

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

GEOPOLÍMEROS POROSOS SÃO ADSORVENTES ALTERNATIVOS PARA A ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS? ANÁLISE DAS RECENTES DESCOBERTAS

Jamile Sheron Marcon¹
Gabriel André Tochetto²
Adriana Dervanoski¹
* Gean Delise Leal Pasquali^{1,3}

ARE POROUS GEOPOLYMERS ALTERNATIVE ADSORBENTS FOR HEAVY METALS REMOVAL? ANALYSIS OF RECENT DISCOVERIES

Recibido el 8 de agosto de 2022. Aceptado el 28 de febrero de 2023

Abstract

Currently, greater attention has been given to the contamination of water resources by different categories of compounds, as this is an essential resource for life. In this way, the present work carried out a bibliographic study regarding the synthesis of geopolymers (GPs), through different materials and methodologies, with application to the adsorption of heavy metals, addressing the issue of modifications carried out in the synthesis of GPs, in order to obtain the potentiation of its adsorption characteristics. It was found that for the synthesis of GPs there is no standard, that is, a varied number of precursor materials, alkaline activators, curing times and temperatures can be used, with sealed containers or not, and choose different particle sizes for use in the adsorption process. Also, use can be made of pore-creating agents, or modifications performed during the synthesis of materials in order to attribute the desired characteristics to the GPs. The use of GPs as adsorbents with the objective of removing heavy metals, proved to be effective and with application perspectives for various metal ions (Ni, Pb, Cu, Hg, Cd, Cr, Zn, Cs).

Keywords: aluminosilicates, immobilization, review.

¹ Laboratório de Efluentes e Resíduos (LAER), Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), Erechim, RS, Brasil.

² Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, SC, Brasil.

³ Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental- PPGCTA, Brasil.

* *Autor correspondente:* Laboratório de Efluentes e Resíduos (LAER), Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), 99700-970, Erechim, RS, Brasil. (55) 54-33217336. E-mail: geandelise@uffs.edu.br

Resumo

Atualmente, têm se dado maior atenção à contaminação de recursos hídricos por diferentes categorias de compostos, por este se tratar de um recurso essencial à vida. Desta forma, o presente trabalho realizou um estudo bibliográfico referente à síntese de geopolímeros (GPs), através de diversos materiais e metodologias, com aplicação para a adsorção de metais pesados, abordando a questão de modificações realizadas na síntese dos GPs, visando obter a potencialização de suas características de adsorção. Constatou-se que para a síntese dos GPs não há um padrão, ou seja, podem ser usados um número variado de materiais precursores, ativadores alcalinos, tempos e temperaturas de cura, com recipientes selados ou não e optar por diferentes tamanhos de partículas para utilização no processo de adsorção. Também, pode ser feito uso de agentes criadores de poros, ou modificações realizadas durante a síntese dos materiais visando atribuir as características desejadas aos GPs. A utilização de GPs como adsorventes com o objetivo de remover metais pesados, mostrou-se eficaz e com perspectivas de aplicação para diversos íons metálicos (Ni, Pb, Cu, Hg, Cd, Cr, Zn, Cs).

Palavras-chave: aluminossilicatos, imobilização, revisão.

Introdução

A contaminação de recursos hídricos superficiais ou subterrâneos por substâncias nocivas ao ser humano, aos animais e ao ambiente ecológico tem sido uma das principais preocupações da humanidade (Järup, 2003; Kara *et al.*, 2017). Tanta importância é dada a esse tema que o objetivo 6 da Agenda 2030 é a garantia da água limpa e saneamento (ONU, 2021), reforçando a importância da remoção desses contaminantes das águas.

As principais fontes de contaminação hídrica são advindas do descarte de esgoto doméstico, escoamento de águas pluviais e efluentes industriais sem o tratamento adequado (Tan *et al.*, 2020), lançando substâncias em concentrações superiores a capacidade de depuração e estabelecidas por legislação. Dentre os diversos contaminantes encontrados na água para abastecimento, os metais pesados recebem grande atenção, devido à capacidade de bioacumulação no organismo dos seres vivos (Ren *et al.*, 2022; Siyal *et al.*, 2018). Conforme pode ser visto na Figura 1, a exposição prolongada de íons metálicos, mesmo em concentrações traço (ng L^{-1} a mg L^{-1}), são potenciais causadores de problemas nos rins, fígado e pulmão, náuseas, doenças neurológicas e câncer, ameaçando tanto a saúde de organismos ecossistêmicos quanto a saúde humana (Järup, 2003; Zhang *et al.*, 2010; Zhao *et al.*, 2022). Cádmio, cobre, chumbo, cromo, mercúrio, níquel e zinco são os elementos de maior preocupação, de modo que estão presentes em diversos efluentes industriais.

A Portaria nº 888/2021 do Ministério da Saúde (MS, 2021) que altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5/2017 do Ministério da saúde (MS, 2017) e dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de qualidade.

Porém, nesta estão dispostos apenas os limites de concentração máximos para alguns metais, não abordando os mesmos em sua totalidade.

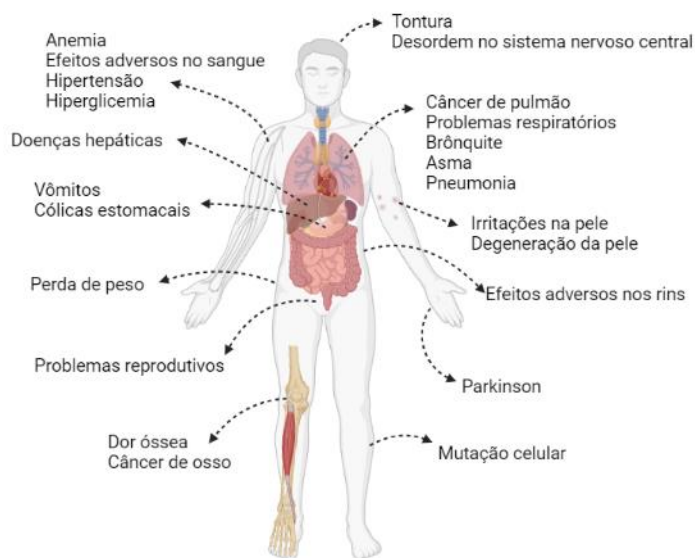


Figura 1. Possíveis efeitos deletérios aos seres humanos causados pela exposição prolongada de metais pesados (Criado com Biorender).

A estrutura inorgânica impossibilita a degradação dos metais pesados, assim uma alternativa para a remoção desses íons da água é a aplicação do processo de adsorção como uma etapa de polimento final pós tratamento primário. Essa técnica consiste na transferência de massa entre fases, o contaminante (adsorvato) é transferido da fase fluida para uma fase sólida (adsorvente) (Ruthven, 1984; Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017). A Adsorção se destaca uma vez que permite a remoção de contaminantes traços, o processo de operação é simplificado, há possibilidade de regeneração e reutilização do adsorvente, além de alta eficiência e não geração de compostos intermediários.

O adsorvente corresponde a 70% dos custos operacionais e para este ser considerado como um bom adsorvente deve ter alta capacidade de adsorção, baixo custo, disponibilidade, excelente eficiência de remoção, grande área de superfície específica, estabilidade química e mecânica, boas características texturais e físico-químicas, cinética rápida e potencial de regeneração ou reutilização (Dotto e McKay, 2020; Li *et al.*, 2022, Tan *et al.*, 2020).

A principal brecha científica se concentra na exploração de adsorventes alternativos ao carvão ativado, capazes de descontaminar águas com eficiência (Babel *et al.*, 2003; Dotto e McKay, 2020;

Joseph *et al.*, 2019; Tan *et al.*, 2020). Diversos materiais já foram extensivamente explorados para síntese de adsorventes aplicados na adsorção de íons metálicos, como carvões ativados (Sultana *et al.*, 2022; Pigatto *et al.*, 2020), zeólitas (Mo *et al.*, 2022; Medykowska *et al.*, 2022), quitosanas (Zhang *et al.*, 2021; Jiang *et al.*, 2022) e biochars (Xu *et al.*, 2022; Liu e Zhang, 2022). No entanto, os estudos empregando geopolímeros como adsorventes têm se mostrado interessantes, devido à eficiência nos resultados obtidos quanto à remoção de diferentes contaminantes presentes em águas.

Durante o período de análise e elaboração deste trabalho, foram encontrados 842 artigos científicos, sendo 617 de pesquisa e 225 de revisão, em busca na base de dados Science Direct, utilizando os termos *adsorption*, *geopolymer* e *heavy metals*, conforme visto na Figura 2. A partir dessa busca, também se verificou que os periódicos *Journal of Cleaner Production*, *Construction and Building Materials* e *Journal of Hazardous Materials* são os principais responsáveis pela divulgação científica. Além disso, nota-se que essas três revistas têm como principal foco temas relacionados às ciências ambientais, ciência dos materiais e engenharia química. Assim se observa uma tendência de aumento da quantidade de publicações com esta temática com o objetivo de preencher as lacunas e questionamentos acerca da aplicação de geopolímeros como materiais adsorventes alternativos.

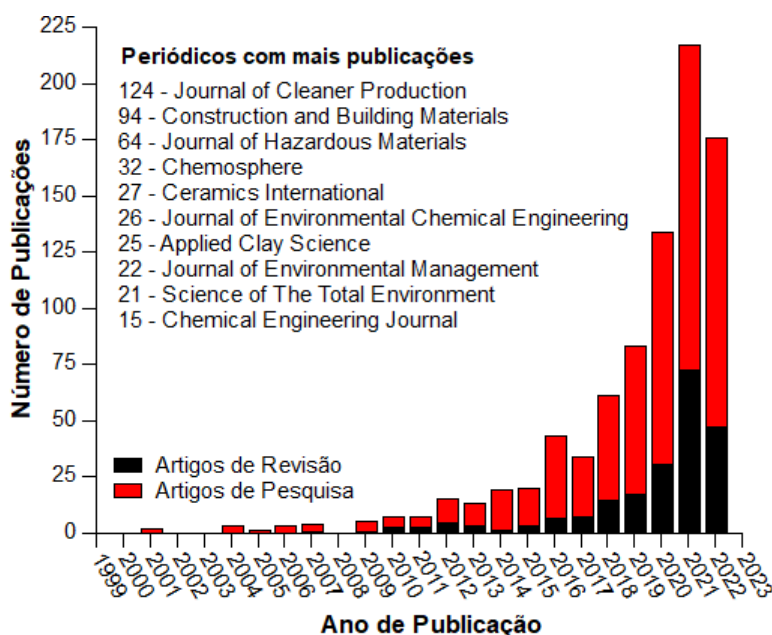


Figura 2. Visão global da publicação de artigos relacionados a geopolímeros adsorventes de metais pesados no período de 2000 a 2022.

