

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Ana Luisa Abrantes Simões

**SÍNTESE DE GEOPOLÍMEROS A PARTIR DA CAULINITA, METACAULINITA E
ESPODUMÊNIO E SUA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE DE AMOXICILINA**

Belo Horizonte

2021

UFMG/ICEX/DQ. 1439

D. 781

ANA LUISA ABRANTES SIMÕES

**SÍNTESE DE GEOPOLÍMEROS A PARTIR DA CAULINITA, METACAULINITA E
ESPODUMÊNIO E SUA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE DE AMOXICILINA**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Maria Helena Araujo

Coorientadora: Profa. Sara Silveira Vieira

Belo Horizonte

2021

Ficha Catalográfica

S589s Simões, Ana Luisa Abrantes
2021 Síntese de geopolímeros a partir da caulinita,
D metacaulinita e espodumênio e sua aplicação como
adsorvente de amoxicilina [manuscrito] / Ana Luisa
Abrantes Simões. 2021.
[xi], 78 f. : il.

Orientadora: Maria Helena Araujo.
Coorientadora: Sara Silveira Vieira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica - Teses. 2. Caulinita -
Teses. 3. Adsorção - Teses. 4. Antibióticos - Teses.
5. Termogravimetria - Teses. 6. Fluorescência de raio
X - Teses. 7. Raios X - Difração - Teses. 8.
Polimerização - Teses. I. Araujo, Maria Helena,
Orientadora. II. Vieira, Sara Silveira, Coorientadora.
III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Síntese de Geopolímeros A Partir da Caulinita, Metacaulinita e Espodumênio e Sua Aplicação Como Adsorvente de Amoxicilina"

Ana Luisa Abrantes Simões

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Maria Helena de Araujo - Orientadora
UFMG

Profa. Ana Paula de Carvalho Teixeira
UFMG

Prof. Fernando Soares Lameiras
CDTN/CNEN

Prof. Guilherme Ferreira de Lima
UFMG

Belo Horizonte, 26 de abril de 2021.

Documento assinado eletronicamente por **Maria Helena de Araujo, Membro de comissão**, em 26/04/2021, às 12:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.



Documento assinado eletronicamente por **Ana Paula de Carvalho Teixeira, Professora do Magistério Superior**, em 26/04/2021, às 12:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme Ferreira de Lima, Professor do Magistério Superior**, em 26/04/2021, às 12:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Soares Lameiras, Usuário Externo**, em 26/04/2021, às 13:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0683177** e o código CRC **861B402A**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Hudson e Cristina, por todo amor, carinho, dedicação, e pelo apoio incondicional ao meu desenvolvimento acadêmico e pessoal. Eu não teria coragem de seguir sozinha e vocês são grande parte da minha força. À minha irmã gêmea, Ana Clara, por compartilhar comigo absolutamente tudo, nessa conexão e amor que transcende a vida terrena. Ao meu irmão, José Arthur, meu orgulho, que me motiva a ser sempre melhor e mais capaz do que eu acredito que posso ser. À Luna, a dog companheira que apareceu na minha vida, e à Lili, a mais nova integrante da família que já conquistou a todos, por tornarem minha vida melhor diariamente. À minha avó e aos meus tios, primos e sobrinho, agradeço estarem sempre torcendo por mim e trazendo felicidade e alegria ao nosso convívio. Aos meus amigos de longa data, Henrique, Sheridan e às meninas do Recalque, Luiza, Júlia, Maria Clara, Karen, Andrea, Marina, Júlia, Letícia e Luise, agradeço por estarem sempre por mim e não terem desistido da minha amizade, mesmo eu sendo relapsa e sumindo às vezes. Aos meus queridos encontros da graduação, Moacyr, Gisele, Daniel, Grazi, Caseiro, Júlia, Marcela e Ronniel, agradeço o carinho e o apoio sempre, nas dificuldades da graduação e depois nas dificuldades da vida, mas sempre com muita pizza e coca. Obrigada também aos meus fofoqueiros preferidos do Coral da Engenharia, sem vocês a minha vida não teria música nem graça.

À minha orientadora fantástica, Mari, agradeço ter aceitado esse papel de orientadora mesmo quando eu não me mostrava segura na área. O carinho, a amizade e o cuidado durante todo o processo foram essenciais e especiais demais para mim. À minha coorientadora maravilhosa, Sara, agradeço o cuidado, a amizade, e as tantas vezes que me socorreu. Vocês duas me ensinaram o significado de empenho, excelência e ética, e espero um dia conseguir ser 50% das professoras pesquisadoras que vocês são.

Eu não poderia ter escolhido laboratório melhor para entrar do que o Grutam, onde fui acolhida por pessoas incríveis. À Michelle, Rayane, Rubens e Vívian, o desejo por camarão nos uniu e espero que esse companheirismo surreal que surgiu entre nós nos mantenha juntos por muitos anos. Obrigada pelo apoio, pelas conversas, por me ajudarem em tudo que eu precisei dentro e fora do laboratório, pelos cafés, risos, choros, deboches e a gente que lute para seguir nessa carreira, com todos os

percalços, mas muito gratificante. Aos IC's com quem trabalhei, Benson, Amanda, Anna Júlia e Bruna, obrigada pelo auxílio nos experimentos e pela oportunidade de, de alguma forma, ajudar vocês nesse caminho. Espero ter conseguido contribuir de forma positiva nas suas trajetórias e torço pelo sucesso de vocês sempre. À Tatiana e à Samara, mesmo tendo sido breve nosso contato, agradeço a disposição em me auxiliar em todas as minhas necessidades e às conversas sempre sensatas. Aos professores Ana Paula, Rochel e Flávia e a todos os membros e ex-membros do Grutam com quem tive contato, Luisa, Luciene, Ingrid, Vitor, Iza, Nath, Amanda, Eduarda, Carol, Marina, Hudson, Paula e Adriana, guardo com carinho todas as nossas conversas no café, desabafos, cansaços compartilhados e esforços para nos tornamos um grupo melhor e unido.

Agradeço ao Alexandre pelo auxílio com as imagens das estruturas geopoliméricas e da caulinita e metacaulinita. Agradeço à professora Clésia pela realização das análises de fluorescência de raios X e de infravermelho e também à infraestrutura do DQ e técnicos pelas análises de difração de raios X. Agradeço também a todos os funcionários do DQ que sempre me trataram com cortesia e sempre trabalharam para manter o ambiente em condições de trabalho para nós, mesmo durante a pandemia.

Por fim, a todos vocês que me permitiram construir essa caminhada e contribuíram para o meu crescimento, minha gratidão sempre!

“Nada na vida deve ser temido, somente compreendido. Agora é hora de compreender mais para temer menos.”

Marie Curie.

RESUMO

Nesse trabalho foram sintetizados geopolímeros a partir de 3 diferentes precursores: caulinita, metacaulinita e espodumênio. Para a caulinita e metacaulinita, a síntese dos geopolímeros se deu a partir da utilização de solução de hidróxido de sódio 11,75 M e do agente direcionador de estrutura brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) nas porcentagens de 0, 10, 20 e 30% m/m. O tempo de cura foi de 5 dias e posteriormente os materiais foram secos em estufa à 80 °C por 3 horas. Para o espodumênio, realizou-se a síntese hidrotérmica com solução de hidróxido de sódio 19,58 M em temperatura de 200 °C por 24 horas. Após esse período, o material foi seco em estufa por 17 horas. No caso do espodumênio, verificou-se que esse material não é adequado para a produção de geopolímero sem tratamento prévio, uma vez que, por conta da sua estabilidade, não foi possível promover a quebra de sua estrutura utilizando apenas a solução básica, e a utilização do tratamento hidrotérmico favoreceu a formação de outros produtos que não o geopolímero. No caso da caulinita e da metacaulinita, ambas possuíam uma grande quantidade de quartzo, como pôde ser comprovado pelas análises de termogravimetria, fluorescência de raios X e difração de raios X realizadas, o que impediu que a reação de geopolimerização acontecesse em grande extensão, como pôde ser observado pela permanência dos picos relativos ao quartzo nos difratogramas dos materiais geopoliméricos. Esses sistemas também apresentaram a formação de sodalita. Os geopolímeros sintetizados apresentaram valores pequenos de área superficial – entre 4 e 12 m² g⁻¹, mas foi possível verificar que a presença de CTAB influenciou no diâmetro dos poros formados, deslocando-os para valores um pouco maiores e provocando maior uniformização em torno desses diâmetros. De forma geral, verificou-se que, mesmo sendo bastante heterogêneos, os materiais sintetizados a partir da caulinita e da metacaulinita apresentam resultados bastante promissores como agentes adsorventes para a amoxicilina, com destaque para o Geo20 (geopolímero de caulinita com 20% m/m de CTAB) que apresentou $q_{máx} = 199 \text{ mg g}^{-1}$.

Palavras-chave: geopolímero; CTAB; espodumênio; amoxicilina; adsorção; caulinita.

ABSTRACT

In this work, geopolymers were synthesized from 3 different precursors: kaolinite, metakaolinite and spodumene. For kaolinite and metakaolinite, the synthesis of the geopolymers took place using a 11.75 M sodium hydroxide solution and the structure-directing agent hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) in percentages of 0, 10, 20 and 30 wt%. Curing time was 5 days and then the materials were dried in an oven at 80 °C for 24 hours. For spodumene, a hydrothermal synthesis was carried out with a 19.58 M sodium hydroxide solution at a temperature of 200 °C for 3 hours. After this period, the material was dried in an oven for 17 hours. In the case of spodumene, it was found that this material is not suitable to produce geopolymer without previous treatment, since, due to its stability, it was not possible to promote the breakdown of its structure using only the basic solution, and the use of hydrothermal treatment favored the formation of products other than geopolymer. In the case of kaolinite and metakaolinite, both had a large amount of quartz, as evidenced by the thermogravimetry, X-ray fluorescence and X-ray diffraction analyses carried out, which prevented the geopolymerization reaction from happening to a great extent, as could be seen by the permanence of peaks related to quartz in the diffractograms of geopolymeric materials. These systems also presented sodalite formation. The geopolymers synthesized showed small values of superficial area – between 4 and 12 m² g⁻¹, but it was possible to verify that the presence of CTAB influenced the diameter of the pores formed, moving them to slightly larger values and also causing greater uniformity around the diameters. In general, it was found that despite being quite heterogeneous, the materials synthesized from kaolinite and metakaolinite show very promising results as adsorbent agents for amoxicillin, with emphasis on Geo20 (kaolinite geopolymer with 20 wt% CTAB), which presented $q_{\max} = 199 \text{ mg g}^{-1}$.

Keywords: geopolymer; CTAB; spodumene; amoxicillin; adsorption, kaolinite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Rede geopolimérica e suas unidades repetidoras. Adaptado de Davidovits, 1994.....	4
Figura 2: Desenho esquemático do processo de geopolimerização. Elaborada pela autora.	5
Figura 3: Estrutura cristalina da caulinita. Elaborada pela autora.....	7
Figura 4: Desidroxilação da caulinita para formação da metacaulinita. Elaborada pela autora.	7
Figura 5: Estrutura cristalina do espodumênio, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$: tetraedros Si em azul, Al em cinza, Li em verde e O em vermelho. ¹⁴	8
Figura 6: Estrutura química do CTAB. Elaborada pela autora	12
Figura 7: Estrutura molecular da amoxicilina. Elaborada pela autora	15
Figura 8: Geopolímeros de caulinita e metacaulinita após adição da solução ativadora básica.	19
Figura 9: Análise de difração de raios X para caulinita calcinada em diferentes temperaturas.....	26
Figura 10: Análise termogravimétrica para a caulinita e a metacaulinita.	28
Figura 11: Análise de difração de raios X do espodumênio. No caso do quartzo, só foi indicado no difratograma o pico mais proeminente do material.	29
Figura 12: Análise termogravimétrica do espodumênio.....	30
Figura 13: Geopolímeros sintetizados: a) Geo após 5 dias de cura; b) Geo após secagem na estufa; c) MGeo10 dia 0 de cura; d) MGeo10 após secagem na estufa.	31
Figura 14: a) Geo10 dia 0 de cura; b) Geo10 dia 3 de cura, com camada branca correspondente à fluorescência.....	32
Figura 15: Análises termogravimétricas dos geopolímeros de caulinita.	33
Figura 16: Análises termogravimétricas dos geopolímeros de metacaulinita.	34
Figura 17: Análise de difração de raios X para a caulinita e os geopolímeros sintetizados a partir dessa.....	36
Figura 18: Análise de difração de raios X para a metacaulinita e os geopolímeros .	36
Figura 19: Espectros de absorção na região do infravermelho obtidos para os geopolímeros de caulinita.	39

Figura 20: Espectros de absorção na região do infravermelho obtidos para os geopolímeros de metacaulinita.....	39
Figura 21: Curvas de adsorção e dessorção de N ₂ para a caulinita e os geopolímeros derivados.....	41
Figura 22: Curvas de adsorção e dessorção de N ₂ para a metacaulinita e os geopolímeros derivados.	41
Figura 23: a) HespGeo 1 após síntese hidrotérmica. b) HespGeo 3 após secagem na estufa.....	47
Figura 24: Curva obtida para a análise termogravimétrica do HespGeo 3.	48
Figura 25: Análise de difração de raios X para o HespGeo3.	48
Figura 26: Curva analítica para a amoxicilina.	50
Figura 27: Isotermas obtidas para os produtos sintetizados a partir da caulinita.....	52
Figura 28: Isotermas obtidas para os produtos sintetizados a partir da metacaulinita.	52
Figura 29: Curvas cinéticas obtidas para os geopolímeros de caulinita.	59
Figura 30: Curvas cinéticas obtidas para os geopolímeros de metacaulinita.....	59
Figura 31: Ionizações e valores de pK _a para a amoxicilina. Elaborada pela autora.	62
Figura 32: Análise de DRX do material formado a partir do espodumênio em solução básica 10 M por 17 dias.	75
Figura 33: Distribuição de poros obtida pelo método BJH para os geopolímeros a partir da caulinita.....	76
Figura 34: Distribuição de poros obtida pelo método BJH para os geopolímeros a partir da metacaulinita.	77
Figura 35: Concentrações de equilíbrio obtidas para os geopolímeros de caulinita em todos os pontos analisados.....	78
Figura 36: Concentrações de equilíbrio obtidas para os geopolímeros de caulinita em todos os pontos analisados.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Materiais geopoliméricos sintetizados e condições de síntese.	19
Tabela 2: Materiais sintetizados a partir do α -espodumênio e condições de síntese.	20
Tabela 3: Composição química em %m/m da caulinita utilizada obtida por FRX e razão molar Si/Al.	25
Tabela 4: Valores de área superficial calculado por BET, diâmetro médio de poros e áreas de mesoporos obtidos para a caulinita e os geopolímeros derivados.	43
Tabela 5: Valores de área superficial calculado por BET, diâmetro médio de poros e áreas de mesoporos obtidos para a metacaulinita e os geopolímeros derivados.	44
Tabela 6: Valores dos parâmetros de Languimir e Freundlich e seus respectivos R^2 ajustados para os geopolímeros de caulinita.	53
Tabela 7: Valores dos parâmetros de Languimir e Freundlich e seus respectivos R^2 ajustados para os geopolímeros de metacaulinita.	54
Tabela 8: Valores de adsorção máxima obtidos pelas equações de Languimir ou Sips de acordo com o melhor ajuste.	55
Tabela 9: Comparativo das capacidades adsortivas de materiais utilizados na literatura.	57
Tabela 10: Parâmetros dos modelos cinéticos ajustados para os geopolímeros de caulinita.	61
Tabela 11: Parâmetros dos modelos cinéticos ajustados para os geopolímeros de metacaulinita.	61
Tabela 12: Valores de constante C e R^2 para o modelo de BET aplicado aos geopolímeros de caulinita.	75
Tabela 13: Valores de constante C e R^2 para o modelo de BET aplicado aos geopolímeros de metacaulinita.	76
Tabela 14: Valores de eficiência de remoção da amoxicilina para os precursores caulinita e metacaulinita.	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- BET – Análise de área superficial Brunett-Emmer-Teller
- BJH – Análise de Barret, Joyer, Halenda
- CTAB – Brometo de hexadeciltrimetilamônio
- DRX – Difração de raios X
- FRX – Fluorescência de raios X
- Geo – Geopolímero de caulinita sem CTAB
- Geo10 – Geopolímero de caulinita com 10% m/m de CTAB
- Geo20 – Geopolímero de caulinita com 20% m/m de CTAB
- Geo30 – Geopolímero de caulinita com 30% m/m de CTAB
- MGeo – Geopolímero de metacaulinita sem CTAB
- MGeo10 – Geopolímero de metacaulinita com 10% m/m de CTAB
- MGeo20 – Geopolímero de metacaulinita com 20% m/m de CTAB
- MGeo30 – Geopolímero de metacaulinita com 30% m/m de CTAB
- HespGeo – Material obtido da síntese hidrotérmica com o espodumênio
- IV-ATR – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho
- JCPDS – Joint Committee for Power Diffraction Studies
- TG – Análise Termogravimétrica
- UV-Vis – Ultravioleta visível

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1.....	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Justificativa	1
1.2. Objetivos.....	2
1.2.1 Objetivo Geral	2
1.2.2 Objetivos Específicos	2
CAPÍTULO 2.....	3
2. CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 Geopolímeros.....	3
2.2 Caulim.....	6
2.3 Espodumênio.....	8
2.4 Agentes direcionadores de estrutura	9
2.5 Aplicações na indústria civil.....	12
2.6 Adsorção de íons e moléculas orgânicas.....	12
2.7 Contaminantes Emergentes	13
CAPÍTULO 3.....	18
3. METODOLOGIA	18
3.1 Materiais e Reagentes.....	18
3.2 Síntese dos geopolímeros de caulinita e metacaulinita ouro	18
3.3 Síntese hidrotérmica com o α -espodumênio.....	20
3.4 Técnicas de caracterização dos materiais obtidos.....	20
Fluorescência de Raios X (FRX)	20
Análise Térmica.....	20
Difração de Raios X (DRX).....	21
Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV-ATR).....	21

Análise de Adsorção-Dessorção de N ₂	21
3.5 Testes de adsorção de Amoxicilina	21
3.5.1 Curva de calibração.....	22
3.5.2 Isotermas de adsorção.....	22
3.5.3 Estudo cinético.....	23
CAPÍTULO 4.....	24
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
4.1 Caracterização dos materiais precursores.....	24
4.1.1 Caulinita e metacaulinita	24
4.1.2 Espodumênio	28
4.2 Caracterização dos materiais sintetizados.....	31
4.2.1 Geopolímeros de caulinita e metacaulinita	31
4.2.2 Materiais sintetizados a partir do espodumênio	47
4.3 Aplicação dos geopolímeros como materiais adsorventes de amoxicilina	49
4.3.1 Isotermas de adsorção.....	51
4.3.1 Cinética de adsorção.....	57
CAPÍTULO 5.....	63
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	63
CAPÍTULO 6.....	65
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65
APÊNDICE.....	75
Apêndice A.....	75
Apêndice B.....	75
Apêndice C.....	77

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

1.1 Justificativa

Geopolímeros são materiais poliméricos inorgânicos sintetizados a partir da ativação de precursores aluminossilicatos em soluções básicas. Esse material ganhou destaque no cenário mundial devido às suas boas propriedades mecânicas, o que o torna um potencial substituto para outros materiais da indústria civil como cimentos e concretos.¹ Esse tipo de material tem como grande vantagem o fato de sua produção não envolver grandes emissões de gás carbônico, tornando-o um material mais sustentável em comparação aos cimentos convencionais que são comumente comercializados.¹

Para a produção do geopolímero, o material comercial mais utilizado como precursor é a metacaulinita, um aluminossilicato originado a partir da desidroxilação da caulinita em temperaturas entre 400 e 700 °C.² A preferência pela metacaulinita se dá pelo fato dessa possuir estrutura amorfa bastante reativa frente à solução básica – normalmente uma mistura de hidróxido e silicato de sódio ou potássio – o que favorece a ocorrência da geopolimerização.¹ Outros precursores, entretanto, estão sendo estudados, entre eles resíduos industriais como cinzas volantes e lama vermelha.¹ Nesse sentido, a síntese de geopolímeros se mostra também um potencial destino para rejeitos da indústria de mineração, o que solucionaria em parte um problema atual do Brasil.

Apesar do foco na aplicação dos geopolímeros como materiais para a construção civil, outras aplicações têm sido investigadas, entre elas o emprego desse material como agente adsorvente. Tem-se explorado bastante sua ação para a adsorção de metais pesados e na captura de CO₂. Uma aplicação ainda não muito explorada é sua ação como agente adsorvente para contaminantes emergentes. Dentre esses contaminantes estão antibióticos, como a amoxicilina, composto largamente utilizado no Brasil, o que o torna um poluente cada vez mais presente nos sistemas aquosos, criando a necessidade de buscar uma tecnologia de preço acessível que remova esse componente de forma eficiente.³

Dessa forma, esse trabalho tem sua importância na avaliação de novos precursores e novas possibilidades sintéticas para geopolímeros, de forma a obter materiais que possuam outras características e sejam adequados a aplicações como adsorventes para contaminantes emergentes, problema crescente e que ainda carece de soluções de custo acessível que possam ser escalonadas e utilizadas como parte do tratamento de água e esgoto.

1.2. Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Esse trabalho estudou a síntese de geopolímeros utilizando os precursores caulinita, metacaulinita e espodumênio, e sua aplicação como material adsorvente para o antibiótico amoxicilina.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar geopolímeros a partir de caulinita e metacaulinita utilizando o agente direcionador de estrutura brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) nas porcentagens de 0, 10, 20 e 30 % m/m;
- Sintetizar e caracterizar geopolímeros a partir do espodumênio;
- Aplicar e avaliar a eficiência dos materiais sintetizados como agentes adsorventes de amoxicilina;
- Estudar as curvas de equilíbrio de adsorção e cinética de adsorção para esses materiais.

