Tale approccio vede la sua forza nella realizzazione di un processo di riciclo che mira a superare i limiti delle attuali tecnologie recuperando anche materiali ad alto valore aggiunto separati dal prototipo nell'ottica della Circular Economy.

2.1 Avanzamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale con riferimento ai risultati ottenuti

La nostra attenzione è stata volta prevalentemente nel considerare l'intero pannello come fonte di materiali utili nelle filiere produttive. Data l'estrema eterogeneità di tali matrici in continua evoluzione, grazie anche alle continue richieste del mercato, spesso gli studi presenti in letteratura sono rivolti a specifiche tipologie (Divya et al., 2023; Ghahremani et al., 2024). Per superare le peculiarità legate alla singola tipologia, i processi studiati in questo lavoro sono stati testati su pannelli di vecchia generazione (circa 30 anni) e su pannelli più recenti, al fine di garantire l'esportabilità dei processi e l'indipendenza di questi ultimi dalla tipologia della matrice (Divya et al., 2023; Trivedi et al., 2023). I più comuni metodi presenti in letteratura sono orientati al recupero dei materiali presenti in maggiore quantità come il silicio, vetro, cornice di alluminio (Calì et al., 2022; Chowdhury et al., 2020; Dias et al., 2016). Sebbene alcuni metodi si occupino anche del recupero degli elementi di maggior valore come argento e rame attraverso processi idrometallurgici, generalmente viene lisciviato l'intero pannello determinando un elevato consumo di reagenti e una diluizione stessa di tali elementi che ne riduce la percentuale di recupero e

la purezza (Han et al., 2023). Il processo proposto ha una attenzione all'intera matrice attraverso una visione olistica del pannello ai fini della valorizzazione di tutti i suoi componenti anche attraverso metodologie completamente differenti ad esempio per la valorizzazione della frazione plastica è stata studiato sia il riciclo chimico che meccanico mentre per la frazione dei metalli presenti nelle celle e bandelle il processo idrometallurgico ideato permette di operare a temperatura ambiente, minimizzare il consumo di reagenti ed ottenere prodotti con alto grado di purezza e speciazione chimica definiti.

3 Prodotti attesi

Per questa LA non è stata prevista la realizzazione di prodotti hardware/software. Il prodotto atteso è rappresentato dal presente Rapporto Tecnico.

4 Prodotti ottenuti

Per questa LA non è stato previsto lo sviluppo di prodotti hardware/software. Il prodotto ottenuto è rappresentato dal presente Rapporto Tecnico.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Non ci sono stati scostamenti significativi nei risultati se non in termini temporali. Rispetto a quanto preventivato, la linea di attività 4.5 è iniziata a M18 invece che a M13 e si è conclusa a M42 invece di M24. Questo scostamento è avvenuto a causa dei ritardi dell'erogazione del finanziamento, complicata anche dal periodo di pandemia Covid.

6 Sintesi delle attività svolte

L'indagine di letteratura ha evidenziato l'eterogeneità dei pannelli fotovoltaici (PV) in commercio; perciò, per la sperimentazione, sono state scelte due tipologie di PV estremamente differenti per anno di produzione, tecnologia e struttura, al fine di garantire l'esportabilità dei processi studiati. È stato condotto uno studio sulla struttura dei PV ed in seguito essi sono stati sottoposti a disassemblaggio, delaminazione mediante prototipo ENEA ed analisi merceologica. Quest'ultima ha permesso di separare le frazioni che possono essere direttamente inviate al riciclo (es. vetro, cornice di alluminio, viti e perni, etc.) da quelle per le quali è necessario un processo di trattamento ai fini del recupero (celle, bandelle e materiali plastici). In particolare, dalle celle e dalle bandelle sono stati estratti e purificati gli elementi presenti in maggior quantità e di maggior valore (Ag e Cu) mentre per le plastiche sono stati studiati processi di riciclo chimico e meccanico.

7 Dettaglio delle attività svolte

I pannelli fotovoltaici sono matrici eterogenee costituite da materiali differenti: il vetro, i materiali plastici, la frazione metallica etc.

Hanno una struttura a strati, sigillati da polimeri che rende difficile la separazione ai fini del recupero e della valorizzazione dei materiali costitutivi.

L'attività svolta consiste in test di laboratorio per studiare ed ottimizzare alcuni parametri di un processo di trattamento dei pannelli fotovoltaici mediante l'utilizzo di un impianto prototipale, oggetto di un brevetto ENEA, finalizzato al recupero dei materiali principali (vetro, EVA, backsheet, celle, contatti elettrici). Il processo propone

un metodo che si basa su una degradazione termica a basso consumo energetico dello strato di EVA, e quindi la conseguente separazione dei diversi componenti.

Le operazioni di disassemblaggio e il successivo trattamento fisico-meccanico hanno permesso di separare le frazioni contenenti i materiali polimerici da quelle contenenti i metalli.

I metalli presenti nella cornice di alluminio e nei perni e viti di ancoraggio (17-31 %), una volta separati possono essere direttamente avviati al riciclo secondo le filiere già consolidate; mentre i metalli presenti nelle celle e nei contatti elettrici tra celle (bandelle) devono essere estratti e purificati (4-7 %).

La caratterizzazione ha messo in evidenza che gli elementi presenti in maggior quantità sono rispettivamente: l'Ag nelle celle e il Cu nelle bandelle. La differente composizione chimica delle bandelle e delle celle ha reso necessario trattare separatamente le due matrici.

Nonostante i pannelli esaminati sono molto diversi tra loro per tipologia e % di Ag e Cu, il processo messo a punto ha permesso di recuperare questi elementi con grado di purezza e speciazione definita in tutte e due le tipologie. In particolare, l'Ag è stato recuperato con purezza > 96 % sotto forma di AgBr e il Cu sotto forma di CuC_2O_4 con la stessa purezza. Tenendo conto del fatto che i prodotti di processo sono composti con caratteristiche definite (forma chimica e purezza) possono essere utilizzati nei settori produttivi dove tali sostanze hanno impiego. Ad esempio, il bromuro di argento è una sostanza fotosensibile utilizzata in grafica e fotografia mentre l'ossalato di rame può essere utilizzato come pigmento.

Il contenuto in plastica dei PV studiati in questo lavoro è compreso tra il 15-20 % p/p tenendo conto anche della scatola di giunzione. Nel caso di un recupero della frazione in plastica, sono state studiate ipotesi di valorizzazione attraverso il riciclo chimico e meccanico. Le plastiche maggiormente presenti nei PV sono l'EVA, usato come incapsulante, e il backsheet che nelle due tipologie di PV indagati erano costituiti rispettivamente da PVF/PMMA e PET. Le plastiche ottenute attraverso le attività del prototipo sono state caratterizzate dal punto di vista termochimico evidenziando l'assenza di composti alogenati che li rende idonei per i processi di riciclo. In particolare, il backsheet costituito da una fase polimerica predominante in PET, essendo stato separato, grazie all'azione del prototipo, in modo selettivo, si è rilevato esser costituito da una frazione plastica omogenea ed è stato quindi sottoposto a prove di riciclo meccanico mediante estrusione a filamento. Le prove effettuate, sebbene non abbiano permesso di ottenere una bobina idonea allo stampaggio 3D con tecnica FDM (Fused Deposition Modelling), hanno evidenziato caratteristiche chimico-fisiche del materiale che lo rendono affine ai percorsi di riciclo meccanico.

Nella seconda ipotesi la plastica presente (nel rispetto della composizione merceologica determinata) è stata sottoposta a pirolisi termica. La frazione olio/cera costituisce il prodotto principale con una resa del 53 % p/p. Questa frazione è caratterizzata da composti alifatici, monoaromatici e fenoli che possono essere impiegati dall'industria chimica. Tutti i prodotti ottenuti hanno un buon potere calorifico che ne giustifica l'impiego come combustibili.

I dati relativi alla struttura compositiva dei pannelli di partenza, ai processi sviluppati e ai prodotti ottenuti sono stati forniti alla piattaforma IEMAP mediante file metadata a cui sono stati associati i file relativi alle caratterizzazioni e ai processi sviluppati.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Nell'ambito della LA4.5 ci si è avvalsi di una consulenza per l'elaborazione di una proposta tecnico economica riguardante l'implementazione industriale di PROTEO. Tenendo conto degli scostamenti temporali che hanno determinato una sovrapposizione parziale tra la LA4.5 e LA4.6, in un'ottica di ottimizzazione delle risorse e del tempo disponibile, i risultati di tale consulenza sono stati utilizzati sia all'interno della LA4.5 che della LA4.6. Per la

LA4.5 questi risultati sono serviti per avere indicazioni su come ottimizzare le prove sperimentali sul prototipo focalizzandosi su un futuro sviluppo industriale del processo.

9 Pubblicazioni scientifiche

- Research activity on pv waste recycling in ENEA. 28-2024 Detritus M. L. Protopapa, G. Ansanelli, M. Pietrantonio M. Tammaro 121-128

10 Eventi di disseminazione

- Ecomondo 2023 stand ENEA
- Oral al SUM2024 sessione Recovery and recycling of materials from End-of-Life Photovoltaic Panels

11 Descrizione dei risultati ottenuti

I pannelli fotovoltaici sono matrici eterogenee costituite da materiali differenti: il vetro, i materiali plastici, la frazione metallica etc.

Lo scopo di questa attività è stato di individuare un processo per la separazione selettiva dei materiali con l'obiettivo del recupero e della valorizzazione della frazione plastica e dei metalli. Lo studio è partito da un'indagine di letteratura della struttura tipica dei pannelli fotovoltaici in commercio (Sezione 11.1). Sono quindi state scelte due tipologie di pannelli su cui effettuare la sperimentazione (Sezione 11.2) sui quali è stata condotta un'accurata indagine mirata all'identificazione della specifica struttura mediante differenti tecniche di caratterizzazione (Sezione 12). I pannelli sono quindi stati sottoposti a disassemblaggio per poi procedere alla delaminazione termomeccanica ed analisi merceologica (Sezione 13). La delaminazione termomeccanica, basata sulla tecnologia protetta da brevetto ENEA-BetaTech S.r.l. (brevetto valido in Italia n° 102017000033488), verrà quindi descritta nella Sezione 14.

11.1 La struttura tipica dei pannelli fotovoltaici a base silicio



Figura 1: Tipica struttura di un pannello fotovoltaico a base silicio

La Figura 1 riporta uno schema della struttura tipica di un pannello PV.

Gli strati che compongono un pannello fotovoltaico sono i seguenti:

1. Un materiale trasparente che funge da protezione meccanica anteriore per le celle fotovoltaiche. Si tratta in genere di vetro temperato a basso contenuto di ferro per garantire una maggiore trasparenza (lascia passare circa il 91,5% dell'irraggiamento ricevuto). Lo spessore di questo strato è in genere di 3,2 mm ma può variare da 2 mm a 4 mm a seconda del tipo di vetro scelto. L'aggiunta di strati antiriflesso sul vetro di protezione può portare a un miglioramento complessivo dell'efficienza del modulo.

2. Un sottile strato di Etilene Vinil Acetato (indicato con la sigla EVA), la cui funzione è quella di fissare le celle al vetro di copertura e garantire un buon isolamento dielettrico.
3. La cella in silicio, i cui cristalli sono drogati in due modi diversi: la parte posteriore drogata generalmente con atomi di boro per formare una struttura di tipo p; la parte frontale con fosforo a formare una struttura di tipo n. Le due strutture sono poste a contatto e separate da una zona di giunzione. Lo spessore delle celle è mantenuto al minimo per ragioni di costo del materiale, pari a $(0,20 \div 0,25)$ mm per il silicio monocristallino e $(0,30 \div 0,35)$ mm per quello policristallino. Le celle a silicio policristallino sono più spesse di quelle monocristalline a causa della maggiore fragilità di questo materiale rispetto al primo.
4. Un secondo strato di EVA grazie al quale le celle vengono fissate alla superficie posteriore del pannello (backsheet). Le celle vengono quindi “incapsulate” tra i due strati di EVA, che forma una guaina protettiva ed isolante attorno ad esse e funge da legante tra le celle stesse e gli strati superiore (vetro) e inferiore (polimerico) del pannello PV. L'EVA è il materiale più comune utilizzato come incapsulante; è un polimero traslucido venduto in rotoli. Deve essere tagliato in fogli e depositato prima e dopo le celle fotovoltaiche. Quando sottoposto a un processo termico sottovuoto, questo particolare polimero diventa simile al gel trasparente e incorpora le celle fotovoltaiche. La qualità di questo processo, chiamato laminazione, garantisce un'elevata durata del modulo stesso, mentre la qualità dell'incapsulamento influisce sulla trasmissione della luce, sulla velocità del processo e sulla resistenza all'ingiallimento dovuta ai raggi UV.
5. Una superficie posteriore di supporto denominata “backsheet”, in genere realizzata in un materiale isolante con scarsa dilatazione termica. Essendo richiesta minore resistenza meccanica rispetto a quella necessaria per la faccia superiore, per il backsheet vengono generalmente impiegati materiali sintetici a più basso costo come il Polivinilfluoruro (PVF), commercialmente noto come Tedlar, o il PET. Il materiale plastico che compone il backsheet ha la funzione di proteggere dagli agenti atmosferici, dall'umidità e isolare elettricamente le celle fotovoltaiche. Esso deve inoltre soddisfare i requisiti di stabilità all'UV, resistenza meccanica, adesione all'agente incapsulante, stabilità alle variazioni di temperatura, resistenza al fuoco e non deve subire variazioni dimensionali nel tempo. Solitamente di colore bianco, viene venduto in rotoli o fogli e può essere costituito da più strati di differente materiale polimerico.

Il “sandwich” in Figura 1, una volta assemblato, subisce un trattamento in forno (laminazione) in cui, tramite un riscaldamento a circa 150 °C si realizza la sigillatura dei componenti e l'EVA, in origine traslucido, diviene trasparente. In seguito al processo di laminazione gli strati non possono più essere separati e ciò implica che, qualora una cella venga danneggiata, non è possibile eseguire una riparazione se occorre sostituirla. In conclusione, si inserisce tutto in una cornice in alluminio, che risulta utile per il fissaggio del pannello alle strutture di sostegno atte a sorreggerlo e orientarlo opportunamente verso il sole.

11.2 Le diverse tipologie di backsheet sul mercato

Esistono numerose versioni del backsheet che si differenziano per spessore, composizione, colore e costo e che possono offrire un differente grado di schermatura o resistenza meccanica. Alcune possibili strutture in commercio del backsheet (reperite da siti web di vendita di materiali per l'assemblaggio di pannelli PV) sono raffigurate in Figura 2 (Enfsolar) ed un elenco più esteso di tipologie è riportato in Tabella 1 (Peltola, 2016).

Tabella 1: Tipologie di backsheet in commercio (Peltola, 2016)

Backsheet Design	TPT	KPK	TPE	KPE	PPE	KPC	CPC
Air Side Film	PVF	PVDF	PVF	PVDF	PET	PVDF	Coating
Inner Core Film	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET
Cell Side Film	PVF	PVDF	<u>Olefin</u>	<u>Olefin</u>	<u>Olefin</u>	Coating	Coating

Come si può notare in Figura 2 e Tabella 1, la maggior parte dei backsheet è costituita da tre strati: lo strato “Air Side”, lo strato “Inner Core” e lo strato “Cell Side”, ciascuno con le sue funzioni specifiche.

In particolare, i requisiti richiesti all’Air Side Film includono:

- Stabilità intrinseca agli agenti atmosferici: raggi UV e umidità
- Resistenza all'abrasione (sabbia, particolato)
- Resistenza allo strappo, alla rottura o alla deformazione fisica
- Stabilità termica
- Isolamento elettrico
- Protezione dell’Inner Core Film in PET.

L’ Inner Core Film in PET assolve a numerose funzioni fra cui:

- Isolamento elettrico
- Stabilità meccanica
- Barriera all’umidità.

Esso viene stabilizzato per resistere all’idrolisi.

Il Cell Side Film ha un ruolo fondamentale per la lunga durata del pannello PV. Esso deve assolvere alle seguenti funzioni:

- Protezione dell’Inner Core Film (PET)
- Stabilità termica alle deformazioni e al softening
- Stabilità all’UV e resistenza all’ingiallimento
- Isolamento elettrico
- Adesione all’Inner Core film e all’EVA
- Elevata riflettanza
- Elevata capacità di dissipare il calore

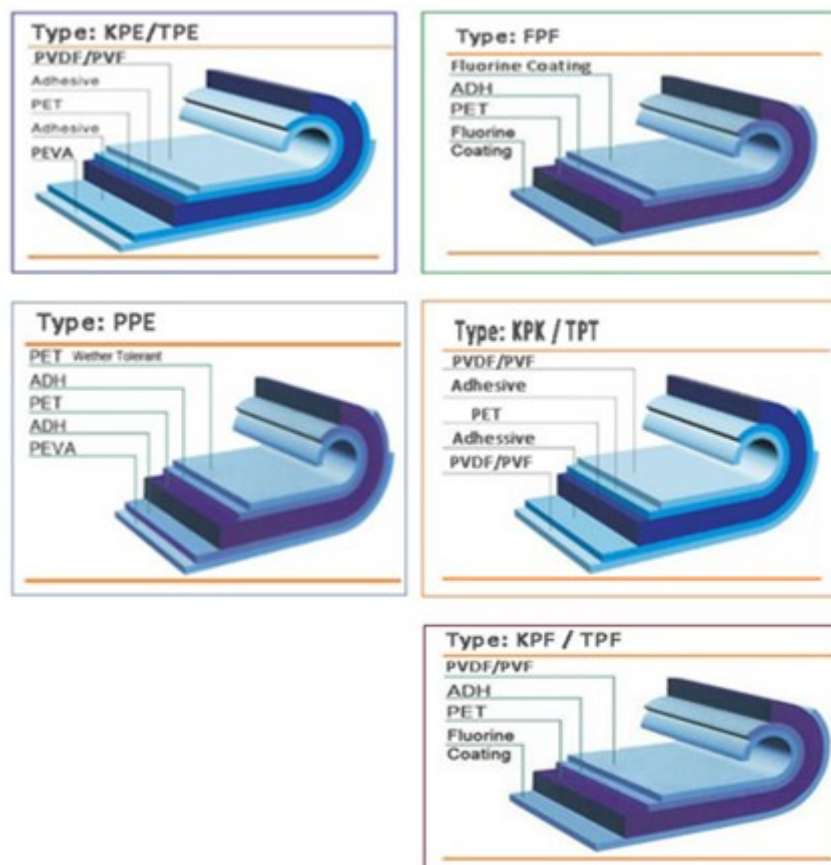


Figura 2: Tipologie di backsheet utilizzati nell'assemblaggio dei pannelli PV (Enfsolar)

I polimeri fluorurati vengono ampiamente utilizzati per la realizzazione del backsheet per via della loro elevata resistenza all'UV e al vapor d'acqua. In tal modo è possibile assicurare al pannello PV una durata di almeno venticinque anni. Tra i polimeri fluorurati largamente usati, sono da annoverare il marchio di pellicole "Tedlar" della Dupont in polivinilfluoruro (PVF), il famoso marchio di film "Kynar" della Arkema in fluoruro di polivinilidene (PVDF), ed il marchio "Halar" della Solvay, un copolimero di etilene e clorotrifluoroetilene indicato con l'acronimo (ETCFE). Le due tipologie di backsheet denominate TPT (Tedlar® film-PET- Tedlar® film) e KPK (Kynar® Film-PET-Kynar® Film) sono dunque quelle più diffuse perché più resistenti ai danni dovuti ad idrolisi e raggi UV e sono quindi adatte a qualsiasi condizione climatica. Tuttavia, esse sono anche molto costose (il KPK è meno costoso rispetto al TPT) e presentano lo svantaggio di contenere polimeri a base fluoro, ritenuti materiali inquinanti perché difficilmente degradabili e riciclabili. Inoltre, sebbene l'uso dei backsheet contenenti polimeri fluorurati sia giustificabile in condizioni climatiche avverse, come ad esempio nei deserti o sul mare, nelle zone aventi condizioni climatiche meno critiche si possono utilizzare backsheet che impiegano polimeri esenti da fluoro e a minor costo come ad esempio il PET, tipicamente pigmentato, stabilizzato nei confronti dei processi di invecchiamento da raggi UV e idrolisi.

Sono stati inoltre immessi nel mercato i backsheet del tipo CPC (coating-PET-coating), a basso costo, che presentano un rivestimento fluorurato pigmentato sottile su entrambi i lati di un PET che fa da Inner Core Film. Per riassumere, i backsheet maggiormente utilizzati ricadono quindi nelle seguenti tipologie (raffigurate in Figura 2):

- KPE / TPE: L'Air Side Film è in PVF o PVDF, il Cell Side Film in EVA e l'Inner Core Film in PET di buona qualità. Garantisce una durata del pannello superiore ai 25 anni, ma presenta uno svantaggio: l'adesione con l'EVA

è troppo forte; questo comporta che, in quei casi in cui dopo la laminazione vengono trovate delle celle solari difettose, diventi difficile lavorare nuovamente il pannello.

- KPF / TPF (anche denominati KPC/TPC in Tabella 1, dove la C sta per coating): L’Air Side Film è in polimero fluorurato, il Cell Side Film invece consiste di un rivestimento in resina fluorurata. Il costo è simile a KPE o TPE. Questa tipologia di backsheet presenta uno svantaggio: il lato del coating fluorurato è scarsamente resistente ai graffi.
- FPE (anche denominati CPC in Tabella 1): entrambi i lati del pannello sono rivestiti in resina fluorurata, è un backsheet a basso costo e rende facile de-assemblare il pannello in caso di celle difettose; tuttavia, esso è poco resistente a sabbia e vento.
- PPE: non contiene polimeri fluorurati, garantisce il buon funzionamento del pannello per 10 anni e ha costi inferiori, ma non consente il “re working” del pannello in caso di difetti.

11.3 Il campionamento

Al fine di garantire la rappresentatività della matrice e l’esportabilità del processo all’intera categoria, sono state scelte due tipologie di pannelli fotovoltaici estremamente differenti tra loro per:

- dimensioni,
- peso,
- anno di produzione e caratteristiche tecnologiche.

La prima di vecchia generazione, prodotta da oltre 30 anni (tipologia campione A) e la seconda di nuova generazione, prodotta nel 2016 (tipologia campione B).

12 La struttura dei pannelli

12.1 La struttura del pannello di tipo A

Mediante l'utilizzo di una lama adatta al taglio di materiale vetroso, è stata ricavata una porzione di pannello, successivamente suddivisa in porzioni di dimensioni ridotte. Osservando la sezione trasversale di una di tali porzioni mediante microscopia ottica (microscopio ottico Leica), è possibile visualizzare l'architettura del pannello fotovoltaico, costituito da strati adiacenti di tipo differente (Figura 3). Il pannello fotovoltaico di tipologia A è organizzato come, di seguito, descritto:

- Un primo multistrato polimerico costituente il backsheet del pannello fotovoltaico, di spessore pari a 104 μm . Il backsheet è costituito da due diversi strati polimerici adiacenti: un primo strato esterno in polyvinyl fluoride (PVF), ed uno strato interno in poly(methyl methacrylate) (PMMA).
- Uno strato polimerico incapsulante dello spessore di 793 μm . Il materiale in questione è poly(ethylene vinyl acetate) (EVA).
- La cella fotovoltaica in silicio dello spessore di 425 μm .
- Un secondo strato polimerico incapsulante dello spessore di 545 μm . Il materiale in questione è poly(ethylene vinyl acetate) (EVA).
- Uno strato vetroso dello spessore di circa 3 mm.

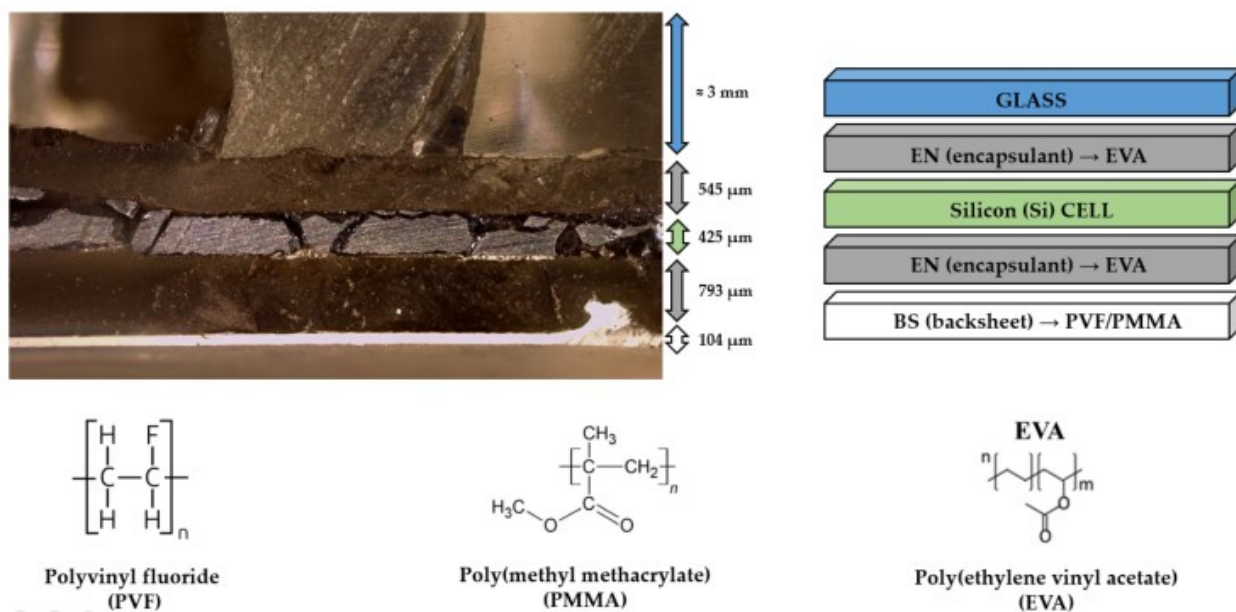


Figura 3: Microscopia ottica, struttura e misure rappresentative degli spessori dei diversi strati costituenti il pannello fotovoltaico di tipologia A

12.1.1 Caratterizzazione mediante spettroscopia vibrazionale FT-IR degli strati costituenti il pannello fotovoltaico (Tipologia A)

La caratterizzazione mediante spettroscopia vibrazionale è stata realizzata impiegando lo spettrofotometro FT-IR Agilent 4300 Handheld, secondo i seguenti parametri di acquisizione: range spettrale 4000 – 650 cm^{-1} , scansioni del campione 64, risoluzione 4 cm^{-1} , tecnologia ATR (Attenuated Total Reflectance), DGTS (Deuterated TryGlicine Sulfate) detector type.

L'analisi degli spettri acquisiti consente di individuare ed identificare i segnali di assorbimento infrarosso dei materiali analizzati, la cui presenza è associata a caratteristiche vibrazioni molecolari, quali stretching (ν), bending (δ), wagging (ω), rocking (ρ). Attraverso l'interpretazione di tali segnali, ovvero determinando la natura chimica del legame interessato e la vibrazione molecolare caratteristica di tale legame, è possibile identificare e riconoscere la struttura chimica del materiale analizzato.

Mediante spettroscopia vibrazionale FT-IR, e relativa analisi degli spettri vibrazionali acquisiti, è stato possibile identificare strutturalmente i materiali impiegati nella realizzazione del backsheet come anche il materiale utilizzato in qualità di incapsulante. Come precedentemente accennato, il backsheet del pannello fotovoltaico di tipologia A è organizzato in due strati polimerici adiacenti di natura chimica differente: uno strato esterno esposto (AIR SIDE) costituito da polyvinyl fluoride (PVF), ed uno strato interno (EN SIDE), a diretto contatto con il materiale incapsulante, costituito da poly(methyl methacrylate) (PMMA).

In Figura 4 ed in Figura 5 sono riportati gli spettri di assorbimento FT-IR dei materiali costituenti il backsheet del pannello fotovoltaico di tipologia A. In Tabella 2 e Tabella 3 sono riportati i segnali di assorbimento caratteristici dei materiali analizzati, con relativa interpretazione dei modi vibrazionali associati (Hong et al., 1992; Aziz et al., 2019).