Assim, o presente trabalho de revisão se propõe a investigar a aplicabilidade de geopolímeros na adsorção de metais pesados, através de uma análise do estado da arte recente. Este estudo bibliográfico engloba vários aspectos relativos aos adsorventes geopoliméricos, dentre estes: a produção dos geopolímeros a partir de diferentes matérias-primas, as propriedades desejáveis para um bom adsorvente e síntese de compósitos como estratégia de melhorar as características do adsorvente. A avaliação da eficiência dos geopolímeros na remoção de metais também foi abordada. Por fim, uma análise dos desafios e perspectivas foi apresentada.

Geopolímeros adsorventes

Primordialmente, o termo geopolímero foi utilizado por Joseph Davidovits em 1978, para se referir a materiais formados por estruturas tridimensionais amorfas e semicristalinas obtidos em um processo de geopolimerização, combinando interação química de aluminossilicatos e ativadores alcalinos formando um material ligante sólido e insolúvel (Davidovits, 1991). Durante a geopolimerização, podem ser formadas três estruturas geopoliméricas: (i) *poli(sialato)*, (ii) *poli(sialato-siloxo)* e (iii) *poli(sialato-dixiloxo)*, como visto na Figura 3.

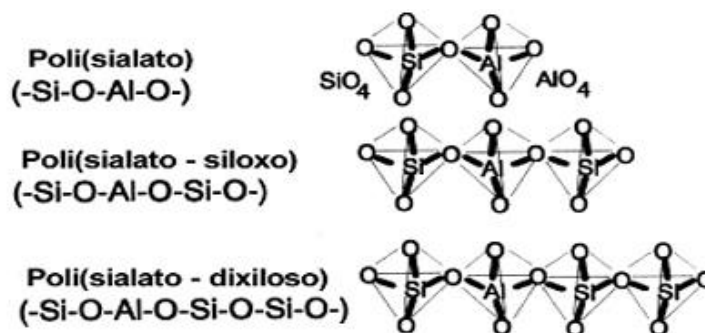


Figura 3. Estruturas tridimensionais de geopolímeros a base de silício e alumínio (DAVIDOVITS, 1991).

Estes materiais possibilitaram novas aplicações e procedimentos além de transformar ideias consolidadas na química inorgânica, sendo que não eram mais necessárias técnicas de altas temperaturas para obter materiais semelhantes às cerâmicas em propriedades e características (Davidovits, 1991).

Características como as propriedades físicas, químicas e mecânicas, fácil reciclabilidade, baixa pegada de carbono, porosidade, alta durabilidade, estabilidade térmica (até 1000 °C) e a corrosão fazem com que os geopolímeros sejam escolhidos como adsorventes visando a remoção de metais pesados (Kara *et al.*, 2017; Ma *et al.*, 2022; Ghani *et al.*, 2020), corantes orgânicos (Barbosa *et al.*, 2018), entre outros (Khan *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2022).

Desenvolvimentos de geopolímeros

A síntese de geopolímeros (GP) não requer uma metodologia restrita e padrão, dessa forma, para o desenvolvimento do material adsorvente algumas propriedades devem ser alcançadas. Diversas investigações têm sido feitas em relação a isto, pois é difícil obter um adsorvente que possua todas as características desejadas (Dotto e Mckay, 2020).

Como pode-se observar na Figura 4, para que a geopolimerização ocorra, é feita a mistura de um material precursor com altos percentuais de sílica e alumina, com um ativador alcalino (em alguns casos pode ser usado ativador ácido), e logo após a pasta resultante desse processo é colocada em um recipiente (pode ser selado ou não) que será curado em temperaturas e tempos variados. Vale ressaltar que o material precursor e o ativador alcalino podem ser diversos, dependendo da escolha de quem for realizar a síntese.

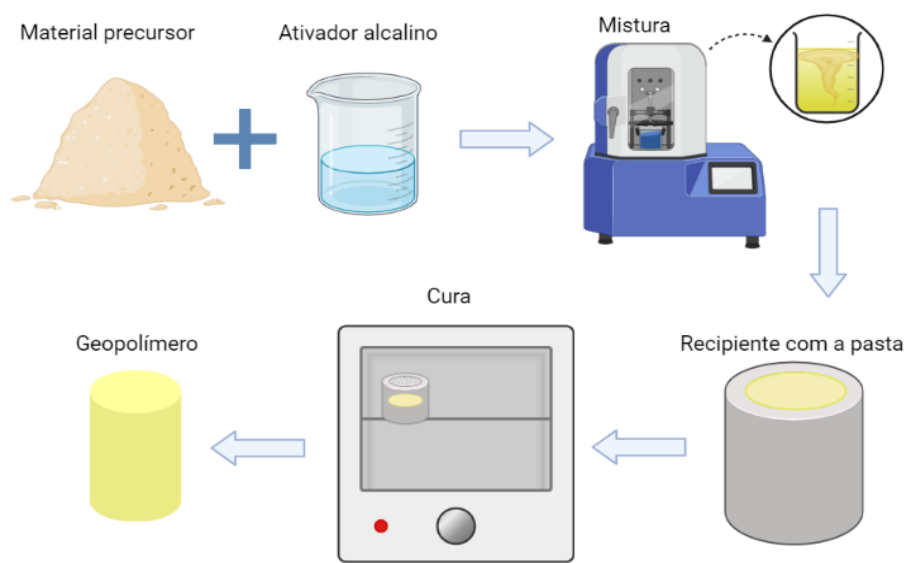


Figura 4. Esquematização da forma usual para a síntese de geopolímeros (Elaborado com Biorender e Chemix).

A Tabela 1 apresenta os materiais precursores e ativadores alcalinos mais utilizados, o método usado para a síntese dos geopolímeros, assim como as condições de cura e tratamento. Também são apresentadas as propriedades físicas observadas nos geopolímeros adsorventes.

Tabela 1. Caracterização dos geopolímeros (GPs).

Matérias-primas	Método de preparo, condições de cura (°C e h) e tratamento	Propriedades do GP	Referência
MK, NaOH e Na ₂ SiO ₃	Pasta obtida pela dissolução dos agentes ativadores alcalinos e mistura com fonte de aluminossilicato. Cura a 80 °C por 48 h em recipiente selado.	DP - 150 µm AS - 39.24 m ² g ⁻¹	Kara <i>et al.</i> , 2017.
PF, NaOH, H ₂ O ₂ e C ₁₈ H ₃₄ O ₂	O pó de fundição (PF) de 150 µm foi calcinado a 800 °C por 2 h e misturado com NaOH e o resultado foi misturado com H ₂ O ₂ e C ₁₈ H ₃₄ O ₂ formando uma pasta espumada. A cura foi a 80 °C por 48 h em recipiente selado, após isto foi esmagado para 150µm, lavado com água destilada até pH neutro, seco a 80 °C por 24 h.	DP - 150 µm TP - 7.15 nm VP - 0.109 cm ³ g ⁻¹ AS - 61.11 m ² g ⁻¹	Ma <i>et al.</i> , 2022.
PF, NaOH e C ₁₈ H ₃₄ O ₂ ,	O pó de fundição (PF) de 150 µm foi calcinado a 800 °C por 2 h e misturado com NaOH, e o resultado foi misturado com C ₁₈ H ₃₄ O ₂ formando uma pasta. A cura foi a 80 °C por 48 h em recipiente selado, após isto foi moído, lavado com água destilada até pH neutro, seco a 80 °C por 24 h.	DP - 150 µm TP - 11.55 nm VP - 0.092 cm ³ g ⁻¹ AS - 31.83 m ² g ⁻¹	Ma <i>et al.</i> , 2022.
MK, NaOH e Na ₂ SiO ₃	Mistura de MK com os agentes ativadores. A pasta foi curada a 80 °C por 48 h em recipiente selado, após isto foi moído.	DP - 150 µm AS - 39.24 m ² g ⁻¹	Kara <i>et al.</i> , 2018.
AL, Al(OH) ₃ , Na ₂ SiO ₃ e KOH	Pó fino de argila laterítica (AL) foi ativado a 900 °C por 1 h em forno mufla. A AL ativada, Al(OH) ₃ e Na ₂ SiO ₃ foram misturados. KOH foi adicionado à mistura seca. A pasta foi curada a 80 °C por 24 h, desmoldada e remantida nas mesmas condições pelos próximos 6 dias. O GP foi moído e peneirado, lavado com água deionizada quente até pH neutro e seco até obter peso constante.	DP - 58 µm TP - 1.3549 nm VP - 0.005 cm ³ g ⁻¹ AS - 17.44 m ² g ⁻¹	Ghani <i>et al.</i> , 2020.
FA, MK, NaOH e Na ₂ SiO ₃	Os agentes ativadores foram misturados com MK e FA de carvão. A cura foi realizada por 16 dias alternando temperatura ambiente e 80 °C. O geopolímero foi triturado, peneirado e lavado com água destilada. Foram sintetizados dois geopolímeros (FMG) com razões molares de 0.8 e 1.2 de ativador alcalino.	FMG-0.8 DP - 0.5 mm TP - 13.3 nm VP - 0.03 cm ³ g ⁻¹ AS - 82.8 m ² g ⁻¹ FMG-1.2 DP - 0.5 mm TP - 16.7 nm VP - 0.03 cm ³ g ⁻¹ AS - 11.9 m ² g ⁻¹	Lan <i>et al.</i> , 2020.
MK, NaOH, Na ₂ SiO ₃ , K12, H ₂ O ₂	Misturou-se os ativadores alcalinos (NaOH e Na ₂ SiO ₃) com pó de MK, H ₂ O ₂ , dodecil sulfato de sódio (K12) e DI ultrapurificada. A pasta foi injetada continuamente em meio de poli(etilenoglicol) em banho-maria a 80 °C mantidas por 12h, após foram coletadas e lavadas até a pH neutro com álcool etílico e água, filtradas, secas (105 °C por 12 h) e moídas. O pó foi misturado ácido algínico sódico e quitosana durante 30 min. A mistura foi injetada gota a gota em uma solução de reticulação e mantidas por 24 h em banho-maria a 30 °C até a solidificação, após foram filtradas, lavadas e liofilizadas por 12 h.	DP - 4 mm TP - 34 µm AS - 230 m ² g ⁻¹ VP - 1.28 cm ³ g ⁻¹	Yan <i>et al.</i> , 2019.

