



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

**TESI DI LAUREA IN INGEGNERIA DEI  
PROCESSI INDUSTRIALI E DEI MATERIALI**  
(Laurea triennale DM 270/04 – indirizzo processi industriali)

**PANNELLI FOTOVOLTAICI: PROCESSI DI  
RICICLAGGIO E CONVENIENZA ECONOMICA**

*Relatore: Prof. Alberto Bertucco*  
*Correlatore: Ing. Luca Vecchiato*

*Laureanda: CHIARA COMPER*

*ANNO ACCADEMICO 2011 – 2012*



## **SOMMARIO**

Questo lavoro è stato svolto nell'ambito dell'esperienza di tirocinio presso l'azienda Elite Ambiente di Grisignano di Zocco (VI), che si occupa di raccolta, recupero e smaltimento di rifiuti, bonifiche ambientali e raccolta di amianto, ed è interessata all'argomento del recupero e riciclaggio dei pannelli fotovoltaici, in una prospettiva futura di forte crescita delle quantità di pannelli non più funzionanti da smaltire. Vengono quindi trattate le caratteristiche principali delle diverse tipologie di dispositivi sul mercato e quelle dei prodotti che sono invece ancora in fase di sviluppo e vengono poi descritti i processi di riciclaggio fino ad ora applicati. Non essendosi attualmente accumulate sufficienti quantità di dispositivi dismessi, si tratta di processi, informazioni e dati di difficile reperimento. Infine viene calcolata la convenienza economica del riutilizzo dei materiali che costituiscono i pannelli fotovoltaici, allo scopo di realizzare nuovi dispositivi con materiale di recupero, piuttosto che partire da materiale vergine.



# INTRODUZIONE

Lo scopo di questa tesi è stato di analizzare la questione legata al processo di riciclaggio dei pannelli fotovoltaici, tema che inizia ad essere al centro dell'attenzione per gli addetti nel settore visto il quantitativo di dispositivi installati. La durata media di un pannello è di circa 20 anni ed è proprio ora che iniziano ad accumularsi le prime ingenti quantità di moduli da smaltire. Durante il funzionamento di un impianto fotovoltaico non si ha alcuna emissione in atmosfera di sostanze inquinanti (come NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>) né di gas serra (CO<sub>2</sub>); bisogna pertanto trovare una soluzione tecnologica per il riciclaggio prima che questi dispositivi diventino un problema vero e proprio, accumulandosi nelle discariche e trasformandosi così, da prodotti per la salvaguardia dell'ambiente, in un rifiuto elettronico potenzialmente pericoloso.

Con il termine “fine vita” di un dispositivo si intende ogni processo che accade dopo la sua dismissione come ad esempio il ritiro, il riuso del prodotto o dei suoi componenti, il recupero dei materiali costituenti, l'incenerimento o il deposito in discarica. Si sottolinea che queste due ultime soluzioni comporterebbero uno spreco modesto di materiali che sono ancora di elevato valore. Il wafer di silicio, ad esempio, ha una durata di un centinaio di anni, il vetro, se intatto, può assicurare a lungo alla sua funzione di protezione, e lo stesso vale per la cornice in alluminio, mentre ciò che provoca la dismissione dopo vent'anni sono i contatti elettrici che incorrono in ossidazione e pertanto perdono la loro funzionalità.

È di grande importanza approfondire i problemi che possono essere causati da pannelli fotovoltaici una volta cessata la loro attività, poichè l'attenzione non va posta solo ai benefici derivanti dalla loro attività, ma anche agli scompensi e all'impatto ambientale che avranno le fasi relative al riciclo.

Attualmente le imprese che operano nel settore si stanno sempre più impegnando nel processo di riciclaggio dei moduli per recuperare in maniera efficiente quanto più materiale possibile e quindi ottenere un bilancio energetico e ambientale che sia positivo. La Comunità Europea inoltre, con la Direttiva 2008/98/CE relativa ai rifiuti, ha affidato al produttore stesso la responsabilità dei suoi prodotti nelle fasi di fine vita, smaltimento o riciclo, inserendo nel prezzo iniziale del bene i costi per il trattamento dei rifiuti. Questa direttiva ha lo scopo di promuovere il “Life Cycle Thinking” secondo il principio “chi inquina paga” definito dall'articolo 174 del trattato che istituisce la Comunità Europea.

In seguito al processo di riciclo, i materiali di valore possono quindi venire riutilizzati ottenendo un vantaggio economico e ambientale e trasformando il prodotto giunto a fine vita in nuova materia prima, nonché riducendo il quantitativo di rifiuti da smaltire.

Nella prima parte di questo elaborato, si vuole rimarcare la funzionalità dei dispositivi fotovoltaici a favore dell'ambiente, in opposizione ai cambiamenti climatici che avanzano velocemente e in silenzio, causati principalmente dalle tradizionali fonti energetiche quali carbone e petrolio. Le energie rinnovabili sono l'arma necessaria per combattere il surriscaldamento globale, il quale si sostiene essere il collegamento tra le singole catastrofi che si verificano in zone del mondo non collegate tra loro, come alluvioni, siccità, estinzione di esemplari di flora e fauna. La tecnologia fotovoltaica, così come le altre tecnologie che sfruttano fonti naturali per produrre energia, è oggi oggetto di studi per numerosi ingegneri, scienziati ed esperti, che collaborano per migliorarne ed aumentarne l'efficienza. La necessità di combattere la crisi climatica consiste in una vera e propria sfida che si deve vincere per garantire alle generazioni future un pianeta sano e ricco così come noi oggi lo possiamo ammirare.

Il nostro Paese, nel settore fotovoltaico, ha ottenuto grandi risultati, posizionandosi al primo posto nella classifica mondiale per potenza fotovoltaica installata nel 2011 (più di 300.000 dispositivi) mentre nei primi mesi del 2012 il ritmo è rallentato in corrispondenza della riduzione delle incentivazioni. Purtroppo si registrano forti ostacoli alla diffusione del fotovoltaico, che fornisce energia pulita e “gratuita”, posti da coloro che hanno poteri tali da influenzarne l'incentivazione poiché, nel caso di forte diffusione di questi dispositivi, perderebbero parte del proprio fatturato o dovrebbero ridurre l'utilizzo di centrali di produzione convenzionale. Il surriscaldamento globale non dovrebbe essere oggetto di scontri fra fazioni e potenti, ma una minaccia di seria pericolosità che può essere debellata solo con la collaborazione e l'impegno collettivo, a partire dalla piccola realtà quotidiana alle grandi dinamiche imprenditoriali, ma purtroppo molto spesso le questioni economiche che riguardano gli interessi di pochi sormontano quelle per il bene collettivo.

Questa tesi si divide in tre capitoli, strutturati nel seguente modo: nel primo capitolo vengono riassunte le diverse tipologie di pannelli fotovoltaici in commercio o ancora soggette a studi e test di laboratorio; nel secondo capitolo si analizzano i processi di riciclaggio messi a punto dalle aziende del settore; nell'ultimo capitolo infine, si esegue un conto per dimostrare la convenienza economica nella produzione di moduli fotovoltaici a partire dal riciclo dei materiali possibili considerando poi le spese da sostenere per la realizzazione dell'impianto e quelle per il suo funzionamento.

Desidero ringraziare per l'aiuto ricevuto l'Ing. Luca Vecchiato, direttore tecnico della veneta Energol (gruppo Ethan), l'azienda Elite Ambiente presso cui ho effettuato l'esperienza di tirocinio.

# 1. I SISTEMI FOTOVOLTAICI:

## *struttura, componenti principali e processo produttivo*

In questo capitolo si discutono sia le diverse tipologie di pannelli fotovoltaici attualmente in commercio, classificate in pannelli di prima e seconda generazione a seconda della struttura, sia i pannelli di terza generazione soggetti ad ai più recenti studi e sperimentazioni di laboratorio. Per ogni classificazione si analizzano la struttura del pannello, i materiali utilizzati, i processi produttivi e alcune caratteristiche principali. Prima di iniziare l'analisi è utile accennare brevemente al principio di funzionamento dei pannelli che si basa sull'effetto fotovoltaico. Questo consiste nella conversione dell'energia solare in energia elettrica grazie alle proprietà di alcuni particolari elementi, definiti semiconduttori, che costituiscono la cella, componente di base della tecnologia fotovoltaica. Tali materiali esposti alla luce sono in grado di produrre corrente continua sfruttando le interazioni tra i fotoni della radiazione solare e gli elettroni di valenza degli elementi semiconduttori. Tale concetto viene spiegato più chiaramente nel paragrafo seguente prendendo in considerazione il silicio, che è il materiale costruttivo della maggior parte delle celle installate.

### **1.1 Fotovoltaico di prima generazione: pannelli in silicio cristallino**

Il silicio cristallino, come già accennato, è il materiale più utilizzato per la fabbricazione delle celle fotovoltaiche. Ogni atomo di questo elemento contiene 14 elettroni, di cui 4 sono di valenza, liberi cioè di legarsi in coppia con elettroni di altri atomi. Ogni cristallo di silicio è caratterizzato da 4 legami covalenti, che possono venire rotti con l'opportuna quantità di energia in modo da causare un salto dell'elettrone ad un livello energetico superiore (banda di conduzione). Questo elettrone è libero di muoversi e in presenza di un campo elettrico contribuisce alla generazione di un flusso di elettricità. Per consentire questi movimenti è necessaria la presenza di una differenza di potenziale che permetta lo spostamento delle cariche. Questa differenza si genera all'interno della cella sovrapponendo due strati di silicio in cui sono state inserite piccole quantità di impurità (altri elementi chimici, generalmente boro e fosforo, in proporzione 1:1.000.000) in grado di modificare le proprietà elettriche del semiconduttore (operazione di drogaggio).

Lo spessore delle celle, che è mantenuto al minimo per ragioni di costo del materiale, è di  $(0,20 \div 0,25)$  mm per il silicio monocristallino e  $(0,30 \div 0,35)$  mm per quello multicristallino. Le celle a silicio multicristallino sono più spesse di quelle monocristalline a causa della maggiore fragilità di questo materiale rispetto al primo. [Niccolò Aste (a) 2011]

### 1.1.1 Struttura

I moduli in silicio mono o policristallini sono quelli maggiormente impiegati nel mercato e richiedono tecnologie costruttivamente simili. Ogni singola cella viene connessa alle altre mediante *ribbon* metallici, in modo da formare opportuni schemi elettrici in serie e parallelo. La purezza di silicio richiesto è molto elevata e questo fattore incide notevolmente su un aumento del costo della cella fotovoltaica.

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)
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 con un accettore (Boro) per formare una struttura di tipo p; la parte frontale con un materiale donatore (Fosforo) a formare una struttura di tipo n. Le due strutture sono poste a contatto e separate da una zona di giunzione
4. un secondo strato di EVA grazie al quale le celle vengono fissate alla chiusura
5. una superficie posteriore di supporto, in genere realizzata in un materiale isolante con scarsa dilatazione termica. Essendo richiesta minore resistenza meccanica rispetto a quella per la facciata superiore, si può utilizzare anche un rivestimento sintetico più economico come il Polivinilfluoruro (PVF), commercialmente noto come Tedlar.

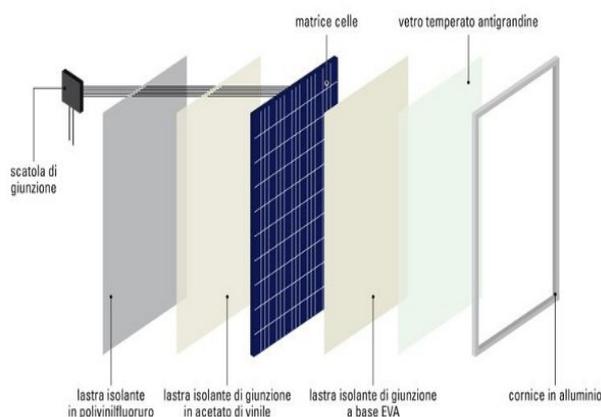


Figura 1.1 Struttura stratificata di un pannello fotovoltaico

Il “sandwich” così ottenuto subisce successivamente 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

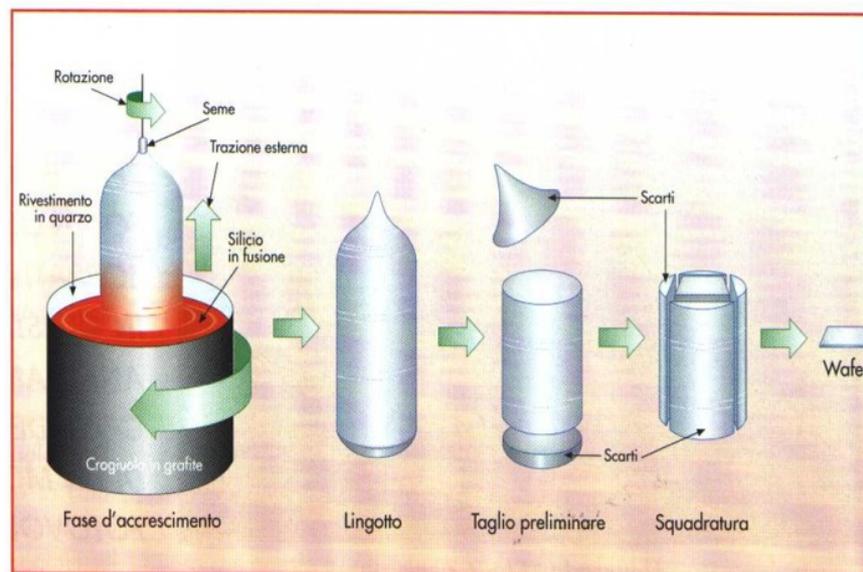
riparazione se occorre sostituirla.

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.

### 1.1.2 Processo di produzione della cella

#### Cella in silicio monocristallino

La cristallizzazione di lingotti di silicio monocristallino viene effettuata mediante il processo Czochralski. Nella prima fase del processo, il silicio a elevata purezza viene fuso a 1414 °C in un crogiuolo di grafite rivestito in quarzo, nella seconda parte viene immerso un seme di silicio cristallino in lenta rotazione, opportunamente raffreddato. La barra del cristallo viene lentamente tirata verso l'alto e contemporaneamente fatta girare. Controllando i gradienti termici, la velocità di estrazione e quella di rotazione, è possibile estrarre dalla colata un lingotto di silicio cilindrico, di dimensioni tra 13 e 20 cm di diametro e 200 cm di lunghezza, costituito da un solo cristallo (fig. 1.2). Normalmente questo processo viene realizzato in un ambiente inerte.



**Figura 1.2** Processo produttivo delle celle in silicio monocristallino

Attraverso il controllo della velocità di estrazione e del diametro del lingotto, si concentrano le impurità nella parte inferiore di esso. Questo viene poi sagomato a forma cilindrica, squadrato e tagliato a fette di spessore 140-300  $\mu\text{m}$ .