Sample Identification:
Polyvinyl fluoride
(PVF)

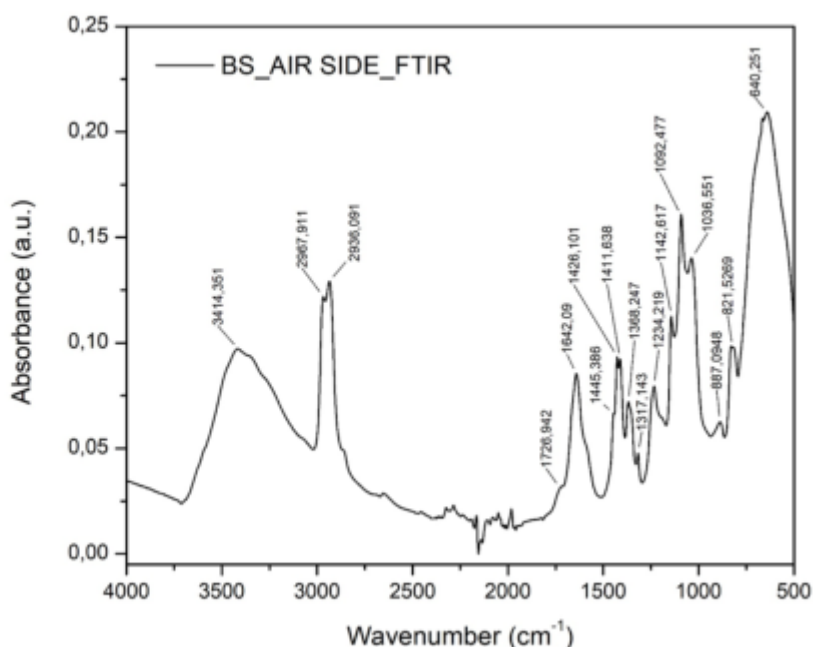
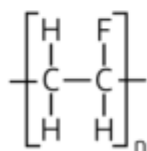


Figura 4: Spettro FT-IR del materiale polimerico esterno (PVF) costituente il backsheet del pannello fotovoltaico di tipologia A

Tabella 2: Indicizzazione ed interpretazione dei segnali di assorbimento FT-IR presenti nello spettro di Figura 4 (Hong et al., 1992)

Peak no.	Experimental (cm ⁻¹)	Assignment
1	3414,4	-
2	2967,9	ν_{as} (CH ₂)
3	2936,1	ν_s (CH ₂)
4	1726,9	-
5	1642,1	-
6	1445,4	δ (CH ₂ -CH ₂)
7	1426,1	δ (CH ₂)
8	1411,6	ρ (CH ₂)
9	1368,2	ρ (CH) + ρ (CH ₂)
10	1317,1	-
11	1234,2	ρ (CH)
12	1142,6	ν (CF) + ρ (CH ₂)
13	1092,5	-
14	1036,6	ν (CF)
15	887,1	ν (CF) + ν (CC)
16	821,5	ρ (CH ₂)
17	640,3	-

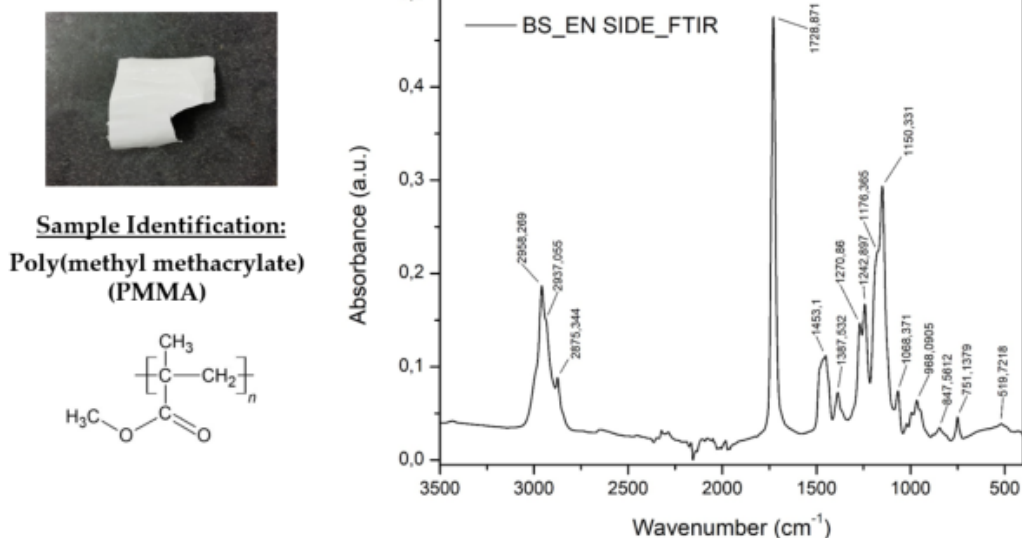


Figura 5: Spettro FT-IR del materiale polimerico interno (PMMA) costituente il backsheet del pannello fotovoltaico di tipologia A

Tabella 3: Indicizzazione ed interpretazione dei segnali di assorbimento FT-IR presenti nello spettro di 5 (Aziz et al., 2019)

Peak no.	Experimental (cm⁻¹)	Assignment
1	2958,3	$\nu_{\text{as}} (\text{CH}_2)$
2	2937,1	-
3	2875,3	$\nu_{\text{as}} (\text{CH}_3)$
4	1728,9	$\nu (\text{C}=\text{O})$
5	1453,1	$\delta (\text{CH}_2)$
6	1387,5	$\delta (\text{CH}_3)$
7	1270,9	$\nu_{\text{as}} (\text{C}-\text{C}-\text{O})$
8	1242,9	$\nu_{\text{as}} (\text{C}-\text{C}-\text{O})$
9	1176,4	-
10	1150,3	$\nu (\text{C}-\text{O}-\text{C})$
11	1068,4	$\nu (\text{C}-\text{C})$
12	968,1	-
13	847,6	-
14	751,1	$\delta \text{ oop} (\text{CH}_3)$
15	519,7	-

In Figura 6 sono riportati gli spettri di assorbimento FT-IR del materiale incapsulante impiegato nel pannello fotovoltaico di tipologia A, presente tra backsheet e cella fotovoltaica in silicio (BS SIDE) e tra cella fotovoltaica in silicio e vetro (GLASS SIDE). I profili di assorbimento acquisiti sono sovrapponibili e corrispondenti con quello di un

materiale polimerico ampiamente impiegato in qualità di incapsulante in tecnologie fotovoltaiche, il poly(ethylene vinyl acetate) (EVA) (Ramírez-Hernández et al., 2019). In Tab. 4 sono riportati i segnali di assorbimento caratteristici del materiale analizzato, con relativa interpretazione dei modi vibrazionali associati (Ramírez-Hernández et al., 2019).

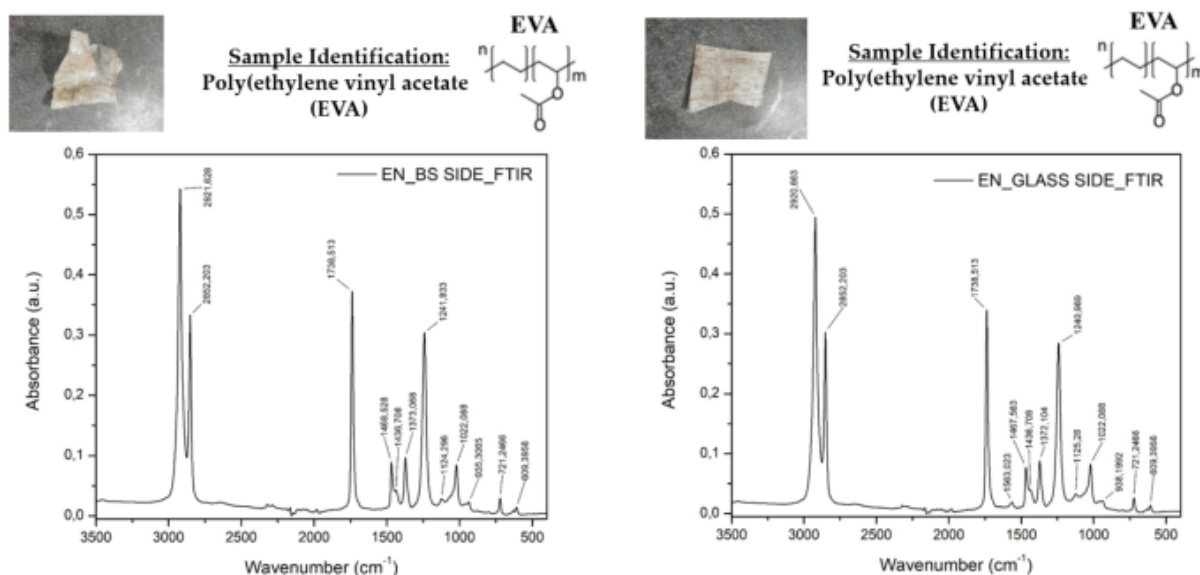


Figura 6: Spettri FT-IR del materiale incapsulante (EVA) impiegato nel pannello fotovoltaico di tipologia A, all'interfaccia backsheet/incapsulante (sinistra) ed all'interfaccia incapsulante/vetro (destra)

Tabella 4:Indicizzazione ed interpretazione dei segnali di assorbimento FT-IR presenti nello spettro (sinistra) di Fig. 6

Peak no.	Experimental (cm ⁻¹)	Assignment
1	2921,6	ν_{as} (C-H)
2	2852,2	ν_s (C-H)
3	1738,5	ν (C=O)
4	1468,5	δ_{ip} (CH ₂)
5	1436,7	-
6	1373,1	ρ oop (C-H of CH ₃)
7	1241,9	ν (C-O)
8	1124,3	δ (H-C-O)
9	1022,1	δ (H-C-O)
10	935,3	-
11	721,2	δ_{ip} (CH ₂) ρ (CH ₂)
12	609,4	-

12.1.2 Caratterizzazione mediante spettroscopia vibrazionale Raman degli strati costituenti il pannello fotovoltaico (Tipologia A)

A supporto delle misure FT-IR, è stata effettuata l'analisi dei campioni di pannello PV di tipologia A mediante spettroscopia Raman, identificandone i componenti dal punto di vista chimico. La spettroscopia Raman è una tecnica di caratterizzazione dei materiali che rileva le vibrazioni che modificano la polarizzabilità della molecola. Si tratta di una tecnica non distruttiva ed è adatta anche per l'esame dei polimeri e dei loro additivi (matrici complesse). In generale, gli spettri Raman possono essere utilizzati per scopi di identificazione, facendo riferimento ad una raccolta di spettri di riferimento detti “*fingerprint*”. Questi spettri possono fornire informazioni sull'identità e le caratteristiche molecolari del polimero in analisi. La spettroscopia Raman fornisce, quindi, informazioni chiave sulla composizione chimica e sulla struttura del materiale in oggetto. In particolare, l'effetto Raman risulta dall'interazione della luce laser con le vibrazioni molecolari all'interno del campione, ed è altamente sensibile ai piccoli cambiamenti nella composizione chimica e dovuti all'ambiente molecolare. La caratterizzazione spettroscopica vibrazionale, mediante spettroscopia Raman, dei campioni è stata realizzata con l'ausilio di un microscopio LabRam HR Evolution Confocal (HORIBA). Tutti gli spettri Raman sono stati acquisiti utilizzando una sorgente continua di eccitazione laser a 633 nm, avente un diametro dello spot di 2 μm a seguito della focalizzazione mediante obiettivo 100X e una potenza di 17 mW.

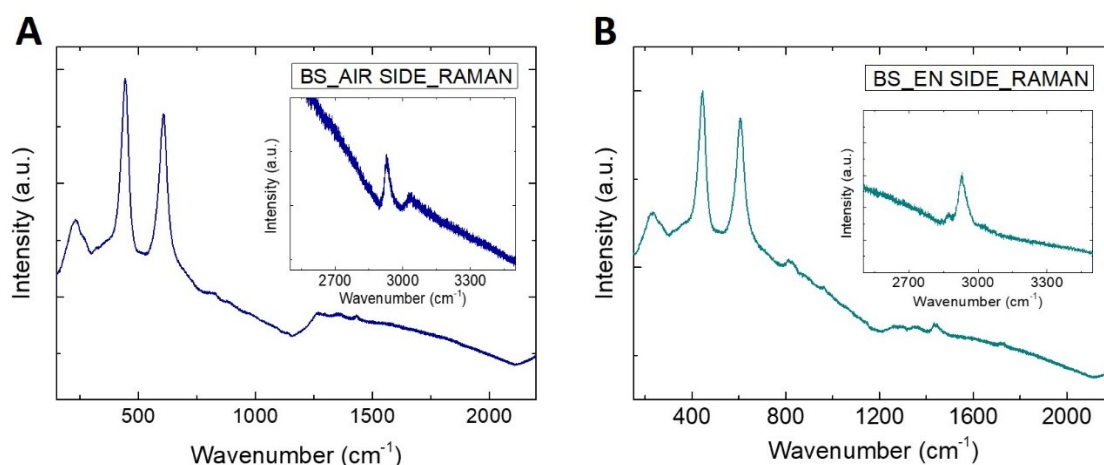


Figura 7: Spettro Raman di una porzione di rivestimento posteriore (backsheet, BS) del pannello di tipologia A

La Figura 7 mostra gli spettri vibrazionali Raman di una porzione di backsheet (BS), analizzato da entrambi i lati (lato aria, AIR SIDE, e lato incapsulante, EN SIDE). I due spettri vibrazionali sono pressoché identici e mostrano la forma caratteristica di un backsheet in polivinil fluoruro (PVF) (Hong et al., 1992, Eder et al., 2020; Buerhop-Lutz, 2021), in cui la presenza delle vibrazioni di stretching dei legami C–F, nella regione compresa tra 1100 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} , è oscurata dal forte background di fluorescenza del campione. A $\sim 2930 \text{ cm}^{-1}$ si osservano i modi di vibrazione tipici dei legami C–H. Lo strato di backsheet è inoltre arricchito di particelle biossido di titanio TiO_2 (*UV protecting agent*), noto anche come titania, nella sua fase cristallina “rutilo”, facilmente distinguibile dai due picchi molto intensi a numeri d'onda 445 cm^{-1} e $\sim 606 \text{ cm}^{-1}$.

In Figura 8 sono riportati gli spettri Raman dell'incapsulante (encapsulant, EN) impiegato nel pannello di tipologia A. Le misure sono state condotte su entrambi i lati del campione in esame. I risultati confermano, anche in questo caso, la presenza del polimero EVA (Etilene Vinil Acetato) dal caratteristico pattern ottenuto mediante spettroscopia vibrazionale Raman (si vedano le Figura 8A e Figura 8B, rispettivamente lato backsheet e lato vetro). In particolare, nella regione compresa tra 1000 e 1500 cm^{-1} si riconoscono i picchi relativi ai modi di vibrazione caratteristici del polimero dovuti ai legami C–H (bending dei CH_2 e CH_3) del gruppo acetile e della catena etilenica,

nell'intorno di $\sim 1290\text{ cm}^{-1}$ e di 1430 cm^{-1} , e vicino a 2900 cm^{-1} (stretching C-H). Si riconoscono inoltre, su entrambi i lati del campione le vibrazioni a circa 1730 cm^{-1} , caratteristica del legame C=O, ed il caratteristico picco a 628 cm^{-1} del legame O-C-O, dell'acetile. Infine, a $\sim 1060\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1126\text{ cm}^{-1}$ si osservano i picchi vibrazionali di stretching dei legami C-C della catena etilenica.

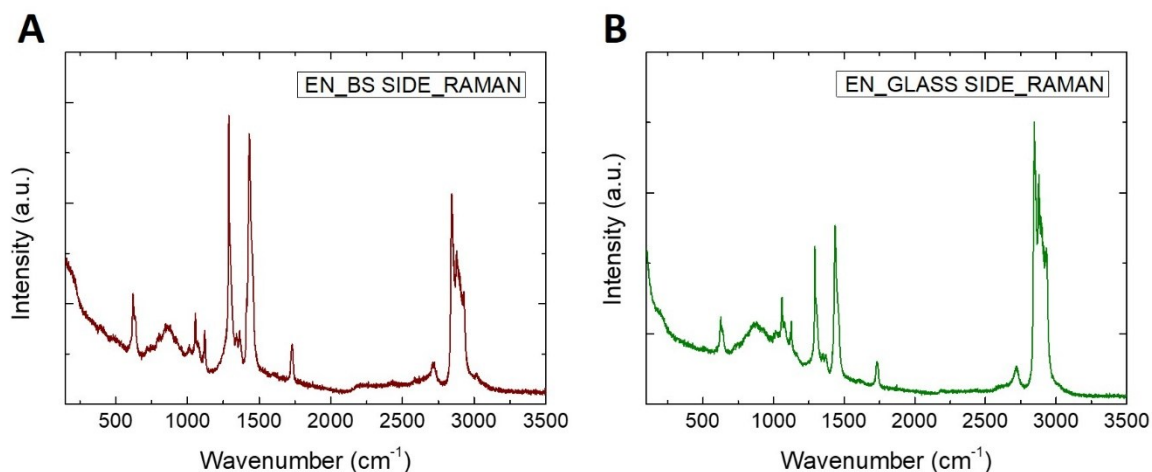


Figura 8: Spettri vibrazionali Raman del polimero incapsulante, ottenuti su misure effettuate sui lati (A) backsheet (BS SIDE) e (B) vetro (GLASS SIDE)

12.2 La struttura del pannello di tipo B

Mediante l'utilizzo di una lama adatta al taglio di materiale vetroso, è stata ricavata una porzione di pannello, successivamente suddivisa in porzioni di dimensioni ridotte. Osservando la sezione trasversale di una di tali porzioni mediante microscopia ottica (microscopio ottico Leica), è possibile visualizzare l'architettura del pannello fotovoltaico, costituito da strati adiacenti di tipo differente (Figura 9). Il pannello fotovoltaico di tipologia B è organizzato come, di seguito, descritto:

- Un primo strato polimerico costituente il backsheet del pannello fotovoltaico, di spessore pari a $266\text{ }\mu\text{m}$. Il materiale in questione è polyethylene terephthalate (PET);
- Uno strato polimerico incapsulante dello spessore di $900\text{ }\mu\text{m}$. Il materiale in questione è poly(ethylene vinyl acetate) (EVA).
- La cella fotovoltaica in silicio dello spessore di $232\text{ }\mu\text{m}$.
- Un secondo strato polimerico incapsulante dello spessore di $701\text{ }\mu\text{m}$. Il materiale in questione è poly(ethylene vinyl acetate) (EVA).
- Uno strato vetroso dello spessore di circa 3 mm .

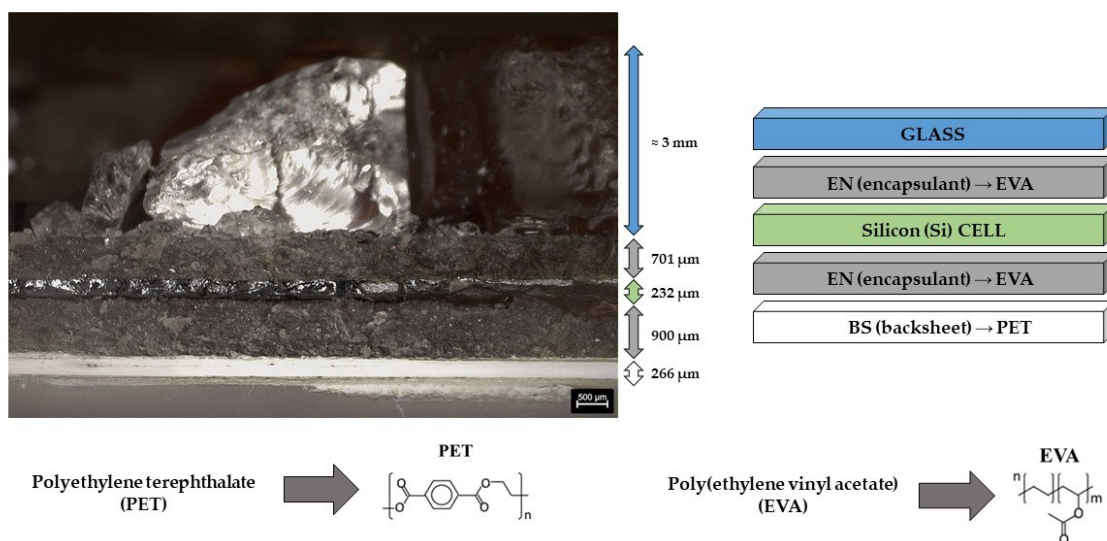


Figura 9: Microscopia ottica, struttura e misure rappresentative degli spessori dei diversi strati costituenti il pannello fotovoltaico di tipologia B

12.2.1 Caratterizzazione mediante spettroscopia vibrazionale FT-IR degli strati costituenti il pannello fotovoltaico (Tipologia B)

In Fig. 11 è riportato lo spettro di assorbimento FT-IR del materiale costituente il backsheet del pannello fotovoltaico di tipologia B. Il profilo di assorbimento acquisito è corrispondente con quello di un materiale polimerico termoplastico ampiamente impiegato nella realizzazione del backsheet di pannelli fotovoltaici, il polyethylene terephthalate (PET) (Donelli et al., 2010). In Tab. 5 sono riportati i segnali di assorbimento caratteristici del materiale analizzato, con relativa interpretazione dei modi vibrazionali associati (Donelli et al., 2010).



Sample Identification:
Polyethylene terephthalate
(PET)

PET

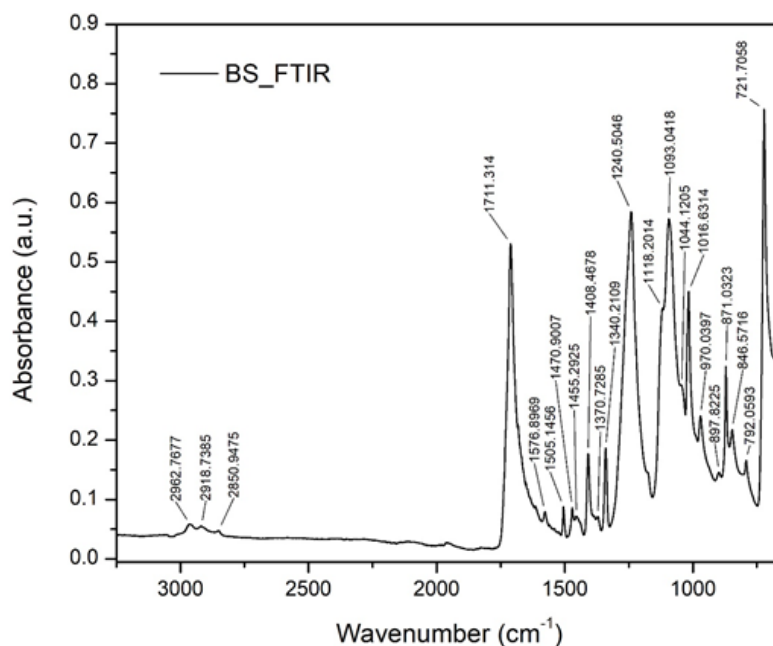
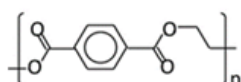


Figura 10: Spettro FT-IR del materiale costituente (PET) il backsheet del pannello fotovoltaico di tipologia B

Tabella 5: Indicizzazione ed interpretazione dei segnali di assorbimento FT-IR presenti nello spettro di Figura 10 (Donelli et al., 2010)

Peak no.	Experimental (cm ⁻¹)	Assignment
1	2962,8	v (C-H)
2	2918,7	v (C-H)
3	2850,9	-
4	1711,3	v (C=O)
5	1576,9	v (C-C ring)
6	1505,1	δ ip (C-H)
7	1470,9	δ (CH ₂)
8	1455,3	δ (CH ₂) - δ (OCH)
9	1408,5	δ ip (C-H)
10	1370,7	ω (CH ₂)
11	1340,2	ω (CH ₂ -CH ₂)
12	1240,5	v C(=O)O v (C-C ring-ester)
13	1118,2	v (O-CH ₂)
14	1093,0	v (C-O)
15	1044,1	v (C-O)
16	1016,6	δ (CCC ring)
17	970,0	v (O-CH ₂) v (C(=O)O)
18	897,8	ρ (CH ₂)
19	871,0	δ oop (C-H ring) δ oop (C-C ring-ester)
20	846,6	ρ (CH ₂)
21	792,1	δ oop (C-H ring)

22	721,7	δ oop (C=O)
----	-------	--------------------

La caratterizzazione mediante spettroscopia vibrazionale FT-IR ha interessato anche lo strato polimerico incapsulante, contestualmente presente tra backsheet e cella fotovoltaica in silicio, e tra cella in silicio e vetro. In Figura 11 è riportato lo spettro di assorbimento FT-IR del materiale incapsulante impiegato nel pannello fotovoltaico di tipologia B. Il profilo di assorbimento acquisito è corrispondente con quello di un materiale polimerico ampiamente impiegato in qualità di incapsulante in tecnologie fotovoltaiche, il poly(ethylene vinyl acetate) (EVA) (Ramírez-Hernández et al., 2019). In Tab. 6 sono riportati i segnali di assorbimento caratteristici del materiale analizzato, con relativa interpretazione dei modi vibrazionali associati (Ramírez-Hernández et al., 2019).

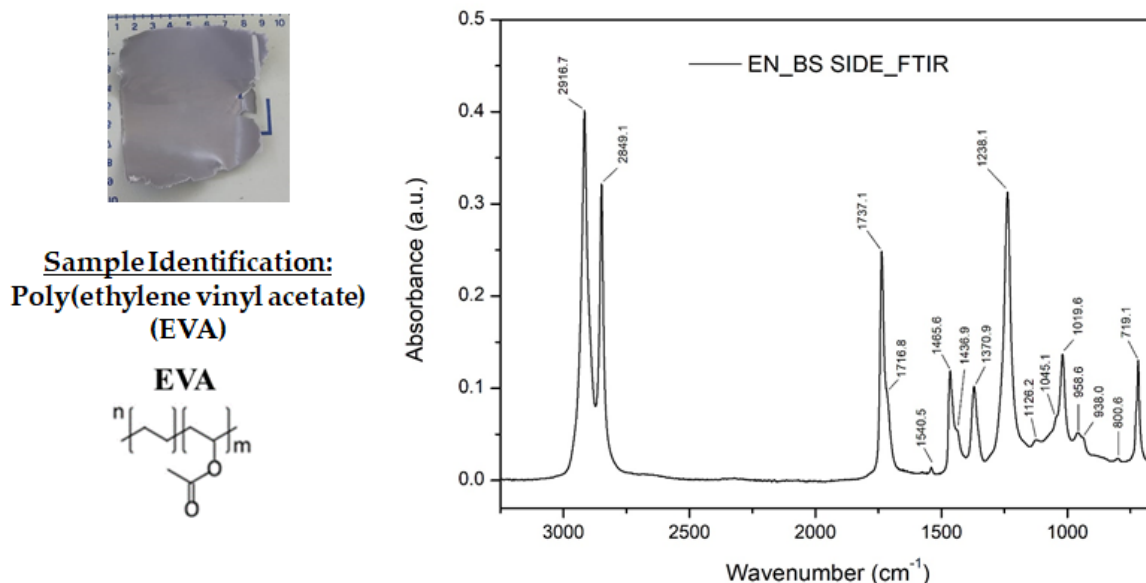


Figura 11: Spettro FT-IR del materiale incapsulante (EVA) impiegato nel pannello fotovoltaico di tipologia B, all'interfaccia backsheet/incapsulante

Tabella 6: Indicizzazione ed interpretazione dei segnali di assorbimento FT-IR presenti nello spettro di Figura 11 (Ramírez-Hernández et al., 2019)

Peak no.	Experimental (cm ⁻¹)	Assignment
1	2916,7	ν_{as} (C-H)
2	2849,1	ν_s (C-H)
3	1737,1	ν (C=O)
4	1716,8	-
5	1540,5	-
6	1465,6	δ ip (CH ₂)
7	1436,9	-
8	1370,9	ρ oop (C-H of CH ₃)
9	1238,1	ν (C-O)
10	1126,2	δ (H-C-O)
11	1045,1	-
12	1019,6	δ (H-C-O)
13	958,6	skeletal movement (-CH ₂ -) _n
14	938,0	-

15	800,6	-
16	719,1	δ ip (CH ₂) ρ (CH ₂)

12.2.2 Caratterizzazione mediante spettroscopia vibrazionale Raman degli strati costituenti il pannello fotovoltaico (Tipologia B)

Di seguito sono riportati i risultati delle analisi Raman effettuate sui diversi campioni del pannello fotovoltaico di tipo B.

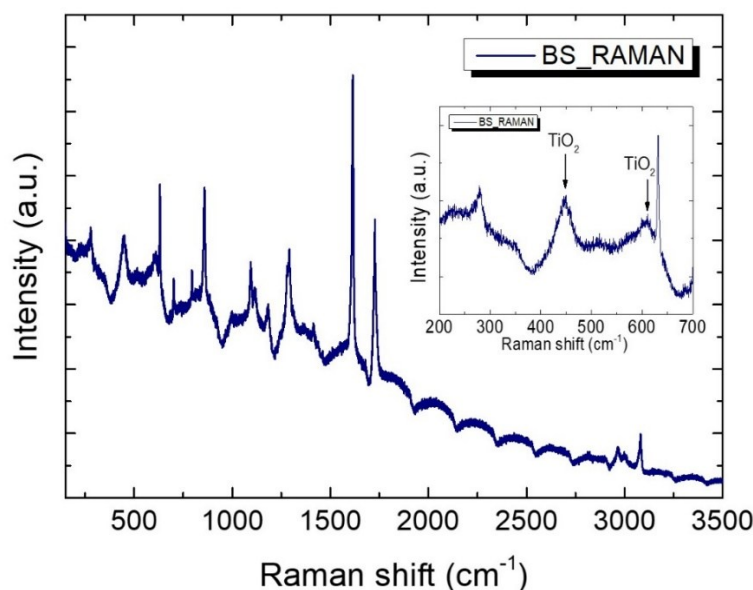


Figura 12: Spettro Raman di una porzione di rivestimento posteriore (backsheet, BS) del pannello di tipologia B

In Figura 12 è riportato lo spettro Raman di una porzione di backsheet (BS), di colore bianco, del pannello di tipologia B. Lo spettro mostra il tipico pattern di un backsheet non fluorurato ed in particolare corrisponde a quello del polietilene tereftalato (PET), un comune polimero termoplastico abbastanza resistente, facente parte della famiglia dei poliesteri. Il PET viene utilizzato come supporto meccanico della cella, ma anche per le sue proprietà elettriche, resistenza chimica e per le prestazioni alle alte temperature.

In particolare, nello spettro compaiono le vibrazioni carbonio-idrogeno (C-H) ad alta frequenza attorno a ~ 3000 cm^{-1} . Il pattern tipico del PET mostra due picchi intensi dominanti, alle frequenze di 1615 cm^{-1} (C-C degli anelli aromatici) e a 1728 cm^{-1} (caratteristico della vibrazione di *stretching* del carbonile C=O). Altre bande caratteristiche del PET e facilmente riconoscibili nello spettro in Figura 12 sono: deformazione dello scheletro C-C a 278 cm^{-1} ; lo *stretching* dell'anello C-C a 702 cm^{-1} ; deformazioni di bending C-C, C-O-C a 859 cm^{-1} ; lo *stretching* C-O e C-C, rispettivamente a 998 cm^{-1} e a 1096 cm^{-1} ; lo *stretching* dell'anello C-C a 1182 cm^{-1} . Inoltre, a 1289 cm^{-1} compare la vibrazione di *stretching* caratteristica del gruppo CO-O.

Infine, nell'inset di Figura 12, è possibile riconoscere le tipiche vibrazioni di *stretching* simmetriche appartenenti al biossido di titanio (TiO₂), a ~ 446 cm^{-1} e ~ 609 cm^{-1} , usato comunemente come pigmento bianco all'interno del backsheet del pannello.

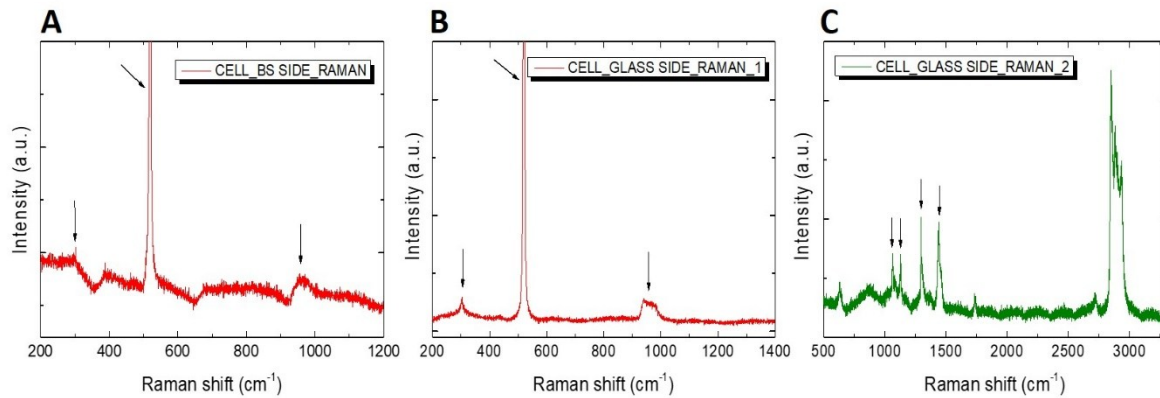


Figura 13: Spettri Raman di: (A) cella dal lato backsheet posteriore; (B, C) cella dal lato del vetro superiore

In Figura 13 sono riportati gli spettri vibrazionali acquisiti mediante analisi Raman su frammenti di cella di silicio, da misure effettuate su entrambi i lati del campione. Per convenzione, le due facce del campione in esame rivolte al backsheet (BS) ed al vetro (GLASS) sono state etichettate come BS SIDE (Figura 13A) e GLASS SIDE (Figura 13B, Figura 13C), rispettivamente. Il campione mostra il tipico spettro del silicio cristallino avente un picco principale a $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$ (sperimentalmente localizzato a 519 cm^{-1}) e due bande a minore intensità, a circa 301 e $935\text{--}990 \text{ cm}^{-1}$, come è possibile osservare in Fig. Figura 13A e Figura 13B.

