

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

LARISSA FERNANDES BARROS MARTINS

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE USO DE MATERIAIS  
GEOPOLIMÉRICOS PARA A ADSORÇÃO NO TRATAMENTO  
DE EFLUENTES**

São José dos Campos

2022

LARISSA FERNANDES BARROS MARTINS

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE USO DE MATERIAIS  
GEOPOLIMÉRICOS PARA A ADSORÇÃO NO TRATAMENTO  
DE EFLUENTES**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Universidade Federal de São Paulo como  
requisito parcial para obtenção do grau de  
Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup> Ana Paula F. Albers

São José dos Campos

2022

LARISSA FERNANDES BARROS MARTINS

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE USO DE MATERIAIS  
GEOPOLIMÉRICOS PARA A ADSORÇÃO NO TRATAMENTO  
DE EFLUENTES**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Universidade Federal de São Paulo como requisito  
parcial para obtenção do grau de Bacharel em  
Engenharia de Materiais.

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Ana Paula F. Albers

Universidade Federal de São Paulo

Orientador

Profa. Dra. Maraísa Gonçalves

Universidade Federal de São Paulo

Na qualidade de titular dos direitos autorais, em consonância com a Lei de direitos autorais nº 9610/98, autorizo a publicação livre e gratuita desse trabalho no Repositório Institucional da UNIFESP ou em outro meio eletrônico da instituição, sem qualquer ressarcimento dos direitos autorais para leitura, impressão e/ou download em meio eletrônico para fins de divulgação intelectual, desde que citada a fonte.

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da UNIFESP São José dos Campos com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

Martins, Larissa Fernandes Barros

Avaliação do potencial de uso de materiais geopoliméricos para a adsorção no tratamento de efluentes/ Larissa Fernandes Barros Martins - 2022.

34f

Trabalho de conclusão de curso Engenharia de Materiais – Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Ciência e Tecnologia, 2022.

Orientador: Prof. Dra. Ana Paula Fonseca Albers

Título em outro idioma: Evaluation of the potencial use of geopolymers for adsorption in effluent treatment.

1. Geopolímeros 2. Adsorção. 3. Materiais adsorventes. 4. Alcalinização.  
I. Albers, Ana Paula Fonseca II. Trabalho de conclusão de curso Engenharia de Materiais – Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Ciência e Tecnologia. III. Avaliação do potencial de uso de materiais geopoliméricos para adsorção no tratamento de efluentes.

# Agradecimentos

Primeiramente a Deus, pelo dom da vida e por ter chegado até aqui, realmente eu não seria nada sem a presença de Jesus.

Aos meus pais, Viviane Fernandes e Washington Barros, que desde os primeiros anos de escola não mediram esforços para que tivesse uma boa educação e para que conquistasse meus sonhos, a vocês eu devo tudo.

As minhas irmãs, Fabiana e Tainara, vocês são uma inspiração para mim de garra e de persistência, obrigada por cada palavra.

Aos meus familiares e amigos que durante esses longos anos participaram de cada choro e de cada alegria, obrigada por me ouvirem e por fazerem esse tempo ficar mais leve.

A minha igreja, meus pastores e líderes, que intercederam por mim e não me deixaram desistir, vocês são a voz e a mão de Deus em minha vida.

Aos colegas de universidade que desde os meus primeiros dias me ajudaram a chegar até aqui, obrigada pela ajuda, pelos desabafos e por contribuírem com conhecimento e paixão para a minha profissão.

Aos meus professores, que me deram direcionamento, me ouviram e me fizeram persistir na engenharia, minha maior admiração por ter cada um de vocês e por ter aprendido tanto com a experiência e conhecimento que partilham.

Agradeço a ENACTUS UNIFESP SJC e ao projeto Revalorize que nesse último ano me ajudou a construir um caráter profissional e pessoal, e que me fizeram amar pessoas e me desenvolver como em nenhum outro ano. Fazer parte da família amarela sempre terá sido um privilégio

Em especial a professora Ana Paula Albers, pela paciência e cuidado nesses anos, e pelo incentivo para que esse trabalho fosse realizado.

A UNIFESP por todos esses anos, por ter me proporcionado realizar o sonho de me formar em uma faculdade renomada e por me dar a oportunidade de completar essa fase tão importante para um estudante.

Agradeço imensamente a cada um que contribuiu para a minha formação pessoal e profissional, e termino dizendo EBENEZER, até aqui nos ajudou o Senhor

# RESUMO

Nos últimos 50 anos, o crescimento econômico global aumentou acentuadamente, sendo em grande parte devido a triplicação da extração de recursos naturais e energia que impulsionam a produção e consumo. Esse crescimento impacta no meio ambiente, principalmente na qualidade da água e efluentes, já que um tratamento inadequado dos descartes industriais traz grande perigo, visto que resíduos que contêm metais pesados e/ou substâncias tóxicas podem prejudicar não somente o ambiente aquático, mas também a saúde humana. O processo de adsorção é um dos métodos mais populares e eficientes para o tratamento de efluentes, sendo utilizado principalmente na área industrial a fim de reduzir a toxicidade dos mesmos. Os principais materiais utilizados atualmente como adsorventes compreendem materiais inorgânicos e orgânicos, sendo as zeólitas e o carvão ativado os temas mais pesquisados. Recentemente, tem-se estudado a aplicação de geopolímeros como adsorventes; geopolímeros são compostos inorgânicos de base polimérica que possuem propriedades cimentícias e alta estabilidade, produzidos a partir de aluminossilicatos a baixas temperaturas de forma a se obter um material que possua rigidez, resistência mecânica e inércia química. A grande vantagem na utilização desse tipo de material é que além de matérias-primas virgens como o caulim, podem ser utilizados em sua produção resíduos industriais, como escórias e cinzas volantes o que diminui o custo final do produto, e permite uma produção em larga escala. Diante dessas afirmações, o presente trabalho buscou compreender a evolução do uso dos materiais geopoliméricos como adsorventes nos últimos 20 anos, destacando o crescente número de estudos entre 2012 a 2021, além de elucidar de forma integrativa as variáveis que envolvem a geopolimerização. A partir da literatura pode-se constatar que os precursores utilizados (escórias de alto forno, metacaulim e cinzas volantes), ativador, razão Si/Al, pH, tempo e temperatura de cura, tempo de contato, e também o tipo de íon a ser adsorvido devem ser levados em consideração para a escolha do melhor adsorvente.

**Palavras-chave:** Geopolímeros. Adsorção. Ativação alcalina

# ABSTRACT

Over the past 50 years, global economic growth has increased sharply, largely due to the tripling of natural resource and energy extraction that drive production and consumption. This growth has an impact on the environment, mainly on the quality of water and effluents, since an inadequate treatment of industrial waste poses great danger, due to the presence of heavy metals and/or toxic substances that can harm not only the aquatic environment, but also the human health. The adsorption process is one of the most popular and efficient methods for the treatment of effluents, being used mainly in the industrial area in order to reduce their toxicity. The main materials currently used as adsorbents comprise inorganic and organic materials, with zeolites and activated carbon being the most researched topics. Recently, the application of geopolymers as adsorbents has been studied; Geopolymers are inorganic polymer-based compounds that have cementitious properties and high stability, produced from aluminosilicates at low temperatures in order to obtain a material that has rigidity, mechanical resistance and chemical inertia. The great advantage in using this type of material is that, in addition to virgin raw materials such as kaolin, industrial waste such as slag and fly ash can be used in its production, which reduces the final cost of the product, and allows for large-scale production. In view of these statements, the present work sought to understand the evolution of the use of geopolymer materials as adsorbents in the last 20 years, highlighting the growing number of studies between 2012 and 2021, in addition to elucidating in an integrative way the variables that involve geopolymerization. From the literature it can be seen that precursors such as slag exhibit better results at room temperature, while metakaolin and fly ash at higher temperatures (60 to 85°C). Factors such as pH, contact time, and also the type of ion to be adsorbed must be taken into account when choosing the best adsorbent.

**Keywords:** Geopolymer. Adsorption. Alkali Activated Materials.

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fluxograma com etapas do tratamento de efluentes industriais .....	16
Figura 2 – Variação na remoção de íons cádmio(II), cromo(III), manganês(II) e níquel(II) de acordo com o pH.....	18
Figura 3 – Tipos de isotermas características de adsorção.....	19
Figura 4 – Etapas envolvidas na cinética de adsorção.....	21
Figura 5 – Estrutura tridimensional geopolimérica.....	23
Figura 6 – Modelo teórico de ativação alcalina para escorias de alto-forno.....	26
Figura 7 - Processo de ativação alcalina tendo metacaulim como matéria prima.....	27
Figura 8 – Aplicações de materiais geopoliméricos em função da microestrutura.....	30
Figura 9 – Gráfico com a relação Tipo de Material x Quantidade de publicações nacionais para adsorção.....	32
Figura 10 - Quantidade de publicações encontradas em função do tipo de material para adsorção ao longo dos últimos 20 anos.....	35
Figura 11 - Evolução do estudo de materiais geopoliméricos ao longo dos anos de acordo com número de publicações encontradas.....	37



# LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação de cinzas volantes segundo a norma ASTM C618.....	28
Tabela 2 – Adsorção de diferentes íons e resultados encontrados por diferentes autores.....	39
Tabela 3 – Parâmetros de adsorção e eficiência encontrada por diferentes autores para diferentes materiais geopoliméricos.....	40
Tabela 4 - Precursores versus íon removido versus faixa de pH.....	43
Tabela A – Artigos nacionais selecionados no portal da CAPES com os materiais adsorventes mais utilizados.....	50
Tabela B – Evolução temporal do número de publicações disponíveis no portal de periódicos da CAPES para cada tipo de adsorvente.....	53
Tabela C – Artigos e autores selecionados para estudo comparativo da utilização de geopolímeros como adsorventes.....	54

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

Z	Zeólitas
BC	Biocarvão
CA	Carvão Ativado
BM	Biomassa
AM	Argilominerais
ASTM	American Society for Testing and Materials
HDTMABr	Brometo de hexadeciltrimetilamônio

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS</b> .....	<b>13</b>
<b>3. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>14</b>
<b>3.1 Tratamento de Efluentes</b> .....	<b>15</b>
<b>3.2 Adsorção</b> .....	<b>17</b>
<b>3.2.1 Materiais Adsorventes</b> .....	<b>21</b>
<b>3.2.2 Materiais Alcalinamente Ativados</b> .....	<b>22</b>
<b>3.2.2.1 Materiais Geopoliméricos</b> .....	<b>25</b>
<b>3.2.2.2 Aplicações</b> .....	<b>29</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>30</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>31</b>
<b>5.1</b> Análise quantitativa para os principais materiais utilizados como filtros e adsorventes ao longo dos anos .....	<b>31</b>
<b>5.2</b> Estudo quantitativo da evolução do uso de materiais adsorventes ao longo do tempo .....	<b>32</b>
<b>5.3</b> Estudo quantitativo do uso de geopolímeros como adsorventes ao longo do tempo.....	<b>35</b>
<b>5.4</b> Estudo comparativo das técnicas utilizadas para produção de geopolímeros como adsorventes .....	<b>37</b>
<b>6. CONCLUSÃO</b> .....	<b>44</b>
<b>7. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>45</b>
<b>APÊNDICE A</b> .....	<b>50</b>
<b>APÊNDICE B</b> .....	<b>53</b>
<b>APÊNDICE C</b> .....	<b>54</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A preocupação com os impactos ambientais gerados pelas atividades industriais, transporte e energia, bem como a preservação dos recursos naturais, fizeram com que ao longo da história, especificamente no ano de 1970, fosse oficializado pelas Nações Unidas o Ano do Meio Ambiente e desde então, surgiram conferências mundiais para discussões sobre o tema [1].

Nos últimos 50 anos, o crescimento econômico global cresceu quase cinco vezes, sendo em grande parte devido a triplicação da extração de recursos naturais e energia que impulsionam a produção e consumo. O bem-estar humano está intimamente ligado à capacidade e manutenção dos sistemas naturais da Terra, os quais são limitados e vem se esgotando de forma exponencial nas últimas décadas [2].

Atualmente, a poluição ambiental devido a contaminação da água tem sido um tema muito discutido, devido a gravidade do problema. O tratamento inadequado de água e efluentes industriais traz grande perigo, devido a presença de metais pesados e/ou substâncias tóxicas que podem prejudicar não somente o ambiente aquático, mas também a saúde humana [3].

De acordo com a norma ABNT 10004, resíduo sólido pode ser definido como todo resíduo no estado sólido ou semissólido, além de lodos e alguns líquidos, que tenham em sua composição componentes que tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água. Além disso, de acordo com as propriedades físicas, químicas e infecto-contagiosas, os resíduos podem ser divididos basicamente em duas classes: classe I - perigosos e classe II - não perigosos, sendo o último subdividido em dois tipos, A - inertes e B - não inertes [4].

Para o controle do lançamento de efluentes em corpos hídricos, o tratamento de efluentes é de grande importância, e pode ser considerado como fundamental para o gerenciamento de resíduos. Apesar de possuir uma legislação complexa que varia de acordo com a região e localização da indústria, o tratamento de efluentes realizado de forma eficaz é capaz de separar poluentes que estejam em solução ou suspensão de forma a imobilizá-los para que então possam ser separados [5].

Os métodos utilizados no tratamento de efluentes estão diretamente ligados ao tipo de resíduo tratado, podendo ser destacados como mais utilizados os métodos físicos,

em que há a separação de fases, como sedimentação, centrifugação e filtração. E também métodos por troca iônica, adsorção ou coagulação [6].