[Niccolò Aste (b) 2011]

#### Cella in silicio policristallino

Per produrre il wafer di silicio multi cristallino a partire da silicio di scarto delle industrie

elettroniche si esegue un processo detto Casting, che comprende le seguenti fasi (fig.2.3):

1. frammentazione minuta del materiale d'interesse
2. eliminazione delle scaglie di laminazione per una prima purificazione delle impurità superficiali attraverso decappaggio
3. fusione e colatura del materiale nelle forme dove può ricristallizzare
4. squadratura dei blocchi ottenuti per eliminare le asperità meccaniche e le impurità che i trattamenti precedenti hanno fatto addensare alla superficie del materiale.
5. taglio in modo da ottenere blocchi di dimensioni ridotte
6. taglio dei lingotti con il laser in lamine sottilissime, che costituiscono i wafer della cella fotovoltaica

Le operazioni più critiche del processo sono quelle iniziali di fusione, colatura e cristallizzazione in quanto il problema principale è di ridurre al minimo il contenuto di impurezze presenti nel materiale al fine di ottenere massimizzare l'efficienza della conversione fotovoltaica. Per consentire un risultato ottimale non si devono fondere masse di silicio superiori ai 100 kg per volta, con durata dell'operazione non inferiore a 24h. Inoltre si deve cercare di ridurre al minimo gli scarti nell'operazione di taglio della massa, in quanto questo è il processo che genera maggiormente sprechi di materiale. [[http://www.itishertz.it/solare/produzione\\_cella.htm](http://www.itishertz.it/solare/produzione_cella.htm)]

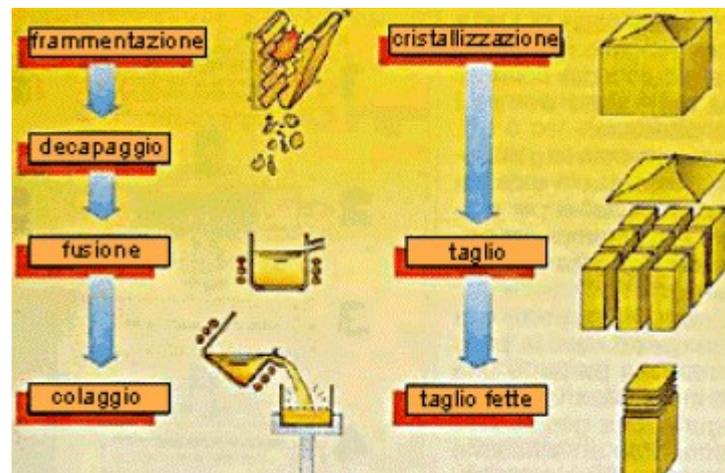


Figura 1.3 Step del processo produttivo delle celle in silicio policristallino

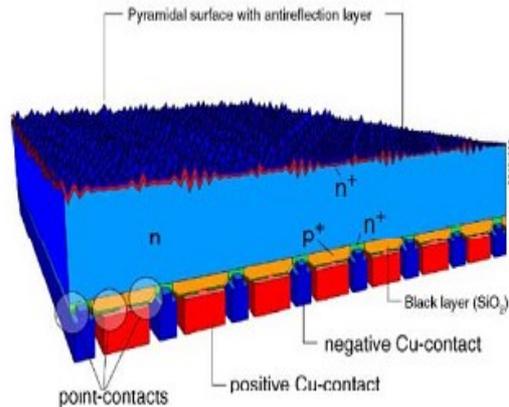
La cella, per essere resa sensibile alla luce del sole e in grado di trasformare i fotoni della luce in cariche elettriche, deve essere sottoposta a 3 fasi lavorative:

- texturing;
- drogaggio;
- contattatura;

## Texturing (testurizzazione)

La cella viene immersa in un bagno chimico di una soluzione basica che serve per trasformare la superficie liscia riflettente in una struttura rugosa micro piramidale, con lo scopo di catturare il più possibile la luce del sole riducendo la riflessione dei raggi solari ad un valore minimo del 4%.

Dopo il trattamento i wafer sono sottoposti a risciacquo, neutralizzazione, pulizia ed essiccamento.



**Figura 1.4** Rappresentazione di una cella fotovoltaica in seguito al trattamento di texturing che rende la superficie rugosa per assorbire maggiormente la radiazione solare

## Drogaggio

La cella viene drogata positivamente p (respinge gli elettroni) sul lato inferiore, e negativamente n (attira elettroni) sul lato posto al sole, in modo da creare una differenza di potenziale, e quindi un campo elettrico che generi il movimento di elettroni.

La fase di drogaggio, con formazione della giunzione p-n, prevede un trattamento del wafer con fosforo e boro al fine di ottenere correnti elettriche stabili all'interno della cella. Il drogaggio consiste nell'inserimento nella fetta di silicio di alcuni atomi, sotto forma di impurità, di elementi estranei (fosforo e boro) nella misura di qualche parte per milione. Senza tale fase, l'output elettrico della cella risulterebbe troppo basso e quindi la corrente generata sarebbe troppo debole per essere utilizzata.

La giunzione p-n avviene per effetto della diffusione termica in un forno, funzionante a temperatura superiore ai 1000 °C e in atmosfera inerte di azoto.

## Deposizione dei contatti e dell'antiriflesso

Con un processo di serigrafia, alle celle viene applicata una pasta d'argento sul davanti, e di alluminio sul retro; in superficie si crea una di griglia in modo da ottimizzare il rapporto tra la trasparenza alla radiazione incidente e la capacità di raccolta della corrente elettrica generata,

mentre il contatto sullo strato inferiore viene realizzato applicando uno strato metallico su tutta la superficie. Quando i fotoni della luce spezzano i legami tra gli atomi di silicio, gli elettroni seguono il campo elettrico che viene incanalato in tali griglie, generando corrente elettrica.

Allo scopo di accumulare e rendere disponibile la corrente elettrica per il circuito, i contatti posizionati sulla superficie esposta al sole devono essere molto sottili e occupare la minor superficie possibile così ciascun contatto ha un diametro variabile tra 0,1 e 0,2 mm. Due ulteriori linee di contatto, *ribbon* metallici o *busbar*, applicate alle celle mediante serigrafia e caratterizzate da uno spessore maggiore, hanno la funzione di collettori: vengono saldate ai contatti posteriori della cella adiacente in modo da collegare tra loro le celle in serie. La cella è poi sottoposta ad un processo di cottura in forno ad alta temperatura per pochi secondi, al fine di permettere all'argento e all'alluminio di legarsi al silicio.

I trattamenti antiriflettenti consistono nella testurizzazione (*texturing* descritta in precedenza) e nella deposizione di uno strato di ossido di titanio; quest'ultimo ha lo scopo di abbassare il coefficiente di riflessione fino all' 1% circa conferendo il colore blu o nero alle celle, rispettivamente multi cristalline e monocristalline.

La cella viene infine sottoposta a dei test di qualità dove si analizzano i suoi dati elettrici ed in base a questi, viene classificata. Nella creazione del modulo fotovoltaico vengono selezionate solo celle della stessa classe, perché se fosse presente anche una sola cella con rendimento inferiore, farebbe da collo di bottiglia all'impianto, limitando la potenza in uscita e quindi compromettendo l'efficienza.

[<http://capiреpannelliфotovoltaici.blogspot.it/2009/11/processo-produttivo-dei-moduli.html>]

### ***1.1.3 Processo di produzione del modulo fotovoltaico***

#### **Saldatura**

Sul davanti di ogni cella viene saldata una bandella di rame con deposito di piombo-stagno e vengono saldate in serie tra loro le celle, alle cui estremità si ricavano le polarità positivo/negativo, alle quali verrà collegato il circuito, o il successivo modulo.

#### **Assemblaggio**

Dopo che sono state depositate le stringhe sul pannello, un'operatore termina i collegamenti elettrici e posiziona sul pannello il foglio di EVA e il laminato PYE per la successiva laminazione.

La laminazione è un processo fondamentale per la buona riuscita del modulo e per la durata di

questo nel tempo. Il processo consente, mediante surriscaldamento sotto vuoto, l'unione dei diversi strati del pannello (vetro, EVA, e poliestere PYE ) con le celle in silicio, generando un corpo unico e solidale. Il processo di laminazione necessita di circa 16 minuti, dove il "sandwich" viene portato a 140°C, consentendo la fusione dell' EVA stesso, che funge da collante.

La rifinitura del modulo fotovoltaico è una fase importantissima per ottenere un prodotto di qualità. L'operazione di rifinitura prevede l'inserimento del pannello nella cornice in alluminio da 35 mm al fine di dare la giusta resistenza meccanica e l'applicazione della junction-box (scatola di giunzione) contenente i diodi di by-pass. [Produzione del pannello]

#### **1.1.4 Efficienza**

I moduli policristallini (o multicristallini) hanno rendimenti intermedi tra quelli di pannelli al silicio monocristallino e quelli a silicio amorfo. La potenza dei pannelli fotovoltaici, al fine di avere dei riferimenti identici per tutti i produttori, viene calcolato alle condizioni STC (Standard Test Condition), ovvero un irraggiamento di 1000W/mq, temperatura di 25°C, distribuzione spettrale = 1,5. Il calcolo del rendimento di un pannello fotovoltaico è abbastanza semplice conoscendo la potenza di picco e le dimensioni (si utilizzano le dimensioni del pannello comprese le cornici, in definitiva l'ingombro massimo del modulo) e si utilizza la seguente formula:

$$\text{Rendimento \%} = (\text{Potenza} / \text{Superficie} / 1000) * 100$$

In generale per un modulo policristallino va dal 12 al 14%. Si realizzano riciclando componenti elettronici scartati, ossia il cosiddetto "scraps di silicio" il quale viene rifuso per ottenere una composizione cristallina compatta. La potenza media di un modulo standard di dimensioni 160 cm x 85 cm si aggira intorno ai 150-180 Watt, con un peso complessivo inferiore ai 20 Kg.

L'efficienza del pannello fotovoltaico diminuisce con il tempo arrivando dopo i primi 10 anni al 90% della resa iniziale e si stabilizza all' 80% dopo una ventina d'anni. Per questo motivo, nonostante la vita minima di un pannello fotovoltaico sia superiore ai 30 anni, la progressiva perdita di efficienza ne rende necessaria prima o poi la dismissione o sostituzione. I pannelli cristallini risultano molto sensibili sia alla presenza di ombreggiature (anche parziali), sia alla diminuzione delle radiazioni solari per condizioni di nuvolosità o di scarsa insolazione.

Si ricorda che il silicio monocristallino, avendo una struttura più ordinata e omogenea, favorisce una migliore conduzione dell'energia con rendimenti dal 14 al 16%.

## 1.2 Fotovoltaico di seconda generazione: tecnologia a film sottile

### 1.2.1 Principali tecnologie e materiali utilizzati

Il silicio amorfo, pur essendo costituito dal medesimo elemento, differisce sensibilmente dal silicio cristallino nelle caratteristiche strutturali e nelle proprietà elettroniche. La struttura del materiale è irregolare e inoltre, inserendo atomi di idrogeno nel silicio amorfo si sono riscontrati miglioramenti notevoli nel lavoro di conversione fotovoltaica per cui si usa per la maggior parte silicio amorfo idrogenato. [ Niccolo Aste 2011 ]

Ciò che caratterizza le celle a film sottile è l'applicazione di un sottile strato di materiale semiconduttore su un substrato di base (nella maggior parte vetro), attraverso processi di vaporizzazione, spruzzo o di tipo elettrolitico. I materiali più utilizzati oggi sono Silicio amorfo, Silicio cristallino, CIS (Copper, Indium Selenium) e CdTe (Cadmium Telluride) per le loro buone capacità di assorbire la luce e trasformarla in energia.

La tecnologia a film sottile permette un notevole risparmio sul materiale in quanto lo spessore è di 1-2  $\mu\text{m}$  contro i 200-250  $\mu\text{m}$  delle celle cristalline. Questo consente inoltre al pannello di beneficiare di maggior flessibilità e minor peso.

Le caratteristiche della tecnologia a film sottile permettono di ridurre il loro costo di produzione e di lavorazione rispetto a quelle del silicio cristallino; le lavorazioni infatti sono eseguite con laser, più economico, al fine di suddividere i pannelli in lastre più sottili e quindi produrre celle fotovoltaiche di dimensioni più piccole risparmiando sul quantitativo di materiale.

Nella tabella 1.1 sono indicati i valori del coefficiente di assorbimento  $\alpha$  della radiazione solare di alcuni componenti in corrispondenza della lunghezza d'onda 0,6 micron (nella zona del visibile dello spettro). Per il comportamento ad altre lunghezze d'onda si veda la figura

Materiale	Ge	CuInSe <sub>2</sub>	CdTe	Si amorfo	Si cristallino
$\alpha$ (cm <sup>-1</sup> ) ( $\lambda=0,6$ micron)	$2 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^3$

**Tabella 1.1** Coefficiente di assorbimento per le diverse sostanze rispettivamente alla lunghezza d'onda 0.6 micron

Come si vede, il coefficiente di assorbimento della luce del silicio cristallino, fino ad oggi usato per le celle fotovoltaiche, è circa due ordini di grandezza più basso di quello del germanio, del diseleniuro di rame ed indio e del tellururo di cadmio, mentre il silicio amorfo si trova in posizione intermedia. Ciò comporta che, per assorbire completamente la luce, occorre uno spessore di almeno 50 micron di silicio, mentre è sufficiente meno di 1 micron per gli altri materiali. Anche il silicio amorfo presenta una situazione vantaggiosa con uno spessore di circa 3 – 4 micron. In linea teorica pertanto, non ci sarebbe bisogno di ricorrere ad altri materiali dal

momento che si potrebbe ottenere un notevole abbassamento del costo delle celle al silicio riducendone lo spessore a 50 micron. Purtroppo ciò risulta impossibile nella pratica a causa della fragilità del materiale, che non è maneggiabile nelle linee industriali al di sotto dei 250 – 300 micron. [ Domenico Coiante 2010]

### 1.2.2 Silicio amorfo: struttura, processo produttivo ed efficienza

#### Struttura

Il silicio amorfo è stato il primo materiale utilizzato per la produzione di film sottili. Esso è caratterizzato dal modo disordinato in cui gli atomi e le molecole sono legati tra loro. Il legame tra gli atomi è casuale come in un liquido, pur mantenendo le qualità dei solidi, per cui il termine amorfo si riferisce alla struttura non cristallina degli atomi. L'efficienza di conversione della luce in energia elettrica è molto bassa (tra il 4 e 6%) pertanto si utilizzano celle a struttura mista a multi giunzione ottenendo un più ampio spettro di lunghezze d'onda assorbite. Per i pannelli in silicio amorfo non si è soliti parlare di celle in quanto gli strati sottili di silicio sono applicati su superfici più grandi di queste. Per la produzione della cella *tandem* a film sottile, il materiale di base viene vaporizzato e depositato uniformemente in piccolissime quantità su lastre di vetro o lamine di altro materiale come plastica o acciaio, formando un unico film sottile (*thin film*) dello spessore di qualche millimetro.

Il pannello fotovoltaico in silicio amorfo è costituito da una lastra di vetro trasparente su cui si depositano strati di diverso materiale (celle *PIN*), a partire dall'alto verso il basso. Partendo dal lato che verrà rivolto verso il sole, la cella è così configurata (vedere fig. 1.5) :

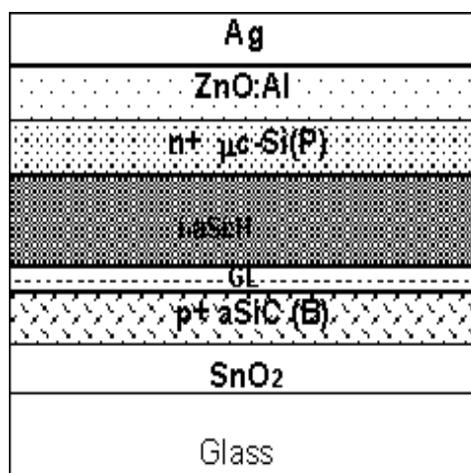
1. il primo strato che viene colato sul vetro è costituito da  $\text{SnO}_2$ , materiale trasparente conduttore che lascia passare la radiazione solare e costituisce l'elettrodo frontale della cella; è indicato come TCO (Transparent Conductive Oxide), ha una lieve rugosità e confina la luce nel film di conversione fotoelettrica. Se il substrato su cui è poggiata la cella è acciaio, si utilizza invece come contatto anteriore trasparente l'ossido di indio e stagno (ITO)
2. il secondo strato, strato *p*, è formato da una lega di silicio amorfo-carbonio ed ha uno spessore dell'ordine dei nanometri. Tale lega viene drogata con boro mentre il carbonio ne aumenta la trasparenza
3. il terzo strato è formato da Silicio amorfo (strato *i*) che può essere idrogenato ( $\text{a-Si:H}$ ) e l'idrogeno per aumentare l'efficienza della cella
4. il quarto strato è quello negativo, e il Silicio viene drogato con fosforo (strato *n*)

5. il quinto strato è formato da ZnO e funge sia da collettore di cariche che da riflettore posteriore con la funzione di recuperare parte della radiazione. Su questo strato viene posto il secondo contatto, in alluminio (Al) o in argento (Ag)
6. il sesto ed ultimo strato serve per ridurre la riflettanza tra aria e vetro del modulo ed è costituito da un leggero strato di fluoruro di magnesio ( $MgF_2$ )

Ai lati della lastra vi sono due fili elettrici che trasportano l'energia prodotta dal pannello alla batteria o alla rete elettrica (a seconda della tipologia di pannello). L'attacco dei moduli al tetto avviene grazie a delle cornici in alluminio sul retro, che conferiscono maggiore robustezza e maneggiabilità al modulo stesso.