Poiché la spettroscopia Raman è una tecnica puntuale, è stato possibile rilevare tracce di Etilene Vinil Acetato (EVA), a contatto con la cella (Figura 13C). L'EVA è un polimero utilizzato in forma di pellicola incapsulante, necessario all'impermeabilizzazione sottovuoto delle celle solari garantendo l'adesione al vetro e la resistenza ai raggi ultravioletti. La Figura 13C mostra il caratteristico pattern ottenuto mediante spettroscopia vibrazionale Raman del polimero. In particolare, nella regione compresa tra 1000 e 1500 cm^{-1} si possono osservare i picchi relativi ai modi di vibrazione caratteristici dell'EVA: 1062 cm^{-1} (*stretching* asimmetrico C-C), 1127 cm^{-1} (*stretching* simmetrico C-C), 1294 cm^{-1} (vibrazioni dello scheletro di polietilene e del C-O-C) e $\sim 1440 \text{ cm}^{-1}$ (*bending* dei CH_2).

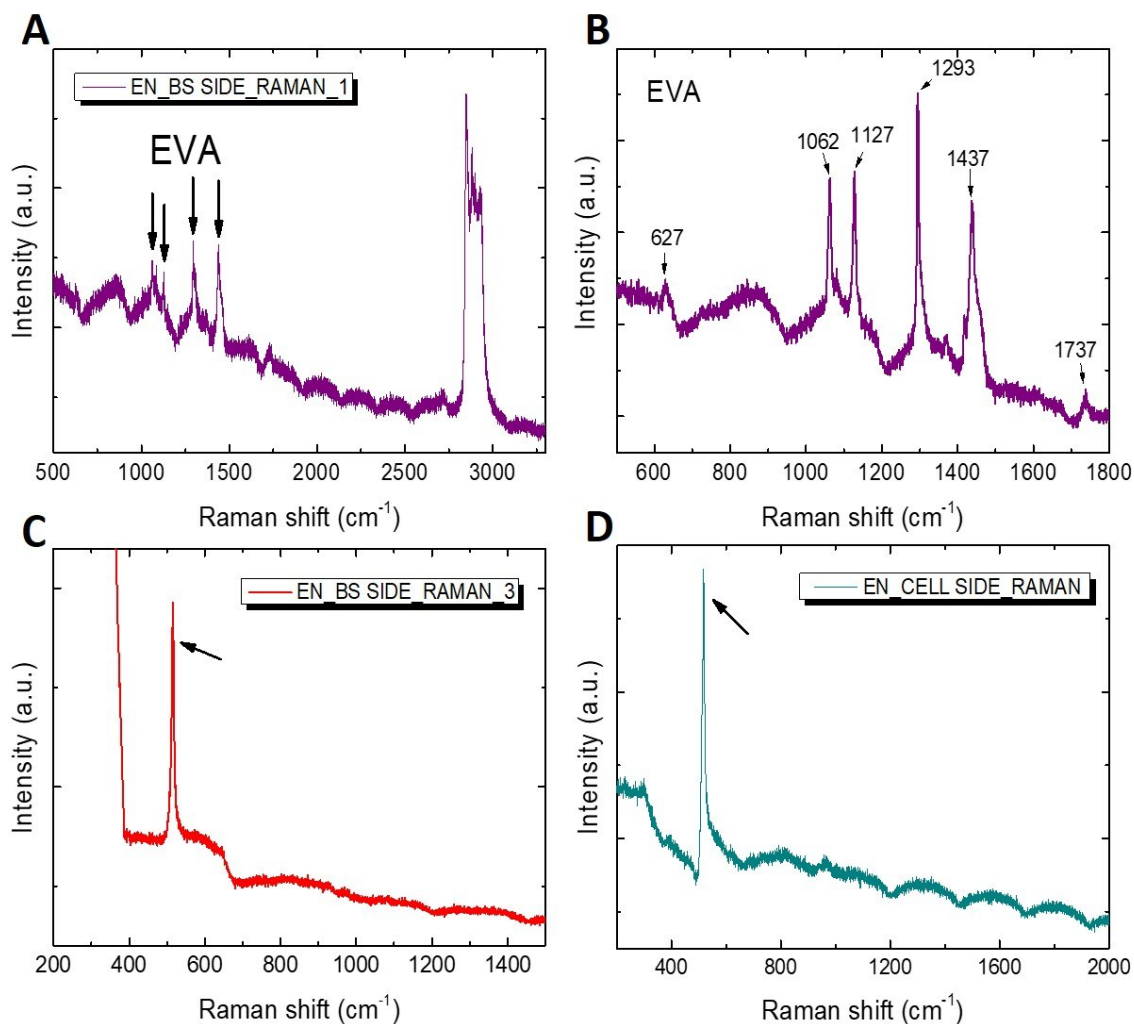


Figura 14: Spettri Raman del materiale incapsulante (EN) impiegato nel pannello di tipologia B. Gli spettri A, B e C si riferiscono alla misura effettuata sul lato del campione verso il backsheet, mentre D si riferisce alla misura effettuata sul lato del campione

La Figura 14 mostra i risultati dell'analisi vibrazionale Raman effettuata sui campioni del materiale incapsulante impiegato nel pannello di tipologia B. Per convenzione, quest'ultimo è stato chiamato *encapsulant* (EN). Anche in questo caso, le analisi sono state effettuate da entrambi i lati del campione (verso backsheet e verso cella). Il campione esaminato risulta essere EVA, dal caratteristico pattern vibrazionale Raman mostrato in Figura 14A e, in dettaglio, nella Figura 14B. Quest'ultima mostra la regione compresa tra le frequenze 600 cm⁻¹ e 1800 cm⁻¹ (*fingerprint*), in cui ricadono i picchi principali di vibrazione di *bending* dei CH₂ (~1440 cm⁻¹), la vibrazione del gruppo carbonilico (C=O) a 627 cm⁻¹ e a 1737 cm⁻¹ e la banda intensa tra 2800 cm⁻¹ e 3000 cm⁻¹, risultante dai modi di vibrazione dei CH₂ e CH₃ (vedi Figura 14A). Inoltre, come nel caso precedente, è stato possibile riconoscere puntualmente anche contaminazioni di silicio appartenente alla cella – in contatto con l'incapsulante EVA – come si può osservare dagli spettri Raman riportati in Figura 14C e in Figura 14D, nei quali si riconosce il picco intenso a ~520 cm⁻¹.

12.2.3 Caratterizzazione mediante diffrazione a raggi X degli strati costituenti il pannello fotovoltaico (Tipologia B)

La diffrazione RX (XRD) è una tecnica molto versatile che usa una sorgente di radiazione X per sondare la microstruttura dei materiali che si vogliono analizzare. Generalmente questa tecnica viene impiegata su materiali monocristallini e policristallini ma è generalizzabile anche a materiali nanostrutturati, amorfi o comunque lontani da una regolarità della disposizione degli atomi specifici del materiale da analizzare. Nel caso dei materiali indagati e riportati in questo report si fa uso di tecniche convenzionali per sondare la presenza di diverse fasi cristalline nei diversi strati del pannello fotovoltaico di tipologia B come descritto nei paragrafi precedenti. L'analisi di questi strati viene eseguita usando un diffrattometro EMPYREAN della Malvern-PanAlytical equipaggiato con una lampada a raggi X con anodo di rame ($\lambda=1.540598 \text{ \AA}$), di un portacampione per campioni flat e un detector PIXCELL usato con modalità di acquisizione 1D con tutti i canali aperti (255). Come ottica incidente viene usata una Programmable Divergence Slit (PDS) con fenditura di 1° insieme ad una Soller Slit (0.04 rad.) e un'ottica antiscatter sul raggio diffratto in cui sono poste una fenditura con apertura 7.5 mm e un'ulteriore Soller Slit (0.04 rad.). La modalità di esecuzione della misura avviene tramite una scansione accoppiata θ - 2θ . Di seguito vengono riportate le scansione eseguite sui diversi strati e sulle diverse facce del pannello fotovoltaico e le relative indagini sulle fasi cristallografiche presenti.

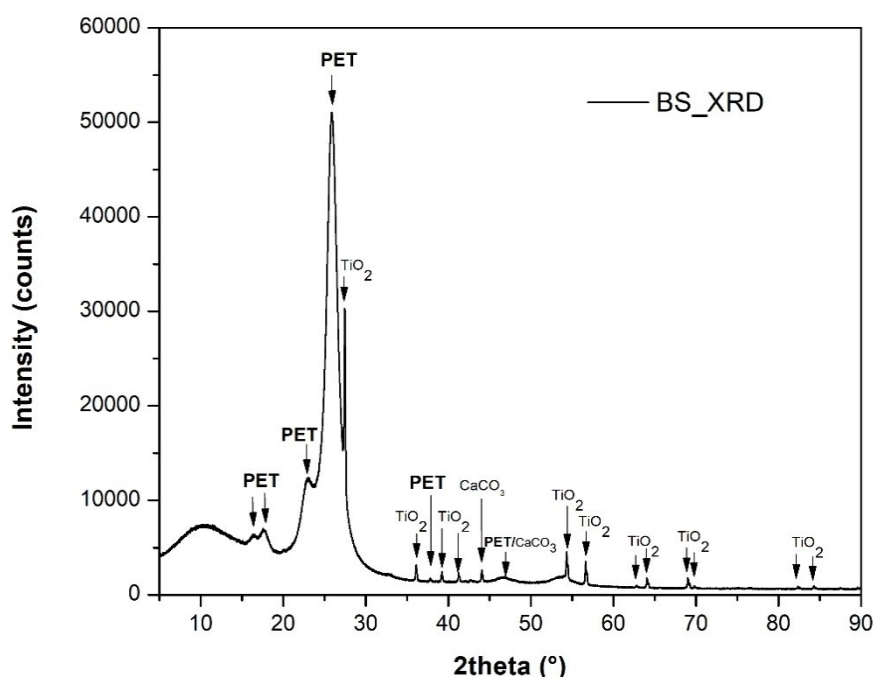


Figura 15: Analisi XRD del backsheet posteriore del pannello di tipologia B

L'analisi XRD del backsheet in Figura 15 riporta una fase polimerica predominante PET insieme con la presenza di una fase di titania (TiO_2) e carbonato di calcio (CaCO_3).

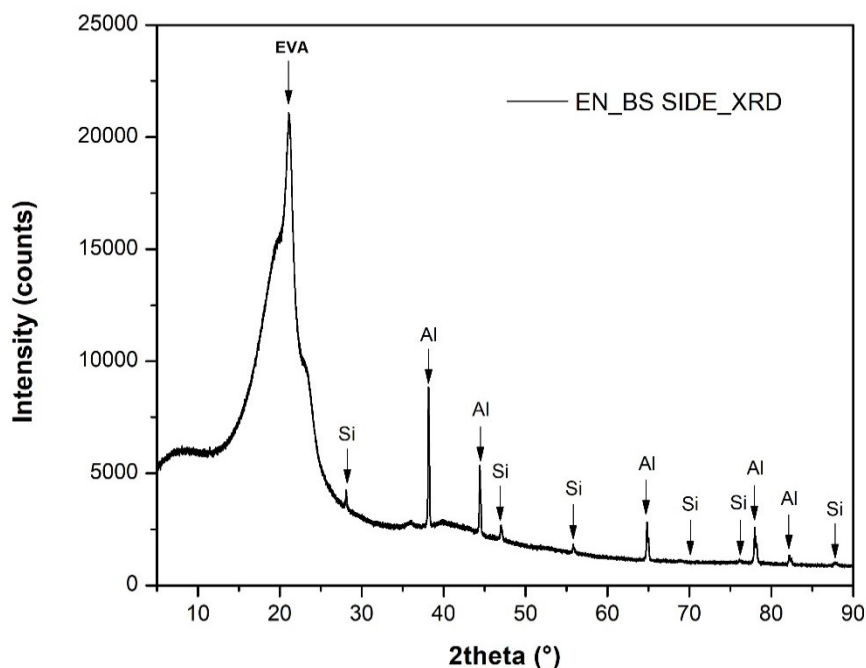


Figura 16: Analisi XRD dello strato di incapsulante (EN) a contatto con il backsheet (BS)

Nella Figura 16 si riporta la misura XRD dello strato di incapsulante a contatto con il backsheet. Le fasi presenti in questo layer sono ancora una polimerica (EVA), alluminio (Al) e silicio (Si), questi ultimi due presenti come contaminazioni derivanti dal processo di delaminazione. La Figura 17 si riferisce al medesimo strato di incapsulante, sulla faccia a diretto contatto con la cella fotovoltaica in silicio. In questo caso, è certamente presente una frazione non elevata di EVA, ma l'analisi XRD rileva principalmente alluminio e silicio, rimasti fortemente adesi al materiale incapsulante nel processo di delaminazione. La Figura 18 riporta l'analisi XRD della faccia della cella di silicio rivolta verso il backsheet. Si vede la presenza di tutte le fasi che caratterizzano questa tipologia di layer: il silicio, trascurabili contaminazioni d'argento ed alluminio, mentre sono assenti le fasi organiche PET ed EVA. La presenza di EVA invece è evidente in Figura 19 dove viene analizzata la faccia della cella di silicio rivolta verso il vetro di protezione, insieme a riflessioni di bassa intensità di alluminio e silicio. In tal caso, la rimozione del materiale incapsulante (EVA) tra cella in silicio e vetro è stata inefficace, ragion per cui nello spettro XRD di Figura 19 viene rilevato principalmente materiale organico polimerico, EVA appunto.

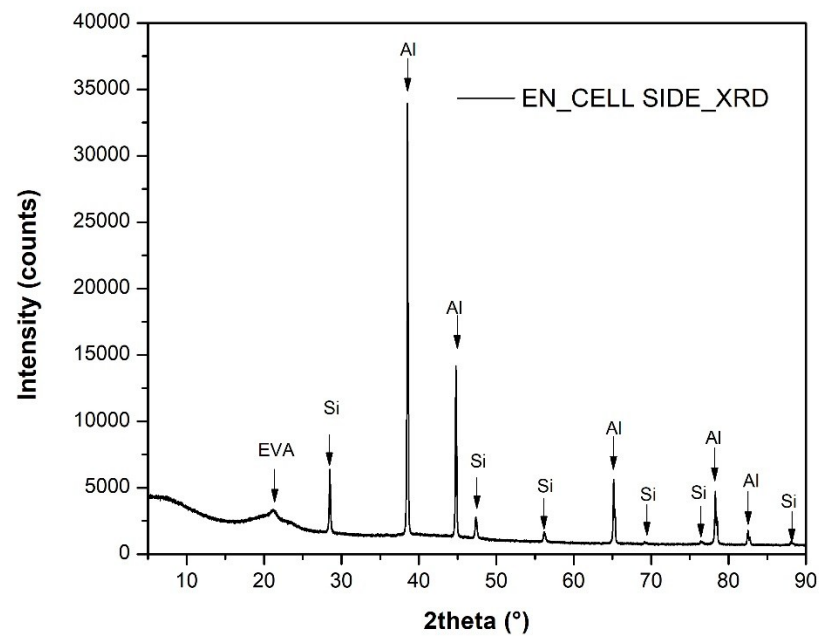


Figura 17: Analisi XRD dello strato di incapsulante adesivo con una delle facce della cella di silicio

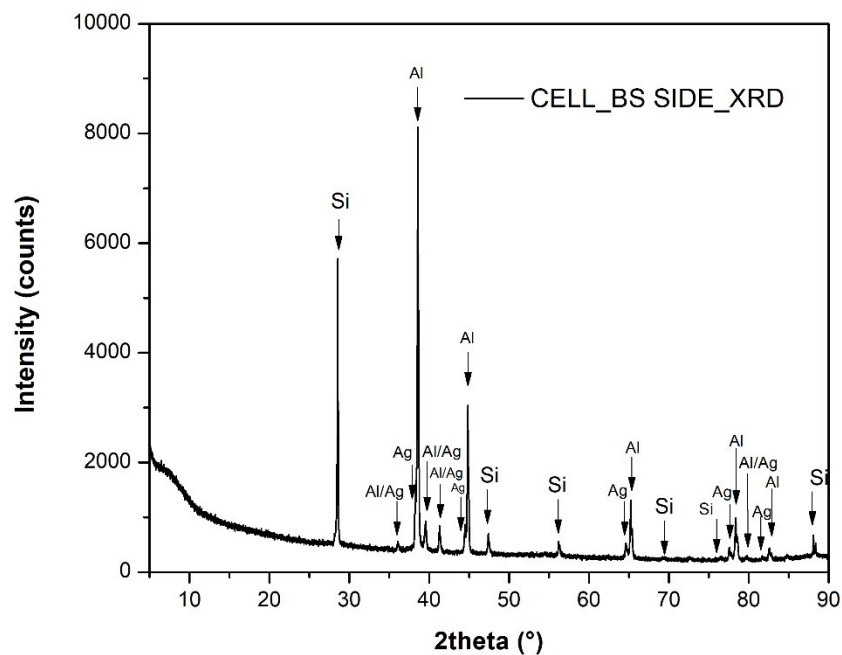


Figura 18: Analisi XRD della superficie della cella di silicio rivolta verso il backsheet

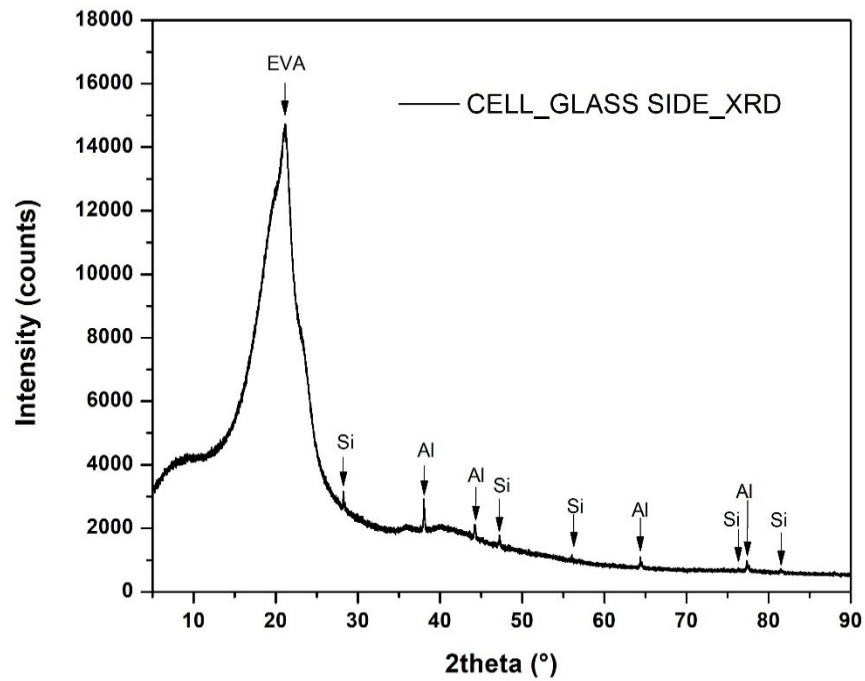


Figura 19: Analisi XRD della superficie della cella di silicio rivolta verso il vetro di protezione

13 Analisi merceologica

Le differenti frazioni dei materiali contenuti nei pannelli fotovoltaici (PV) sono state separate attraverso un trattamento di natura fisico/meccanica ideato da Enea e BetaTech S.r.l. (brevetto valido in Italia n° 102017000033488).

Nelle figure seguenti (Figura 20 e Figura 21) sono rappresentate, per le due tipologie di PV le componenti ottenute dopo la separazione:

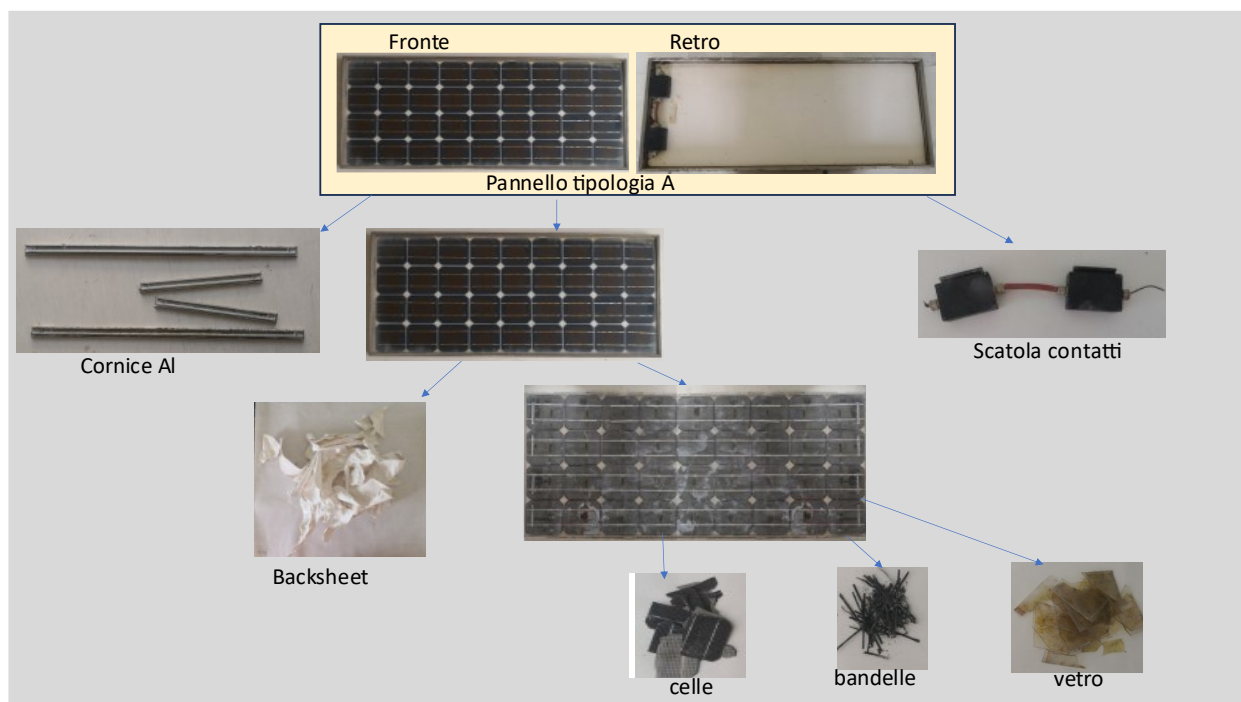


Figura 20: Componenti ottenute dal PV tipo A attraverso la separazione fisico/ meccanica

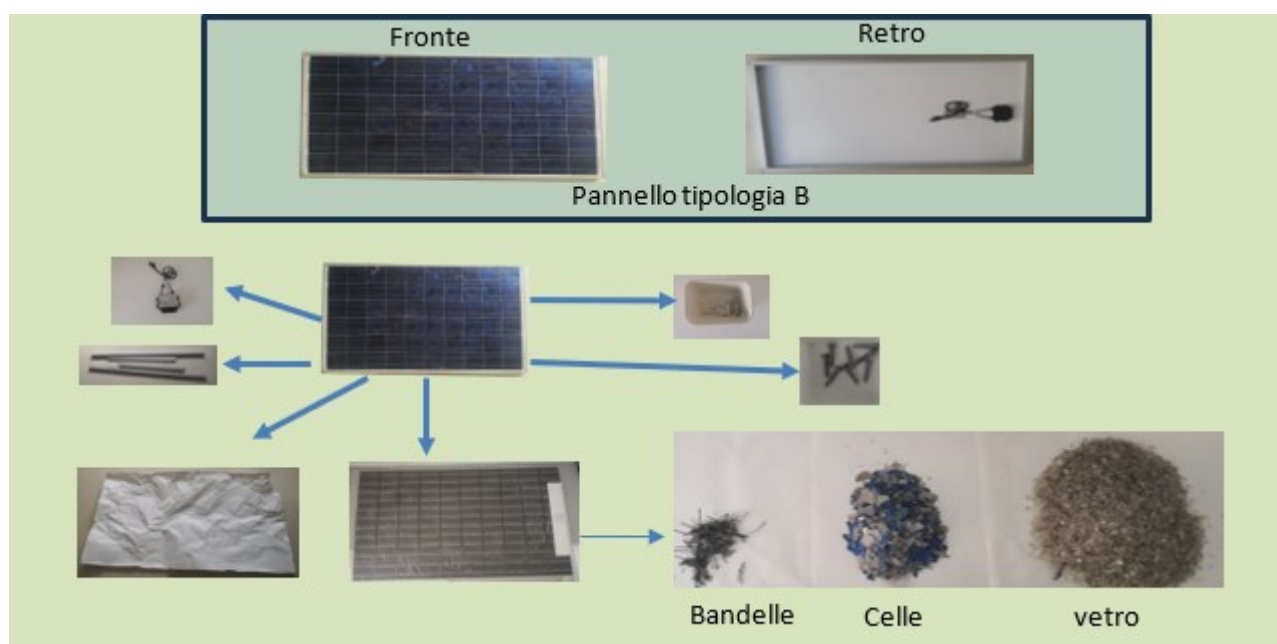


Figura 21: Componenti ottenute dal PV tipo B attraverso la separazione fisico/meccanica

Una volta isolate, le frazioni sono state pesate utilizzando la bilancia tecnica EU-C LCD Gibertini (portata 15000 g, sensibilità 0,1 g), ed è stata quindi determinata la caratterizzazione merceologica come riportato nella tabella seguente:

Tabella 7: Analisi merceologica

	PV tipo A (g)	PV tipo A (% p/p)	PV tipo B (g)	PV tipo B (% p/p)
Cornice Alluminio	1400	31	3500	17,5
Vetro	1730	38,4	12250	61,3
Backsheet	80	1,8	640	3,2
Celle	290	6,4	800	4
Bandelle	45	0,01	80	0,4
Viti+perni	10	<0,01	10	<0,01
Scatola contatti	230	5,1	400	2
Silicone	15	<0,01	40	0,01
EVA	700 calcolato per differenza	16	2280 calcolato per differenza	11,3

Nella Tabella 7 è riportata la composizione percentuale dei pannelli esaminati.

Confrontando le due tipologie di PV, i risultati mostrano % molto diverse di ciascuna frazione. Passando da dispositivi di vecchia generazione (Tipo A) a dispositivi più recenti diminuisce la % in peso della frazione contenente i materiali di maggior valore (celle) mentre aumenta la % del vetro. La frazione del vetro, una volta separata, può essere avviata al riciclo mentre, le frazioni contenenti i metalli e le plastiche per essere valorizzate devono essere trattate. Nei paragrafi seguenti saranno descritte le attività relative alla valorizzazione di tali frazioni.

14 Il prototipo

14.1 Principio di funzionamento

L'apparecchiatura prototipale per il recupero di materiali da pannelli fotovoltaici (PROTEO) rappresentata in Figura 22 è costituita da un telaio che opera lo strappo dei diversi strati del pannello mediante applicazione di un sistema di afferraggio ad un lembo lungo un lato. Il processo si basa su un brevetto ENEA-BetaTech (102017000033488). Il distacco degli strati è agevolato dall'irradiazione di lampade ad infrarosso che inducono un limitato innalzamento della temperatura per raggiungere il rammollimento degli strati polimerici (< 150 °C). Lo scopo è la separazione delle seguenti componenti: strati di isolante e protettivo in EVA (etilen-vinil-acetato), backsheet (costituito da poliolefine o poliesteri), circuiti elettrici, cornice in alluminio, silicio.



Figura 22: Immagine del prototipo per il riciclo di pannelli fotovoltaici

Nello schema riportato in Figura 23 se ne osserva il funzionamento: gli elementi radianti IR riscaldano gli strati polimerici fino al loro rammollimento; un sistema di strappo provoca la delaminazione graduale del backsheet.

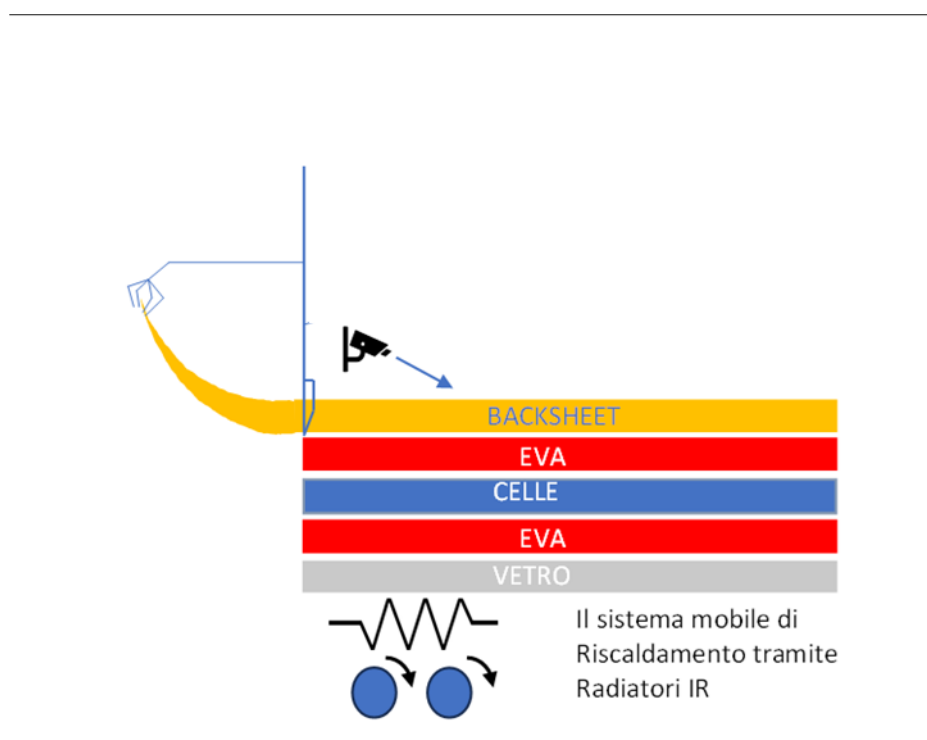


Figura 23: Schema concettuale di funzionamento

14.2 Materiali e metodi

Il pannello sottoposto a prova è del tipo B. Dal pannello viene smontata manualmente la cornice di alluminio, e la scatola dei contatti elettrici. Inoltre, viene provocato, tramite applicazione di calore convettivo con pistola termica, il distacco di un lembo del backsheet sul lato lungo. Il pannello così preparato viene quindi posizionato su PROTEO. Per prima cosa vengono accesi gli elementi radianti. Non appena raggiunta la temperatura desiderata il sistema automaticamente fa agire la trazione. Questa sequenza di riscaldamento e trazione agisce sul backsheet e si ripete fino alla sua rimozione completa.

14.3 Risultati delle prove di rimozione del backsheet e prime conclusioni

Sono state condotte 5 prove che hanno portato alla rimozione completa del backsheet. È stato inoltre possibile individuare il range di temperature per il rammollimento degli strati polimerici che risulta tra 60 e 100 °C.

Dai test sperimentali è emerso che, al fine di velocizzare la sequenza di strappo, sarebbe opportuno aumentare la superficie riscaldante, disponendo i radiatori in un modo tale da ottenere la maggiore copertura della superficie del backsheet così da raggiungere un riscaldamento uniforme e un'azione continua e veloce nello strappo.

La temperatura di rammollimento degli strati polimerici dipende da diversi fattori (composizione, velocità di riscaldamento, geometria) ed esiste un'ampia letteratura in merito. Quindi le condizioni qui individuate sono strettamente legate alla tipologia di modulo utilizzato per i test.