Matérias-primas	Método de preparo, condições de cura (°C e h) e tratamento	Propriedades do GP	Referência
MK, FA, NaOH, Na ₂ SiO ₃ , H ₂ O ₂	Misturou-se o FA e o caulim calcinado com os ativadores alcalinos e água, em seguida adicionou-se H ₂ O ₂ e misturou-se novamente. A cura foi feita a 60 °C por 24 h em molde selado, desmoldada e mantida selada até o teste, quando foi lavada com água destilada para remover álcalis excessivos até que o pH da água lavada permanecesse constante.	TP – 56.47 nm AS – 54.76 m ² g ⁻¹	Tan <i>et al.</i> , 2021.
MK, FA, NaOH, Na ₂ SiO ₃	Misturou-se o FA e o caulim calcinado com os ativadores alcalinos e água. A cura foi feita a 60 °C por 24 h em molde selado, desmoldada e mantida selada até o teste, quando foi lavada com água destilada para remover álcalis excessivos até que o pH da água lavada permanecesse constante.	TP – 17.58 nm AS – 44.56 m ² g ⁻¹	Tan <i>et al.</i> , 2021.
MK, NaOH, óleo de dimetil silicone	MK e NaOH foram misturados e agitados. A pasta resultante foi vertida em uma seringa e injetada em um óleo de silicone quente e agitada a 1000 rpm onde solidificou rapidamente para formar microesferas. Dois GP foram preparados em diferentes condições de cura, o NaA ZMs (65 °C por 24 h) e o NaA+ SOD ZMs (85 °C por 12h). Ao final, a amostra foi filtrada, limpa e seca por 8 h a 120 °C e calcinada por 3 h a 500 °C.	NaA ZMs DP - 75-150 μm TP - 2-50 nm VP - 0,15 cm ³ g ⁻¹ AS- 35.91 m ² g ⁻¹ NaA + SOD ZMs DP - 75-150 μm TP - 2-50 nm VP - 0,21 cm ³ g ⁻¹ AS – 58.85 m ² g ⁻¹	Wei <i>et al.</i> , 2022.
Caulim, NaOH	Foi feita a fusão do caulim ativado com NaOH a 600 °C por 14 h, resfriado, moído, lavado com água destilada até pH neutro e seco (100 °C por 24 h).	DP - < 1 μm TP – 25.25 nm VP – 0.324 cm ³ g ⁻¹ AS – 51.3 m ² g ⁻¹	Naghsh e Shams, 2017.
Lama de rejeitos de mina de ouro, Al ₂ O ₃ , NaOH, Na ₂ SiO ₃	A lama foi seca a 105 °C por 2 h e triturada em moedor e peneirada até 180 mm. A lama e Al ₂ O ₃ foram ativados por pastilhas de NaOH e a fusão foi feita na estufa a 550 °C por 1 h. Após isto, misturou-se Na ₂ SiO ₃ e curou-se em diferentes temperaturas por 3 dias. Foi determinado o grau de reação pelo método de dissolução de HCl, a mistura foi agitada durante 3 h e depois filtrada e lavada com água até pH neutro. O resíduo final foi calcinado a 1000 °C em um forno por 5 h.	DP - 180 mm AS – 74.916 m ² g ⁻¹	Demir e Derun, 2019.
LD, Na ₂ SiO ₃ , NaOH	A escória bruta foi moída, peneirada e lavada com água destilada. O pó de escória foi misturado com a solução ativadores alcalinos (Na ₂ SiO ₃ e NaOH) para preparar uma pasta colóide que foi posta em um molde e sonificado por 5 min para remover todas as bolhas e curado a 25 °C por 3 dias. O material resultante foi triturado e lavado com HCl diluído para remover o excesso de meio alcalino seguido de lavagem com água destilada. Por fim, o material foi seco a 105 °C por 6 h.	DP – 91.736 μm TP – 11.86 nm VP – 0.091 cm ³ g ⁻¹ AS – 30.84 m ² g ⁻¹	Sarkar <i>et al.</i> , 2018.

Matérias-primas	Método de preparo, condições de cura (°C e h) e tratamento	Propriedades do GP	Referência
BFA, NaOH	O BFA foi moído, lavado com água ultrapura e seco a 105 °C durante a noite, para então ser misturado com NaOH. A pasta foi aquecida em banho-maria a 90 °C com agitação por 12 h. O material foi resfriado à temperatura ambiente e separado por centrifugação. Os produtos sólidos foram lavados três vezes com água deionizada e liofilizados por 48 h.	DP - 74 µm TP - 13.6 nm VP - 0.16 cm ³ g ⁻¹ AS - 53.63 m ² g ⁻¹	Wan <i>et al.</i> , 2021.

MK - metacaulim, PF - pó de fundição, AL - argila laterítica, FA - cinza volante, LD - escória, BFA - cinzas de biocombustível, AS - área superficial, DP - diâmetro de partículas, TP - tamanho dos poros, MP - material precursor, AC - ativador alcalino, VP - volume de poro, DI - Água deionizada.

Fontes de aluminossilicatos

Para a produção dos geopolímeros, há a possibilidade de utilizar vários materiais que sejam ricos em sílica e alumina com ativação normalmente alcalina. Os aluminossilicatos que passarão pela polimerização podem ser de origem geológica ou de resíduos (industriais ou agrícolas) (Barbosa *et al.*, 2018; Mohapatra *et al.*, 2022). Tem-se como exemplo, o metacaulim (Kara *et al.*, 2017; Kara *et al.*, 2018; Yan *et al.*, 2019; Wei *et al.*, 2022; Lan *et al.*, 2020), o lodo das estações de tratamento de água e esgoto (Nimwinya *et al.*, 2016), cinzas de casca de arroz (Nimwinya *et al.*, 2016), argilas (Ghani *et al.*, 2020), cinzas volantes (Lan *et al.*, 2020; Tan *et al.*, 2021; Darmayanti *et al.*, 2019), pó de fundição (Ma *et al.*, 2022), lama de rejeitos de mina de ouro (Demir e Derun, 2019), lama vermelha (Kaya-Özkiper *et al.*, 2021), entre outros.

O pó de caulim é uma fonte rica em alumínio e silício (Naghsh e Shams, 2017), contudo, para aumentar a reatividade do material se faz necessária à sua calcinação, como reportado por Lertcumfu *et al.* (2020), obtendo assim o metacaulim (MK) que será usado na preparação do GP. No entanto, Naghsh e Shams (2017) apresentam a possibilidade de o pó de caulim não ser transformado em MK antes da síntese do GP, uma vez que esta transformação ocorreu através da fusão da mistura do caulim com hidróxido de sódio (ativador alcalino) em temperaturas elevadas (600 °C por 14h).

Cabe destacar que a precursora do metacaulim, a rocha caulinita é um recurso não renovável, pois trata-se de um mineral de origem natural. Assim, fontes alternativas de aluminossilicatos, como as citadas acima são ótimas opções para sua substituição visando realizar o aproveitamento de resíduos, a diminuição de custos e a conservação de recursos (Ji *et al.*, 2020).

Pode-se apresentar como exemplo as cinzas volantes (FA), que são geradas em quantidade significativa, mas que representam um risco ambiental se descartadas de forma incorreta. Na composição das FAs estão presentes SiO₂, Al₂O₃, CaO e Fe₂O₃, possibilitando o aproveitamento

para a formação de geopolímeros (Zhuang *et al.*, 2016). Outro exemplo, são as cinzas de biocombustível (BFA), obtidas através do processo de queima de vários tipos de biomassa como combustível em caldeira para a produção de eletricidade. As BFAs foram usadas como fonte de sílica e alumina por Wan *et al.* (2021) com ativação alcalina (NaOH) para geopolimerização, uma vez que o teor de sílica e alumina podem chegar a mais de 60 %.

Como é possível observar existem vários resíduos sólidos produzidos pela indústria com potencial de aplicação no processo de formação de geopolímeros, o que ambientalmente e economicamente é bastante interessante, visto que são materiais que seriam destinados a aterros causando assim passivo ambiental e onerando a indústria geradora.

Ativador alcalino

Como descrito anteriormente, o processo de formação do geopolímero, além do material precursor rico em sílica e alumina, necessita de um ativador. Como agentes de ativação alcalinos podem-se citar o hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) ou silicatos solúveis (Barbosa *et al.*, 2018). Na presença destes agentes, os óxidos de sílica e alumina irão ser dissolvidos com posterior polimerização em cadeias moleculares proporcionando a formação de ligantes (Mohapatra *et al.*, 2022).

Observa-se na literatura que a maioria dos trabalhos utiliza a ativação alcalina na formação dos geopolímeros uma vez que esse ativador proporciona melhores características para o geopolímero adsorvente. Isso foi constatado por Tome *et al.* (2021), ao realizarem a síntese, caracterização e aplicação dos geopolímeros à base de cinza vulcânica ativada de forma ácida e alcalina. O geopolímero com ativação alcalina apresentou maior área superficial e maior capacidade e taxa de adsorção se comparado a ativação ácida.

Percebe-se ao analisar a Tabela 1 que Lan *et al.* (2020) e Tan *et al.* (2021) fizeram uso de cinzas volantes (FA) como material precursor para produção do adsorvente, realizando a ativação alcalina com NaOH e complementando com Na_2SiO_3 . A justificativa pode estar relacionada com o estudo de Darmayanti *et al.* (2019) que avaliaram o efeito da ativação alcalina na alteração estrutural e suas consequências na capacidade de adsorção em um geopolímero a base de cinzas volantes através do uso de diferentes tipos de ativadores alcalinos usando sistemas ricos em íons de Na ou K, onde o geopolímero que apresentou estrutura mais organizada foi ativado por NaOH + Na_2SiO_3 , seguido pela ativação de NaOH, KOH + Na_2SiO_3 e KOH.

Essas constatações vão de encontro com Bakharev *et al.* (2006) e Tan *et al.* (2020) que afirmam que a ativação com soluções à base de sódio é mais comum quando comparado às de potássio,

pois apresentam maior dissolução devido aos íons de sódio serem menores, estabilizando de uma forma mais eficaz os oligômeros de silato.

Portanto, o uso de ativadores com íons de sódio apresentou maior capacidade para direcionar a estrutura do que os ativadores com íons de potássio, além disto, a adição de silicato de sódio criou uma estrutura auxiliar contribuindo para que a estrutura geral fosse mais organizada. Consequentemente os geopolímeros com estrutura mais organizada, apresentaram maior capacidade de adsorção para o caso do Cu^{2+} (Darmayanti *et al.*, 2019).

Razão molar Si/Al

A relação de sílica e alumina (Si/Al) possui um papel muito importante para o processo de geopolimerização, pois as propriedades (físicas, químicas e mecânicas) dos geopolímeros são influenciadas por muitos fatores. Através da determinação de parâmetros ótimos para a síntese, obtém-se um adsorvente com maior utilização (Demir e Derun, 2019).

A razão de precursor/ativador alcalino também influencia nas propriedades do geopolímero. Wei *et al.* (2022) verificaram que o aumento da razão molar de $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ resultou na melhora da esfericidade e o tamanho médio da partícula de zeólitas geopolimérica (GZMs) diminuiu significativamente com distribuição mais uniforme. A explicação se dá devido ao aumento da alcalinidade do sistema, melhora a dissolução de sílica e alumina e também a conversão da fase cristalina da zeólita tipo A (NaA) em zeólita tipo sodalita (SOD). Contudo, deve-se evitar o excesso de ativador álcali, pois o GP reage quimicamente com o dióxido de carbono presente no ar, causando a deterioração do material pelo fenômeno da eflorescência (Simão *et al.*, 2021).

Quando o precursor utilizado no processo de formação do geopolímero apresenta diferentes quantidades de sílica ou alumina, é possível realizar o uso de aditivo para suprir a necessidade destes no GP. Tem-se como exemplo os estudos de Xu e Deventer (2000), cujo objetivo da adição da solução de silicato de sódio em sua pesquisa foi aumentar a concentração de Si e obter aumento na formação de precursores geopoliméricos, uma vez que é necessário otimizar a concentração de silicato de sódio para cada caso pois a concentração afeta as propriedades finais do geopolímero. Nos estudos de Sudagar *et al.* (2018), a adição de silicato de sódio também objetivou atuar como fonte de silício.

