

## Economia Circular na Indústria de Placas Solares: Zeólita LTA Obtida de Resíduo Rico em SiO<sub>2</sub>

Mikael Breno Gomes Neves<sup>1\*</sup>, Manuela Silva Martins de Oliveira<sup>1</sup>, Sibele Berenice Castellã Pergher<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal-RN, 59.078-970, Brasil. \*Email: mikael.neves.706@ufrn.edu.br

### Resumo/Abstract

**RESUMO** - Este estudo aborda a síntese da zeólita LTA a partir de um resíduo rico em dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) gerado na produção de silício para placas fotovoltaicas. Com o aumento da demanda por energia renovável, a indústria solar tem produzido grandes quantidades desse resíduo, frequentemente descartado sem tratamento adequado, gerando impactos ambientais. A pesquisa avalia a viabilidade da conversão desse material em zeólita LTA, analisando variáveis como tempo de cristalização (adicionando temperatura a dissolução do resíduo) e alcalinidade do meio. A caracterização das amostras foi realizada por DRX e MEV, permitindo a análise estrutural e morfológica dos produtos obtidos. Os resultados indicam que a zeólita LTA foi sintetizada com sucesso, alcançando até 127% de cristalinidade. Essa abordagem não apenas proporciona um destino sustentável ao resíduo, mas também agrega valor econômico ao transformá-lo em um material com aplicações em catálise e adsorção. O estudo destaca a importância de processos mais sustentáveis na indústria química, alinhados aos princípios da economia circular e da gestão eficiente de resíduos.

**Palavras-chave:** síntese, zeólita LTA, resíduos industriais, placas solares.

**ABSTRACT** - This study focuses on the synthesis of LTA zeolite from a silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>)-rich residue generated during silicon production for photovoltaic panels. With the increasing demand for renewable energy, the solar industry has been producing large amounts of this waste, often discarded without proper treatment, resulting in environmental impacts. The research evaluates the feasibility of converting this material into LTA zeolite by analyzing variables such as crystallization time, residue dissolution temperature, and medium alkalinity. Sample characterization was performed using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), allowing structural and morphological analysis of the products. The results indicate that LTA zeolite was successfully synthesized, reaching up to 127% crystallinity. This approach not only offers a sustainable destination for the residue but also adds economic value by transforming it into a material with applications in catalysis and adsorption. The study highlights the importance of more sustainable processes in the chemical industry, aligned with the principles of the circular economy and efficient waste management.

**Keywords:** synthesis, LTA zeolite, industrial waste, solar panels.

### Introdução

Nos últimos anos, as condições climáticas e as questões ambientais vêm preocupando a humanidade, e essa discussão tem ganhado força dentro das empresas ao redor do mundo, as quais são responsáveis pela produção excessiva de resíduos. A grande demanda por energia limpa e renovável tem impulsionado a expansão da indústria de placas fotovoltaicas, que convertem energia solar em eletricidade. Todavia, é necessário conhecer os impactos futuros oriundos desta tecnologia, pois o processo de fabricação dessas placas gera uma quantidade significativa de resíduos, dentre os quais se destaca um pó composto em 93,3% por dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>). Este resíduo frequentemente é descartado sem tratamento adequado, gerando um desafio ambiental. Nesse contexto, a busca por soluções sustentáveis que valorizem esses resíduos tem se tornado uma prioridade. Uma alternativa é o desenvolvimento de materiais utilizando resíduos, como, por exemplo, as zeólitas (6).

As zeólitas são aluminosilicatos microporosos com uma estrutura tridimensional altamente ordenada, composta por tetraedros de SiO<sub>4</sub> e AlO<sub>4</sub> interligados por átomos de oxigênio. Essa estrutura confere às zeólitas propriedades únicas, como adsorção, troca iônica e catálise (1). Devido a essas características, as zeólitas são amplamente utilizadas em aplicações industriais, como na refinação de petróleo, no tratamento de águas, na separação de gases e na indústria química (3). A síntese de zeólitas pode ser ajustada por meio do controle de variáveis como a razão molar dos reagentes e o tempo de cristalização, permitindo a obtenção de estruturas zeolíticas específicas para diferentes aplicações. Dentre as diversas estruturas de zeólitas, a zeólita LTA (Linde Type A) se destaca por sua elevada capacidade de troca iônica e seletividade, sendo amplamente empregada na separação de gases e na produção de detergentes. Além disso, a síntese de zeólitas a partir de resíduos industriais promove a economia circular e reduz o impacto ambiental associado ao descarte inadequado desses materiais.