I moduli sono disponibili sia nella tradizionale struttura rigida, con telaio di rinforzo, sia in rotoli flessibili per impianti ad alta integrazione architettonica. Hanno una colorazione omogenea nera o comunque scura e hanno particolari doti di flessibilità e leggerezza. Lo spessore complessivo del modulo, telaio compreso, è di pochi millimetri. Tutte queste caratteristiche fanno del silicio amorfo la tecnologia ideale per applicazioni architettoniche in cui è fondamentale ricercare la massima resa estetica anziché puntare unicamente sulla potenza prodotta dall'impianto.

[<http://capirepannellifotovoltaici.blogspot.com/#ixzz1tnbgWFyu>]



**Figura 1.5** Struttura del pannello al silicio amorfo a partire dal basso verso l'alto (superficie in vetro rivolta al sole)

### Processo di produzione

I pannelli solari a film sottile sono creati a partire da una deposizione di film trasparente di SnO<sub>2</sub> (TCO) che presenta una struttura ruvida (ottenuta mediante texturizzazione) in modo da confinare il più possibile la luce solare all'interno del film di silicio dove avviene la conversione elettrica. Con la tecnologia laser lo strato di TCO viene suddiviso in una serie di strisce longitudinali larghe 1-2

cm. Successivamente viene depositato un film sottile di silicio amorfo e silicio microcristallino che si insinuano nelle scanalature delle strisce longitudinali ricoprendo tutto lo strato precedente. Il silicio viene depositato con la tecnica “Plasma-enhanced chimica vapor deposition” (PE-CVD) e successivamente viene a sua volta inciso secondo solchi leggermente sfalsati rispetto a quelli tracciati nell’ossido di stagno (fig. 1.6) [Yasuo Shimizu 2010]. Viene poi depositato il contatto metallico posteriore (in argento e alluminio) che riempie gli incavi nel silicio ricoprendolo e viene inciso anch’esso secondo solchi leggermente sfalsati rispetto a quelli praticati nel silicio. L’argento è un materiale in grado di riflettere molto la luce, adatto per la funzione di elettrodo in quanto migliora ulteriormente l’efficienza nella generazione della potenza elettrica, riflettendo la luce che colpisce la sua superficie, dopo aver attraversato gli strati superiori di conversione fotoelettrica. Il modulo viene laminato con uno strato di materiale polimerico che funge da sigillante e con un secondo vetro che fa da copertura posteriore. Il vetro utilizzato è detto “vetro bianco”, è caratterizzato da elevata trasmittanza ed ha basso contenuto di ferro. È importante che lo strato centrale di silicio, che separa gli altri due strati, sia di elevata qualità poiché è determinante per l’efficienza, la degradazione della luce del pannello. Il pannello viene inoltre isolato dall’umidità con un foglio protettivo posteriore e viene infine montata una cornice per garantire maggior protezione ai bordi e resistenza meccanica.

Poiché è possibile depositare strati di film sottili su grandi superfici, questa tecnica risulta essere molto meno costosa rispetto alla lavorazione necessaria per ottenere silicio cristallino. [Yasuo Shimizu 2010 ]



Figura 1.6 Sezione di un pannello solare a film sottile di silicio e i principali sistemi di produzione

La figura 1.7 riassume le varie fasi del processo produttivo mentre la figura 1.8 riporta un pannello al silicio amorfo terminato.

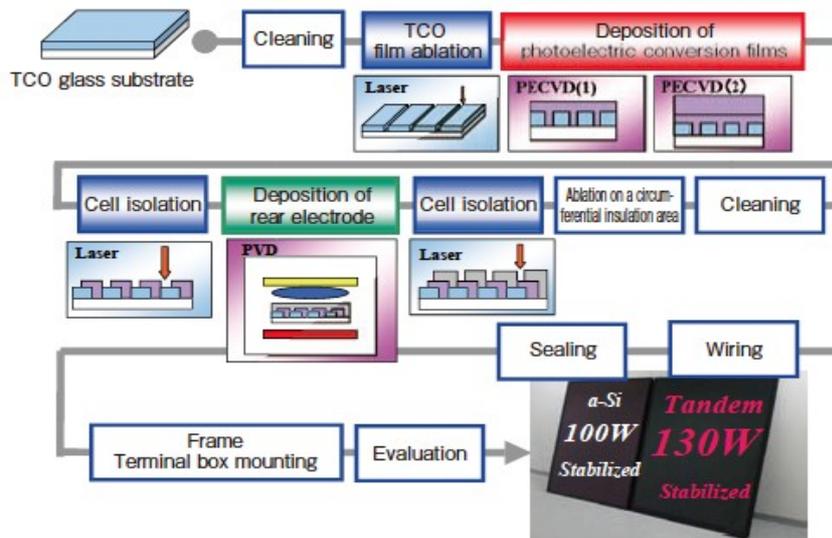


Figura 1.7 Schema riassuntivo dei processi produttivi di un modulo fotovoltaico a film sottile di silicio



Figura 1.8 Immagine di un tipico modulo fotovoltaico al silicio amorfo

### Efficienza

Il vantaggio maggiore che offre questa tipologia di pannello è la sua capacità di produrre energia elettrica anche in pessime condizioni di insolazione grazie alla possibilità di catturare la luce diffusa in situazioni di basso irraggiamento diretto. Rispetto alle altre tipologie di pannelli quelli al silicio amorfo sono in grado di offrire nelle giornate nuvolose, un rendimento superiore anche del 15% rispetto agli altri pannelli. Sono infatti consigliati per zone poco soleggiate o dove il cielo è spesso nuvoloso o in presenza di ostacoli fisici che creano ombra.

I pannelli possono essere di due tipi, a seconda della tensione in uscita: una adatta per essere reimmessa nella rete di energia elettrica, l'altra invece più idonea per costruire un impianto laddove la rete non arriva. I pannelli fotovoltaici per interscambio in rete hanno una tensione elevata in

uscita di circa 42 Volt, quelli per impianti *stand-alone* lavorano a tensioni di circa 12 Volt perchè le batterie lavorano normalmente su tali tensioni.

I moduli fotovoltaici sono collegati in serie tra loro e le tensioni generate da ognuno si sommano e sono convogliate all'*inverter*, un apparecchio elettronico che trasforma la corrente continua in corrente alternata.

Il rendimento di questi pannelli va dal 6 al 10%, ma nei primi due mesi di vita il rendimento diminuisce subito del 20% per poi rimanere stabile, con un degrado delle prestazioni che deve essere garantito e non superare il 20% nei primi 20 anni di funzionamento. La potenza dei moduli si calcola considerando questa iniziale perdita del 20%, pertanto un modulo che viene venduto con potenza di 40 Watt, ha in realtà nei primi mesi di funzionamento una potenza di 48 Watt per poi stabilizzarsi ai 40 Watt. Questo fenomeno, noto come effetto Staebler-Wronski, è causato dalla natura disordinata del materiale per cui alcuni atomi hanno dei legami disponibili che si legano all'idrogeno passivando il materiale e compromettendo le sue capacità elettriche.

Il limite principale del silicio amorfo risiede nella sua bassa densità energetica che costringe all'utilizzo di ampie superfici.

Se invece ci si riferisce ad un bilancio energetico sul costo dell'impianto e sull'energia prodotta, il silicio amorfo è la tecnologia fotovoltaica con minor impatto ambientale. Grazie a questo processo produttivo in circa due anni ogni modulo ha già prodotto energia elettrica in quantità pari a quella utilizzata per produrlo. Questi due anni corrispondono al tempo di ritorno energetico (EPBT "Energy Pay Back Time") che arrivano fino a sei per i moduli in silicio cristallino. Pertanto nel corso dell'intera vita utile, ogni pannello di silicio amorfo è in grado di produrre fino a 10 volte più energia di quella che è stata necessaria per produrlo. [<http://www.nextville.it/index/457>]

### 1.2.3 Moduli fotovoltaici con celle in CIS/CIGS: struttura, processo produttivo, efficienza

#### Struttura

Questi pannelli non utilizzano il silicio come materiale semiconduttore ma Selenio, Rame e Indio (CuInSe<sub>2</sub>) e pertanto indicati con la sigla CIS, o talvolta CIGS quando alcuni atomi di indio sono sostituiti con atomi di Gallio.

A partire dalla parte rivolta verso il sole, i pannelli sono strutturati così (fig 1.9) :

1. vetro temperato che garantisce maggior resistenza all'impatto contro gli agenti atmosferici o da sollecitazioni meccaniche
2. uno strato superiore di EVA

3. uno strato di TCO, tipicamente ossido di zinco (ZnO) che può essere drogato con alluminio, boro e gallio. Si tratta di materiale trasparente e conduttore che lascia passare la radiazione solare e costituisce l'elettrodo frontale della cella
4. un sottile strato di solfuro di cadmio (CdS) per formare la giunzione
5. uno strato di semiconduttore CIS o CIGS
6. un secondo elettrodo costituito da uno strato di Molibdeno
7. vetro o acciaio inossidabile come supporto posteriore
8. un ultimo strato in alluminio che fa da base a tutto il pannello

Il tutto viene poi incorniciato per rendere compatta e resistente meccanicamente la struttura.

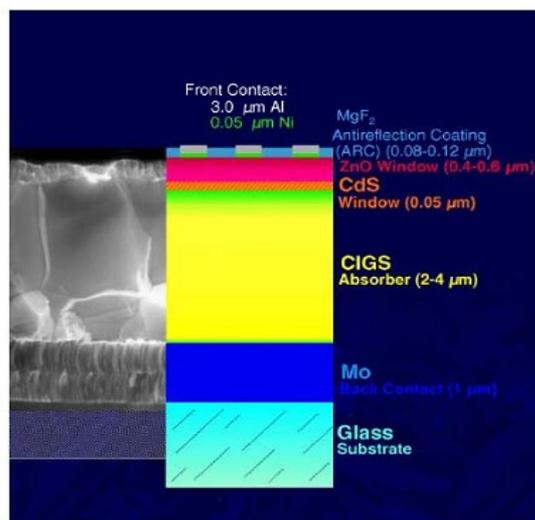
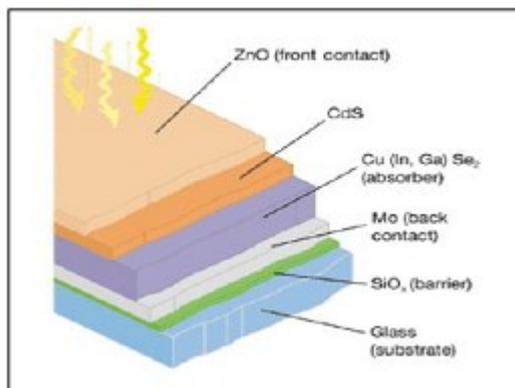
Lo strato assorbente può essere prodotto in spessori molto ridotti tipicamente di 2-3 $\mu$ m il che comporta una notevole riduzione dei costi grazie al minor costo dei materiali rispetto al silicio ed alle esigue quantità richieste per ogni modulo. Inoltre diminuiscono eventuali problemi relativi alla reperibilità del materiale.

Contrariamente a quelli in silicio, i moduli CIS sono privi di saldature, e la corrente viene prelevata attraverso 2 o 3 barre di conduzione, collegate di cella in cella, e convogliata direttamente all'accumulatore. In alcuni punti queste barre di conduzione vengono saldate tra di loro e possono modificarsi negli anni comportando perdite parziali o totali di rendimento del modulo. Inoltre le barre di distribuzione possono danneggiare la pellicola di protezione posteriore con un conseguente rischio di delaminazione del modulo.

Infine, grazie alla particolare configurazione del materiale, la tecnologia *Thin Film* consente di ottenere pannelli CIS flessibili.

[<http://www.impresaoggi.com/it2/187->

[impianti\\_fotovoltaici\\_con\\_moduli\\_a\\_film\\_sottile\\_unoportunita\\_di\\_business\\_per\\_le\\_impese/](http://www.impresaoggi.com/it2/187-)]



**Figura 2.9** Rappresentazione della stratificazione dei pannelli CIS (a) e dei pannelli CIGS (b)

### Processo di produzione

Questa tecnologia consente di ridurre le fasi della lavorazione, con la realizzazione, in un unico processo, di tutte le celle del pannello e della relativa connessione, eliminando la costosa fase del montaggio delle celle e della loro connessione elettrica tipica della tecnologia del wafer di silicio. Per la deposizione è utilizzata la tecnica dello *sputtering*, che permette di formare delle aree omogenee e di vasta dimensione con un basso dispendio energetico. Questo strato costituirà il contatto posteriore della cella. Il Rame e l'Indio, con spessore relativamente 0,2 e 0,44 micron, sono depositi su una superficie di molibdeno in presenza di vapore di zolfo ad una temperatura di 500 °C. A questo punto si espone il tutto ad un'atmosfera di Argon contenente vapori di idruro di Selenio a 400 °C per circa due ore. Si forma così per reazione chimica uno strato di diseleniuro di Indio e Rame con una struttura microcristallina spessa circa 2 micron. Si depone poi uno strato di 0,02 micron di Solfuro di Cadmio e, per ultimo, uno strato di 2 micron di ossido di Zinco come contatto anteriore della cella, ottenendo così uno spessore complessivo degli strati di 5 micron. Le singole celle che costituiscono il modulo e la loro geometria sono ricavate per incisione degli strati mediante luce laser con un processo automatizzato detto di laser scribing.

Successivamente si applica il contatto frontale e tutto viene incapsulato per rendere il modulo più sicuro rispetto agli agenti atmosferici.

Al prodotto standard si può poi aggiungere, come sopra accennato, l'elemento Gallio per formare le celle CIGS. [Domenico Coiante 2010 ]

## Efficienza

I moduli fotovoltaici CIS di ultima generazione hanno un'efficienza che può arrivare al 10-12% e le prestazioni nel tempo diminuiscono analogamente a quelle dei pannelli in silicio cristallino arrivando dopo 20 anni a produrre l' 80% della potenza nominale. La particolare struttura molecolare inoltre garantisce una buona produzione di energia anche in caso di nuvolosità o ombreggiatura.