CAPÍTULO 2

2. CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Geopolímeros

Geopolímeros são definidos como materiais poliméricos inorgânicos, produzidos geralmente a baixas temperaturas – entre 25 - 100 °C. São materiais que possuem aplicação potencial em diversas áreas, sendo utilizados tanto na indústria civil, como cimentos e concretos, como em indústrias de alta tecnologia, como componentes de aeronaves.⁴

Descritos pela primeira vez por Joseph Davidovits em 1972, os geopolímeros possuem uma rede tridimensional de moléculas ligadas por ligações covalentes, sendo essas unidades moleculares dependentes dos elementos presentes nos precursores utilizados na reação.⁴ O arranjo mais comum envolve precursores baseados puramente em aluminossilicatos, originando as unidades moleculares observadas na **Figura 1**. A unidade denominada sialato (Si-O-Al-O) – abreviação para silico-oxo-aluminato – consiste em estruturas tetraédricas de SiO₄ e AlO₄ ligadas de maneira alternada pelo compartilhamento dos oxigênios. Ao sialato podem se ligar ainda unidades siloxo (-Si-O-), e a proporção dessas está diretamente relacionada à razão Si/Al existente no geopolímero. Nas cavidades dessa estrutura tridimensional estão presentes cátions que balanceiam a carga negativa proveniente do Al⁺³ tetracoordenado.⁵

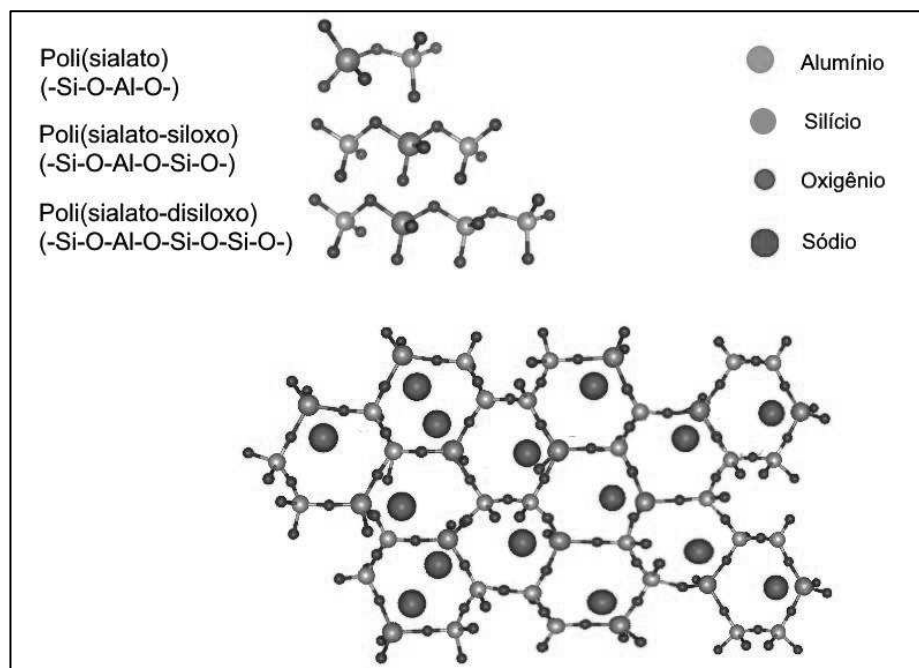
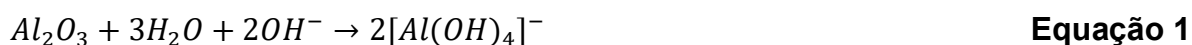


Figura 1: Rede geopolimérica e suas unidades repetidoras. Adaptado de Davidovits, 1994.

A reação de geopolimerização ocorre pela ativação alcalina de um precursor aluminossilicato reativo em condições brandas de temperatura, sendo normalmente realizada em temperatura ambiente. O ativador alcalino pode ser constituído de uma solução de um hidróxido alcalino – geralmente NaOH e KOH – ou uma mistura de hidróxido com um silicato solúvel do mesmo metal.¹ O mecanismo de reação consiste em uma primeira etapa de dissolução-hidrólise da alumina e da sílica advindos do precursor sólido, formando as espécies $Al(OH)_4^-$ e $SiO(OH)_3^-/SiO_2(OH)_2^{2-}$, como descrito nas **Equações 1-3**. A etapa seguinte envolve a condensação desses monômeros em oligômeros que posteriormente se condensam para formar ligações cruzadas, que conferem ao geopolímero a estrutura tridimensional característica. As etapas ocorrem de maneira quase simultânea e estão apresentadas na **Figura 2**.^{6,7}



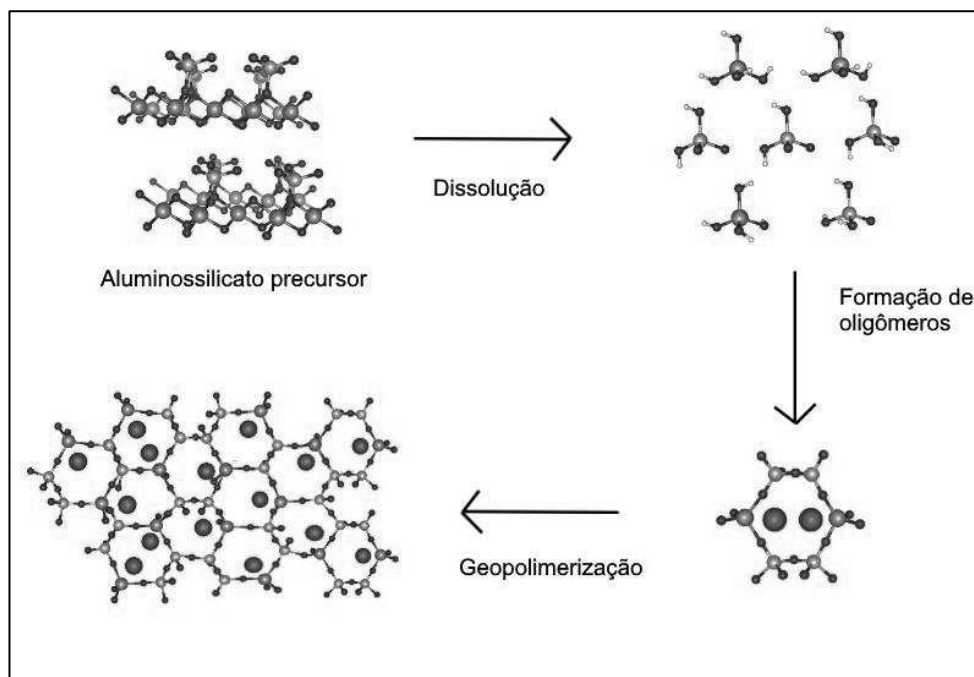


Figura 2: Desenho esquemático do processo de geopolimerização. Elaborada pela autora.

Levando em consideração apenas a estrutura química, qualquer material composto por sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) pode ser um possível precursor para a produção de geopolímeros. Assim, é possível analisar e avaliar a reatividade de diferentes aluminossilicatos em meio alcalino para verificar se esses são adequados à utilização como materiais precursores. Dentre esses, destaca-se a caulinita, mineral argiloso extensivamente investigado como precursor para a produção de geopolímeros.¹

As propriedades mecânicas e químicas do geopolímero formado são dependentes de uma série de variáveis que podem ser modificadas na síntese, como a utilização de diferentes materiais de partida, conteúdo amorfo dos reagentes, composição da solução alcalina utilizada e condições de cura, entre outros. O fator mais amplamente estudado na literatura é a razão Si/Al. Variando a proporção desses elementos, pode-se obter maior resistência ou maior elasticidade; tornar o material mais homogêneo ou mais poroso; e assim adequá-lo à aplicação de interesse.¹

He e colaboradores (2016) observaram que um aumento na razão Si/Al favorecia as propriedades mecânicas do material, devido à maior quantidade de ligações Si-O-Si, porém o tornava menos estável quimicamente. Já a reatividade dos materiais de partida está diretamente relacionada com a composição e a proporção de fase amorfa existente.

Elimbi e colaboradores (2011) estudaram os efeitos de diferentes temperaturas de calcinação de caulinitas nas propriedades de cimentos geopoliméricos, e concluíram que a desidroxilação proveniente da calcinação provoca um “estado de desordem” – amorfização – da estrutura da caulinita, cuja extensão varia com a temperatura de calcinação, alcançando um máximo a 700 °C. Essa desordem favorece a reatividade do material e características do produto sintetizado como tempo de cura e resistência à compressão.

2.2 Caulim

O caulim é um minério argiloso, constituído predominantemente por caulinita. Por conta de suas propriedades físicas e químicas, é um material utilizado na fabricação de diversos produtos como cerâmicas, refratários e papéis. O Brasil detém a sexta maior produção mundial desse mineral, concentrada principalmente nos estados do Amazonas, Amapá e Pará, cujas reservas são do tipo sedimentar. Em outros estados, como Minas Gerais, São Paulo, Goiás e Paraná, predomina o caulim primário, originado da alteração de pegmatitos e do intemperismo de granitos.¹⁰

A caulinita, principal componente do caulim, é um aluminossilicato hidratado de fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, classificado como um filossilicato dioctaédrico 1:1. Possui uma estrutura cristalina composta por folhas octaédricas de AlO_6 e folhas tetraédricas de SiO_4 alternadas, conectadas pelos oxigênios paralelos ao eixo *c* observado na **Figura 3**. As camadas de aluminossilicatos se mantêm unidas por ligações de hidrogênio. Além da caulinita, o caulim também pode conter outros minerais como quartzo (SiO_2), alunita ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) e hematita (Fe_2O_3), entre outros. A presença desses componentes pode afetar propriedades como viscosidade e abrasividade.^{2,10,11}

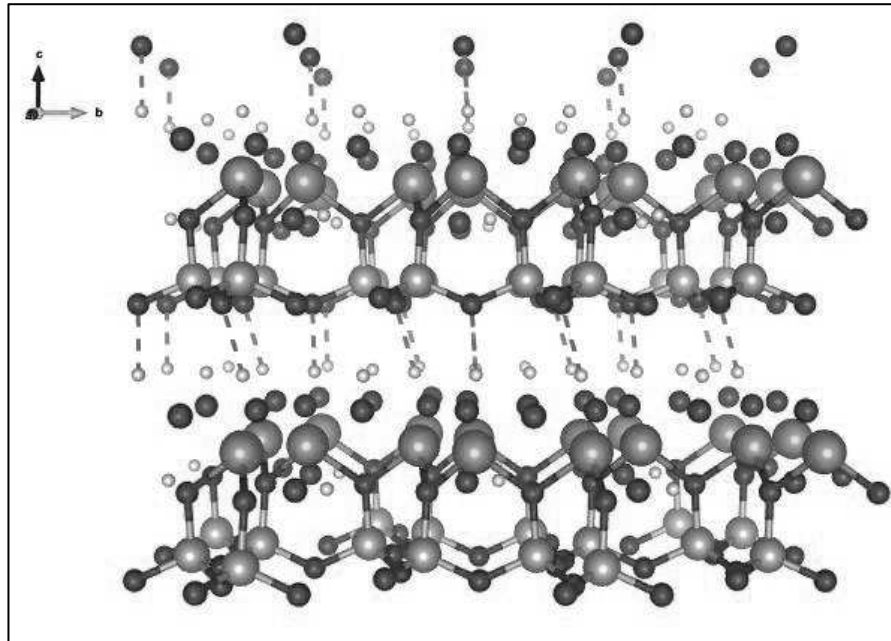


Figura 3: Estrutura cristalina da caulinita. Elaborada pela autora.

Em seu estado natural, a caulinita apresenta uma baixa reatividade frente à solução alcalina, levando à formação de geopolímeros de menor resistência.¹ Por essa razão, antes de ser utilizada como precursor, a caulinita é geralmente transformada em metacaulinita por meio de tratamento térmico em temperaturas entre 600 e 900 °C. A metacaulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) é formada a partir da desidroxilação da caulinita que pode ser observada na **Figura 4**. Esse processo, além de causar uma transição de coordenação dos átomos de alumínio, resultando em uma estrutura com Al tetra e pentacoordenados, resulta também na perda do comportamento cristalino, como pode ser observado em análises de difração de raios X realizadas para a metacaulinita, que possuem formato característico de materiais amorfos.^{2,12}

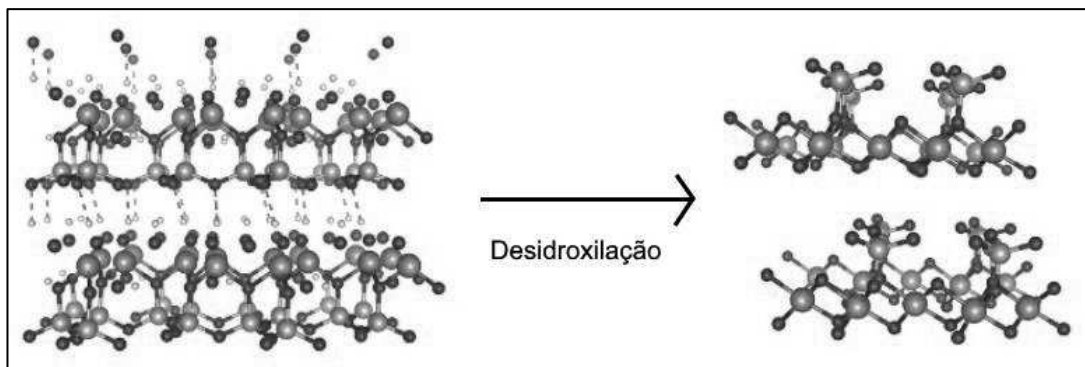


Figura 4: Desidroxilação da caulinita para formação da metacaulinita. Elaborada pela autora.

2.3 Espodumênio

Uma fonte de aluminossilicatos ainda não avaliada como precursor para a síntese geopolimérica é o mineral espodumênio. De composição $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, cujo conteúdo de lítio varia geralmente de 1,35 a 3,56%, esse mineral pertence ao grupo dos piroxênios, com sistema cristalino monoclinico, formando cristais prismáticos tipicamente atenuados. Sua estrutura cristalina é composta de ligações alternadas entre cadeias de AlO_6 e SiO_4 tetraédrico, com sítios ocupados pelo Li hexacoordenado (**Figura 5**). Comumente encontrado como componente de pegmatitos graníticos – rochas ígneas de grãos grosseiros, o interesse comercial pelo espodumênio tem crescido, uma vez que a extração de lítio vem aumentando mundialmente devido ao uso desse metal em baterias para carros e para tecnologias portáteis como smartphones e laptops.^{13,14}

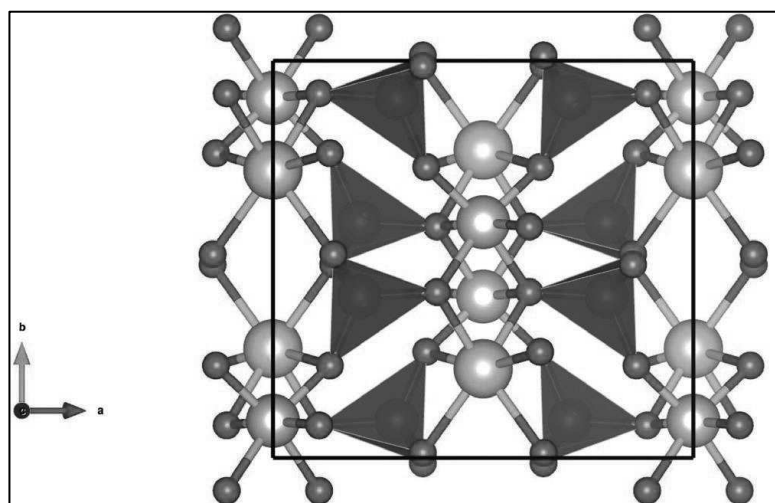


Figura 5: Estrutura cristalina do espodumênio, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$: tetraedros Si em azul, Al em cinza, Li em verde e O em vermelho.¹⁴

Alguns autores estudaram a utilização desse mineral e dos rejeitos provenientes da extração do lítio para a síntese de zeólitas. As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos cuja síntese se assemelha ao geopolímero, em certa extensão, dada a utilização dos mesmos precursores aluminossilicatos e de solução aquosa básica como meio reacional.¹⁵ Assim, considerando algumas características estruturais, geopolímeros podem ser vistos também como os correspondentes amorfos das zeólitas.¹⁶ Bieseki e colaboradores (2013) estudaram a formação de zeólitas a partir do resíduo de extração de lítio do β -espodumênio, fase mais reativa

do espodumênio, obtida após o tratamento desse em temperaturas acima de 1050 °C.¹⁸ A síntese foi realizada com solução de NaOH, como ativador alcalino, em diversas condições, com variações na temperatura e no tempo de envelhecimento, e observou-se que as modificações nessas condições provocaram mudanças nos produtos obtidos. Quando os precursores foram colocados em agitação por 2 horas a 80 °C obteve-se como fases a zeólita A e a sodalita. Já para o experimento realizado em modo estático a 100 °C por 4 horas, formou-se sodalita e zeólita NaP. Oliveira e Pergher (2018), por sua vez, obtiveram a zeólita LPM-12 a partir do mesmo material de partida do estudo anterior. Nesse caso, a síntese se deu com solução alcalina de hidróxido de potássio e triisopropilato de alumínio, que foram misturados ao resíduo de espodumênio e cristalizados em estático a 95 °C, por diferentes tempos de cristalização que variaram de 68 a 76 horas. Xing e colaboradores (2019) investigaram uma rota simultânea de extração de lítio e síntese de zeólitas a partir do α -espodumênio. Nas condições ótimas de tratamento alcalino hidrotérmico com NaOH, em temperatura de 250 °C e agitação de 500 rpm por 2 horas, os autores obtiveram extração de lítio de 95,8% e a formação de hidroxisodalita como fase zeolítica.

2.4 Agentes direcionadores de estrutura

Agentes direcionadores de estrutura são compostos utilizados para controlar a estrutura de poros e a tipologia que se deseja obter na síntese de materiais estruturados.²¹ Algumas moléculas orgânicas podem funcionar como agentes direcionadores, mas para isso devem atender a alguns requisitos, como possuir polaridade, tamanho, carga, rigidez e formato adequados. Além disso, a molécula deve ser solúvel em água, mas não deve formar complexos com esse solvente em grande extensão. Nesse sentido, compostos surfactantes quaternários de amônio apresentam características adequadas para serem utilizadas com esse fim. Acredita-se que essas moléculas agem de forma a ocupar buracos dentro da estrutura, sendo que poucas funcionam verdadeiramente como um *template*. Entre as moléculas comumente utilizadas estão o sal de trimetilamônio e mais recentemente cátions fosfônio.¹⁵

A utilização desses agentes é prática corrente, por exemplo, na síntese de zeólitas. Sem a utilização desses *templates*, a síntese desses materiais geralmente origina estruturas microporosas, o que poderia limitar suas aplicações como agentes

adsorventes e catalisadores. Assim, parte do desenvolvimento da química das zeólitas envolveu também a busca por tecnologias de alargamento de poros e diferentes agentes direcionadores que pudessem levar o material à estrutura desejada.²² Na síntese de zeólitas, essas moléculas não são tão específicas como esperado, podendo o mesmo agente estruturante levar a diferentes estruturas zeolíticas dependendo das condições de síntese.¹⁵

A utilização de moléculas orgânicas surfactantes como *templates* também tem aplicação na obtenção de outros materiais silicatos mesoporosos, como a MCM-41, o primeiro sólido mesoporoso sintetizado que apresentou regularidade no arranjo de poros com pequena distribuição de tamanho. Sua síntese pode ocorrer de maneira similar às zeólitas, e os surfactantes são posteriormente removidos por calcinação do produto, deixando então “buracos” na rede de silicato.²²

No que diz respeito aos geopolímeros, sua aplicação como isolante térmico e acústico e como adsorvente favoreceu a busca por rotas alternativas para sintetizar geopolímeros menos densos e mais porosos, o que foi obtido quando moléculas direcionadoras de estrutura foram incorporadas na síntese dos geopolímeros. Dentre os compostos mais utilizados estão o peróxido de hidrogênio, pós metálicos e sílica pirogênica, cuja ação se dá pela reação desses materiais em meio alcalino, levando à formação de gás oxigênio ou hidrogênio, conforme as **Equações 4 e 5**.²³



Apesar da utilização desse tipo de composto dispensar o tratamento térmico após a síntese, os geopolímeros formados não exibem bom comportamento mecânico dada a grande distribuição no tamanho dos poros formados (entre 0,5 e 3,0 mm).²⁴ A utilização de outro tipo de direcionador, como os surfactantes, pode favorecer a homogeneidade dos poros, otimizando as propriedades mecânicas e adsorventes. MASI e colaboradores (2014) realizaram um estudo comparativo entre a utilização de alumínio metálico, peróxido de hidrogênio e o surfactante comercial Sika[®] Lightcrete O2 como agentes direcionadores. A utilização do alumínio e do peróxido de hidrogênio

resultaram na formação de poros maiores e não-uniformes (entre 500-3500 μm para o alumínio e entre 200-1500 μm para o H_2O_2). Já a utilização do surfactante resultou em poros com distribuição mais homogênea, entre 30-60 μm . Além disso, a combinação do surfactante com os outros agentes otimizou a ação desses, criando maior homogeneidade de poros e evitando o colapso dos mesmos, como sugerem os autores. Cilla e colaboradores (2014) utilizaram os surfactantes comerciais Tween 80 (monooleato de polioietileno 20 sorbitano - $\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{O}_{26}$) e Triton X-100 (polietilenoglicol tert-octil-fenil éter) para a produção de geopolímeros porosos, por meio do método de *gelcasting*, e obtiveram geopolímeros com boa quantidade de macroporos homogêneos, que corresponderam a até 80% do volume do material no caso do geopolímero sintetizado com 4%*m/m* de Triton e agitação de 1500 rpm.

O brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) é um sal quaternário de amônio de cadeia longa (C_{16}) cuja estrutura pode ser visualizada na **Figura 6**. Foi utilizado como agente formador de mesoporos de maneira bem-sucedida na síntese de diversos materiais, dentre eles destaca-se a sílica mesoporosa MCM-48, óxidos de manganês de estruturas hexagonais e cúbicas e sulfeto de estanho (IV) mesoestruturado.^{22,27-29} Em trabalhos recentes, Wang e colaboradores (2017) relataram a utilização de CTAB na síntese de zeólitas e observaram a formação de um composto zeolítico do tipo ZSM-11/5, que apresentou maiores valores de área superficial e volume de mesoporos quando comparado às zeólitas formadas a partir da utilização de íons de tetrabutilamônio como *template*, que são comumente utilizados para a síntese desse material. Bouna e colaboradores (2020) avaliaram geopolímeros preparados sem a adição de CTAB, com a adição de CTAB e com a mistura de CTAB e água oxigenada, e observaram que os geopolímeros em que foram adicionados os agentes direcionadores apresentaram aumento de área superficial e aumento do volume de mesoporos na estrutura, quando comparados com o geopolímero produzido sem esses. O mesmo efeito de aumento de área superficial e porosidade em geopolímeros foi observado no trabalho de Singhal e colaboradores (2017), onde apenas o CTAB é utilizado como surfactante.

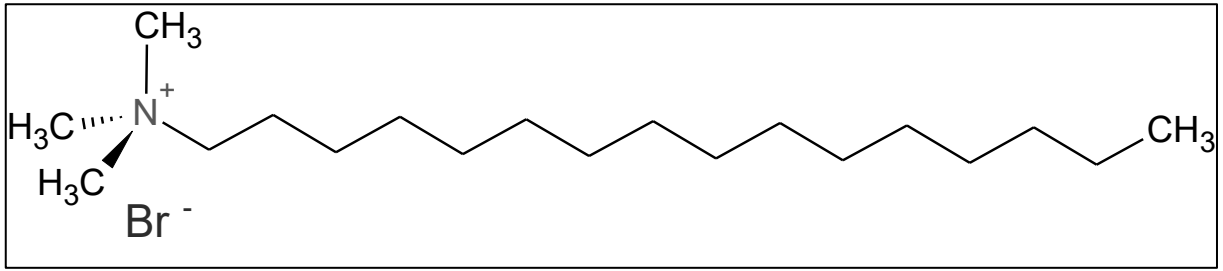


Figura 6: Estrutura química do CTAB. Elaborada pela autora

2.5 Aplicações na indústria civil

Características como endurecimento rápido, alta resistência à compressão já nos primeiros dias de cura, estabilidade química, resistência a altas temperaturas e baixa permeabilidade, além de sua produção não envolver grandes emissões de CO₂, tornam os geopolímeros materiais promissores para diversas aplicações, desde construção civil a adsorção.¹ Diversos trabalhos estudaram o geopolímero como um potencial substituto para componentes como tijolos, cimentos, concretos e agregados, e obtiveram diversos materiais com resistência compressiva adequada e por vezes superior aos utilizados convencionalmente.^{33–36} Eles também apresentaram resultados promissores para aplicação como isolante térmico.³⁷

Grande parte dos trabalhos envolvendo geopolímeros tem como foco o reaproveitamento de rejeitos industriais. As cinzas volantes são os precursores mais estudados e os geopolímeros obtidos possuem boas propriedades mecânicas no geral.^{36,38–40} Outros resíduos cujas composições os tornaram promissores para a utilização na síntese de geopolímeros são o rejeito proveniente da extração de alumínio,^{33,41,42} lodo de estação de tratamento de água;^{43,44} e rejeitos de mineração de diversos minérios.^{45–48} A vantagem da transformação desses rejeitos em geopolímeros reside principalmente na grande quantidade de material que pode ser utilizada na fabricação sem que o produto final perca suas qualidades, o que poderia significar um destino adequado e ambientalmente correto para grande parte dos rejeitos produzidos na indústria de mineração hoje em dia.