O modelo de síntese padrão das zeólitas geralmente utiliza reagentes químicos puros, como silicatos e aluminatos solúveis, em meio fortemente alcalino. No entanto, estudos recentes têm explorado rotas mais sustentáveis, empregando matérias-primas alternativas, como resíduos industriais ricos em silício e alumínio, a exemplo de cinzas de carvão e pó de vidro, transformando esses resíduos em materiais de maior valor agregado (4).

Contudo, a síntese de materiais zeolíticos utilizando matérias-primas alternativas possui rendimentos mais baixos em comparação com a síntese padrão, que utiliza reagentes de alta pureza. Além disso, devido às impurezas e a outros óxidos presentes nos resíduos, outras fases zeolíticas podem ser observadas no produto final. Portanto, é necessário estudar a metodologia sintética, alterando os parâmetros da síntese padrão para obter rendimentos mais altos e direcionar a formação para uma única fase zeolítica (7).

Este trabalho tem como objetivo investigar a viabilidade da síntese da zeólita LTA utilizando resíduos gerados na fabricação de placas fotovoltaicas da empresa LIASA. Foram realizados estudos de variáveis críticas para a síntese da LTA, como tempo de cristalização e estudo de alcalinidade. A abordagem proposta visa não apenas o desenvolvimento de um processo sustentável, mas também a agregação de valor a um subproduto da indústria de energia solar, promovendo sua reutilização em aplicações de alto valor agregado.

## Experimental

*Síntese hidrotérmica da zeólita LTA utilizando resíduo sólido como fonte alternativa de silício: Estudo do tempo de cristalização.*

A síntese da zeólita LTA foi baseada no protocolo padrão recomendado pela International Zeolite Association (IZA), com as proporções adaptadas para um menor volume, visando o preparo de quatro autoclaves. Como fonte alternativa de silício, foi utilizado o resíduo industrial. Inicialmente, as autoclaves de teflon foram lavadas com solução de ácido fluorídrico a 5% para remoção de impurezas. Em seguida, foram enxaguadas com água da torneira e posteriormente com água destilada. Preparou-se uma solução básica contendo 6,447 g de NaOH dissolvidos em 100,406 g de água destilada. Essa solução foi dividida em dois volumes iguais, denominados V1 e V2.

Na fração V1, foram adicionados 5,230 g do resíduo, sob agitação constante. A mistura foi aquecida até atingir 60 °C, e a partir desse ponto iniciou-se o tempo de 30 minutos de dissolução a temperatura constante. Simultaneamente, na fração V2, adicionou-se 7,951 g de aluminato de sódio, promovendo a completa homogeneização à temperatura ambiente.

Após os 30 minutos de dissolução do resíduo, a fração V1 foi deixada resfriar naturalmente até atingir temperatura próxima da ambiente. Em seguida, V1 foi adicionada a V2 e a mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente por 10 minutos, resultando em uma solução com pH 14.

A solução foi então transferida para as autoclaves, revestidas com aço inox, submetendo-se ao processo de cristalização hidrotérmica sob diferentes tempos: 1, 2, 4 e 6 horas, a temperatura constante de 100 °C no modo estático. Após a cristalização, os materiais foram filtrados, lavados com água destilada até atingir pH 7, e então secos em estufa a 60 °C por 24 horas.

*Estudo da influência da alcalinidade via adição de KOH na síntese da zeólita LTA a partir de resíduo.*

A seguir, foi conduzido um estudo da influência da alcalinidade na síntese da zeólita LTA, utilizando o mesmo procedimento base descrito anteriormente, com modificações específicas. A dissolução do resíduo foi realizada por 30 minutos à temperatura ambiente (~25 °C). Visando avaliar o impacto da alcalinidade do meio reacional, a concentração de hidróxido foi aumentada em 25%, 50%, 75% e 100%, em relação à concentração original.

Para não interferir na razão molar de sódio da síntese, as variações de alcalinidade foram realizadas com a adição de hidróxido de potássio (KOH). Após a preparação da solução alcalina e mistura com o aluminato de sódio, a mistura reacional foi submetida à cristalização por 2 horas a 100 °C em autoclaves de teflon revestidas com aço inoxidável. Os sólidos obtidos foram filtrados e lavados com água destilada até pH = 7, e secos a 60 °C por 24 horas.