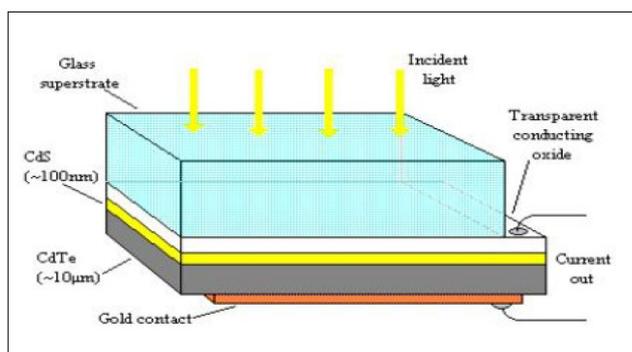
### *1.2.4 Moduli fotovoltaici con celle in Tellururo di cadmio (CdTe): struttura, processo produttivo, efficienza*

Nella tecnologia a film sottile i risultati più efficienti sono stati riscontrati nel caso delle celle al Tellururo di Cadmio (CdTe). Queste celle possono essere ottenute più facilmente e sono più adatte a una produzione industriale a basso costo, principalmente per la semplicità dei processi di deposizione.

Il fotovoltaico al Tellururo di Cadmio sarebbe vantaggioso, a detta della azienda produttrice in Italia (Arendi), perchè la quantità di materiale utilizzato è 100 volte inferiore rispetto a quella impiegata per i moduli a base di silicio mono e poli cristallino e il processo di produzione può essere completamente automatizzato garantendo la produzione di un modulo fotovoltaico al minuto.

## Struttura

La struttura dei moduli (fig. 1.10) è sempre del tipo “vetro su vetro” per cui al contatto con il vetro, che può essere un vetro *soda lime*, vi è anteriormente uno strato di un ossido conduttore come  $\text{SnO}_2$  drogato con fluoro, un film sottile di solfuro di cadmio CdS, seguito da il film semiconduttore di CdTe e infine il contatto posteriore. La quantità di CdTe presente in ogni singolo modulo (di circa  $1 \text{ m}^2$ ) è inferiore a 10 grammi.



**Figura 1.10** *Struttura di una cella al CdTe*

## Processo di produzione

Il processo di produzione di questi moduli fotovoltaici è in alcune fasi completamente protetto da brevetto internazionale e consente la fabbricazione di celle molto stabili nel tempo, superando così uno dei punti deboli della tecnologia fotovoltaica.

Alcuni aspetti innovativi del processo sono:

- un nuovo metodo di deposizione del CdS per sputtering in presenza di  $\text{CHF}_3$
- l'assenza di impiego di soluzioni acquose in tutto il procedimento (è dry)
- è stato elaborato un nuovo tipo di contatto posteriore per il CdTe che rende i moduli più stabili

## Efficienza

Le celle fotovoltaiche, con dimensioni della superficie di circa  $4 \text{ cm}^2$ , hanno un'efficienza media tra il 15 e il 20% stabili nel tempo. [<http://www.arendi.eu/tecnologia.html>] Questo valore è per ora il massimo risultato, in quanto il CdTe è molto difficile da drogare. I valori teorici misurati, dai test sulla cella, hanno una densità di corrente di  $27 \text{ mA/cm}^2$  e intensità di corrente maggiore di 880 mV. Il coefficiente di assorbimento per la luce visibile inoltre è maggiore di  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  così che in pochi  $\mu\text{m}$  di spessore, viene assorbito più del 90% della radiazione incidente.

### *1.2.4.1 Preoccupazioni ambientali sulla pericolosità del CdTe*

La messa in commercio di pannelli al Telloruro di Cadmio ha suscitato non pochi dibattiti tra esperti ed ambientalisti sulla questione legata alla tossicità del Cadmio. I prodotti a base di tale elemento infatti sono generalmente molto tossici o addirittura cancerogeni, e questa sostanza è bandita dalla Comunità secondo la direttiva Europea (RoHS), che vieta l'utilizzo di una sostanza cancerogena in materiale elettrico e nei computers. La direttiva considera il Cadmio come la terza sostanza più tossica tra quelle bandite, e nella lista di prodotti esenti da questa restrizione, che pertanto possono contenerlo in piccole percentuali, non sono compresi i pannelli fotovoltaici di questo tipo.

Il Cadmio è un metallo pesante utilizzato ad esempio come costituente delle batterie ricaricabili al nikel-cadmio (ogni pila contiene circa 10 g di cadmio puro). Si ottiene, a prescindere dalla richiesta del mercato, come sottoprodotto della produzione di Zinco (ca. 80%) e Piombo (ca. 20%), in quantitativi tali (20.000 t/anno) da renderlo di facile reperibilità.

Il Telloruro invece è un elemento chimico con proprietà intermedie tra i metalli e i non metalli, è abbastanza raro e si ottiene quasi esclusivamente come sottoprodotto dei processi di raffinazione del

Rame.

Il CdTe è un composto assai più stabile dei suoi costituenti ed è difficilmente solubile in comuni solventi. Che il CdTe possa essere cancerogeno e nocivo per l'ambiente è solo un sospetto: alcuni test hanno verificato che le dosi letali per ingestione sono di 15 grammi per chilo di peso corporeo, il che significherebbe ingerire il CdTe di alcune centinaia di moduli.

Inoltre la decomposizione di CdTe, che può essere la sola causa di immissione di Cadmio libero in natura, avviene a temperature superiori a 1000 °C. Anche in questi casi però, il rilascio da parte dei moduli fotovoltaici non sarebbe possibile, in quanto il semiconduttore è ben incapsulato all'interno e il vetro ha una temperatura di fusione inferiore che bloccherebbe proprio la fuoriuscita del Cadmio. [Giovanni Palmisano et al. 2009 ]

Da simulazioni di incendio con temperature fino a 1100 °C si è mostrato che a temperature superiori a 800 °C il CdTe presente nei moduli inizia a fondere e volatilizzare. In ogni caso non avviene l'emissione in atmosfera perché il vetro parzialmente fuso incapsula stabilmente il CdTe liberato.

C'è da dire che le sostanze generate durante un incendio sono ben più tossiche e quantitativamente rilevanti da rendere superfluo il rilascio di Cadmio dai pannelli. Inoltre si fa notare che ogni singola raffineria emette ogni anno alcune decine di grammi di Cadmio.

Oltre al fatto che dai test svolti non risulta alcun rischio tangibile derivante dal CdTe, i produttori si sono occupati fin da subito di sviluppare degli impianti per riciclare i moduli ritirando gratuitamente i moduli non più utilizzabili rendendo così perfettamente sostenibile lo sviluppo del fotovoltaico basato su CdTe.

Le aziende recuperano il 90% del vetro e 95% del semiconduttore, abbattendo notevolmente i costi di produzione dei moduli.

Il vetro, il Cadmio, il Tellururo e lo Stagno vengono recuperati e rivenduti alle aziende che fanno uso di questi materiali; l'incapsulante polimerico in etil vinil acetato (EVA) e lo zolfo derivante dal film in CdS vengono smaltiti. [Giovanni Palmisano et al. 2009 ]

Il processo di riciclaggio può essere sinteticamente riassunto nei seguenti stadi:

- triturazione dei moduli
- rimozione del film semiconduttore di CdTe tramite dissoluzione in una soluzione di acido solforico e perossido di idrogeno
- separazione delle parti solide dalle parti liquide
- separazione del foglio polimerico di EVA dal vetro
- lavaggio del vetro e cessione a terzi per il riutilizzo
- concentrazione della soluzione liquida contenente Cd, Te, Sn, Cu con cessione a terzi per la purificazione e l'immissione dei metalli sul mercato

### 1.3 Fotovoltaico di terza generazione

La terza generazione del fotovoltaico si basa su tecnologie innovative, ancora limitate alle sperimentazioni di laboratorio poiché, per quanto abbiano già avuto conferma della loro elevata funzionalità, non hanno ancora trovato applicazione a livello industriale. La questione discussa per questa terza generazione è che i dispositivi fotovoltaici realizzati con un singolo elemento semiconduttore riescono a sfruttare solo una parte dello spettro solare incidente, convertendo in energia elettrica solo la radiazione luminosa dotato di energia maggiore di un certo livello di soglia, detto *energy gap*. Il silicio per esempio è sensibile in parte al blu, molto sensibile al verde e al giallo, poco al rosso e insensibile all'infrarosso. Più della metà dello spettro solare pertanto sfugge alla conversione fotovoltaica e l'energia ad esso associata viene persa. L'obiettivo delle celle fotovoltaiche di terza generazione è proprio quello di tentare di superare tale limite.

#### Celle a giunzione multipla

Questo tipo di celle sono un'evoluzione di quelle a film sottile, ma in grado di sfruttare maggiormente lo spettro solare. Le celle a giunzione multipla sono realizzate mediante sovrapposizione di film sottili costituiti da diversi materiali, con diversi *energy gap*. Le più conosciute sono le celle *tandem*, realizzate sovrapponendo due celle a giunzione singola: la cella caratterizzata da un'energia di soglia più elevata funge da strato superiore e viene investita per prima dalla radiazione solare. In seguito viene posto il secondo strato che converte in energia la porzione di radiazione che non è stata convertita precedentemente. Poiché le due celle sono connesse elettricamente in serie, le loro energie di soglia vanno scelte in maniera tale che le correnti generate siano uguali. [Niccolò Aste 2011 (c) ]

In linea teorica se si avessero a disposizione numerosi materiali semiconduttori da accoppiare sarebbe possibile sfruttare l'intera energia contenuta nella radiazione solare. In questa ipotesi teorica l'efficienza di conversione fotovoltaica è stata quantificata dell' 86.8%. In linea pratica, il numero massimo di celle che è stato possibile sfruttare congiuntamente è pari a tre per difficoltà legate a motivi tecnologici ed al fatto di dover trovare più materiali semiconduttori di caratteristiche fotovoltaiche adeguate.

L'efficienza certificata delle celle a giunzione singola è tra il 20 e il 28% mentre quelle a multigiunzione supera il 30%. [Domenico Coiante (b) ]

## Celle a concentrazione

Sono costituite da celle fotovoltaiche abbinata a concentratori luminosi mediante strutture sofisticate e fanno uso di Arseniuro di Gallio monocristallino, che rende tale tecnologia molto costosa. Poiché la cella in silicio può teoricamente produrre più energia se esposta a flussi luminosi maggiori, si cerca di concentrare molta luce solare su una ridotta quantità di celle fotovoltaiche ottenendo grande efficienza. Per realizzare un sistema a concentrazione vengono impiegate superfici riflettenti, supporti e sistemi di movimento controllati automaticamente cosicché il numero di celle fotovoltaiche impiegate viene ridotto di molto. La parte più massiccia dell'impianto è il grande sistema di specchi, il concentratore primario, che ha lo scopo di convogliare la luce proveniente dal sole sul ricevitore fotovoltaico posto nel fuoco ottico del sistema. Si ricorre ad un sistema di specchi e non ad un unico specchio parabolico per poter ottenere un' area focale illuminata in maniera uniforme anziché un solo punto molto luminoso. Un aspetto importante sta nel fatto che il sole deve trovarsi sempre sull'asse ottico del concentratore primario, per cui il sistema necessita di un dispositivo che permetta il movimento apparente del sole. Inoltre è necessario un sistema di raffreddamento per mantenere la temperatura delle celle fotovoltaiche del ricevitore sotto i 90 °C. Il sistema è poi completato da un sensore di posizione solare e da un'opportuna elettronica che controlla i sistemi in movimento.

[[http://www.scienzaegoverno.org/n/032/032\\_04\\_Descrizio\\_sistem\\_concentrazio.pdf](http://www.scienzaegoverno.org/n/032/032_04_Descrizio_sistem_concentrazio.pdf)]

Il rendimento totale del sistema è stimato essere intorno al 19.5% con le seguenti caratteristiche

- a) riflettività degli specchi 92%
- b) efficienza delle celle fotovoltaiche 23%
- c) efficienza dell'inverter 94%

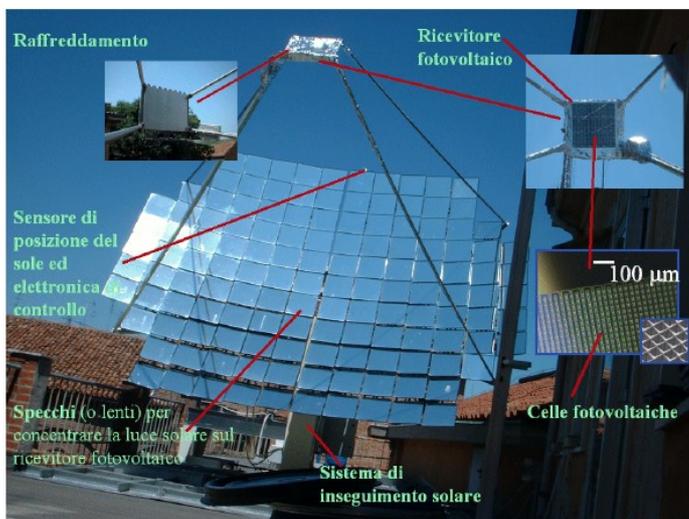


Figura 1.11 Sistema fotovoltaico a concentrazione



## 2. PROCESSI PER IL RICICLAGGIO EFFICIENTE DEI PANNELLI FOTOVOLTAICI

### 2.1 Perché riciclare: vantaggi ambientali

I pannelli fotovoltaici giunti a fine vita, o quasi, hanno ormai iniziato ad accumularsi in quantità ingenti. Secondo i dati statistici le previsioni della quantità di pannelli che saranno da smaltire riguardano più di 130.000 tonnellate per i prossimi 15 anni (vedi fig.2.1).

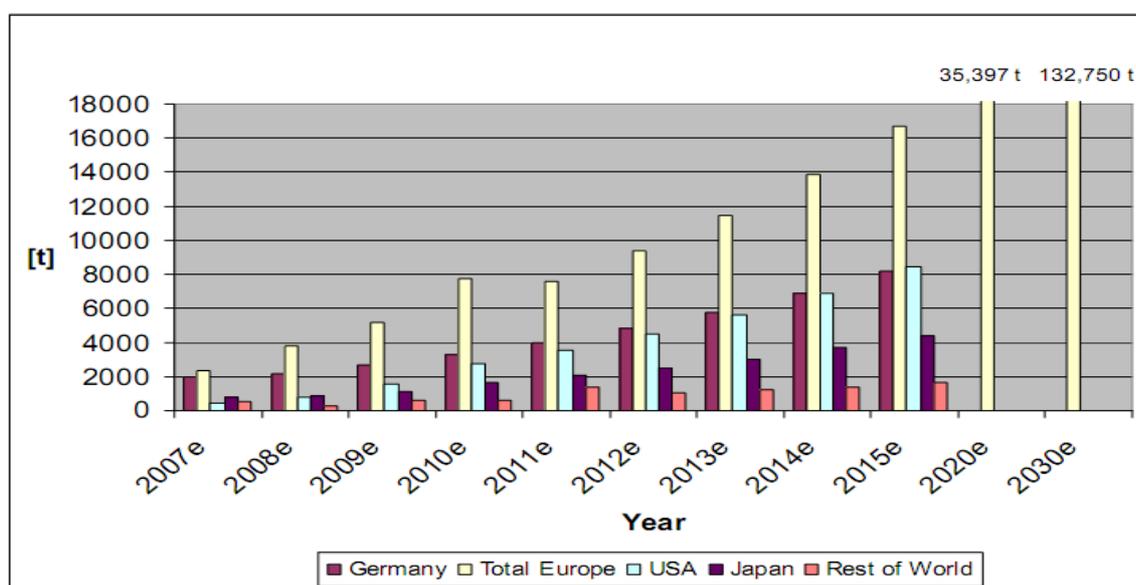
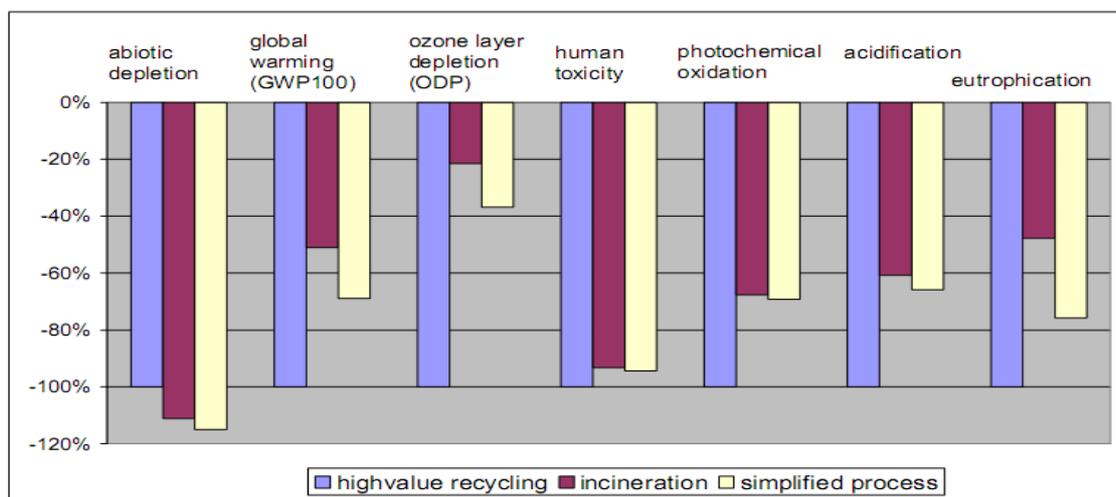