15 La frazione metallica

I metalli sono presenti nella cornice di alluminio, nelle viti e nei perni, nella scatola dei contatti, nelle celle e nelle bandelle. Per quanto riguarda le prime quattro tipologie di componenti (la cornice di alluminio, le viti, i perni e la scatola dei contatti) una volta separati selettivamente i materiali, possono essere avviati al riciclo secondo filiere di recupero consolidate così come indicato per il vetro mentre per le celle e le bandelle i metalli presenti devono essere estratti e purificati.

Nei paragrafi seguenti saranno descritte le attività tecniche realizzate per individuare un processo per la separazione/purificazione dei metalli presenti in maggior quantità e/o di maggior valore aggiunto, nelle celle e nelle bandelle. A tal fine è stato necessario dapprima caratterizzare chimicamente queste due tipologie di matrici.

15.1 Caratterizzazione chimica

La caratterizzazione chimica delle celle e delle bandelle è avvenuta attraverso l'uso di tecniche di analisi spettrofotometriche. In particolare, è stata eseguita dapprima l'analisi qualitativa con l'XRF ed in seguito l'analisi quantitativa attraverso la spettrofotometria ad emissione al plasma generato da microonde (MPAES).

15.1.1 Analisi qualitativa

L'XRF ha permesso di evidenziare quali fossero gli elementi presenti in maggior quantità e di orientare, in relazione ai risultati ottenuti, la solubilizzazione della matrice necessaria per l'analisi quantitativa in spettrofotometria ad emissione con MPAES.

15.1.1.1 Analisi qualitativa: XRF

La spettrofotometria XRF è una tecnica di analisi non distruttiva che permette di conoscere la composizione elementare di un campione attraverso lo studio della radiazione di fluorescenza da esso emessa (la cosiddetta fluorescenza X caratteristica) in seguito ad eccitazione del campione stesso. La radiazione X che incide sul campione ha energia massima di qualche decina di kV (15-50 kV).

Lo strumento utilizzato è l'analizzatore XRF portatile DELTA Premium (5 kV) con rivelatore SDD di ampia superficie OLYMPUS, è dotato di microtubi ai raggi X che possono lavorare con tre fasci di energia contemporaneamente (15 kV, 40 kV, 50 kV) o a singolo fascio (Figura 24).



Figura 24: Analizzatore DELTA premium

La scelta del fascio energetico dipende dai singoli elementi che devono essere individuati: per ciascun analita è stato selezionato il fascio energetico più opportuno in relazione alle proprietà chimico-fisiche e alle caratteristiche ($K\alpha$, $K\beta$). Quando possibile, sono stati utilizzati più segnali relativi allo stesso elemento per confermare l'analisi.

A titolo di esempio si riporta lo spettro XRF effettuato sulle bandelle (Figura 25) e sulle celle (Figura 26) del pannello di tipologia A.

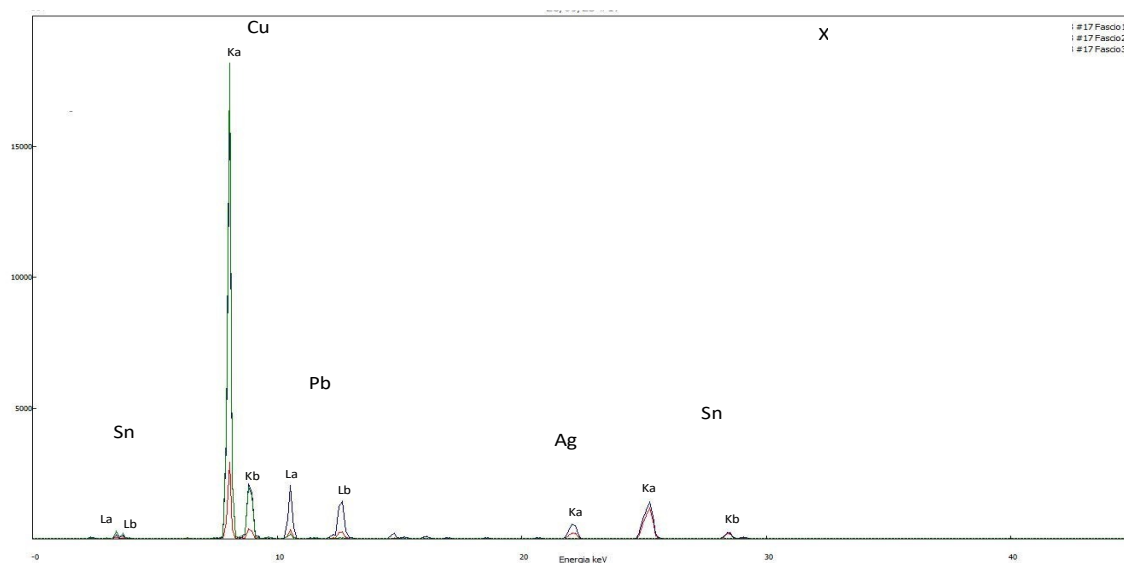


Figura 25: Analisi XRF bandelle pannello tipologia A

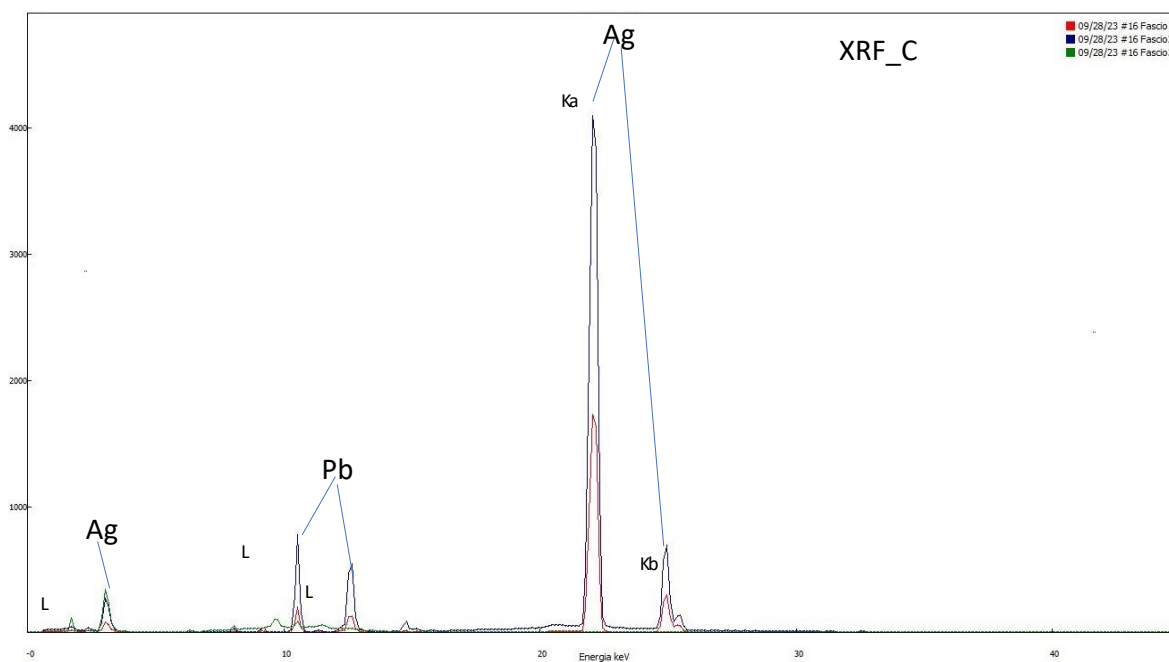


Figura 26: Analisi XRF celle pannello tipologia A

Gli spettri mostrano che nelle bandelle a differenza delle celle è presente lo Sn.

Nella Tabella 8 seguente sono riportati i risultati ottenuti per i due tipi di pannelli:

Tabella 8: Analisi qualitativa: confronto pannello tipologia A e B

Elemento	PV Tipo A Celle	PV Tipo A Bandelle	PV Tipo B Celle	PV Tipo B Bandelle
Ag	X	X	X	
Sn		X		X
Pb	X	X	X	X
Cu		X		X
Fe			X	

La differente composizione chimica (presenza dello Stagno nelle bandelle) ha reso necessario procedere con un attacco acido diverso tra quello scelto per le bandelle rispetto a quello delle celle al fine di solubilizzare la maggior quantità possibile dei metalli presenti e determinarli quantitativamente attraverso la spettrofotometria ad emissione (MPAES). In particolare, per le celle la solubilizzazione dei metalli è stata eseguita con acido nitrico mentre per le bandelle con acqua regia.

15.1.2 Analisi quantitativa

15.1.2.1 Solubilizzazione dei metalli contenuti nelle celle

N. 5 quantità note di campione per ciascuna tipologia di PV (A e B) sono state messe a contatto con HNO_3 al 30 % w/w con S/L 1:5 per 8 h, sotto agitazione per favorire il contatto tra l'agente lisciviante e il campione.

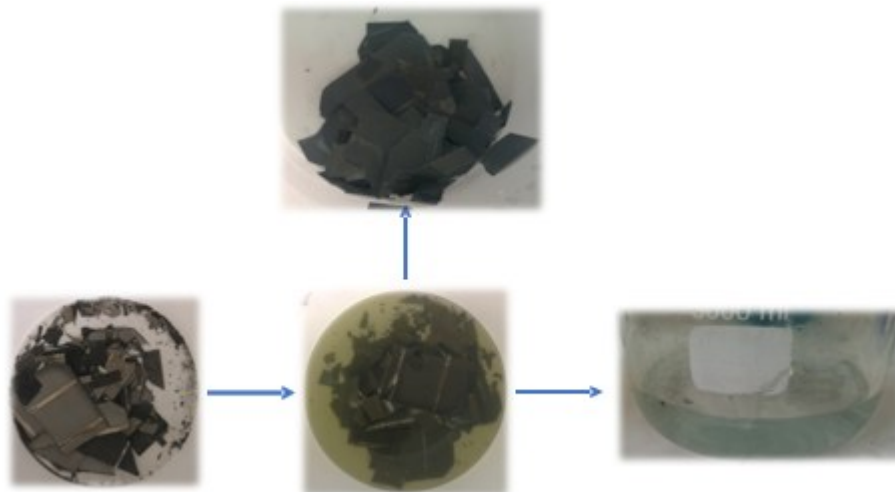


Figura 27: Solubilizzazione dei metalli contenuti nelle celle con acido nitrico

Al termine di tale operazione, la frazione liquida è stata separata dal solido per filtrazione con filtro Whatman di carta privo di ceneri da $2,7 \mu\text{m}$, e una nuova quantità dello stesso acido è stata messa a contatto con la fase solida residua nelle stesse condizioni della prima operazione di solubilizzazione.

Il processo è stato ripetuto tre volte al fine di estrarre la massima quantità possibile di metalli. Al termine della terza lisciviazione, le tre fasi liquide ottenute sono state unite, portate a volume noto, filtrate con filtro da $0,2 \mu\text{m}$ in PTFE idrofilico e analizzate attraverso la spettrofotometria ad emissione atomica al plasma generato da microonde. Le acque di lavaggio sono state aggiunte alle soluzioni ottenute dalle lisciviazioni prima di portare a volume noto per garantire un recupero quantitativo.

Al fine di quantificare l'effetto sulle misure: dei reagenti, degli interferenti e del metodo sono stati preparati i bianchi di processo. Ciascuna misura è stata replicata n.4 volte.

Lo strumento utilizzato è lo spettrofotometro Agilent MP-AES 4100 (Figura 28) dotato di un generatore di azoto, che estrae tale gas dall'aria per fornire un'alimentazione costante alla sorgente di eccitazione degli atomi e delle molecole: un plasma a microonde eccitato magneticamente che raggiunge oltre 5000 °C.

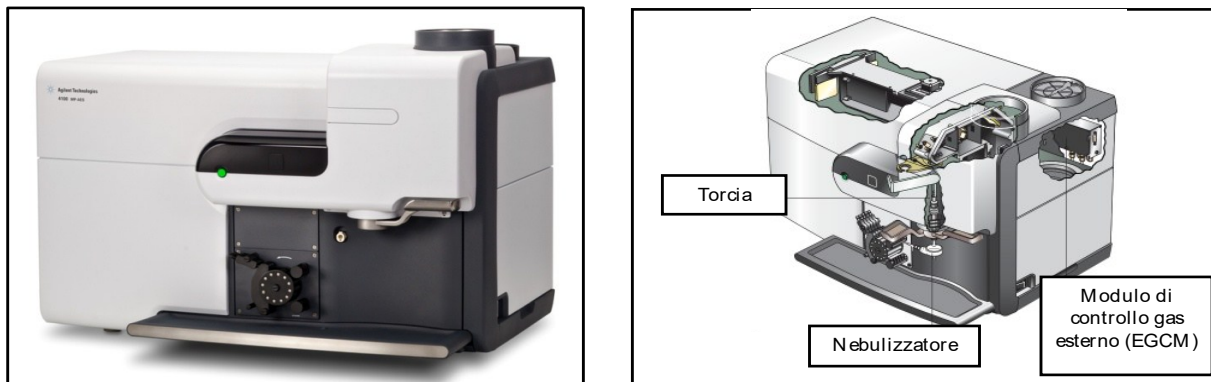


Figura 28: Spettrometro Agilent MP-AES 4100

La luce emessa è diretta verso un rilevatore CCD, dispositivo a carica accoppiata che consente di misurare spettri e fondo.

Il campione è trasportato allo strumento sotto forma di liquido e trasformato in aerosol attraverso un processo di nebulizzazione, quindi vaporizzato, atomizzato, eccitato e/o ionizzato tramite una torcia.

Le soluzioni prima di essere analizzate devono essere filtrate.

La filtrazione a 0,2 µm è indispensabile per la correttezza delle analisi spettrofotometriche in quanto impedisce ad eventuali particelle di particolato presenti in soluzione, di ostruire o ridurre il flusso di aspirazione dello strumento. La variazione di tale flusso durante le analisi determina, infatti, errori rilevanti nella misura.

Gli ioni eccitati emettono radiazioni caratteristiche, che sono convertite in segnali elettronici in grado di fornire informazioni sulla concentrazione attraverso una retta di calibrazione.

La lunghezza d'onda della radiazione emessa è strettamente legata all'elemento presente nel campione (analisi qualitativa) mentre l'intensità è legata alla sua concentrazione.

Nella Tabella 9 seguente sono riportate le lunghezze d'onda utilizzate sia nella calibrazione che nel metodo di analisi e i relativi limiti di rilevabilità al fine di minimizzare le interferenze e rendere massima l'intensità del segnale relativa al singolo analita tenendo conto della matrice.

Tabella 9: Lunghezze d'onda e limiti di rilevabilità

Elemento	Simbolo	Lunghezza d'onda (nm)	Limite di rilevabilità (LOD) (µg/L)	Elemento	Simbolo	Lunghezza d'onda (nm)	Limite di rilevabilità (LOD) (µg/L)
Argento	Ag	328,068	0,30	Manganese	Mn	279,827	0,20
Alluminio	Al	396,152	0,76	Molibdeno	Mo	553,305	1,35
Oro	Au	267,595	0,80	Sodio	Na	589,592	0,05
Calcio	Ca	393,366	0,05	Nichel	Ni	352,454	1,60
Cadmio	Cd	228,802	0,92	Piombo	Pb	405,781	2,00
Cobalto	Co	345,351	2,09	Palladio	Pd	340,458	0,80
Cromo	Cr	425,433	0,20	Platino	Pt	306,471	0,80
Rame	Cu	324,754	0,23	Stagno	Sn	317,505	6,46
Ferro	Fe	371,993	1,31	Titanio	Ti	334,941	3,1
Potassio	K	766,491	0,2	Vanadio	V	437,923	0,38
Magnesio	Mg	383,829	0,09	Zinco	Zn	213,857	1,22

Nella Tabella 10 seguente è riportato il valore medio (espresso come g di analita in 100 g di campione) ottenuto dalle cinque porzioni esaminate delle celle.

Tabella 10: Analisi quantitativa (g di Me in 100g di campione) delle celle per i pannelli di tipologia A e B

Elemento	% (w/w) Celle in PV Tipo A	% (w/w) Celle in PV Tipo B
Na	0,03	0,03
Al	0,13	8,85
Cu	0,12	1,88
Ca	< 0,01	0,08
Ag	7,9	1,8
Sn	0,08	0,08
Pb	0,4	0,33
Ni	0,06	< 0,01
Fe	< 0,01	0,02
Si, Ti, V, Cr, Mn, Co, Pd, Zn, Cd, Ba, Au	< 0,01	< 0,03
Residuo	90	86

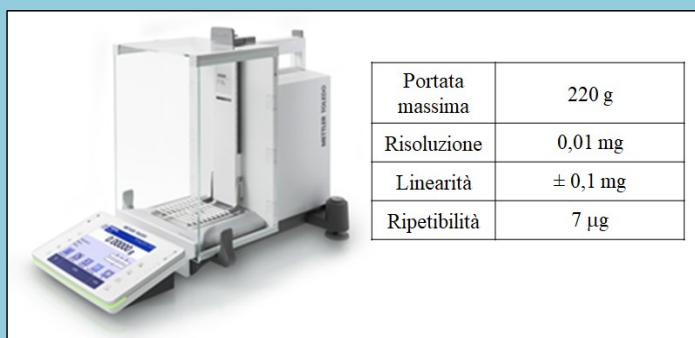
Gli errori percentuali sono stati minori del 7 %.

L'elemento presente in maggior quantità e di maggior valore è l'Ag che raggiunge circa l'8 % nelle celle dei pannelli di tipologia A. Per tale elemento sono state quindi studiate le operazioni unitarie necessarie per la separazione e il recupero.

Il residuo solido ottenuto dopo le tre lisciviazioni consecutive è stato lavato fino a pH neutro, seccato a 110 °C in stufa ventilata Binder FD240 fino a peso costante e pesato con bilancia analitica Mettler Toledo XPE205 al fine di verificare i bilanci di materia (Figura 29).



stufa ventilata Binder FD240



Bilancia analitica Mettler-Toledo, XPE205

Figura 29: Stufa ventilata e bilancia analitica Mettler-Toledo, XPE205

Per tutte e due le tipologie di pannelli il bilancio di materia è > 99 %.

15.1.2.2 Solubilizzazione dei metalli contenuti nelle bandelle

N.5 quantità note di campione per ciascuna tipologia di PV (A e B) sono state messe a contatto con acqua regia (HNO_3 al 66 % w/w /HCL al 37 % w/w; 1/3) con S/L 1:5 per 8 h, sotto agitazione per favorire il contatto tra l'agente lisciviante e il campione.

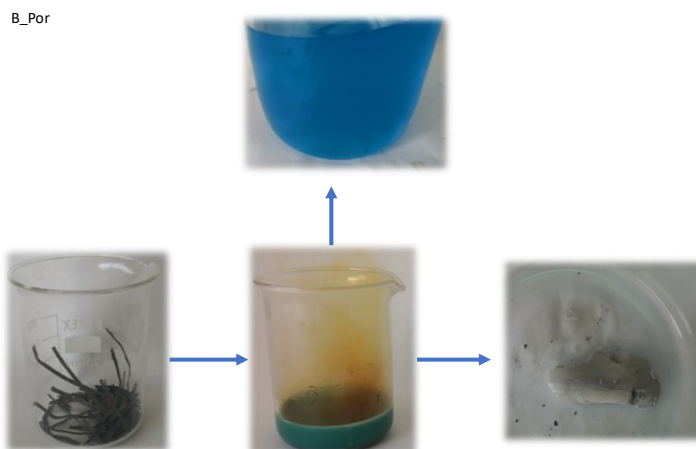


Figura 30: Solubilizzazione dei metalli contenuti nelle bandelle con acqua regia

L'uso dell'acqua regia è stato necessario per garantire la completa solubilizzazione dello Sn.

La solubilizzazione della matrice (bandelle) è stata quantitativa (*no-residuo*) pertanto, al termine della lisciviazione, la soluzione è stata portata a volume noto e analizzata attraverso la spettrofotometria ad emissione atomica al plasma generato da microonde secondo il metodo già descritto per le celle.

Sono stati inoltre preparati i bianchi al fine di quantificare l'effetto sulle misure dei reagenti, degli interferenti e del metodo.

Ciascuna misura è stata replicata n.4 volte.

Nella Tabella 11 seguente è riportato il valore medio (espresso come g di analita in 100 g di campione) ottenuto dalle cinque porzioni esaminate delle bandelle.

Tabella 11: Analisi quantitativa (g di Me in 100g di campione) delle bandelle per i pannelli di tipologia A e B

Elemento	% in PV Tipo A Bandelle	% in PV Tipo B Bandelle
Na	< 0,03	< 0,03
Al	< 0,03	< 0,03
Cu	57,5	77
Ca	< 0,03	< 0,03
Ag	0,7	1,4
Sn	27,7	13
Pb	13,2	7
Ni	< 0,03	< 0,03
Fe	< 0,03	< 0,03
Si, Ti, V, Cr, Mn, Co, Pd, Zn, Cd, Ba, Au	< 0,03	< 0,03
Residuo	no	no

Gli errori percentuali sono stati minori del 7 %.

Gli elementi presenti in maggior quantità sono rispettivamente: lo Sn che raggiunge circa il 28 % in peso nelle bandelle dei PV di tipologia A e il Cu che raggiunge il 77 % in peso in quelle dei PV di tipologia B. Sono state quindi studiate le operazioni unitarie necessarie per la separazione e il recupero di tali elementi.

15.2 Studio delle operazioni unitarie per l'estrazione dell'Ag dalle celle e del Cu e Sn dalle bandelle

La separazione degli elementi presenti in maggior quantità nelle celle (Ag) e nelle bandelle (Cu e Sn) è avvenuta attraverso lo studio delle seguenti operazioni unitarie:

- lisciviazione,
- precipitazione frazionata,
- separazione e purificazione dei prodotti.

La differente composizione chimica delle bandelle (Cu e Sn presenti in maggior quantità) e delle celle (Ag presente in maggior quantità) (vedi Tabella 10 e Tabella 11) ha reso necessario eseguire la lisciviazione delle due matrici separatamente nonostante l'agente lisciviante e le condizioni di lisciviazione scelte sono state le stesse.

Il contatto con la soluzione lisciviante di acido nitrico determina, infatti, in entrambi i casi, la presenza al termine della lisciviazione di una fase solida (supporto siliceo per le celle e precipitato di stagno per le bandelle) difficili da separare qualora le due matrici fossero state liscivate insieme.

15.2.1 Le celle

15.2.1.1 La lisciviazione

N. 5 quantità note di campione proveniente dalle celle per ciascuna tipologia di PV (A e B) sono state messe a contatto con HNO_3 al 30% w/w con S/L 1:5 per 24h, sotto agitazione per favorire il contatto tra l'agente lisciviante e il campione.

Il residuo solido è stato separato dalla soluzione per filtrazione con filtro Whatman di carta privo di ceneri da $2,7 \mu\text{m}$, tale residuo è stato lavato fino a pH neutro, seccato in stufa a 105°C fino a peso costante e pesato (Figura 31).



Figura 31: Residuo solido ottenuto dopo la lisciviazione delle celle

Le acque di lavaggio sono state unite alla soluzione ottenuta dalla lisciviazione al fine di garantire un recupero quantitativo.

Tale soluzione è stata portata a volume noto, filtrata con filtro in PTFE idrofilico da $0,2 \mu\text{m}$ e analizzata attraverso la spettrofotometria ad emissione atomica al plasma generato da microonde (MPAES) al fine di determinare le quantità di Ag e Cu presenti.

Nella tabella seguente è riportata la percentuale media di Ag e di Cu presenti nel lisciviato rispetto alla quantità totale di ciascuno di tali elementi presenti nel campione (*celle tipologia A* e *celle tipologia B*).

Tabella 12: % di Ag e Cu solubilizzati rispetto alla quantità presente nel campione

Elemento	% nel campione (celle PV tipo A)	% nel campione (celle PV tipo B)	% nel lisciviato rispetto alla quantità presente nel campione (celle PV tipo A)	% nel lisciviato rispetto alla quantità presente nel campione (celle PV tipo B)
Cu	0,12	1,9	99 %	99 %
Ag	7,9	1,8	99 %	99 %

15.2.1.2 La separazione selettiva del Cu

La lisciviazione con acido nitrico nelle modalità descritte nel paragrafo precedente ha permesso di portare in soluzione il 99 % dell'Ag e il 99 % del Cu presenti nelle celle dei pannelli tipo A e B (vedi Tabella 12).

Nelle celle provenienti dai pannelli di tipologia A, la quantità di Ag presente è circa 66 volte quella del Cu mentre, nei pannelli di tipologia B, il rapporto tra le % dei due elementi è circa 1 (1,9 % Cu; 1,8 % Ag).

Al fine di individuare un metodo di separazione/recupero dell'Ag esportabile alle differenti tipologie di celle si è tenuto conto della presenza in soluzione anche del Cu. In particolare, come già evidenziato, nelle celle

provenienti dai pannelli di tipologia B, la % di tale elemento è confrontabile a quella dell'Ag; pertanto, si è proceduto con la separazione/recupero del Cu prima di recuperare l'Ag.

N.3 porzioni da 150 ml (per ciascuna tipologia di matrice: PV tipologia A e PV tipologia B), di soluzione ottenuta dalla lisciviazione delle celle con HNO_3 secondo le modalità descritte nel paragrafo precedente sono state trattate con acido ossalico puro per analisi al fine di precipitare il Cu. Tale reagente è stato aggiunto allo stato solido in eccesso stechiometrico; ciò ha determinato la precipitazione del Cu dal lisciviato proveniente dalle celle dei PV di tipo B.

Nel lisciviato proveniente dalle celle di tipo A, la quantità di Cu troppo bassa non ha permesso di recuperare tale elemento.

Nella Figura 32 seguente è rappresentata la soluzione di lisciviato dopo l'aggiunta di acido ossalico per le due matrici:

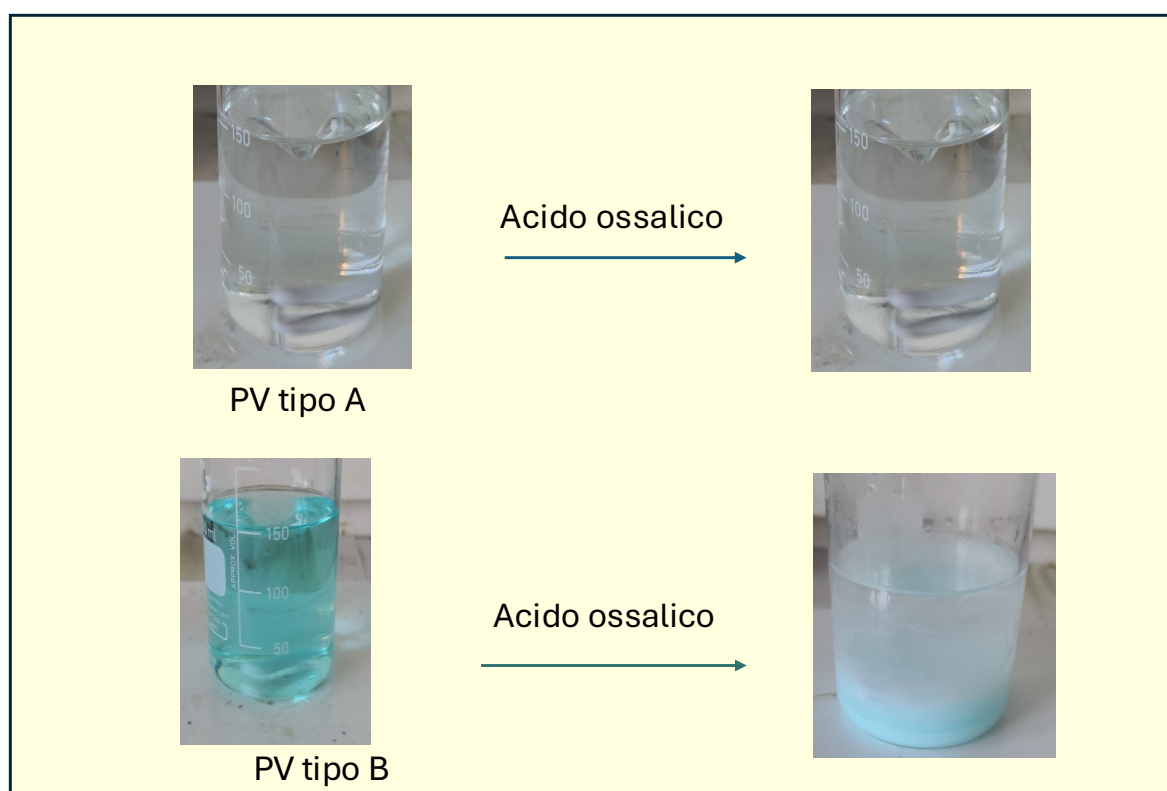


Figura 32: Precipitazione del Cu

Il precipitato è stato separato dalla soluzione per filtrazione con filtro Whatman di carta privo di ceneri da $2,7 \mu\text{m}$, lavato fino a pH neutro, seccato in stufa a 120°C fino a peso costante e pesato.

Nella Figura 33 seguente è rappresentato il precipitato ottenuto dopo la filtrazione per le celle provenienti dai pannelli di tipologia B.

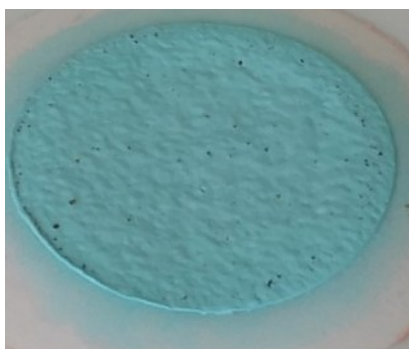


Figura 33: Precipitato di ossalato di rame (celle PV tipo B)

Una porzione della soluzione di lisciviato ottenuta dopo la precipitazione del Cu è stata prelevata e analizzata al fine di determinare la resa della precipitazione.

La concentrazione del Cu in tale soluzione è stata < 5 ppm; pertanto, tale resa è > 96 %.

Per verificare la forma chimica del prodotto (speciazione) è stata confrontata la quantità di Cu (P_1) presente nel volume iniziale prima della precipitazione (150 ml) con il peso del sale ottenuto dopo la precipitazione (P_2).

La formula seguente permette di calcolare il peso teorico (P_3) dell'ossalato di Cu ottenuto dalla precipitazione del rame che era presente in soluzione:

$$P_3 = \left(\frac{P_1}{\text{Peso atomico di Cu}} \right) \times \text{Peso atomico ossalato Cu}$$

A titolo di esempio si riporta il caso del campione n.2 (di 1 grammo) dei PV di tipologia B:

$$\begin{aligned} P_1 &= 260 \text{ mg} \\ P_2 &= 615 \text{ mg} \end{aligned} \qquad P_3 = \left(\frac{260}{63,5} \right) \times 151,5 = 620 \text{ mg}$$

Confrontando il risultato ottenuto con il peso del sale prodotto (P_2) che è stato di 600 mg si conferma che la forma chimica di tale sale è CuC_2O_4 ed il recupero > 96 %.

15.2.1.3 La purezza del prodotto

CuC_2O_4

Il sale ottenuto dalla precipitazione del Cu (ossalato di Cu) è stato solubilizzato quantitativamente con acido cloridrico concentrato (37% w/w). La soluzione ottenuta è stata portata a volume noto e analizzata.