Antes dos estudos principais, foi realizada a síntese da zeólita LTA padrão, utilizando reagentes comerciais convencionais e seguindo o protocolo estabelecido pela IZA. Esta amostra foi empregada como referência para comparação dos resultados obtidos nos ensaios experimentais subsequentes.

Todas as amostras sintetizadas foram caracterizadas por DRX e MEV. O resíduo utilizado como fonte de sílica foi ainda caracterizado por fluorescência de raios X (FRX), a fim de determinar sua composição química elementar antes do processo de síntese.

## Resultados e Discussão

Antes da síntese da zeólita LTA, realizou-se a caracterização do resíduo precursor a fim de avaliar sua viabilidade como fonte alternativa de sílica.

A análise de fluorescência de raios X (FRX), apresentada na Tabela 1, evidenciou que o material é majoritariamente composto por dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>), com teor de 96,64%. A alta concentração de sílica torna este resíduo potencialmente adequado para a síntese da zeólita LTA, cuja

estrutura é baseada em uma rede tridimensional de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ .

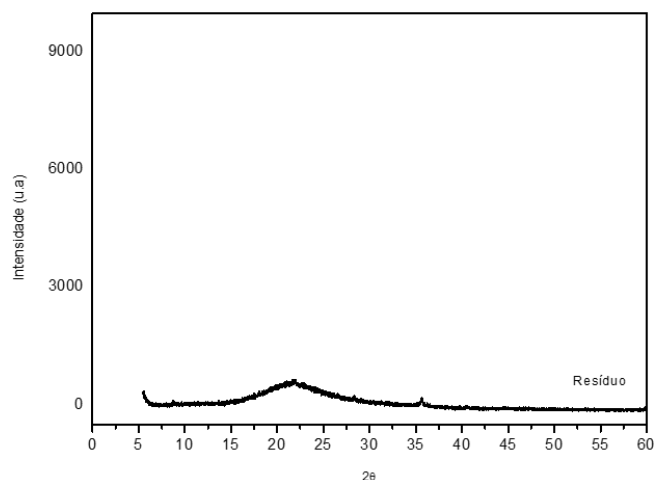
Contudo, também foram identificadas impurezas em menores proporções, como  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ , além de traços de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$  e  $\text{SrO}$  (todos com teor inferior ou igual a 0,01%). Esses componentes podem interferir na síntese ao se incorporarem parcialmente à estrutura zeolítica ou ao afetarem a nucleação e o crescimento dos cristais. No entanto, os baixos teores dessas impurezas sugerem que sua influência no processo de cristalização deve ser limitada, principalmente se forem controladas as condições de síntese.

**Tabela 1.** Composição química do resíduo por FRX.

| Espécie Química         | Composição (%) |
|-------------------------|----------------|
| $\text{SiO}_2$          | 96,64          |
| $\text{K}_2\text{O}$    | 1,49           |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0,73           |
| $\text{CaO}$            | 0,32           |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 0,27           |
| $\text{Cl}$             | 0,20           |
| $\text{P}_2\text{O}_5$  | 0,12           |
| $\text{SO}_3$           | 0,11           |
| $\text{MnO}$            | 0,06           |
| $\text{TiO}_2$          | 0,01           |
| $\text{CuO}$            | 0,01           |
| $\text{ZnO}$            | 0,01           |
| $\text{Br}$             | 0,01           |
| $\text{SrO}$            | 0,01           |
| $\text{PbO}$            | 0,01           |

A análise evidencia alto teor de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), com a presença de óxidos metálicos em menores proporções, indicando o potencial do resíduo como fonte alternativa para síntese de zeólitas.

A análise de difração de raios X, ilustrada na Figura 1, revela um padrão amorfo, com um halo difuso característico de materiais vítreos e ausência de picos bem definidos, indicando que o resíduo possui estrutura predominantemente não cristalina.



**Figura 1.** Difratoograma de Raios X do resíduo sólido precursor.

A Tabela 2 apresenta os valores de cristalinidade relativa das zeólitas LTA sintetizadas a partir do resíduo de painéis fotovoltaicos, em comparação com uma zeólita LTA padrão. A cristalinidade relativa foi calculada por meio da Equação 1, considerando a razão entre a soma das intensidades dos seis picos mais intensos característicos da fase LTA nas amostras sintetizadas e a soma dos mesmos picos na amostra padrão, multiplicada por 100. Este parâmetro fornece uma estimativa da qualidade e pureza da fase cristalina formada nas diferentes condições de síntese empregadas.