Figura 2.1 Previsioni dei pannelli fotovoltaici soggetti a riciclo negli anni futuri [K.Wambach et al]

Per continuare a garantire la protezione dell'ambiente anche alla fine della loro vita utile, è necessario valorizzare al massimo le risorse in essi contenute con processi di riciclaggio ad elevato valore (*high-value recycling*) salvando, per un successivo riutilizzo, le componenti di maggior valore come il silicio, indio, tellurio etc. Con tale soluzione si vuole evitare un riciclo a basso valore (*low-value recycling*), più semplice ed economico, come il trattamento in un inceneritore di rifiuti municipali. Poiché i materiali semiconduttori delle celle hanno una durata molto maggiore dei pannelli, ma come già spiegato ciò che porta al fine vita è l'ossidazione dei contatti e l'usura dei componenti elettronici, è necessario cercare una soluzione per il riutilizzo di questi materiali conseguendo un risparmio economico e ambientale piuttosto che partire dalle materie prime per generare delle nuove celle. Nella figura 2.2 si confronta con un diagramma gli effetti che hanno sull'ambiente le tre diverse tecnologie di trattamento dei pannelli giunti a fine vita (riciclaggio ad elevato valore, inceneritore, processo semplice senza riciclo dei materiali più pregiati).



**Figura 2.2** Confronto degli effetti sull'ambiente delle tre tipologie di trattamento dei moduli [K.Wambach et al]

Con un decreto del 5 maggio 2011, il Ministero allo Sviluppo economico e il Ministero all'Ambiente hanno previsto l'obbligo di adesione a un sistema per il recupero dei moduli FV. Questa normativa che è entrata in vigore dal 30 giugno 2012, instaura un rapporto diretto tra la produzione e lo smaltimento, secondo una procedura di responsabilizzazione dei produttori e dei venditori.

I produttori, i distributori e gli importatori che aderiscono all'iniziativa dovranno offrire un servizio aggiuntivo ai propri clienti, assicurando ritiro e riciclo dei prodotti esausti e rilasciando i certificati necessari.

Il processo di riciclaggio prevede un trattamento termico ed un trattamento chimico che, insieme all'operazione di trasporto dei moduli all'impianto, determinano degli effetti negativi sull'ambiente. Viceversa i contributi positivi sono quelli associati al riutilizzo del wafer ed al riciclaggio del vetro e degli altri metalli che alleggeriscono i carichi ambientali generati dal processo.

In figura 2.3 sono riportate le valutazioni fatte dall'impianto pilota di Chevetogne (uno dei primi 16 impianti pilota FV avviati e sostenuti dalla Commissione europea nel 1983) sugli effetti positivi e negativi che ogni processo previsto nel riciclaggio comporta all'ambiente. Dagli impatti ambientali causati dal riciclaggio dei pannelli fotovoltaici, si nota che l'effetto negativo di maggior rilievo deriva dal processo di separazione dei materiali, che viene condotto con trattamento termico mentre il recupero di materiali quali il rame o l'alluminio della cornice comportano un notevole beneficio all'ambiente, risparmiando l'inquinamento che deriverebbe dalla produzione di questi materiali a partire dalle materie prime.

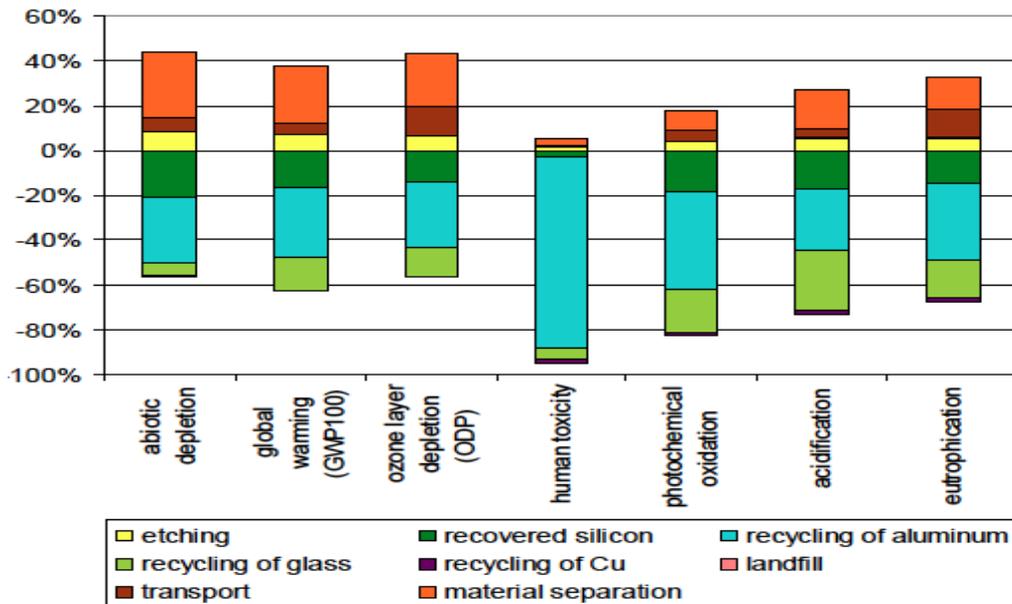


Figura 2.3 Valutazione ambientale per il riciclo dei pannelli [K.Wambach et. Al 2009]

## 2.2 Processo di riciclaggio Deutsch Solar

Deutsche Solar è un'importante azienda tedesca del settore fotovoltaico che nel 2003 ha presentato un impianto pilota per i moduli al silicio cristallino.

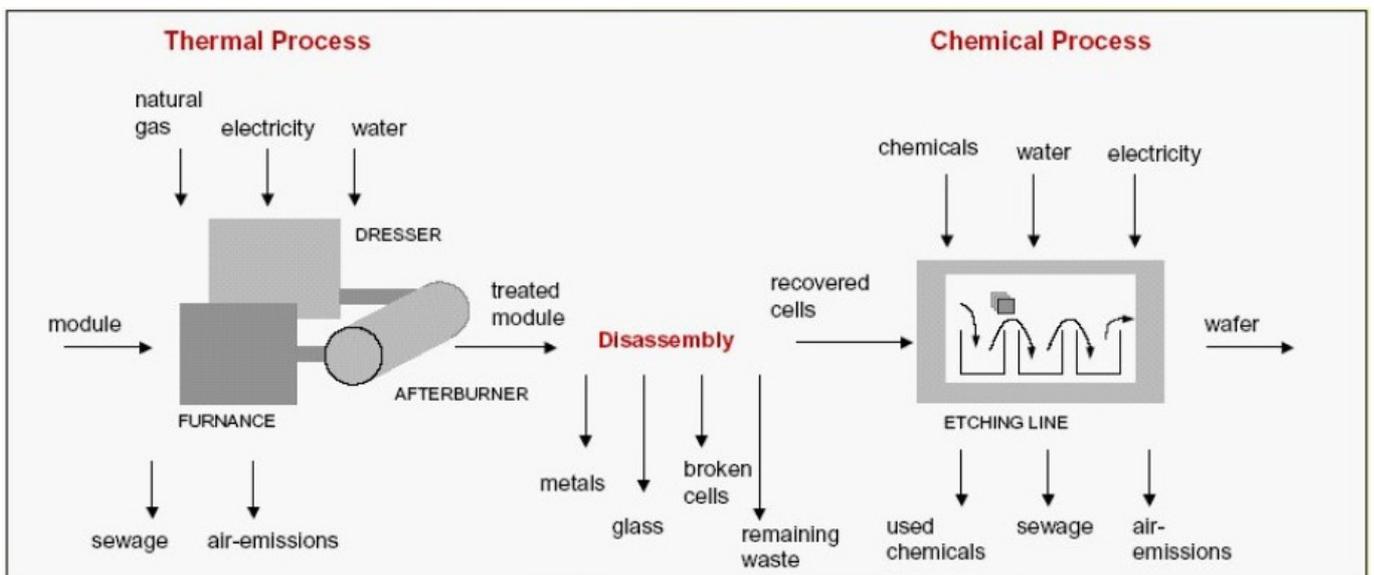


Figura 2.4 Processo di riciclaggio sviluppato per i moduli in silicio cristallino

Il processo schematizzato in figura 2.4 è composto da due fasi principali: un trattamento termico e un trattamento chimico.

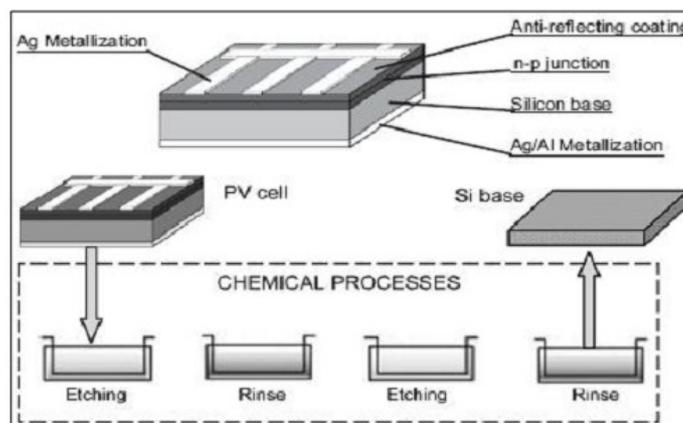
Nella parte termica i moduli vengono messi in un forno di incenerimento, alla temperatura di 600 °C, dove i componenti plastici (EVA e foglio polimerico Tedlar che costituisce la copertura) si

decompongono in modo tale che la struttura a sandwich viene smembrata. Questa fase serve per favorire il disassemblaggio, che avviene manualmente, risultando più semplice e rapido viste le difficoltà date dalla struttura molto resistente e compatta.

I gas emessi dal processo di combustione, che contengono anche composti organici derivanti dalla decomposizione dei materiali polimerici, vengono trattati in un post-combustore e in seguito depurati mediante un sistema di abbattimento delle sostanze inquinanti (depuratore di fumi).

La cornice e il vetro vengono separati manualmente e riutilizzati (il vetro ad esempio può essere impiegato come materia prima nel riciclaggio del vetro *float*).

Nella parte chimica del trattamento (fig. 2.5), dalle celle, recuperate intatte, vengono rimossi gli strati di materiale che rivestono il wafer, come lo strato di metallizzazione superiore e posteriore, lo strato di rivestimento antiriflettente e la giunzione p-n. L'operazione consiste in bagni e attacchi chimici (*etching*) con l'utilizzo di diversi composti che dipendono dai materiali utilizzati per la costruzione della cella. I solventi principalmente utilizzati sono acido fluoridrico (HF), acido nitrico (HNO<sub>3</sub>), acido acetico (CH<sub>3</sub>COOH), perossido di idrogeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Queste sostanze attaccano la superficie della cella rimuovendo le altre sostanze di modo che il silicio possa essere impiegato per la produzione di nuove celle. È importante non danneggiare lo spessore della cella per non perdere silicio nel processo di separazione di questo dagli altri componenti. Durante la fase di *etching*, l'argento utilizzato per i contatti elettrici si dissolve nella soluzione e può essere estratto mediante il processo di elettrolisi. [ Ewa Radziemska et al. 2009]



**Figura 2.5** Processo di bagno chimico per la rimozione degli strati di materiale che ricoprono il wafer di silicio

Come prodotto del processo si ottengono sia le celle intatte che quelle rotte, le quali subiscono una fase di frantumazione e successivamente vengono rifuse per riformare lingotti policristallini dai quali ricavare nuovi wafer. Si evita in tal modo di ricavare il silicio dalle materie prime: la fase di estrazione del silicio metallurgico dalla silice, e la successiva fase di depurazione, comportano un

impatto ambientale certamente più pesante rispetto al semplice riciclo.

In uscita dalla fase di *etching* dunque si recuperano:

- le celle, intatte o rotte, senza aver compromesso la loro funzionalità;
- gli additivi chimici che si devono trattare per via chimica e fisica;
- le acque reflue, che vengono opportunamente trattate in appositi impianti.

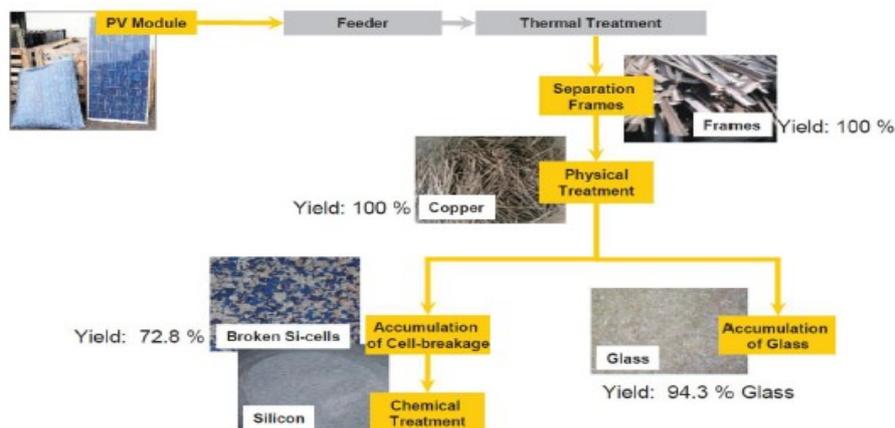
Il recupero di silicio dalle celle rotte, piuttosto che da quelle intatte, si è dimostrato più vantaggioso dal punto di vista economico in quanto, a causa dei ridotti spessori delle celle, è difficile riuscire a salvarle per intero. Questa procedura è infatti più complicata e richiede trattamenti più sofisticati e precisi che ne aumentano il costo rispetto all'estrazione delle celle rotte. Sono state anche apportate delle migliorie a tale processo abbandonando l'obiettivo di voler recuperare le celle per intero, ma massimizzando piuttosto il recupero di silicio da riutilizzare come materia prima.

### 2.2.1 Recenti sviluppi del processo di riciclaggio di Deutsch Solar

Dai dati forniti nel rapporto di Bio Intelligence Service (2011), risulta che l'impianto pilota di Deutsch Solar, avviato nel 2003, sia al momento fermo a causa del suo eccessivo costo, dovuto all'attuale scarsa quantità di pannelli fotovoltaici dismessi, ma la società SolarWorld, che controlla Deutsch Solar, continua gli studi e le attività di ricerca.

SolarWorld ha affermato di riuscire a risparmiare rispetto al normale processo produttivo, il 30% di energia, con i benefici di costo e ambientali che ne derivano, producendo un modulo da celle solari riciclate. Ulteriori riduzioni di costi ed impatti si possono ottenere automatizzando il processo, dato che il processo Deutsch Solar attuale prevede la separazione manuale delle componenti.