2.6 Adsorção de íons e moléculas orgânicas

Geopolímeros tem encontrado aplicação em processos envolvendo adsorção, especialmente em sistemas em que o adsorvato são íons de metais pesados. Cheng e colaboradores (2012) sintetizaram geopolímero a partir do caulim em solução de

NaOH e silicato de sódio e o testaram para a adsorção de íons Pb^{+2} , Cu^{+2} , Cr^{+3} e Cd^{+2} . Em seus experimentos, os autores verificaram uma boa eficiência do material para a remoção desses íons, com destaque para o Pb^{+2} , para o qual a capacidade adsortiva do geopolímero foi de 100 mg g^{-1} em pH 4. Destacam ainda o aumento da adsorção com a temperatura, evidenciando que a adsorção nesse caso pode ter ocorrido pelo mecanismo de troca iônica. Rasaki e colaboradores (2019) comentam os bons resultados obtidos para a remoção de Ca^{+2} , o que torna o geopolímero um agente promissor para ser utilizado em abrandamento de água dura. Além disso, Waijarean e colaboradores (2017) realizaram testes de lixiviação para geopolímeros produzidos a partir de rejeitos de tratamento de água, compostos majoritariamente de quartzo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3), muscovita ($(K, Ba, Na)_{0,75}(Al, Mg, Cr, V)_2(Si, Al, V)_4O_{10}(OH, O)_2$) e haloisita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), aos quais foram incorporados Fe, Cr e Zn. Obtiveram-se capacidades de retenção acima de 99% para o melhor material sintetizado, destacando a possibilidade da utilização dos geopolímeros para imobilização e armazenamento de metais pesados.

Há também estudos promissores que tratam da adsorção de compostos orgânicos como o azul de metileno. El Alouani e colaboradores (2019), utilizando geopolímeros sintetizados a partir da metacaulinita, obtiveram capacidade adsortiva máxima de $43,48 \text{ mg g}^{-1}$ para esse composto. Verificaram também que as condições ótimas de adsorção ocorreram em meio básico, o que está relacionado ao caráter catiônico do azul de metileno e ao ponto de carga zero do geopolímero, que foi obtido em pH 9. Novais e colaboradores (2019) testaram a adsorção de azul de metileno em esferas de geopolímeros de cinzas volantes e obtiveram capacidade adsortiva de $30,1 \text{ mg g}^{-1}$. Análises de potencial zeta identificaram carga superficial negativa para os geopolímeros formados por toda a faixa de pH estudado – de 3 a 12 – o que explica a boa remoção desse contaminante que tem caráter catiônico.

2.7 Contaminantes Emergentes

Os contaminantes emergentes são substâncias que tem gerado preocupação por conta dos riscos potenciais aos humanos e aos sistemas ecológicos. O termo se refere não apenas a certos tipos de compostos químicos, mas está intimamente relacionado às suas propriedades, fontes e efeitos contínuos no ambiente, de forma que a definição é ampla e inclui diversos tipos de compostos.^{53,54} Bhandari e

colaboradores (2009) os definiram como químicos antropogênicos predominantemente sintéticos, não-regulados, que ocorrem em quantidades traço em diversos ambientes como no solo, nas águas e no ar, sendo substâncias que persistem no ambiente e podem ser capazes de alterar características fisiológicas.

A ocorrência generalizada desses contaminantes na natureza é derivada de processos antropogênicos e inclui substâncias como drogas ilícitas, produtos de higiene, nanopartículas, pesticidas, farmacêuticos, entre outros. Alguns desses produtos tem comportamento similar a poluentes orgânicos persistentes, sendo altamente resistentes à degradação e bioacumulativos. Esses compostos têm sido detectados não apenas em ambientes externos como corpos d'água, mas também em sangue e tecidos animais.⁵⁴ Em 2011, aproximadamente 40.000 compostos orgânicos já haviam sido identificados como contaminantes emergentes, sendo que alguns desses químicos são comprovadamente danosos para peixes e outros animais. Diversas agências ambientais como a NOAA (*National Ocean and Atmospheric Administration*) estão gastando recursos e esforços para monitorar as concentrações desses compostos em águas superficiais, sedimentos e animais aquáticos.⁵⁶

Um dos maiores desafios de lidar com contaminantes emergentes é a avaliação dos riscos à saúde à curto e a longo prazo, dado o pouco conhecimento sobre a toxicidade e comportamento ambiental desses compostos. Além disso, ainda é necessário desenvolver técnicas analíticas capazes de separar e quantificar de maneira mais precisa esses contaminantes, dadas as quantidades traço em que normalmente se encontram nos ambientes. Outras questões importantes são a falta de regulamentação ambiental aplicada ao descarte e a ineficiência dos tratamentos de água e esgoto na retirada desses compostos.⁵⁴

Starling e colaboradores (2019), em seu trabalho revisional, estudaram o panorama geral dos contaminantes emergentes no Brasil e concluíram que os estudos ainda são escassos no tema e envolvem predominantemente Rio de Janeiro e São Paulo, de forma que se faz necessário um estudo mais amplo de outras regiões para um melhor diagnóstico, uma vez que os polos agrícolas encontram-se em sua maioria em outras partes do país, onde pode haver a ocorrência maior de pesticidas e agrotóxicos. Os valores de diversos contaminantes estudados, entretanto, são comparáveis aos encontrados mundialmente, alguns maiores ou menores a depender da frequência de utilização do composto no Brasil. Além disso, diferentemente dos

Estados Unidos e da Europa, o Brasil ainda não possui legislação ambiental específica que regule o monitoramento e as concentrações limites dessas substâncias. Apesar de algumas delas já possuírem regulamentação da ANVISA em suas concentrações limites para água potável, essa medida ainda é insuficiente para proteger a biodiversidade brasileira, uma vez que essas substâncias ainda estão sendo lançadas nos corpos d'água. Os autores destacam também que, no Brasil, são utilizadas tecnologias de tratamento biológico, como sistemas de lodo ativado e UASB (reator anaeróbico de fluxo ascendente) para tratamento de matéria orgânica.

O tratamento de contaminantes emergentes exigiria a inclusão de estágios de tratamento avançado como radiação UV-C (ondas ultravioletas de 100 a 280 nm), ozonização e cloração, que se mostraram adequados para remover alguns dos compostos considerados contaminantes emergentes. Ainda assim, apenas 54% do esgoto gerado é coletado no Brasil, e desse montante apenas 70% passam por tratamento, de forma que ainda haveria grande parte dos contaminantes chegando aos corpos d'água.

Dentre os contaminantes emergentes estão alguns antibióticos bastante utilizados pela população mundial, como a amoxicilina. A amoxicilina é um antibiótico de amplo espectro, derivado da penicilina, cuja estrutura está apresentada na **Figura 7**.⁵⁷ Em 2018, a Organização Mundial de Saúde (OMS) publicou um estudo com 65 países e regiões acerca do consumo de antibióticos, e concluiu que a amoxicilina estava entre os antibióticos mais consumidos do mundo. Especificamente no Brasil, que apresentou um consumo de 2225,47 toneladas de antibióticos em 2016, 53,4% corresponderam a antimicrobianos β -lactâmicos do grupo das penicilinas, grupo no qual está inserida a amoxicilina.⁵⁸

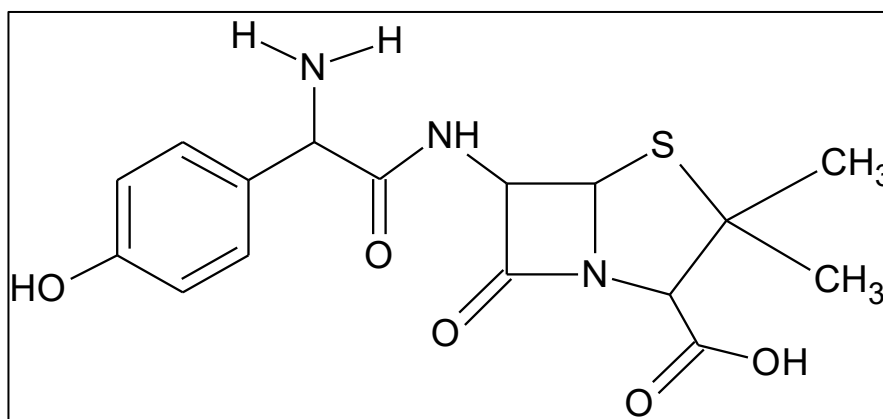


Figura 7: Estrutura molecular da amoxicilina. Elaborada pela autora

Sendo um antibiótico, é constante a preocupação com a possibilidade de que a presença desse composto no ambiente possa favorecer o surgimento e aumento de bactérias resistentes. Além disso, há também a preocupação em entender os efeitos adversos que esse composto pode causar em outros organismos, mesmo ocorrendo em quantidades traço. Chowdhury e colaboradores (2020) identificaram, na Índia, resíduos de amoxicilina presentes em amostras de leite cru e pasteurizado em quantidades de 2299,56 e 1003 µg/ml, respectivamente, valores muito acima do indicado para consumo pela Comissão Europeia, que é de 4 µg/ml. Os resíduos extraídos do leite foram utilizados para estudos em embriões de peixes-zebra, e os autores observaram que a presença do contaminante afetou o desenvolvimento do corpo dos embriões e provocou danos ao DNA desses. Assim, é de extrema importância o estudo de tecnologias capazes de remover esse contaminante dos sistemas aquosos.

Dentre as técnicas de remoção existentes, as mais aplicadas a contaminantes emergentes são os processos oxidativos avançados e a adsorção. Jiménez-Totzintle e colaboradores (2018) estudaram a fotocatalise heterogênea aplicada aos contaminantes bisfenol A (BPA), acetamiprida (ACP) e imazalil (IMZ), e às bactérias resistentes *Pseudomonas aeruginosa* e *Bacillus subtilis*, em matriz composta por amostras retiradas do esgoto tratado do Rio de Janeiro, e obtiveram remoção de 62%, 21% e pouco mais de 5% para BPA, IMZ e ACT, além da inativação da bactéria *Pseudomonas aeruginosa*, utilizando a combinação de luz UVA/TiO₂ imobilizado/H₂O₂. Os autores destacam que a complexidade da matriz estaria provocando a desativação de vários sítios do catalisador imobilizado, diminuindo sua eficiência e justificando a introdução do agente aceptor de elétrons H₂O₂. Kidak e colaboradores (2018) estudaram a remoção de amoxicilina por meio da utilização de frequências ultrassônicas e ozonização, e obtiveram a maior eficiência de remoção (>99%) em menor tempo (10 min) com a combinação das duas técnicas em pH 10. É necessário pontuar, entretanto, que a mineralização do composto foi de apenas 45%, o que significa que parte do composto degradado gerou derivados orgânicos que também podem ser danosos ao ambiente.

A remoção por adsorção para contaminantes emergentes tem sido bastante estudada dada sua relativa simplicidade e a possibilidade de não haver degradação do contaminante. Assim, diferentes tipos de materiais têm sido testados como

adsorventes em função da sua área superficial e das interações físico-químicas que esses podem realizar com os compostos a serem adsorvidos. Bhadra e colaboradores (2017) sintetizaram carbonos porosos por meio da utilização de estruturas metal-azolato e obtiveram, para o material mais eficiente, valores de adsorção entre 200 e 300 mg g⁻¹ para os contaminantes ácido salicílico, ácido clofíbrico, diclofenaco de sódio e bisfenol A, e quase 400 mg g⁻¹ para o oxobenzeno, após 12 horas de contato.

Estudando especificamente a adsorção de amoxicilina, Mohammadi e colaboradores (2015) utilizaram nanotubos de carbono de paredes múltiplas para adsorção de amoxicilina e obtiveram uma capacidade de adsorção de 22,9 mg g⁻¹ nas condições de pH entre 4 e 8. O material apresentou melhores resultados que carvão ativado e fulereno testados nas mesmas condições. Zha e colaboradores (2013) realizaram experimentos com bentonita modificada com surfactantes orgânicos para adsorção de amoxicilina e obtiveram 26,18 mg g⁻¹ de capacidade de adsorção para o melhor material sintetizado. Além disso, em testes com amostras de esgoto industrial contendo concentrações de amoxicilina de 105,7 mg L⁻¹ e 16,5 mg L⁻¹, constataram a eficiência de 81,9 e 87,5%, respectivamente, na remoção de amoxicilina desses sistemas, com uma razão de adsorvente/amostra de 1g/250mL, destacando a possibilidade de aplicação desses adsorventes em matrizes mais complexas.

Ribeiro-Santos e colaboradores (2019) estudaram a adsorção de amoxicilina em compósito de sílica mesoporosa MCM-41/CTAB e, apesar de o material possuir área superficial baixa – 5m² g⁻¹, apresentou capacidade adsortiva de 55 mg g⁻¹ em temperatura de 10 °C, capacidade comparável a carvão ativado de grande área superficial. Salviano e colaboradores (2018), por sua vez, investigaram a utilização de nanopartículas de ferro suportadas em MCM-41 e obtiveram capacidade de adsorção de 25 mg g⁻¹ para o material sintetizado com 20% de ferro e calcinado a 150 °C. Os autores pontuam ainda que os materiais são mais eficientes em pH 5, apesar de nesse meio tanto o adsorvente como o adsorvato possuírem cargas superficiais positivas, e atribuem esse fato à possível complexação da amoxicilina com os íons de Fe⁺³.

CAPÍTULO 3

3. METODOLOGIA

3.1 Materiais e Reagentes

O α -espodumênio investigado foi cedido pela empresa AMG Mineração, localizada em Nazareno – Minas Gerais. A caulinita do tipo amarelo ouro, utilizada para a síntese dos geopolímeros, foi adquirida da empresa Minas Silício, localizada na base operadora Jequitibá em Jequitibá – Minas Gerais. O brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) com pureza $\geq 98\%$ foi obtido da Sigma-Aldrich e o hidróxido de sódio micropérola P.A. foi adquirido da Vetec Química Fina.

3.2 Síntese dos geopolímeros de caulinita e metacaulinita ouro

Inicialmente, amostras de caulinita foram submetidas a tratamento térmico em temperaturas de 350, 450, 550, 650 e 800 °C, a fim de verificar a melhor temperatura para a realização da calcinação desse material e obtenção da metacaulinita. Após essa etapa, parte da caulinita foi então calcinada a 600 °C por 3 horas, para a formação da metacaulinita. A calcinação foi feita em forno tubular Thermo Scientific, Lindberg Blue M, com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ em atmosfera ambiente. Tanto a caulinita quanto a metacaulinita foram utilizadas como precursores para a produção do geopolímero, originando dois grupos de amostras nomeados como Geo e MGeo, respectivamente.

O método de síntese adotado para os geopolímeros foi adaptado do trabalho de Milagre (2019). 3 g do precursor foram misturados a uma quantidade adequada de solução de 11,75 M de NaOH, indicada na **Tabela 1**, de forma que a mistura alcançasse a consistência desejada. Nas amostras em que o surfactante CTAB estava presente, esse foi dissolvido antes na solução de NaOH, seguido da adição do precursor. A mistura foi então colocada em um recipiente de plástico e deixada destampada conforme apresentado na **Figura 8**, em condições ambientes, até que se apresentasse mais seca e endurecida. Ao alcançar o aspecto desejado, a amostra foi então aquecida a 80 °C por 3 horas em estufa Fanem, modelo 315 SE. Por fim, a amostra foi pesada, macerada e guardada em recipiente plástico. O nome das amostras indica, então, o precursor utilizado e a porcentagem de CTAB colocado em

relação à massa do precursor. Os geopolímeros sintetizados com CTAB foram posteriormente calcinados a 300 °C por 2 horas, com rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, para a decomposição desse composto.

Tabela 1: Materiais geopoliméricos sintetizados e condições de síntese.

Identificação do material	Precursor	Quantidade de CTAB (%m/m)	Quantidade de solução de NaOH (mL)	Tempo em condições ambiente (dias)
Geo	Caulinita	0	1,5	5
Geo10	Caulinita	10	1,5	5
Geo20	Caulinita	20	1,5	5
Geo30	Caulinita	30	1,5	5
MGeo	Metacaulinita	0	1,5	5
MGeo10	Metacaulinita	10	1,5	5
MGeo20	Metacaulinita	20	1,5	5
MGeo30	Metacaulinita	30	1,5	5



Figura 8: Geopolímeros de caulinita e metacaulinita após adição da solução ativadora básica.

3.3 Síntese hidrotérmica com o α -espodumênio

3 g de α -espodumênio foram misturados a 2,35 gramas de NaOH e a uma quantidade variável de água indicada na **Tabela 2**. A mistura, então, foi despejada em um reator, que foi fechado e colocado em uma mufla por 24 horas, em temperatura variável para cada amostra. O material foi então retirado da mufla, separado do líquido e seco em estufa a 80 °C por 17 horas. O material foi macerado e guardado em recipiente plástico.

Tabela 2: Materiais sintetizados a partir do α -espodumênio e condições de síntese.

Identificação do material	Quantidade de água (mL)	Temperatura de síntese (°C)
HespGeo 1	5,0	100
HespGeo 2	3,0	100
HespGeo 3	3,0	200

3.4 Técnicas de caracterização dos materiais obtidos

Fluorescência de Raios X (FRX)

Os materiais precursores do geopolímero – caulinita e espodumênio – foram submetidos a análise por fluorescência de raios X para avaliação de sua composição química. As análises foram realizadas no laboratório 157 do departamento de química da UFMG, em espectrômetro portátil de fluorescência de raios X por reflexão total, S2 PICOFOX™ TXRF (Bruker Nano GmbH, Alemanha), equipado com tubo de Mo K α 17,5 keV operando nas condições de 600 μ A, 50 kV, 50 W.

Análise Térmica

Os precursores e materiais sintetizados a partir da caulinita foram submetidos a análises de termogravimetria (TG) feitas em equipamento de análise térmica da Shimadzu, modelo 60H, com porta amostra de alumina. Cerca de 1 a 2 mg de material foram colocados no porta-amostra, e as análises ocorreram da temperatura ambiente a 900 °C, com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 mL min⁻¹.

Os precursores e materiais sintetizados a partir do espodumênio foram submetidos a análises de TG feitas em termobalança da NETZSCH modelo STA 449 F3, acoplada a um espectrômetro de massas NETZSCH Aëolos modelo QMS 403C. Massas entre 10-15 mg de amostra foram aquecidas até 1000 °C, com taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹ e um fluxo de ar sintético a 20 mL min⁻¹.

Difração de Raios X (DRX)

Todos os precursores e materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios X. As medidas foram realizadas na infraestrutura do Departamento de Química, em equipamento da Shimadzu modelo XRD-7000, utilizando um tubo de cobre no intervalo de 2θ entre 10-70°, com velocidade de 4 ° min⁻¹ e porta amostra de alumínio.

Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV-ATR)

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas para os geopolímeros sintetizados a partir da caulinita e da metacaulinita, no laboratório 157/173 do Departamento de Química da UFMG, em espectrofotômetro da marca PerkinElmer, Frontier Single Range – MIR, no módulo de ATR, com faixa de análise de 4000 a 550 cm⁻¹.

Análise de Adsorção-Dessorção de N₂

Para a determinação da área superficial específica dos precursores e dos materiais sintetizados, medidas de adsorção e dessorção de N₂ a 77K foram realizadas em equipamento Autosorb iQ da Quantachrome Instruments. As amostras passaram primeiro por uma etapa de degaseificação a 200 °C durante 6 horas, seguida da adsorção e dessorção e utilização do método BET (Brunauer, Emmett e Teller) para o cálculo da área superficial específica.

3.5 Testes de adsorção de Amoxicilina

Os testes de adsorção de amoxicilina foram realizados apenas com os geopolímeros sintetizados a partir da caulinita e da metacaulinita. Para as soluções de amoxicilina preparadas com concentração de 50 ppm, foram realizadas medidas

do pH do meio antes da introdução dos geopolímeros e após a introdução dos geopolímeros e realização dos experimentos de adsorção.

3.5.1 Curva de calibração

Amoxicilina pura foi dissolvida em água destilada em diversas concentrações entre 0 e 300 ppm. As soluções foram analisadas por espectroscopia de absorção molecular no ultravioleta-visível (UV-Vis), em espectrômetro da Shimadzu, modelo 2550, de caminho ótico de 1 cm com faixa de varredura entre 800 – 200 nm, utilizando cubeta de quartzo. As medidas foram realizadas em duplicata. Com os valores de intensidade correspondentes a cada concentração, para $\lambda = 273$ nm, foi construída a curva de calibração.

3.5.2 Isotermas de adsorção

Em um tubo Falcon, 10 mg de amostra foram adicionados a 10 mL de solução de amoxicilina com concentrações de 25, 50, 100, 150, 200, 250 e 300 ppm. Os tubos foram fechados e agitados em shaker Ovan OL30-HE a 200 rpm, por 24 horas. Após esse tempo, o material foi filtrado com o auxílio de um filtro de seringa hidrofílico com tamanho de poro de 0,45 μm da Millipore, modelo Millex-HV. O líquido filtrado foi analisado por espectroscopia de UV-Vis e as intensidades de absorção obtidas pra $\lambda = 273$ nm foram ajustadas à curva de calibração, obtendo-se, assim, as concentrações de amoxicilina após o contato com o material por 24 horas. Os dados experimentais obtidos foram ajustados aos modelos de isoterma de Langmuir (**Equação 6**), Freundlich (**Equação 7**) e Sips (**Equação 8**) para verificar qual se ajusta melhor aos materiais estudados.

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação 6}$$

$$q_e = K_F C_e^{1/\eta} \quad \text{Equação 7}$$

$$q_e = Q_{sm} \frac{K_S C_e^b}{1 + K_S C_e^b} \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

C_e (mg L⁻¹) é a concentração de adsorvato no equilíbrio;

q_e (mg g^{-1}) é a quantidade adsorvida;

Q_m (mg g^{-1}) é a quantidade máxima adsorvida;

K_L (L mg^{-1}) é a constante de Langmuir no equilíbrio;

K_F (g^{-1}) é a constante de Freundlich;

η é um parâmetro empírico referente à eficiência do processo;

Q_{sm} (mg g^{-1}) é a quantidade máxima adsorvida no modelo Sips;

K_s (L g^{-1}) é a constante de Sips.