**Equação 1.** Equação da porcentagem de cristalinidade relativa.

$$C_r = \frac{\sum \text{Intensidade dos picos da amostra}}{\sum \text{Intensidade dos picos da referência}} \times 100$$

**Tabela 2.** Porcentagem de cristalinidade relativa em relação a fase LTA.

| Amostra        | % Cristalinidade Relativa |
|----------------|---------------------------|
| LTA padrão     | 100%                      |
| LTARL_30M60G2H | 49,4%                     |
| LTARL_30M60G4H | > 18,8%*                  |
| LTARL_30M60G6H | > 27%*                    |
| LTARL_25%2H    | > 20%*                    |

\* O sinal de maior (>) indica maior cristalinidade das amostras sintetizadas em comparação ao material atribuído como referência.

A Figura 2 mostra os difratogramas de raios X (DRX) dos materiais sintetizados a partir de resíduo com adição de uma etapa de dissolução a 60 °C por 30 minutos, seguida por diferentes tempos de cristalização: 1, 2, 4 e 6 horas. A

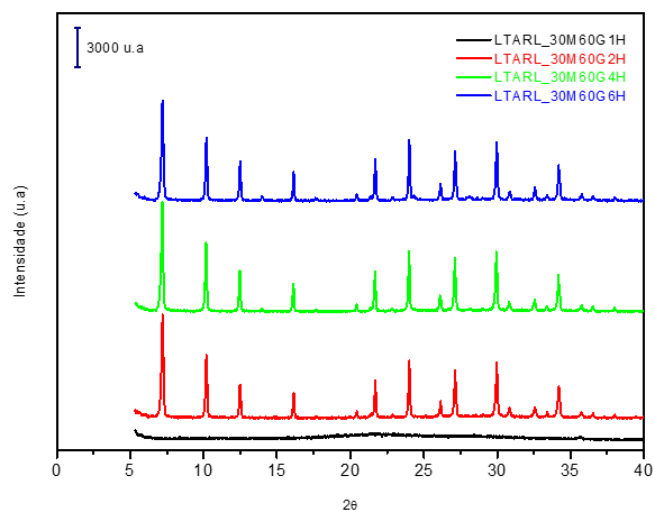
amostra com 1 hora de cristalização (linha preta) não apresentou picos característicos da zeólita LTA, indicando ausência de fase cristalina ou formação incompleta da estrutura zeolítica. De acordo com Cundy e Cox (2003), o tempo de cristalização é um fator crítico para o sucesso da formação de estruturas zeolíticas bem definidas, especialmente em sistemas derivados de resíduos.

Com o aumento do tempo para 2 horas (linha vermelha), observam-se picos compatíveis com a estrutura da zeólita LTA (JCPDS 39-0222), evidenciando o início da formação da fase cristalina com uma cristalinidade relativa de 18,8% maior que o material de referência (LTA padrão). A melhora na cristalinidade pode ser atribuída à maior disponibilidade de espécies reativas, favorecida pela dissolução térmica prévia do resíduo, conforme sugerido por Oliveira et al. (2018), que demonstraram que a ativação térmica do resíduo contribui para a liberação mais eficaz de sílica e alumina.

Para o tempo de 4 horas (linha verde) a cristalinidade atingiu o valor mais alto, evidenciando que o sistema ainda se beneficiava do tempo adicional para o crescimento ordenado da estrutura zeolítica. Segundo Breck (1974) e Szostak (1998), esse estágio representa o equilíbrio ideal entre nucleação e crescimento, onde a energia fornecida ao sistema permite o desenvolvimento de cristais bem definidos e estáveis.

Contudo, a cristalização por 6 horas (linha azul) resultou em uma leve queda na cristalinidade, possivelmente atribuída a um processo de reorganização estrutural ou à formação de fases amorfas secundárias, como relatado por Park et al. (2005), ao estudarem a síntese de zeólitas a partir de cinzas volantes. Em tempos excessivos de cristalização, pode ocorrer a dissolução parcial dos cristais formados, reduzindo a pureza da fase zeolítica principal.