O processo de adsorção é um dos métodos mais populares e eficientes para o tratamento de efluentes, sendo utilizado principalmente na área industrial a fim de reduzir a toxicidade dos mesmos. É um método de transferência de massa em que são utilizados sólidos com capacidade de concentrar em sua superfície substâncias líquidas ou gasosas, possibilitando que ocorra a separação de fases de um fluido. Existem basicamente dois tipos de processo, a adsorção física ou adsorção química. A primeira, ocorre por forças de atração (Van der Waals) que fazem com que as substâncias fiquem aderidas ao sólido e a segunda ocorre a partir de interações químicas que se assemelham a reações, em que ocorre o rearranjo e mudança de forma de orbitais [7,8].

Os principais materiais utilizados atualmente como adsorventes compreendem tanto a materiais inorgânicos como orgânicos, sendo as zeólitas e carvão ativado os temas mais pesquisados [9].

Materiais geopoliméricos vem sendo amplamente estudados nos últimos anos como alternativa aos materiais convencionais, visto que os mesmos se mostram promissores na produção de adsorventes, tendo em alguns casos o empenho comparável aos materiais já utilizados [10].

## **2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS**

O uso dos materiais geopoliméricos como adsorventes no tratamento de efluentes vem se mostrando como um campo amplo de estudo, de maneira que a caracterização dos materiais e seu processamento tem sido analisados de forma individual, não ocorrendo uma comparação com relação ao desempenho entre os diferentes materiais, o que justifica o objetivo do presente trabalho, para verificar a eficiência e conclusões já expostas na literatura sobre o tema.

O objetivo deste trabalho é realizar um estudo comparativo sobre a viabilidade do uso de materiais geopoliméricos no desenvolvimento de adsorventes para o tratamento de resíduos, visando comparar os resultados obtidos por diferentes autores e destacar a

eficiência ou não encontrada. Para a construção desse trabalho, tem-se como objetivos específicos:

- Analisar os principais materiais comumente utilizados na indústria e a evolução temporal em função da quantidade de publicações encontradas de 2000 a 2021.
- Analisar a evolução temporal de materiais geopoliméricos como adsorventes em função da quantidade de publicações encontradas a partir dos anos 2000.
- Elencar os métodos de produção de adsorventes geopoliméricos de forma comparativa e relacionar com o potencial de adsorção.

### **3. REVISÃO DA LITERATURA**

O descarte de efluentes é um processo presente em muitos setores industriais, e o seu tratamento pode ser considerado como uma etapa indispensável para preservação ambiental, além de ser uma obrigação legal, já que quando feito de forma inadequada pode influenciar negativamente a qualidade dos recursos hídricos, impactando diretamente na conservação do solo, na preservação da vida marinha, nos recursos naturais e na vida humana [11].

Para que se possa determinar a classificação de um determinado resíduo sólido deve-se levar em consideração o processo que o deu origem, qual a sua composição e características e a realização de uma comparação com uma listagem de substâncias consideradas prejudiciais à saúde humana e do meio ambiente [4].

A gestão eficiente de resíduos constitui um procedimento que visa usar recursos naturais de forma que, através de práticas sustentáveis, o meio ambiente seja impactado não só no momento atual, mas também a longo prazo, para futuras gerações. Segundo a ISO 14.0001/15, a gestão de resíduos deve se basear na metodologia PDCA (Plan, Do, Check, Act), estabelecendo o planejamento para o gerenciamento de resíduos, realizando todas as etapas de tratamento estabelecidas, verificando a eficiência do processo e se o tratamento está de acordo com as leis municipais e federais, e tomar ações que visam a melhoria do processo [11].

Legalmente, o gerenciamento de resíduos sólidos e suas diretrizes estão dispostos na Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei 12.305/10), que direciona a responsabilidade quanto ao tratamento e descarte de resíduos e torna obrigatório que toda pessoa jurídica elabore e siga um PGRS (Plano de Gerenciamento de Resíduos Sólidos), levando em consideração a classificação de resíduos dispostas na instrução normativa nº13, de 18 de dezembro de 2012. Além disso, a resolução CONAMA 357 e 430 determina os principais parâmetros e padrões para que o efluente industrial possa ser lançado em corpos de água receptores [11,12].

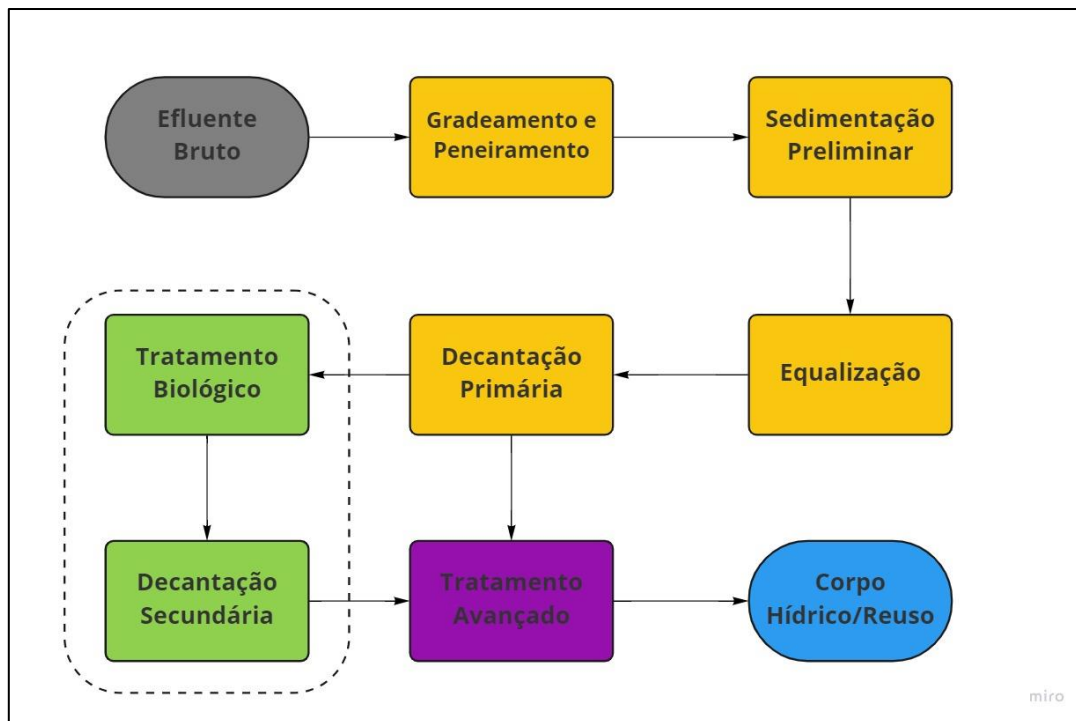
### **3.1 Tratamento de Efluentes**

Um sólido pode ter sua composição orgânica ou inorgânica e ainda conter partículas dissolvidas ou em suspensão. A definição de sólidos dissolvidos ou em suspensão pode ser realizada a partir do diâmetro de partícula. Para valores menores que  $1,2\mu\text{m}$  teremos um sólido dissolvido, e para maiores, em suspensão. [13].

O tratamento de efluentes pode ser definido como uma série de processos físicos, químicos ou biológicos que visam a remoção de poluentes e assim atender a legislação. Os processos físicos incluem gradeamento, peneiramento, sedimentação e flotação e visam a separação de sólidos em suspensão sedimentáveis e/ou flutuantes, além da remoção de matéria orgânica e inorgânica por filtração em areia ou por membranas (micro e ultrafiltração); os processos químicos constituem aqueles que necessitam da utilização de agentes químicos para remoção de matérias orgânicas ou inorgânicas, como os agentes de coagulação, neutralização de pH, agentes oxidantes ou floculantes; os processos biológicos realizam a remoção de matéria orgânica dissolvida ou em suspensão, através da formação de flocos biológicos [13].

A definição das etapas de um tratamento de efluentes deve levar em consideração as características e composição dos mesmos, para que se possa estabelecer operações pertinentes e eficientes. O fluxograma do processo e suas possíveis etapas estão resumidos na figura 1.

Figura 1 - Fluxograma com etapas do tratamento de efluentes industriais



Fonte: Adaptado de [14]

As etapas destacadas em amarelo na figura 1, correspondem às operações de tratamento primário que visam a remoção de poluentes grosseiros e de fácil retirada, em verde operações de tratamento secundário, correspondendo a etapas para remoção de nutrientes e/ou microrganismos, e em roxo, o tratamento terciário, que corresponde a parte mais importante na tratativa deste trabalho. A linha tracejada para o tratamento secundário indica que essa etapa pode ou não ocorrer, dependendo do efluente a ser tratado na ETE (estação de tratamento de efluentes).

O tratamento terciário visa a remoção de poluentes específicos que não são removidos pelos tratamentos anteriores, e que podem incluir nitrogênio, fósforo, metais pesados, compostos não biodegradáveis e outros [14]. As principais técnicas utilizadas para a remoção desses compostos são os processos oxidativos avançados (POAs), separação por membrana e adsorção.

No intuito de baratear custos a adsorção se mostra um processo eficiente e vem sendo amplamente estudada para o uso de diferentes tipos de adsorventes [15].



## 3.2 Adsorção

A técnica de adsorção se baseia na transferência de massa, através da capacidade de alguns sólidos de concentrar em sua superfície substâncias específicas a fim realizar sua separação de um líquido ou efluente. O componente que é adsorvido é denominado de adsorvato e a superfície em que fica retido recebe o nome de adsorvente.

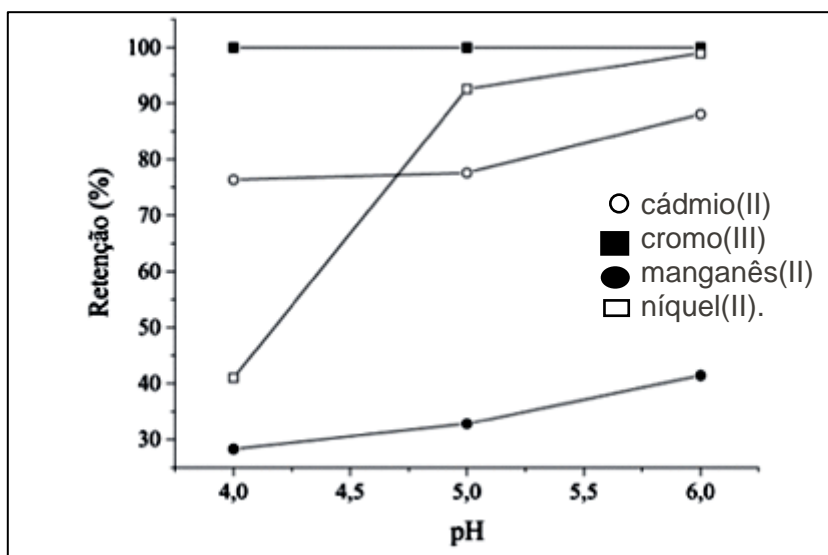
A classificação da adsorção pode ser realizada levando-se em consideração o tipo de força envolvida, podendo ser química (quimiossorção) ou física (fisissorção). No primeiro caso há uma troca ou partilha de elétrons gerando uma reação química, enquanto no segundo caso há apenas uma interação entre partículas, atribuídas às forças de Van der Waals. A quimiossorção ocorre de forma específica para apenas alguns compostos que conseguem se ligar aos sítios ativos enquanto que a fisissorção é inespecífica.

A caracterização de um bom processo de adsorção deve levar em consideração fatores que abrangem o adsorvato, o adsorvente e o meio. Isso porque as interações entre as partículas irão depender diretamente desses fatores, que incluem, para o adsorvente: a área superficial, tamanho de poro, densidade, grupos funcionais presentes; para o adsorvato: tamanho da molécula, solubilidade, acidez ou basicidade; e para o meio incluem: pH, temperatura e natureza do solvente.

O pH é um dos fatores mais importantes a se considerar no processo de adsorção já que determina as cargas superficiais do adsorvente e influencia no tipo de interação adsorvato/adsorvente. A referência para a medida do pH é realizada a partir do chamado ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ), onde as cargas superficiais positivas e negativas estão em equilíbrio. Para valores em que o  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$  teremos uma superfície carregada positivamente e a adsorção de ânions será favorecida; para valores de  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$  teremos uma superfície carregada negativamente e então a adsorção de cátions será favorecida. A importância deste conceito se dá pelo fato de que as cargas de adsorvato e adsorvente devem ser opostas para que haja uma maior interação entre elas, o que pode ser prejudicado por uma repulsão eletrostática, quando as cargas forem iguais.

A figura 2 apresenta um exemplo de como a variação do pH pode afetar a remoção de metais pesados. O valor de referência do estudo é de 50mg de metal para 1g de zeólita.

Figura 2 - Variação na remoção de íons cádmio(II), cromo(III), manganês(II) e níquel(II) de acordo com o pH.