3.5.3 Estudo cinético

Para o estudo cinético, foi utilizada uma solução de amoxicilina com concentração de 100 ppm, e o experimento foi realizado em duplicata. 100 mg de material foram misturados a 100 mL de solução de amoxicilina em um béquer, sob agitação magnética de 200 rpm, tampados com filme plástico. Com o auxílio de uma seringa e o filtro hidrofílico, alíquotas foram retiradas do béquer e lidas no espectrômetro de UV-Vis, nos tempos de 0, 15, 30, 45, 60, 120, 240, 360 e 480 minutos. A determinação da concentração de equilíbrio foi realizada pelo acompanhamento da banda em $\lambda = 273$ nm. Os dados experimentais obtidos foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (**Equação 9**) e pseudo-segunda ordem (**Equação 10**).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Equação 9}$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad \text{Equação 10}$$

Onde:

t (min) = tempo de adsorção

k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem;

q_t (mg g^{-1}) é a quantidade adsorvida em um determinado tempo t;

q_e (mg g^{-1}) é a quantidade adsorvida no equilíbrio;

k_2 (min^{-1}) é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos materiais precursores

4.1.1 Caulinita e metacaulinita

A caulinita foi analisada por fluorescência de raios X para esclarecimento de seus principais componentes. Como esperado, os maiores componentes são alumínio e silício, conforme pode ser verificado na **Tabela 3**. Além disso, essa caulinita possui também um conteúdo de ferro superior ao que seria comum para outras caulinitas. Essa característica já era esperada dada a cor amarelo ouro do material e a informação dada pelo fornecedor sobre a presença desse componente. Potássio e titânio também estão presentes, porém em menores porcentagens. Como comentado por Papa e colaboradores (2015), a presença de outros metais na composição do geopolímero pode provocar alterações na rede geopolimérica, além da formação de fases externas ao geopolímero que provocam mudanças nas características microestruturais e nas propriedades físico-químicas do material, sendo necessária a investigação desses, principalmente considerando a aplicação desse produto na imobilização de metais pesados. No caso específico de precursores contendo ferro, o geopolímero pode ter o alumínio de sua estrutura parcialmente substituído pelo metal, formando em sua composição unidades conhecidas como ferro-sialatos – Fe-O-Si-O-Al-Si-O.⁴ Em estudo utilizando cinzas volantes com diferentes conteúdos de ferro, Rickard e colaboradores (2011) perceberam que uma quantidade maior de ferro no precursor incorria em uma diminuição maior da resistência dos geopolímeros após exposição a altas temperaturas (1000°C), fato atribuído à oxidação do ferro, que provocou a mudança de coloração de cinza para avermelhado e também o surgimento de rachaduras na superfície do material. Já Hairi e colaboradores (2015), estudando a síntese de geopolímeros a partir da lama vermelha, identificaram a presença de hematita na formulação final do geopolímero, concluindo que não houve participação do material da reação geopolimérica, mantendo inalterada sua estrutura e pouco influenciando nas suas características estruturais.

É importante ressaltar que, pela fórmula estrutural da caulinita - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ – esperava-se uma razão molar Si/Al próxima de 1, entretanto foi observada uma

razão de 2,25. Essa observação sugere que, no caulim utilizado, estão presentes em grandes quantidades outras estruturas que contém silício e que não são caulinita. A existência dessas estruturas pode afetar a formação do geopolímero dado que podem existir estruturas cristalinas não reativas frente à solução alcalina. É possível observar também que a soma dos elementos existentes na composição não atinge 100%. Essa situação é esperada uma vez que a técnica de fluorescência de raios X não é adequada para avaliar a presença de elementos químicos mais leves ($Z < 11$), que possuem menor rendimento de fluorescência, devido às limitações técnicas dos equipamentos.⁷⁰ Além disso, o equipamento não teria energia suficiente para analisar elementos com transições cujos valores energéticos estão acima da energia fornecida pela fonte, que é de molibdênio. Assim, para se conhecer a composição desse material por inteiro, seria necessária a aplicação de outras técnicas analíticas, como a espectrometria de absorção atômica.

Tabela 3: Composição química em %m/m da caulinita utilizada obtida por FRX e razão molar Si/Al.

	Al	Si	K	Ti	Fe	Si/Al (molar)
Caulinita	8,99	21,05	2,08	0,53	3,75	2,25

A caulinita foi submetida a tratamentos térmicos de 350, 450, 550, 650 e 800 °C, por 3 horas, a fim de verificar qual a temperatura ideal para a desidroxilação e obtenção da metacaulinita. As amostras foram então submetidas a análise por difração de raios X para verificação das fases cristalinas presentes. Como pode ser observado na **Figura 9**, os difratogramas obtidos possuem picos predominantemente pertencentes ao quartzo (SiO_2) (JCPDS-4610-45) e à caulinita (JCPDS-14-164), sendo que muitos deles são pertencentes aos dois sistemas cristalinos. Como o pico mais intenso da caulinita está localizado em $12,16^\circ$, e não possui correspondente com o quartzo, esse foi o pico escolhido para avaliação do comportamento da caulinita frente aos tratamentos térmicos.

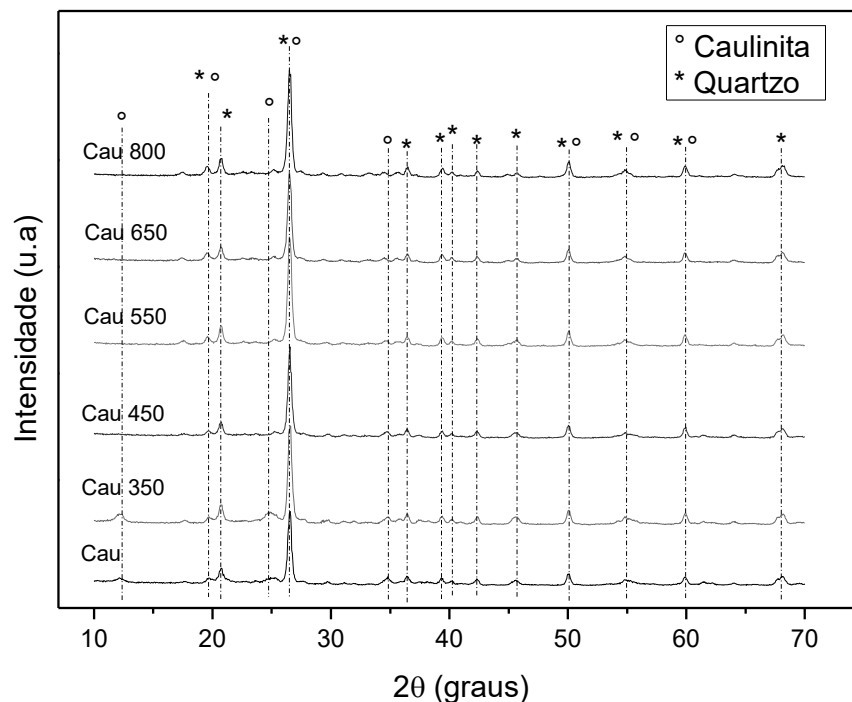


Figura 9: Análise de difração de raios X para caulinita calcinada em diferentes temperaturas.

Como pode ser verificado, o pico mais proeminente da caulinita ainda está presente quando essa é tratada a 350 °C, porém desaparece nas temperaturas acima de 450 °C. Essas observações indicam que a desidroxilação da caulinita já está ocorrendo a temperaturas abaixo de 600 °C, em concordância com o que afirmam Sperinck e colaboradores (2011). Os autores destacam ainda que essa mudança de fase para a metacaulinita ocorreria até 700 °C, e entre 700 e 950 °C se iniciaria a cristalização da metacaulinita para estrutura de espinélio cúbico, atribuindo ao sistema uma cristalinidade que não é de interesse para sua utilização como precursor da síntese de geopolímeros.

No caso dos picos relativos ao quartzo, não houve mudança visível nas alturas relativas desses, indicando que a estrutura cristalina desse material se manteve intacta mesmo com o tratamento térmico. Esse resultado era esperado dado que o quartzo é um mineral bastante estável. Segundo Guzzo (2008), em temperatura ambiente, só é possível atacá-lo utilizando ácido fluorídrico. Além disso, apesar de ser prevista uma mudança de fase para beta-quartzo em temperatura de 573 °C, o tempo de tratamento térmico empregado pode não ter sido suficiente para provocar essa

mudança de fase. Assim, com base nos dados de DRX, foi escolhida a temperatura de 600 °C para obtenção de metacaulinita e posterior uso dessa como precursor para síntese de geopolímero.

Cabe ressaltar que a metacaulinita possui estrutura tipicamente amorfa e, portanto, esperava-se observar um alargamento dos picos na região entre 20° e 40°, formando uma região alargada sem a possibilidade de distinção de picos, conforme foi observado em diversos trabalhos.^{2,72,73} Nos difratogramas obtidos, entretanto, esse alargamento típico não foi observado, muito provavelmente em função da quantidade elevada de quartzo no sistema, cuja cristalinidade predominou e impediu a verificação de qualquer evidência de amorfização. Essa observação é corroborada pelos resultados de FRX já comentados, onde foi verificada a presença de mais que o dobro de silício do que era esperado apenas para a caulinita. Deve-se ressaltar, entretanto, que as observações feitas a partir dos difratogramas analisados são qualitativas, sendo inadequado utilizá-las para afirmar a composição percentual de caulinita e quartzo existente na amostra apenas pela diferença de intensidade entre os picos correspondentes a cada material.

A caulinita e a metacaulinita obtida pelo tratamento à 600 °C por 3 horas foram analisadas por termogravimetria para observar a variação de massa de acordo com o aumento da temperatura. Como pode ser visto na **Figura 10**, a caulinita apresenta uma pequena perda de massa constante até a temperatura de 480 °C, quando há uma brusca queda de massa até aproximadamente 700 °C. Essa perda de massa é relativa à desidroxilação da caulinita, e representa aproximadamente 5% do material. A análise está em acordo com os dados obtidos pelo DRX, que mostrou a perda dos picos de caulinita em temperaturas a partir de 450 °C. Considerando a fórmula da caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e da metacaulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), se a desidroxilação ocorre em sua totalidade, a perda desses grupos representa uma perda aproximada de 14% em massa da caulinita para a metacaulinita. Assumindo que a desidroxilação ocorreu em sua totalidade na análise realizada, pode-se estimar então que apenas 36% do material analisado sofreu desidroxilação, de forma que essa seria a porcentagem de caulinita presente no precursor. Essa porcentagem não representa, de maneira precisa, a real quantidade de caulinita presente, uma vez que não se tem informações sobre a homogeneidade do caulim estudado. Apesar disso, é uma estimativa que, além de estar em acordo com os resultados de FRX, explica a predominância dos

picos correspondentes ao quartzo em comparação aos da caulinita observados no DRX.

No caso da curva de TG da metacaulinita, não está mais presente a perda de massa observada em 480 °C, o que indica que o tratamento térmico realizado a 600 °C foi suficiente para provocar a desidroxilação da caulinita. É possível apontar no gráfico alguns eventos menores de perda de massa, que totalizam aproximadamente 5% do total da amostra. O evento mais proeminente que ocorre em 75 °C muito provavelmente corresponde à perda de moléculas de água superficiais.

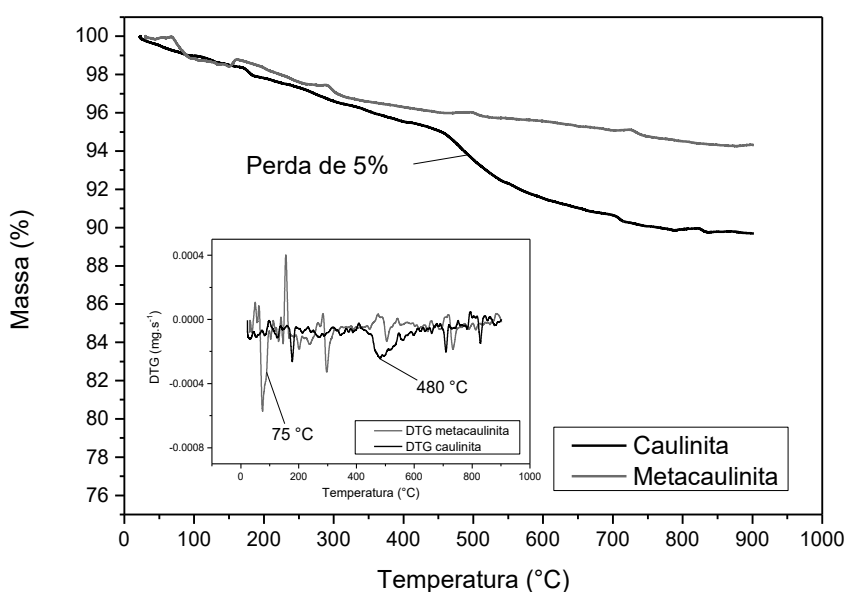


Figura 10: Análise termogravimétrica para a caulinita e a metacaulinita.

4.1.2 Espodumênio

O espodumênio foi analisado por DRX, como pode ser visto na **Figura 11**. O difratograma evidencia a predominância de picos relativos ao espodumênio (JCPDS-33-786) e indica a presença de quartzo (JCPDS-46-1045). A análise termogravimétrica evidenciou a estabilidade do material dado que, como mostra a **Figura 12**, não houve nenhum evento apreciável de perda ou ganho de massa, apenas variações que estão dentro do esperado pelo erro do próprio equipamento. A estabilidade do espodumênio foi um obstáculo na utilização desse como um precursor para o geopolímero. Testes de dissolução foram realizados utilizando solução de NaOH 10 M em razões de 1:10, 1:5 e 1:1 (massa de precursor: solução). Todas as soluções foram deixadas destampadas e se apresentaram secas após 17 dias,

entretanto, apenas a última, que continha menor quantidade de solução e, portanto, menor quantidade de água, formou um material diferente do precursor, de característica cimentícia e bastante duro. O material foi raspado e analisado por DRX, que pode ser visualizado na **Figura 32** do apêndice A. O DRX apresentou uma quantidade maior de picos, denotando o ganho de estruturas cristalinas provenientes da formação de carbonatos de sódio e lítio, além de outras estruturas que não puderam ser identificadas. A amorfização típica de estruturas geopoliméricas, entretanto, não foi verificada. Optou-se, pois, pela tentativa da realização da síntese hidrotérmica como forma de desestabilizar o precursor e assim possibilitar a formação do geopolímero.

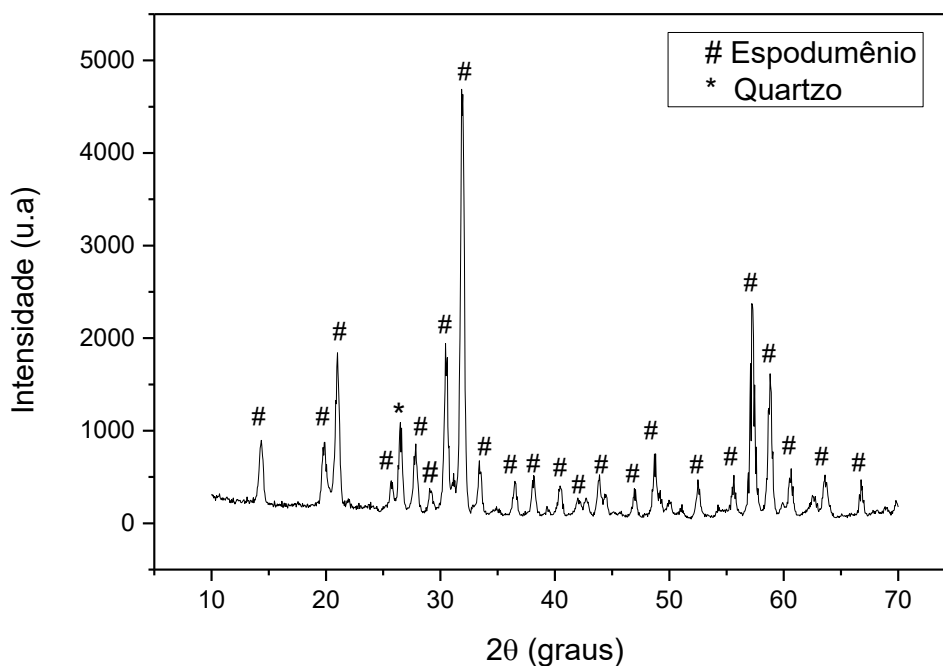


Figura 11: Análise de difração de raios X do espodumênio. No caso do quartzo, só foi indicado no difratograma o pico mais proeminente do material.

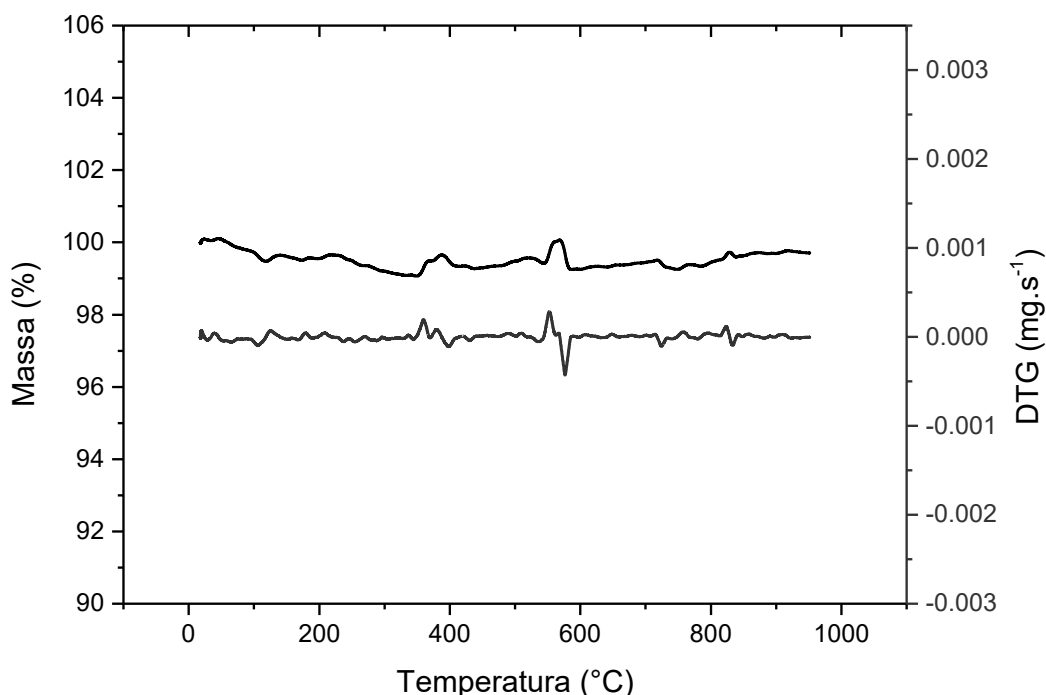


Figura 12: Análise termogravimétrica do espodumênio.

A composição do espodumênio também foi analisada por FRX, entretanto as porcentagens em massa de alumínio e silício obtidos para esse material foram muito aquém do esperado dado que o material, pelo que mostra seu DRX, é composto majoritariamente por espodumênio – aluminossilicato de lítio – e quartzo – SiO_2 . Além disso, a soma de todos os elementos presentes em maior quantidade não chegou a 5% em massa. Especula-se que nesse caso possa ter ocorrido um problema de preparo de amostra, de forma que não é possível avaliar com certeza os principais componentes do espodumênio e seria necessária a repetição da análise. Vale destacar também que a técnica utilizada não permite a análise de lítio, uma vez que esse é um metal leve, e por isso possui um baixo rendimento de fluorescência, como explicado anteriormente. Para verificar quantitativamente o lítio presente, seria necessário utilizar outras técnicas analíticas como a já citada espectrometria de absorção atômica. Foi informado pelo fornecedor que o material possui uma quantidade de lítio inferior a 5% m/m.

4.2 Caracterização dos materiais sintetizados

4.2.1 Geopolímeros de caulinita e metacaulinita

Os geopolímeros sintetizados apresentaram-se endurecidos, porém foi possível pulverizá-los utilizando um almofariz de porcelana. Os materiais sintetizados a partir da caulinita mantiveram sua cor amarelo-ouro, enquanto os materiais cujo precursor foi a metacaulinita apresentaram o tom avermelhado, como pode ser visto na **Figura 13**.

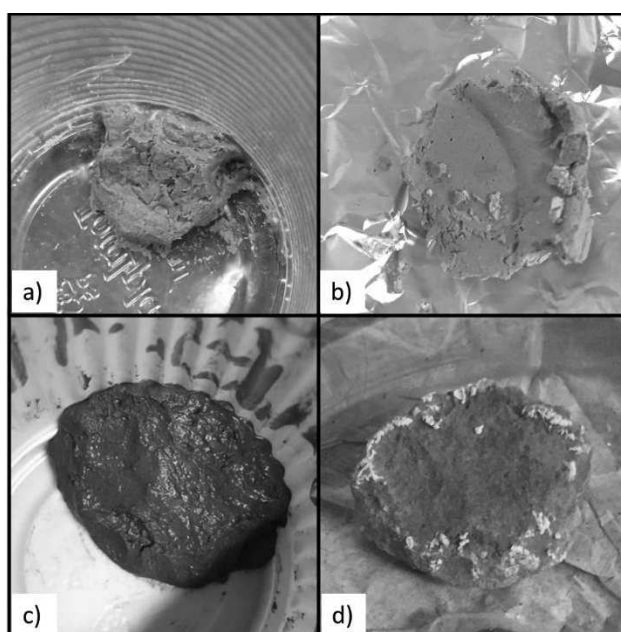


Figura 13: Geopolímeros sintetizados: a) Geo após 5 dias de cura; b) Geo após secagem na estufa; c) MGeo10 dia 0 de cura; d) MGeo10 após secagem na estufa.

É importante salientar que, para todos os geopolímeros sintetizados com CTAB, houve o surgimento de uma camada branca fina na superfície do material após alguns dias, como observado na **Figura 14**. Após lavagem rápida desses materiais com água destilada, essa camada se desfez e o geopolímero manteve sua cor.

Essa camada branca é conhecida como eflorescência, e surge da migração de íons sódio para a superfície do geopolímero quando estão presentes em excesso. O sódio na superfície, na presença de atmosfera ambiente, que contém CO_2 , reage para formar carbonato de sódio, originando então o sólido branco observado.⁷⁴ Nos geopolímeros sem CTAB, não foi observada eflorescência, o que indica que a quantidade de hidróxido adicionada foi adequada nesses casos. A presença do CTAB,

entretanto, pode ter atrapalhado a geopolimerização, o que provocaria a necessidade de menos sódio na estrutura. Além disso, o CTAB é um composto iônico cuja parte orgânica, que atua como agente direcionador, possui carga positiva, de forma que essa molécula pode ter ocupado sítios que pertenciam ao sódio, justificando assim o excesso desse íon e a formação de eflorescência. Para evitar a ocorrência desse fenômeno, portanto, seria adequado ajustar a síntese para que fosse possível utilizar uma concentração menor de NaOH do que foi utilizada, sem que houvesse perdas na geopolimerização por conta da piora na dissolução dos precursores. Uma solução já bastante aplicada na literatura nesse sentido é a utilização de silicato de sódio. A vantagem da utilização desse material seria a existência de grupos SiO_4^- que se dissolvem com maior facilidade em sistemas aquosos menos básicos, de forma que a geopolimerização ocorreria mesmo em meios com pH menor que o utilizado. A escolha, neste trabalho, da não-utilização do silicato teve motivos econômicos, dado que é um reagente de preço elevado que poderia diminuir os benefícios da utilização do geopolímero como produto comercial.