Demir e Derun (2019), realizaram a síntese de um geopolímero a base de rejeitos de mina de ouro, onde apesar destes conterem alto teor de SiO_2 , o teor de Al_2O_3 era bastante baixo, assim foram adicionadas diferentes proporções de óxido de alumínio como aditivo para o baixo teor encontrado.

Aditivos formadores de poros

Para obter um GP com maior capacidade de adsorção visa-se o aumento da área superficial e porosidade (Tan *et al.*, 2020). Conforme Zhang *et al.* (2022), a geração e a estabilidade das bolhas nas pastas geopoliméricas são dependentes de agentes espumantes e surfactantes. Assim, para a formação de poros, são utilizados principalmente o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (Zhang *et al.*, 2022; Ma *et al.*, 2022; Tan *et al.*, 2021; Ducman e Korat, 2016) e o pó de alumina como agentes espumantes (Zhang *et al.*, 2022; Polat e Güden, 2021; Ducman e Korat, 2016; Kioupis *et al.*, 2021) (Zhang *et al.*, 2022; Polat e Güden, 2021).

Já o uso dos agentes surfactantes é dado devido aos mesmos apresentarem a capacidade de diminuir as tensões superficiais entre o ar aprisionado e a pasta, fazendo com que seja apresentado maior porosidade e uniformidade de poros (Kioupis *et al.*, 2021).

Ducman e Korat (2016) realizaram a síntese de espumas geopoliméricas à base de cinzas volantes com adição de pó de Al e H_2O_2 como agentes espumantes. Ambos GPs apresentaram poros distribuídos uniformemente por toda amostra com a formação de estruturas altamente porosas, com porosidade total de até 59 % para o GP com pó de Al e de até 48 % para o GP com H_2O_2 . Embora em ambas as amostras com o aumento do agente espumante o número de poros tenha diminuído devido à coalescência, o volume dos poros aumentou, sendo as amostras com pó de Al as que apresentaram maior porosidade e também poros maiores.

O pó de Zn também pode ser usado como agente espumante na preparação de GP porosos, porém conforme constatado por Kioupis *et al.* (2021), o mesmo é menos eficaz que o pó de Al. Isso ocorre devido ao pó de Zn ter menor liberação de H_2 ao fazer contato com o ativador alcalino, sendo necessárias quantidades seis vezes maiores de Zn do que de Al para obter a mesma densidade.

Nos estudos de Polat e Güden (2021) o pó de Al foi usado como agente espumante e também como fonte de Al para a produção de espumas de GP com pós (finos e grossos) de vidro como material precursor. O aumento do teor de Al faz com que haja expansão do volume das pastas independente da granulometria, com exceção das pastas que possuem um alto teor de sólidos como a pasta de pó grosso com relação S/L (sólido/líquido) de 2 e as pastas com alto teor de Al como a pasta de pó fino com 20 %.

Isso ocorre devido ao aumento do teor de Al proporcionar o aumento da temperatura até o ponto de saturação (85-88 °C), que conseqüentemente aumenta a taxa de reação e a razão S/L (sólido/líquido) nas pastas, pois ocorre a evaporação da parte líquida e o aumento excessivo na viscosidade destas pastas fez com que houvesse a diminuição na expansão da mesma. Já as pastas com baixa razão S/L e percentagem de Al, tanto a expansão como a temperatura foram limitadas

devido ao baixo teor de Al que reagiu completamente com a água. Dessa forma, o aumento do teor de Al diminuiu a densidade final das espumas, onde as pastas de pó grosso resultaram em densidades mais baixas do que as pastas de pó fino (Polat e Güden, 2021).

Conforme constatado por Ma *et al.* (2022), a utilização do H_2O_2 como agente espumante, melhorou a estrutura de poros e área superficial do adsorvente (como pode ser visto na Tabela 1), consequentemente aumentando a capacidade de adsorção e encurtando o tempo de equilíbrio.

O uso de H_2O_2 como agente criador de poros trouxe melhoras para o geopolímero preparado sem aditivo, sendo observado aumento da capacidade de adsorção de Ni(II) em 3,4 vezes (Tan *et al.*, 2021). Esse resultado é atribuído ao aumento da área superficial, da porosidade total e do tamanho de poros (como pode ser visto na Tabela 1) e a diminuição da densidade. Os poros presentes no GP- H_2O_2 eram maiores e conectados, com isto a adsorção é favorecida, pois os líquidos podem penetrar e assim, a adsorção poderia ocorrer também no interior das partículas (Tan *et al.*, 2021).

Porém ambos os agentes espumantes possuem algumas desvantagens. O H_2O_2 é termicamente instável, se decompondo facilmente em água e oxigênio e o alumínio metálico irá reagir no meio alcalino liberando Al_2O_3 e H_2 . Para a estabilização das espumas geradas e também para realizar ajustes nas estruturas de poros dos geopolímeros, são utilizados tensoativos aniônicos como o dodecil benzeno sulfonato de sódio e oleato de sódio (Zhang *et al.*, 2022).

O uso do H_2O_2 como agente de expansão irá formar uma espuma geopolimérica com células fechadas se apenas este for usado. Com isto o uso do ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$) faz com que os poros da espuma geopolimérica sejam altamente interconectados, proporcionando também a possibilidade de criação de aberturas (pelas moléculas de oleato que se formam *in situ*) que irão permitir uma alta permeabilidade (Liu *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2017).

A síntese de um geopolímero mesoporoso com uso de óleo de soja como agente direcionador da mesoestrutura foi feito por Barbosa *et al.* (2018). Ao comparar-se os resultados do geopolímero sintetizado com e sem o uso do óleo de soja, percebeu-se que ao utilizar o agente, houve o aumento da área superficial específica, volume de poros e diâmetro de poros, apresentando também maior eficiência na adsorção.

Cura

A cura também não possui padrão estabelecido para o tempo, temperatura e tipo de recipiente. A temperatura de cura pode variar da temperatura ambiente até a temperatura de 105 °C (Tan

et al., 2020). A decisão de curar o GP em recipientes selados tem o objetivo de impedir que a umidade saia da amostra (Kara *et al.*, 2017; Ma *et al.*, 2022; Kara *et al.*, 2018; Tan *et al.*, 2021). Durante o processo de cura, dependendo das condições do processo, pode haver a formação de zeólitas. Conforme constatado por De Rossi *et al.* (2019) a cura hidrotermal (recipiente hermético) em temperaturas superiores a 60 °C favoreceram o surgimento de zeólitas do tipo faujasita e gismondina, ao mesmo passo que foi observado aumento da área superficial da zeólita (56.35 m²/g) curada a 60 °C quando comparado ao GP de temperatura ambiente (40.69 m²/g). Ainda a quantidade desses cristais está ligada a tempos de cura mais longos (H28 - 28 dias), como confirmado pelos picos acentuados do DRX.

Percebe-se que boa parte dos artigos apresentados na Tabela 1 fazem a cura com temperaturas de 60 a 80 °C e tempo de 24 a 48 h (Kara *et al.*, 2017; Ma *et al.*, 2022; Kara *et al.*, 2018; Ghani *et al.*, 2020; Tan *et al.*, 2021). Essas condições utilizadas vão de encontro com os estudos de De Rossi *et al.* (2019), que constataram que a formação de zeólitas é feita em condições hidrotermais com menor temperatura de 60 °C e relacionada com os estudos de Wei *et al.*, (2022) que constatam que nesta faixa de temperatura e tempo as microesferas de zeólitas geopoliméricas apresentaram melhor esfericidade e menor tamanho de partículas com distribuição mais uniforme (coexistindo duas fases cristalinas de zeólitas - NaA e SOD), ao aumentar a temperatura para 105 °C e o tempo para 72 h, a esfericidade foi significativamente reduzida, existindo apenas a fase cristalina SOD.

Além disso, tem-se curas a tempos diversos, como pode ser visto na Tabela 1. Nos estudos de Lan *et al.*, (2020) os GPs sintetizados foram curados durante 16 dias e em ambos estão presentes picos característicos das zeólitas. A formação de zeólitas pode estar relacionada também com os estudos de De Rossi *et al.* (2019), que diz que os maiores tempos de cura intensificam os picos de DRX e a quantidade de zeólita formada.

Porém, não é necessário que haja a formação de zeólitas para que um geopolímero apresente boas características para o processo de adsorção. Desta forma, tem-se curas em temperaturas menores, abaixo de 60 °C (Sarkar *et al.*, 2018; Lan *et al.*, 2020; Demir e Derun, 2019), e tempos menores também como por exemplo de 10 a 20 horas (Naghsh e Shams, 2017), 24 horas (Kara *et al.*, 2018, Tan *et al.*, 2021) ou 3 dias (Demir e Derun, 2019; Sarkar *et al.*, 2018) com características propícias para a adsorção conforme apresentado na Tabela 1.

Depois do material precursor ser ativado, misturado e curado, o mesmo é lavado até pH neutro para a retirada do excesso alcalino, visando evitar que a eficiência da adsorção seja prejudicada pela precipitação de hidróxidos. Posteriormente o material é seco, triturado e peneirado até o tamanho de partícula desejado (Tan *et al.*, 2020; Al-husseiny e Ebrahim, 2022).

Compósitos de geopolímeros

A síntese de adsorventes de polímeros orgânicos envolve um custo elevado, com isto o uso de compósitos poderia além contribuir para a redução de custos, simplificar a síntese e aumentar a taxa de adsorção (Su *et al.*, 2022). Algumas das possibilidades incluem modificações incorporando cátions de sais orgânicos (CaCl_2 , NaCl , FeCl_3 , entre outros) em estruturas 3D para sorção de ânions (Sarkar *et al.*, 2019). Ainda podem ser produzidas nanopartículas magnéticas com diversas aplicações e com ótimas características propícias a adsorção (Maleki *et al.*, 2019), dentre outras modificações.

Dessa forma, a Tabela 2, avalia as propriedades físicas, químicas, mineralógicas e morfológicas de compósitos geopoliméricos que foram sintetizados visando melhorar as características dos adsorventes a partir de modificações realizadas. Uma síntese desses estudos recentes pode ser vista na Tabela 2, que possui recorte temporal de 2019 a 2022.

No trabalho desenvolvido por Su *et al.* (2022) foi avaliado o efeito do enxerto de ditiocarbamato macromolecular (MDTC) em microesferas geopoliméricas à base de escória (SGM). A caracterização física revelou um aumento da área superficial e do volume de poros no SGM-MDTC quando comparado apenas ao SGM. Esse aumento da porosidade representou maior quantidade de sítios ativos para a adsorção de Cd^{2+} . O enxerto proporcionou ainda a inserção de novos grupos funcionais (OH, C-S, N-CS) e a formação de cristais. A partir da análise de FTIR e de DRX verificou-se a presença de picos característicos dos GPs. Em relação a morfologia, tanto o SGM quanto o SGM-MDTC apresentam estruturas com boa esfericidade ($\cong 100 \mu\text{m}$), no entanto a superfície que antes era lisa e densa se transformou em áspera e irregular devido ao enxerto.