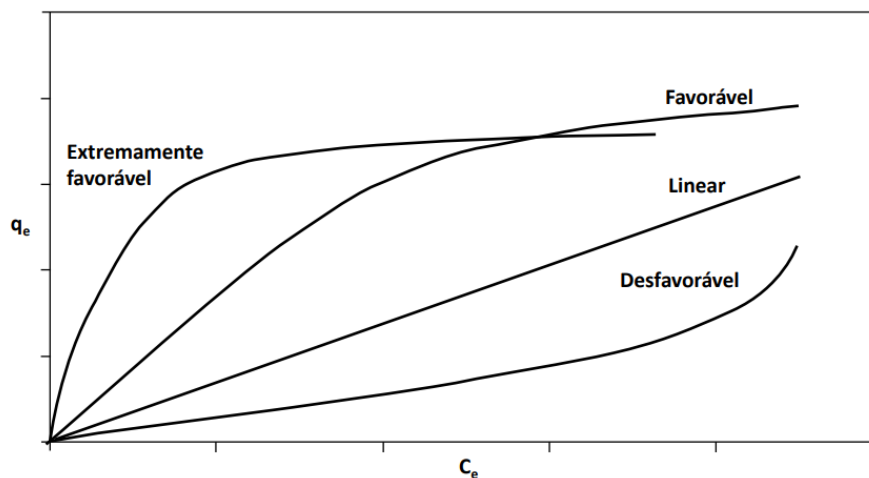


Fonte: [35]

Quando um adsorvente entra em contato com uma solução contendo solutos dissolvidos, a adsorção ocorrerá até que o equilíbrio seja alcançado. O estudo do equilíbrio avalia o ponto em que a concentração de soluto na solução permanece constante, que corresponde ao momento em que os fenômenos de adsorção e dessorção ocorrem simultaneamente; através do ponto de equilíbrio pode-se determinar a capacidade de adsorção para cada material.

A partir da capacidade de adsorção ( $q$ ) e da concentração de soluto na fase líquida ( $C_e$ ) pode-se traçar curvas características do processo de adsorção chamadas de isotermas. Os diferentes tipos de isotermas podem trazer informações valiosas a respeito do processo de adsorção, como mostrado na figura 3.

Figura 3 – Tipos de isotermas características de adsorção



Fonte: [16]

Para as isotermas lineares, a quantidade de íons adsorvidos é proporcional a quantidade de íons presente na solução, não indicando uma capacidade de adsorção máxima. Para as isotermas favoráveis a quantidade de adsorvato será superior a quantidade de íons presente na solução até mesmo em baixas concentrações e as isotermas desfavoráveis indicam que o adsorvente não apresenta boa capacidade de adsorção mesmo em altas concentrações de adsorvato no líquido.

Para ajustar dados experimentais obtidos pela técnica de adsorção diversas equações foram propostas para explicar a relação  $q \times C$ . Como principais e mais comumente utilizadas pode-se citar os modelos de Langmuir e Freundlich.

O modelo de Langmuir parte do pressuposto de que no equilíbrio os fenômenos de adsorção e dessorção ocorrem a uma mesma velocidade e de que a velocidade de adsorção é proporcional à concentração de adsorvato no líquido. Para este modelo assume-se que todos os sítios ativos possuem a mesma energia, ou seja, são homogêneos, de que a adsorção ocorre em uma única camada (monocamada) e que existe um número definido de sítios que só podem ser ocupados por uma única molécula [16].

O modelo de Freundlich foi um dos primeiros a serem equacionados e considera o sólido adsorvente como heterogêneo, composto por diferentes sítios de adsorção com diferentes energias. Este modelo considera ainda que o processo de adsorção ocorre em

multicamadas e que não há a necessidade de um completo preenchimento da superfície (para a formação de uma única camada) [16].

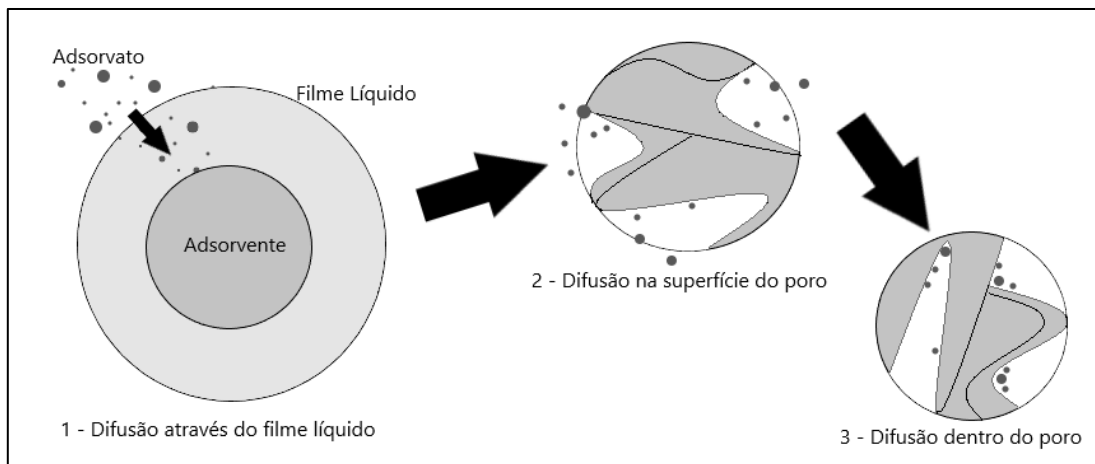
Apesar de serem muito utilizados na interpretação de dados experimentais, os modelos citados consideram a capacidade de adsorção para apenas um íon em solução. Para soluções reais, entretanto, tem-se a presença simultânea de diversos adsorvatos que competem pelos sítios de adsorção. Infelizmente poucas equações foram desenvolvidas para tratar desse quesito, sendo a maioria empíricas e outras baseadas no modelo de Langmuir.

Este fato deve ser considerado já que para íons metálicos por exemplo a capacidade de adsorção será proporcional a capacidade do mesmo na presença de outros íons e sua capacidade de adsorção quando sozinho. Essa razão pode contribuir para o entendimento do mecanismo de adsorção que pode ser promovido ou suprimido pela presença de outros íons [16].

Além do equilíbrio de adsorção é necessário levar em consideração a cinética de adsorção. Ela pode ser definida como a taxa de adsorvato removida da fase líquida em função do tempo, envolvendo a transferência de massa dos componentes do líquido para o interior das partículas de adsorvente. Esse processo pode acontecer por diferentes mecanismos, sendo eles: transferência de moléculas para a superfície externa do adsorvente através do filme líquido, difusão no poro e difusão na superfície.

A figura 4 apresenta de forma ilustrativa os processos envolvidos na cinética de adsorção.

Figura 4 – Etapas envolvidas na cinética de adsorção



Fonte: Adaptado de [16]

A velocidade de adsorção pode ser afetada pela concentração inicial de adsorvato, pela temperatura, pelo grau de agitação, tamanho de partícula e distribuição do tamanho de poro. Para os adsorventes comumente usados nesse tratamento, observa-se uma larga distribuição no tamanho de poros, o que influencia diretamente nos mecanismos em que a difusão ocorre.

De acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), os poros podem ser classificados em três categorias:

- Para poros com largura menor que 50nm, são chamados macroporos
- Para poros com largura entre 2 e 50nm, são chamados mesoporos
- Para poros com largura maior que 2nm, são chamados microporos

O termo nanoporo tem sido utilizado para englobar as três categorias definidas, utilizando um limite superior de 100nm [41].

### 3.2.1 Materiais adsorventes

Dentre os materiais utilizados para a adsorção, o mais citado na literatura é o carvão ativado. São materiais carbonáceos que possuem distribuição de tamanho de poros e atividade química dependente da fonte da matéria-prima. Apresentam estrutura microcristalina, não gráfica, e podem conter características ácido/base, dependendo das condições de seu processamento e da temperatura de oxidação.

O principal fator encontrado no carvão ativado e que o torna tão versátil para diversas aplicações é a sua superfície interna, que varia de 500 a 2000m<sup>2</sup>/g e a sua alta porosidade, que permite com que esse material consiga adsorver uma ampla gama de moléculas e íons, como metais, corantes, fenóis, etc. [17].

Um segundo material a ganhar destaque nos estudos de adsorção são as zeólitas. Formadas a partir da precipitação de fluido contidos nos poros das rochas sedimentares, através de processos hidrotérmicos ou até mesmo de atividades vulcânicas, as zeólitas apresentam estrutura tridimensional cristalina com tetraedros do tipo TO<sub>4</sub> em que T normalmente corresponde a um átomo de Si e Al e podem ter sua origem natural como mencionada ou sintética [18].

A distribuição de tamanho de poro para as zeólitas depende da quantidade de ligações do tipo T-O-T existentes, variando de acordo com o número de oxigênios presentes e que formam as aberturas dos anéis. São consideradas materiais microporosos que podem ter o tamanho de poro menor que 0,4nm até 2nm.

Apesar da ampla utilização desses materiais como adsorventes, custos de fabricação e operação fazem com que alternativas economicamente mais viáveis sejam sugeridas em pesquisas, o que torna comum a utilização de materiais como casca de arroz, bagaço de cana de açúcar, serragem, cinzas volantes e outros para o desenvolvimento de novos adsorventes, tais como os materiais alcalinamente ativados [19].

### **3.2.2. Materiais Alcalinamente Ativados**

Os materiais alcalinamente ativados (MAA's) são obtidos a partir do ataque alcalino de matérias-primas ricas em aluminossilicatos amorfos, dependendo da composição química das matérias-primas precursoras, os MAA's podem ser classificados em duas categorias: a primeira com materiais com alto teor de cálcio e uma segunda com baixo teor de cálcio, a qual os geopolímeros se incluem, sendo o padrão de ativação a maior diferença entre as categorias.

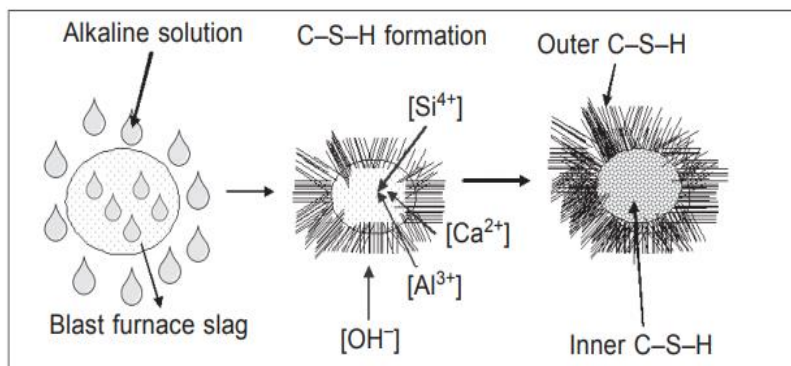
De acordo com o Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes [21], pode-se dividir os MAA's em três categorias:

- “Sistema  $(\text{Na,K})_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , Modelo 1: neste modelo, materiais ricos em cálcio e silício, como a escória de alto forno ( $\text{SiO}_2 + \text{CaO} > 70\%$ ), são ativados em condições alcalinas relativamente moderadas. Nesse caso, o principal produto da reação é um gel C-A-S-H (silicoaluminato de cálcio hidratado), semelhante ao gel obtido durante a hidratação do cimento Portland, que absorve o Al em sua estrutura.”

A ativação das escórias ocorre basicamente em três fases, primeiramente há a dissolução do sólido, onde quebram-se as ligações covalentes, e forma-se um silicato hidratado do tipo C-S-H, em seguida ocorre a formação de uma estrutura de coagulação, onde aumenta-se a concentração de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SiO}_4^{4-}$  e ocorre a saturação do sistema, o que faz com que núcleos se precipitem e formem então o geossilicato.

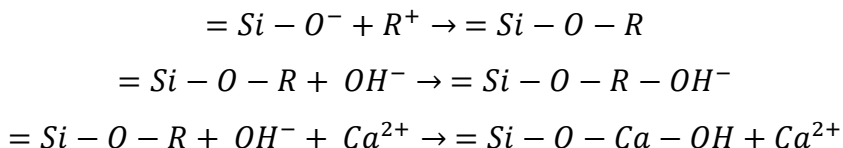
A figura 5, apresenta um modelo teórico de mecanismo de ativação alcalina ocorrida nas escórias de alto forno.

Figura 5 – Modelo teórico de ativação alcalina para escórias de alto-forno



Fonte: [21]

Glukhovsky and Krivenko (Glukhovsky, 1967, 1994; Krivenko, 1994) resumem a ativação alcalina com uma série de reações, conforme mostrado abaixo:



Esses autores propõem que os cátions  $R^+$ , no início da hidratação, funcionam apenas como catalisadores na troca iônica com o cátion  $Ca^{2+}$  e que ao longo da reação, os mesmos são absorvidos pela estrutura formada [21].

- “Sistema  $(Na,K)_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ , Modelo 2: nesse modelo, precursores como o metacaulim e as cinzas volantes tipo F (provenientes de usinas de termoelétricas a carvão) são ativados devido à presença principal de alumínio e silício, com baixos teores de óxido de cálcio (CaO). Nesse caso, são necessárias condições de trabalho mais agressivas para iniciar as reações (meios altamente alcalinos e temperaturas de cura de 60 – 200°C). O principal produto da reação formado neste caso é um polímero alcalino inorgânico tridimensional, um gel N,K-A-S-H (aluminossilicato alcalino hidratado) que pode ser considerado um precursor da zeólita. Este gel também atende aos nomes de geopolímero ou polímero inorgânicos.
- O terceiro modelo consiste em uma combinação dos dois anteriores, onde o produto seria um novo tipo de ligante conhecido como material alcalino misturado ou híbrido, formado como resultado da ativação de materiais com conteúdo de  $CaO + SiO_2 + Al_2O_3 > 20\%$  [37]. Essas misturas podem ser divididas em dois grupos, o primeiro inclui materiais com baixo teor de clínquer de cimento Portland e alta proporção (>70%) de adições minerais (exemplos: cimento + escória de alto forno, cimento + cinza volante, cimento + escória de alto forno + cinza volante). O segundo grupo contempla misturas sem cimento Portland: escória de alto forno + cinzas volantes, escória de fósforo + escória de alto forno + cinzas volantes e outros parecidos [38].