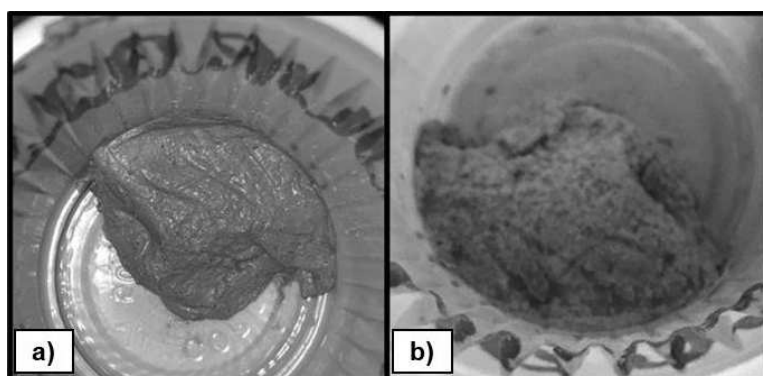


Figura 14: a) Geo10 dia 0 de cura; b) Geo10 dia 3 de cura, com camada branca correspondente à fluorescência.

As análises termogravimétricas para os geopolímeros podem ser visualizadas nas **Figuras 15 e 16**. Inicialmente, observa-se perdas de massa para todos os geopolímeros na região de 75 a 100 °C, que correspondem à perda de água superficial dos materiais. Para todos os materiais onde foi adicionado o CTAB, as análises mostraram a presença de um evento de perda de massa entre 230 e 260 °C. Esse evento corresponde à decomposição do CTAB, e está em concordância com a temperatura de decomposição indicada pelo fornecedor do reagente – entre 237 e 243 °C. Os eventos que aconteceram a temperaturas um pouco maiores podem ser

justificados pela ocorrência de forças intermoleculares atrativas entre o CTAB e a estrutura geopolimérica. Cabe ressaltar que as porcentagens de perda de massa correspondentes ao CTAB indicam que esse foi bem incorporado ao material, apesar de estarem abaixo do que foi inicialmente colocado. Os valores apresentam boa coerência entre os geopolímeros e as diferenças entre os valores iniciais de 10, 20 e 30% podem ser devido à adição dos outros reagentes como a água e o hidróxido de sódio, que influenciarão na porcentagem final de componentes, além das perdas normais do processo de síntese, como na troca de vidrarias e recipientes.

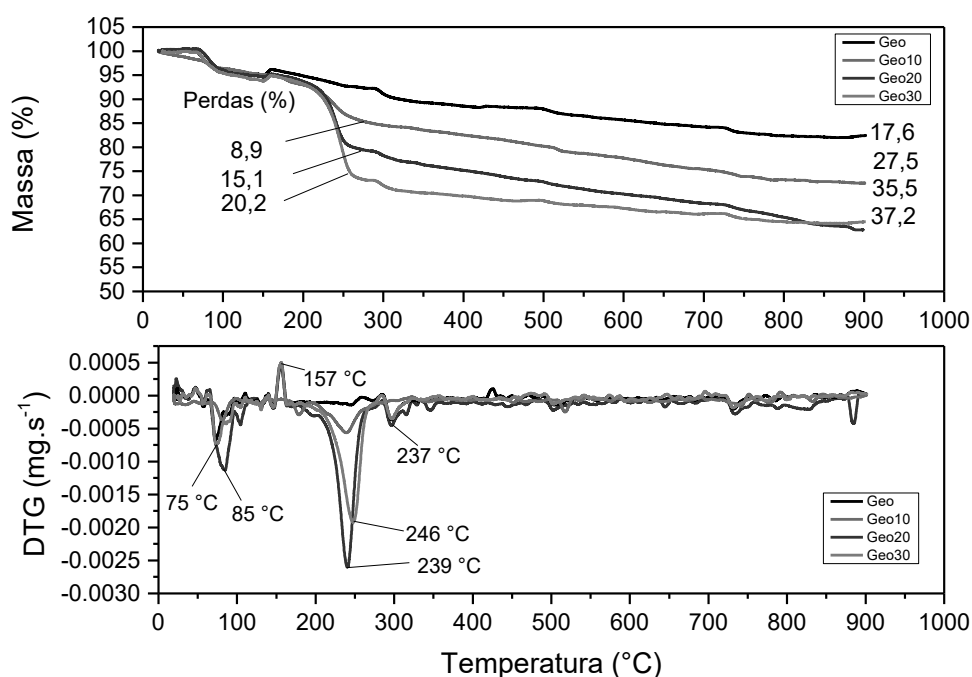


Figura 15: Análises termogravimétricas dos geopolímeros de caulinita.

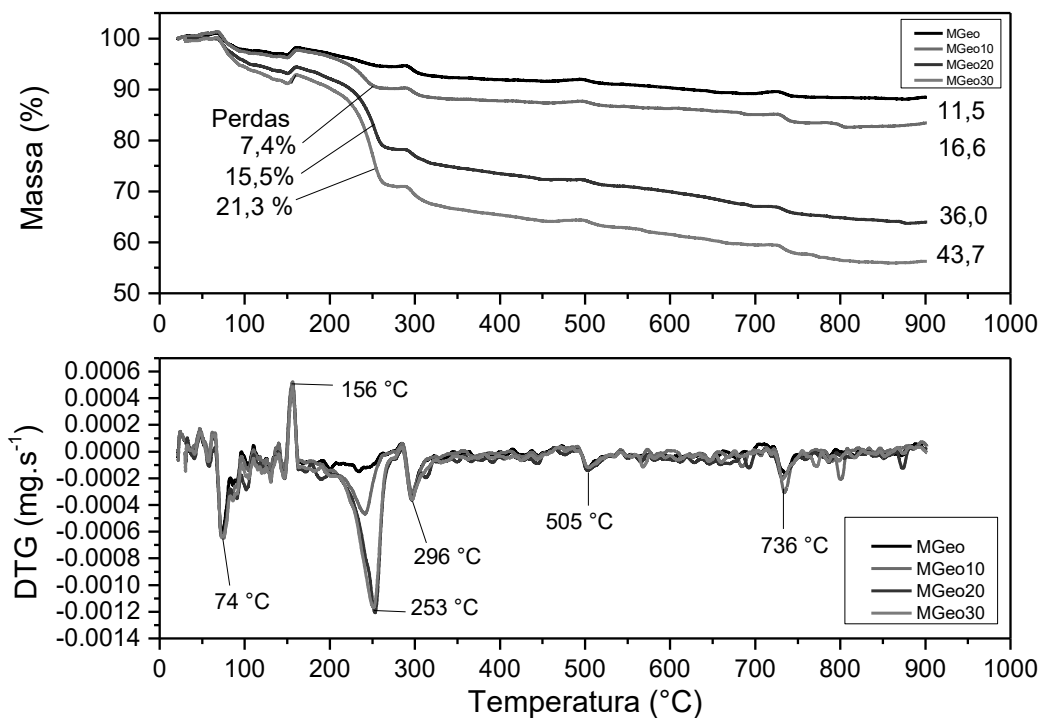


Figura 16: Análises termogravimétricas dos geopolímeros de metacaulinita.

Com relação aos geopolímeros sintetizados a partir da caulinita, vale ressaltar que não se observa a presença do evento de desidroxilação a partir de 480 °C como foi observado para o precursor. Isso é um indicativo de que a solução alcalina utilizada foi capaz de atacar a estrutura cristalina da caulinita e permitir a dissolução das unidades estruturais necessárias à geopolimerização.

Se for desconsiderada a perda de massa relativa ao CTAB, a perda de massa dos geopolímeros de caulinita ficou entre 17 e 20%. Esse valor é coerente com o que se espera para sistemas geopoliméricos, em acordo com resultados obtidos por outros autores.^{67,75} Cabe ressaltar, entretanto, que o Geo30 apresentou uma inclinação de perda de massa menor do que foi observado para os outros sistemas, obtendo inclusive uma perda de massa total menor do que o Geo20. Esse fenômeno pode ter sido provocado por uma heterogeneidade existente no produto sintetizado, de forma que a amostra utilizada para a realização da TG pode ter maior conteúdo de quartzo, material mais estável e que por isso poderia apresentar menor inclinação de perda de massa. Desta forma, acredita-se que seja necessário analisar outras amostras desse material a fim de verificar se esse comportamento se mantém ou se foi uma característica específica da amostra utilizada.

Comparado com os geopolímeros de caulinita, os geopolímeros de metacaulinita sem CTAB e com 10% m/m de CTAB apresentaram uma perda de massa menor. Para o MGeo20 e o MGeo30, entretanto, as inclinações apresentaram perfis semelhantes aos apresentados pelos geopolímeros de caulinita, o que indica que a presença de maior quantidade de CTAB pode ter influenciado em uma organização diferente da estrutura geopolimérica, que possuía maior quantidade de grupos superficiais que poderiam ser perdidos durante o aquecimento como grupos hidroxila. Como comentado anteriormente, entretanto, dada a possível heterogeneidade da amostra, seria necessário a realização de mais análises de forma a verificar se o comportamento observado se mantém.

Com base nos resultados obtidos pela TG, foi escolhido como tratamento térmico a temperatura de 300 °C por 2 horas para a decomposição do CTAB presente no material. As análises de difração de raios X, espectroscopia de infravermelho e adsorção e dessorção de N₂ foram realizadas no material após o tratamento térmico.

Os difratogramas obtidos para os geopolímeros podem ser visualizados nas **Figuras 17 e 18**. Como já explicitado na revisão teórica do capítulo 2, o geopolímero é caracterizado por possuir estrutura amorfa, de forma que era esperado que os difratogramas apresentassem picos mais alargados e não-definidos na região entre 20° e 40°. Entretanto, o que se observa é novamente a predominância dos picos relativos ao quartzo (JCPDS-46-1045) como nos materiais precursores. Esses resultados indicam que a utilização apenas da solução alcalina não foi suficiente para desestabilizar a estrutura cristalina do quartzo, como já esperado dada sua boa estabilidade química. Assim, esse material não foi incorporado ao geopolímero, mas está presente na estrutura como agregado. A presença desse composto não é considerada negativa dentro da estrutura do material, uma vez que pode causar alterações positivas no comportamento do geopolímero dependendo do objetivo ao qual for destinado.

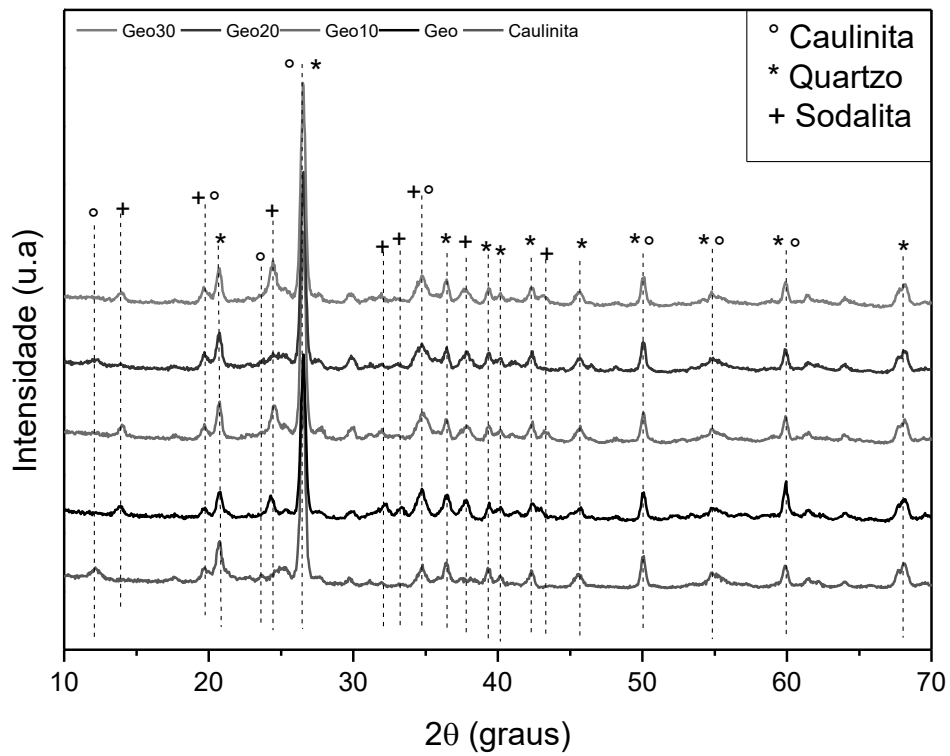


Figura 17: Análise de difração de raios X para a caulinita e os geopolímeros sintetizados a partir dessa.

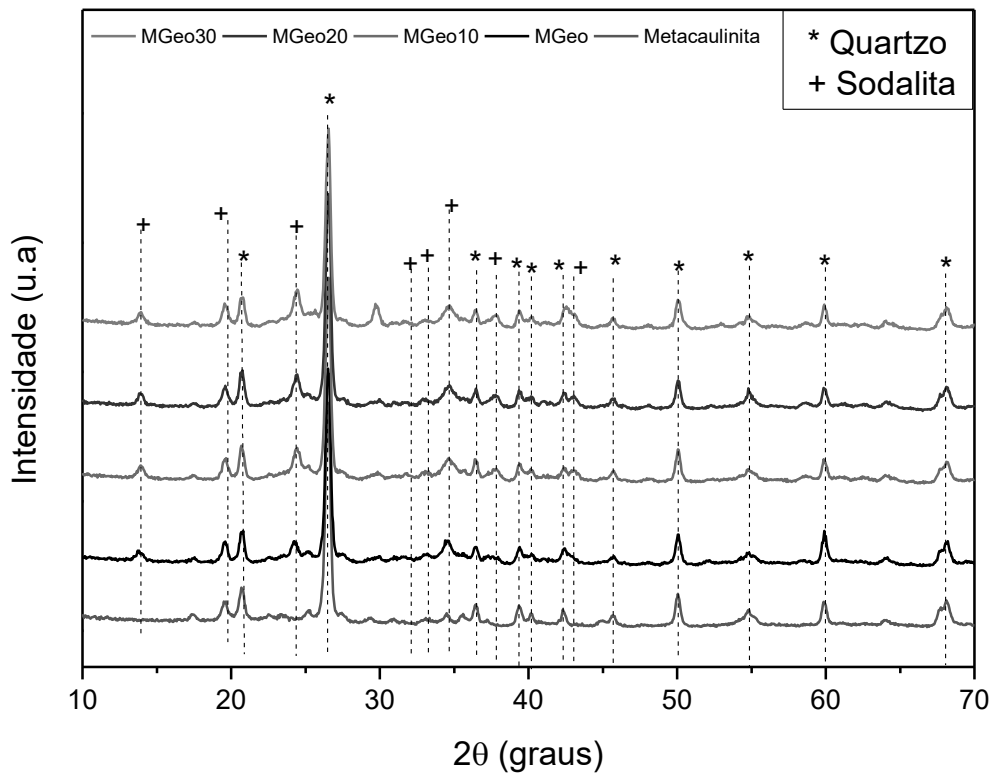


Figura 18: Análise de difração de raios X para a metacaulinita e os geopolímeros sintetizados a partir dessa.

Tchakoute e colaboradores (2015) estudaram a síntese de geopolímeros a partir de caulinitas com diferentes conteúdos de quartzo e gibbsita e constataram que o geopolímero que continha maior quantidade de quartzo teve uma diminuição do tempo de cura, além de ter alcançado melhor resultado de resistência à compressão. Além disso, alguns trabalhos têm incorporado rejeitos como agregados a sistemas geopoliméricos.

Guimarães e colaboradores (2018) estudaram a utilização do rejeito de mineração da barragem de Candonga para a confecção de geopolímeros, sendo que o rejeito continha em sua composição quase 80% de quartzo e aproximadamente 10% de hematita. Análises de microscopia de varredura permitiram verificar que o material estava bastante heterogêneo, composto por partículas variadas de quartzo e óxidos de ferro dispersas na matriz geopolimérica. Os autores constataram que o aumento da carga de rejeito provocava diminuição da resistência à compressão dos geopolímeros. Ainda assim, materiais com cargas de até 60% de rejeito possuíam resistência mecânica adequada ao uso do material na construção civil.

Nos difratogramas dos geopolímeros de caulinita, é possível verificar que o pico proeminente relativo à estrutura da caulinita não está presente, sendo um indicativo, assim como os resultados termogravimétricos, de que a solução alcalina utilizada foi eficaz na quebra da estrutura do composto. Deve-se salientar, entretanto, que houve o surgimento de picos que não estavam presentes na estrutura anteriormente. Esses picos correspondem às estruturas cristalinas que se formaram no meio envolvendo silicatos de alumínio e sódio, apresentando boa correspondência com a zeólita do tipo sodalita ($\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O})_2$) (JCPDS-37-476).

Como já comentado, a utilização de soluções alcalinas em aluminossilicatos também é uma técnica utilizada com frequência para a produção de outras estruturas cristalinas como as zeólitas, cuja formação é favorecida por uma maior quantidade de água, um maior tempo de reação e aquecimento do sistema, fatores que permitiriam maior mobilidade dos precursores e tempo suficiente para que os monômeros alcancem a orientação e alinhamento adequados à nucleação e formação de cristais na estrutura.^{77,78}

Em sua dissertação, Lacerda (2015) sintetizou estruturas zeolíticas, entre elas a sodalita, a partir da reação de cinzas volantes em solução de NaOH sob temperatura de 110 °C por 24 horas e período de envelhecimento de 1, 3 e 6 dias. Buhl e

colaboradores (1997) obtiveram sodalita básica ($\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O})_2$) em síntese com autoclave, utilizando 2 g de caulinita em 45 mL de solução 8M de NaOH e temperatura de 80 °C, após 1h e 40 min de reação. Assim, uma estratégia para evitar a formação desses compostos seria testar a síntese com menor quantidade de água. Além disso, poder-se-ia utilizar materiais mais reativos frente à solução alcalina, que forneceriam as estruturas monoméricas de sialato e siloxo mais prontamente, permitindo que a geopolimerização ocorresse de maneira mais rápida e evitando assim a formação de outras estruturas cristalinas. Por fim, seria interessante utilizar uma menor temperatura para a etapa final de secagem, ou mesmo excluí-la.

Os espectros de infravermelho estão apresentados nas **Figuras 19 e 20**. Para atestar a presença do CTAB, deveriam ser observadas bandas localizadas nas regiões entre 3050 e 3000 cm^{-1} , correspondentes aos estiramentos simétrico e assimétrico das ligações N^+-CH_3 ; bandas nas regiões de 2900 e 2800 cm^{-1} , correspondentes aos estiramentos assimétricos e simétricos das ligações C-H dos grupos CH_2 ; além de outras bandas menos intensas na região de 1470-1430 cm^{-1} , correspondentes a deformações angulares nas ligações C-H de grupos CH_2 , conforme espectrograma apresentado na literatura.⁸¹ Essas bandas não estão presentes nas análises realizadas. Esse dado indica a eficácia do tratamento térmico na retirada do CTAB do material sintetizado, corroborando as informações já citadas nas análises anteriores de DRX.

A banda que aparece em 966 cm^{-1} , em destaque em todos os espectros, é relativa ao estiramento das ligações Si-O-Si e Al-O-Si tetraédricos. Essa banda está presente nos geopolímeros, mas também existe nos precursores caulinita e metacaulinita, conforme espectro obtido por Milagre (2019). No caso dos precursores, ela se encontra mais próxima de 1000 cm^{-1} , de forma que a síntese geopolimérica provocou um deslocamento dessa banda para regiões de menor número de onda. Somna e colaboradores (2011) também observaram esse deslocamento de banda e atribuíram esse fenômeno à mudança de coordenação dos alumínio e à mudança de ambiente químico dos átomos devido à geopolimerização.

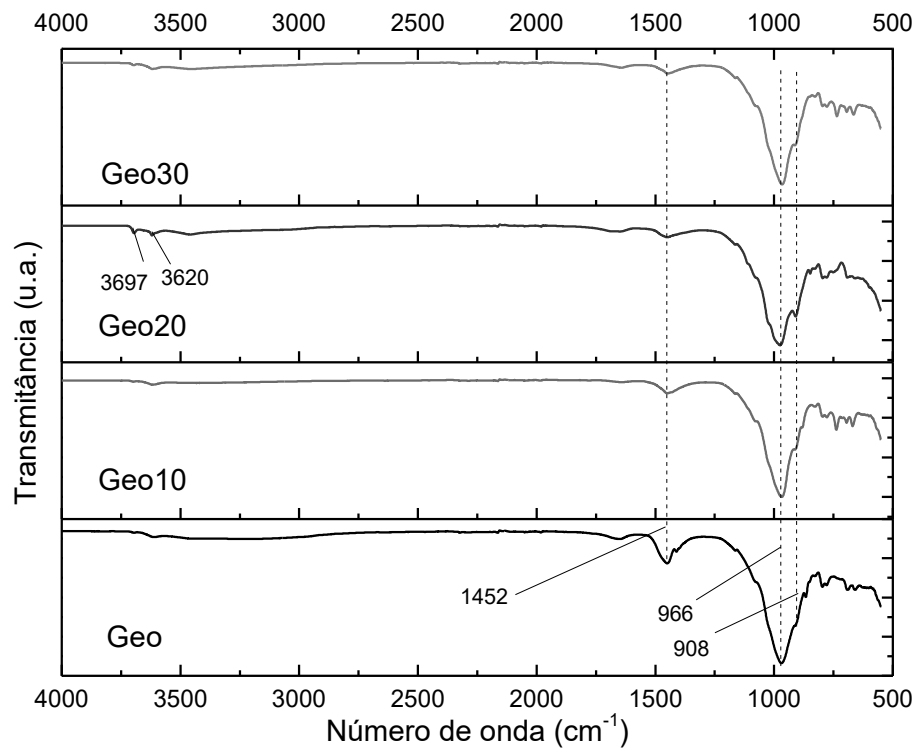


Figura 19: Espectros de absorção na região do infravermelho obtidos para os geopolímeros de caulinita.

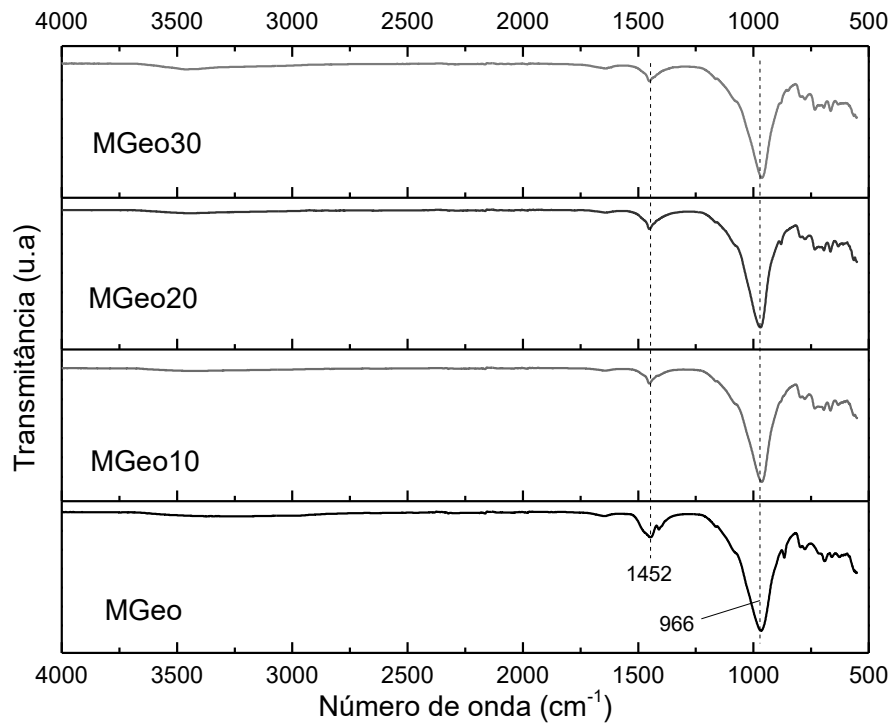


Figura 20: Espectros de absorção na região do infravermelho obtidos para os geopolímeros de metacaulinita.