Nella Tabella 13 seguente sono riportate le % in peso di ciascun elemento rispetto alla quantità di ossalato solubilizzato:

Tabella 13: % in peso nel CuC_2O_4

Elemento	% in peso nel CuC_2O_4
Cu	41
Ag	$< 0,01$
Sn	$< 0,01$
Pb	$< 0,01$

La purezza di tale prodotto è > 96 %.

15.2.1.4 La separazione selettiva dell'Ag

Sono state prelevate n.3 quantità note (150 ml) per ciascuna tipologia di PV (n.3 PV tipo a e n.3 PV tipo B), della soluzione di lisciviato ottenuta dopo la precipitazione del Cu ed è stata determinata in ciascuna aliquota la quantità di Ag presente.

Le aliquote sono state trattate con KBr puro per analisi in eccesso stechiometrico. Tale reagente è stato aggiunto allo stato solido e ha determinato la precipitazione dell'Ag sotto forma di AgBr.

Nella Figura 34 seguente è rappresentata la soluzione di lisciviato dopo l'aggiunta di bromuro di potassio per le due matrici:

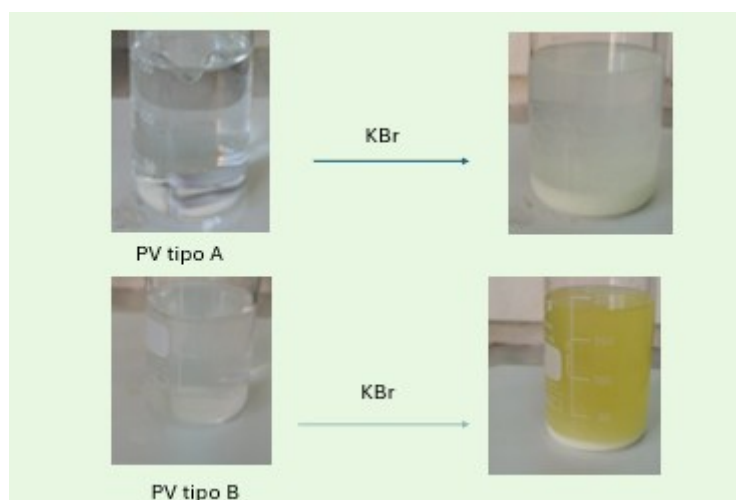


Figura 34: Precipitazione dell'Ag

Com'è possibile osservare dalla Figura 34, in tutte e due le matrici l'aggiunta di KBr ha determinato la formazione di un precipitato. Tale solido è stato separato dalla soluzione per filtrazione con filtro Whatman di carta privo di ceneri da 2,7 μm , lavato fino a pH neutro, seccato in stufa a 120 °C fino a peso costante e pesato.

Nella **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** seguente sono rappresentati i precipitati ottenuti dopo la filtrazione per i due tipi di PV:

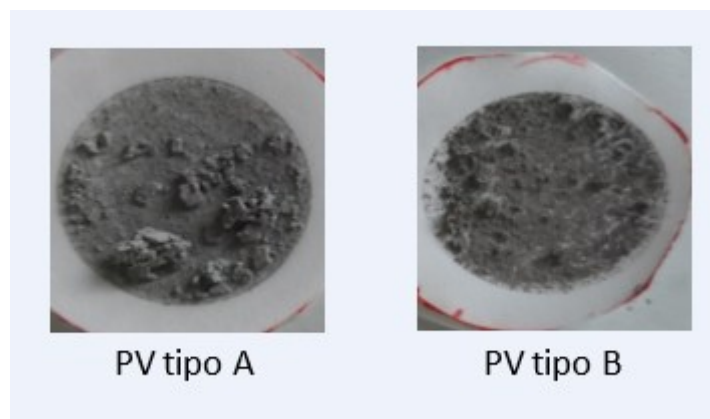


Figura 35: Precipitato di AgBr

Nella fase liquida è stata determinata la quantità di Ag residua che è risultata essere < 5 ppm; pertanto, la precipitazione dell'Ag sotto forma di AgBr può essere considerata quantitativa (> 97 %).

Per verificare la forma chimica del prodotto (speciazione) è stata confrontata la quantità di Ag (P_1) presente nel volume iniziale di soluzione prima della precipitazione (150 ml) con il peso del sale ottenuto dopo la precipitazione: (P_2).

La formula seguente permette di calcolare il peso teorico (P_3) dell'AgBr ottenuto dalla precipitazione dell'Ag presente in soluzione:

$$P_3 = \left(\frac{P_1}{\text{Peso atomico di Ag}} \right) \times \text{Peso atomico AgBr}$$

A titolo di esempio si riporta il caso del campione n.2 (di 1 grammo) dei PV di tipologia B:

$$P_1 = 263 \text{ mg}$$

$$P_2 = 465 \text{ mg}$$

$$P_3 = \left(\frac{263}{107,9} \right) \times 187,8 = 458 \text{ mg}$$

Confrontando il risultato ottenuto con il peso del sale prodotto (P_2) che è stato di 465 mg si conferma che la forma chimica di tale sale è AgBr con un recupero > 96 %.

15.2.1.5 La purezza del prodotto

AgBr

Il sale ottenuto dalla precipitazione dell'Ag (bromuro di argento) è stato solubilizzato quantitativamente attraverso due step sequenziali di trattamento del solido:

- il primo con base forte (soluzione di NaOH al 40 % w/w)
- il secondo con HNO₃ concentrato (66 % w/w).

La solubilizzazione è stata quantitativa, la soluzione ottenuta è stata portata a volume noto, filtrata con filtro da 0,2 µm in PTFE idrofilico e analizzata attraverso la spettrofotometria ad emissione atomica generata da microonde (MPAES).

Nella Tabella 14 seguente sono riportate le % in peso di ciascun elemento rispetto alla quantità di AgBr solubilizzato:

Tabella 14: % in peso AgBr

Elemento	% in peso nel AgBr PV Tipo A	% in peso nel AgBr PV Tipo B
Cu	< 0,01	< 0,01
Ag	56	55
Sn	< 0,01	< 0,01
Pb	< 0,01	< 0,01

La purezza di tale prodotto è > 96 %.

Nella Figura 36 seguente è riportato lo schema sintetico del processo di recupero dell'Ag e del Cu dalle celle:

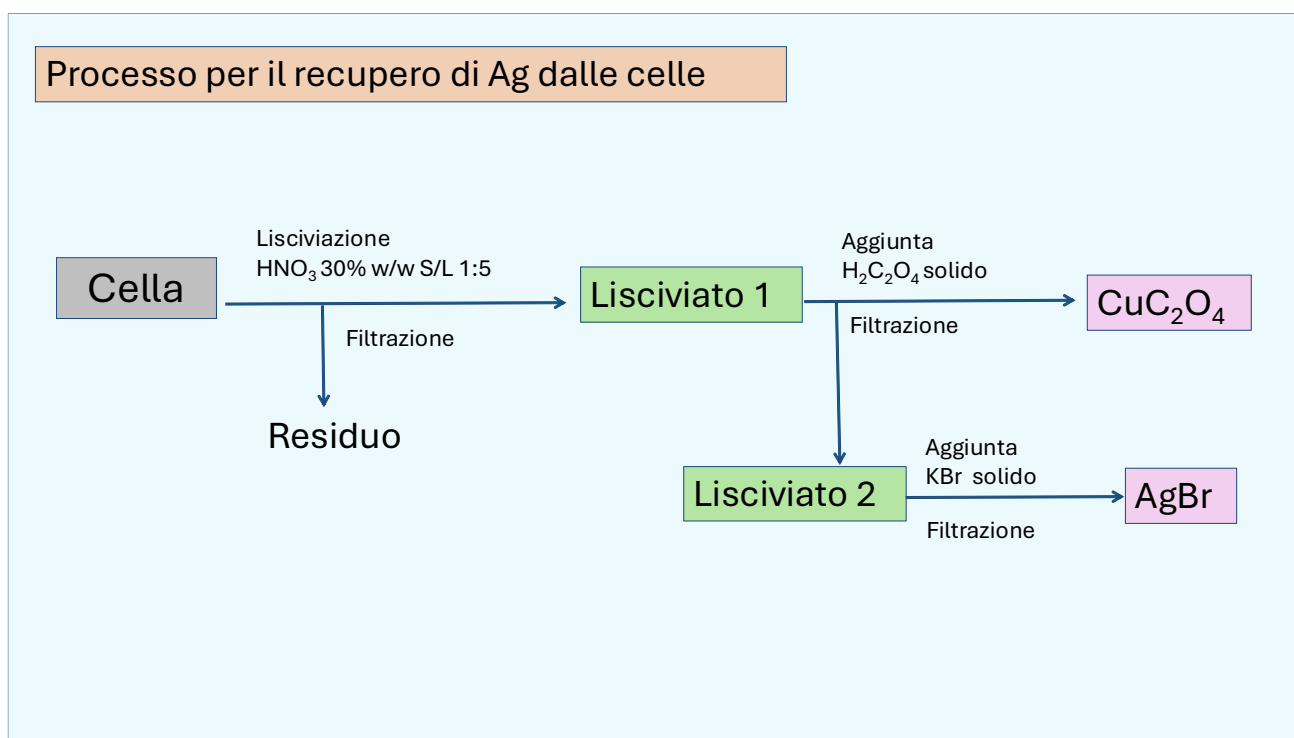


Figura 36: Schema sintetico del processo di recupero dell'Ag

15.2.2 Le bandelle

15.2.2.1 La lisciviazione

N.5 quantità note di campione proveniente dalle bandelle per ciascuna tipologia di PV (A e B) sono state messe a contatto con HNO_3 al 30 % w/w con S/L 1:5 per 24 h, sotto agitazione per favorire il contatto tra l'agente lisciviante e il campione.

15.2.2.2 La separazione selettiva dello Sn

La lisciviazione con acido nitrico ha determinato la solubilizzazione quantitativa della matrice e la successiva precipitazione dello Sn (Figura 37).

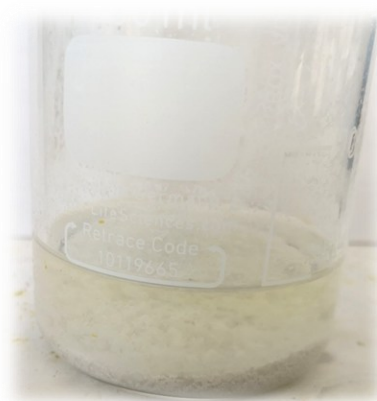


Figura 37: Precipitato di Sn ottenuto dalla lisciviazione delle bandelle

Il precipitato ottenuto è stato separato dalla soluzione per centrifugazione a 11000 rpm e successiva filtrazione del surnatante con filtro Whatman di carta privo di ceneri da $2,7 \mu\text{m}$.

La centrifuga utilizzata, mostrata in Figura 38, è stata utilizzata per separare fasi aventi differente densità mediante l'uso dell'accelerazione centrifuga generata da un moto circolare uniforme.



Figura 38: Centrifuga SL40F

Il precipitato (composto di stagno) è stato lavato dapprima con una soluzione di HNO_3 al 10% w/w per eliminare eventuali impurezze imbibite e/o coprecipitate ed in seguito con acqua ultrapura fino a pH neutro; quindi, è stato seccato in stufa a 105°C fino a peso costante e pesato (Figura 39).



Figura 39: Precipitato di Sn ottenuto dalle bandelle

Le acque di lavaggio sono state unite alla soluzione ottenuta dalla lisciviazione al fine di garantire un recupero quantitativo e portate a volume noto.

La soluzione è stata analizzata con lo spettrofotometro ad emissione al plasma generato da microonde (MPAES) per determinare la resa di precipitazione dello Sn.

Nella Tabella 15 seguente è riportata la % media in peso di Sn precipitato rispetto alla quantità totale presente nel campione prima della lisciviazione (bandelle) e la % di Sn contenuta nel sale prodotto.

Tabella 15: % in peso di Sn

	Bandelle PV tipo A	Bandelle PV tipo B
% Sn nel campione	27,7	13
% Sn precipitata	97	95
% di Sn nel precipitato	63	69

A titolo di esempio si riporta il caso del campione n.1 delle bandelle provenienti dai PV tipologia A:

la lisciviazione di n.1 grammi di bandelle secondo le modalità sopra descritte ha determinato la solubilizzazione quantitativa della matrice e la successiva precipitazione dello Sn.

Considerando che, il campione contiene il 27,7 % di Sn, in 1 grammo prima della lisciviazione sono presenti 276 mg (P_1). Dopo la precipitazione dello Sn, rimangono in soluzione 5,6 mg (P_2) di tale elemento, pertanto, la % di precipitazione può essere calcolata secondo la seguente formula:

$$\left(\frac{P_1 - P_2}{P_1} \right) \times 100 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{276 - 5,6}{276} \right) \times 100 = 97 \%$$

15.2.2.3 La purezza del prodotto

Per determinare la % di Sn presente nel precipitato ottenuto, è stato confrontato il peso di tale precipitato (P_1) con la quantità di Sn sottratta dalla soluzione a causa della precipitazione stessa.

A titolo di esempio si riporta il caso del campione n.1 delle bandelle provenienti da PV di tipologia A.

Tenendo conto che da tale campione sono stati prodotti 427 mg (P_3) di precipitato e che la quantità di Sn precipitato è pari a $P_1 - P_2$ (vedi paragrafo precedente) è possibile determinare la % di Sn contenuta in tale sale secondo la seguente formula:

$$\left(\frac{P_1 - P_2}{P_3}\right) \times 100 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{276 - 5,6}{427}\right) \times 100 = 63 \%$$

15.2.2.4 La separazione selettiva del Cu

La lisciviazione con acido nitrico descritta nel paragrafo precedente ha permesso di portare in soluzione il 99% del Cu e dell'Ag e precipitare lo Sn presente nelle bandelle dei pannelli tipo A e B.

A differenza delle celle le bandelle presentano per tutte e due le tipologie di PV % di Cu molto elevate che raggiungono circa l'80 % in peso nel caso dei PV di tipologia B mentre l'Ag in tali PV è presente in quantità < 2 % in peso (Tabella 16), pertanto si è proceduto con la separazione e il recupero del Cu.

Tabella 16: % di Cu, Ag e Sn in soluzione rispetto alla quantità presente nel campione dopo la precipitazione di Sn

Elemento	% nel campione (bandelle PV tipo A)	% nel campione (bandelle PV tipo B)	% nel lisciviato rispetto alla quantità presente nel campione (bandelle PV tipo A)	% nel lisciviato rispetto alla quantità presente nel campione (bandelle PV tipo B)
Cu	57,5	77	99 %	99 %
Ag	0,7	1,4	99 %	99 %
Sn	27,7	13	3 %	5 %

N.3 porzioni da 150 ml (per ciascuna tipologia di matrice: PV tipologia A e PV tipologia B), di soluzione ottenuta dalla lisciviazione delle bandelle dopo la precipitazione dello sono state trattate con acido ossalico puro per analisi al fine di precipitare il Cu. Tale reagente è stato aggiunto allo stato solido in eccesso stechiometrico; ciò ha, determinato la precipitazione del Cu.

Nella Figura 40 seguente è rappresentata la soluzione di lisciviato dopo l'aggiunta di acido ossalico per le due matrici:

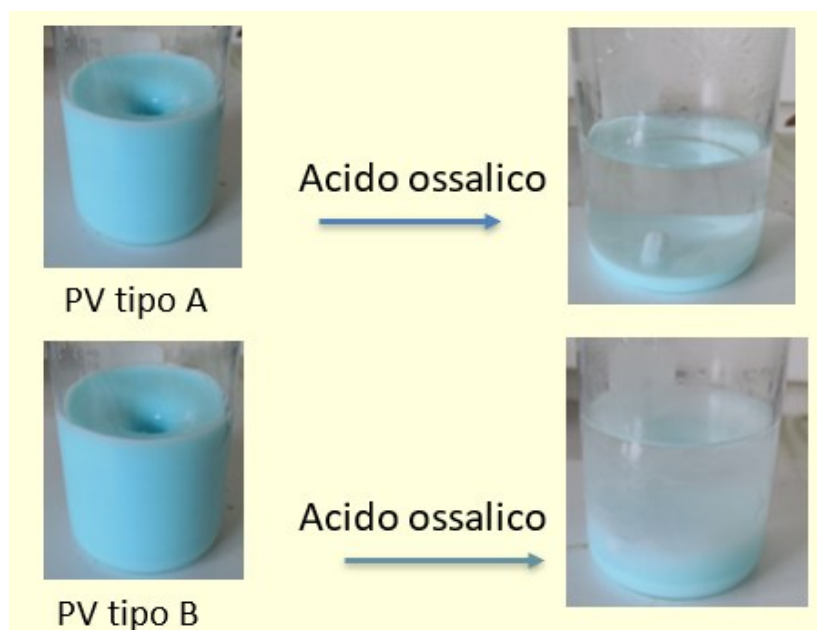


Figura 40: Precipitazione del Cu

Il precipitato è stato separato dalla soluzione per filtrazione con filtro Whatman di carta privo di ceneri da 2,7 µm, lavato fino a pH neutro, seccato in stufa a 120 °C fino a peso costante e pesato.

Nella Figura 41 seguente è rappresentato il precipitato ottenuto dopo la filtrazione per le bandelle provenienti dai pannelli di tipologia A.



Figura 41: Precipitato di ossalato di rame (bandelle PV tipo A)

Una porzione della soluzione di lisciviato ottenuta dopo la precipitazione del Cu è stata prelevata e analizzata al fine di determinare la resa della precipitazione.

La concentrazione del Cu in tale soluzione è stata < 7 ppm; pertanto, tale resa è > 96 %.

Per verificare la forma chimica del prodotto (speciazione) è stata confrontata la quantità di Cu (P_1) presente nel volume iniziale prima della precipitazione (150 ml) con il peso del sale ottenuto dopo la precipitazione (P_2).

La formula seguente permette di calcolare il peso teorico (P_3) dell'ossalato di Cu ottenuto dalla precipitazione del rame che era presente in soluzione:

$$P_3 = \left(\frac{P_1}{\text{Peso atomico di Cu}} \right) \times \text{Peso atomico ossalato Cu}$$

A titolo di esempio si riporta il caso del campione n.1 (di 1 grammo) dei PV di tipologia A:

$$\begin{aligned} P_1 &= 587 \text{ mg} \\ P_2 &= 1360 \text{ mg} \end{aligned} \qquad P_3 = \left(\frac{587}{63,5} \right) \times 151,1 = 1335 \text{ mg}$$

Confrontando il risultato ottenuto con il peso del sale prodotto (P_2) che è stato di 1360 mg si conferma che la forma chimica di tale sale è CuC_2O_4 ed il recupero > 96%.

15.2.2.5 La purezza del prodotto

CuC_2O_4

Il sale ottenuto dalla precipitazione del Cu (ossalato di Cu) è stato solubilizzato quantitativamente con acido cloridrico concentrato (37% w/w). La soluzione ottenuta è stata portata a volume noto e analizzata.

Nella Tabella 17 seguente sono riportate le % in peso di ciascun elemento rispetto alla quantità di ossalato solubilizzato:

Tabella 17: % in peso nel CuC_2O_4

Elemento	% in peso nel CuC_2O_4
Cu	41
Ag	< 0,01
Sn	< 0,01
Pb	< 0,01

La purezza di tale prodotto è >96%.

15.2.2.6 La precipitazione dell'Ag

Sono state prelevate n.3 quantità note (150 ml) per ciascuna tipologia di PV (n.3 PV tipo A e n.3 PV tipo B), della soluzione di lisciviato ottenuta dopo la precipitazione del Cu ed è stata determinata in ciascuna aliquota la quantità di Ag presente.

Le aliquote sono state trattate con KBr puro per analisi in eccesso stechiometrico. Tale reagente è stato aggiunto allo stato solido e ha determinato la precipitazione dell'Ag sotto forma di AgBr.

Nella Figura 42 seguente è rappresentata la soluzione di lisciviato dopo l'aggiunta di bromuro di potassio per le due matrici:

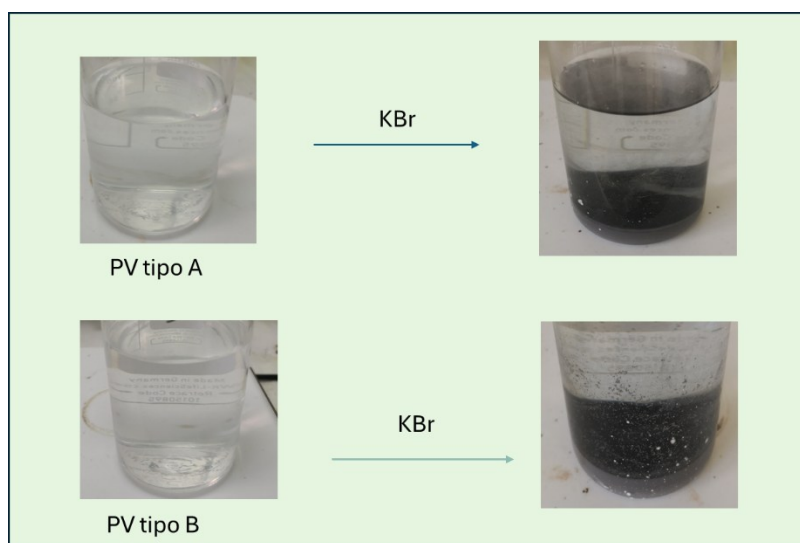


Figura 42: Precipitazione dell'Ag

Com'è possibile osservare dalla Figura 42, in tutte e due le matrici l'aggiunta di KBr ha determinato la formazione di un precipitato. Tale solido è stato separato dalla soluzione per filtrazione con filtro Whatman di carta privo di ceneri da $2,7 \mu\text{m}$, lavato fino a pH neutro, seccato in stufa a 120°C fino a peso costante e pesato.

Nella fase liquida è stata determinata la quantità di Ag residua che è risultata essere < 7 ppm; pertanto, la precipitazione dell'Ag sotto forma di AgBr può essere considerata quantitativa (> 97 %).

Nonostante l'elevata quantità di Pb presente nelle bandelle: circa il 13 % per i pannelli di tipo A e il 7 % per quelli di tipo B (vedi Tabella 11), la precipitazione dell'Ag con KBr non determina fenomeni di coprecipitazione e garantisce la separazione selettiva.

15.2.2.7 La purezza del prodotto

AgBr

Il sale ottenuto dalla precipitazione dell'Ag (bromuro di argento) è stato solubilizzato quantitativamente attraverso due step sequenziali di trattamento del solido:

- il primo con base forte (soluzione di NaOH al 40 % w/w)
- il secondo con HNO₃ concentrato (66 % w/w).

La solubilizzazione è stata quantitativa, la soluzione ottenuta è stata portata a volume noto, filtrata con filtro da 0,2 m in PTFE idrofilico e analizzata attraverso la spettrofotometria ad emissione atomica generata da microonde (MPAES).

Nella

Tabella **18** seguente sono riportate le % in peso di ciascun elemento rispetto alla quantità di AgBr solubilizzato:

Tabella 18: % in peso AgBr

Elemento	% in peso nel AgBr PV Tipo A	% in peso nel AgBr PV Tipo B
Cu	< 0,01	< 0,01
Ag	54	55
Sn	< 0,01	< 0,01
Pb	< 0,1	< 0,1

La purezza di tale prodotto è > 96 %.

Nella Figura 43 seguente è riportato lo schema sintetico del processo di recupero dell'Ag e del Cu dalle celle:

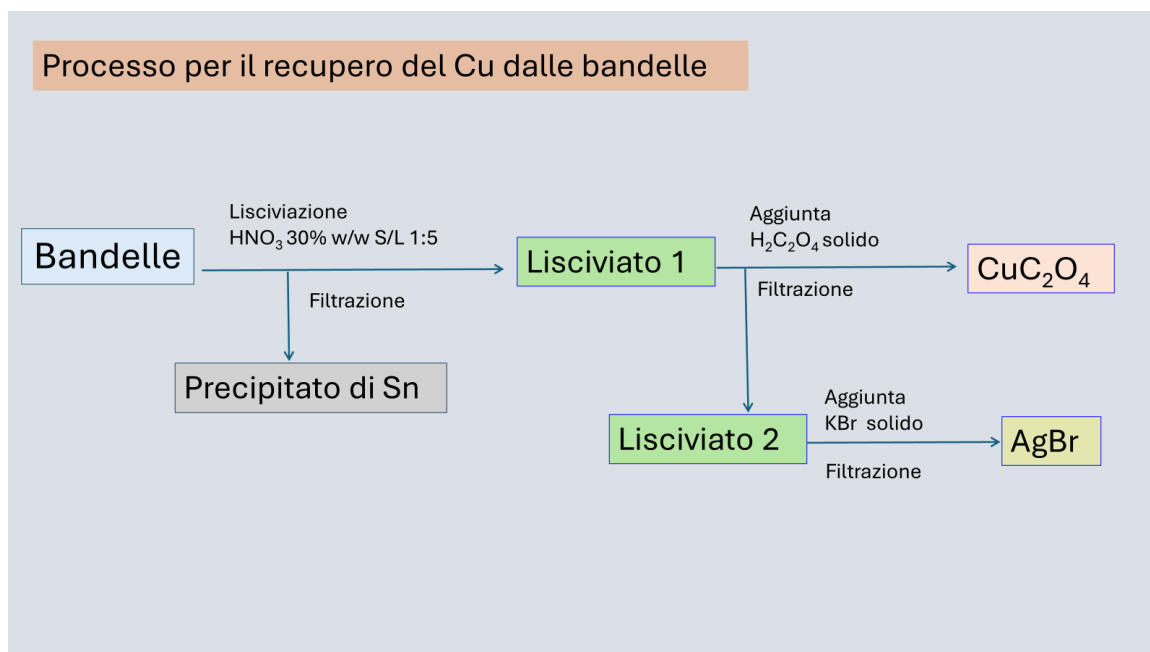


Figura 43: Schema sintetico del processo di recupero del Cu

15.3 Considerazioni

La caratterizzazione ha messo in evidenza che gli elementi presenti in maggior quantità sono rispettivamente: l'Ag nelle celle e il Cu nelle bandelle.

La differente composizione chimica delle bandelle e delle celle ha reso necessario trattare separatamente le due matrici.

Nonostante i pannelli esaminati sono molto diversi tra loro per tipologia e % di Ag e Cu, il processo messo a punto ha permesso di recuperare questi elementi con grado di purezza e speciazione definita in tutte e due le tipologie.

In particolare, l'Ag è stato recuperato con purezza > 96 % sotto forma di AgBr e il Cu sotto forma di CuC_2O_4 con la stessa purezza.

Tenendo conto del fatto che i prodotti di processo sono composti con caratteristiche definite (forma chimica e purezza) possono essere utilizzati nei settori produttivi dove tali sostanze hanno impiego. Ad esempio, il bromuro di argento è una sostanza fotosensibile utilizzata in grafica e fotografia mentre l'ossalato di rame può essere utilizzato come pigmento.

16 Frazione plastica

Generalmente le plastiche sono presenti in diverse sezioni dei PV, come già riportato nei paragrafi relativi alla analisi merceologica (Paragrafo 13) e alla struttura dei pannelli (Paragrafo 12), si evidenziano:

- fogli sigillanti di EVA;
- backsheet, realizzato con un foglio di PVF, PET, PVDF o combinazioni di questi;
- scatola di giunzione installata sul retro;
- plastiche delle viti dei cavi di collegamento e della scatola di giunzione.

Le prove sperimentali sono state condotte sul PV tipo B, il più interessante per quello che riguarda il recupero dei materiali plastici. È stata dapprima effettuata un'analisi merceologica del pannello in silicio policristallino separandone le varie componenti plastiche in parte manualmente (Figura 44) e in parte utilizzando l'impianto prototipale.

Le varie tipologie di plastiche sono state pesate e rapportate al peso complessivo del pannello così da ottenere la percentuale in peso delle stesse.



Figura 44: Smontaggio della scatola di giunzione dal retro del pannello fotovoltaico

Ciascun campione è stato analizzato mediante spettroscopia infrarossa al fine di identificare i polimeri presenti. Nelle pagine seguenti si riportano solo le analisi FTIR dei componenti della scatola di giunzione, in quanto l'analisi sulle componenti plastiche degli strati del PV sono già state discusse nel paragrafo 12.1.1.

Successivamente, ogni polimero è stato caratterizzato dal punto di vista termo-chimico attraverso analisi termica, immediata ed elementare. Infine, tramite analisi calorimetrica e cromatografia ionica è stato possibile determinare, rispettivamente, il potere calorifico e il contenuto di alogeni.

Le frazioni di plastica, a seconda della qualità e delle caratteristiche chimico-fisiche, sono state processate mediante riciclo meccanico e chimico.

Le prove di estrusione (riciclo meccanico) sono state condotte sul PET che si è rivelato costituire lo strato di backsheet del pannello. Per rendere la consistenza del materiale adeguata al caricamento nella tramoggia di estrusione sono state condotte una serie di operazioni preliminari e sequenziali volte all'ottenimento di un campione in scaglie di idonea granulometria. Le prove sono state condotte con il fine di ottenere un filamento per la stampa 3D.

Per quanto riguarda, invece, il riciclo chimico, sono state condotte delle prove di pirolisi termica su un campione eterogeneo e rappresentativo di tutta la frazione plastica contenuta nel PV.

La pirolisi è un processo di decomposizione termochimica dei materiali che avviene ad elevate temperature (tra i 350 °C e i 900 °C), in completa assenza di ossigeno (per evitare la combustione) e in presenza di un flusso di N₂ (gas inerte). Il calore fornito in atmosfera inerte durante il processo di pirolisi viene utilizzato per la scissione dei legami chimici riducendo la dimensione delle macromolecole reagenti. Attraverso una serie di reazioni di cracking e di ricombinazioni di molecole organiche, si ottengono quattro categorie di prodotti:

- gas, caratterizzati da un elevato potere calorifico e costituiti principalmente da idrogeno, metano, alcani, olefine, anidride carbonica e monossido di carbonio (se è presente ossigeno nel polimero di partenza);
- oli, con caratteristiche simili a quelle di un *crude oil*; l'elevato potere calorifico che li caratterizza fa sì che possano essere utilizzati come combustibili o in miscela con i combustibili tradizionali; in alternativa sono ulteriormente raffinabili per ottenere monomeri o prodotti petrolchimici alternativi;
- cere, ossia sostanze idrocarburiche ad elevato peso molecolare che a temperatura ambiente si trovano allo stato solido. Sebbene rappresentino un sottoprodotto della reazione, possono essere valorizzate mediante cracking per ottenere prodotti di maggior valore o utilizzate come combustibile;
- char, che rappresenta il residuo solido carbonioso e presenta una composizione simile a quella del carbone. Può essere utilizzato come combustibile o convertito in carbone attivo ed essere utilizzato, ad esempio, come materiale adsorbente per la depurazione di acque reflue o correnti gassose inquinate.