L'azienda Sunicon, controllata anch'essa da SolarWorld, ha realizzato un impianto pilota con un rendimento di recupero totale del 95,7%. In figura 2.6 si possono vedere i principali trattamenti previsti da questo processo automatizzato.



**Figura 2.6** Processo di riciclaggio automatizzato attuato dalla Sunicon per i moduli in silicio cristallino [Wambach, Sunicon AG, 2010]

I moduli, immessi nel processo mediante un sistema automatico, subiscono un trattamento termico per dissolvere gli strati che fanno da collante tra le varie componenti. Avviene così una prima separazione meccanica con la quale si recuperano le cornici in alluminio e le bandelle di rame con una resa del 100%. Vi è poi la fase dei trattamenti fisici, come frantumazione e separazione gravimetrica, che consente di rimuovere i materiali indesiderati e separare il vetro (con un rendimento di recupero del 94,3%) dai frammenti di celle solari. Queste ultime infine subiscono un trattamento chimico per eliminare i rivestimenti e ricavarne il silicio. Le fonti dalle quali SolarWorld ricava il silicio secondario sono i moduli esausti, gli scarti di produzione dell'industria solare e dei semiconduttori, come wafer e celle rotte, e i moduli FV danneggiati durante il trasporto o l'installazione.

Sunicon stima che con questo processo si riesce ad ottenere un prodotto finale di maggior qualità, caratterizzato da un elevato grado di purezza e mantenere bassi i costi ed elevata l'efficienza energetica. La frazione vetrosa recuperata avrebbe una purezza del 99,9999% mentre il restante 41% sarebbe puro al 99,995%. La parte di vetro non recuperabile, il 5,7%, andrebbe perso nella componente mista assieme al 27,2% delle celle, che corrisponderebbe al 4,3% del peso totale [Wambach, Sunicon AG, 2010].

## 2.3 Ulteriori tecniche per il processo di riciclo e purificazione delle celle

Il processo di riciclo appena descritto, richiede due step principali: la separazione della cella fotovoltaica dal modulo e la purificazione di quest'ultima.

Il primo step può avvenire sia per mezzo di processo termico come visto sopra, sia per mezzo di un processo chimico (fig.2.6), in cui l'EVA viene rimosso e gli altri materiali quali vetro, Tedlar, la cornice in alluminio, acciaio e rame vengono separati. La delaminazione chimica che separa i materiali dalla cella viene realizzata con tetraidrofurano (THF), ma l'efficienza di tale metodo si è dimostrata molto bassa a causa del lungo tempo richiesto, e del prezzo elevato dei solventi utilizzati (a causa sia del tipo sia della quantità richiesta). Si preferisce dunque ricorrere al trattamento termico, secondo cui il modulo viene immerso in un letto di  $\text{SiO}_2$  e qui riscaldato (fig. 2.7).

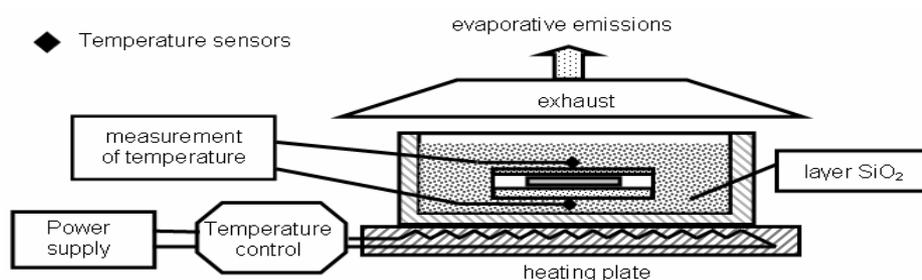


Figura 2.7 Trattamento chimico per il disassemblamento dei moduli fotovoltaici

Il trattamento termico, anche se presenta lo svantaggio di emissioni di gas durante la degradazione del copolimero EVA, è più semplice ed efficiente del trattamento chimico, per cui è più conveniente poiché, con un moderato costo energetico, si ottengono migliori risultati.

Nel secondo step del riciclo di un modulo fotovoltaico, in cui il silicio deve essere purificato dallo strato antiriflesso, dai metalli e dai semiconduttori p-n, si ricorre al trattamento chimico, o a una purificazione mediante laser che però è risultata meno conveniente. L'esperimento per la tecnica al laser è stato condotto su celle in silicio mono e policristallino usando un laser a impulso di neodimio con l'unghezza d'onda di 1064 nm, frequenza fino a 120 Hz, un fascio energetico di 300 mJ per impulso, con impulsi di durata 10 ns [Ewa Radziemska et. Al 2010 (b)].

Questo metodo ha dimostrato un elevato costo, basse efficienze e tempi richiesti piuttosto lunghi, stimati di circa 1 min per la purificazione di 1 cm<sup>2</sup> di cella. Con il trattamento chimico, a parità di tempo si riesce a depurare la cella intera. Il suo svantaggio sta però nella difficoltà di scegliere la corretta composizione per la soluzione da utilizzare nell'*etching*, la concentrazione e temperatura ottimale. Le soluzioni tipicamente usate sono HF/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>/HNO<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O o H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>/HNO<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> [Ewa Radziemska et. al (b)].

## 2.4 Il processo di riciclaggio First Solar

L'azienda First Solar è produttore leader mondiale di moduli al CdTe e si è occupata di realizzare un processo apposito di smaltimento dei pannelli da lei realizzati. [ First Solar 2008 ]

Esso viene brevemente riassunto con le lavorazioni schematizzate in figura 2.7.

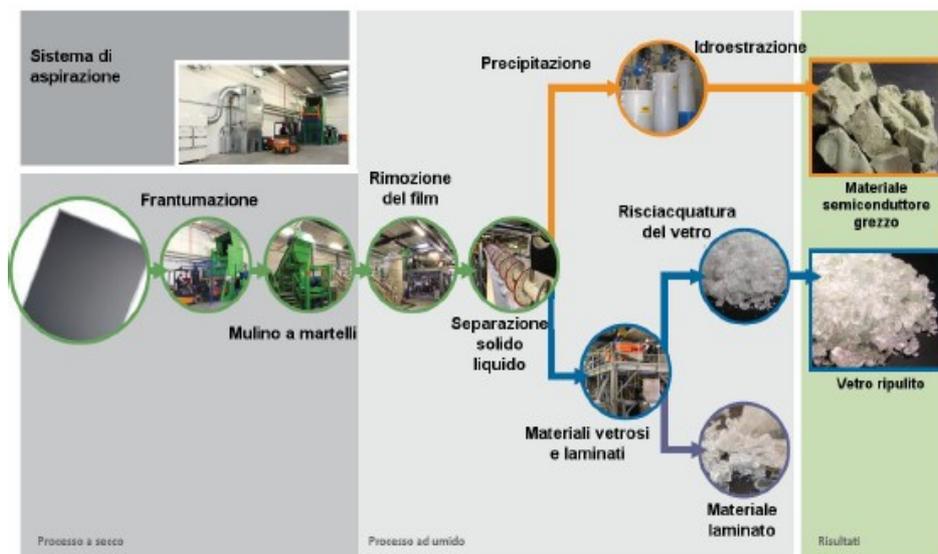


Figura 2.7 Processo di riciclaggio First Solar per i moduli CdTe

Frantumazione: i pannelli First Solar sono privi di cornice e ciò semplifica il processo. Essi

possono essere caricati mediante tramogge direttamente in una frantumatrice, primo stadio per la riduzione delle dimensioni dei moduli, che li riduce in pezzi grossolani, i quali vengono poi inviati mediante un convogliatore alla seconda fase di frantumazione. Qui, con un mulino a martelli, si provvede alla rottura del vetro fino ad ottenere schegge di piccole dimensioni (4-5 mm) in modo da eliminare i vincoli che si sono creati con la procedura di laminazione. In questo modo è possibile riciclare sia i moduli intatti che quelli rotti e danneggiati.

Per quel che riguarda la trattazione dei fumi e delle emissioni di pulviscolo, è previsto l'impiego di un sistema di aspirazione dotato di un filtro antiparticolato ad elevata efficienza che consente di rimuovere dall'aria le particelle solide presenti in sospensione.

Leaching: i frammenti vengono inseriti in un tamburo rotante in acciaio inossidabile a rotazione lenta, in cui si aggiungono dell'acido solforico diluito e del perossido di idrogeno per l'attacco chimico. Al termine del ciclo di *leaching*, la rotazione del tamburo viene invertita in modo da svuotare il contenuto.

Separazione: il contenuto del tamburo viene versato lentamente in un dispositivo separatore per dividere la parte solida, composta principalmente da vetro frantumato e pezzi di EVA, dalla parte liquida. La parte solida viene trasportata lungo un piano inclinato da una vite rotante, mentre i liquidi rimangono sul fondo del separatore per poi venire appositamente trattati in modo da far precipitare i metalli disciolti.

Il processo si dirama in due percorsi distinti: uno per i liquidi e uno per i solidi.

Mediante un vibrovaglio i pezzi più piccoli del vetro sono separati da quelli più grossi, costituiti dal polimero EVA, che vengono convogliati e raccolti. La frazione vetrosa, di minori dimensioni, non riesce a superare la superficie vagliante e cade in basso attraverso le maglie del vaglio. In questo modo si riesce a raccogliere il vetro che si accumula sul fondo del vaglio e viene inviato alla fase successiva di risciacquo. Qui il vetro viene depositato su un nastro trasportatore e contemporaneamente sottoposto a risciacquatura. L'acqua rimuove gli eventuali residui di film semiconduttore e poi fuoriesce dalla parte inferiore del nastro. Si produce così vetro di riciclo, mentre l'acqua viene pompata insieme alla parte liquida del processo negli impianti per il recupero dei metalli in soluzione.

La soluzione liquida utilizzata nell'attacco chimico proveniente dal separatore, insieme all'acqua di risciacquo del vetro, viene pompata in un dispositivo di precipitazione costituito da tre fasi con valori di pH crescenti.

Si ottiene così una serie di fanghi che vengono concentrati in una vasca di ispessimento in cui i solidi vengono fatti depositare sul fondo, mentre l'acqua chiarificata viene pompata via. Il materiale

depositato viene inviato ad una filtropressa che consente di eliminare l'acqua in eccesso ottenendo un agglomerato ricco di metalli (cadmio e tellurio). Questo viene imballato e inviato ad un fornitore esterno per essere raffinato ed utilizzato per la produzione del materiale semiconduttore da impiegare nella costruzione di nuovi moduli.

Da questo processo è possibile recuperare il 90% in peso del vetro e il 95% del materiale semiconduttore per la fabbricazione dei nuovi moduli.

Gli impatti ambientali del processo di riciclaggio di First Solar sono principalmente riconducibili al consumo dei composti chimici impiegati, all'energia elettrica necessaria a far funzionare l'impianto, ai rifiuti liquidi prodotti, che necessitano di essere trattati in un impianto di trattamento delle acque reflue, allo smaltimento delle polveri fini e dei filtri.

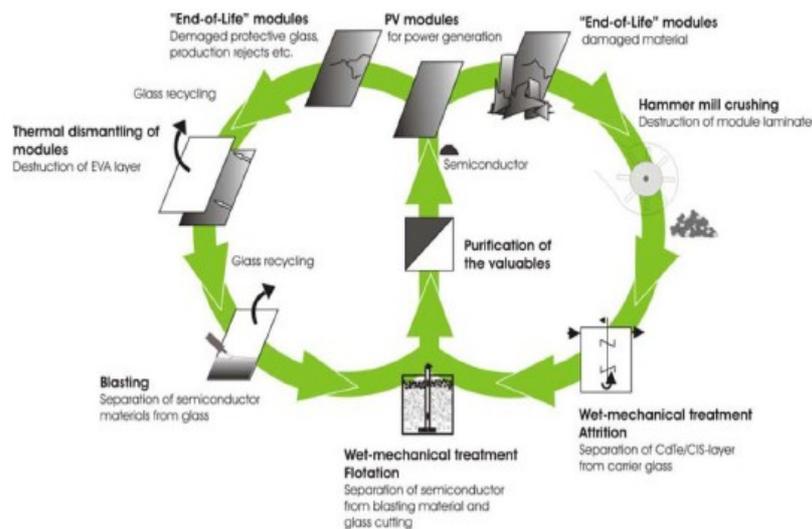
Il recupero dei materiali gioca invece a favore dell'ambiente inviando al recupero energetico i residui di EVA e delle materie plastiche che formano le scatole di giunzione e l'isolante dei cavi elettrici. Il rame dei cavi elettrici, una volta recuperato, può essere riciclato per produrre del rame secondario anziché partire dal metallo primario. Per quanto riguarda il vetro, invece, i rottami sostituiscono le materie prime tipicamente utilizzate e questi hanno un punto di fusione inferiore rispetto al mix di materie prime impiegate nella produzione del vetro, con un conseguente minor consumo di energia per la fusione.

## **2.5 Il progetto RESOLVED**

Nell'ambito del progetto RESOLVED (Recovery of Solar Valuable Materials, Enrichment and Decontamination), finanziato dall'Unione Europea, è stata valutata e dimostrata la fattibilità e la sostenibilità, su scala di laboratorio, di una strategia di riciclaggio per i moduli al CIS e al CdTe, basata prevalentemente su processi meccanici di tipo "ad umido" anziché mediante processi chimici, come ad esempio quelli di First Solar [Resolved 2008].

Il trattamento meccanico ad umido dei moduli giunti alla fine della loro vita utile, sviluppato dal progetto RESOLVED, può pertanto rappresentare un nuovo ed alternativo approccio al riciclaggio caratterizzato da un uso minimo di composti chimici.

La soluzione proposta consiste in una strategia a ciclo chiuso a due vie (vedi fig 2.8 ): quella di sinistra, percorsa in senso antiorario, può essere impiegata per il riciclaggio dei moduli intatti (vetro di protezione non danneggiato) nonché degli scarti di produzione (si tratta in genere di una sorta di sub-assemblati costituiti da uno strato di vetro rivestito da una serie di strati metallici sovrapposti fra cui quello dei materiali fotoattivi); quella di destra, percorsa in senso orario, può essere utilizzata sia per il riciclaggio dei moduli danneggiati che per quelli intatti.



**Figura 2.8** Duplice strategia di riciclaggio dei moduli a film sottile e sviluppata nell'ambito del progetto RESOLVED

### 2.5.1 Riciclaggio dei moduli intatti

Trattamento termico (thermal dismantling): i moduli subiscono un pretrattamento di tipo termico al fine di poterli disassemblare. Durante questa fase, che prevede il raggiungimento di temperature comprese tra i 450-500 °C, lo strato incapsulante di EVA viene distrutto favorendo così la separazione del modulo in due singole lastre di vetro.

Nei moduli al CdTe, lo strato di rivestimento fotoattivo si trova depositato sul vetro di copertura anteriore, mentre nei moduli al CIS esso si trova depositato sul vetro di copertura posteriore. A questo punto la lastra di vetro rivestita dai materiali fotoattivi e dai vari strati metallici che formano i contatti elettrici viene separata dall'altra lastra ed inviata alla fase successiva, mentre la lamina di vetro priva di rivestimenti viene decontaminata e inviata al riciclaggio tradizionale del vetro. Ovviamente, nel caso dei sotto-assemblati, il trattamento termico non occorre visto che non è stato effettuato alcun incapsulamento con lo strato di EVA.

Recupero materiali di elevato valore (vacuum blasting): la lastra di vetro rivestita dallo strato di materiale semiconduttore e dagli altri strati metallici è sottoposta ad un processo di sabbiatura a recupero, con getto “in depressione” (*vacuum blasting*).