No caso dos geopolímeros de caulinita, é possível verificar no espectro que essa banda em 966 cm^{-1} está mais larga quando comparada à presente nos geopolímeros de metacaulinita, denotando a provável existência de ambientes químicos heterogêneos que causam diferentes frequências vibracionais nos grupos Al-O-Si e Si-O-Si. Além disso, há a formação de um ombro pequeno em 908 cm^{-1} . No Geo20, além dessa banda ser mais pronunciada, há a presença de bandas de pequena intensidade em 3697 e 3620 cm^{-1} . Essas bandas estão relacionadas às ligações existentes na estrutura da caulinita, sendo que essas bandas localizadas acima de 3600 cm^{-1} representam os estiramentos assimétrico e simétrico das ligações O-H de hidroxilas, e a banda em 908 cm^{-1} corresponde à deformação angular da ligação O-H de grupos Al_2OH .⁸³ A presença dessas bandas evidencia que a caulinita não foi completamente reagida, fato que não tinha sido observado nas análises anteriores. Além disso, a maior proeminência dessas bandas no Geo20 corrobora ainda mais a hipótese de o material formado ser bastante heterogêneo, o que explicaria não ter sido possível verificar a presença da caulinita nas outras análises, além das diferenças entre os geopolímeros na análise termogravimétrica, já citadas anteriormente.

Destaca-se também uma banda em 1452 cm^{-1} que está presente em todos os materiais geopoliméricos. Essa banda não é típica para geopolímeros, mas alguns autores atribuem sua presença a estiramentos C-O de carbonatos.^{84,85} Como comentado anteriormente, a presença de carbonato de sódio – eflorescência – foi observada visualmente nos geopolímeros sintetizados com o CTAB. Mesmo nos geopolímeros sem a presença de CTAB, a banda citada ainda está presente, denotando a possível formação de carbonato também nesses compostos, mesmo não tendo sido observado visualmente durante o período de cura. Cabe ressaltar também que a presença de carbonatos não foi verificada pelas análises de DRX à princípio, o que pode ser devido à presença do carbonato em quantidades muito pequenas na amostra, à heterogeneidade dos materiais obtidos ou ao composto formado não ser cristalino.

Os materiais foram submetidos a análises de adsorção e dessorção de N_2 e as curvas obtidas estão apresentadas nas **Figuras 21 e 22**. Todas as curvas possuem predominantemente o perfil do tipo II, que é típico para materiais não-porosos ou

macroporosos.⁸⁶ Entretanto, todas as curvas apresentam histerese, que indica a presença de mesoporos no material.

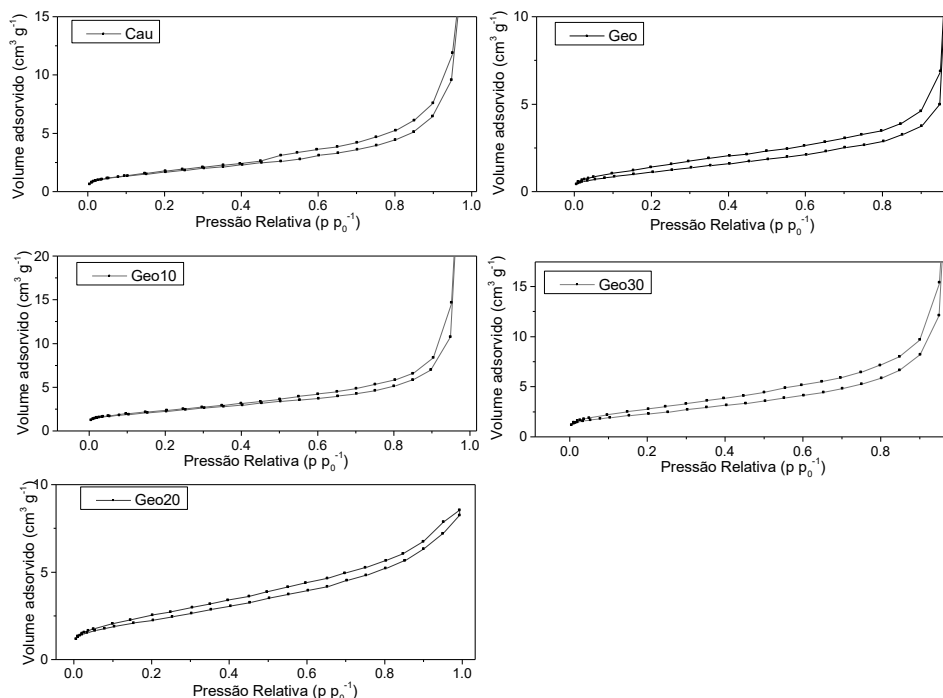


Figura 21: Curvas de adsorção e dessorção de N₂ para a caulinita e os geopolímeros derivados.

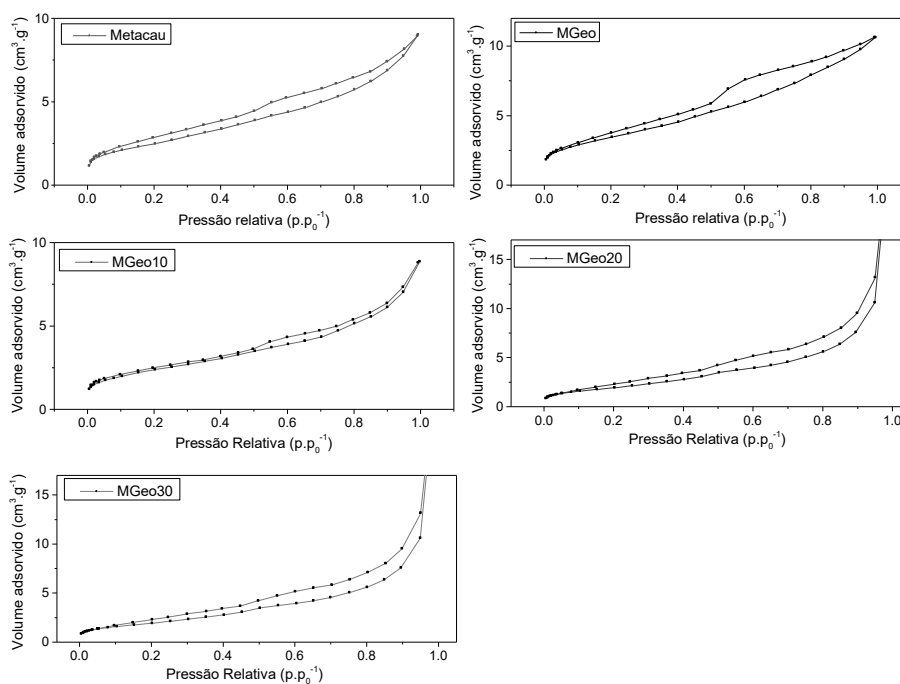


Figura 22: Curvas de adsorção e dessorção de N₂ para a metacaulinita e os geopolímeros derivados.

É possível que a estrutura contenha, além de mesoporos em sua formação, uma quantidade de macroporos que explicaria a predominância do tipo II. Uma outra possibilidade seria uma estrutura composta dos chamados mesoporos de agregados, ou seja, espaços interparticulares formados nos sólidos. Nos materiais contendo CTAB, especula-se que, ao invés do surfactante ser incorporado à estrutura do geopolímeros, esse pode ter ocupado esses espaços interpartículas na geopolimerização, criando estruturas mesoporosas externas à estrutura do material propriamente dito.

Com relação às histereses apresentadas, elas podem ser classificadas como sendo do tipo H3. Histereses desse tipo são comuns em sistemas compostos por agregados não rígidos de partículas com “formato de prato”.⁸⁶ Essa hipótese corrobora com as características levantadas no parágrafo anterior a respeito da estrutura do material a partir da análise das isotermas. Cabe ressaltar que, para a metacaulinita e os geopolímeros sintetizados a partir dela, as histereses estão muito mais proeminentes, permitindo uma classificação mais precisa.

As áreas superficiais para os materiais foram calculadas a partir dos dados de adsorção e dessorção obtidos, utilizando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Os valores da constante C e os valores de R^2 obtidos para os materiais estão apresentados nas **Tabelas 11 e 12** do apêndice B. Segundo Thommes e colaboradores (2015), para atestar um bom ajuste do modelo aplicado, o parâmetro C deve ser positivo. Todas as constantes calculadas são positivas e os valores de R^2 obtidos estão acima de 0,999, indicando o bom ajuste do modelo na faixa de p/p^0 escolhida. É possível observar também que algumas constantes possuem valores próximos ou acima de 80, e outras possuem valores mais baixos, entre 28 e 55. Segundo os autores, o valor da constante C está exponencialmente relacionado à energia da adsorção da monocamada, de forma que valores de C próximos ou acima de 80 atestam a presença mais proeminente do “joelho” na isoterma, o que indica que o ponto onde termina a formação de monocamada e começa a formação de múltiplas camadas é bem definido. Já para valores próximos ou abaixo de 50, esse “joelho” não tem boa definição, o que pode significar que o preenchimento das camadas múltiplas ocorre mesmo antes do término completo da adsorção da monocamada.

Pela análise de área superficial calculada, descrita nas **Tabelas 4 e 5**, tanto a metacaulinita como a caulinita apresentam áreas superficiais baixas, $9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e

6 m² g⁻¹, respectivamente. Esses valores estão próximos dos encontrados na literatura para esse material, apesar de haver bastante variação dependendo da caulinita utilizada. O precursor rico em caulinita utilizado por Bouna e colaboradores (2020) possuía área superficial de 11 m² g⁻¹. Já Singhal e colaboradores (2017), encontraram valores de área superficial próximos de 6 m² g⁻¹ tanto para a caulinita como para a metacaulinita. Milagre (2019), por sua vez, obteve valores de área superficial de 33 m² g⁻¹ e 34 m² g⁻¹ para a caulinita e para a metacaulinita, respectivamente.

Tabela 4: Valores de área superficial calculado por BET, diâmetro médio de poros e áreas de mesoporos obtidos para a caulinita e os geopolímeros derivados.

	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Diâmetro médio (nm)	Área de mesoporos (m ² g ⁻¹)	Volume de mesoporos (cm ³ g ⁻¹)
Caulinita	6	4,925	5	0,014
Geo	4	3,437	3	0,007
Geo10	8	3,431	6	0,070
Geo20	8	3,849	5	0,009
Geo30	8	4,331	6	0,017

Tabela 5: Valores de área superficial calculado por BET, diâmetro médio de poros e áreas de mesoporos obtidos para a metacaulinita e os geopolímeros derivados.

	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Diâmetro médio (nm)	Área de mesoporos (m ² g ⁻¹)	Volume de mesoporos (cm ³ g ⁻¹)
Metacaulinita	9	3,431	5	0,012
MGeo	13	3,429	7	0,013
MGeo10	7	3,072	5	0,046
MGeo20	9	3,435	5	0,009
MGeo30	7	3,847	7	0,041

Todos os materiais sintetizados apresentaram áreas superficiais baixas, sem grandes modificações mesmo com a adição do agente direcionador de estrutura, demonstrando que a ação do CTAB não foi eficaz na obtenção de maior área superficial dentro da estrutura geopolimérica como se esperava. Isso pode ter sido motivado pela pouca extensão percentual da reação de geopolimerização, uma vez que grande parte do material é composta de quartzo, que foi incorporado como material não-reagido.

De acordo com resultados de trabalhos da literatura o que se observa é que, mesmo sem a utilização de agentes direcionadores de estrutura, a área superficial obtida para o geopolímero está condicionada aos reagentes e às rotas sintéticas utilizadas. Os geopolímeros obtidos por Milagre (2019) à partir da reação de metacaulinita com silicato de sódio e hidróxido de sódio apresentaram área superficial aproximada de 1,6 m² g⁻¹. Já Bouna e colaboradores (2020) obtiveram geopolímero de área superficial de 79 m² g⁻¹, a partir de argila rica em caulinita ativada com solução de hidróxido de sódio à qual foi incorporada sílica. Singhal e colaboradores (2017) sintetizaram geopolímeros de metacaulinita utilizando hidróxido de potássio e sílica, e conseguiram geopolímero com área superficial de 137 m² g⁻¹. Os autores destacam ainda que a maioria dos geopolímeros sintetizados a partir da metacaulinita apresentados na literatura apresentam áreas superficiais entre 50-70 m² g⁻¹, e esse valor acima da média obtido pode ser consequência da etapa de lavagem adicionada de forma a remover o conteúdo alcalino em excesso.

Para o cálculo de diâmetro médio e área de mesoporos foi utilizado o modelo BJH. Deve-se ressaltar que, para a realização do cálculo, tanto os pontos de adsorção como de dessorção podem ser utilizados, mas existe uma preferência histórica e termodinâmica na utilização do ramo de dessorção. Segundo Groen e colaboradores (2003), entretanto, na ocorrência de histereses do tipo H2 e H3, a distribuição de poros obtida por pontos de dessorção pode ser muito afetada pelos efeitos da rede de poros. Assim, foram escolhidos os pontos de adsorção para a aplicação do modelo e obtenção dos valores apresentados nas **Tabelas 4 e 5** já mostradas.

Como observado, o diâmetro médio de mesoporos obtidos foi bem parecido para todos os produtos sintetizados, assumindo valores entre 3 e 4 nanômetros. Mesmo não havendo uma grande variação no diâmetro médio de poros, os gráficos apresentados nas **Figuras 33 e 34** no apêndice B permitem visualizar com mais clareza o efeito das diferentes adições de CTAB. Existem dois valores de diâmetro mais pronunciados em todos os materiais cujo precursor foi a caulinita, e percebe-se que a adição do CTAB provoca o deslocamento desses valores para a direita, no sentido de aumento do diâmetro prevalente nos mesoporos. Esse deslocamento é mais pronunciado do Geo10 para o Geo20, de forma que o perfil apresentado pelo Geo10 é mais próximo do Geo e o perfil apresentado pelo Geo20 está mais próximo do Geo30. Além disso, nota-se que no geopolímero sem CTAB a distribuição de poros foi maior, com picos menos pronunciados e, portanto, uma maior quantidade de poros em tamanhos entre 3 e 8 nm. Para os geopolímeros com CTAB, os tamanhos de poro ficaram mais reduzidos a dois valores, um entre 3 e 4 nm e outro entre 5 e 6 nm. Para os geopolímeros de metacaulinita, o mesmo comportamento foi observado. Vale ressaltar, porém, que se observa uma distribuição mais alargada de diâmetros na região entre 5 e 6 nm em comparação com o que foi obtido para os materiais que tinham a caulinita como precursor.

Comparativamente a outros trabalhos que utilizaram CTAB, os resultados obtidos mostraram semelhanças e diferenças. Bouna e colaboradores (2020) utilizaram CTAB para a obtenção de poros nos geopolímeros, e obtiveram curvas de formato similar com o mesmo tipo de histerese. Apesar de a diferença do volume de poros não ter sido grande entre o geopolímero sem CTAB e com CTAB, verificou-se que uma maior quantidade desse volume foi relativa a mesoporos nos geopolímeros

sintetizados com CTAB. Esse fato também foi observado nesse trabalho, exceto para o MGeo20 e o Geo20, que obtiveram volume de poros menor que o MGeo e o Geo.

Singhal e colaboradores (2017) também apresentaram curva similar com histerese do tipo H3 para os geopolímeros sintetizados com CTAB, além de aumento no volume de poros em comparação com o geopolímero onde o surfactante não foi adicionado. Com relação à distribuição de poros, ambos os estudos apresentaram distribuições parecidas com as apresentadas nesse trabalho, com distribuição média centrada em 4 nm para o primeiro trabalho e em 6 nm no caso do segundo, sendo que a distribuição apresentou também maior alargamento na curva.

A maior diferença entre os trabalhos da literatura e os resultados obtidos foram as áreas superficiais muito superiores para ambos os estudos, que foram da ordem de $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Cabe ressaltar nesse caso uma diferença crucial nas sínteses realizadas. Em ambas, sílica foi adicionada à solução alcalina anteriormente à adição do precursor aluminossilicato. A presença dessas estruturas já dissolvidas em solução favorece a geopolimerização, possibilitando que a reação ocorra em maior extensão e com maior rapidez, favorecendo assim a obtenção de maiores áreas superficiais, como foi observado. Além disso, como já foi explanado no capítulo 2 deste trabalho, a sílica pirogênica tem papel como um agente direcionador de estrutura, contribuindo para o aumento da área superficial e a formação de poros no material.

É necessário pontuar que a técnica empregada não é adequada para avaliar macroporos no material, por isso o volume atribuído a esses não foi descrito nesse trabalho. Para avaliar a ocorrência desses poros seria necessário a utilização de outras técnicas analíticas, como a porosimetria de mercúrio. Portanto, não se pode afirmar como é a distribuição de macroporos nesses materiais e como essa propriedade foi afetada pela presença do CTAB. É importante destacar também que, como as áreas superficiais obtidas foram pequenas, as diferenças observadas entre os materiais podem ser devido aos erros intrínsecos à técnica, e não a diferenças ocasionadas pela adição do agente direcionador. Para uma melhor avaliação da ação do CTAB, seria mais adequado então a utilização de uma metacaulinita mais pura, de forma que maior quantidade de geopolímero fosse formado e assim o efeito da adição de CTAB estaria mais pronunciado nas curvas de adsorção e dessorção de N_2 , bem como nas análises de mesoporos.

4.2.2 Materiais sintetizados a partir do espodumênio

Os materiais HespGeo1 e HespGeo2 não apresentaram mudança visual após o experimento realizado, permanecendo com uma consistência mole, conforme **Figura 23-a**. O HespGeo3, em comparação, formou um material sólido que pode ser visualizado na **Figura 23-b**. Esse material, após secagem em estufa, se apresentou bastante duro, mas foi possível macerá-lo com auxílio de almofariz de porcelana. O material foi então analisado por termogravimetria e difração de raios X. Os outros dois materiais foram descartados devido à não formação do produto esperado.

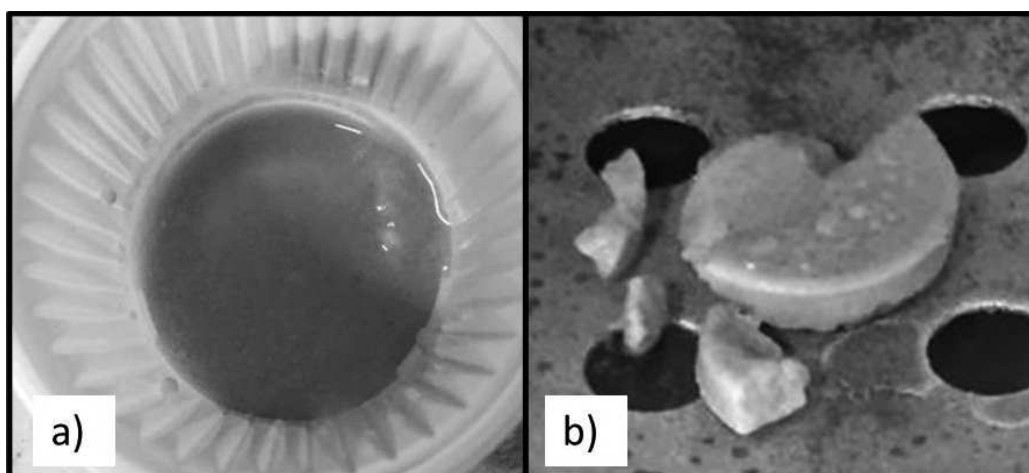


Figura 23: a) HespGeo 1 após síntese hidrotérmica. b) HespGeo 3 após secagem na estufa.

A curva de TG do HespGeo 3 está apresentada na **Figura 24**. Como pode ser observado, o material apresenta um evento em aproximadamente 92 °C relativo à evaporação da água presente no produto sintetizado. Um segundo evento é observado em 802 °C, que corresponde à uma perda de massa de 20%. A curva obtida mostra um perfil bem diferente do que foi obtido para o espodumênio, material precursor, indicando que o tratamento hidrotérmico com solução básica foi capaz de desfazer a estrutura estável do espodumênio, incorrendo na formação de diferentes produtos que podem ser mais bem evidenciados na análise de difração de raios X.

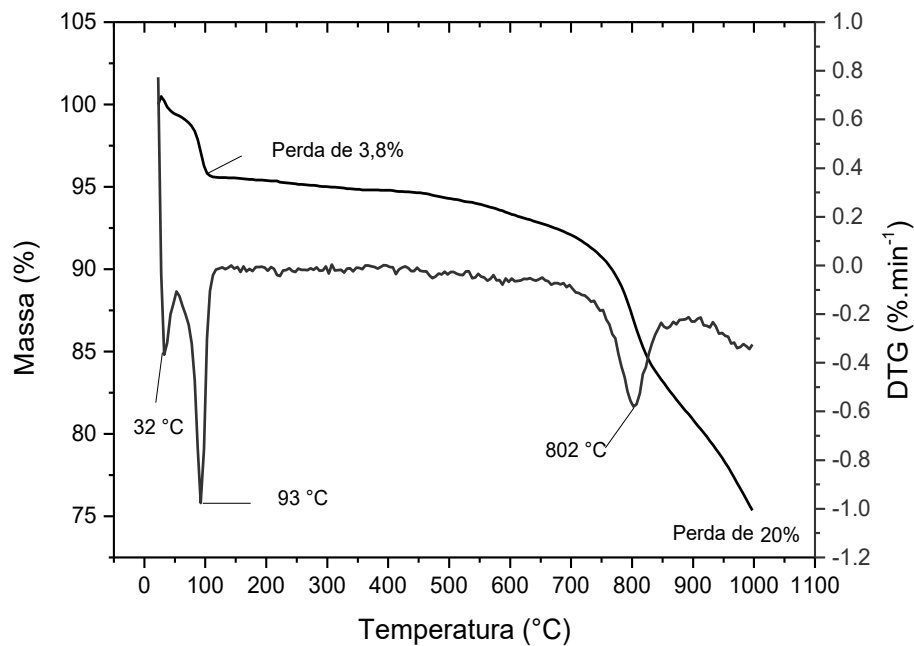


Figura 24: Curva obtida para a análise termogravimétrica do HespGeo 3.

O difratograma correspondente ao HespGeo3 pode ser visualizado na **Figura 25**. Como indicado, os picos relativos ao espodumênio ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_3$) (JCPDS-33-785) ainda se encontram presentes no produto formado, entretanto novos picos surgiram, correspondentes ao silicato de sódio (Na_2SiO_3) (JCPDS-16-818) e à sodalita ($\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH}.\text{H}_2\text{O})_2$) (JCPDS-16-818).