La frazione gassosa derivante da tali prove è stata analizzata attraverso tecniche gas cromatografiche (GC-TCD e GC FID), mentre il char, depurato dai residui di olio/cera in esso contenuti, è stato sottoposto ad analisi immediata, analisi termica, analisi elementare ed analisi calorimetrica per determinarne il potere calorifico. Gli oli e le cere ottenute e non separati sono stati caratterizzati tramite gascromatografia con rilevatore a spettrometro di massa (GC-MS) per determinare semi-quantitativamente la composizione chimica di questi prodotti. Per lo svolgimento dell'attività del progetto relativa alla identificazione dei composti ad alto valore aggiunto ottenuti dal processo di pirolisi delle plastiche provenienti dai pannelli, la gascromatografia, che si basa sulla ripartizione dei componenti di una miscela da analizzare tra una fase stazionaria e una fase mobile gassosa, in funzione della diversa affinità di ogni sostanza della miscela con le fasi, rappresenta la tecnica analitica di elezione; infatti questa tecnica permette la separazione dei vari componenti di una miscela complessa al pari di una distillazione frazionata, di una cristallizzazione o di una estrazione con solvente; in particolare la gascromatografia permette l'identificazione e la quantificazione dei composti volatili e semivolatili presenti in miscele complesse che non potrebbero essere trattate efficacemente in altro modo.

16.1 Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR)

L'individuazione delle tipologie di polimeri che costituiscono le plastiche selezionate è stata effettuata attraverso la tecnica della spettroscopia infrarossa, denominata *Fourier Transform Infrared Spectroscopy – Attenuated Total Reflection*, utilizzando lo spettrometro 4300 Handheld FTIR della *Agilent Technologies*, già descritto nel paragrafo 12.1.1.

L'identificazione è avvenuta attraverso l'identificazione dei gruppi funzionali principali e il confronto degli spettri generati con quelli di sostanze note presenti nella libreria dello spettrofotometro utilizzato per

l'analisi.

Le analisi degli strati di EVA e di PET del PV sono già state discusse nel paragrafo 12.2.1, di seguito si riportano gli spettri delle plastiche che compongono la scatola di giunzione con annesse viti di collegamento, identificando altri tre polimeri presenti: polifenilenossido (PPO) per quel che riguarda l'involucro della scatola (Figura 45, Tabella 19), policarbonato bisfenolo A (PC)

Figura 46,

Tabella 20) e Nylon (

Figura 47,

Tabella 21) per quel che riguarda, rispettivamente, le viti attorno ai cavi di collegamento e le viti poste intorno alla scatola di giunzione. Sono altresì riportate le corrispondenti tabelle contenenti i valori di lunghezze d'onda a cui avvengono lo stiramento dei legami (stretching, indicato con "v") o la deformazione dell'angolo di legame (bending, indicato con "δ"), relativi ai gruppi funzionali principali del polimero. L'analisi FTIR non è stata in grado di distinguere la tipologia di Nylon tra le varie esistenti (Nylon 6,6, Nylon 6, Nylon 12, ecc.). Questa informazione sarà ricavata dalle analisi successive.

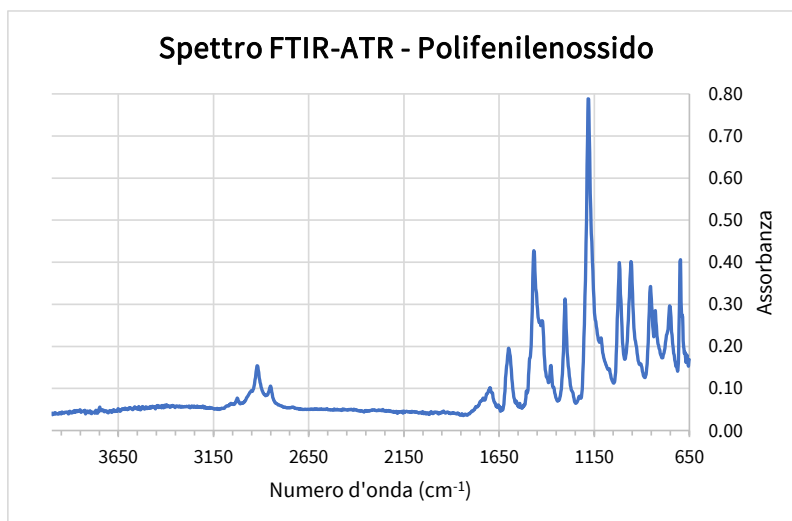


Figura 45: Spettro FTIR-ATR acquisito per la scatola di giunzione del pannello

Tabella 19: Bande di assorbimento identificate per PPO

Gruppo funzionale	Lunghezza d'onda [cm ⁻¹]
v C-H asimmetrico alifatico	2939
v C-H simmetrico alifatico	2854
v C=O	1610
δ C-H	709 - 769

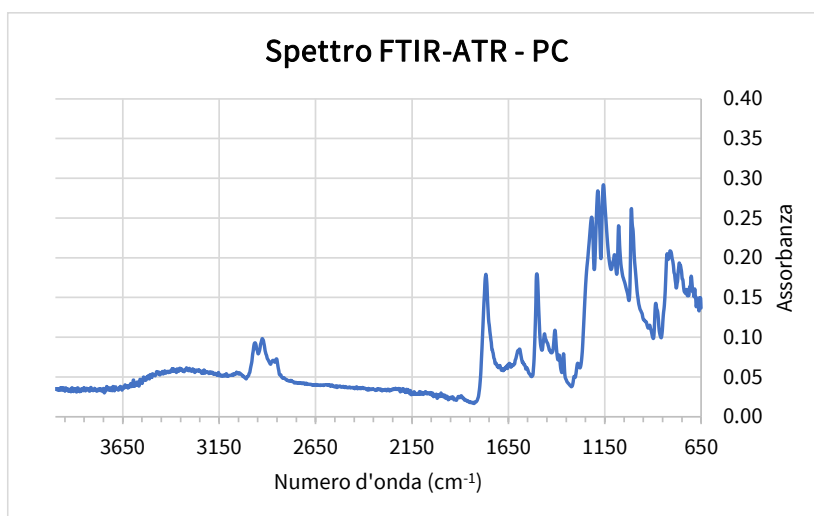


Figura 46: Spettro FTIR-ATR acquisito per le viti dei cavi di collegamento del pannello

Tabella 20: Bande di assorbimento identificate per PC

Gruppo funzionale	Lunghezza d'onda [cm ⁻¹]
v C-H aromatico	3080 - 3030
v C-H alifatico	2920 - 2860
v C=O	1770
v C=C aromatico	1501
v C=C alchene	995 - 985

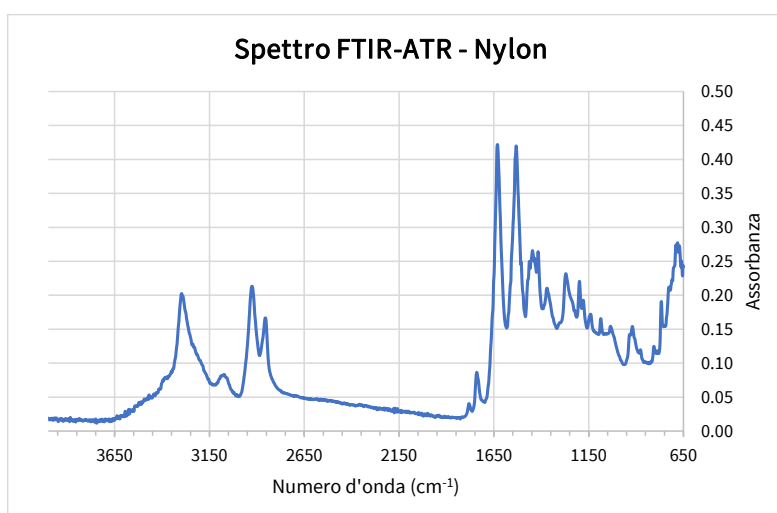


Figura 47: Spettro FTIR-ATR acquisito per le viti della scatola di giunzione del pannello

Tabella 21: Bande di assorbimento identificate per Nylon

Gruppo funzionale	Lunghezza d'onda [cm ⁻¹]
v N-H ammina alifatica primaria	3298
v C-H alcano	2934
v C=O	1636
v C-N	1535

16.2 Analisi merceologica della frazione plastica

Alla luce dei risultati dell'analisi FTIR-ATR eseguita sulle plastiche selezionate dal pannello, è stata effettuata un'analisi merceologica per valutare la composizione in plastica di un tipico PV in silicio policristallino, che insieme a quello monocristallino, rappresentano oggi le tipologie di moduli fotovoltaici più diffuse. In particolare, l'analisi è servita a valutare la percentuale in peso di ogni plastica contenuta nel pannello al fine di individuare le tecnologie di riciclo più idonee per questa frazione. In Tabella 22 sono riportate le varie componenti del pannello, i relativi materiali di cui sono costituite e la corrispondente percentuale in peso. Da tale analisi si evince che la plastica rappresenta il 9,62 % p/p in peso della composizione del pannello ed è costituita principalmente dall'EVA (5,69 % p/p) che costituisce il materiale dei due strati incapsulanti e dal PET (3,21 % p/p) proveniente dallo strato di backsheet.

Tabella 22: Analisi merceologica della plastica nel PV di tipo B. Il peso totale del pannello è 19.94 kg

Componenti pannello	Materiale	Peso [kg]	Percentuale [%p/p]
Scatola di giunzione	PPO	0,12	0,63
Viti di plastica scatola di giunzione	Nylon	0,01	0,04
Viti di plastica collegamenti	PC	0,01	0,05
Backsheet	PET	0,64	3,21
Strato incapsulante	EVA	1,14	5,69
	Tot.	1.92	9.62

Gli altri polimeri individuati sono il PPO (0,63 % p/p) che costituisce l'involucro della scatola di giunzione, il PC (0,05 % p/p) delle viti presenti intorno ai collegamenti e il Nylon (0,04 % p/p) delle viti presenti lungo il bordo della scatola di giunzione.

In Figura 48 si riportano delle immagini relative alle componenti del pannello costituite dai polimeri plastici identificati.



Figura 48: Componenti del pannello fotovoltaico costituite da polimeri plastici

Prima di procedere con le analisi di caratterizzazione chimico-fisica si è proceduto a tritare nel mulino a lame i materiali selezionati al fine di ottenere una granulometria idonea alle prove; lo strato di EVA e quello di backsheet, a causa della loro consistenza che non si prestava alla triturazione nel mulino a lame in dotazione, sono stati tagliati con delle forbici in piccoli pezzi per poter essere analizzati, nell'assunzione che i due strati abbiano una composizione omogenea lungo la loro estensione.

16.3 Caratterizzazione chimico-fisica

Ciascun campione è stato caratterizzato dal punto di vista chimico-fisico attraverso analisi elementare, termica, immediata e attraverso la determinazione del potere calorifico e del contenuto di alogeni (cloruri, fluoruri e bromuri).

16.3.1 Analisi termica ed immediata

L'analisi termica ed immediata è stata eseguita utilizzando la termobilancia TG/DSC1 METTLER-TOLEDO. L'analisi termo-gravimetrica TGA (ThermoGravimetric Analysis) registra la variazione di peso del campione dovuta a un aumento graduale della temperatura o a temperatura costante nel tempo ed è utilizzata per ottenere informazioni sulla temperatura, le variazioni di peso e le cinetiche di degradazione dei materiali. La calorimetria differenziale a scansione DSC (Differential Scanning Calorimeter), invece, è una tecnica termo-analitica in grado di valutare le variazioni di energia nel campione legate alle trasformazioni chimico-fisiche indotte dall'apporto o dal rilascio di calore (fusione, cristallizzazione, degradazione, ecc.). Lo strumento può lavorare in atmosfera inerte o reattiva (es. aria, ossigeno, CO₂, ecc.).

L'analisi termica è stata condotta pesando 10 mg di campione posto all'interno di un crogiolo di allumina del volume di 70 µL e inserito all'interno della termobilancia secondo una specifica programmata di temperatura, riportata in Tabella 23.

Tabella 23: Programmata di temperatura utilizzato per l'analisi TG/DSC

ANALISI TG/DSC				
Temperatura iniziale [°C]	Temperatura finale [°C]	Velocità di riscaldamento [°C/min]	Tempo di permanenza [min]	Portata di gas carrier (N ₂) [ml/min]
25	600	10	0	60

Ciascuna prova su un dato campione è stata replicata tre volte e sottratta dal cosiddetto "bianco", ottenuto sottoponendo un crogiolo vuoto alla medesima programmata di temperatura del campione in esame, al fine di eliminare l'effetto di galleggiamento dovuto al passaggio del gas carrier (N₂). In questo modo è stato possibile determinare, attraverso l'interpretazione dei grafici elaborati dal software dello strumento, la temperatura di melting (T_m), la temperatura di inizio degradazione (T_{d,i}) e la temperatura di degradazione di picco (T_{d,p}) del campione in esame, mediando i risultati delle tre repliche.

L'analisi immediata ha previsto l'inserimento del campione in un crogiolo di allumina del volume di 150 µL, e il suo riscaldamento all'interno della termobilancia secondo una specifica programmata di temperatura, riportata in Tabella 24. Per garantire la combustione della frazione carboniosa presente, lo stazionamento alla temperatura finale è seguito dall'invio di ossigeno. La perdita percentuale di peso a 105 °C corrisponde all'umidità del materiale, la frazione in peso rilasciata durante la volatilizzazione dei composti organici fra 105 °C e 900 °C in atmosfera inerte corrisponde ai solidi volatili, mentre il quantitativo perso durante la combustione a 900 °C rappresenta il carbonio fisso. Infine, valutando il complemento a uno delle frazioni precedenti, si ottiene il peso delle ceneri costituite dal residuo di combustione.

Tabella 24: Programmata di temperatura utilizzata per analisi immediata

ANALISI IMMEDIATA				
Temperatura iniziale [°C]	Temperatura finale [°C]	Velocità di riscaldamento [°C/min]	Tempo di permanenza [min]	Portata di gas carrier [ml/min]
25	-	-	5	N ₂ - 60
25	105	20	15	N ₂ - 60
105	900	20	5	N ₂ - 60
900	-	-	30	Aria - 90

Anche in questo caso sono state effettuate tre repliche sul medesimo campione e sono stati mediati i risultati ottenuti; inoltre, le singole prove sono state confrontate con il “bianco” ottenuto sottoponendo il solo crogiolo vuoto alle medesime condizioni operative del campione al fine di eliminare errori associati al flusso del gas carrier N₂.

In Tabella 25 si riportano i risultati ottenuti dalle prove, mediati su tre repliche, al fine di individuare la temperatura di fusione T_m (per i polimeri non amorfi), la temperatura di inizio degradazione $T_{d,i}$, le temperature di degradazione di picco $T_{d,p}$, e la perdita in peso percentuale Δ_d che i campioni analizzati subiscono durante il processo di degradazione. Nelle Figure 35 e 36 invece sono mostrate le curve relative all'EVA come esempio.

Tale analisi risulta utile ai fini della scelta della temperatura di processo con cui operare durante le prove successive di processo; Ad esempio, nel caso della pirolisi, la temperatura di prova verrà scelta sulla base della $T_{d,p}$ più elevata mostrata dal campione al termine dell'analisi in modo da garantire la degradazione termica completa di tutte le plastiche che costituiscono il campione stesso.

Tabella 25: Risultati dell'analisi termica sui campioni di plastica del pannello

Campione	T_m [°C]	$T_{d,i}$ [°C]	$T_{d,p}$ [°C]	Δ_d [% p/p]
EVA	-	302 ± 1	$354,2 \pm 0,1; 473,3 \pm 0,40$	$89,3 \pm 0,9$
PET	$257,0 \pm 0,25$	358 ± 2	436 ± 2	80 ± 1
PPO	-	367 ± 1	$446,4 \pm 0,3$	72 ± 1
PC	-	406 ± 2	473 ± 2	$75,8 \pm 0,7$
Nylon 6,6	$264,1 \pm 0,1$	289 ± 1	$327,1 \pm 0,4; 446 \pm 2$	$93,3 \pm 0,1$

L'EVA presenta un processo di degradazione termica caratterizzato da due stadi: nel primo che avviene a temperature comprese tra 300 e 400 °C si ha la deacetilazione del polimero con eliminazione di acido acetico e formazione di doppi legami; nel secondo, che può avvenire intorno a 425 °C o a 470 °C si ha la degradazione termica del polimero deacetilato (Badiie et al. 2016). Ciò appare visibile anche osservando la curva DSC (Figura 49) del campione EVA in cui sono visibili i primi due picchi associati ai due stadi degradativi. Un ulteriore picco, intorno alla temperatura di 575 °C, molto stretto, è in una fase in cui non c'è perdita di peso dato che il polimero è completamente degradato ed è probabilmente associato alla fusione di qualche componente aggiunto alla formulazione standard dell'EVA per migliorarne le prestazioni. La curva DSC non

mostra invece il classico picco di fusione dell'EVA a circa 80 °C probabilmente a causa di una elevata reticolazione del polimero che avviene durante la fase di incapsulazione del modulo grazie all'azione di un agente reticolante incorporato nell'EVA stesso (Jaunich et al. 2016).

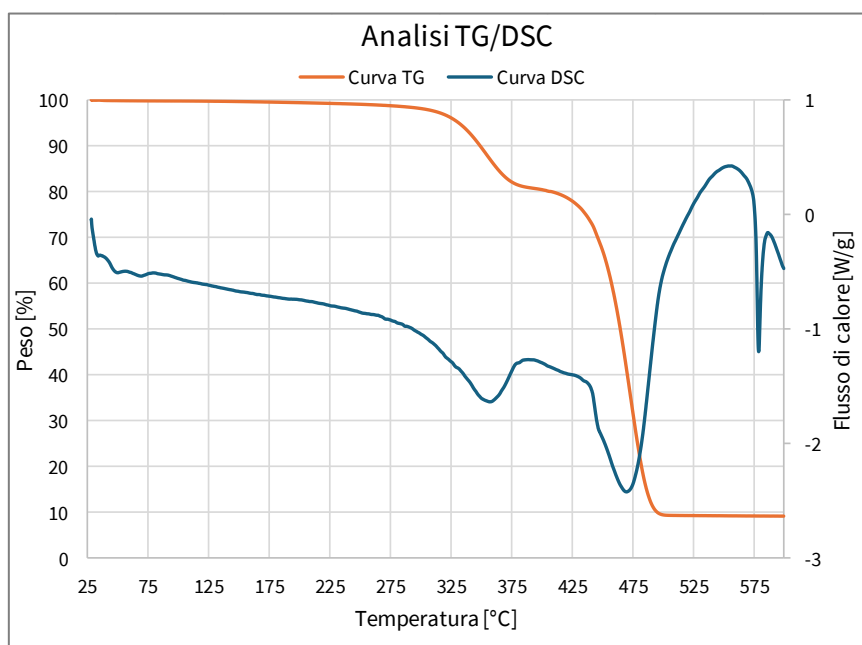


Figura 49: Diagramma TG/DSC del campione "EVA"

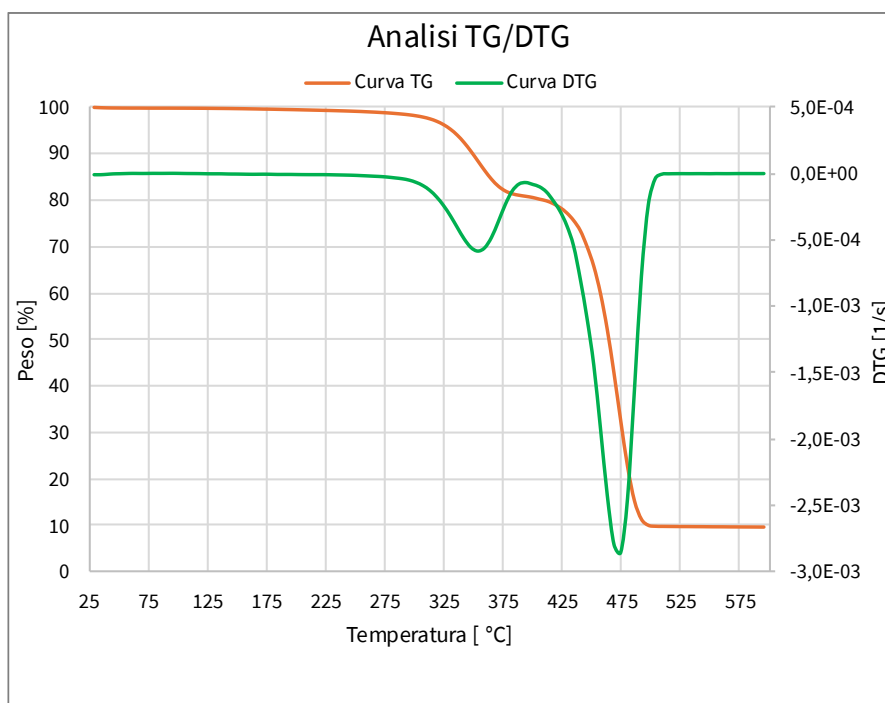


Figura 50: Diagramma TG/DTG del campione "EVA"

Per quanto riguarda gli altri campioni, PPO e PC non presentano un picco relativo alla temperatura di fusione in quanto sono polimeri completamente amorfi mentre il Nylon può essere identificato a Nylon 6,6 grazie al

suo picco a 264 °C. I polimeri in oggetto hanno tutti una $T_{d,i}$ elevata mostrando quindi una buona resistenza termica. Anche il Nylon 6,6 mostra una degradazione in due step contrariamente a quello che avviene nei Nylon vergini (intorno a 440-450 °C) probabilmente a causa di una degradazione iniziale di qualche additivo organico. Infine, le perdite di peso associate alla degradazione sono molto elevate (tra 72-93 % p/p) indicando che sono molto sfruttabili per la produzione di olio e gas durante la pirolisi.

Di seguito si riportano i risultati dell'analisi immediata, mediati su tre prove.

Tabella 26: Risultati dell'analisi immediata sui campioni di plastica del pannello

Campione	Umidità [% p/p]	Solidi Volatili [% p/p]	Carbonio fisso [% p/p]	Cenere [% p/p]
EVA	0,11 ± 0,07	93,3 ± 0,6	-	6,6 ± 0,7
PET	0,38 ± 0,04	79,8 ± 0,6	13,0 ± 0,4	6,8 ± 0,2
PPO	0,14 ± 0,01	79,5 ± 0,4	19,4 ± 0,2	0,9 ± 0,2
PC	0,15 ± 0,01	80,5 ± 0,1	17,4 ± 0,1	1,9 ± 0,1
Nylon 6,6	0,57 ± 0,04	97,3 ± 0,1	2,1 ± 0,1	0,10 ± 0,03

Il contenuto di solidi volatili rappresenta la percentuale maggiore in tutti i campioni mentre l'umidità risulta sempre trascurabile (i campioni più igroscopici sono il PET e il Nylon 6,6), così come la cenere che risulta leggermente più elevata sono nel campione EVA e nel PET. PC, PET e PPO mostrano valori elevati di carbonio fisso il carbonio fisso che dà una indicazione su quanto residuo solido carbonioso (anche detto char) potrebbe formarsi durante la pirolisi. Questi campioni hanno valori elevati di carbonio fisso perché all'interno della loro struttura polimerica sono presenti atomi di ossigeno e anelli aromatici, responsabili delle reazioni di ripolimerizzazione secondaria durante la pirolisi che portano alla formazione di char (Peng et al. 2022).

Queste caratteristiche rendono questo campione particolarmente interessante sia ai fini della pirolisi sia del riciclo meccanico in quanto è possibile prevedere una resa elevata di gas e olio rispetto al residuo solido.

16.3.2 Analisi Elementare e determinazione degli alogenuri nei campioni di plastica

L'analisi elementare è stata condotta utilizzando l'analizzatore elementare modello Vario Macro Cube che consente di determinare in maniera simultanea il contenuto percentuale di carbonio, idrogeno, azoto e zolfo all'interno del singolo campione.

Lo strumento è dotato di un rivelatore a conduttività termica (TCD) per l'analisi di azoto (ridotto a N_2) e zolfo (come SO_2) e di un rilevatore ad assorbimento infrarosso per l'analisi di carbonio e idrogeno (rispettivamente CO_2 , H_2O). I campioni sono stati preparati pesando una quantità compresa tra i 20 e i 30 mg e ponendola in navicelle di stagno monouso insieme ad una data quantità di catalizzatore (anidride tungstica) di pari peso; per ogni campione sono state effettuate cinque repliche, immettendo tutti i campioni preparati in un campionatore automatico. Prima di ogni sessione di misura è stata verificata la precisione e accuratezza dello strumento attraverso l'analisi di 10 standard di sulfanilamide, del peso di 20 mg ciascuno. Attraverso la retta di calibratura interna, è stato possibile eseguire l'analisi quantitativa e ricavare le percentuali dei vari elementi presenti in ciascun campione.

Nella Tabella 27 sono riportati i risultati ottenuti dall'analisi elementare e quelli derivanti dalla cromatografia ionica per verificare la presenza di fluoruri, cloruri e bromuri, secondo la procedura riportata nel paragrafo successivo. La percentuale in peso di ossigeno è stata determinata per differenza.

Tabella 27: Risultati dell'analisi elementare e del contenuto di alogeni sui campioni di plastica del pannello

Campione	N [% p/p]	C [% p/p]	H [% p/p]	S [% p/p]	O [% p/p]	Fl [%p/p]	Cl [%p/p]	Br [%p/p]
EVA	0,08 ± 0,08	71,34 ± 0,66	11,76 ± 0,16	0,26 ± 0,08	10,01	n.d.	n.d.	n.d.
PET	0,03 ± 0,01	58,66 ± 0,28	3,85 ± 0,09	0,34 ± 0,16	30,24	n.d.	n.d.	n.d.
PPO	0,08 ± 0,02	82,75 ± 0,13	7,23 ± 0,02	0,11 ± 0,02	8,92	n.d.	n.d.	n.d.
PC	0,06 ± 0,01	75,25 ± 0,06	5,83 ± 0,07	0,08 ± 0,01	16,80	n.d.	n.d.	n.d.
Nylon 6,6	14,78 ± 0,01	61,60 ± 0,02	10,10 ± 0,07	0,05 ± 0,01	13,38	n.d.	n.d.	n.d.

In tutti i campioni gli elementi prevalenti sono il carbonio con percentuali variabili tra il 60 e l'80 %p/p circa e l'ossigeno, essendo tutti polimeri ossigenati, che raggiunge il 30 p/p% nel PET del backsheet.

I valori di azoto e zolfo risultano trascurabili in tutti i campioni ad eccezione del campione "Nylon 6,6" in cui il contenuto di azoto è pari al 14,78 p/p% e dovuto alla presenza del gruppo ammidico del Nylon.

Per quel che riguarda i risultati della cromatografia ionica, non è stata rilevata la presenza di alogeni, ulteriore conferma che il backsheet è costituito dal solo PET. L'assenza di alogenuri facilita le vie di valorizzazione sia chimiche che meccaniche.

16.3.3 Determinazione del potere calorifico

La determinazione del potere calorifico superiore è stata condotta secondo la normativa UNI EN 15400, utilizzando un calorimetro IKA C5000 a cui ha fatto seguito la determinazione della concentrazione di alogenuri mediante cromatografia ionica secondo il metodo UNI EN 15408. L'analisi calorimetrica consiste nel posizionare una determinata quantità di materiale da analizzare, variabile tra 0,20 e 1,00 g in peso, all'interno di un crogiuolo in quarzo al di sopra di una miccia in cotone (innesco per la combustione) legata ad una resistenza elettrica; il tutto viene inserito all'interno di una cella calorimetrica in acciaio riempita con 10 ml di soluzione tampone carbonato/bicarbonato, necessaria alla cattura degli eventuali gas acidi alogenidrici che si svilupperanno durante la combustione del campione e alla successiva determinazione del relativo contenuto di alogeni. Dopo che la cella è stata ancorata al calorimetro, viene riempita con ossigeno puro (comburente) alla pressione di 30 bar ed immersa in una quantità nota di acqua distillata.

Il calore generato durante la combustione del campione di peso noto e la successiva condensazione dei vapori riscalda il bagno di acqua in cui la bomba calorimetrica è immersa; in questo modo lo strumento restituisce il potere calorifico superiore (PCS) del campione, espresso dalla seguente relazione:

$$PCS = \frac{C_s \Delta T (P + A)}{p}$$

dove:

- C_s rappresenta il calore specifico dell'acqua a pressione costante, pari a 4184 J/ (g °C);

- ΔT è la variazione di temperatura del bagno d'acqua in cui è immersa la bomba;
- P è la quantità di acqua immessa nel calorimetro;
- A è l'equivalente in acqua del calorimetro (ovvero una massa d'acqua tale da avere la medesima capacità termica delle componenti del calorimetro);
- p è il peso del campione sottoposto ad analisi.

Il potere calorifico inferiore (PCI) è determinato utilizzando la seguente relazione che sottrae al PCS, il calore generato dalla condensazione dell'acqua presente nel campione e generatasi durante la combustione:

$$PCI = PCS - \lambda(9H + u)$$

dove:

- λ è il calore latente di condensazione dell'acqua a 25 °C, pari a 2,5 MJ/kg;
- H rappresenta la frazione in peso di idrogeno del campione in esame, determinata in precedenza attraverso l'analisi elementare;
- u rappresenta la frazione in peso del campione in esame, determinata in precedenza con l'analisi immediata.

Al termine della prova calorimetrica, viene prelevata dalla cella la soluzione tampone carbonato/bicarbonato e portata a volume in un matraccio da 100 ml. La soluzione risultante viene filtrata a 0.2 μ m e analizzata mediante cromatografo ionico Metrohm 883 Basic IC plus utilizzando una colonna anionica *Metrosep A Supp 4 250/4,0* per la determinazione di cloruri, fluoruri e bromuri. Ciascun campione è stato replicato due volte.

In Tabella 28 sono riportati i valori del potere calorifico superiore (PCS) dei campioni esaminati ricavati dalle prove con il calorimetro IKA C5000 seguendo la normativa UNI EN 15400; per ciascun campione sono stati effettuati due repliche. Sono anche riportati i corrispondenti valori del potere calorifico inferiore (PCI) determinato attraverso la relazione sopra riportata.

Tabella 28: Potere calorifico superiore (PCS) ed inferiore (PCI) dei campioni di plastica del pannello

Campione	PCS [MJ/kg]	PCI [MJ/kg]
EVA	37,9 $\pm$ 0,2	35,24
PET	21,05 $\pm$ 0,02	20,19
Polifenilenossido	35,57 $\pm$ 0,04	33,95
PC	30,80 $\pm$ 0,01	29,49
Nylon 6,6	29,03 $\pm$ 0,05	26,77

Rispetto ai polimeri poliolefinici e stirenici dove sono presenti solo carbonio e idrogeno, i PCI dei campioni risultano significativamente inferiori a causa principalmente dell'elevato contenuto di ossigeno. Dai valori ottenuti risulta che l'EVA rappresenta il polimero caratterizzato dal PCI più con 35,24 MJ/kg, valore intermedio tra quello di un bio-diesel (37 MJ/kg) e di un carbone (33,5 MJ/kg).

16.4 Riciclo meccanico

Tra le varie tipologie di polimeri individuate si è deciso di sottoporre il backsheet in PET ad un processo di riciclo meccanico attraverso prove di estrusione a filo per stampanti 3D.