Estudos com espumas geopoliméricas funcionalizadas com hexacianoferrato de cobre e potássio (FGF) realizados por Petlitckaia *et al.* (2020) constataram que a área superficial específica e o volume de poros diminuíram após a funcionalização, devido algumas partículas precipitarem nos mesoporos. A análise DRX confirma a síntese do geopolímero pelos picos característicos com o aparecimento de picos adicionais. A análise EDX confirma a presença de K, Cu e Fe no geopolímero após dois ciclos de impregnação. Os autores analisaram apenas a morfologia do FGF, que apresentou partículas com formato de plaquetas, distribuídas de forma espalhada, com tamanho médio de $3 \mu\text{m}$.

Já Yu *et al.* (2020) avaliaram a adsorção simultânea de Cu^{2+} e Cr^{2+} pelo geopolímero modificado com brometo de cetiltrimetilamônio (GP-CTAB). Verificou-se aumento do tamanho e volume de poros, no entanto houve diminuição da área superficial devido à fixação dos cátions de sal de amônio quaternário (CTA^+). Contudo, foi observado aumento da capacidade de adsorção dos íons metálicos com o enxerto. As análises DRX e FTIR confirmam que o GP-CTAB mantém a mesma

composição cristalina, ocorrendo apenas a adição do CTA⁺. A análise morfológica mostra que a superfície do GP é regular e compacta, onde tornou-se mais compacta após a modificação devido a presença de CTA⁺.

O estudo desenvolvido por Sarkar *et al.* (2019), demonstrou que a dopagem do geopolímero à base de escória (LDSPG) com íons metálicos (Ni²⁺ e Zn²⁺) resultou em um aumento significativo da área superficial que pode ser explicada pelo alargamento de micrometais na superfície externa e a criação de novos poros. O DRX confirmou que a modificação foi restrita apenas a substituição catiônica de íons Ca²⁺ por íons Ni²⁺ ou Zn²⁺ na estrutura geopolimérica da escória. O FTIR confirma o sucesso do enxerto quando se identifica picos relativos aos íons metálicos. Através do EDS constatou-se diminuição do teor de Ca nos geopolímeros modificados devido à substituição pelos íons Ni²⁺ e Zn²⁺. A análise morfológica do LDSPG apresentou superfície com estruturas semelhantes a micropétalas bem organizadas e muito pequenas conectadas umas às outras.

Maleki *et al.* (2019) desenvolveram um adsorvente geopolimérico magnético para a remoção de metais pesados. Os autores observaram o aumento da área superficial e do volume de poros no nanocompósito, porém houve a diminuição do tamanho de poros devido ao carregamento da nanopartícula de Fe₃O₄. A análise DRX e FTIR confirmam a eficácia da dopagem, sendo observados picos cristalinos relacionados a nanopartículas de óxido de ferro magnetita e o aparecimento de uma banda em 550 cm⁻¹ que é característica do Fe₃O₄. A morfologia apresentou superfície compacta para o geopolímero sem a modificação, enquanto no nanocompósito observa-se a dispersão de nanopartículas cúbicas de óxido de ferro, com carregamento de Fe₃O₄ não homogêneo, dessa forma, a superfície está prontamente disponível para adsorção mesmo pós-magnetização.

A fim de exemplificar as curvas mencionadas na discussão (DRX e FTIR), tem-se as imagens retiradas de dois estudos Yu *et al.* (2020) e Su *et al.* (2022), ambos são apresentados na Figura 5 abaixo. Nestas torna-se possível observar e reforçar o que já foi dito em cada estudo, onde mesmo após as modificações os geopolímeros mantêm as formas de seus picos originais, apenas ocorrendo a intensificação e/ou a formação de picos adicionais que comprovam o sucesso do enxerto.

Em relação a análise SEM tem-se como exemplo o estudo de Su *et al.*, 2022 como apresentado na Tabela 2, comprovando que após a modificação realizada ambos os GPs apresentam boa esfericidade, com aproximadamente 100 µm de diâmetro, onde a superfície do SGM era lisa e densa (Figura 6 - a e b) e houve o aparecimento de hastes curtas de espessuras irregulares na superfície do SGM-MDTC (Figuras 6 - c e d)

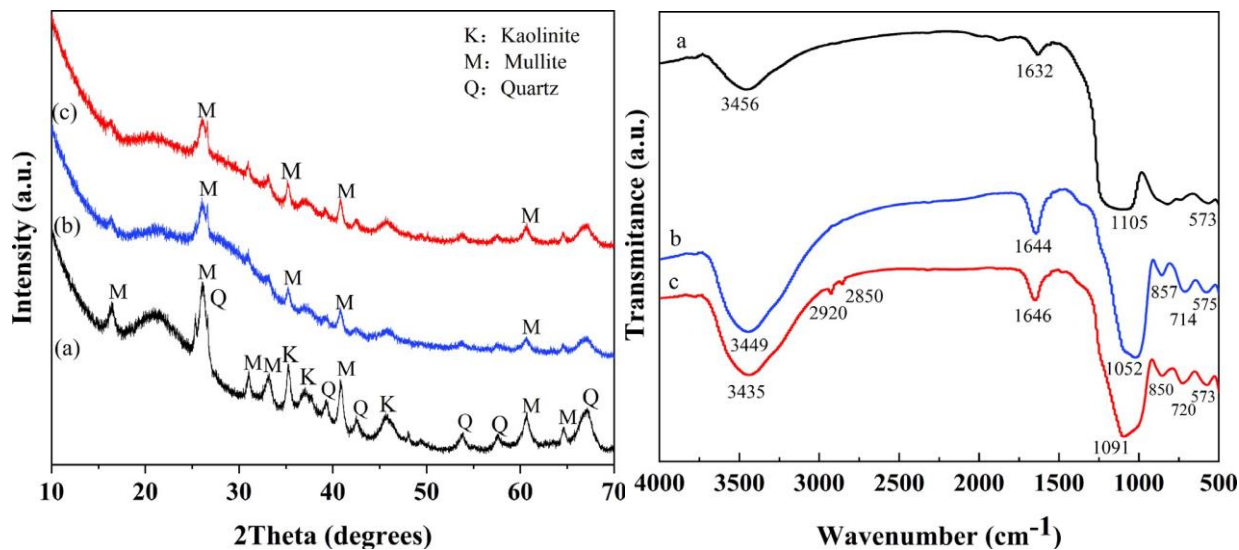
Tabela 2. Avaliação das propriedades físicas, químicas, mineralógicas e morfológicas de compósitos geopoliméricos visando melhorar as características dos adsorventes a partir do enxerto de modificações durante a síntese.

Adsorvente	Área superficial, diâmetro e volume dos poros	Grupos funcionais (FTIR) e elementos químicos (EDS, EDX)	Minerais (DRX)	Morfologia (MEV)	Referência
SGM	AS - 53 m ² g ⁻¹ DP - 9.03 nm VP - 0.09 cm ³ g ⁻¹	1647 cm ⁻¹ - OH 1012 cm ⁻¹ - T-O-Si (T=Si/Al)	Picos próximos a 30° característicos dos geopolímeros.	Estrutura com boa esfericidade com \cong 100 μ m, superfície lisa e densa.	Su <i>et al.</i> , 2022
SGM-MDTC	AS - 72 m ² g ⁻¹ DP - 7.10 nm VP - 0.19 cm ³ g ⁻¹	3576 cm ⁻¹ e 1647 cm ⁻¹ - OH 1465 cm ⁻¹ - N-CS ₂ 1012 cm ⁻¹ - T-O-Si (T=Si/Al) 637 cm ⁻¹ - C-S	Picos próximos a 30° (quartzo) característicos dos geopolímeros. Outros minerais: C ₂ N ₂ S ₃ , C ₁₄ H ₂₄ N ₂ S ₂ , C ₂ H ₆ N ₄ S ₂ .	Estrutura esférica com \cong 100 μ m, superfície áspera, apresentando pequenas hastes irregulares.	
GF	AS - 69 m ² g ⁻¹ VP - 130 cm ³ g ⁻¹	C, Ca, N, O, Fe, Ni, Na, Al, Si, K	Picos próximos a 30° (quartzo) característicos dos geopolímeros.	Não foi analisado o MEV do GF.	Petlitckaia <i>et al.</i> , 2020
FGF	AS - 35 m ² g ⁻¹ VP - 55 cm ³ g ⁻¹	C, Ca, N, O, Fe, Ni, Cu, Na, Al, Si, K, Ca	Quartzo, Anatase, Ilite, Rouaíta e K ₂ Cu(Fe(CN) ₆).	Partículas com formato de plaquetas, distribuídas de forma espalhada, com tamanho médio de 3 μ m.	
GP	AS - 32 m ² g ⁻¹ PD - 3.22 nm VP - 0.078 cm ³ g ⁻¹	1640 e 3350 cm ⁻¹ - O-H 1052, 714 e 575 cm ⁻¹ - Si-O-Si, Al-O-Si e Si-O-Al	A estrutura amorfa foi observada no GP e GP-CTAB.	A superfície do geopolímero é regular e compacta.	Yu <i>et al.</i> , 2020
CP-CTAB	AS - 26 m ² g ⁻¹ PD - 9.12 nm VP - 0.121 cm ³ g ⁻¹	1640 e 3350 cm ⁻¹ - O-H 1052, 714 e 575 cm ⁻¹ - Si-O-Si, Al-O-Si e Si-O-Al 2920 e 2850 cm ⁻¹ - CHn		A superfície é mais compacta que a superfície do GP que pode ser devido a presença de CTA+.	