Esses resultados indicam que, embora a etapa de dissolução térmica favoreça a nucleação precoce, há um tempo ótimo de cristalização entre 2 e 4 horas para a obtenção de zeólita LTA com elevada cristalinidade. Essa conclusão está em conformidade com os princípios descritos por Baerlocher et al. (2007) sobre a importância do controle preciso das condições de síntese para a obtenção de materiais zeolíticos com estrutura definida e elevada pureza.

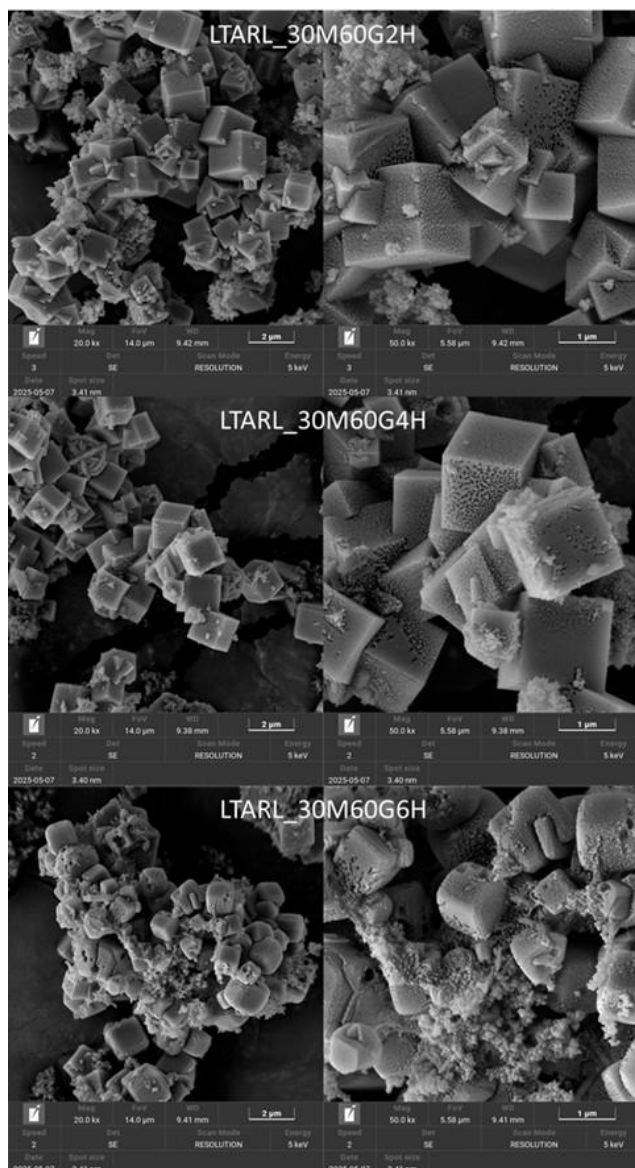


**Figura 2.** DRX - Estudo de tempo de cristalização da zeólita LTA com dissolução do resíduo a 60 °C.

As micrografias obtidas por MEV (Figura 3) revelam a evolução morfológica dos cristais de zeólita LTA em função do tempo de cristalização (2, 4 e 6 horas), com condições de síntese padronizadas a 100 °C após dissolução do resíduo por 30 minutos a 60 °C.

A análise das micrografias corrobora os dados de DRX, evidenciando que: A estrutura cúbica típica da zeólita LTA está presente em todas as amostras com diferentes tempos de cristalização, porém o aumento do tempo influencia significativamente a morfologia e o grau de agregação dos cristais. A boa definição das arestas e faces dos cristais sugere uma nucleação e crescimento inicial controlados, indicando que o tempo de 2 horas é suficiente para a formação de cristais bem organizados. Algumas superfícies apresentam rugosidades ou formação de pequenos poros, possivelmente indicativos de reorganizações estruturais durante o crescimento. Com 6 horas, nota-se maior aglomeração e início de desordem morfológica. Apesar da presença de partículas com morfologia cúbica, muitas aparecem com contornos menos definidos e superfície mais irregular. Esse comportamento pode estar associado à dissolução-reprecipitação parcial ou ao crescimento excessivo, promovendo defeitos estruturais e comprometendo a regularidade da forma cristalina. O tempo prolongado parece favorecer a aglomeração e possível formação de fase amorfa secundária. O tempo ótimo de cristalização parece estar entre 2 a 4 horas, considerando a definição cristalina e a ausência de aglomerações excessivas.

A síntese assistida por resíduo como fonte de silício não comprometeu a qualidade morfológica dos cristais, indicando a viabilidade do uso desse material alternativo.