Infatti, dalle analisi condotte il backsheet si è dimostrato polimericamente omogeneo (fase polimerica in PET con presenza di TiO_2 e CaCO_3). Inoltre, la quantità notevole nel PV e la relativa semplicità nel distaccarlo dal resto hanno indirizzato verso tale scelta. Per ottenere il backsheet integro e privo di EVA o altre impurità è stato utilizzato il sistema prototipale descritto nel paragrafo 4. Una volta ottenuto il foglio integro di PET dal PV, per renderne la consistenza idonea all'estrusione è stato necessario effettuare una serie di operazioni preliminari volte a trasformare tale foglio in un granulato caricabile nella tramoggia dell'estrusore.

A tale scopo si è proceduto a tagliare il foglio di backsheet in pezzi di medie dimensioni (Figura 51a), i quali sono stati dapprima puliti con dell'alcool etilico denaturato per rimuovere la polvere e piccole tracce di EVA attaccati ad essi e poi ulteriormente ridotti di dimensioni con l'aiuto di un tritacarte (Figura 51b e Figura 51c).



Figura 51: Pezzi di backsheet (a); tritacarte (b); backsheet in uscita dal tritacarte (c)

Il PET ridotto in tale forma è stato poi trasferito in vaschette di alluminio poste all'interno di un reattore di pirolisi scala banco (reattore Lenton) per essere densificato in atmosfera inerte e successivamente triturato all'interno di un mulino a lame. Il reattore Lenton è costituito da un tubo di acciaio inossidabile riscaldato da una fornace elettrica; la temperatura è controllata attraverso una sonda interna e il sistema permette l'impostazione di diversi programmi di temperatura. Le vaschette contenenti il PET sono state posizionate, a due a due, all'interno del tubo impostando un programma di temperatura pari a $257\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura di fusione del PET in esame, Cafiero et al. 2021, Dias et al. 2017) per 30 min con un flusso di azoto pari a 17 ml/min (Figura 52a). In questo modo, è stato possibile ottenere blocchetti di PET sufficientemente rigidi e compatti da essere triturati (Figura 52b).

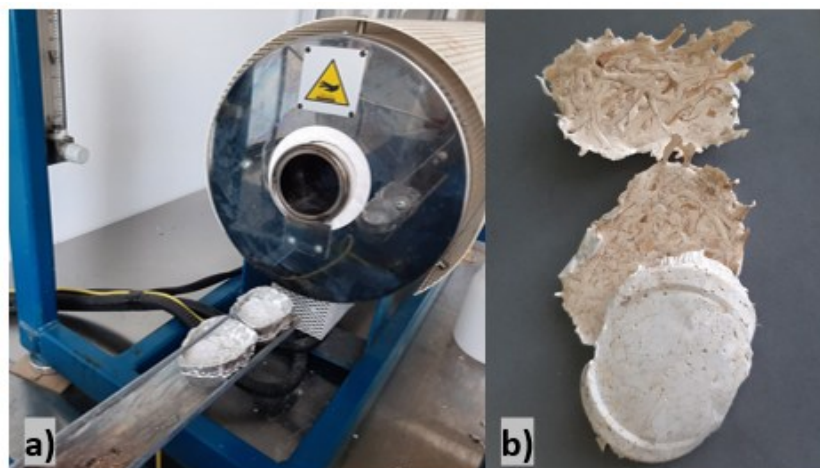


Figura 52: Caricamento del PET nel reattore Lenton (a); blocchetti di PET in uscita dal reattore (b)

A tale scopo è stato utilizzato il mulino a lame Retesch SM2000 adoperando un vaglio di 4 mm. Per omogenizzare la granulometria del PET macinato, si è deciso di caricarlo in un vibrovaglio utilizzando in serie due vagli, il primo da 4 mm e il secondo da 0,4 mm in modo da eliminare la componente polverulenta non idonea al processo di estrusione.

Inoltre, poiché il PET è un polimero igroscopico e tende, quindi, ad assorbire l'umidità dall'atmosfera, si è proceduto ad essiccarlo in stufa ad una temperatura di 140 °C per 4h. Di fatti, il contenuto di umidità può influire negativamente sul processo di estrusione, riducendo la qualità del filamento a causa del fenomeno dell'idrolisi. L'idrolisi rappresenta una forma di degradazione dei polimeri: piccole quantità di umidità potrebbero idrolizzare il PET nella fase di fusione, determinando una diminuzione del peso molecolare e quindi una riduzione delle proprietà meccaniche del materiale.

Il PET, del peso complessivo di 485 g, densificato, triturato ed essiccato, è stato sottoposto alle prove di estrusione.



Figura 53: PET in scaglie utilizzato nel processo di estrusione

Le prove sono state condotte utilizzando l'estrusore da banco mono-vite *Next 1.0 Advanced Composer filament maker 350* della 3devo. Il materiale viene caricato dall'alto per gravità all'interno di una tramoggia posta proprio sopra la vite. Quest'ultima, di lunghezza di circa 34 cm e diametro di 20 cm, ruota all'interno di un cilindro in acciaio inossidabile, riscaldato mediante termocouple che coprono uniformemente tutta la sua superficie; in questo modo il materiale caricato, che si trova tra il cilindro e la vite, a causa dello stress meccanico e termico, rammollisce e viene trasportato verso l'ugello di uscita, dove viene subito raffreddato.

da un sistema di ventole (Figura 54).

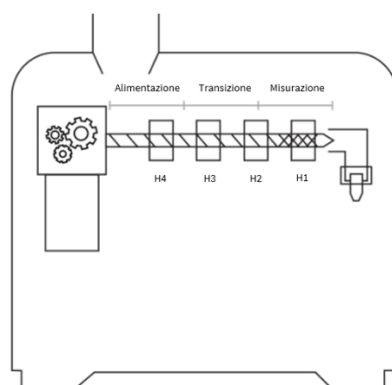


Figura 54: Schema di funzionamento dell'estrusore

Il filo in uscita viene così condotto verso la bobina di raccolta attraverso un sistema di due pulegge, la cui velocità è tale da mantenere stabile il diametro del filamento, controllato da un sensore ottico con precisione $43\text{ }\mu\text{m}$. Il diametro del filamento è stato impostato a $1,75\text{ mm}$, comunemente usato per i filamenti in bobina per lo stampaggio in 3D nella tecnica *Fused Deposition Modeling* (FDM). Il filamento estruso, una volta raggiunto il diametro stabilito, viene tagliato, fatto passare attraverso i due fori del posizionatore che fungono da ponte fino alla bobina e agganciato manualmente alla bobina stessa. L'avvolgimento è automatizzato e deve essere avviato tramite un programma di spooling dal pannello di controllo dello strumento. Poiché esistono bobine di dimensioni diverse, prima dell'avvolgimento, occorre impostare nel programma di estrusione anche il diametro interno ed esterno della bobina e la relativa larghezza, in modo che lo strumento riesca ad avvolgere il filo in modo uniforme.

I parametri che sono stati settati e ottimizzati nel corso delle prove sono:

- temperatura dei quattro heaters (H1, H2, H3 H4) distribuiti su tutta la lunghezza della vite;
- velocità di rotazione della vite, espressa in giri/minuto (rpm) ed indicata con "n";
- fan, cioè la velocità di rotazione delle ventole di raffreddamento, espressa in percentuale.

Grazie al software *DevoVision*, in dotazione allo strumento, è possibile seguire tramite interfaccia hardware in tempo reale il processo di estrusione, monitorando tutti i parametri grazie alla visualizzazione di opportuni grafici che il software elabora durante la prova.

Le condizioni iniziali sono state settate impostando tutti i riscaldatori a $270\text{ }^{\circ}\text{C}$, la velocità della vite a 5 rpm e il fan al 20 % (I prova) seguendo la procedura del fornitore relativa all'estrusione con il medesimo strumento del PET da bottiglie (Report 3devo, 2020). Considerando che dall'analisi termica la temperatura di fusione del PET è risultata pari a $257\text{ }^{\circ}\text{C}$, si è scelto di operare con una temperatura più alta per evitare di ostruire la macchina. Infatti, la temperatura di $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ rappresenta, per la maggior parte delle tipologie di PET, il limite superiore della finestra termica operativa ($255\text{--}270\text{ }^{\circ}\text{C}$), pertanto su indicazioni del produttore dello strumento si è deciso di settare inizialmente le temperature sul valore più elevato.

Il valore della velocità di 5 rpm dato alla vite è giustificato dal fatto che, operando con un diametro di $1,75\text{ mm}$, i valori delle velocità ottimali sono compresi tra 3 e 7 rpm per cui si è deciso di iniziare con un valore intermedio. Invece, per quel che riguarda il fan, non essendo noto un valore di riferimento nella libreria, si è deciso di impiegare un valore intermedio ed eventualmente aumentarlo nel corso della prova.

Durante la I prova il PET fuoriusciva dall'ugello in maniera fluida e con un diametro abbastanza regolare; tuttavia, dopo alcuni minuti, il filo in uscita tendeva a ruotare e a contrarsi ostacolando il processo di filatura tra le pulegge (Figura 55a) per cui si è deciso dapprima di abbassare la velocità delle ventole (II prova) e poi di diminuire di 5 °C le temperature dei riscaldatori H2 e H1 in prossimità dell'ugello (III prova). Chiaramente tra una modifica e l'altra, occorre attendere un tempo di almeno 15-20 minuti per valutare gli effetti di tali modifiche sul materiale. Le modifiche non hanno eliminato il problema, segno che il materiale si riscaldava troppo per cui si è deciso di abbassare di 5 °C anche le temperature dei riscaldatori H4 ed H3 (IV prova); a seguito di queste modifiche si è visto che la quantità di materiale in uscita non era più costante ma tendeva via via a diminuire e la consistenza diveniva sempre più rigida (Figura 55b). Ciò ha portato alla solidificazione del materiale attorno all'ugello e all'ostruzione della macchina. Per sbloccarla è stato necessario impostare tutti i riscaldatori a 280 °C, aumentare la velocità della vite a 8 rpm ed azzerare il fan in modo che il materiale presente all'interno del cilindro dell'estrusore creasse una pressione per spingere il materiale solidificato (V prova). In questo modo si è riusciti ad eliminare il "tappo" che si era venuto a creare in corrispondenza dell'ugello e ci si è apprestati a regolare nuovamente i parametri del processo settandoli nelle condizioni della I prova che era risultata, finora, l'unica ad aver prodotto un filamento di qualità discreta (IV prova) (Tabella 29).

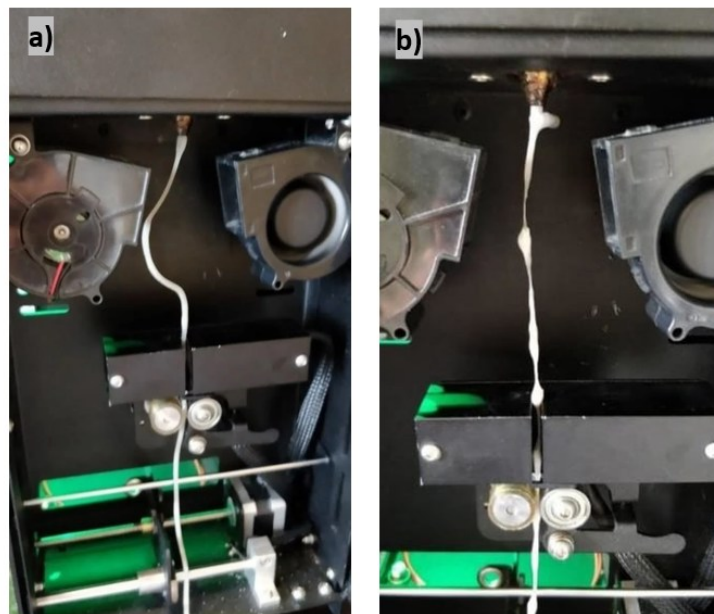


Figura 55: Problematiche riscontrate durante l'estrusione del PET

Tabella 29: Parametri di estrusione adottati durante l'estrusione del PET

Estrusione PET						
Prova	H4 (°C)	H3 (°C)	H2 (°C)	H1 (°C)	n (rpm)	FAN (%)
I	270	270	270	270	5	20
II	270	270	270	270	5	10
III	270	270	265	265	5	10
IV	265	265	265	265	5	10
V	280	280	280	280	8	0
VI	270	270	270	270	5	20

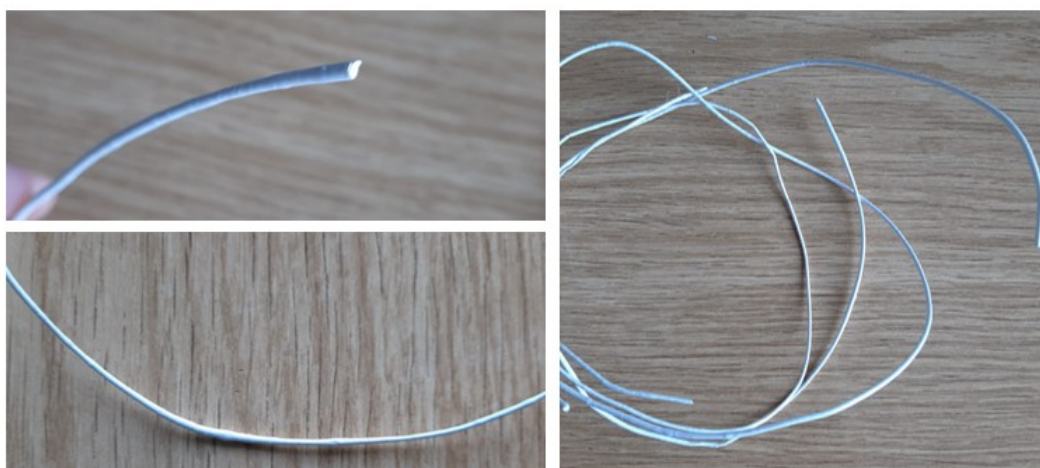


Figura 56: Tratti di filamento prodotti durante la I prova e la VI prova di estrusione del PET

A seguito di tali modifiche il materiale ha ripreso a fuoriuscire dall'ugello sotto forma di un filamento piuttosto regolare (Figura 56) ma tale condizione è durata solo per un breve intervallo, dopodiché il filo ha ricominciato a vorticare e ad assottigliarsi rendendo impossibile l'inserimento dello stesso tra le pulegge. Dai risultati delle prove emerge che il PET in esame ha evidentemente un intervallo termico di transizione liquido-solido molto ristretto per cui è difficile individuare condizioni ottimali di estrusione. Ciò accade ad esempio per la maggior parte dei materiali utilizzati per lo stampaggio a iniezione che hanno una viscosità molto bassa e una finestra di transizione molto stretta tra passaggio liquido- solido (ad esempio per le bottiglie in PET). Questo rende difficile estrarre questi materiali perché allo stato fuso il materiale è molto liquido e pochi gradi in meno conferiranno al materiale uno stato molto solido. Appare quindi fondamentale uno studio della reologia del materiale finalizzato a capire congiuntamente all'indice Melt flow index (MFI), il comportamento fluidodinamico del materiale sottoposto alle forze legate al processo di estrusione.

16.5 Riciclo chimico

Le prove di pirolisi sono state condotte su un campione eterogeneo costituito dall'insieme delle plastiche selezionate dal pannello fotovoltaico, opportunamente triturate, rispettando la composizione percentuale in peso con cui sono presenti nel pannello stesso (Tabella 30) (Figura 57). Per ogni prova sono stati impiegati circa 10 g di campione; sono state effettuate tre repliche.

Tabella 30: Composizione del campione utilizzato per la pirolisi

Polimero	Peso [g]	Percentuale [%]
PPO	0,65	6,51
PC	0,06	0,56
Nylon 6,6	0,05	0,45
PET	3,33	33,3
EVA	5,92	59,2
tot.	10	100



Figura 57: Campione di plastiche dei pannelli utilizzato per la pirolisi

Come si può osservare dalla Tabella 30, quasi il 60 % in peso del campione è rappresentato dall'EVA, poco più del 30 % dal PET dello strato di backsheet, mentre la restante parte è costituita da polimeri plastici derivanti dalla scatola di giunzione e dalle viti di collegamento.

Per le prove di pirolisi è stato impiegato un reattore semi-batch su scala banco in quarzo con geometria ad L (Figura 58) chiuso in testa da un tappo forato in cui è inserito un diffusore metallico per il flussaggio di N₂ (gas carrier) ed inserito all'interno di una fornace Carlo Erba Instruments modello EA 1108 le cui caratteristiche sono riportate in Tabella 31.

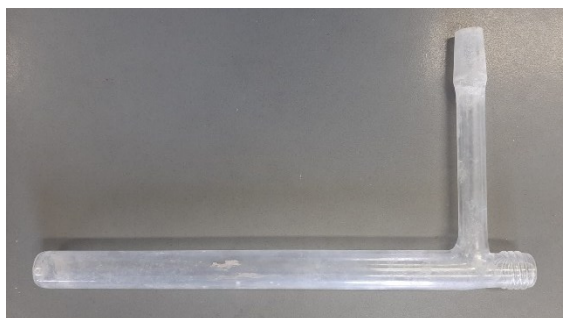


Figura 58: Reattore semi-batch utilizzato per la pirolisi termica

Tabella 31: Caratteristiche tecniche della fornace Carlo Erba Instruments modello EA 1108

CARATTERISTICHE FORNACE		
Potenza assorbita [VA]	Temperatura massima [°C]	Velocità di riscaldamento [°C/min]
1350	1000	20

Il campione è stato omogeneizzato utilizzando un agitatore meccanico ed è stata eseguita una fase di inertizzazione con rimozione di O₂ a temperatura ambiente fluendo 700 ml/min di azoto per 10 min. Il flusso di azoto è stato successivamente regolato a 10 ml/min in modo da fungere da gas carrier permettendo il trasporto dei vapori lungo il sistema di reazione ad una velocità tale da consentirne la condensazione. Le prove sono state eseguite in condizioni dinamiche per cui è stato dapprima inserito il reattore a forno spento e successivamente è stata impostata la temperatura a 500 °C, avviando così il riscaldamento.

La scelta della temperatura è stata dettata dai risultati dell'analisi termica sul campione utilizzato per la pirolisi che mostrava la temperatura di degradazione di picco più elevata pari a 468 °C (Tabella 25).

Una volta raggiunta la temperatura fissata, la reazione è stata protratta per dieci minuti per garantire la completa degradazione del campione; la fornace viene quindi spenta in modo da far raffreddare i singoli componenti del sistema e consentire la raccolta delle varie frazioni ottenute ed il conseguente calcolo delle rese. I vapori generati dal processo di pirolisi sono stati condensati collegando il reattore, mediante un raccordo di prolungamento ad angolo, ad un condensatore Graham nella cui camicia esterna è stata fatta circolare acqua in controcorrente. Il condensato è stato raccolto in una beuta da vuoto da 100 ml collegata al condensatore tramite una giunzione e posta in una trappola fredda costituita da un bagno di ghiaccio (0 °C). Gli incondensabili sono stati invece raccolti in una gas bag in Tedlar® collegata alla beuta mediante un tubo di raccordo.

La tenuta tra le vari componenti del set up sperimentale è garantita mediante l'utilizzo di grasso al silicone; le prove sono state condotte in una cappa chimica con una velocità di aspirazione di 0,70 m/s. Il set-up sperimentale utilizzato per il processo di pirolisi è illustrato schematicamente in Figura 59.

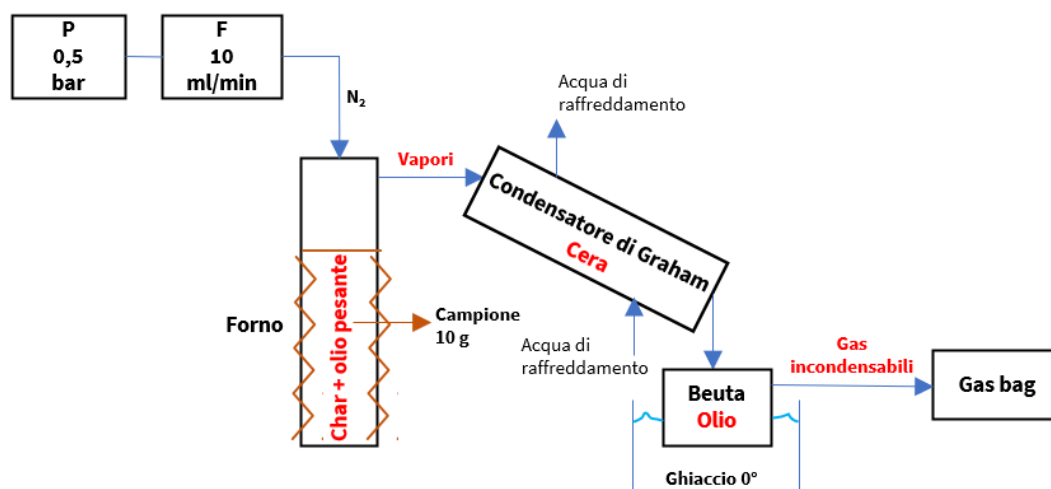


Figura 59: Schema del set-up sperimentale utilizzato per le prove di pirolisi (P= controllo di pressione, F= flussimetro)

I prodotti ottenuti nel corso della prova sono stati quantificati attraverso misure di peso dei vari componenti del set up eseguite prima/dopo il processo di pirolisi, e classificati come riportato in Tabella 32.

Tabella 32: Classificazione e determinazione quantitativa dei diversi prodotti della pirolisi.

Prodotti di pirolisi	Determinazione quantitativa
Olio leggero - cera	Contenuto presente nella beuta (olio leggero) e frazione solida (cera) presente nel raccordo, nel condensatore e nella giunzione; la cera, previo riscaldamento con una pistola termica, è stata fatta scivolare all'interno della beuta insieme all'olio leggero. Il peso è ricavato per differenza di peso dei vari componenti prima/dopo la pirolisi.
Char	Quantità di solido presente nel reattore a fine processo, valutato al netto del peso del reattore
Olio pesante	Residuo liquido che rimane nel reattore post pirolisi. È determinato mediante la formula: $(g_{reattore\ post\ pirolisi} - g_{reattore\ iniziale}) - (g_{olio\ l./cera} + g_{char})$
Gas	Differenza tra massa iniziale del campione e masse degli altri prodotti ottenuti

Sulla base delle quantificazioni eseguite, sono state valutate le rese dei singoli prodotti formati, espresse in percentuali in peso, in relazione alla massa iniziale del campione, utilizzando la seguente relazione:

$$\%p/p = \frac{\text{resa in grammi}}{\text{peso campione}} \cdot 100$$

La frazione gassosa è stata caratterizzata quantitativamente mediante tecniche gas cromatografiche (GC-TCD e GC-FID). In particolare, l'analisi quantitativa dei composti inorganici presenti nella frazione gassosa è stata effettuata utilizzando un gascromatografo Trace GC Ultra di Thermo Scientific che dispone di una colonna capillare CARBOXEN 1010 PLOT della Supelco in silice fusa in grado di separare gas (CO_2 , CO , H_2 , N_2 , O_2) ed un rivelatore a conducibilità termica (TCD). Come gas carrier è stato utilizzato un flusso di 30 ml/min di He. I composti organici (C1-C5), invece, sono stati quantificati utilizzando un gascromatografo Trace 1300 di Thermo Scientific dotato di una colonna VOCOL di Supelco (60 m x 0,32 mm x 1,8 μm), realizzata in silice fusa, e di un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID). Per ciascuna replica sono stati prelevati direttamente dalla gas-bag 10 μl con una micro-siringa graduata ed iniettati in colonna per iniezione diretta. Per ogni campione sono state effettuate tre repliche. La determinazione della percentuale in volume dei singoli composti è stata ottenuta integrando le aree dei picchi cromatografici ed intersecando i valori ottenuti con una retta di taratura realizzata mediante metodo dello standard esterno, cioè, iniettando soluzione standard dei componenti da determinare a concentrazione nota e crescente.

Inoltre, si è proceduto ad effettuare le analisi di caratterizzazione sul char. Quest'ultimo presentava al suo interno tracce di olio/cera derivanti dalla fase di separazione e raccolta dei diversi prodotti della pirolisi (Figura 60a); per tale ragione è stato necessario sottoporlo a 3 cicli di riscaldamento e stazionamento per 30 minuti a 250 °C in atmosfera inerte di azoto all'interno del reattore Lenton in modo da far volatilizzare i residui di olio/cera. Successivamente è stato polverizzato (Figura 60b) con un pestello all'interno di un piccolo mortaio in ceramica ed è stato caratterizzato attraverso l'analisi termica, l'analisi immediata, l'analisi elementare e la determinazione del potere calorifico, utilizzando le tecniche e le strumentazioni descritte in precedenza.

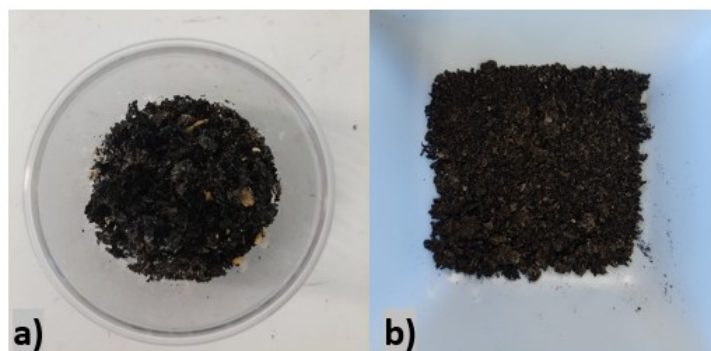


Figura 60: Char pretrattamento (a) e post-trattamento (b)

In Tabella 33 si riportano le rese medie ottenute dalle tre prove di pirolisi effettuate sul campione eterogeneo di plastiche selezionate dal pannello, del peso di 10 g, la cui composizione è riportata in Tabella 30.

Tabella 33: Rese in % p/p dei diversi prodotti ottenuti dalla pirolisi

Prodotto pirolisi	Resa [% p/p]
Olio leggero/cera	52,8
Char	16,5
Olio pesante	19,5
Gas	11,2

La pirolisi è stata condotta alla temperatura di 500 °C per una durata di 10 minuti e i primi vapori tra il reattore

e il condensatore di Graham si sono sviluppati intorno alla temperatura di 300 °C.

Dalla tabella sopra riportata si evince che le prove condotte hanno garantito una buona resa in peso (superiore al 50 % p/p) in olio leggero/cera (Figura 61), generalmente considerato come il prodotto di pirolisi più pregiato. La frazione di gas ottenuta invece non risulta particolarmente elevata (11,2 % p/p), risultando inferiore sia al char (pari al 16,5 % p/p) che all'olio pesante (19,5 % p/p).



Figura 61: Olio leggero/cera prodotto durante le prove di pirolisi

16.6 Caratterizzazione chimico-fisica del char prodotto dalla pirolisi

Di seguito si riportano i risultati ottenuti dalle analisi di caratterizzazione chimico/fisica eseguite sul char, depurato dai residui di cera presenti al suo interno. Si ricorda che Δ_d rappresenta la variazione di peso che il campione subisce nel corso della degradazione termica.

Tabella 34: Risultati delle analisi di caratterizzazione chimico/fisica eseguite sul char

Analisi termica TG/DSC	T_m [°C]	$T_{d,i}$ [°C]	$T_{d,p}$ [°C]	Δ_d [% p/p]
	-	245 ± 1	456 ± 1	$13,75 \pm 0,07$
Analisi immediata	Umidità [%p/p]	Solidi volatili [%p/p]	Carbonio fisso [%p/p]	Cenere [%p/p]
	$0,58 \pm 0,03$	$19,9 \pm 0,3$	30 ± 2	49 ± 2
Analisi elementare	N [%p/p]	C [%p/p]	H [%p/p]	S [%p/p]
	$0,24 \pm 0,02$	$47,2 \pm 0,7$	$2,78 \pm 0,06$	$0,38 \pm 0,1$
Potere calorifico	PCS [MJ/kg]		PCI [MJ/kg]	
	$29,23 \pm 0,11$		28,62	

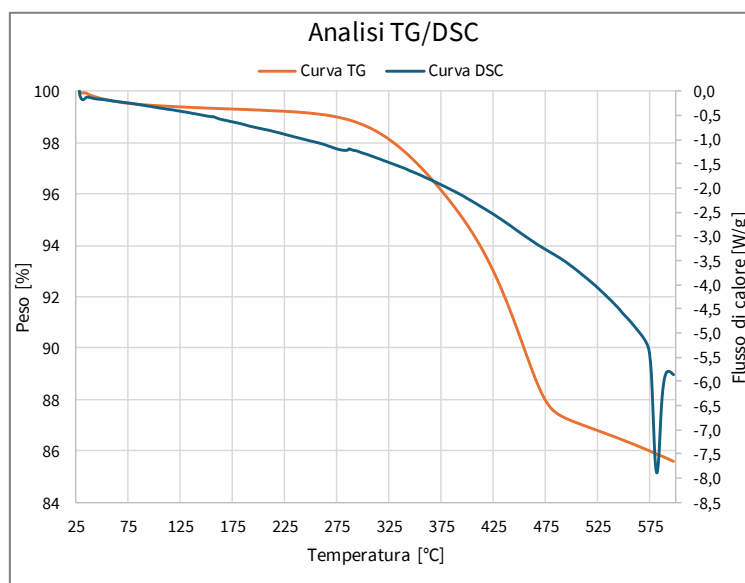


Figura 62: Diagramma TG/DSC del char

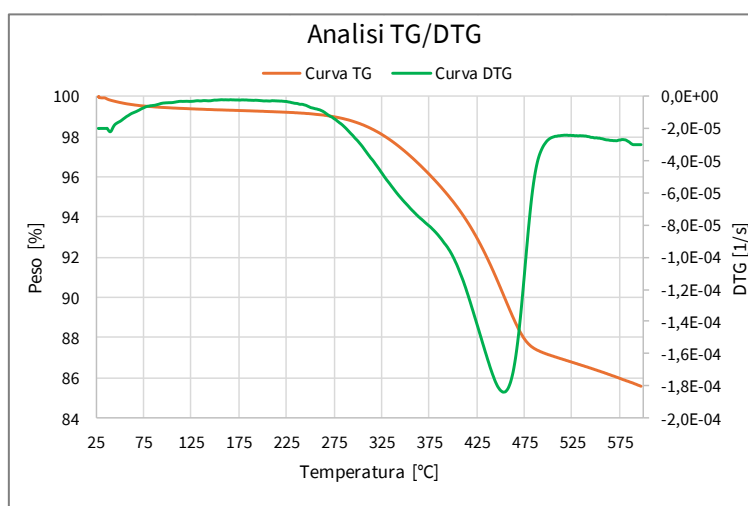


Figura 63: Diagramma TG/DTG del char

Dai risultati delle prove calorimetriche si evince che il potere calorifico inferiore del char, pari a 28,62 MJ/kg, è inferiore a quello medio di un carbon fossile (pari a 33 MJ/kg), ma comunque interessante elevato se si considera l'elevato contenuto di cenere (rispetto a quello della frazione organica volatile) che impoverisce il char di tutti gli atomi combustibili. Il char è considerato solitamente un materiale di scarto di questi processi ma ha comunque caratteristiche interessanti come, appunto, un elevato potere calorifico e la possibilità di essere trasformato in un materiale con elevata area superficiale (Hussin et al. 2021).

16.7 Analisi quantitativa dei gas prodotti dalla pirolisi

In Tabella 35 sono riportati i risultati dell'analisi quantitativa, condotta mediante tecnica GC-TCD GC-FID, dei gas derivanti dalla pirolisi. I valori sono al netto dell'azoto, dal momento che in un impianto reale tale gas non è presente.