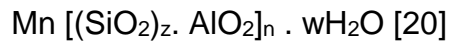


### 3.2.2.1. Materiais Geopoliméricos

Os geopolímeros são compostos inorgânicos de base polimérica que possuem propriedades cimentícias e alta estabilidade química, produzidos a partir de aluminossilicatos a baixas temperaturas de forma a se obter um material que possua rigidez, resistência mecânica e inércia química.

Também chamados de polissialatos, os geopolímeros possuem estrutura tetraédrica de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ , que se ligam alternadamente e compartilham todos os oxigênios do vértice. Os cátions alcalinos e alcalino-terrosos balanceiam as cargas negativas do  $\text{Al}^{3+}$ , tornando assim o sistema eletricamente neutro.

De forma geral, a fórmula empírica é



onde,

*M* – é um cátion ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , ou  $\text{Ca}^{2+}$ )

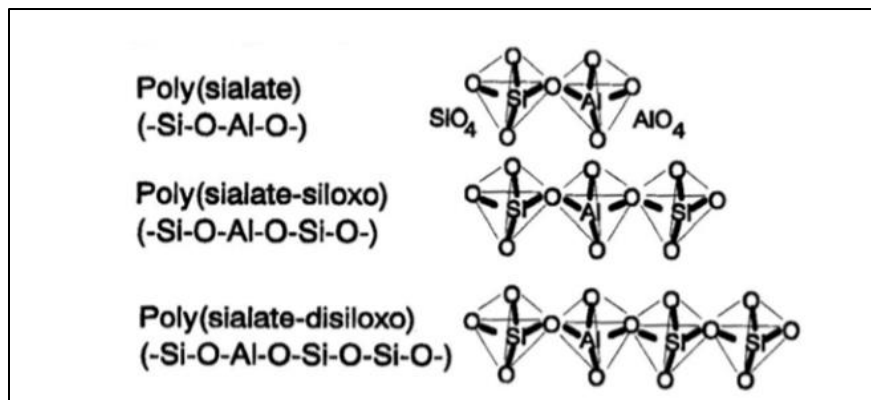
*n* – é o grau de polimerização

*z* - é igual a 1, 2 ou 3

*w* – é o grau de hidratação

A estrutura tridimensional dos geopolímeros leva em consideração o arranjo espacial do silício e do alumínio, e formam unidades de repetição que se policondensam, mudam de forma e endurecem rapidamente a baixas temperaturas. A Figura 6 apresenta a estrutura dos sialatos.

Figura 6 – Estrutura tridimensional geopolimérica



Fonte: [20].

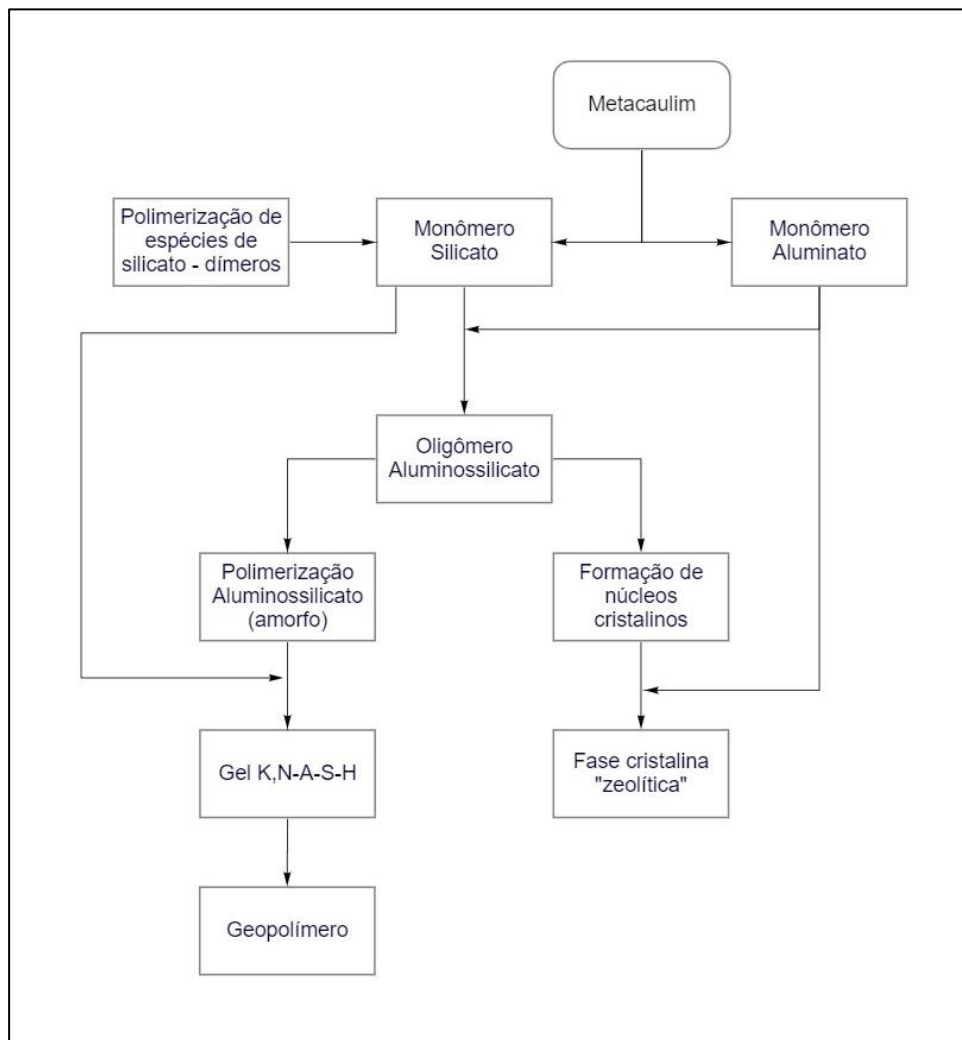
Os geopolímeros são obtidos pelo processo de ativação alcalina de aluminossilicatos, por meio da hidratação destes com substâncias dos grupos alcalino e alcalino-terrosos, como hidróxidos, sais de ácidos fracos ou fortes, ou ainda sais silicatados. Para que o processo ocorra de forma eficaz, primeiramente os aluminossilicatos devem sofrer um tratamento térmico para perda de água e para mudança na coordenação do íon alumínio com oxigênio, de forma que a estrutura chegue a um estado praticamente amorfo, com entropia elevada, e então possa se combinar quimicamente com outras substâncias. É devido a esse motivo que, cinzas volantes (queima do carvão), cinzas vulcânicas e pó de telha ou tijolo, podem ser matérias-primas em potencial para esse tipo de ativação.

Vale ressaltar que, os mecanismos que envolvem o processo de ativação alcalina ainda estão sendo discutidos devido a diversos fatores que podem interferir no processo, como o tipo de substância ativadora, as substâncias envolvidas, bem como o grau de polimerização, taxa de cristalização, entre outros.

O metacaulim é uma matéria-prima muito estudada na obtenção dos geopolímeros. Sua formação ocorre a partir do tratamento térmico do caulim, entre 500 a 950°C aproximadamente, o que permite que haja a perda de grupos hidroxilas no material e que o alumínio mude sua coordenação de octaédrica para tetraédrica, permitindo assim a formação de uma estrutura amorfa com grande poder reativo [20]. A figura 7 mostra simplificada, o método de reação alcalina realizado para essa

matéria-prima.

Figura 7 - Processo de ativação alcalina tendo metacaulim como matéria prima



Fonte: Adaptado de [23]

A obtenção de geopolímeros pode ainda ocorrer através do uso de cinzas volantes provenientes das usinas de carvão. A combustão ocorre com temperaturas entre 1200 a 1600°C, e podem ser geradas cinzas tipo volante ou pesadas.

Após a fusão das partículas minerais, as cinzas são transportadas por gases de combustão até precipitadores, onde ocorre a coleta e armazenamento nas jazidas.

A composição das cinzas volantes consiste basicamente por óxidos de silício (SiO<sub>2</sub>), de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e de cálcio (CaO), e quantidades minoritárias

de óxidos de magnésio, potássio, de sódio, titânio e sulfatos; características e propriedades como finura, teor de óxidos, morfologia irão depender da fonte de carvão mineral, das condições de combustão e do sistema de coleta [24].

Segundo a ASTM C618, as cinzas volantes podem ser classificadas em três tipos, C, F e N, segundo a sua composição majoritária. A tabela 1 apresenta as composições para os diferentes tipos de cinzas volantes existentes.

Tabela 1 – Classificação de cinzas volantes segundo a norma ASTM C618

Classe da cinza volante	N	F	C
SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , mínimo %	70,0	70,0	50,0
SO <sub>3</sub> , máximo	4,0	5,0	5,0
Quantidade de umidade, máxima %	3,0	3,0	3,0
Perda ao fogo, %	10,0	6,0	6,0

Fonte: [24]

As partículas de cinzas volantes são normalmente esféricas podendo ser ocas ou em formatos menores. Apresentam heterogeneidade de partículas e incluem fases vítreas e cristalina (mulita, quartzo e óxidos de ferro) que conferem a cinza volante uma superfície densa e estável que recobrem os constituintes internos porosos e amorfos fazendo com que o material apresente baixa reatividade [24].

A ativação alcalina das cinzas volantes permite que o material se torne mais reativo e que tenha a capacidade de se policondensar para formar um geopolímero. De um modo geral a performance das cinzas volantes é inferior quando comparadas ao metacaulim, sendo necessário a utilização de temperatura para a cura do material e ganho de resistência mecânica [24].

### 3.2.2.2 Aplicações

Ao longo dos anos, pesquisadores evidenciaram que o controle da ativação alcalina permite criar diferentes estruturas para diferentes aplicações. Purdon [20] demonstrou que as fases presentes no geopolímero final dependem do pH do meio, tipo de aluminossilicato utilizado e condições de síntese [20].

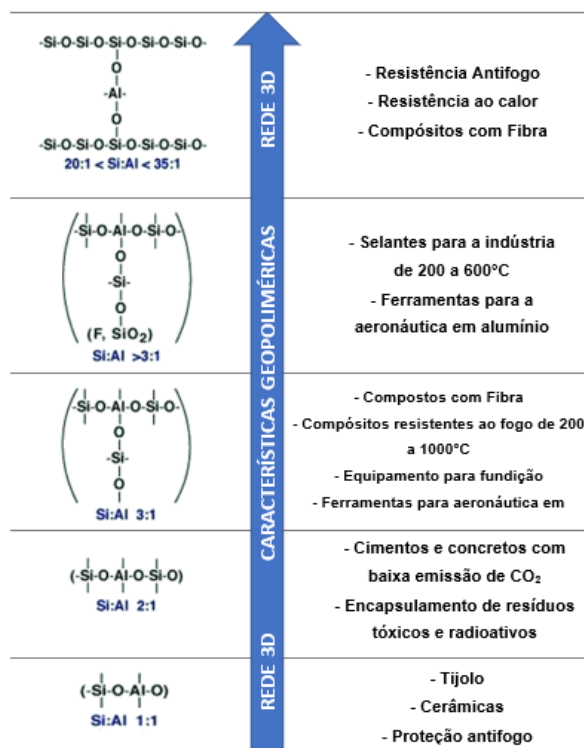
Os materiais geopoliméricos encontram um campo de aplicação praticamente em todos os setores industriais e tecnológicos, justamente por essa capacidade de se ajustar como citado acima. As propriedades incluem alta resistência mecânica, resistência ao fogo, elevada inércia química, além de possuir uma estrutura atômica que permite intercâmbio iônico, que permite sua utilização para imobilizar resíduos tóxicos, metais pesados e materiais radioativos [20].

A grande vantagem na utilização desse tipo de material é que além de matérias-primas virgens como o caulim, podem ser utilizados em sua produção resíduos industriais, como cinzas volantes, palha de arroz e restos da construção civil, o que diminui o custo final do produto, e permite uma produção em larga escala.

A nível atômico, Davidovits [25] resume os campos de aplicação conforme a razão Si/Al presente no material, sendo que razões mais baixas, produzem materiais com alta resistência mecânica, aplicados a construção civil e à medida que essa razão aumenta, obtém-se produtos mais tecnológicos, como compósitos ou resistência ao fogo [25].

A figura 8 apresenta as aplicações encontradas para os materiais geopoliméricos em função do aumento da razão Si/Al.

Figura 8 – Aplicações de materiais geopoliméricos em função da microestrutura



Fonte: Adaptado de [26]

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho utilizou-se como principal metodologia de estudo a análise integrativa de publicações científicas a partir da plataforma eletrônica de periódicos da CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), que consiste em um acervo de publicações nacionais e internacionais oriundos de diferentes revistas científicas. Foram considerados na pesquisa artigos, teses e dissertações a fim de avaliar a evolução e publicações existentes sobre o tema.

A construção dos resultados foi realizada em duas etapas: a primeira consistiu em analisar quantitativamente as principais matérias-primas utilizadas nos processos de adsorção através da leitura e seleção de artigos, considerando os últimos 20 anos de pesquisas realizadas (de 2000 a 2021). Foram critérios de exclusão: publicações que não continham o tema abordado e publicações apenas com citações sobre o tema.

A busca no portal da CAPES se deu pela utilização das palavras-chave em inglês: “adsorption”, “water treatment”, “effluent”, “adsorbent”, “activated carbon”, “zeolite”,

“biochar”, “geopolymer”, que foram combinadas da seguinte forma: “(effluent treatment AND adsorption)”, “(water treatment AND adsorption)”, “(carbon activated AND adsorption)”, “(zeolite AND adsorption)”, “(biochar AND adsorption)”, “(geopolymer AND adsorption)”, “(geopolymer AND adsorbent)”, e das palavras-chave em português: “efluentes”, e “adsorção”.