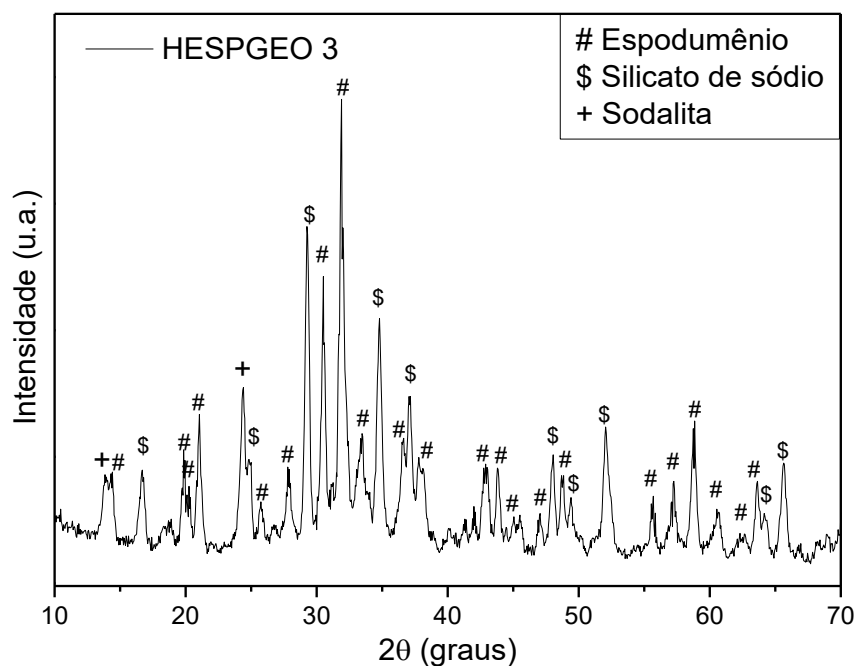


Figura 25: Análise de difração de raios X para o HespGeo3.

A presença de sodalita leva à hipótese de que o evento de perda de massa ocorrido em 802 °C pode corresponder à desidratação desse componente. Schipper e colaboradores (1973) estudaram a decomposição térmica de sodalitas e encontraram uma temperatura de desidratação de 740 °C para a sodalita hidróxida. De acordo com estes autores, essa temperatura é bastante sensível à taxa de aquecimento empregada na técnica, além de outros fatores estruturais que podem ter levado a um aumento dessa temperatura.

As análises do HespGeo3 indicam que, apesar da possibilidade de desestabilizar a estrutura do espodumênio e dissolver as unidades de aluminossilicatos necessárias à geopolimerização, as condições de síntese – 200 °C por 24 horas – favoreceram majoritariamente a formação de outros tipos de produtos. Como comentado anteriormente, a formação de estruturas zeolíticas, como a sodalita, são favorecidas por temperaturas maiores e por tempos de reação mais extensos, em detrimento ao geopolímero que é geralmente sintetizado em temperaturas de até 100°C. Assim, a utilização do α -espodumênio para a confecção de geopolímeros não se mostrou adequada, uma vez que em menores temperaturas não foi possível promover a desestabilização da estrutura e em maiores temperaturas há a formação preferencial de outros produtos. Para a utilização desse precursor, seria necessário então uma etapa anterior de calcinação, provocando a transformação do α -espodumênio para o β -espodumênio, uma fase menos estável que poderia ser mais susceptível ao ataque da solução básica em temperaturas menores, permitindo a ocorrência da geopolimerização. Uma outra possibilidade seria utilizar o Hespgeo3 como um precursor para a síntese do geopolímero juntamente com a caulinita, de forma que esse componente fornecesse à solução os íons silicatos provenientes do silicato de sódio.

4.3 Aplicação dos geopolímeros como materiais adsorventes de amoxicilina

Os materiais sintetizados a partir da caulinita e da metacaulinita foram testados para adsorção de amoxicilina, e as concentrações adsorvidas foram analisadas por espectroscopia de absorção molecular no ultravioleta-visível (UV-Vis). Utilizou-se água destilada como solvente para o preparo das soluções de amoxicilina e essas permaneceram armazenadas na geladeira, de forma a evitar a evaporação da água e mudanças na concentração e a degradação do composto. Além disso, o tempo

máximo entre o preparo e utilização das soluções foi de duas semanas, mantendo assim sua integridade. Antes de todas as leituras, foi realizado um branco com água destilada, de forma que as bandas típicas para esse composto não interferissem na análise das curvas obtidas para a amoxicilina.

A curva analítica para a amoxicilina mostrada na **Figura 26** foi obtida para concentrações entre 25 e 300 ppm, medidas em duplicata, e o comprimento de onda escolhido para leitura da absorbância foi o ponto de máximo em $\lambda = 273$ nm. Como pode-se observar pela imagem, os pontos escolhidos registraram valores de absorbância que estão dentro da linearidade, de forma que se pode aplicar a lei de Lambert-Beer⁸⁹ que correlaciona Absorbância (A) e concentração (c) segundo **Equação 11**.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$$

Equação 11

Onde:

I_0 = Intensidade do feixe incidido

I = Intensidade do feixe após passar pela amostra

ϵ = coeficiente de absorção molar

l = comprimento do caminho do feixe na amostra

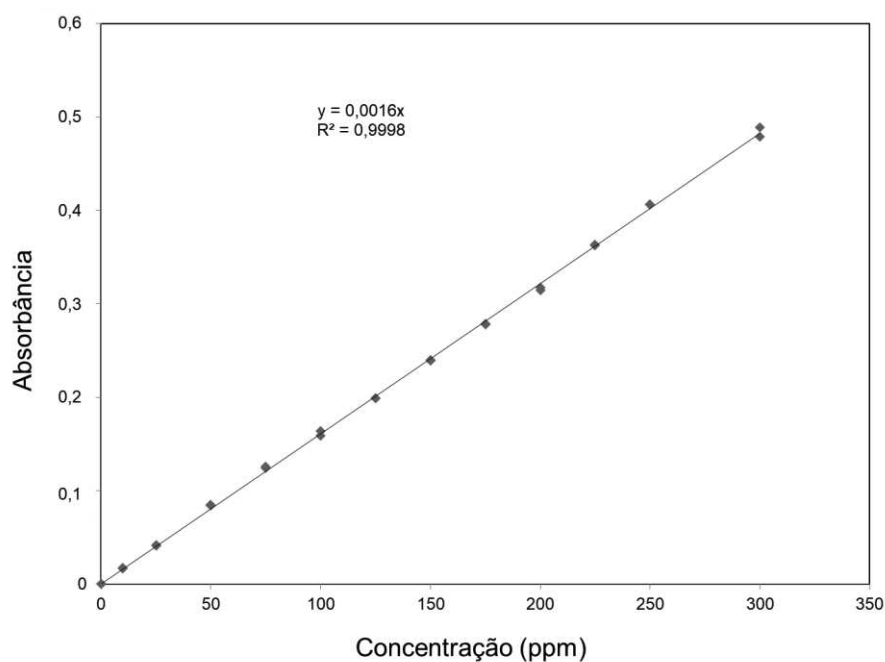


Figura 26: Curva analítica para a amoxicilina.

É necessário pontuar que uma amostra do geopolímero foi colocada apenas com água destilada e deixada nas mesmas condições utilizadas para obter as isotermas – agitação de 200 rpm por 24 horas. A água foi coletada com o auxílio de filtro seringa e analisada a fim de verificar se haveria alguma alteração na curva devido à interação da água com o geopolímero apenas. Não foi observada nenhuma banda, e, portanto, conclui-se que o geopolímero nesse sistema não iria interferir na análise da amoxicilina.

4.3.1 Isotermas de adsorção

Os experimentos foram realizados tanto com a caulinita como com a metacaulinita, entretanto ambos os precursores apresentaram eficiência de adsorção próximas de zero para todas as concentrações, como pode ser verificado na **Tabela 14** do apêndice C. Com base nesse resultado, os precursores foram excluídos dos experimentos cinéticos.

As isotermas de adsorção obtidas estão apresentadas nas **Figuras 27 e 28**. Deve-se salientar que, conforme os gráficos presentes nas **Figuras 35 e 36** do apêndice C, alguns resultados obtidos para as duplicatas divergiram bastante entre si, além de alguns pontos terem ficado bastante abaixo da tendência geral dos dados. Esse fato observado se justifica pela heterogeneidade já comentada da amostra. Acredita-se que em alguns pontos a amostra utilizada continha maior quantidade de geopolímero, o que visivelmente favoreceu a adsorção e diminuiu a concentração de amoxicilina na solução. Já em outros pontos, prevalecia na amostra o material não reagido, com o qual não foi observado adsorção significativa de amoxicilina.

Para solucionar essa questão, o ideal seria a utilização de uma quantidade de amostra bem maior que 10 mg, de forma a garantir maior representação da real situação dos materiais sintetizados. Essa solução foi adotada para os experimentos cinéticos realizados e as duplicatas apresentaram valores muito mais precisos, como será verificado na sessão posterior. Para a construção das isotermas, entretanto, essa solução não foi adotada por conta de limitações experimentais.

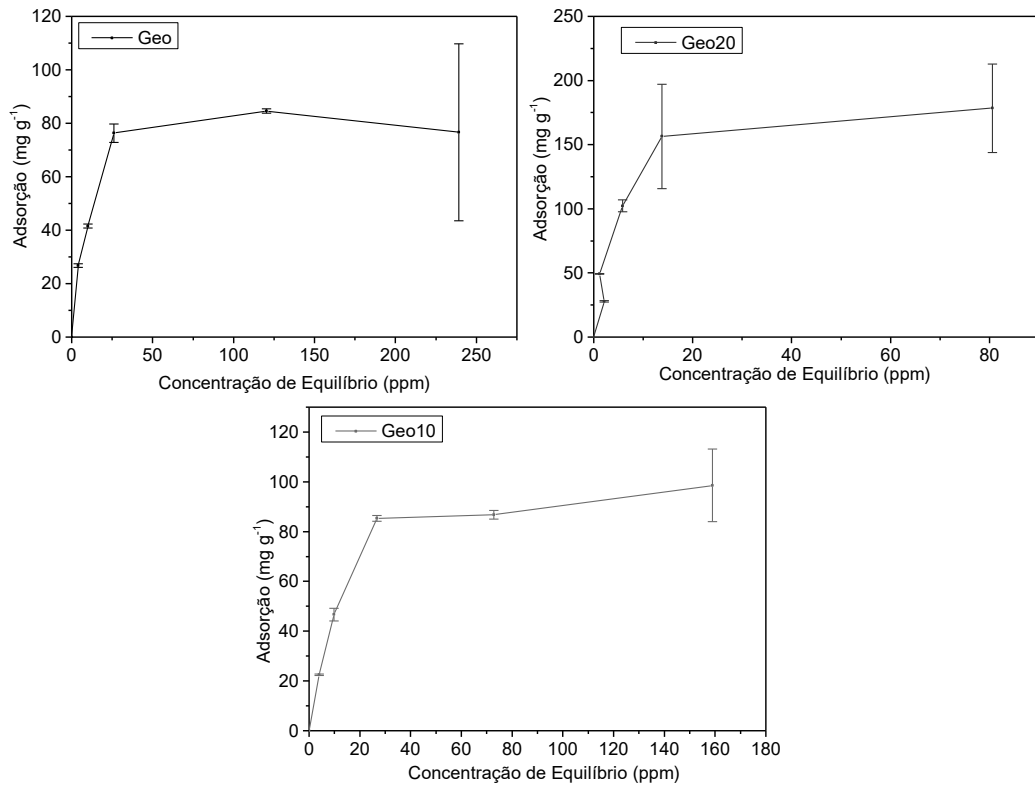


Figura 27: Isothermas obtidas para os produtos sintetizados a partir da caulinita.

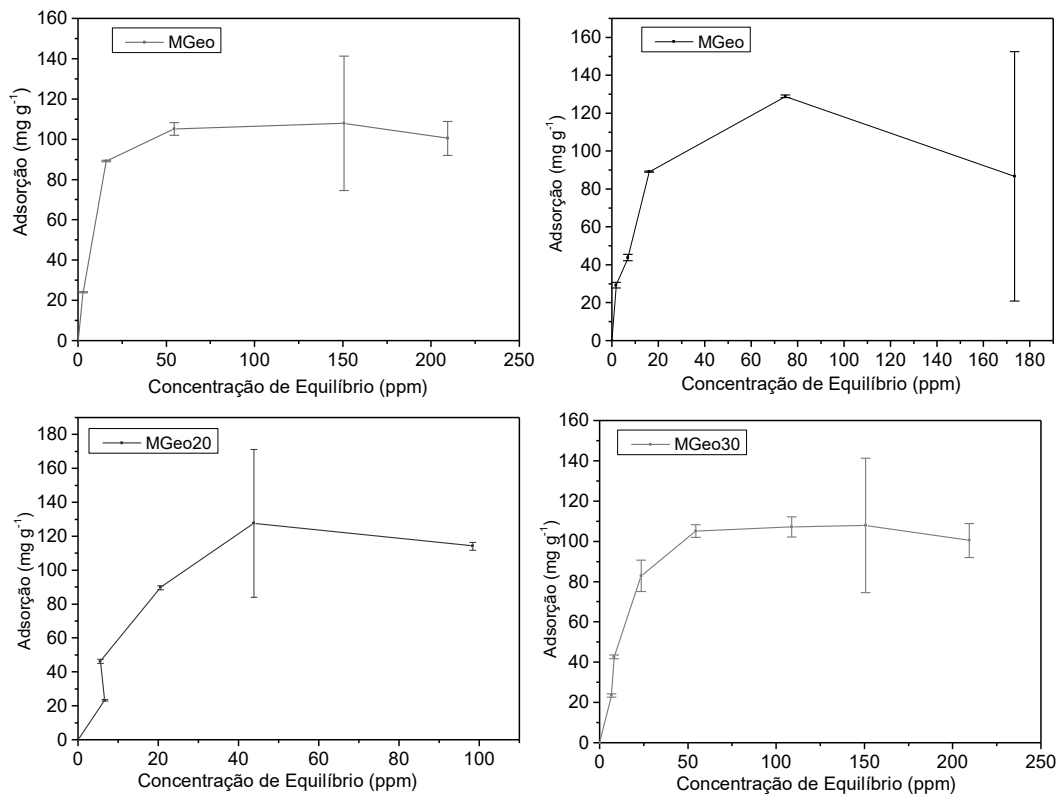


Figura 28: Isothermas obtidas para os produtos sintetizados a partir da metacaulinita.

Três modelos foram escolhidos para realizar o ajuste dos dados: o modelo de Languimir, o modelo de Freundlich e o modelo de Sips. O modelo de Languimir assume que o material possui sítios homogêneos e a adsorção ocorre em monocamada. O modelo de Freundlich descreve adsorção de multicamadas em superfícies com sítios heterogêneos. Já o modelo Sips é um modelo que utiliza 3 parâmetros para combinar os modelos de Languimir e Freundlich, sendo possível aplicá-lo a sistemas homogêneos e heterogêneos.⁹⁰

As **Tabelas 6 e 7** apresentam os valores obtidos para os parâmetros ajustados para cada modelo. A amostra Geo30 não pôde ser incluída na análise de isotermas pois, como pode ser visto no gráfico da **Figura 35** do apêndice C, os dados coletados foram muito discrepantes e foram obtidos valores de adsorção muito baixos para vários pontos. Isso pode indicar que a geopolimerização do material foi prejudicada pela presença de CTAB em excesso, aumentando a quantidade de material não reagido nas amostras e impedindo a avaliação da capacidade de adsorção desse composto por meio do experimento realizado.

Tabela 6: Valores dos parâmetros de Languimir e Freundlich e seus respectivos R² ajustados para os geopolímeros de caulinita.

Adsorventes		Geo	Geo10	Geo20	Geo30
Languimir	Q _{max}	87 ± 5	106 ± 7	199 ± 20	-
	K _L	0,12 ± 0,03	0,09 ± 0,02	0,18 ± 0,06	-
	R ²	0,95326	0,97225	0,941	-
Freundlich	K _F	30 ± 9	26 ± 8	54 ± 16	-
	N	0,19 ± 0,07	0,28 ± 0,08	0,29 ± 0,08	-
	R ²	0,83341	0,88448	0,82475	-
Sips	K _s	0,05 ± 0,04	0,03 ± 0,02	0,13 ± 0,07	-
	n _s	1,5 ± 0,5	1,5 ± 0,3	1,3 ± 0,4	-
	Q _{smax}	82 ± 6	96 ± 5	187 ± 23	-
	R ²	0,95882	0,98224	0,93257	-

Tabela 7: Valores dos parâmetros de Languimir e Freundlich e seus respectivos R^2 ajustados para os geopolímeros de metacaulinita.

Adsorventes		MGeo	MGeo10	MGeo20	MGeo30
Languimir	Q_{\max}	113 ± 16	112 ± 6	148 ± 23	119 ± 7
	K_L	$0,15 \pm 0,09$	$0,15 \pm 0,05$	$0,06 \pm 0,03$	$0,07 \pm 0,02$
	R^2	0,83806	0,96514	0,9006	0,95283
Freundlich	K_F	39 ± 17	40 ± 15	26 ± 12	29 ± 9
	n	$0,2 \pm 0,1$	$0,19 \pm 0,08$	$0,4 \pm 0,1$	$0,26 \pm 0,07$
	R^2	0,70108	0,82324	0,80289	0,84
Sips	K_s	$0,1 \pm 0,1$	$0,04 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,02$	$0,009 \pm 0,006$
	n_s	$1,2 \pm 0,9$	$1,7 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,8$	$1,9 \pm 0,3$
	$Q_{s\max}$	110 ± 20	105 ± 2	125 ± 18	106 ± 3
	R^2	0,79083	0,9948	0,90942	0,98742

Como pode ser observado pelos valores de R^2 ajustados, para todos os materiais sintetizados os melhores ajustes foram obtidos para os modelos de Languimir ou de Sips. Os materiais Geo, Geo10, MGeo10, MGeo20 e MGeo30 foram melhor ajustados para o modelo Sips. Já os materiais Geo20 e MGeo foram melhor ajustados pelo modelo de Languimir. A diferença entre os modelos, entretanto, é muito pequena, o que é justificável uma vez que o modelo Sips engloba também o modelo de Languimir. O modelo Sips representaria um processo de adsorção em monocamada, com uma molécula de adsorvato ocupando $1/n_s$ sítios do adsorvente.⁹¹ Nos materiais onde o modelo de Languimir foi melhor ajustado, observa-se os valores de n_s mais próximos de 1, que corresponderia ao modelo Languimir.

Todos os R^2 calculados ficaram acima de 0,9, exceto o do material MGeo, mostrando a boa adequação dos modelos aos dados obtidos. No caso do MGeo, como pode ser visto na **Figura 27**, esse apresenta o ponto cujas duplicatas obtiveram a maior variação, como indicado pela barra de erro, o que justifica o ajuste um pouco pior para essa isoterma.

É interessante apontar que não era esperado um bom ajuste dos dados à isoterma de Languimir, dado que como já comentado, esse modelo assume sítios

homogêneos e existem evidências de grande heterogeneidade nos materiais produzidos, como já apontado anteriormente. Entretanto, segundo Wang e Guo (2020), materiais adsorventes de formatos irregulares e superfícies não-uniformes podem possuir adsorção representada pelo modelo de Languimir dadas condições macroscópicas homogêneas, sendo o adsorvente macroscopicamente homogêneo e a solução homogênea devido à agitação, o que pode explicar a boa adequação dos dados ao modelo de Languimir para os materiais sintetizados nesse trabalho.

Os valores de $q_{m\acute{a}x}$ na **Tabela 8** indicam a adsorção máxima para cada adsorvente de acordo com o modelo que foi melhor ajustado. Como pode ser observado, houve uma discrepância maior entre os valores obtidos para os geopolímeros sintetizados a partir da caulinita do que para os sintetizados a partir da metacaulinita. Considerando os resultados obtidos para os valores de área superficial e quantidade de mesoporos nas **Tabelas 4 e 5**, esses fatores parecem não ter sido determinantes para as capacidades adsortivas dos materiais, dado que o material que apresentou maior capacidade de adsorção é também um dos materiais que apresentou menor volume de mesoporos.

Tabela 8: Valores de adsorção máxima obtidos pelas equações de Languimir ou Sips de acordo com o melhor ajuste.

Material	Geo	Geo10	Geo20	MGeo	MGeo10	MGeo20	MGeo30
$Q_{m\acute{a}x}$ ($mg\ g^{-1}$)	82	96	199	113	105	125	106

É possível que o fenômeno observado para a adsorção esteja relacionado à reatividade e extensão da geopolimerização. A caulinita, como já disposto no capítulo 2 deste trabalho, possui menor reatividade frente à solução básica, o que prejudica a formação do geopolímero. A presença do CTAB pode ter favorecido a dissolução do precursor e assim promovido maior geopolimerização, de forma que as adsorções do Geo10 e do Geo20 são melhores que a do Geo, com destaque para o Geo20 que apresentou a maior adsorção dentre todos os materiais sintetizados. No caso do Geo30, como já dito anteriormente, é possível que a grande quantidade de CTAB tenha sido prejudicial para a geopolimerização, podendo ter dificultado a nucleação e

formação das cadeias poliméricas, justificando a impossibilidade já citada da obtenção da isoterma para esse material.

Para os materiais de metacaulinita MGeo, MGeo10 e MGeo30, os valores de adsorção máxima foram bem parecidos, não podendo ser diferenciados se considerado o erro estatístico. Isso indica que, como já esperado, a ativação da metacaulinita em solução básica ocorre muito mais rapidamente em comparação com a caulinita, de forma que a geopolimerização sofre menor interferência em relação à presença do CTAB. É necessário pontuar, entretanto, que o material MGeo20 apresentou adsorção máxima bem superior aos outros, como aconteceu com o Geo20. Isso pode indicar que a presença do CTAB na concentração de 20% possui algum efeito que pode estar orientando a geopolimerização num sentido favorável à formação de uma estrutura mais propensa a atuar como adsorvente para amoxicilina. Uma outra possibilidade seria a presença do CTAB estar favorecendo a formação da sodalita, e assim influenciando positivamente na capacidade adsortiva do material.

Deve-se sempre ter em mente, entretanto, a heterogeneidade dos materiais, de forma que as capacidades adsortivas obtidas podem não representar fielmente o real estado do material, dadas as particularidades do experimento, já comentadas anteriormente. Assim, é necessário um experimento em que maior quantidade de material possa ser utilizada para a adsorção.

Na **Tabela 9** são apresentados dados de outros trabalhos que estudaram a adsorção de amoxicilina utilizando diversos materiais. Como pode ser observado, os valores obtidos com os materiais sintetizados são comparáveis aos apresentados na literatura, por vezes maior, o que reforça o potencial dos geopolímeros sintetizados como agentes adsorventes. É importante avaliar também como seria a adsorção de amoxicilina em um sistema aquoso mais complexo que simulasse uma condição próxima à do esgoto, de forma a entender como esses outros compostos afetariam a adsorção de amoxicilina.

Tabela 9: Comparativo das capacidades adsorptivas de materiais utilizados na literatura.