**Figura 3.** Análise morfológica por MEV das amostras sintetizadas com 2, 4 e 6 horas de cristalização.

A Figura 4 apresenta os difratogramas de raios X de amostras sintetizadas com diferentes concentrações de hidróxido no meio reacional, ajustadas para 25%, 50%, 75% e 100% acima da concentração padrão de NaOH, por meio da adição proporcional de KOH, mantendo constante a razão molar de sódio total. Todas as sínteses foram conduzidas sob as mesmas condições de tempo (2 horas) e temperatura (100 °C).

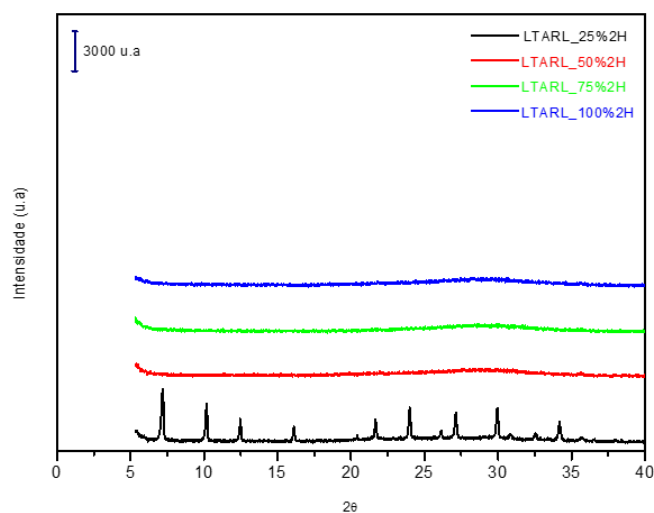
Os resultados mostram que apenas a amostra com 25% de incremento na concentração de hidróxido (LTARL\_25%2H) apresentou picos de difração característicos da zeólita LTA, com cristalinidade relativa

de 49,4% em comparação com o padrão. Os picos bem definidos indicam a formação parcial, porém efetiva, da fase LTA. Segundo Cundy e Cox (2003), a composição do meio reacional, especialmente a concentração de cátions alcalinos, exerce influência significativa sobre a topologia e a taxa de cristalização das zeólitas.

A ausência de picos representativos nas amostras com 50%, 75% e 100% de aumento de hidróxido (vermelho, verde e azul, respectivamente) sugere inibição da formação da fase LTA. Essa inibição pode estar associada a dois fatores principais: o excesso de alcalinidade total e o desequilíbrio na razão de cátions  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ . Como discutido por Breck (1974) e Szostak (1998), a presença dominante de  $\text{Na}^+$  favorece a formação da estrutura LTA, enquanto concentrações elevadas de  $\text{K}^+$  tendem a desestabilizar essa topologia ou promover a formação de outras fases cristalinas.

Esse comportamento também é coerente com observações feitas por Park et al. (2005), que relatam que altos teores de KOH podem impedir a nucleação adequada da LTA. A substituição parcial de  $\text{Na}^+$  por  $\text{K}^+$  pode alterar o equilíbrio de cargas no gel de síntese, impedindo o arranjo estrutural necessário para a formação da rede LTA. Como resumido por Baerlocher et al. (2007), a estabilidade das fases zeolíticas é altamente dependente da distribuição e da natureza dos cátions no meio de cristalização.

Assim, os dados demonstram que há uma faixa ideal de alcalinidade, acima da qual a estrutura LTA não se forma mais de maneira eficiente. Essa faixa é crítica para preservar as condições apropriadas de nucleação e crescimento, especialmente em sistemas onde há competição entre cátions, como no caso da presença concomitante de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ .

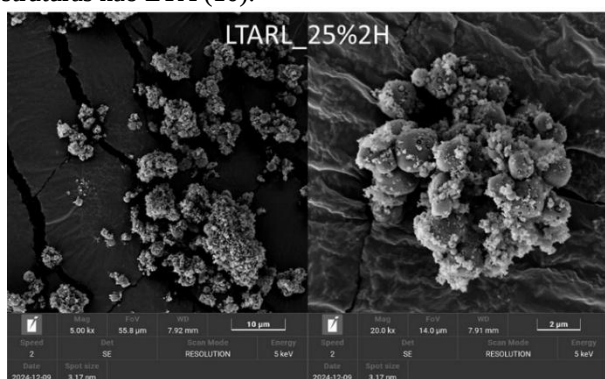


**Figura 4.** DRX - Estudo da influência da alcalinidade na cristalinidade da zeólita LTA via adição de KOH com 2 horas de cristalização.