Os operadores booleanos “AND”, e “()” foram utilizados a fim de restringir os resultados encontrados e facilitar a análise de dados. O sistema de busca avançada permitiu a restrição de título e assuntos que continham os termos em questão.

A segunda parte deste estudo se deu a partir da leitura e seleção de publicações que continham os principais métodos de preparação de geopolímeros para o tratamento de efluentes, a fim de elencar as principais características de cada método e os fatores que contribuem para a eficiência ou não do processo, para que ao final se pudesse determinar uma linha de pesquisa vantajosa a ser seguida posteriormente.

Para organizar os artigos encontrados de acordo com cada tema e para que pudessem ser excluídos artigos duplicados utilizou-se do *software* Zotero, que consiste em um programa de gerenciamento e compartilhamento de referências bibliográficas.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

O levantamento bibliográfico para este trabalho foi realizado com base no método de revisão bibliográfica integrativa para que o leitor, se assim desejar, possa reproduzir e verificar o método.

### **5.1 Análise quantitativa para os principais materiais utilizados como filtros e adsorventes ao longo dos anos.**

A primeira busca realizada para iniciar a revisão integrativa se deu através do uso das palavras chave em português: efluente “(filtração OR adsorção)”, para as quais a plataforma da CAPES retornou 486 artigos. A busca utilizando artigos nacionais teve como objetivo encontrar os principais termos envolvidos no tema, de forma a facilitar as pesquisas posteriores.

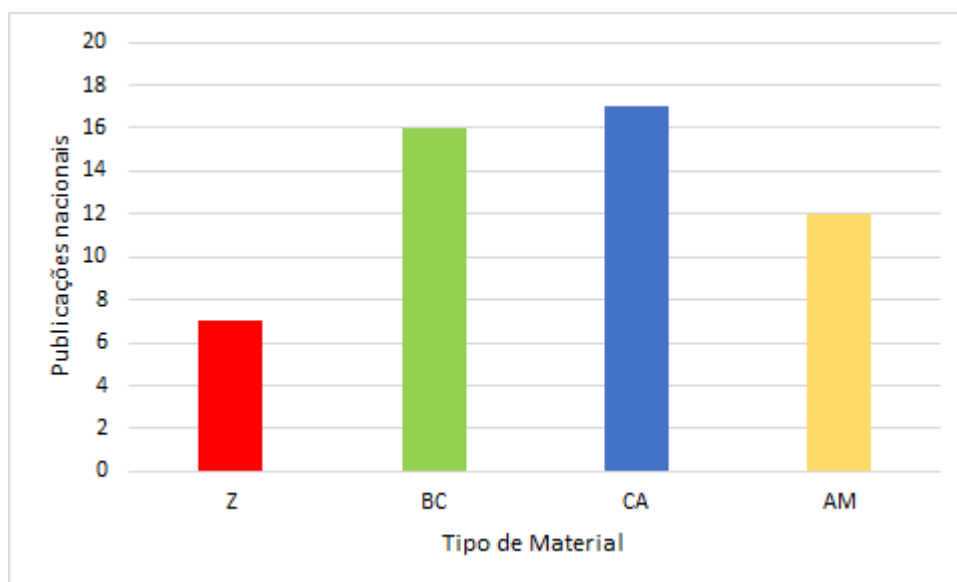
Foram utilizados como critérios de inclusão artigos que continham no título as palavras-chaves em questão e se o resumo continha informações relevantes e como critérios de exclusão artigos que estavam fora do tema ou em duplicidade. Foram selecionados a partir dos resumos 52 artigos, os quais diziam respeito a técnica de adsorção.

Pode-se observar que os temas mais estudados estão relacionados a utilização do carvão ativado granular comercial, representando 32,7% dos artigos, as zeólitas com 13,5%, o biocarvão com 30,8% e os argilominerais com 23,1%.

A figura 9 apresenta o gráfico que representa a quantidade de artigos em relação aos materiais utilizados como adsorventes, em que Z são as zeólitas, BC o biocarvão, CA o carvão ativado e AM os argilominerais.

Os dados utilizados para a produção do gráfico estão dispostos no Apêndice A.

Figura 9 – Gráfico com a relação tipo de material x quantidade de publicações nacionais para adsorção



Fonte: Elaboração própria

A partir do gráfico pode-se observar que o carvão ativado granular, o biocarvão e os argilominerais foram os materiais mais utilizados na produção de adsorventes, porém os artigos que representam a parcela de argilominerais não diziam respeito a apenas um



tipo de argila, o que dificultaria a consistência de resultados para comparação, por essa razão optou-se pela utilização dos dados das zeólitas.

## **5.2 Estudo quantitativo da evolução do uso de materiais adsorventes ao longo do tempo**

Essa etapa consistiu em determinar a quantidade de artigos encontrados para cada tipo de material selecionado: carvão ativado granular, zeólita e biocarvão. A utilização da plataforma online se deu de forma conjunta com o aplicativo Zotero, para que de forma ordenada se pudesse contabilizar os artigos e para que se pudesse eliminar as duplicatas presentes. O aplicativo funciona através da importação de dados da CAPES, através do *download* dos arquivos no formato “RIS”, que foi feito diretamente da plataforma. Vale ressaltar também que a busca foi restringida através de uma busca avançada considerando títulos e assuntos que continham as palavras-chave.

O carvão ativado é um dos materiais mais antigos e utilizados para o processo de adsorção. Registros históricos de 2000 a.C mostram que os egípcios já utilizavam esse material para purificação da água, porém foi após a segunda guerra mundial, com a necessidade de purificar o ar que seu uso se tornou popular, através da máscara de gás [17]. Para a busca realizada, considerando os últimos 20 anos, utilizando-se o termo traduzido para o inglês “activated carbon”, foram encontrados 4836 artigos, dos quais puderam ser selecionados 3456 artigos que correspondiam ao tema. Como citado anteriormente, o carvão ativado já era um material muito utilizado, o que se confirmou durante as pesquisas que, retornaram em média 100 artigos por ano, com um crescimento gradativo, como mostrado no gráfico na figura 10.

A primeira zeólita descoberta, a Estibilita, data de 1756 por um mineralogista sueco, Barão Axel Cronstedt [18]. O primeiro estudo teórico em que aparecem como possíveis trocadores iônicos em soluções aquosas ocorreu em 1941 e posteriormente com o avanço da ciência, novas aplicações para essa classe de material foram surgindo, como em 1962 com o uso como catalisadores [18]. Para a pesquisa com os termos em inglês “zeolite AND adsorption” foram encontrados 2456 artigos, para os quais foram utilizados os mesmos critérios e restrições estabelecidos. A partir do aplicativo Zotero, 1863 artigos

puderam ser utilizados, e pode-se observar, como exposto na figura 10, que primeiramente houve um aumento nos estudos sobre o tema até 2014, quando começa a haver um decréscimo de artigos, o que se sustenta até o ano de 2021.

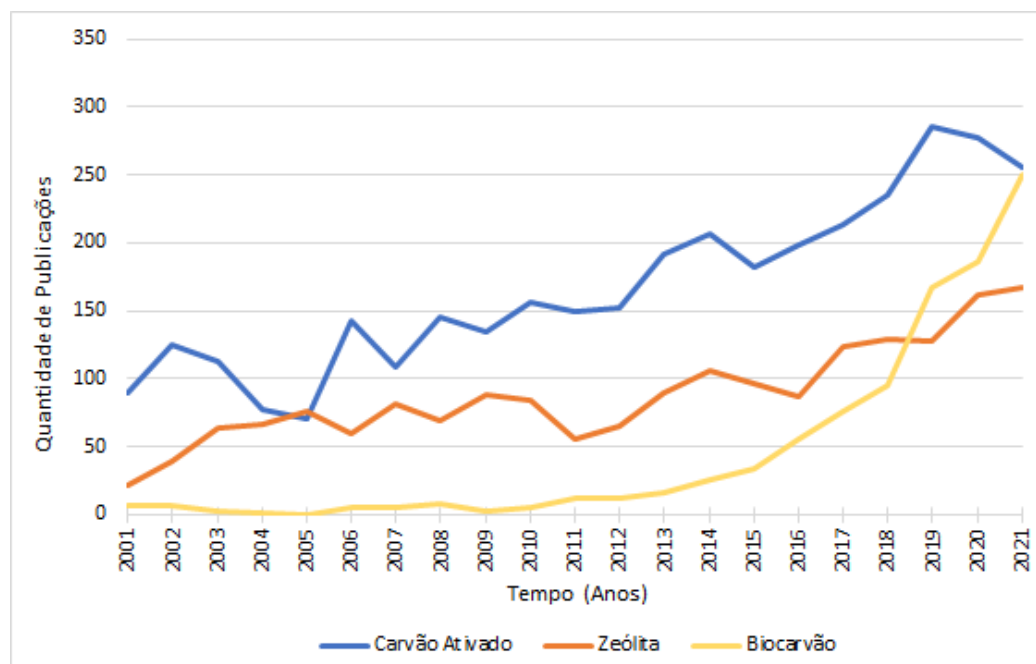
Observando o comportamento da curva das zeólitas talvez fosse intuitivo pensar que a variação observada tivesse apenas relação com o valor do produto ou com a sua disponibilidade na natureza, entretanto pode-se observar que no mesmo período em que há um decréscimo de artigos referente às zeólitas, há um aumento nos estudos de materiais alternativos, o que mostra que há um fator ainda mais importante a considerar e que vem ganhando muita visibilidade nos últimos anos: a questão ambiental.

Métodos que possuem a capacidade de remover poluentes em efluentes industriais, como a adsorção, tem ganhado grande destaque em pesquisas já que, apesar da alta tecnologia utilizada atualmente em tratamentos, alguns micropoluentes como metais pesados ou compostos farmacêuticos ainda apresentam grande resistência de remoção e acabam despejados no meio aquático. Em paralelo a esse problema, temos também a geração de resíduos de muitos setores agrícolas como o bagaço de cana de açúcar, cascas e caules que no Brasil, segundo a EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias), alcançam cerca de 130 milhões de toneladas por ano [27].

A busca na plataforma da CAPES utilizando os termos em inglês “biomass AND adsorption” retornou 4285 artigos, os quais foram selecionados pelo critério de inclusão 982 artigos, que cronologicamente nos mostram que de 2000 a 2010, o tema ainda era pouco explorado, contabilizando-se apenas 37 artigos. A partir de 2011 os números começam a crescer expressivamente, chegando a ultrapassar as zeólitas e equiparando-se ao carvão ativado. Apesar da utilização do termo “biomass” ser generalista e não se referir apenas ao biocarvão, foram escolhidos apenas artigos em que materiais alternativos eram utilizados para obtenção de carvão ativado.

Os dados utilizados para a produção do gráfico estão disponíveis no Apêndice B.

Figura 10 - Quantidade de publicações encontradas em função do tipo de material para adsorção ao longo dos últimos 20 anos.



Fonte: Elaborado pelo autor

### 5.3 Estudo quantitativo do uso de geopolímeros como adsorventes ao longo do tempo

Para determinar a evolução do uso de materiais geopoliméricos como adsorventes, primeiramente foram listados todos os termos relacionados ao tema para uma busca na plataforma online da CAPES. Foram utilizados os termos em inglês “adsorption”, “adsorbent”, “wastewater”, “effluent treatment”, “water treatment” e “geopolymer”, dispostos nas seguintes combinações: “geopolymer AND water treatment”, “geopolymer AND effluent treatment”, “geopolymer AND adsorbent”, “geopolymer AND adsorption” e “geopolymer AND wastewater”.

Para a pesquisa com o termo mais generalista, tratamento de água, foram encontrados 2958 artigos. O primeiro estudo encontrado na plataforma data de 2004 e diz respeito a um estudo sobre a imobilização de metais pesados utilizando um geopolímero a base de cinzas volantes “*A comparative study of kaolinite versus metakaolinite in fly ash*

*based geopolymers containing immobilized metals*". Em seguida foram encontrados apenas 3 artigos em 2005 e 2006 a respeito do mesmo tema e somente em 2007 o primeiro artigo referente a técnica de adsorção aparece na plataforma com o artigo "*Solid state conversion of fly ash to effective adsorbents for Cu removal from wastewater*".

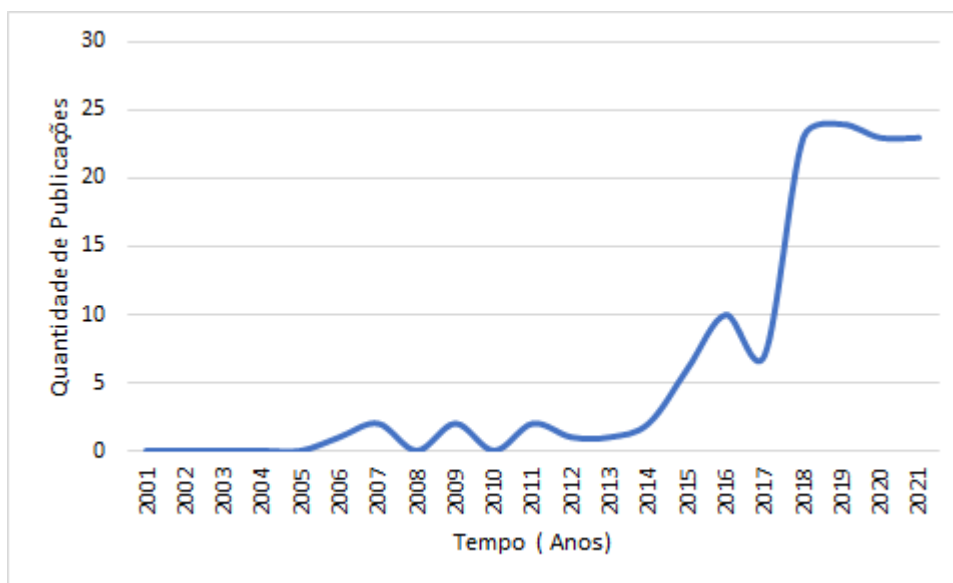
Apesar do número expressivo de estudos encontrados na pesquisa, por se tratar de um termo geral, a busca retornou estudos que levavam em consideração qualquer tipo de tratamento realizado em água e efluentes sendo contabilizados artigos referentes a imobilização, adsorção, coagulação e outros tipos de tratamento, além de artigos que não se referiam ao tema abordado neste trabalho.