La potenza di questo getto è molto più bassa rispetto a quella del getto ottenuto con il classico sistema “a pressione” dato che l'abrasivo arriva sulla superficie da trattare aspirato da una depressione e non spinto da una forte pressione. Di conseguenza tale tecnica risulta più “delicata” e quindi più adatta per trattare il vetro.

Grazie all'azione di speciali materiali abrasivi, il film semiconduttore e gli altri strati metallici vengono rimossi dalla superficie vetrosa, che in seguito può essere inviata al riciclaggio

convenzionale del vetro dopo aver eliminato le ultime impurità residue.

Successivamente le polveri fini che si formano durante la sabbiatura, contenenti particelle di materiali fotoattivi, vetro e abrasivi, vengono evacuate mediante un aspiratore industriale e trattate attraverso dei processi meccanici ad umido, come ad esempio la flottazione, al fine di arricchire i materiali di elevato valore (CdTe o CIS) in un pre-concentrato.

### *2.5.2 Riciclaggio moduli intatti e danneggiati*

Questa strategia, a differenza della precedente, si presta bene sia ai moduli intatti che a quelli danneggiati. Infatti il trattamento, mediante processo termico e sabbiatura, di piccoli pezzi di moduli danneggiati risulterebbe quasi impossibile.

Pretrattamento mediante frantumazione (*crushing*): per prima cosa, i moduli, sia quelli intatti che danneggiati, vengono frantumati in un mulino a martelli e ridotti in pezzi di piccole dimensioni. In questo modo si ottiene la distruzione della struttura del modulo dalla quale il film semiconduttore può essere rimosso in un successivo trattamento meccanico ad umido.

I materiali frantumati sono composti da frammenti piuttosto grossolani di fogli di EVA (che possono essere separati) e da pezzi di vetro di differente granulometria, la cui superficie è ricoperta da uno strato di materiale semiconduttore.

Recupero materiali di elevato valore (*Wet-Mechanical Treatment Attrition*): i materiali frantumati, precedentemente ottenuti, subiscono un trattamento meccanico ad umido basato sullo sfruttamento di fenomeni di taglio e di attrito. Quindi durante questa fase, il film semiconduttore viene rimosso dal substrato di vetro mediante un sistema di miscelazione ad elevata azione di taglio, dotato di una serie di lame rotanti (*batch mixer*). Dopo un simile trattamento, i materiali fotoattivi insieme a delle particelle molto fini di vetro vengono rimossi dal substrato vetroso mentre i pezzi di vetro più grossolani, adesso non più ricoperti dal film semiconduttore, possono essere inviati al riciclaggio. Il principale vantaggio di questa fase è che non è necessario alcun uso di composti chimici ma soltanto di acqua.

Flottazione e purificazione: gli output derivanti dai due percorsi di riciclaggio precedentemente descritti (una miscela contenente particelle fini di vetro, di materiali fotoattivi, altri materiali metallici in generale e, se è prevista la fase di sabbiatura, anche di sostanze abrasive) vengono trattati mediante un processo di flottazione al fine di recuperare i preziosi semiconduttori.

Arricchimento dei materiali di elevato valore mediante flottazione: la flottazione è un processo meccanico di tipo “ad umido” (in presenza cioè di acqua) particolarmente impiegato nell’industria mineraria allo scopo di concentrare i minerali. Esso consente di separare determinate particelle da una miscela, mediante la raccolta delle particelle stesse in superficie, per mezzo di bolle.

Nello specifico, tale tecnica è stata scelta al fine di separare il materiale semiconduttore dal resto della miscela (proveniente da uno dei due percorsi di riciclaggio precedentemente analizzati), e quindi con lo scopo di ottenere un pre-concentrato da inviare alla purificazione finale. La flottazione viene effettuata rendendo la superficie del semiconduttore idrofobica: in questo modo esso può essere assorbito dalle bolle che si formano durante il processo e di conseguenza potrà risalire verso la superficie della cella di flottazione da cui emergerà della schiuma insieme ai prodotti della flottazione (che contengono quindi i preziosi materiali fotoattivi). Le particelle fini di vetro invece (idrofile) rimangono in sospensione nell’acqua e si raccolgono successivamente insieme ai residui di scarto sul fondo della cella di flottazione. Infine i prodotti della flottazione contenenti i materiali di maggior valore vengono rimossi insieme alla schiuma.

Purificazione per via idrometallurgica: poiché i semiconduttori impiegati nelle applicazioni fotovoltaiche a film sottile devono possedere un elevato grado di purezza (99,999%), il prodotto ottenuto mediante la flottazione subisce un processo di *leaching* (estrazione dei materiali di interesse dal fluido) caratterizzato dall’impiego di alcuni composti acidi al fine di recuperare i materiali fotoattivi. Si ottiene così una soluzione dalla quale i materiali desiderati vengono recuperati mediante precipitazione, in modo da poterli successivamente reintrodurre, come materia prima, nei normali cicli di produzione dei materiali semiconduttori per uso fotovoltaico.

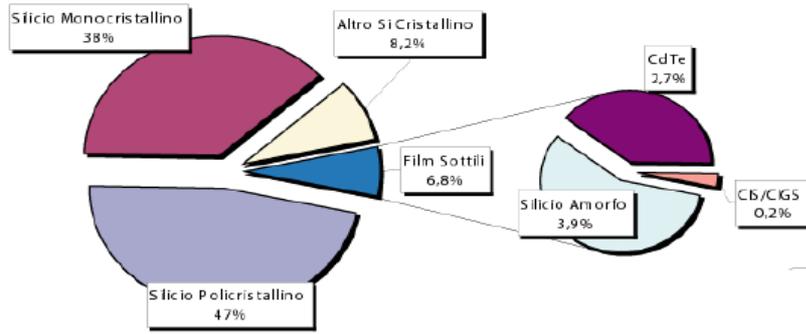
## **2.6 Considerazioni conclusive**

A partire dalla considerazione che i pannelli in silicio cristallino sono i più diffusi sul mercato, si ritiene che il processo con maggior possibilità di applicazione sia quello previsto da Deutsch Solar, ideato nel 2003 e fino ad oggi studiato e migliorato per ridurre i consumi energetici e i costi previsti.

Il processo First Solar è stato progettato dall’azienda leader nella produzione mondiale di moduli al CdTe, garantendo con la vendita dei suoi dispositivi fotovoltaici anche il recupero e il riciclo. Questo processo però è ristretto solo ai pannelli di questo tipo, che rappresentano una percentuale circa del 2,7% di quelli totali sul mercato come si può vedere nella figura 2.9.

**Distribuzione percentuale del mercato delle differenti tecnologie per i moduli fotovoltaici nel 2007**

Da PV NEWS, 2007



**Figura 2.9** Percentuale di distribuzione per ogni tecnologia fotovoltaica

[Romeo N.: <http://www-3.unipv.it/leos/slides/lecture/Romeo.pdf>]



### 3. CONVENIENZA ECONOMICA DEL RICICLAGGIO DI PANNELLI FOTOVOLTAICI

In questo terzo e ultimo capitolo si approfondiscono alcuni aspetti e considerazioni economiche sulle spese a cui un'industria andrà incontro nell'intraprendere l'attività di riciclaggio dei pannelli fotovoltaici cercando di analizzare il vantaggio economico derivante dal riutilizzo dei materiali recuperati dai moduli giunti a fine vita, per costruire nuovi pannelli.

Sulla questione “riciclaggio del fotovoltaico” sono stati svolti fino ad ora pochi studi, per cui i dati relativi ai costi da sostenere per le procedure sono di difficile reperimento. Tutt'ora le aziende del settore sono altrettanto poche poiché questo è ancora considerato da molti un problema che ci toccherà più seriamente tra una decina di anni. Prendendo in considerazione il nostro Paese, l'attuale numero di dispositivi installati sul territorio è stimato essere di 50 milioni, ma solo di recente (11 ottobre 2011) è nata la filiera destinata alla raccolta, riciclo e smaltimento dei pannelli fotovoltaici grazie a un accordo stipulato tra Cobat (Consorzio Nazionale Raccolta e Riciclo) e Comitato IFI (Industrie Fotovoltaiche Italiane).

I costi su cui ci si basa per svolgere le valutazioni di seguito riportate si distinguono tra costi primari delle materie prime e costi secondari, che comprendono i costi logistici e quelli per il processo di riciclaggio in sé. I costi logistici sono composti dalle spese iniziali di investimento, quelle per i consumi industriali, per la manutenzione, il personale e quant'altro, mentre i costi per il processo sono quelli attribuibili solamente al processo stesso per il riciclo dei pannelli dismessi.

#### **3.1 Costi di riciclo di moduli fotovoltaici**

Questa valutazione economica riguarda i pannelli fotovoltaici in silicio policristallino, ai quali saranno riferiti i calcoli e i dati, ma si cercherà di estendere le considerazioni finali anche per le altre tecnologie esistenti. [Bio Intelligence Service 2011]

In prima analisi si fa luce sulla composizione dei materiali che costituiscono un modulo, riportando nella tabella 3.1 il valore percentuale in peso dei componenti e i kg/kWp, ovvero il peso di ogni componente all'interno di un modulo per ogni watt di picco, mentre nella tabella 3.2 si riassumono alcune caratteristiche di un singolo modulo.

**Tabella 3.1** Percentuale e peso dei componenti di un modulo in silicio policristallino Fonte: [Bio intelligence Service 2011]

Componenti	%	Kg/kWp
vetro	74,16	77,30
Cornice in alluminio	10,30	10,70
EVA	6,55	6,80
cella	3,48	3,60
Film posteriore (Tedlar)	3,60	3,80
Peso Kg/kWp		102,30
Cu	0,57	
Ag	0,004-0,006	
Sn	0,12	
Pb	0,07	
Si	0,03	

**Tabella 3.2** Sono riportati i range tra cui variano il peso, la potenza e la dimensione dei moduli c-Si

Peso totale del modulo	5 -28 Kg
capacità	120 -130 Wp
dimensioni	1,4 m <sup>2</sup> – 2,5 m <sup>2</sup>

Una volta definite le quantità di materiali contenuti nel modulo, si considerano i loro prezzi. Nella tabella 3.3 vengono riportati i valori relativi al 2011. È importante specificare che la stima qui sviluppata si serve di dati soggetti a variabilità più o meno fluttuanti nel tempo.

**Tabella 3.3** prezzi dei materiali relativi al febbraio 2011 ed in quale tipologia di pannello sono contenuti ;  
fonte: <http://www.metalprices.com/>

Materiale	Prezzo al Kg	Tipi di pannelli FV in cui è presente
Alluminio (Al)	1,20 €	c-Si, a-Si, CIS, CIGS, nuove tecnologie
Vetro	0,05 €	c-Si, a-Si, CIS, CIGS, nuove tecnologie
Argento (Ag)	650 €	c-Si
Indio (In)	442 €	a-Si, CIS, CIGS

Con riferimento ai dati contenuti nello studio svolto nel 2007 da Ökopol, *Institute for Environmental Strategies*, le percentuali di materiale riciclabile sono rispettivamente del 100% per l'alluminio, 95% per il vetro e 30% per i metalli rari.

Si riportano nella tabella 3.4 i valori relativi a queste tre principali componenti recuperate considerando il prezzo per kg di materiale, la percentuale che si riesce a recuperare, la massa di materiale recuperato per unità di Wp (watt di picco) ed infine il prezzo del materiale per Wp.

**Tabella 3.4** Valori caratteristici dei materiali soggetti a recupero nei moduli c-Si [Bio intelligence Service 2011]

Materiale	Prezzo (per kg)	% recuperata	Kg/Wp - recuperati	Prezzo per Wp
Vetro	0,05 €	95%	0,0734	0,0037 €
Alluminio	1,2 €	100%	0,0107	0,0128 €
Metalli rari	650 €	30%	0,0003	0,1989 €
Totale				0,22 €

Si prenda ad esempio un modulo di potenza 215 Wp e di peso 22 kg. Il prezzo risultante per i costi delle tre materie prime risulta:

$$\text{Prezzo per un singolo modulo} = 0,22 \text{ €/Wp} \times 215 \text{ Wp} = 47,3 \text{ €}$$

$$\text{Prezzo per una tonnellata} = (1000/22) \times 47,3 = 2.150 \text{ €}$$

Il valore che si può risparmiare riciclando le percentuali sopra scritte di alluminio, vetro e metalli rari, considerando il prezzo del materiale riciclato uguale a quello delle materie prime è:

$$\text{Vetro: } 0,0734 \text{ Kg/Wp} \times 215 \text{ Wp} = (15,78 \text{ Kg}) \times 0,05 \text{ €/Kg} = 0,789 \text{ €}$$

$$\text{Alluminio: } 0,0107 \text{ Kg/Wp} \times 215 \text{ Wp} = (2,3 \text{ Kg}) \times 1,2 \text{ €/Kg} = 2,76 \text{ €}$$

$$\text{Metalli rari: } 0,0003 \text{ Kg/Wp} \times 215 \text{ Wp} = (0,0645 \text{ Kg}) \times 650 \text{ €/Kg} = 41,92 \text{ €}$$

$$\text{Valore recuperato per un singolo modulo: } 41,92 + 2,76 + 0,789 = 45,47 \text{ €}$$

$$\text{Valore recuperato per una tonnellata di moduli: } (1000/22) \times 45,47 \text{ €} = 2.067 \text{ €}$$

Come si vede, in termini economici, il recupero è molto elevato. Si sottolinea però che a questi valori vanno sottratti i costi da sostenere per il recupero, che comprendono le spese di ritiro e trasporto (costi logistici), le spese per effettuare il processo di riciclaggio, i costi di gestione e quelli impiantistici. Per quel che riguarda il valore dei primi due costi si fa riferimento ai dati riportati nella tabella 3.5 (relativi al 2010), pubblicati nel 2011 da PV-cycle, Associazione Europea per il ritiro e riciclo di moduli FV a partire dal 2007. In base a quanto riportato, tali costi decresceranno tanto quanto più si accumuleranno le tonnellate di moduli da smaltire nel corso degli anni.

**Tabella 3.5** Costi previsti dall'associazione PV-cycle per il riciclaggio di una tonnellata di pannelli fotovoltaici ( valori riferiti al 2011) [Bio intelligence Service]

	Costi logistici	Costi di riciclo e trattamento	Costo totale per tonnellata
c-Si	150,00 €	140,00 €	290,00 €

Al costo totale per tonnellata sopra trovato (290 euro) bisogna aggiungere gli ulteriori costi quali

la rata annuale di ammortamento dell'investimento effettuato per la realizzazione dell'impianto e i costi di gestione dell'impianto stesso.

I calcoli che di seguito verranno riportati sono stati elaborati in collaborazione con Energol ed Elite Ambiente che hanno stimato le cifre relative al riciclaggio dei pannelli fotovoltaici facendo riferimento all'esperienza aziendale di riciclaggio di rifiuti misti in un impianto cernita di 10.000 tonn/anno. Poiché la maggior complessità di smontaggio per i pannelli è stata valutata nel rapporto 10:1 i costi risultanti hanno un valore 10 volte minore rispetto a quelli di riferimento. Va specificato infine che ogni valore di seguito tabulato è relativo ad un quantitativo di 1000 tonnellate di pannelli fotovoltaici.

Nella tabella 3.6 si riportano i costi di investimento iniziale per la realizzazione dell'impianto.

**Tabella 3.6** *Costi di investimento impiantistico*

Utilities (E.E. - acqua-aria)	€ 100.000,00
Impianto Smontaggio/Cernita	€ 450.000,00
Recupero metalli	€ 500.000,00
Impianto di depurazione	€ 200.000,00
Costo Totale di Investimento	€ 1.250.000,00

A tali cifra si devono aggiungere i costi previsti per gli spazi industriali, stimati nella tabella 3.7.