Le specie idrocarburiche presenti in miscela sono state raggruppate in modo da suggerirne una possibile destinazione.

Tabella 35: Risultati dell'analisi GC-FID / GC-TCD dei gas di pirolisi

Gas	% volume
C ₁	14,4
C ₂ -C ₅	35,0
H ₂	7,52
CO	26,8
CO ₂	16,4

Dai risultati emerge che la concentrazione di C₂-C₅, pari al 35 % in volume non è elevata, sebbene risulti superiore a quella di tutte le altre frazioni valutate. Seguono il monossido di carbonio (CO) e l'anidride carbonica (CO₂), pari, rispettivamente, al 26,8 % e al 16,4 %, la cui presenza è giustificata dall'elevato tenore di ossigeno riscontrato in tutti i polimeri che compongono il campione di pirolisi. Il metano (C₁) e l'idrogeno, infine, sono presenti con una concentrazione pari, rispettivamente al 14,4 % e al 7,52 % in volume.

Riguardo a una possibile destinazione commerciale, le specie idrocarburiche comprese nel range C₂-C₅, previa separazione di CO₂ e CO, potrebbero essere compresse per ottenere una miscela con una composizione simile a quella del GPL (gas di petrolio liquefatto) convenzionale. La frazione incondensabile ottenuta, costituita da metano (C₁), monossido di carbonio ed idrogeno, potrebbe essere utilizzata come combustibile industriale (gas d'acqua), mentre il metano è utilizzato sia in ambito industriale per la produzione di energia elettrica che in ambito domestico per il riscaldamento dell'acqua, per la cottura di cibi e per il riscaldamento degli ambienti.

Inoltre, il monossido di carbonio e l'idrogeno sono i costituenti principali del syngas, utilizzato per la sintesi di combustibili o di ammoniaca.

16.8 Analisi semiquantitativa dell'olio prodotto dalla pirolisi

In Tabella 36 sono riportati i risultati dell'analisi semiquantitativa, condotta mediante tecnica GC-MS dell'olio derivante dalla pirolisi termica.

Tabella 36: Risultati dell'analisi GC-MS dell'olio di pirolisi: distribuzione delle specie chimiche presenti riunite in classi di composti

Classi di composti	Amount %
alifatici	17,91
monoaromatici	5,93
fenoli	15,16
poliaromatici	7,86
ossigenati	45,17
ossigenati con N	6,13

In generale lo strumento utilizzato permette di identificare i vari composti presenti nell'olio derivante dalla pirolisi, costituita principalmente da composti organici, in particolare idrocarburi con e senza presenza di eteroatomi, con punto di ebollizione (p.e.) molto diverso tra loro dai C₅ (composti organici con cinque atomi di carbonio) molto volatili (p.e. 36 °C), fino ai C₄₀ (p.e. 522 °C) estremamente poco

volatili. Lo spettrometro di massa, rappresenta il rivelatore ideale per la gascromatografia, perché permette di analizzare in tempo reale i singoli picchi in uscita dalla colonna, effettuando sia un'analisi qualitativa che quantitativa con limiti di rivelabilità estremamente bassi, nell'ordine dei picogrammi e in alcuni casi anche dei femtogrammi; lo spettro ottenuto consente quindi di ricostruire la formula dei diversi analiti incogniti presenti nella miscela con percentuali di confidenza più o meno elevate, mediante l'identificazione dei frammenti in base alla loro massa atomica, anche attraverso il confronto dello spettro ottenuto con uno dei numerosi spettri memorizzati nella banca dati (effettuato dal software in dotazione). Così facendo è possibile condurre sugli oli di pirolisi l'analisi qualitativa e come nel nostro caso, confrontando tra loro le aree dei picchi relativi ad ogni analita e al variare delle condizioni di reazione, è possibile condurre anche un'analisi semiquantitativa.

Per lo studio in esame lo strumento utilizzato è un Thermo TRACE GC-MS (Rivelatore di massa a singolo quadrupolo "ISQ-QD" prodotto da Thermo Fisher Scientific) dotato di una colonna capillare DB5-MS (30 m × 0,25 mm). L'elio è stato utilizzato come carrier gas con portata costante di 1,0 ml/min. L'iniettore in dotazione è un PTV con rampa di temperatura fino a 250 °C. La programmata GC parte da un'isoterma a 40 °C per poi salire tramite due rampe fino a 320 °C. I picchi cromatografici sono stati identificati mediante libreria NIST e dal confronto di standard esterni, quando disponibili. L'integrazione dei picchi è stata realizzata utilizzando il software integrato Chromeleon 7.

L'olio di pirolisi in combinazione con la cera è stato analizzato previo riscaldamento, in concentrazione pari all'1% diluito in solventi diversi: pentano, acetone e diclorometano; i solventi organici di polarità differente sono stati testati per verificare quale fosse il più efficace nel portare in soluzione i diversi analiti. Le analisi non hanno evidenziato grandi differenze tra i solventi, ma la migliore separazione si è ottenuta con diclorometano, il relativo cromatogramma è riportato in Figura 64.

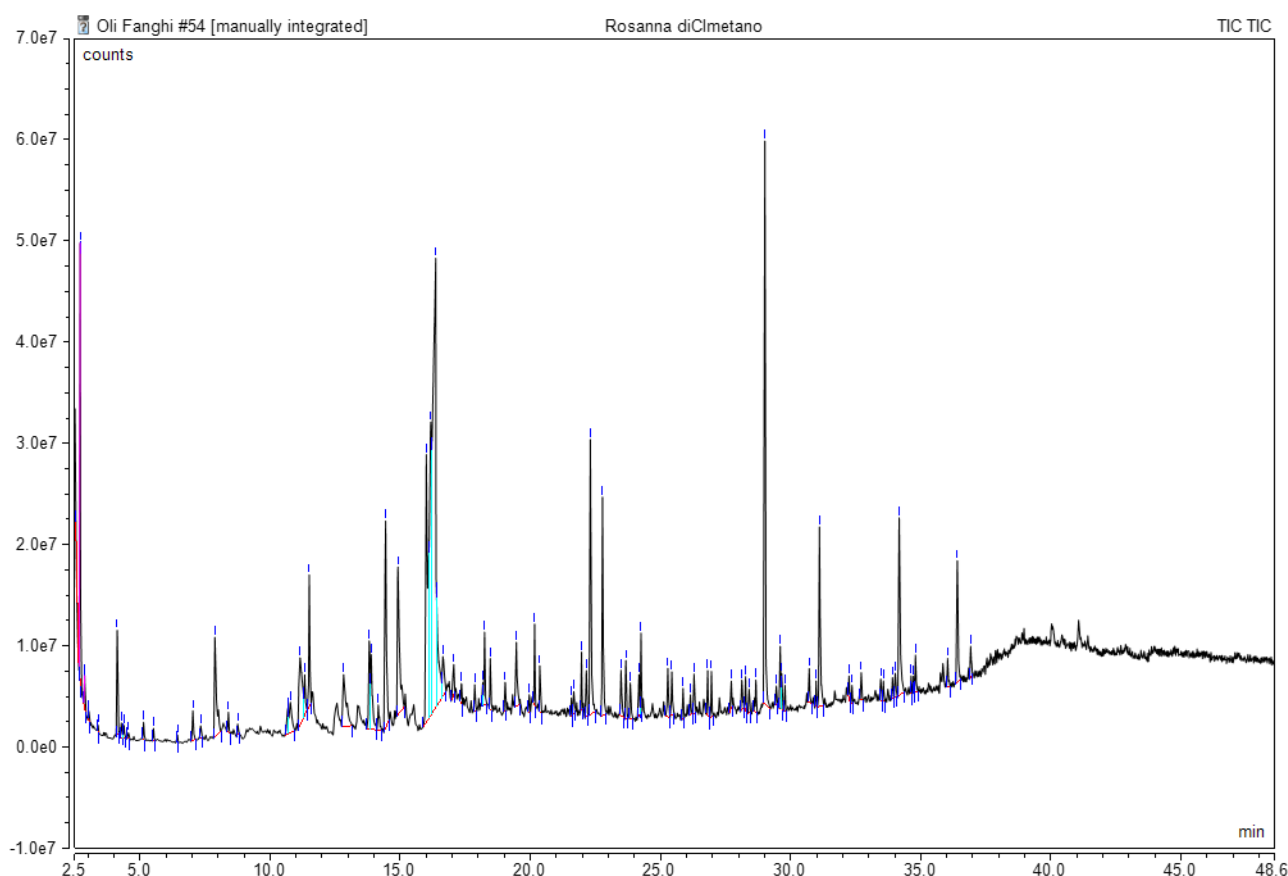


Figura 64: Cromatogramma GC-MS dell'olio di pirolisi diluito con diclorometano

Come mostrato in Tabella **36**, per valutare al meglio le caratteristiche dell'olio di pirolisi in termini di composizione, sono state valutate le aree relative dei singoli analiti ottenute dall'elaborazione del cromatogramma e gli stessi composti sono stati raggruppati in classi diverse: idrocarburi alifatici, monoaromatici (alchil- e alchenilbenzeni), poliaromatici o altri idrocarburi aromatici, composti fenolici, altri composti ossigenati (alcoli, esteri, etc.) e ossigenati con presenza di azoto. Le percentuali relative dei composti appartenenti ai diversi gruppi sono state quindi sommate per poter operare un confronto semiquantitativo tra le diverse classi di composti. Come si può vedere vi è una particolare abbondanza di composti ossigenati che derivano principalmente dalla decomposizione del PET e dell'EVA (presenti in maggiore quantità nel campione di partenza); Il PET è ricco in struttura di ossigeno e gruppi aromatici, e si degrada principalmente tramite decarbossilazione con un meccanismo di scissione casuale dei legami estere nella catena principale. La pirolisi del PET è un processo delicato in quanto produce prodotti ossigenati simili a cera che possono accumularsi nell'olio e possono intasare i tubi di flusso, tali difficoltà si possono superare, almeno parzialmente utilizzando opportuni catalizzatori. (Sembiring et al. 2018). La pirolisi dell'EVA invece produce principalmente acido acetico nel primo stadio di decomposizione che inizia intorno a 270°C, quindi alcani, alcheni e idrocarburi aromatici anch'essi presenti in miscela (Li,F et al,2024)

Infine, in Tabella **37** sono indicati con le loro rispettive % i composti più abbondanti presenti in miscela, tra questi il principale è l'acido benzoico che deriva dalla decomposizione termica del PET insieme al biphenil (Pal et al, 2024) e i metilfenoli prodotti dalla decomposizione termica del PPO (Montaudo et al,

1994) e i suoi derivati. I fenoli sono composti molto richiesti dall'industria perché possono essere impiegati come precursori polimerici, o come reattivi nei settori delle vernici e degli adesivi e delle resine (Ikeda et al, 2008). Rilevante anche la presenza di monoaromatici derivati principalmente dalla decomposizione di polimeri aromatici (Li, M et al, 2024), tali composti come toluene, etilbenzene e xileni (presenti ma in percentuali minori) sono elementi costitutivi fondamentali nell'industria petrolchimica con enormi richieste di mercato. Ad esempio, il toluene è un'importante materia prima per produrre poliuretani o può essere miscelato con la benzina per aumentare il numero di ottano.

Tabella 37: Risultati dell'analisi GC-MS dell'olio di pirolisi: principali composti presenti in miscela

Composto presente in miscela	Amount %
Toluene	1,04
Styrene	3,62
Phenol	2,6
1-Decene	1,5
Phenol, 2-methyl-	1,1
Phenol, 2,6-dimethyl-	1,56
1-Undecene	1,27
Vinyl benzoate	3,55
Phenol, 2,4-dimethyl-	4,33
Phenol, 2,4,6-trimethyl-	4,14
Benzoic acid	17,5
Octanediamide, N,N'-di-benzoyloxy-	2,67
Biphenyl	1,07
Isopropyl phenyl ketone	3,74
Quinoline, 6-methoxy-, 1-oxide	2,85

In ultima analisi, tra le ipotesi di valorizzazione dei polimeri di scarto questi si possono trasformare in una potenziale fonte di combustibile alternativo, ad esempio, a supporto della delaminazione di ulteriori moduli o utilizzati per applicazioni aggiuntive per rendere il processo di riciclo di questi moduli autosufficiente (Farrel et al, 2019).

17 Interazione con la piattaforma IEMAP

La piattaforma IEMAP è stata implementata associando al file metadata "Chracterization of a dismissed panel.xlsx" i dati relativi alla struttura composizionale del pannello di Tipo B. In particolare, al file metadata sono stati associati 31 file (Figura 65) relativi alla caratterizzazione della struttura composizionale del pannello.

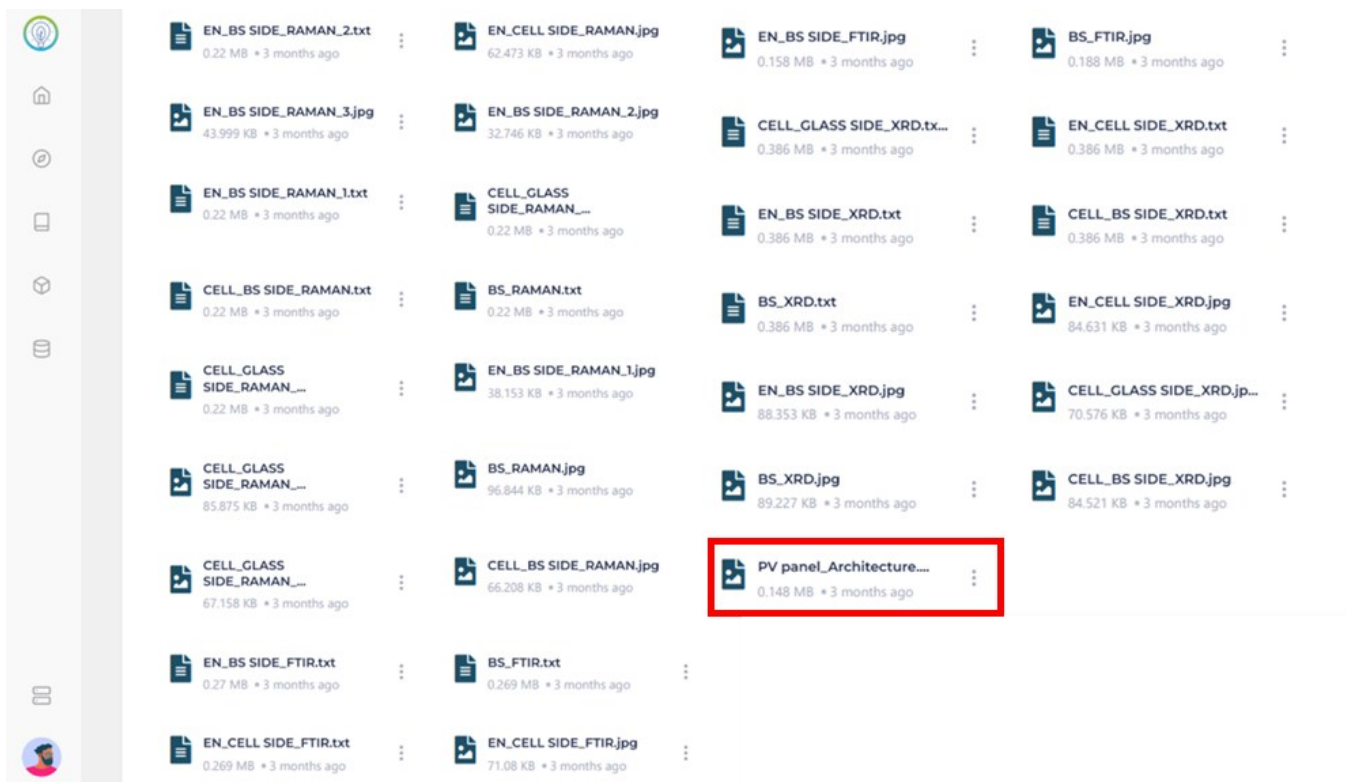


Figura 65: File associati al file metadata “Chracterization of a dismissed panel.xlsx”

In Figura 65, tra i 31 file caricati associati al pannello di Tipo B, è evidenziato in rosso il file jpeg “PV panel_Architecture”. Esso contiene l’immagine riportata in Figura 66, dove è mostrata in cross section la struttura del pannello rilevata al microscopio ottico (data anche in Figura 9 del presente report).

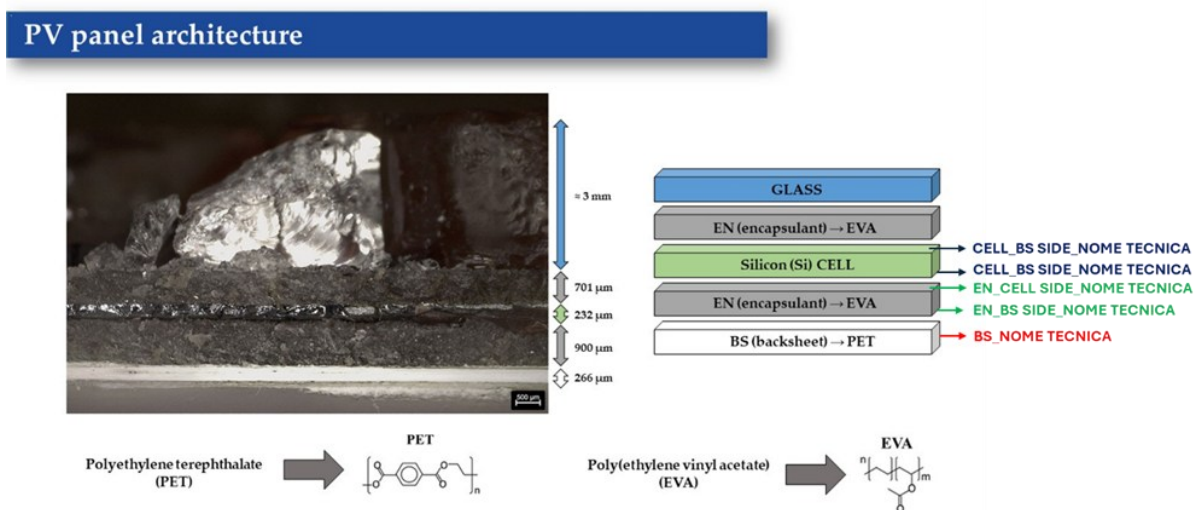


Figura 66: Immagine “PV panel_Architecture” presente nel file JSON “Chracterization of a dismissed panel”

Inoltre, il file jpeg riporta la nomenclatura utilizzata per i singoli strati costituenti il pannello (BS, EN e CELL rispettivamente per il backsheet, l’agente incapsulante e la cella) e l’identificazione dei materiali costituenti ciascuno strato, ottenuta mediante le diverse tecniche di analisi illustrate nella Sezione 2.2. Tutti gli spettri

ottenuti sulle due facce di ogni singolo strato sono stati caricati sulla piattaforma in formato sia txt che jpeg, usando per l'incapsulante e per la cella la seguente nomenclatura (Figura 66):

NOME DELLO STRATO_ NOME DELLA FACCIA_ NOME DELLA TECNICA DI ANALISI.

Per il backsheet, essendo esso costituito da un solo strato ed essendo identiche le misure sulle due facce, si è scelto di usare la seguente nomenclatura:

BS_ NOME DELLA TECNICA DI ANALISI.

18 Conclusioni

I pannelli fotovoltaici sono matrici eterogenee costituite da materiali differenti: il vetro, i materiali plastici, la frazione metallica etc.

Hanno una struttura a strati, sigillati da polimeri che rende difficile la separazione ai fini del recupero e della valorizzazione dei materiali costitutivi.

Le operazioni di disassemblaggio e il successivo trattamento fisico-meccanico hanno permesso di separare le frazioni contenenti i materiali polimerici da quelle contenenti i metalli.

I metalli presenti nella cornice di Alluminio e nei perni e viti di ancoraggio (17-31 %), una volta separati possono essere direttamente avviati al riciclo secondo le filiere già consolidate; mentre i metalli presenti nelle celle e nei contatti elettrici tra celle (bandelle) devono essere estratti e purificati (4-7 %).

La caratterizzazione ha messo in evidenza che gli elementi presenti in maggior quantità sono rispettivamente: l'Ag nelle celle e il Cu nelle bandelle. La differente composizione chimica delle bandelle e delle celle ha reso necessario trattare separatamente le due matrici.

Nonostante i pannelli esaminati sono molto diversi tra loro per tipologia e % di Ag e Cu, il processo messo a punto ha permesso di recuperare questi elementi con grado di purezza e speciazione definita in tutte e due le tipologie.

In particolare, l'Ag è stato recuperato con purezza > 96 % sotto forma di AgBr e il Cu sotto forma di CuC_2O_4 con la stessa purezza. Tenendo conto del fatto che i prodotti di processo sono composti con caratteristiche definite (forma chimica e purezza) possono essere utilizzati nei settori produttivi dove tali sostanze hanno impiego. Ad esempio, il bromuro di argento è una sostanza fotosensibile utilizzata in grafica e fotografia mentre l'ossalato di rame può essere utilizzato come pigmento.

Il contenuto in plastica dei PV studiati in questo lavoro è compreso tra il 15-20 % p/p tenendo conto anche della scatola di giunzione. Nel caso di un recupero della frazione in plastica dal PV, si è ipotizzato di inviare suddetta frazione a vie di valorizzazione che prevedano il riciclo chimico e meccanico. Le plastiche maggiormente presenti nei PV sono l'EVA, usato come incapsulante, e il backsheet che nelle due tipologie di PV indagati erano costituiti rispettivamente da PVF/PMMA e PET. A questo punto, considerate le attività svolte sul sistema Proteo, la disponibilità di PV e le caratteristiche del PV stesso, la fase di caratterizzazione delle plastiche e le prove di riciclo sono state condotte sul PV di tipo B. Tutte le plastiche presenti sono state quindi caratterizzate dal punto di vista termo-chimico evidenziando alcune caratteristiche come l'assenza di composti alogenati che le rendono potenzialmente interessanti per processi di riciclo. In particolare, il backsheet costituito da una fase polimerica predominante in PET, essendo stato recuperato in modo pulito dal PV grazie all'azione di Proteo, si è rilevato esser costituito da una frazione plastica omogenea ed è stato sottoposto a prove di riciclo meccanico mediante estrusione a filamento. Sebbene non sia stato possibile con la sequenza di prove di estrusione eseguite

in scala banco, ottenere una bobina idonea allo stampaggio 3D con tecnica FDM, a causa di un intervallo termico di transizione liquido-solido molto ristretto del PET, si ritiene che il materiale, per le sue caratteristiche chimico-fisiche, possa essere promettente in percorsi di riciclo meccanico. Per tale scopo potrebbe essere opportuno effettuare una valutazione dell'indice di fluidità (MFI) e della reologia del materiale proveniente dal backsheet al fine di ottenere informazioni puntuali sul comportamento fluidodinamico e reologico dello stesso in relazione al processo di estrusione e/o alla sua valorizzazione tramite additivazione anche con polimero vergine/cariche o altri processi di riciclo meccanico (es. stampaggio ad iniezione).

Nella seconda ipotesi tutta la plastica presente ha costituito un campione, nel rispetto della composizione merceologica determinata, da sottoporre a pirolisi termica. La frazione olio/cera costituisce il prodotto principale con una resa del 53 % p/p. Questa frazione è caratterizzata da composti interessanti quali alifatici, monoaromatici e fenoli che possono essere impiegati dall'industria chimica. Tutti i prodotti ottenuti hanno un buon potere calorifico che ne giustifica l'impiego come combustibili. I dati relativi alla struttura composizionale dei pannelli di partenza, ai processi sviluppati e ai prodotti ottenuti sono stati forniti alla piattaforma IEMAP mediante file metadata a cui sono stati associati i file relativi alle caratterizzazioni e ai processi sviluppati.

Riferimenti

Enfsolar

<https://it.enfsolar.com/pv/backsheet>, consultato il 13 marzo 2025.

Peltola, 2016

“New era in backsheet materials?”, Jorma Peltola Technical Director, Americas & EU, Cybrid Technologies Inc., QM Magazine 2016 <https://it.scribd.com/document/598893820/PV-New-Era-in-Backsheet-Materials>, consultato il 13 marzo 2025.

Aziz et al., 2019

Aziz S. B., Abdullah O. G., Brza M. A., Azawy A. K., Tahir D. A., Effect of carbon nano-dots (CNDs) on structural and optical properties of PMMA polymer composite. *Results Phys.* **15**, 102776 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102776>

Badiee et al., 2016

Badiee A., Ashcroft I.A., Wildman R.D., The thermo-mechanical degradation of ethylene vinyl acetate used as a solar panel adhesive and encapsulant. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **68**, 212 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2016.03.008>

Buerhop-Lutz et al., 2021

Buerhop-Lutz C., Stroyuk O., Pickel T., Winkler T., Hauch J., Peters I. M., PV modules and their backsheets - A case study of a Multi-MW PV power station. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **231**, 111295 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111295>

Cafiero et al. 2021

Cafiero L., De Angelis D., Di Dio M., Di Lorenzo P., Pietrantonio M., Pucciarmati S., Terzi R., Tuccinardi L., Tuffi R., Ubertini A., Characterization of WEEE plastics and their potential valorisation through the production of 3D printing filaments. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **9**, 105532 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105532>

Cali et al., 2022

Cali M., Hajji B., Nitto G., Acri A., The Design Value for Recycling End-of-Life Photovoltaic Panels. *Applied Sciences* **12**, 9092 (2022). <https://doi.org/10.3390/app12189092>

Chowdhury et al., 2020

Chowdhury S., Rahman K. S., Chowdhury T., Nuthammachot N., Techato K., Akhtaruzzaman M., Tiong S. K., Sopian K., Amin N., An overview of solar photovoltaic panels' end-of-life material recycling. *Energy Strategy Reviews* **27**, 100431 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.esr.2019.100431>

Dias et al., 2017

Dias P., Javimczik S., Benevit M., Veit H., Recycling WEEE: Polymer characterization and pyrolysis study for waste of crystalline silicon photovoltaic modules. *Waste Management* **60**, 716 (2017).

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.036>

Donelli et al., 2010

Donelli I., Freddi G., Nierstrasz V. A., Taddei P., Surface structure and properties of poly-(ethylene terephthalate) hydrolyzed by alkali and cutinase. *Polym. Degrad. Stab.* **95**, 1542 (2010).

<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.06.011>

Divya et al., 2023

Divya A., Adish T., Kaustubh P., Zade P. S., Review on recycling of solar modules/panels. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **253**, 112151 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.112151>

Eder et al., 2020

Eder G. C., Lin Y., Voronko Y., Spoljaric-Lukacic L., On-Site Identification of the Material Composition of PV Modules with Mobile Spectroscopic Devices. *Energies* **13**, 1903 (2020).

<https://doi.org/10.3390/en13081903>

Farrell et al., 2019

Farrell, C., Osman, A.I., Zhang, X., Murphy A., Doherty R., Morgan K., Rooney D. W., Harrison J., Coulter R., Shen D., Assessment of the energy recovery potential of waste Photovoltaic (PV) modules. *Sci Rep* **9**, 5267 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-41762-5>

Ghahremani et al., 2024

Ghahremani A., Adams S. D., Norton M., Khoo S. Y., Kouzani, A. Z., Delamination Techniques of Waste Solar Panels: A Review. *Clean Technologies* **6**, 280 (2024). <https://doi.org/10.3390/cleantechnol6010014>

Han et al., 2023

Han, Q., Gao, Y., Su, T., Qin, J., Wang, C., Qu, Z., & Wang, X. (2023). Hydrometallurgy recovery of copper, aluminum and silver from spent solar panels. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **11**, 109236.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109236>

Hong et al., 1992

Hong, J. W., Lando, J. B., Koenig, J. L., Chough, S. H. & Krimm, S. Normal-mode analysis of infrared and Raman spectra of poly(vinyl fluoride). *Vib. Spectrosc.* **3**, 55 (1992).

Ikeda et al., 2008

Ikeda, A., Katoh, K., & Tagaya, H., Monomer recovery of waste plastics by liquid phase decomposition and polymer synthesis. *Journal of materials science* **43**, 2437 (2008). <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2030-y>

Jaunich M., Böhning M., Braun U., Teteris G., Stark W. Investigation of the curing state of ethylene/vinyl acetate copolymer (EVA) for photovoltaic applications by gel content determination, rheology, DSC and FTIR. *Polymer Testing* **52**, 133 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.03.013>

Kempe M. D. and Wohlgemuth J. H., "Evaluation of temperature and humidity on PV module component degradation," 2013 IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), Tampa, FL, USA, 2013, pp. 0120-0125, doi: 10.1109/PVSC.2013.6744112.

Li, F., Tao, J., Kumar, A., Zhang, J., Sun, Y., Guo, W., ... & Chen, G., Pyrolysis characteristics and kinetics of waste photovoltaic module: A TG-MS-FTIR study. *Journal of Cleaner Production* **444**, 141267 (2024). [10.1016/j.jclepro.2024.141267](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.141267)

Li, M., Wang, W., & Yu, J. (2024). Comparison of the pyrolysis behavior of PC, ABS and PC/ABS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 106774. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106774>

Montaudo, G., Puglisi, C., Rapisardi, R., & Samperi, F., Primary thermal degradation processes of poly (ether-sulfone) and poly (phenylene oxide) investigated by direct pyrolysis-mass spectrometry. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **195**, 1225 (1994). <https://doi.org/10.1002/macp.1994.021950410>

Nyambo Calistor, Wilkie Charles A., Layered double hydroxides intercalated with borate anions: Fire and thermal properties in ethylene vinyl acetate copolymer, *Polymer Degradation and Stability* **94** (2009) 506–512 <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.02.001>

Pal S. K., Prabhudesai V. S., Mohant, K., Vinu R., Red Mud as a Potential Catalyst for Petrochemicals Production from Oxygenated Aromatic Plastic Wastes via Fast Pyrolysis. *ChemCatChem*, e202401411 (2024). <https://doi.org/10.1002/cctc.202401411>

Peng et al., 2022

Peng Y., Wang Y., Ke L., Dai L., Wu Q., Cobb K., Zeng Y., Zou R., Liu Y., Ruan R., A review on catalytic pyrolysis of plastic wastes to high-value products. *Energy Convers Manag.* **254**, 115243 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115243>

Ramírez-Hernández et al., 2019

Ramírez-Hernández, A. et al. Fingerprint analysis of FTIR spectra of polymers containing vinyl acetate. *DYNA* **86**, 198–205 (2019). <https://doi.org/10.15446/dyna.v86n209.77513>

Sembiring et al., 2018

Sembiring F., Purnomo C.W., Purwono S., Catalitic pyrolysis of waste plastic mixture. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, IOP Publishing **316**, 012020 (2018). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/316/1/012020>

3devo, 2020

Report 3devo- 100 % Recycled PET Bottles, Shredding & Extrusion Walkthrough, 2020.

<https://4595257.fs1.hubspotusercontent-na1.net/hubfs/4595257/Knowledge%20Base%20Import/Recycled-PET-Material-Report.pdf>, consultato il 13 marzo 2025.

Trivedi et al., 2023

Trivedi H., Meshram A., Gupta, R. (2023). Recycling of photovoltaic modules for recovery and repurposing of materials. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **11**, 109501 (2023).

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109501>