Para a busca com os termos "geopolymer AND adsorption" o portal de periódicos da CAPES retornou 1528 artigos, sendo a primeira publicação do ano de 2006 com o tema "*Geopolymeric adsorbents from fly ash for dye removal from aqueous solution*", em que os autores validam a utilização de geopolímeros a base de cinza volante para remoção do corante azul de metileno e violeta cristal, conseguindo uma eficiência maior que as zeólitas naturais. Através do software Zotero, pode-se listar os artigos em potencial para estudo e utilizando-se dos critérios de exclusão (não estar relacionado ao tema ou ser apenas estudos de caracterização) e de inclusão, analisando-se os resumos e títulos encontrados foi possível selecionar apenas 127 artigos que continham informações pertinentes; mesmo com uma quantidade reduzida de artigos, pode-se analisar, como mostrado na Figura 11, que a evolução do estudo é comprovada, já que para os 10 primeiros anos foram encontrados apenas 5 publicações e a partir de 2015 o número passa a crescer significativamente, se duplicando em 2016 e tornando-se 4 vezes maior para os últimos 3 anos.

Para a busca com os termos "geopolymer AND adsorbent" a plataforma retornou 634 artigos, porém não acrescentou nenhum dado a pesquisa já que os artigos para essa combinação já estavam inseridos na busca anterior.

Os dados do gráfico da Figura 11 estão disponibilizados no apêndice B.

Figura 11 - Evolução do estudo de materiais geopoliméricos ao longo dos anos de acordo com número de publicações encontradas.



Fonte: Elaborado pelo autor

#### **5.4 Estudo comparativo dos métodos de produção de geopolímeros como adsorventes**

O estudo comparativo das técnicas (matérias-primas precursoras, ativador e processo de cura) relacionadas à produção de adsorventes geopoliméricos se deu a partir dos resultados obtidos no item 5.3, onde verificou-se o aumento dos estudos relacionados ao tema. Para que a comparação fosse efetiva, tomando como base a quantidade de publicações encontradas, foram considerados para essa etapa os últimos 5 anos de pesquisa, de 2016 a 2021.

Visto que número de artigos publicados não é muito extenso, procurou-se utilizar como critério de inclusão para o estudo artigos que contemplavam diferentes tipos de íons removidos para uma comparação mais ampla. Além disso, foram excluídos artigos que não continham muitas informações ou que apresentavam somente revisões e conceitos.

Os parâmetros mais importantes a serem considerados no estudo da adsorção incluem o pH da solução, temperatura em que o processo ocorre, dosagem do adsorvente, a área superficial do adsorvente em relação à concentração inicial de adsorvato e tempo de contato entre eles [16].

A tabela 2 e 3 apresentam os dados encontrados pelos autores em cada artigo selecionado. Os artigos de referência estão disponíveis no Apêndice C deste trabalho.

Tabela 2 – Adsorção de diferentes íons e resultados encontrados por diferentes autores.

Precursor	Ativador	Temperatura e tempo de cura	Área Superficial	Qdte Adsorvente
	<b>solução*</b>		<b>m<sup>2</sup>/g</b>	<b>g/L</b>
Metacaulim	NaOH	80°C por 2 dias	39.24	2
Metacaulim	NaOH	80°C por 2 dias	39.24	3,2
Escória de Alto forno	NaOH	temperatura ambiente por 3 dias	64,5	2
Escória de Alto forno	NaOH	temperatura ambiente por 3 dias	64,5	10
Escória de Alto forno	NaOH	temperatura ambiente por 3 dias	64,5	10
Metacaulim e Cinza de casca de arroz	KOH	60°C por 24h	62	1,5
Cinza Volante	NaOH	85°C por 24h	21,9	1,5
Metacaulim	NaOH	80°C por 2 dias	39,24	0,8
Metacaulim	NaOH	80°C por 2 dias	39,24	0,8
Cinza Volante	NaOH	60°C por 24h	2,508	1
Cinza Volante	NaOH e Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	75°C por 24h	-	10
Escória conversor LD	NaOH e Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	25°C por 3 dias	30,84	2
Metacaulim e 12,5%HDTMA	NaOH e Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	60°C por 24h	-	1
Cinza Volante	NaOH e Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	85°C por 24h	29	1,5
Cinza Volante	NaOH e Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	85°C por 24h	29	1,5
Cinza Volante	NaOH e Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	25°C por 7 dias	1,869	0,6
Metacaulim	NaOH e Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	22°C por 3 dias	22,4	10

Fonte: Elaborado pelo autor

\*todas as soluções ativadoras possuem concentrações parecidas.

Tabela 3 – Parâmetros de adsorção e eficiência encontrada por diferentes autores para diferentes materiais geopoliméricos.

Precursor	Íon adsorvido	Eficiência	Razão Si/Al	pH	Tempo de Contato	Capacidade adsortiva
		%			Até equilíbrio	mg/g
Metacaulim	Zn(II)	98,27	3,2	6,39	40min	74,53
Metacaulim	Ni(II)	97,19	3,2	7,25	50min	42,61
Escória de Alto forno	Ni(II)	94	-	6 a 8	6h	4,418
Escória de Alto forno	As(III)	70	-	8 a 10	6h	0,52
Escória de Alto forno	Sb(III)	88	-	8	6h	0,34
Metacaulim e Cinza de casca de arroz	Corante Metil Violeta	70,80	-	4,5	2h	276,9
Cinza Volante	Cu(II)	83	-	4	1h	30,21
Metacaulim	Mn(II)	99,70	3,2	3	25min	72,3
Metacaulim	Co(II)	99,15	3,2	3	15min	69,2
Cinza Volante	Corante Azul de Metileno	-	-	6	2h	39,55
Cinza Volante	Terras Raras (Gd, La, and Tm)	99	-	-	2h	-
Escória conversor LD	Zn(II)	-	-	8	2h	86
Metacaulim e 12,5%HDTMA	I-	~70	-	7	12h	36,1
Cinza Volante	Cu(II)	97	-	4	1h	54,05
Cinza Volante	Zn(II)	87	-	4	1h	47,17
Cinza Volante	Cs	80	1:1	8	24h	89,32
Metacaulim	NH4+	80	-	4 a 8	24h	21,07

Fonte: Elaborado pelo autor



Segundo Davidovits [28] a geopolimerização é uma reação que ocorre na presença de reagente alcalino e um precursor de aluminossilicato, que quando em contato polimerizam e endurecem; as principais características do geopolímero dependem do precursor utilizado e das condições de processamento (tempo de cura, temperatura, umidade). De acordo com os artigos e como visto anteriormente, os principais precursores estudados são as cinzas volantes, o metacaulim e a escória de alto forno e os principais reagentes alcalinos são o NaOH e o silicato de sódio.

Nos artigos selecionados [32,39], a escória de alto forno apresentou a melhor área superficial,  $64,5\text{m}^2/\text{g}$ , sendo curada por 3 dias a temperatura ambiente e o metacaulim quando curado em uma temperatura maior,  $60^\circ\text{C}$ , apresentou a mesma faixa de área superficial com  $62\text{m}^2/\text{g}$ .

No que diz respeito à temperatura de cura, pode-se verificar que para a utilização da temperatura ambiente as escórias produziram uma maior área superficial, e para temperaturas mais elevadas (entre  $60^\circ\text{C}$  a  $85^\circ\text{C}$ ) o metacaulim se mostrou mais promissor do que as cinzas volantes. [Tabela 2]

O fato dos geopolímeros a base de escórias serem preferencialmente curados à temperatura ambiente pode ser explicado pela sua estrutura. A composição química desse material consiste em uma fase vítrea chamada melilita, uma solução sólida composta por gehlenita (Ca-silico-aluminate) e akermanita (Mg-silicate), que quando submetidos a alcalinação depolimerizam em função da ação do álcali. A reação produz moléculas de menor peso molecular e que liberam  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{Mg}(\text{OH})_3$ , respectivamente. Por não conter um teor de sílica e alumina muito grande, a escória por si só não é capaz de reagir e formar uma rede tridimensional com o reagente alcalino; a reação produz uma complexa estrutura em que os cátions  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$  não estão ligados a estrutura mas podem ser lixiviados com facilidade em contato com a água, produzindo propriedades ruins e que não caracterizam um geopolímero. Por essa razão um maior tempo de cura e fonte de sílica auxiliar devem ser utilizados a fim de aumentar a reatividade das escórias e permitir a geopolimerização [28].

Com relação ao metacaulim e as cinzas volantes, estudos demonstraram que o aumento da temperatura de cura faz com que a resistência à compressão seja maior que a utilização da temperatura ambiente e que a reação de geopolimerização ocorra muito

mais rápido [40]. Além disso verificou-se que para temperaturas até 90°C o tempo de cura não precisa ultrapassar 24h, já que o aumento da resistência mecânica ocorre nessas primeiras horas, sendo residual para outros tempos [29].

Davitovits [25] aponta que a relação Si/Al é um importante parâmetro para determinar a aplicação de geopolímeros, influenciando em características como a resistência mecânica e ao fogo. Para relações Si/Al = 1 estudos demonstraram a presença de grandes poros interconectados, e para relações Si/Al > 1,65 observou-se uma porosidade mais uniforme, com pequenos poros distribuídos [30]. Nos artigos selecionados para este estudo verificou-se que as maiores razões Si/Al (=3,2) produziram materiais com grande área superficial, e que a menor área superficial encontrada foi de 1,869m<sup>2</sup>/g em que o autor utilizou uma razão Si/Al = 1, entretanto não pode-se chegar a uma relação direta com a capacidade de adsorção, já que a mesma também é influenciada pela quantidade de adsorvente e adsorvato na solução.

Para os valores de pH, segundo Zhang et al [31], quanto mais altos forem, maior será a taxa de remoção de íons já que o mesmo afeta a carga superficial do adsorvente, o grau de ionização e a morfologia dos íons metálicos e os locais de ligação do metal na superfície [31]. Vale ressaltar que esse aumento varia de acordo com o pH pozolânico da solução, que é definido como o valor em que as cargas positivas e negativas se balanceiam e a superfície se torna neutra. Para valores em que o pH > pH<sub>pzc</sub> há mais cargas negativas do que positivas e o processo se torna favorável para remoção de cátions (há maiores interações e a taxa de adsorção aumenta).

De acordo com os resultados demonstrados nos artigos pode-se verificar que os diferentes tipos de íons possuem valores específicos de pH para o processo de adsorção, dentre os quais o metacaulim e as cinzas volantes apresentaram menor valor e as escórias de alto forno e conversor LD maiores valores. Pode-se constatar também que os íons possuem faixas específicas de pH ao qual são removidos por adsorção.

A tabela 4 apresenta os valores médios de pH obtidos nos estudos selecionados para os respectivos íons e precursores.

Tabela 4 - Precursores versus íon removido versus faixa de pH

Precursor	Íon	faixa de pH
<b>Metacaulim</b>	Mn(II)	3
	Co(II)	3
	Ni(II)	6 a 8
	Corante metil violeta	4
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4 a 8
	I <sup>-</sup>	7
<b>Escória de alto forno</b>	Ni(II)	6 a 8
	Zn(II)	8
	As(III)	8 a 10
	Sb(III)	8
<b>Cinza Volante</b>	Zn(II)	4
	Cu(II)	4
	Cs	8
	Corante azul de metileno	6

Fonte: Elaborado pelo autor

Com relação aos precursores e como já exposto anteriormente, as escórias de alto forno adsorvem íons em uma faixa de pH mais alta, e apresentam em sua estrutura a hidrotalcita, um hidróxido duplo lamelar, que garantem a escória propriedades de troca aniônica. Sendo assim, espécies como a As(III) tem sua remoção favorecida em pH acima de 10, já que nessas condições se apresentam como ânions  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ , e podem ser mais facilmente adsorvidos. Esse fato não pode ser observado no metacaulim e nas cinzas volantes que são essencialmente trocadores catiônicos e na presença de ânions sofrem repulsão, o que diminui a adsorção do mesmo [32]. Para o ânion  $\text{I}^-$  adsorvido pelo metacaulim, os autores Chen et al [39], utilizaram o HDTMABr (brometo de hexadeciltrimetilamônio) como modificador do geopolímero, para que se pudesse realizar o processo. Em ambos os casos, a eficiência de adsorção foi de 70%, sendo o valor mais baixo em relação aos cátions e corantes adsorvidos.

No que se refere ao adsorvente, tem-se que para um aumento de dosagem até um limite definido, há o aumento dos sítios ativos e a remoção de íons é aumentada. E

para a concentração inicial de adsorvato tem-se que o aumento da concentração diminui a porcentagem de remoção, porém aumenta a capacidade adsorvativa do material devido a força motriz de transferência de massa. Com o aumento da concentração de íons aumenta-se a força para transferência de massa, o que aumenta o gradiente de concentração entre adsorvato/adsorvente [33].