As micrografias de MEV (Figura 5) mostram aglomerados e cristais deformados, corroborando o impacto negativo do excesso de alcalinidade na morfologia e cristalinidade do produto.

As micrografias de MEV (Figura 4) mostram imagens da amostra LTARL\_25%2H. Observa-se a formação de cristais característicos da zeólita LTA, com morfologia cúbica agregada em aglomerados sobre uma matriz amorfa remanescente do resíduo de partida. Na ampliação de 10  $\mu\text{m}$  (à esquerda), é evidente a dispersão relativamente homogênea dos cristais sobre a superfície do suporte. Já na imagem de maior aumento (2  $\mu\text{m}$ , à direita), é possível identificar as bordas definidas das partículas com formato pseudo-cúbico, consistentes com a estrutura da zeólita LTA, conforme descrito por (9). Essa morfologia está associada ao processo de cristalização sob condições alcalinas controladas.

A presença de aglomerados pode estar relacionada tanto à nucleação simultânea em múltiplos sítios quanto à rápida taxa de crescimento promovida pelo aumento moderado da alcalinidade. Além disso, a influência da razão  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  parece não ter inibido a formação cristalina neste nível de substituição, permitindo uma estrutura bem definida. Em concentrações superiores de KOH, conforme evidenciado nos difratogramas, a formação cristalina foi suprimida - possivelmente devido à competição entre os cátions durante a nucleação, levando à formação de fases amorfas ou estruturas não LTA (10).



**Figura 5.** Micrografias da zeólita sintetizada aumentando a alcalinidade em 25% com 2 horas de cristalização.

## Conclusões

A síntese de zeólita LTA a partir de resíduos industriais, como o pó rico em dióxido de silício proveniente da fabricação de placas fotovoltaicas, representa uma abordagem promissora dentro do contexto da economia circular e da valorização de subprodutos. Os estudos realizados demonstraram que a otimização dos parâmetros

de síntese, como o tempo de cristalização e a alcalinidade do meio reacional, é fundamental para garantir a formação eficiente da fase LTA com alta cristalinidade. A prévia dissolução térmica do resíduo a 60 °C favoreceu a liberação dos constituintes reativos, permitindo a obtenção de zeólita LTA em apenas 2 horas de cristalização, com desempenho otimizado em 4 horas. Por outro lado, o equilíbrio entre os cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  mostrou-se essencial: acréscimos de KOH superiores a 25% inibiram a formação da fase LTA, destacando a sensibilidade do processo à razão iônica do meio.

Além do avanço técnico, este trabalho reforça a importância de estratégias sustentáveis para o manejo de resíduos industriais, ao transformar materiais descartáveis em produtos de alto valor agregado, como catalisadores e adsorventes. A utilização desses resíduos como matéria-prima não apenas reduz impactos ambientais, mas também amplia as possibilidades econômicas e tecnológicas para setores como a indústria química e de materiais. Assim, a presente pesquisa contribui tanto para o desenvolvimento científico da síntese de zeólitas quanto para a promoção de práticas industriais mais responsáveis, alinhadas aos princípios da sustentabilidade e da inovação tecnológica.

## Agradecimentos



## Referências

1. D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use, John Wiley & Sons, New York, 1974.
2. C. Baerlocher; D. H. Olson; W. M. Meier, Atlas of Zeolite Structure Types, 5th ed., Elsevier, 2007.
3. C. S. Cundy; P. A. Cox, Chem. Rev. 2003, 103, 663–702.
4. E. B. C. D. Elias, Monografia (Graduação em Química Bacharelado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2022.
5. E. Haslam, Shikimic Acid Metabolism and Metabolites, John Wiley & Sons, New York, 1993.
6. M. S. M. Oliveira; R. M. Nascimento; S. B. C. Pergher, Perspectiva 2018, 42(159), 119–126.
7. R. A. Martins et al., Mater. Today Proc. 2019, 8, 346–353.
8. R. Szostak, Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification, Van Nostrand Reinhold, New York, 1998.
9. S. Park et al., J. Hazard. Mater. 2005, 121, 237–241.
10. X. S. Zhao; G. Q. Lu; G. J. Millar, Appl. Catal. B: Environ. 2004, 52(2), 137–150.