Adsorvente	Área superficial, diâmetro e volume dos poros	Grupos funcionais (FTIR) e elementos químicos (EDS, EDX)	Minerais (DRX)	Morfologia (MEV)	Referência
LDSGP	AS – 31 m ² g ⁻¹	Ca, O, Fe, Si, Ca, Ca, Fe 966 cm ⁻¹ – Si-O-Si(Al) 872 cm ⁻¹ – Si-O-Si 712 cm ⁻¹ – Si-O-Al 1640 cm ⁻¹ – H-O-H 3500 - 3350 cm ⁻¹ – OH	Picos que confirmam a presença de haturite e larnita. Os padrões de DRX dos adsorventes Ni-LDSGP e ZnLDSGP foram semelhantes ao DRX do LDSGP, não exibindo nenhum outro pico importante, confirmando que a modificação química das amostras de LDSGP foi restrita apenas a substituição catiônica de íons Ca ²⁺ trocáveis por íons Ni ²⁺ ou Zn ²⁺ na estrutura geopolimérica da escória LD.	Superfície com estrutura semelhante a micropétalas bem organizadas e muito pequenas, devidamente conectadas umas às outras, proporcionando uma área de superfície e porosidade mais específicas às partículas adsorventes.	Sarkar <i>et al.</i> , 2019.
Zn-LDSGP	AS – 58 m ² g ⁻¹	Ca, O, Fe, Zn, Si, Ca, Fe, Fe, Zn, Zn			
Ni-LDSGP	AS – 53 m ² g ⁻¹	Ca, O, Fe, Ni, Si, Ca, Fe, Fe, Ni, Ni 966 cm ⁻¹ – Si-O-Si(Al) 872 cm ⁻¹ – Si-O-Si 712 cm ⁻¹ – Si-O-Al 1640 cm ⁻¹ – H-O-H 3500 - 3350 cm ⁻¹ – OH 1447 cm ⁻¹ – Ni ²⁺ 1451 cm ⁻¹ – Zn ²⁺		Formação de estruturas semelhantes ao LDSGP, mas as micropétalas aumentaram de tamanho e os poros se alargaram.	
GP	AS – 1.13 m ² g ⁻¹ PD – 14.28 nm VP – 0.004 cm ³ g ⁻¹	400 - 500 cm ⁻¹ – T-O-Si (T=Si/Al) ≅1100 cm ⁻¹ – Si-O 3400 cm ⁻¹ – OH 1400 cm ⁻¹ – Carbonato	O padrão de DRX indicou presença de óxidos de alumínio e silício.	Superfície compacta.	Maleki <i>et al.</i> , 2019.
Nanocompósito GP/Fe ₃ O ₄	AS – 2.32 m ² g ⁻¹ PD – 13.76 nm VP – 0,008 cm ³ g ⁻¹	400 - 500 cm ⁻¹ – T-O-Si (T=Si/Al) ≅1100 cm ⁻¹ – Si-O 3400 cm ⁻¹ – OH 1400 cm ⁻¹ – Carbonato 550 cm ⁻¹ – Fe ₃ O ₄	Os demais picos cristalinos estão relacionados a nanopartículas de óxido de ferro magnetita.	Superfície com dispersão não homogênea de nanopartículas cúbicas de óxido de ferro. mesoporos de 3-10 nm	

O, Fe, Na, Al, Si, Fe, Fe

AS – área superficial, PD – diâmetro dos poros, VP - volume dos poros, FTIR – grupos funcionais, Raio-X: minerais, MEV - morfologia, EDS - Espectroscopia Dispersiva de Energia, DRX - Difração de raio-X, FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier, EDX - Espectroscopia de raio-X por dispersão em energia

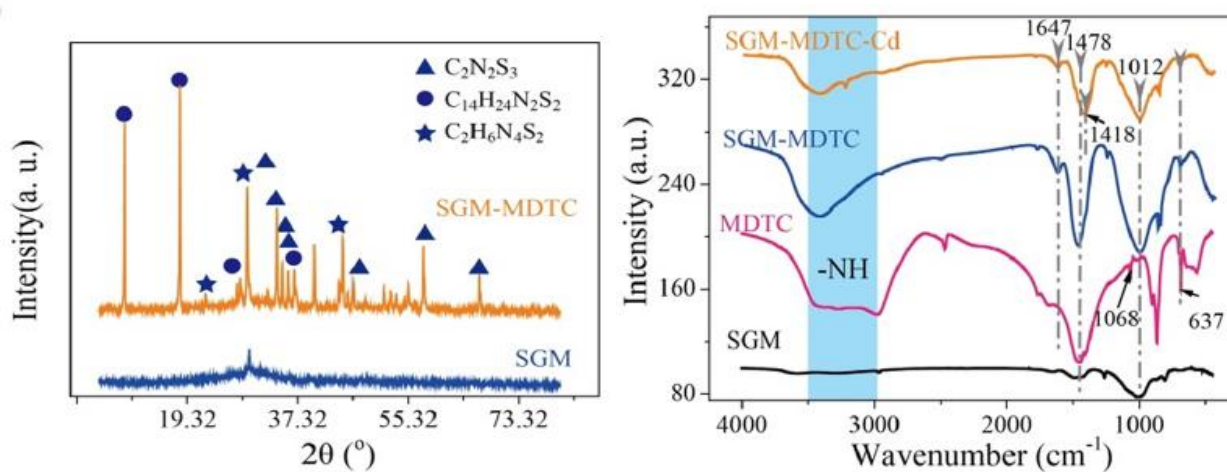


(1)

(2)

1) Espectro de difração de Raió- X; 2) Espectro de Infra vermelho com tranformada de Fourier (FTIR):

a) metacaolím, b) geopolímmero, c) geopolímmero modificado com brometo de cetiltrimetilamônio (YU *et al.*, 2020)



(1)

(2)

1) Espectro de difração de Raió- X; 2) Espectro de Infra vermelho com tranformada de Fourier (FTIR): SGM- microesferas geopolíméricas à base de escória; SGM-MDTC- microesferas geopolíméricas à base de escória com o enxerto de ditiocarbamato macromolecular; MDTC- enxerto de ditiocarbamato macromolecular; SGM-MDTC-Cd: amostra com maior capacidade de Cd (II) (SU *et al.*, 2022).

Figura 5. Apresenta os resultados dos espectros de Raió-X e Infra Vermelho (FTIR) para os estudos desenvolvidos por Yu *et al.* (2020) e Su *et al.* (2022).

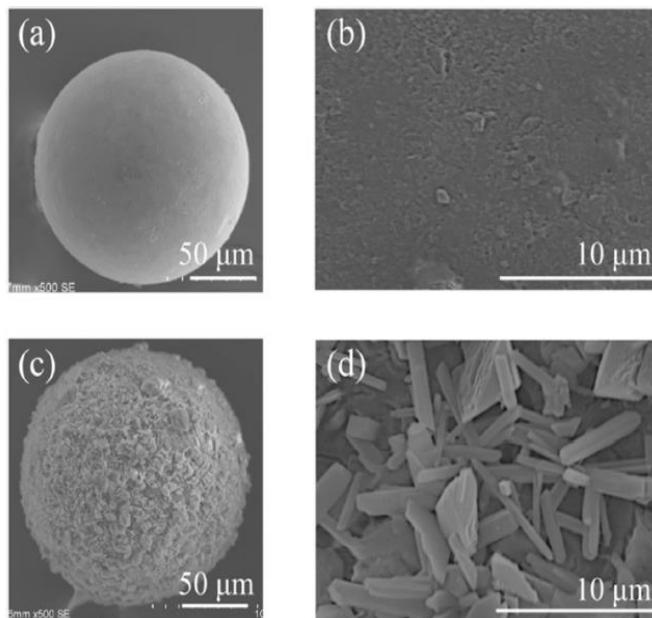


Figura 6. Apresenta os resultados das análises de Microscopia eletrônica de varredura (SEM) para o estudo desenvolvido por Su *et al.* (2022), onde as figuras (a) e (b) representam a amostra SGM- microsferas geopoliméricas à base de escória; (c) e (d) SGM-MDTC- microsferas geopoliméricas à base de escória com o enxerto de ditiocarbamato macromolecular.

Aplicação dos geopolímeros em processos de adsorção

Conforme relatado no decorrer deste estudo, diversas características influenciam de forma direta na capacidade e eficiência de adsorção e também na velocidade pela qual este processo ocorre (cinética). Dessa forma, é desejável que o GP consiga adsorver grandes concentrações de contaminante, com baixas dosagens de adsorvente e em curtos períodos de tempo.

Quando os parâmetros ótimos são alcançados, pode-se projetar uma estação de tratamento menor, pois o processo é rápido (menor tempo de detenção do efluente) e a eficiência e capacidade de remoção são elevadas (Dotto e McKay, 2020).

A Tabela 3 apresenta as condições experimentais para adsorção de íon metálico para diferentes adsorventes além de algumas características do processo como tempo de contato, concentração do metal, pH, dosagem do adsorvente, temperatura e capacidade máxima de adsorção.

Quando o processo ocorre com mais do que um componente (multicomponente), a capacidade de adsorção destes íons será reduzida. Este fato pode ser comprovado pelos dados expostos na Tabela 3 do estudo de Yu *et al.* (2020) que realizou a adsorção em sistemas mono e multicomponente, e no estudo de Petlitckaia *et al.* (2020), que realizou o processo de adsorção com água doce para simular a competição de íons na adsorção. Isso ocorre pois não teremos apenas um íon, mas sim vários disputando os mesmos locais de troca.

Ressalta-se que há exceções, como o caso do Cr(VI) nos estudos de Yu *et al.* (2020) que teve sua adsorção promovida pela presença de Cu(II), porém a capacidade de adsorção de Cu(II) foi reduzida no sistema multicomponente.

Constata-se também que algumas modificações proporcionam cinéticas mais rápidas. Como é o caso do estudo de Maleki *et al.* (2019), onde as modificações realizadas no GP com nanopartículas de Fe₃O₄, proporcionaram uma grande redução no tempo necessário de contato e aumentaram a capacidade de adsorção. Demonstrando que a modificação foi benéfica para a adsorção pois quando se tem tempos de contato muito elevados, o processo torna-se inviável.

Em relação a dosagem de adsorvente, percebe-se que alguns estudos conseguem atingir boas capacidades de adsorção com baixas dosagens de adsorvente (Ma *et al.*, 2022; Petlitckaia *et al.*, 2020; Kara *et al.*, 2017; Kara *et al.*, 2018; Yu *et al.*, 2020) como é o desejado, mas também alguns estudos fazem uso de dosagens mais elevadas (Ghani *et al.*, 2020).

Porém deve ser determinada a dosagem adequada, uma vez que ao aumentar a dosagem de adsorvente após uma determinada quantidade, pode não haver aumento na capacidade de adsorção, ou ainda pode-se ter a diminuição desta. Este fato ocorre devido a estas dosagens mais elevadas causarem a agregação dos sítios ativos na superfície do adsorvente (Kara *et al.*, 2018; Barbosa *et al.*, 2018).

A temperatura pela qual ocorre o processo de adsorção também é um parâmetro importante. Sendo que, normalmente quando há um aumento na temperatura, a fixação dos íons metálicos na superfície do adsorvente é facilitada. Porém não é desejado operar em temperaturas muito elevadas devido ao aumento do custo do processo operacional (Demir e Derun, 2019; Malamis e Katsou, 2013).

É notável que a maior parte dos estudos apresentados na tabela realizaram o processo próximo à temperatura ambiente, com exceção de Ghani *et al.* (2020) que realizou na temperatura de 60 °C. Fato pelo qual pode ser explicado com estudos que mostram que com o aumento da temperatura, a capacidade de adsorção de Ni pode ser triplicada (Rajic *et al.*, 2010).

Tabela 3. Condições experimentais para adsorção, íon metálico e capacidade de adsorção.