O tempo de contato é um parâmetro importante para descrever a cinética de adsorção presente nos materiais geopoliméricos. Nos artigos selecionados pode-se verificar que a máxima adsorção ocorre nos primeiros minutos de contato e que o valor cresce suavemente quando está próxima ao equilíbrio, além disso para a maioria dos íons a adsorção ocorre obedecendo o modelo de Langmuir, em que se considera que o processo ocorre em monocamada e que não há interações entre as espécies adsorvidas. Essas informações são importantes pois determinam o valor da capacidade máxima de adsorção e explicam as interações entre adsorvente e adsorvato [34].

Define-se como raio iônico a distância entre o centro de um átomo até o elétron mais distante do núcleo, sendo os cátions por perderem elétrons menores e ânions por ganharem elétrons, maiores. Diante dessa afirmação, e analisando as eficiências de adsorção encontradas pelos autores fica evidente a preferência dos geopolímeros em adsorver partículas positivas, que tiveram remoção de até 99%, enquanto para espécies negativas como o I<sup>-</sup> e antimônio, tiveram a remoção de 70% a 88%. [Tabela 3]

## 6. CONCLUSÕES

- A partir da análise dos artigos relacionados ao uso de materiais geopoliméricos como adsorventes pode-se verificar que apesar de haver publicações datadas no início dos anos 2000, foi somente nos últimos cinco anos que as pesquisas com relação a esse tema ganharam visibilidade, tornando-se 4 vezes maiores.
- No que diz respeito aos principais tipos de íons encontrados nas publicações, a maioria se refere a adsorção de metais pesados e corantes orgânicos, sendo os mais citados Zn(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II) e os corantes azul de metileno e violeta cristal.

- Com relação a escolha do melhor adsorvente a ser utilizado, deve-se levar em consideração os parâmetros e íon a ser adsorvido, já que as escórias apresentaram uma melhor capacidade de adsorção para pH com valor entre 8 e 10 e o metacaulim para valores mais baixos entre 4 a 8. As cinzas volantes apesar de apresentarem boa capacidade adsorptiva, não desenvolveram grandes áreas superficiais como os outros dois precursores.
- Com relação ao tempo e temperatura de cura, a escolha deve levar em consideração o precursor em questão, sendo para a escória a melhor escolha a temperatura ambiente com até 3 dias de cura e para o uso do metacaulim temperaturas até 85°C com tempo de cura de 24h.
- Apesar dos altos valores para a capacidade adsorptiva e eficiência de adsorção, estudos posteriores devem levar em consideração que efluentes são multicomponentes e que a competição entre íons e uma maior afinidade para adsorção de um íon em relação a outro podem levar a valores reais bem menores.
- A utilização de fontes adicionais de sílicas e outros componentes modificadores como o óleo de soja e HDTMA podem melhorar as propriedades dos geopolímeros, porém, devem ser estudados levando-se em consideração outros precursores e condições para melhor compreensão das suas funções.
- Frente a outros adsorventes, os materiais geopoliméricos se mostram promissores principalmente por poderem ter como precursor resíduos sólidos e por possuírem um processamento simples e eficaz com baixa emissão de CO<sub>2</sub>.

## 7. REFERÊNCIAS

[1] MOREIRA, Antonio Cláudio MI - CONCEITOS DE AMBIENTE E DE IMPACTO AMBIENTAL APLICÁVEIS AO MEIO URBANO - Disponível em: [http://proweb.procempa.com.br/pmpa/prefpoa/spm/usu\\_doc/moreira6-conceito\\_impacto\\_urbano.pdf](http://proweb.procempa.com.br/pmpa/prefpoa/spm/usu_doc/moreira6-conceito_impacto_urbano.pdf)

[2] United Nations Environment Programme - Making Peace with Nature: A scientific blueprint to tackle the climate, biodiversity and pollution emergencies. Nairobi, 2021. Disponível em: <https://www.unep.org/resources/making-peace-nature>

- [3] MOREIRA, Danna Rodrigues. Desenvolvimento de Adsorventes Naturais para Tratamento de Efluentes de Galvanoplastia. Porto Alegre. 2010. Dissertação. Estrutura, Superfícies e Interfaces. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.
- [4] NORMA. BRASILEIRA ABNT NBR 10004:2004 – RESÍDUOS SÓLIDOS CLASSIFICAÇÃO – SEGUNDA EDIÇÃO – 2004
- [5] PNRS – Plano Nacional de Resíduos Sólidos, Brasília 2012. Disponível em: [https://sinir.gov.br/images/sinir/Arquivos\\_diversos\\_do\\_portal/PNRS\\_Revisao\\_Decreto\\_280812.pdf](https://sinir.gov.br/images/sinir/Arquivos_diversos_do_portal/PNRS_Revisao_Decreto_280812.pdf)
- [6] CRESPILO, Frank Nelson; SANTANA, Claudemir Gomes; REZENDE, Maria Olímpia Oliveira. Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. Quím. Nova, São Paulo , v. 27, n. 3, p. 387-392, June 2004 .
- [7] MAXWELL. Adsorção. Disponível em: <[https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/14605/14605\\_5.PDF](https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/14605/14605_5.PDF)> Acesso em: 12 setembro de 2021.
- [8] NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais - Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- [9] MOREIRA, Danna Rodrigues. Desenvolvimento de Adsorventes Naturais para Tratamento de Efluentes de Galvanoplastia. Porto Alegre. 2010. Dissertação. Estrutura, Superfícies e Interfaces. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.
- [10] KARA, Ilknur & Tunc, Dilek & Tunali Akar, Sibel. (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.
- [11] BALDO, Lígia A; JANUZZI, Antonio; TARANTO, Diogo; PLÁCIDO, Walter - Guia de tratamento de Efluentes ABETRE – São Paulo, 2021.
- [12] <http://www.ibama.gov.br/residuos/control-de-residuos/politica-nacional-de-residuos-solidos-pnrs> . Acesso em 12 de setembro de 2021.
- [13] GIORDANNO, Ghandi - TRATAMENTO E CONTROLE DE EFLUENTES

INDUSTRIAIS. Disponível em: <http://metalcleanaguas.com.br/pdf/tratamento-controle-efluentes-industriais.pdf>. Acesso em 20 de setembro de 2021.

[14] <https://www.flushengenharia.com.br/o-que-e-e-quais-sao-as-etapas-de-uma-estacao-de-tratamento-de-efluentes>. Acesso em 20 de setembro de 2021.

[15] SANTOS, Leticia de Jesus Castro Morais - USO DE ADSORVENTES COMO ALTERNATIVA NO TRATAMENTO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM ÁGUAS E EFLUENTES LÍQUIDOS – Fórum latino americano de engenharia e sustentabilidade, Belo Horizonte, 2017.

[16] NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>. Acesso em: 01 de outubro de 2021.

[17] SILVA, Naiana Pommerening da – utilização de diferentes materiais como adsorventes na remoção de nitrogênio amoniacal. Dissertação – Santa Maria, RS – 2015.

[18] NETTO, Daiane – UTILIZAÇÃO DE ZEÓLITAS COMO ADSORVENTE NO TRATAMENTO TERCIÁRIO DE EFLUENTES LÍQUIDOS PROVENIENTES DE INDÚSTRIAS DE PROCESSAMENTO DE LEITE. Dissertação – Porto Alegre, 2011.

[19] SILVA, Ariane Torquato da - Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de *Pinus elliottii* como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis. Dissertação – Florianópolis, 2005.

[20] PINTO, Amândio Teixeira – Introdução ao Estudo dos Geopolímeros - UNIVERSIDADE DE TRÁS-OS-MONTES E ALTO DOURO, 2006.

[21] TORRALBA, F. Pacheco; LABRINCHA, J.A.; LEONELLI, C.; PALOMO, A.; CHINDAPRASIT, P.. eds. 2014. Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes ed. 1. Abington Hall, Cambridge, UK.

[22] SILVA, José Nazareno Santos. Siderurgia – Belém : IFPA : Santa Maria : UFSM, 2011.

[23] PROVIS, J.L; DUXSON, P; DEVENTER, J.S.J. van; LUKEY, G.C. - The role of

mathematical modelling and gel chemistry in advancing geopolymer technology, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, The University of Melbourne, Victoria, Australia

[24] VARGAS, Alexandre Silva de – CINZAS VOLANTES ÁLCALI-ATIVADAS PARA OBTENÇÃO DE AGLOMERANTES ESPECIAIS. Dissertação – Porto Alegre, 2006.

[25] DAVIDOVITS, Joseph - NASTS award 1994 Presentation at the national “Real Advances in Materials” Symposium, Washington DC, Sept. 26, 1994.

[26] ARAUJO, Lucas Eduardo de – DESENVOLVIMENTO DE ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS COM O USO DE RESÍDUO DE CONSTRUÇÃO E DEMOLIÇÃO. Dissertação, Joinville, 2017.

[27] MAIA, Claudia Maria Branco de Freitas - PRODUÇÃO DE BIOCÁRVÃO A PARTIR DE DIFERENTES FONTES DE BIOMASSA. IX Encontro Brasileiro de Substâncias Húmidas, Aracajú, 2011.

[28] DAVIDOVITS, Joseph - Why Alkali-Activated Materials (AAM) are Not Geopolymers, Technical Paper #25, Geopolymer Institute Library, [www.geopolymer.org](http://www.geopolymer.org), 2018.

[29] RANGAN, B. V - Geopolymer Concrete for Environmental Protection, the Indian Concrete Journal, 2014

[30] LONGHI, Marlon Augusto - Álcali-ativação de lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo. Dissertação, Porto Alegre, 2015.

[31] ZHANG, H.; Zhu, M.; Du, X.; Feng, S.; Miyamoto, N.; Kano, N. Removal of Cesium from Radioactive Waste Liquids Using Geomaterials. *Appl. Sci.* 2021, 11, 8407.

[32] LUUKKONEN, Tero et al. Simultaneous removal of Ni (II), As (III), and Sb (III) from spiked mine effluent with metakaolin and blast-furnace-slag geopolymers. *Journal of environmental management*, v. 166, p. 579-588, 2016.

[33] BARBOSA, Tuany Ramos et al. 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*, v. 44, n. 1, p. 416-



423, 2018.

[34] KARA, Ilknur et al. Study on the performance of metakaolin based geopolymer for Mn (II) and Co (II) removal. *Applied clay science*, v. 161, p. 184-193, 2018.

[35] JIMENEZ, Ricardo Sarti; DAL BOSCO, Sandra Maria; CARVALHO, Wagner Alves. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita-influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Química nova*, v. 27, p. 734-738, 2004.

[36]

[https://aedmoodle.ufpa.br/pluginfile.php/317094/mod\\_resource/content/1/Livro%20de%20Q.I.Te%C3%B3rica%20corrigido%20sum%C3%A1rio%20e%20pagina%C3%A7%C3%A3o%20definitivo.pdf](https://aedmoodle.ufpa.br/pluginfile.php/317094/mod_resource/content/1/Livro%20de%20Q.I.Te%C3%B3rica%20corrigido%20sum%C3%A1rio%20e%20pagina%C3%A7%C3%A3o%20definitivo.pdf). Acesso em 04 de Janeiro de 2022.

[37] I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. Low environmental impact hybrid cements: reducing clinker content, Departamento de Cemento y Reciclado de Materiales, Instituto Eduardo Torroja (CSIC) (2015), pp.1 – 15

[38] Ogundiran, M.B., Nugteren, H.W., Witkamp, G.J. (2016). Geopolymerisation of fly ashes with waste aluminium anodizing etching solutions. Pp. 118-123

[39] CHEN, Shuiping et al. Efficient removal of radioactive iodide anions from simulated wastewater by HDTMA-geopolymer. *Progress in Nuclear Energy*, v. 117, p. 103112, 2019.

[40] LIMA, Jofre Silva - EFEITO DA RELAÇÃO MOLAR  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  E DAS CONDIÇÕES DE CURA NAS PROPRIEDADES DE GEOPOLÍMEROS OBTIDOS COM SILICATO DE CINZA DA CASCA DE ARROZ. Dissertação – Caruaru, 2018.

[41] Thommes, Matthias, Kaneko, Katsumi, Neimark, Alexander V., Olivier, James P., Rodriguez-Reinoso, Francisco, Rouquerol, Jean and Sing, Kenneth S.W.. "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)" *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, no. 9-10, 2015, pp. 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

## APÊNDICE A

Tabela A – Artigos nacionais selecionados no portal da CAPES com os materiais adsorventes mais utilizados.