**Tabella 3.7** *Costi per gli spazi edili industriali*

Opere Edili		€uro
<b>AREA COPERTA (altezza 10 m)</b>	3.000 mq	€ 800.000,00
<b>AREA SCOPERTA (pavimentata)</b>	7.000 mq	€ 550.000,00

L'investimento complessivo da sostenere è dato dalla somma dei costi per l'acquisto degli impianti industriali più i costi per l'acquisto delle strutture edili dove situare gli impianti. Il risultato di tale somma viene calcolato di seguito:

$$€ 1.250.000,00 + € 800.000,00 + € 550.000,00 = € 2.600.000,00$$

Tale costo è rateizzato in dieci anni, con un tasso fisso d'interesse all' 8% per un valore complessivo di 561.000,00 €/anno relativamente sempre a 1000 tonnellate di pannelli fotovoltaici.

Si considerino ora i costi di gestione previsti per l'impianto di riciclaggio, i cui valori sono riportati in tabella 3.8.

**Tabella 3.8** Costi annui di gestione per un impianto di riciclaggio

Costi di gestione		€uro/anno
<b>GESTIONE IMPIANTI</b>	<i>Energia</i>	€ 90.000,00
	<i>Manutenzione impianti</i>	€ 40.000,00
	<i>Smaltimento rifiuti</i>	€ 200.000,00
	<i>Smaltimento reflui</i>	€ 8.000,00
	<i>Altro</i>	€ 100.000,00
<b>PERSONALE IMPIEGATO</b>	<i>Dirigenti</i>	€ 60.000,00
	<i>Impiegati: N. 3</i>	€ 90.000,00
	<i>Operai: N. 8</i>	€ 200.000,00
	<i>Autisti: n. 0</i>	€ -
<b>STRUTTURE DI RACCOLTA</b>	<i>Automezzi</i>	€ -
	<i>Mezzi di movimentazione</i>	€ 80.000,00

La somma complessiva dei costi di gestione, considerando tutti i valori riportati nella tabella 3.8 ammonta ad un totale di € 868.000,00.

Nella tabella 3.9 si riassumono infine i valori complessivi dei costi da sostenere relativi a 1000 tonnellate di pannelli fotovoltaici.

**Tabella 3.9** Costi totali di investimento e di gestione per 1000 tonnellate di pannelli fotovoltaici

Investimento Globale (ammortamento a 10 anni)	€ 561.000,00
Costi di Gestione	€ 868.000,00

La somma totale per una singola tonnellata di pannelli fotovoltaici risulta essere:

$$(561.000,00 \text{ €/anno} + 868.000,00 \text{ €/anno}) / 1000 \text{ tonn/anno} = 1.429,00 \text{ €/tonn}$$

Confrontando ciò che si riesce a risparmiare dal riciclo dei materiali (2.067 €) con i costi richiesti per il processo di riciclaggio si può concludere che il recupero è vantaggioso rispetto alle spese sostenute. I costi complessivi di riciclaggio sono:

$$150,0 \text{ €/tonn (costi logistici)} + 1.429,00 \text{ €/tonn (costi di investimento e gestione)} = 1.579,00 \text{ €/tonn}$$

Va precisato che i valori fino adesso utilizzati per il processo di riciclaggio, ricavati da uno studio di Bio Intelligence Service del 2011, non considerano il recupero del silicio. Sebbene sia già stata appurata la convenienza dell'operazione, è importante incoraggiare il recupero di questo materiale poiché è quello di maggior valore all'interno dei moduli giunti a fine vita e risulta di grande

importanza per due principali motivi: la sua durata funzionale è di circa 100 anni, per cui dopo i 25 di durata del pannello, il silicio è in grado di svolgere ancora perfettamente la sua funzione da semiconduttore; in secondo luogo il suo elevato valore incide molto sul costo di produzione dei dispositivi e il riciclo ne determinerebbe una eventuale riduzione.

Si ricorda che dal processo di riciclaggio Deutsch Solar si possono ottenere wafer intatti, che possono essere riutilizzati come wafer integri senza passare per le fasi di purificazione, o wafer danneggiati che dopo un adeguato trattamento chimico per rimuovere le impurità possono essere rifusi per la crescita dei lingotti policristallini dai quali ricavare nuovi wafer. Ciò comporta il notevole vantaggio di risparmiare l'estrazione del silicio metallurgico e la successiva purificazione. Attualmente si sta operando con macchinari automatizzati che non prevedono più il mantenimento del wafer intatto poiché la tecnologia richiesta risulta più costosa rispetto al processo di rifusione e formazione dei wafer. [ Alex H., Gerhard H. ]

Dai dati rilevati presso l'impianto installato a Chevetogne (Belgio) in cui si è svolto uno studio sul riciclaggio dei pannelli fotovoltaici comprendendo anche il riciclo di silicio, sono state stimate le percentuali di materiale che può essere recuperato dai pannelli dismessi e si veda a tale proposito la tabella 3.10

**Tabella 3.10** Valori relativi alla resa e alle percentuali del riciclaggio [ Karsten Wambach 2010 ]

	Input per module [kg]	Relative amount [%]	Output per module [kg]	Yield [%]
Glass	5.93	65.82	5.75	96.96
Plastics	0.94	10.43		
Cells, broken cells	0.26	2.89	0.22	84.62
Cu	0.09	1.00	0.07	77.78
Al	1.58	17.54	1.58	100.00
Junction box	0.21	2.33		
Total	9.01	100.00	7.62	

Si vede che il materiale complessivamente recuperato è l'84,57% in peso, mentre i materiali plastici, come lo strato di EVA o la scatola di giunzione, sono stati destinati al recupero energetico.

Considerando il riciclo che prevede di mantenere intatto il wafer di silicio, è stata quindi calcolata la spesa energetica per la costruzione del modulo a partire dalla produzione del wafer (caso A) o dal materiale riciclato da wafer di recupero (caso B) ed i valori sono riportati nella tabella 3.11

**Tabella 3.11** Consumo di energia per un modulo da 160 Wp con la costruzione di un nuovo wafer (A) o con un wafer riciclato (B)[ Müller et al 2005]

	<b>Modulo A (kWh)</b>	<b>Modulo B (kWh)</b>
Produzione del wafer	355	-
Processo di riciclaggio	-	92
Produzione cella	66	66
Assemblaggio modulo	38	38
totale	459	196

Sul piano energetico è evidente il vantaggio che comporta il riciclo del wafer di silicio poiché il processo di produzione di questo richiede il maggior quantitativo di energia.

Data la ridotta quantità di moduli FV dismessi raccolti in Europa e nel mondo fino ad oggi, non vi è ancora una convenienza economica nel riciclare quel 3% di celle solari. Al momento le celle vengono accantonate in attesa di sviluppi futuri, che potrebbero consistere sia nel miglioramento dei processi di riciclaggio, sia nell'aumento delle quantità da smaltire, tali da renderne conveniente il recupero.



# CONCLUSIONI

Si è affrontato il problema dell'eventuale convenienza del riciclo di pannelli fotovoltaici, tema che sarà di fondamentale importanza soprattutto negli anni futuri, quando le ingenti tonnellate di dispositivi installati fino ad ora giungeranno a fine vita. Le aziende che si occupano di riciclaggio di pannelli fotovoltaici sono attualmente poche, sia a livello sperimentale di laboratorio che a livello industriale, pertanto i dati per poter eseguire un bilancio preciso e il più verosimile possibile sono stati trovati con difficoltà. La fonte principale per i calcoli elaborati è un recente report svolto da Bio Intelligence Service nel 2011, in cui sono state fatte delle approssimazioni su costi e ricavi che si reputano ragionevoli.

Sulla base di queste ipotesi si è calcolato un valore, nel caso si recuperino vetro (95%), alluminio (100%) e metalli rari (30%) pari a 2.067 €/tonn, con riferimento ad una tonnellata di pannelli di potenza 215 Wp (watt di picco) e peso 22 kg. Le spese da sostenere da parte dell'impresa che esegue il riciclaggio comprendono i costi logistici (150,0 €/tonn), i costi di investimento e di gestione (1.429,00 €/tonn) per una stima totale di 1.579,00 €/tonn.

Con questi risultati si è dimostrata la convenienza e il risparmio che si otterrebbe dal recupero e riutilizzo di questi materiali, per un fine vita dei pannelli fotovoltaici che gravi in minor modo possibile sull'ambiente.

Si riuscirebbe a valorizzare maggiormente il riciclo recuperando anche il silicio che è un materiale di elevato valore con ancora intatte le sue potenzialità. La resa di silicio recuperato è stata stimata attorno all'85% del peso iniziale; inoltre si risparmierebbero le ingenti spese energetiche per la produzione del wafer, stimate di 355kwh (contro i 92 kWh previsti per il processo di riciclaggio).

Questi risultati non devono sorprendere perché i pannelli fotovoltaici sono apparecchiature relativamente semplici da riciclare rispetto ad altri elettrodomestici o strumenti elettronici essendo composti per la maggior parte da vetro e alluminio. Inoltre hanno una vita funzionale più lunga degli altri dispositivi (basti pensare al cellulare che viene cambiato in media ogni anno).

Pertanto è confermato che il riciclo dei pannelli fotovoltaici giunti alla fine della loro vita utile è conveniente dal punto di vista economico, oltre che ambientale. È quindi opportuno valorizzare questi dispositivi come promettente risorsa per il futuro, nella speranza che la questione ambiente non sia sottovalutata ma che il fotovoltaico continui la sua lotta per la salvaguardia del pianeta e della comunità.

## Bibliografia

- Aste N., “*Il fotovoltaico in architettura. L'integrazione dei sistemi per la generazione di elettricità solare.*” Gruppo editoriale Esselibri, Napoli, 2011
  - (a) pg. 14
  - (b) pg. 28
  - (c) pg. 32
  - (d) pg. 128
- Axel H., Gerhard H., “*Recycling photovoltaic modules*”, BINE Informationsdienst scaricabile da: [http://www.bine.info/fileadmin/content/Publikationen/Projekt-Infos/2010/Projektinfo\\_02-2010/projekt\\_0210\\_internetx.pdf](http://www.bine.info/fileadmin/content/Publikationen/Projekt-Infos/2010/Projektinfo_02-2010/projekt_0210_internetx.pdf)
- Bio intelligence service, “*Study on photovoltaic panels supplementing the impact assessment for a recast of the WEEE directive*”, 2011, scaricabile da: <http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/pdf/Study%20on%20PVs%20Bio%20final.pdf>
- Coiante D.
  - (a) “*Fotovoltaico di seconda generazione: limiti e possibilità*”. 5 luglio 2010 pubblicato su [www.aspoitalia.it](http://www.aspoitalia.it) , scaricabile da [http://www.aspoitalia.it/attachments/283\\_coiante\\_secondagenerazione.pdf](http://www.aspoitalia.it/attachments/283_coiante_secondagenerazione.pdf)
  - (b) “*Fotovoltaico di terza generazione*”; 23 febbraio 2008 scaricabile da <http://www.ricchezzafotovoltaico.it/il-fotovoltaico-di-terza-generazione-di-domenico-coiante/>
- Firs Solar “*Programma di ritiro e riciclaggio dei moduli*”; 2008 scaricabile da: [http://www.energy-e.eu/download/riciclaggio\\_fs2.pdf](http://www.energy-e.eu/download/riciclaggio_fs2.pdf)
- Müller A., Wambach K., e Alsema E.A. , “*Life cycle analysis of a solar module recycling process*” Proceedings of the 20<sup>th</sup> EU PVSEC , Barcelona, Spain 2005 scaricabile da: <http://nws.chem.uu.nl/publica/Publicaties2005/E-2005-81.pdf>
- Palmisano G., Augugliaro V., Ciriminna R., Loddo V., Pagliaro M., “*Tellururo di Cadmio: Eldorado del fotovoltaico o insidia ambientale?*” ; Il sole a trecentosessanta gradi – n°7 –

luglio/agosto 2009

scaricabile da [http://www.gpalmisano.altervista.org/ilsolea360gradi\\_0708.pdf](http://www.gpalmisano.altervista.org/ilsolea360gradi_0708.pdf)

- Radziemska E., Ostrowski P., Seramak T.;  
(a) “*Chemical treatment of crystalline silicon solar cells as a main stage of PV modules recycling*” 2009 scaricabile da:  
[http://tchie.uni.opole.pl/freeECE/S\\_16\\_3/RadziemskaOstrowski\\_16\(3\).pdf](http://tchie.uni.opole.pl/freeECE/S_16_3/RadziemskaOstrowski_16(3).pdf)  
(b) “*Chemical, thermal and laser processes in recycling of photovoltaic silicon solar cells and modules*” 2010 scaricabile da:  
[http://tchie.uni.opole.pl/freeECE/S\\_17\\_3/RadziemskaOstrowski\\_17\(S3\).pdf](http://tchie.uni.opole.pl/freeECE/S_17_3/RadziemskaOstrowski_17(S3).pdf)
- Romeo N. “*Tecnologia di seconda generazione CdTe, CIS/CIGS*” scaricabile da  
<http://www-3.unipv.it/leos/slides/lecture/Romeo.pdf>
- Resolved 2008  
[http://www.resolved.bam.de/pdf-veroeffentlichungen/resolved\\_leaflet\\_01.pdf](http://www.resolved.bam.de/pdf-veroeffentlichungen/resolved_leaflet_01.pdf)
- SENSE 2008 “*Sustainability evaluation of Solar energy system. LCA Analysis*”  
[http://www.sense-eu.net/fileadmin/user\\_upload/intern/documents/Results\\_and\\_Downloads/SENSE\\_LCA\\_results.pdf](http://www.sense-eu.net/fileadmin/user_upload/intern/documents/Results_and_Downloads/SENSE_LCA_results.pdf)
- Shimizu Y., “*Tandem type thin film Silicon photovoltaic module production turnkey line*”,  
Ulvac Technical Journal n° 72E 2010
- SVTC “*Toward a just and sustainable solar energy industry*”, 2009 scaricabile da:  
<http://www.greencollar.org/UserFiles/ads-media/12526955654aaa9e0d799db.pdf>
- Wambach K., Schlenker S., Müller A. , Konrad B. 2009; “*A Voluntary Take Back Scheme and Industrial Recycling of Photovoltaic Modules*”; scaricabile da  
[http://www.bnl.gov/pv/files/PRS\\_Agenda/3\\_4\\_PV-Module-RecyclingWambach.pdf](http://www.bnl.gov/pv/files/PRS_Agenda/3_4_PV-Module-RecyclingWambach.pdf)
- Wambach K., Sunicon AG, 2010, “*Recycling of PV modules*” scaricabile da:  
<http://www.epia.org/index.php?id=711>

## Siti Web

- [http://www.scienzaegoverno.org/n/032/032\\_04\\_Descrizio\\_sistem\\_concentrazio.pdf](http://www.scienzaegoverno.org/n/032/032_04_Descrizio_sistem_concentrazio.pdf)
- [http://www.itishertz.it/solare/produzione\\_cella.htm](http://www.itishertz.it/solare/produzione_cella.htm)
- <http://capirepannellifotovoltaici.blogspot.it/2009/11/processo-produttivo-dei-moduli.html>
- <http://www.inventsrl.it/index.php?area=80&menu=100>
- <http://capirepannellifotovoltaici.blogspot.com/#ixzz1tnbgWFyu>
- [http://www.impresaoggi.com/it2/187-  
impianti\\_fotovoltaici\\_con\\_moduli\\_a\\_film\\_sottile\\_unopportunita\\_di\\_business\\_per\\_le\\_impre  
se/](http://www.impresaoggi.com/it2/187-<br/>impianti_fotovoltaici_con_moduli_a_film_sottile_unopportunita_di_business_per_le_impre<br/>se/)
- <http://www.nextville.it/index/457>
- <http://www.arendi.eu/tecnologia.html>