Metal pesado	Condições experimentais					Capacidade máxima de adsorção (Q)	Modelo de ajuste	Referência
	Tempo de contato	Concentração do metal	pH	Dosagem do adsorvente	Temperatura			
Cu(II) - SMT Cr(VI) - SMT Cu(II) - SMN Cr(VI) - SMN	4 h	50-300 mg L ⁻¹ 50-500 mg L ⁻¹	5	0.4 g L ⁻¹	30 °C	108.2 mg g ⁻¹ 95.3 mg g ⁻¹ 147.1 mg g ⁻¹ 61.30 mg g ⁻¹	Pseudo-segunda ordem	Yu <i>et al.</i> , 2020.
Cu(II) - GPM Pb(II) - GPM Ni(II) - GPM Hg(II) - GPM Cd(II) - GPM Cu(II) - GP Pb(II) - GP Ni(II) - GP Hg(II) - GP Cd(II) - GP	2 min 120 min	2600-5000 mg L ⁻¹	7	5.0 g L ⁻¹	25 °C	510.29 mg g ⁻¹ 1227.20 mg g ⁻¹ 1227.20 mg g ⁻¹ 385.33 mg g ⁻¹ 433.34 mg g ⁻¹ 502.18 mg g ⁻¹ 543.42 mg g ⁻¹ 288.44 mg g ⁻¹ 304.79 mg g ⁻¹ 398.61 mg g ⁻¹	-	Maleki <i>et al.</i> , 2019.
Mn(II) Co(II)	25 min 15 min	25-800 mg L ⁻¹	3	3.2 g L ⁻¹	30 °C	72.34 mg g ⁻¹ 69.23 mg g ⁻¹	Pseudo-segunda ordem	Kara <i>et al.</i> , 2018.
Co(II) Ni(II)	60 min	≈59-295 mg L ⁻¹	7	50.0 g L ⁻¹ 50.0 g L ⁻¹	60 °C	500 mg g ⁻¹ 520 mg g ⁻¹	Pseudo-segunda ordem	Ghani <i>et al.</i> , 2020.
Ni(II) Pb(II)	2 h	50-1000 mg L ⁻¹	5	1.6 g L ⁻¹	25 °C	60.16 mg g ⁻¹ 251.52 mg g ⁻¹	Pseudo-segunda ordem	Ma <i>et al.</i> , 2022.
Zn(II) Ni(II)	40 min 50 min	25-600 mg L ⁻¹	6.39 7.25	2.0 g L ⁻¹ 3.2 g L ⁻¹	25 °C	60.06 mg g ⁻¹ 29.40 mg g ⁻¹	Pseudo-segunda ordem	Kara <i>et al.</i> , 2017.
Cs(II)-GF-DW Cs(II)-GF-FW Cs(II)-FGF-DW Cs(II)-FGF-FW	4-5 h	30-1000 mg L ⁻¹	-	1.0 g L ⁻¹	-	250 mg g ⁻¹ 150 mg g ⁻¹ 175 mg g ⁻¹ 100 mg g ⁻¹	-	Petlitchkaia <i>et al.</i> , 2020.

SMN - sistema monocomponente, SMT - sistema multicomponente, GP - geopolímero, GPM - geopolímero modificado, GF-espuma geopolimérica, FGF - espuma geopolimérica funcionalizada, DW - água deionizada, FW - água doce

Por fim, o pH também possui influência na adsorção, onde normalmente a capacidade de adsorção é diminuída em pH mais baixo. Este fato também é constatado por Ma *et al.* (2022), quando o pH apresentava o valor de 2, a taxa de remoção é inferior a 10 %. Ao elevar o valor de pH para 4, a taxa de remoção apresentava valores entre 85 e 90 %. E quando o valor de pH é

maior do que 5, a taxa de remoção atinge seu pico. Isso ocorre pois quando temos valores para pH crescentes, tem-se o aumento da carga negativa na superfície do adsorvente e com isto há a atração dos metais pesados (Kara *et al.*, 2017; Ma *et al.*, 2022).

Cabe destacar que os trabalhos encontrados na literatura, são utilizando águas sintéticas ou águas naturais modificadas pela adição de íons. Onde pode-se destacar remoções que variam 10 à 90% em função do pH utilizado na adsorção. Isso demonstra a necessidade de estudos de aplicação de GPs em águas reais, a fim de validar seu desempenho e mostrar seu potencial de uso no tratamento destas águas através do processo de adsorção. Além disso, a literatura carece de estudos envolvendo a adsorção multicomponente, avaliando a competição e interação entre os íons metálicos, visto que os efluentes industriais são complexos, contendo compostos inorgânicos e orgânicos, o que pode interferir na capacidade de adsorção.

Conclusão

Estudos relacionados a geopolímeros estão em alta, sendo que estes, envolvem a aplicação dos GPs não apenas para a adsorção de metais pesados, corantes, entre outros, mas também na construção civil como isolante térmico e acústico, possíveis substitutos ao cimento Portland, assim como diversas outras possíveis aplicações.

Após verificar a literatura, constatou-se que a aplicação de GPs (modificados ou não) como adsorventes trata-se de uma alternativa eficiente e que traz bons resultados na remoção de metais pesados, mesmo que estes estejam em concentrações baixas ou em sistemas monocomponente e multicomponente.

Existe também a possibilidade de atribuir aplicação dos mais diversos resíduos que antes eram considerados como passivos ambientais, na produção de geopolímeros. Desde que estes resíduos, que serão considerados como materiais precursores, tenham sílica e alumina em sua composição.

A síntese apresenta a possibilidade de ser realizada visando obter determinadas características desejadas. Estas, irão depender da aplicação e do pesquisador, como o tamanho e volume de poros, tamanho de área superficial e grupos funcionais presentes em sua superfície, entre outros. Sendo que, os estudos relacionados com a modificação de geopolímeros visando a melhoria das propriedades e maiores capacidades de adsorção, possuem potencial para elaboração de diversos estudos.

Como desafio, são apresentados poucos estudos relacionados com a aplicação dos GPs em leito fixo, bem como a uma escassez de trabalhos utilizando águas contaminadas reais ou efluentes. Tal aplicação possui um grande potencial para perspectivas futuras, pois trata-se do próximo passo visando a aplicação dos GPs em larga escala, desta forma um amplo espaço para pesquisas com este foco.

Assim como carece de estudos que avaliem a viabilidade econômica de aplicação em larga escala dos GPs para a adsorção de contaminantes em efluentes. Uma vez que como mencionado anteriormente o adsorvente corresponde a 70% dos custos operacionais, desta forma estudos relacionados seriam de grande importância.

Referências

- Al-husseiny, R.A., EBRAHIM, S.E. (2022). Effective Removal of Methylene Blue from Wastewater Using Magnetite/Geopolymer Composite: Synthesis, Characterization and Column Adsorption Study. *Inorganic Chemistry Communications*, **139**(109318). <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109318>
- {Babel, S., Kurniawan, T.A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review. *Journal of Hazardous Materials*, **97**, 219-243. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00263-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00263-7)
- Bakharev, T. (2006). Thermal behaviour of geopolymers prepared using class F fly ash and elevated temperature curing. *Cement and Concrete Research*, **36**, 1134-1147. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.03.022>
- Barbosa, T.R., Foletto, E.L., DOTTO, G.L., JAHN, S.L. (2018). Preparation of mesoporous geopolymer using metakaolin and rice husk ash as synthesis precursors and its use as potential adsorbent to remove organic dye from aqueous solutions. *Ceramics International*, **44**(1), 416-423. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.193>
- Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D.I., Reynel-Ávila, H.E. (2017) Adsorption Processes for Water Treatment and Purification, 1° ed., Springer, Suíça, 256 pp.
- Darmayanti, L., Kadja, G.T.M., Notodarmojo, S., Damanhuri, E., Mukti, R.R. (2019). Structural alteration within fly ash-based geopolymers governing the adsorption of Cu²⁺ from aqueous environment: Effect of alkali activation. *Journal of Hazardous Materials*, **377**, 305-314. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.05.086>
- Davidovits, J. (1991). Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis*, **37**, 1633-1656.
- De Rossi, A., Simão, L., Ribeiro, M.J., Novais, R.M., Labrincha, J.A., Hotza, D., Moreira, R.F.P.M. (2019). In-situ synthesis of zeolites by geopolymerization of biomass fly ash and metakaolin. *Materials Letters*, **236**, 644-648. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.016>
- Demir, F., Derun, E.M. (2019). Modelling and optimization of gold mine tailings based geopolymer by using response surface method and its application in Pb²⁺ removal. *Journal of Cleaner Production*, **237**(117766). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117766>
- Dotto, G.L., McKay, G. (2020). Current scenario and challenges in adsorption for water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**(103988). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103988>
- Ducman, V., Korat, L. Characterization of geopolymer fly-ash based foams obtained with the addition of Al powder or H₂O₂ as foaming agents. *Materials Characterization*, **113**, 207-213, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.01.019>
- Ghani, U., Hussain, S., Noor-Ul-Amin., Imtiaz, M., Khan, S.A. (2020). Laterite clay-based geopolymer as a potential adsorbent for the heavy metals removal from aqueous solutions. *Journal of Saudi Chemical Society*, **24**(11), 874-884. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2020.09.004>

- Järup, L. (2003). Hazards of heavy metals contamination. *British Medical Bulletin*, **68**, 167-182. <https://doi.org/10.1093/bmb/ldg032>
- Ji, Z., SU, L., PEI, Y. (2020). Synthesis and toxic metals (Cd, Pb, and Zn) immobilization properties of drinking water treatment residuals and metakaolin-based geopolymers. *Materials Chemistry and Physics*, **242**(122535). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122535>
- Jiang, Q., Han, Z., Li, W., Ji, T., Yuan, Y., Zhang, J., Zhao, C., Cheng, Z., Wang, S. (2022). Adsorption properties of heavy metals and antibiotics by chitosan from larvae and adult *Trypoxylus dichotomus*. *Carbohydrate Polymers*, **276**(118735). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118735>
- Joseph, L., Jun, B.M., Flora, J.R.V., Park, C.M., Yoon, Y. (2019). Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review. *Chemosphere*, **229**, 142-159. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.198>
- Kara, I., Yilmazer, D., Akar, S.T. (2017). Metakaolin based geopolymer as an effective adsorbent for adsorption of zinc(II) and nickel(II) ions from aqueous solutions. *Applied Clay Science*, **139**, 54-63. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.01.008>
- Kara, I., Tunk, D., Sayin, F., Akar, S.T. (2018). Study on the performance of metakaolin based geopolymer for Mn(II) and Co(II) removal. *Applied Clay Science*, **161**, 184-193. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.04.027>
- Kaya-Özkipci, K., Uzun, A., Soyer-Uzun, S. (2021). Red mud- and metakaolin-based geopolymers for adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue: Towards self-cleaning construction materials. *Journal of Cleaner Production*, **288**(125120). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125120>
- Khan, M.I., Min, T.K., Azizli, K., Sufian, S., Ullah, H., Man, K. (2015). Effective removal of methylene blue from water using phosphoric acid based geopolymers: Synthesis, characterizations and adsorption studies. *RSC Advances*, **5**, 61410-61420. <https://doi.org/10.1039/c5ra08255b>
- Kioupis, D., Zisimopoulou, A., Tsivilis, S., Kakali, G. (2021). Development of porous geopolymers foamed by aluminum and zinc powders. *Ceramics International*, **47**, 26280-26292. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.037>
- Lan, T., Guo, S., Li, X., Guo, J., Bai, T., Zhao, Q., Yang, W., Li, P. (2020). Mixed precursor geopolymer synthesis for removal of Pb(II) and Cd(II). *Materials Letters*, **274**(127977). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127977>
- Lertcumfu, N., Jaita, P., Thammarong, S., Lamkhao, S., Tandorn, S., Ramdorn, C., Tunkasiri, T., Rujijanagul, G. (2020). Influence of graphene oxide additive on physical, microstructure, adsorption, and photocatalytic properties of calcined kaolinite-based geopolymer ceramic composites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **602**(125080). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125080>
- Li, C.J., Zhang, Y.J., Chen, H., He, P.Y., Meng, Q. (2022). Development of porous and reusable geopolymer adsorbents for dye wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*, **348**(131278). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131278>
- Liu, C., Zhang, H. (2022). Modified-biochar adsorbents (MBAs) for heavy-metal ions adsorption: A critical review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10**(107393). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107393>
- Liu, Y., Yan, C., Zhang, Z., Gong, Y., Wang, H., Qiu, X. (2016). A facile method for preparation of floatable and permeable fly ash-based geopolymer block. *Materials Letters*, **185**, 370-373. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.09.044>
- Liu, Y., Yan, C., Zhang, Z., Li, L., Wang, H., Pu, S. (2017). One-step fabrication of novel porous and permeable self-supporting zeolite block from fly ash. *Materials Letters*, **196**, 328-331. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.03.097>
- Ma, X., Xu, D., Li, Y., Ou, Z., Howard, A. (2022). Synthesis of a new porous geopolymer from foundry dust to remove Pb²⁺ and Ni²⁺ from aqueous solutions. *Journal of Cleaner Production*, **349**(131488). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131488>