TÍTULO DO ARTIGO	MATERIAL DE ADSORÇÃO	ANO PUBLICAÇÃO
UTILIZAÇÃO DE ALUMINA PARA A REMOÇÃO DE FLUORETOS EM ÁGUAS E EFLUENTES	ALUMINA	2000
REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES AQUOSOS PELA ZEÓLITA NATURAL ESCOLECITA - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DO PH NA ADSORÇÃO EM SISTEMAS MONOELEMENTARES	ZEÓLITA	2004
ADSORÇÃO DE ÍNDIGO CARMIM EM BIOMASSAS MORTAS DE ASPERGILLUS NIGER	BIOMASSA	2008
APLICAÇÃO DE ADSORÇÃO PARA REMOVER AMÔNIA DE EFLUENTES SUÍNÍCOLAS PRÉ-TRATADOS	ZEÓLITA	2008
ADSORÇÃO DE CROMO (VI) POR CARVÃO ATIVADO GRANULAR DE SOLUÇÕES DILUÍDAS UTILIZANDO UM SISTEMA BATELADA SOB PH CONTROLADO	CARVÃO ATIVADO	2009
EFEITO DA TEMPERATURA E DO TAMANHO DE PARTÍCULAS NA ADSORÇÃO DO CORANTE REMAZOL AMARELO OURO RNL EM CARVÃO ATIVADO	CARVÃO ATIVADO	2009
UTILIZACAO DE ZEOLITAS SINTETIZADAS A PARTIR DE CINZA DE CARVAO PARA REMOCAO DE AZUL DE METILENO EM ÁGUA	ZEÓLITA	2009
UTILIZAÇÃO DE ARGILAS ESMECTÍTICAS DO NORDESTE DO BRASIL PARA PREPARAÇÃO DE UM ADSORVENTE ORGANOFÍLICO	ARGILOMINE-RAIS	2010
ADSORÇÃO DOS CORANTES RO16, RR2 E RR141 UTILIZANDO LODO RESIDUAL DA INDÚSTRIA TÊXTIL	RESÍDUOS	2011
CADMIUM AND COPPER ADSORPTION ON BENTONITE: EFFECTS OF PH AND PARTICLE SIZE	ARGILOMINE-RAIS	2011
REMOÇÃO DOS CORANTES REACTIVE BLUE 21 E DIRECT RED 80 UTILIZANDO RESÍDUOS DE SEMENTES DE MABEA FISTULIFERA MART. COMO BIORSORVENTE	BIOMASSA	2012
TRATAMENTO DE ÁGUA DE RESERVATÓRIOS POR DUPLA FILTRAÇÃO, OXIDAÇÃO E ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR	CARVÃO ATIVADO	2012
UTILIZAÇÃO DE SERRAGEM DE EUCALYPTUS SP. NA PREPARAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS	BIOCARVÃO	2012
ADSORÇÃO DE NI <sup>2+</sup> E ZN <sup>2+</sup> EM ARGILA CALCINADA: ESTUDO DE EQUILÍBRIO EM COLUNA DE LEITO FIXO	ARGILOMINE-RAIS	2013
APLICABILIDADE DA TORTA DE MORINGA OLEIFERA LAM. COMO ADSORVENTE PARA REMOCAO DE METAIS PESADOS DE AGUAS	MORINGA OLEIFERA	2013
OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE CAROÇO DE BURITI (MAURITIA FLEXUOSA L. F.) PARA A AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE COBRE (II)	BIOCARVÃO	2013
PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE RESÍDUOS VEGETAIS	BIOMASSA	2013
TREATMENT OF TEXTILE EFFLUENT CONTAINING INDIGO BLUE DYE BY A UASB REACTOR COUPLED WITH POTTERY CLAY ADSORPTION	CARVÃO ATIVADO	2013
ADSORCAO DE ZINCO EM ARGILA BENTONITA: INFLUENCIA DO PH, QUANTIDADE DE ADSORVENTE E CONCENTRACAO INICIAL	ARGILOMINE-RAIS	2013
DESFLUORETAÇÃO PARCIAL DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR ADSORÇÃO/PRECIPITAÇÃO POR CONTATO EM MICROCOLUMNAS DE FILTRAÇÃO	BIOMASSA	2014

INFLUENCE OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF SMECTITES ON THE REMOVAL OF AMMONIUM IONS FROM AQUACULTURE EFFLUENTS	ARGILOMINE-RAIS	2014
PÓS-TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO COM CARVÃO ATIVADO	CARVÃO ATIVADO	2014
ADSORÇÃO DE CU 2+ E CR 3+ EM EFLUENTES LÍQUIDOS UTILIZANDO A CINZA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR	BIOMASSA	2015
ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAICAL DE EFLUENTES INDUSTRIAIS PELA ZEÓLITA NA-P1 SINTETIZADA A PARTIR DA CINZA PESADA DE CARVÃO MINERAL	ZEÓLITA	2015
APLICAÇÃO DA BIOMASSA SACCHAROMYCES CEREVISIAE COMO AGENTE ADSORVENTE DO CORANTE DIRECT ORANGE 2GL E OS POSSÍVEIS MECANISMOS DE INTERAÇÕES ADSORBATO/ADSORVENTE	BIOMASSA	2015
APPLICATION OF CARBON COMPOSITE ADSORBENTS PREPARED FROM COFFEE WASTE AND CLAY FOR THE REMOVAL OF REACTIVE DYES FROM AQUEOUS SOLUTIONS	BIOCARVÃO	2015
AValiação da adsorção de fenol e bisfenol A em carvões ativados comerciais de diferentes matrizes carbonáceas	CARVÃO ATIVADO	2015
REMOÇÃO DE MICROCISTINA-LR DE ÁGUAS EUTROFIZADAS POR CLARIFICAÇÃO E FILTRAÇÃO SEGUIDAS DE ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR	CARVÃO ATIVADO	2015
ESTUDO DA ADSORÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS EM MATERIAIS POLIMÉRICOS.	QUITOSANA	2016
SISTEMA COMBINADO DE FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO E FILTRAÇÃO ADSORTIVA EM ZEÓLITA PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REATOR UASB	ZEÓLITA	2016
ADSORÇÃO DE CD 2+, NI 2+ E ZN 2+ EM SOLUÇÕES AQUOSAS USANDO ANIDRITA E LAMA VERMELHA	ARGILOMINE-RAIS	2017
ANÁLISE DA UTILIZAÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DO CORANTE TÊXTIL DIRECT BLUE DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA	ARGILOMINE-RAIS	2017
HIERARQUIZAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE CIANOTOXINAS POR MEIO DE ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR	CARVÃO ATIVADO	2017
REMOÇÃO DO ÓLEO DA ÁGUA PRODUZIDA UTILIZANDO O CARVÃO ATIVADO COMERCIAL	CARVÃO ATIVADO	2017
USO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS NA DESCONTAMINAÇÃO AQUÁTICA: ESTUDO CINÉTICO DO BIOCARVÃO DA CASCA DE LARANJA	BIOCARVÃO	2017
AGREGAÇÃO DE VALOR À RESÍDUO AGROINDUSTRIAL: REMOÇÃO DE FENOL UTILIZANDO ADSORVENTE PREPARADO A PARTIR DE CASCA DE AMENDOIM	BIOMASSA	2018
AValiação de processo adsortivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno	BIOMASSA	2018
EVALUATION OF THE USE OF FLY ASH AS A LOW COST TECHNOLOGY FOR PHOSPHORUS REMOVAL IN WASTEWATER TREATMENT	BIOMASSA	2018
REMOÇÃO DE COR ADMI DE EFLUENTE TÊXTIL APÓS O TRATAMENTO BIOLÓGICO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO EM PÓ	CARVÃO ATIVADO	2018
ADSORÇÃO DE ETERAMINA EM CAULINITA NATURAL E TRATADA COM H2O2: PROPOSIÇÃO DE ALTERNATIVAS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES DE MINERAÇÃO	ARGILOMINE-RAIS	2019
ADSORÇÃO DE RODAMINA EM CARVÃO ATIVADO COMERCIAL	CARVÃO ATIVADO	2019
AValiação de diferentes fatores na remoção de remazol brilliant blue de soluções aquosas por adsorção em fibras de cana de açúcar e coco verde	BIOMASSA	2019
BIOCHAR EFFICIENCY IN THE REMOVAL OF HEAVY METALS	BIOCARVÃO	2019

CARACTERIZAÇÃO, TRATAMENTO E UTILIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO PARA ADEQUAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DE EFLUENTES OLEOSOS ATRAVÉS DA ADSORÇÃO EM BANHO FINITO	CARVÃO ATIVADO	2019
ESTUDO COMPARATIVO DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO E FOTO-OXIDAÇÃO NO TRATAMENTO DO EFLUENTE DE BIODIESEL	CARVÃO ATIVADO	2019
WASTEWATER TREATMENT USING ADSORPTION PROCESS IN COLUMN FOR AGRICULTURAL PURPOSES	BIOCARVÃO	2019
ABORDAGENS E DISCUSSÃO DE MÉTODOS EMPREGANDO CARVÃO E ALUMINA ATIVADA PARA REMOÇÃO DE FLUORETO EM ÁGUAS E EFLUENTES	CARVÃO ATIVADO	2020
APLICAÇÃO DOS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH NO ESTUDO DA CASCA DE BANANA COMO BIOADSORVENTE DE COBRE (II) EM MEIO AQUOSO	BIOMASSA	2020
EMPREGO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO PARA ATENUAÇÃO O TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS (TOG) EM EFLUENTES DE POÇOS PRODUTORES DE PETRÓLEO	CARVÃO ATIVADO	2020
RESÍDUO DA INDÚSTRIA CERVEJEIRA COMO PRECURSOR DE CARVÃO ATIVADO COMPARADO A OUTROS RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS: UMA REVISÃO	BIOCARVÃO	2020
ADSORÇÃO DO CORANTE BÁSICO VERDE MALAQUITA VIA CARVÃO ATIVADO A PARTIR DO CAROÇO DE AÇAÍ	BIOCARVÃO	2021
ANÁLISE FATORIAL DA ADSORÇÃO DE COBRE EM SOLUÇÃO AQUOSA POR HIDROXIAPATITA	ARGILOMINE-RAIS	2021
ESTUDO DE ARGILAS ESMECTÍTIAS NA SEPARAÇÃO ÓLEO/ÁGUA	ARGILOMINE-RAIS	2021
PERFORMANCE OF FILTERS COMPOSED OF BANANA STALK IN SWINE WASTEWATER TREATMENT	BIOMASSA	2021
PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE CAROÇO DE PÊSSEGO NO TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL	BIOCARVÃO	2021
SECAGEM E AVALIAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR COMO ADSORVENTE DE CORANTES TÊXTEIS PRESENTES EM SOLUÇÕES AQUOSAS	BIOMASSA	2021
SÍNTESE DE COMPÓSITO A BASE DE QUITOSANA E SÍLICA PARA ADSORÇÃO DE CORANTE TÊXTIL	ZEÓLITA	2021
TRATAMENTO NUMÉRICO E ENSAIOS EXPERIMENTAIS DA REMOÇÃO DE FENOL EM REATOR BATELADA E COLUNA DE LEITO FIXO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO	CARVÃO ATIVADO	2021
UTILIZAÇÃO DO BIOCARVÃO DE BAGAÇO DE LARANJA NA REMOÇÃO DE TETRACICLINA EM ÁGUA RESIDUÁRIA	BIOCARVÃO	2021

## APÊNDICE B

Tabela B – Evolução temporal do número de publicações disponíveis no portal de periódicos da CAPES para cada tipo de adsorvente

ANO	CARVÃO ATIVADO	ZEÓLITA	BIOMASSA	GEOPOLÍMERO
2001	90	21	6	0
2002	125	39	7	0
2003	113	64	3	0
2004	77	66	1	0
2005	71	76	0	0
2006	143	59	5	1
2007	108	82	5	2
2008	146	69	8	0
2009	134	88	3	2
2010	156	84	5	0
2011	150	56	12	2
2012	152	65	12	1
2013	192	90	16	1
2014	206	106	26	2
2015	182	96	34	6
2016	198	87	55	10
2017	214	123	76	7
2018	235	129	95	23
2019	286	127	167	24
2020	278	162	186	23
2021	256	167	250	23

Fonte: Elaborado pelo autor

## APÊNDICE C

Tabela C – Artigos e autores selecionados para estudo comparativo da utilização de geopolímeros como adsorventes.

ARTIGO	AUTOR
METAKAOLIN BASED GEOPOLYMER AS AN EFFECTIVE ADSORBENT FOR ADSORPTION OF ZINC(II) AND NICKEL(II) IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS	İlknur Kara et al, (2016)
SIMULTANEOUS REMOVAL OF NI(II), AS(III), AND SB(III) FROM SPIKED MINE EFFLUENT WITH METAKAOLIN AND BLAST-FURNACE-SLAG GEOPOLYMERS	Tero Luukkonen et al, (2016)
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	Barbosa et al, (2018)
REMOVAL OF COPPER (II) IONS IN AQUEOUS SOLUTIONS BY SORPTION ONTO ALKALI ACTIVATED FLY ASH	Darmayanti et al, (2018)
STUDY ON THE PERFORMANCE OF METAKAOLIN BASED GEOPOLYMER FOR MN(II) AND CO(II) REMOVAL	İlknur Kara et al, (2018)
ADSORPTION OF CATIONIC DYE ONTO FLY ASH-BASED GEOPOLYMER: BATCH AND FIXED BED COLUMN STUDIES	El Alouani et al, (2018)
ADSORPTION OF RARE EARTH ELEMENTS FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING GEOPOLYMERS	Ž Fiket et al, (2018)
SYNTHESIS OF MESOPOROUS GEOPOLYMERIC POWDER FROM LD SLAG AS SUPERIOR ADSORBENT FOR ZINC (II) REMOVAL	Sarkar et al, (2018)
EFFICIENT REMOVAL OF RADIOACTIVE IODIDE ANIONS FROM SIMULATED WASTEWATER BY HDTMA-GEOPOLYMER	Chen et al, (2019)
PREPARATION OF ALKALI-ACTIVATED FLY ASH-BASED GEOPOLYMER AND THEIR APPLICATION IN THE ADSORPTION OF COPPER (II) AND ZINC (II) IONS	Darmayanti et al, (2019)
REMOVAL OF CESIUM FROM RADIOACTIVE WASTE LIQUIDS USING GEOMATERIALS	Zhang et al, (2021)
METAKAOLIN GEOPOLYMER CHARACTERIZATION AND APPLICATION FOR AMMONIUM REMOVAL FROM MODEL SOLUTIONS AND LANDFILL LEACHATE	Luukkonen et al, (2016)

Fonte: Elaborado pelo autor