- Malamis, S., Katsou, E. (2013). A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *Journal of Hazardous Materials*, **252–253**, 428-461. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.024>
- Maleki, A., Hajizadeh, Z., Sharifi, V., Emdadi, Z. (2019). A green, porous and eco-friendly magnetic geopolymer adsorbent for heavy metals removal from aqueous solutions. *Journal of Cleaner Production*, **215**, 1233-1245. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.084>
- Medykowska, M., Wiśniewska, M., Szewczuk-Karpinz, K., Panek, R. (2022). Interaction mechanism of heavy metal ions with the nanostructured zeolites surface – Adsorption, electrokinetic and XPS studies. *Journal of Molecular Liquids*, **357**(119144). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119144>
- Mo, Z., Tai, D., Zhang, H. Shahab, A. (2022). A comprehensive review on the adsorption of heavy metals by zeolite imidazole framework (ZIF-8) based nanocomposite in water. *Chemical Engineering Journal*, **443**(136320). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136320>
- Mohapatra, S.S., Mishra, J., Nanda, B., Patro, S.K. (2022). A review on waste-derived alkali activators for preparation of geopolymer composite. *Materials Today: Proceedings*, **56**, 440-446. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.01.400>
- Naghsh, M., SHAMS, K. (2017). Synthesis of a kaolin-based geopolymer using a novel fusion method and its application in effective water softening. *Applied Clay Science*, **146**, 238-245. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.06.008>
- Nimwinya, E., Arjharn, W., Horpibulsuk, S., Phoo-Ngernkham, T., Poowancum, A. (2016). A sustainable calcined water treatment sludge and rice husk ash geopolymer. *Journal of Cleaner Production*, **119**, 128-134. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.01.060>
- ONU, Organización das Nações Unidas (2019) *Objetivos de desenvolvimento sustentável: 6. água potável e saneamento*. Acesso em: 03 mai. 2022, disponível em: <https://www.ipea.gov.br/ods/ods6.html>
- Petlitckaia, S., Barré, Y., Piallat, T., Grauby, O., Ferry, D., Poulesquen, A. (2020). Functionalized geopolymer foams for cesium removal from liquid nuclear waste. *Journal of Cleaner Production*, **269**(122400). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122400>
- Pigatto, J., Brandler, D., Tochetto, G., Memlak, D.M., Vargas, G.D.L.P., Alves, A.A.A., Moroni, L.S., Kempka, A.P., Luz, C., Dervanoski, A. (2020). Development and characterization of a new adsorbent based on Jerivá coconut (*Syagrus romanzoffiana*) applied for removing toxic metals from water. *Desalination and Water Treatment*, **201**, 261-277. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25893>
- Polat, D., Güden, M. (2021). Processing and characterization of geopolymer and sintered geopolymer foams of waste glass powders. *Construction and Building Materials*, **300**(124259). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124259>
- Rajic, N., Stojakovic, D., Jovanovic, M., Logar, N.Z., Mazaj, M., Kaucic, V. (2010). Removal of nickel(II) ions from aqueous solutions using the natural clinoptilolite and preparation of nano-NiO on the exhausted clinoptilolite. *Applied Surface Science*, **257**, 1524-1532. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.08.090>
- Ren, Z., Wang, L., Li Y., Zha, J.; Tian, G.; Wang, F., Zhang, H., Liang, J. (2022). Synthesis of zeolites by in-situ conversion of geopolymers and their performance of heavy metal ion removal in wastewater: A review. *Journal of Cleaner Production*, **349**(131441). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131441>
- Ruthven, D.M. (1984) Principles of adsorption & adsorption processes, 1° ed., John Wiley & Sons, New York, 464 pp.
- Sarkar, C., Basu, J.K., Samanta, A.N. (2019). Experimental and kinetic study of fluoride adsorption by Ni and Zn modified LD slag based geopolymer. *Chemical Engineering Research and Design*. **142**, 165-175. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.12.006>
- Sarkar, C., Basu, J.K., Samanta, A.N. (2018). Synthesis of mesoporous geopolymeric powder from LD slag as superior adsorbent for Zinc (II) removal. *Advanced Powder Technology*, **29**, 1142-1152. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.02.005>

- Simão, L., Fernandes, E., Hotza, D., Ribeiro, M.J., Montedo, O.R.K., Raupp-Pereira, F. (2021). Controlling efflorescence in geopolymers: A new approach. *Case Studies in Construction Materials*, **15**(e00740). <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00740>
- Siyal, A.A., Shamsuddin, M.R., Khan, M.I., Rabat, N.E., Zulfiqar, M., Man, Z., Siame, J., Azizli, K.A. (2018). A review on geopolymers as emerging materials for the adsorption of heavy metals and dyes. *Journal of Environmental Management*, **224**, 327-339. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.046>
- Su, Q., Li, S., Chen, M., Cui, X. (2022). Highly efficient Cd(II) removal using macromolecular dithiocarbamate/slag-based geopolymer composite microspheres (SGM-MDTC). *Separation and Purification Technology*, **286**(120395). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120395>
- Sudagar, A., Andrejkovičová, S., Patinha, C., Velosa, A., Mcadam, A., Da Silva, E.F., Rocha, F. (2018). Novel study on the influence of cork waste residue on metakaolin-zeolite based geopolymers. *Applied Clay Science*, **152**, 196-210. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.013>
- Sultana, M., Rownok, M.H., Sabrin, M., Rahaman, M.H., Alam, S.M.N. (2022). A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption. *Cleaner Engineering and Technology*, **6**(100382). <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100382>
- Tan, T.H., Mo, K.H., Ling, T.C., Lai, S.H. (2020). Current development of geopolymer as alternative adsorbent for heavy metal removal. *Environmental Technology & Innovation*, **18**(100684). <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100684>
- Tan, T.H., Mo, K.H., Lai, S.H., Lin, T. (2021). Synthesis of porous geopolymer sphere for Ni(II) removal. *Ceramics International*, **47**, 29055-29063. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.268>
- Tome, S., Hermann, D.T., Shikuku, V.O., Otieno, S. (2021). Synthesis, characterization and application of acid and alkaline activated volcanic ash-based geopolymers for adsorptive remotion of cationic and anionic dyes from water. *Ceramics International*, **47**, 20965-20973. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.097>
- Wan, J., Zhang, F., Han, Z., Song, L., Zhang, C., Zhang, J. (2021). Adsorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ by biofuel ash-based geopolymer synthesized by one-step hydrothermal method. *Arabian Journal of Chemistry*, **14**(103234). <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103234>
- Wei, E., Wang, K., Muhammad, Y., Chen, S., Dong, D., Wei, Y., Fujita, T. (2022). Preparation and conversion mechanism of different geopolymer-based zeolite microspheres and their adsorption properties for Pb²⁺. *Separation and Purification Technology*, **282**(119971). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119971>
- Xu, H., Devenyer, J.S.J.V. (2000). The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *International Journal of Mineral Processing*, **59**, 247-266. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00074-5)
- Xu, Z., Hu, Y., Guo, Z., Xiao, X., Peng, C., Zeng, P. (2022). Optimizing pyrolysis temperature of contaminated rice straw biochar: Heavy metal(loid) deppartment, properties evolution, and Pb adsorption/immobilization. *Journal of Saudi Chemical Society*, **26**(101439). <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2022.101439>
- Yan, C., Guo, L., Ren, D., Duan, P. (2019). Novel composites based on geopolymer for removal of Pb(II). *Materials Letters*, **239**, 192-195. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.12.105>
- Yu, Z., Song, W., Li, J., Li, Q. (2020). Improved simultaneous adsorption of Cu(II) and Cr(VI) of organic modified metakaolin-based geopolymer. *Arabian Journal of Chemistry*, **13**, 4811-4823. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.01.001>
- Zhao, X., Baharinkoo, L., Farahani, M.D., Mahdizadeh, B., Farizhandi, A. A. K. (2022). Experimental modelling studies on the removal of dyes and heavy metal ions using ZnFe₂O₄ nanoparticles. *Scientific Reports*, **12**(5987). <https://doi.org/10.1038/s41598-022-10036-y>
- Zhang, L., Fang, M. (2010). Nanomaterials in pollution trace detection and environmental improvement. *Nanotoday*, **5**, 128-142. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2010.03.002>
- Zhang, Y., Xhao, M., Cheng, Q., Wang, C., Li, H., Han, X., Fan, Z., Su, G., Pan, D., Li, Z. (2021). Research progress of adsorption and removal of heavy metals by chitosan and its derivatives: A review. *Chemosphere*, **279**(130927). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130927>



- Zhang, X., Zhang, X., Li, X., Tian, D., Ma, M., Wang, T. (2022). Optimized pore structure and high permeability of metakaolin/fly-ash-based geopolymer foams from Al– and H₂O₂–sodium oleate foaming systems. *Ceramics international*, **48**, 18348-18360. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.094>
- Zhuang, X.Y., Chen, L., Komarneni, S., Zhou, C.H., Tong, D.S., Yang, H.M., Yu, W.H., Wang, H. (2016). Fly ash-based geopolymer: clean production, properties and applications. *Journal of Cleaner Production*, **125**, 253-267. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.03.019>