Autor	Material	Capacidade de adsorção (mg g⁻¹)
Mohammadi e colaboradores (2015)	Nanotubos de carbono	22,9
Zha e colaboradores (2013)	Bentonita modificada	26,18
Milagre (2019)	Geopolímero	250
Hu e Wang (2016)	Celulose modificada com sal quaternário de amônio	183,14
Putra e colaboradores (2009)	Bentonita	53,93
Putra e colaboradores (2009)	Carvão ativado	221,87
Este trabalho	Geopolímero	82
		96
		199
		113
		105
		125
		106

4.3.1 Cinética de adsorção

Com base nos resultados obtidos para as isotermas, os experimentos realizados para avaliar a cinética foram feitos de forma diferente. Foram utilizados 100 mg de amostra ao invés de 10 mg como na isoterma; como recipiente, preferiu-se a utilização de béqueres, que comportam o volume de 100 mL de solução de amoxicilina, e esses foram fechados com filme plástico; a agitação foi feita como a utilização de agitadores magnéticos, diferentemente das isotermas nas quais foi utilizada a mesa agitadora. Tais mudanças tiveram como objetivo mitigar a discrepância observada entre as duplicatas da isoterma, garantindo um resultado que representasse mais fielmente o estado real dos materiais. Nesse sentido, as mudanças realizadas foram eficazes, e pode-se verificar que o erro de todos os pontos

medidos para a cinética se mostrou visivelmente menor. Entretanto, as mudanças no experimento apresentaram pontos negativos que influenciaram no resultado das curvas cinéticas obtidas.

Como pode ser observado na **Figura 29 e 30**, todas as curvas, com exceção do MGeo, apresentaram um decréscimo aproximadamente constante da concentração adsorvida após o que seria o ponto máximo de adsorção. Esse fato pode ter sido gerado por diversos aspectos do experimento. Primeiramente, para a leitura das concentrações em cada tempo escolhido, a agitação era desligada e as alíquotas eram coletadas utilizando um filtro-seringa. Após a leitura da absorbância no UV, essa alíquota era devolvida para o béquer, de forma a não provocar variações grandes na concentração de adsorvato do sistema. Entretanto, ao coletar a alíquota com o filtro-seringa, mesmo com a tentativa de coletar superficialmente, parte do material geopolimérico também era puxado, permanecendo preso no filtro. A cada coleta, mais quantidade de adsorvente era retirada da solução, o que pode ter contribuído para a aparente diminuição da adsorção observada. Além disso, como mencionado, o béquer era fechado com o auxílio de plástico filme, que não se mostrou o mais adequado para prevenir a evaporação natural da água da solução, ainda mais considerando a área de abertura do béquer, muito maior se comparada aos tubos Falcon utilizados para as isotermas, que além disso eram fechados com tampa plástica de rosca. Assim, à medida que a evaporação ocorria, a solução e amoxicilina ficava mais concentrada, causando o aparente fenômeno de dessorção que foi observado para os tempos maiores da cinética.

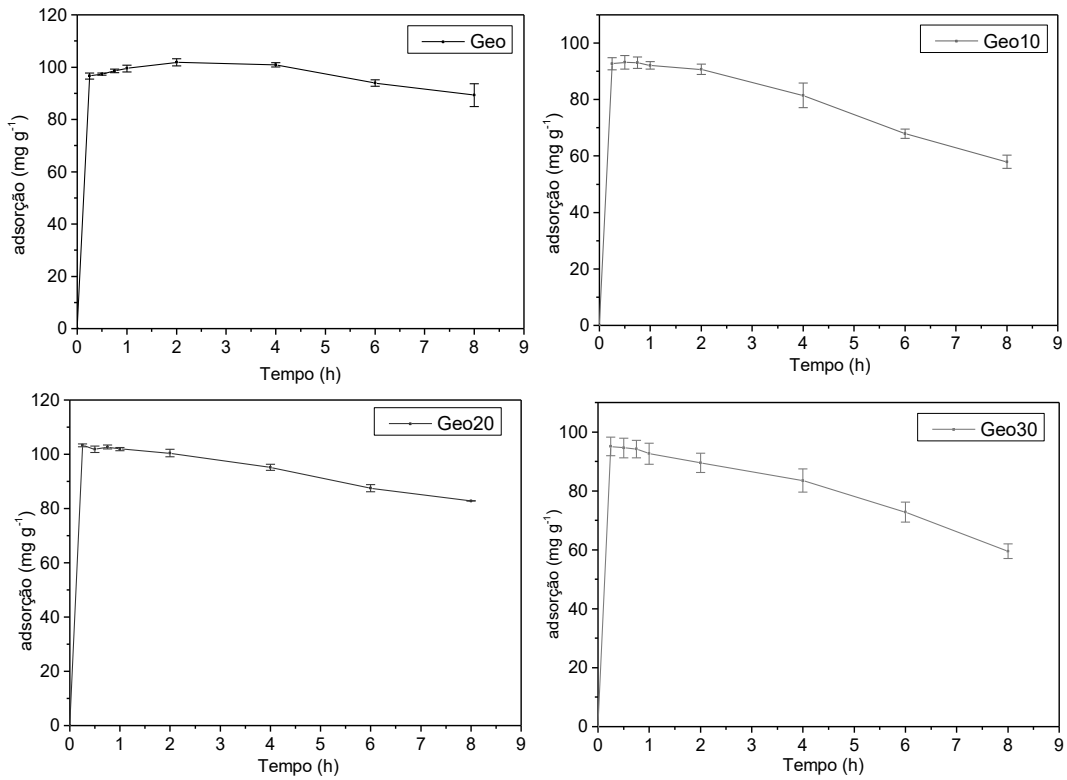


Figura 29: Curvas cinéticas obtidas para os geopolímeros de caulinita.

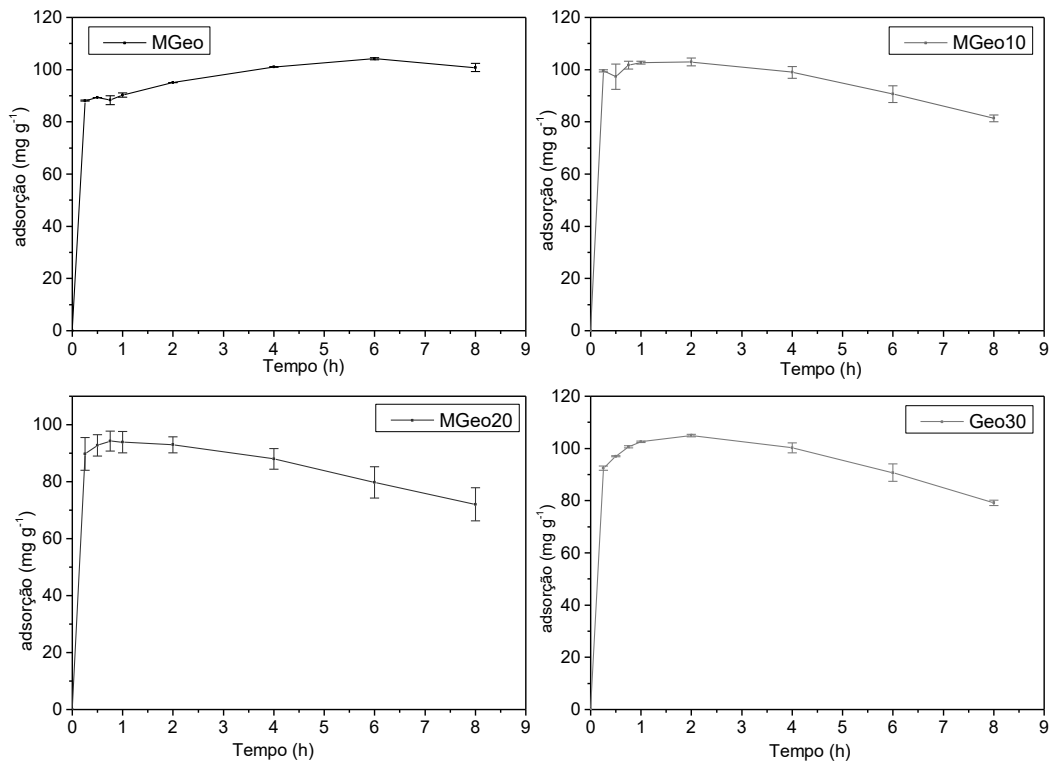


Figura 30: Curvas cinéticas obtidas para os geopolímeros de metacaulinita.

Com relação às curvas, foram escolhidos dois modelos para o ajuste, o modelo de pseudo-primeira ordem e o modelo de pseudo-segunda ordem. Segundo Sahoo e Prelot (2020), o modelo de pseudo-primeira ordem ocorre quando a taxa de mudança da adsorção do soluto com o tempo é diretamente proporcional à diferença entre concentração de equilíbrio (q_e) e a quantidade adsorvida pelo sólido no tempo (q_t). Comentam ainda ser um modelo que se ajusta bem nos estágios iniciais do processo de adsorção. Xiao e colaboradores (2018) destacam que o modelo de pseudo-segunda ordem assume uma concentração constante da fase líquida e dessorção desprezível. Azizian (2004), entretanto, estudou a derivação teórica de ambas as equações a partir de uma solução analítica geral para mecanismos de primeira ordem, e indicou que os processos de sorção geralmente obedecem ao modelo de pseudo-primeira ordem quando a concentração inicial do soluto é muito superior ao termo $\beta\theta$, onde θ é a chamada fração de cobertura da superfície e β um termo relacionado à massa de sorvente, massa molar do soluto, volume de solução e capacidade máxima de sorção. Se, por outro lado, a concentração inicial de soluto é comparável ao termo $\beta\theta$, haverá mudança significativa na concentração da fase líquida e a sorção obedecerá geralmente ao modelo de pseudo-segunda ordem, mesmo que o mecanismo da adsorção seja de primeira-ordem em relação ao sítio de adsorção. A equação de pseudo-segunda ordem foi aplicada com sucesso em adsorções em sistemas aquosos de diversos tipos de analitos, como íons metálicos, tintas, herbicidas, óleos e outras substâncias orgânicas.⁹⁶

Conforme indicado pelos valores de R^2 apresentados nas **Tabelas 10 e 11**, ambos os modelos se ajustaram igualmente bem às curvas cinéticas. Esse fato tem relação com o perfil da curva e os dados obtidos. Como pode ser verificado, o primeiro ponto coletado após o início do experimento, em $t = 15$ min (0,25 h), já apresenta valores de adsorção muito próximos ao máximo, o que facilita o ajuste de qualquer curva cinética com constantes muito grandes, como é possível verificar para os valores de k_1 e k_2 mostrados nas **Tabelas 10 e 11**. Em uma análise das equações ajustadas, as curvas teóricas obtidas indicam que as adsorções já estariam em seu máximo com aproximadamente 3 minutos de contato entre adsorvente e adsorvato. Assim, para entender e ajustar corretamente um modelo cinético aos dados obtidos, é necessária a coleta de pontos mais próximos, a fim de verificar com mais precisão como a curva se comporta até alcançar o máximo de adsorção.

Tabela 10: Parâmetros dos modelos cinéticos ajustados para os geopolímeros de caulinita.

Adsorventes	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
	q _e	k ₁	R ²	q _e	k ₂	R ²
Geo	97	339	0,9844	97	3,45x10 ²⁶	0,9844
Geo10	83	363	0,803	83	7,58x10 ²¹	0,803
Geo20	96	366	0,94452	97	1,97x10 ¹⁶	0,94452
Geo30	85	361	0,82604	85	6,20x10 ²¹	0,82604

Tabela 11: Parâmetros dos modelos cinéticos ajustados para os geopolímeros de metacaulinita.

Adsorventes	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
	q _e	k ₁	R ²	q _e	k ₂	R ²
MGeo	95	270	0,95863	95	-1,20x10 ¹⁹	0,95863
MGeo10	97	363	0,94959	97	2,92x10 ²⁶	0,94959
MGeo20	88	340	0,93015	88	-2,95x10 ²⁸	0,93015
MGeo30	96	363	0,93585	96	5,46x10 ¹⁷	0,93585

Para uma melhor avaliação da interação entre o geopolímero e a solução de amoxicilina (50 ppm), o pH das soluções foram medidos antes da introdução do geopolímero e também após introdução desses materiais no sistema. A medição foi realizada com o auxílio de fita universal de pH e todos os sistemas apresentaram valores entre 7 e 8. Como indicado na **Figura 31**, a amoxicilina possui valores de pKa de 2,68, 7,47 e 9,84⁹⁷ e, portanto, nas condições de pH medidas, ela se apresentaria majoritariamente em sua forma zwitteriônica e em sua forma aniônica. Ambos podem ter interações com a estrutura geopolimérica, considerando que o geopolímero possui sítios ácidos, dada a presença de íons Na⁺ e íons Al⁺³, que estando na superfície poderiam interagir com as partes negativas da molécula de amoxicilina, o que favoreceria a adsorção pela interação eletrostática. Da mesma forma, a estrutura da rede polimérica apresenta íons alumínio tetracoordenados, o que gera uma região de carga negativa que poderia reagir com a parte positiva da molécula zwitteriônica. Além disso, a presença da sodalita pode ter influência na capacidade adsortiva, uma vez que, em termos estruturais, a sodalita também possui estruturas de alumínio tetracoordenado e poderia interagir com a forma zwitteriônica da amoxicilina. Outra

possibilidade seria interações do tipo ligação de hidrogênio a partir dos grupos carbonila e fenol da amoxicilina com grupos terminais carregados $-Si-O^-$ do geopolímero e possíveis grupos OH que podem ter se formado na superfície do geopolímero após interação desse com moléculas de água. Cabe ressaltar que seria necessária uma análise de carga superficial para avaliar qual seria a tendência de carga do geopolímero de acordo com o pH utilizado, de forma a entender melhor qual seria a interação favorecida.

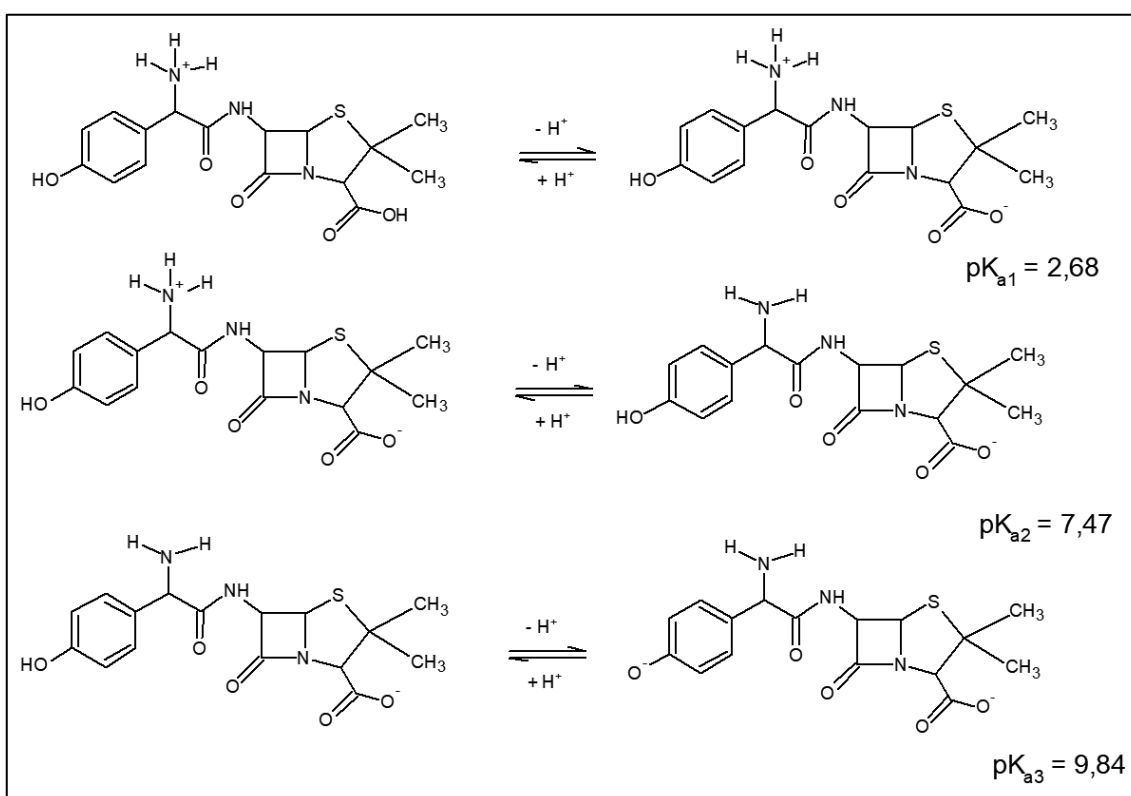


Figura 31: Ionizações e valores de pK_a para a amoxicilina. Elaborada pela autora.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Nesse trabalho, foi possível avaliar a síntese de geopolímeros a partir de três materiais de partida: caulinita, metacaulinita e espodumênio, bem como o uso do CTAB – agente direcionador de estrutura para o aumento da área superficial e da mesoporosidade do material.

Pelas análises realizadas, os geopolímeros sintetizados a partir da caulinita e da metacaulinita se apresentam muito heterogêneos, de forma que no DRX aparecem picos relativos ao quartzo e à sodalita. Além disso, os materiais nos quais foi utilizado o CTAB apresentaram eflorescência, o que indica que o conteúdo de sódio utilizado foi acima do necessário.

A adição de CTAB não teve o efeito esperado de aumento de área superficial, sendo que todos os geopolímeros sintetizados apresentaram áreas superficiais baixas. As curvas obtidas são do tipo II, típicas de materiais não-porosos ou macroporosos, mas a presença de histerese indica que nesses materiais pode haver mesoporos de agregados. Mesmo com valores pequenos de área superficial, foi possível verificar que a presença de CTAB influenciou no diâmetro dos poros formados, deslocando-os para valores um pouco maiores, provocando maior uniformização em torno desses diâmetros.

Com relação aos resultados de adsorção, observou-se que a heterogeneidade dos materiais sintetizados fez com que alguns dos pontos medidos nas isotermas apresentassem grande discrepância entre as duplicatas. Apesar disso, os modelos de Langmuir e Sips foram bem ajustados à todas as curvas. No caso dos estudos cinéticos, tanto o modelo de pseudo-primeira ordem como o de pseudo-segunda ordem foram bem ajustados. Isso se deve à alta velocidade de adsorção, de forma que no primeiro ponto medido em 15 minutos a adsorção já tinha alcançado valores próximos ao máximo para a situação de equilíbrio, prejudicando uma avaliação mais precisa da curva cinética. Todos os geopolímeros apresentaram capacidades adsorptivas satisfatórias, com destaque para o Geo20 que apresentou $q_{\text{máx}} = 199 \text{ mg g}^{-1}$.

De forma geral, verificou-se que, mesmo sendo bastante heterogêneos, os materiais sintetizados a partir da caulinita e da metacaulinita apresentam resultados

bastante promissores como agentes adsorventes. Em trabalhos futuros, seria interessante testar a capacidade adsorptiva frente a outros contaminantes emergentes. Além disso, é necessário investigar, por meio de uma análise de carbono orgânico total, se a ação dos geopolímeros na amoxicilina está provocando algum tipo de degradação desse composto, o que poderia gerar produtos mais prejudiciais aos sistemas aquosos. Para elucidar melhor a interação entre os geopolímeros e a amoxicilina, seria interessante também um estudo em diferentes pHs para verificar como essa mudança favorece ou desfavorece a adsorção. Em relação ao espodumênio, seria interessante trabalhar futuramente com a sua fase menos estável, o β -espodumênio, ou mesmo com o rejeito de mineração advindo desse composto, para verificar se seria possível transformá-lo em um produto geopolimérico com propriedades interessantes.

CAPÍTULO 6

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Tchadjie, L. N.; Ekolu, S. O. Enhancing the Reactivity of Aluminosilicate Materials toward Geopolymer Synthesis. *J. Mater. Sci.* **2018**, *53* (7), 4709–4733. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1907-7>.
- (2) Sperinck, S.; Raiteri, P.; Marks, N.; Wright, K. Dehydroxylation of Kaolinite to Metakaolin - A Molecular Dynamics Study. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (7), 2118–2125. <https://doi.org/10.1039/c0jm01748e>.
- (3) Starling, M. C. V. M.; Amorim, C. C.; Leão, M. M. D. Occurrence, Control and Fate of Contaminants of Emerging Concern in Environmental Compartments in Brazil. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *372* (October 2017), 17–36. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.043>.
- (4) Davidovits, J. *Geopolymer Chemistry and Applications / Joseph Davidovits.*; 2011.
- (5) Davidovits, J. Properties of Geopolymer Cements. *First Int. Conf. Alkaline Cem. Concr.* **1994**, 131–149.
- (6) Ranjbar, N.; Kuenzel, C.; Spangenberg, J.; Mehrali, M. Hardening Evolution of Geopolymers from Setting to Equilibrium: A Review. *Cem. Concr. Compos.* **2020**, *114*, 103729. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103729>.
- (7) Severo, C. G. S.; Costa, D. L.; Bezerra, I. M. T.; Menezes, R. R.; Neves, G. A. Características, Particularidades e Princípios Científicos Dos Materiais Ativados Alcalinamente. *Rev. Eletrônica Mater. e Process.* **2013**, *82*, 55–67.
- (8) He, P.; Wang, M.; Fu, S.; Jia, D.; Yan, S.; Yuan, J.; Xu, J.; Wang, P.; Zhou, Y. Effects of Si/Al Ratio on the Structure and Properties of Metakaolin Based Geopolymer. *Ceram. Int.* **2016**, *42* (13), 14416–14422. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.033>.
- (9) Elimbi, A.; Tchakoute, H. K.; Njopwouo, D. Effects of Calcination Temperature of Kaolinite Clays on the Properties of Geopolymer Cements. *Constr. Build. Mater.* **2011**, *25* (6), 2805–2812. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.12.055>.
- (10) Luz, A. B. da; Campos, A. R. de; Carvalho, E. A. de; Bertolino, L. C.; Scorzelli,

- R. B. Argila – Caulim. *Rochas e Minerais Ind.* - **2008**, 255–294.
- (11) White, C. E.; Provis, J. L.; Riley, D. P.; Kearley, G. J.; Van Deventer, J. S. J. What Is the Structure of Kaolinite? Reconciling Theory and Experiment. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (19), 6756–6765. <https://doi.org/10.1021/jp810448t>.
- (12) Brykov, A. S.; Panfilov, A. S.; Mokeev, M. V. Effect of Metakaolin Structure on Its Binding Properties in Alkaline Hydration. *Russ. J. Appl. Chem.* **2012**, *85* (5), 722–725. <https://doi.org/10.1134/S1070427212050060>.
- (13) Talens Peiró, L.; Villalba Méndez, G.; Ayres, R. U. Lithium: Sources, Production, Uses, and Recovery Outlook. *Jom* **2013**, *65* (8), 986–996. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0666-4>.
- (14) Santos, A. R.; Menezes, D. B.; Ellena, J.; Andrade, M. B. Application of Raman Spectroscopy in the Characterization of Minerals Belonging to a Geocollection. *Quim. Nova* **2019**, *42* (5), 489–496.
- (15) Martínez, C.; Corma, A. Zeolites. *Compr. Inorg. Chem. II (Second Ed. From Elem. to Appl.* **2013**, *5*, 103–131. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00506-4>.
- (16) Papa, E.; Medri, V.; Benito, P.; Vaccari, A.; Bugani, S.; Jaroszewicz, J.; Swieszkowski, W.; Landi, E. Synthesis of Porous Hierarchical Geopolymer Monoliths by Ice-Templating. *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *215*, 206–214. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.05.043>.
- (17) Bieseki, L.; Ribeiro, D. B.; Sobrinho, E. V.; Melo, D. M. A.; Pergher, S. B. C. Synthesis of Zeolites Using Silico-Aluminous Residue from the Lithium Extraction Process. *Ceramica* **2013**, *59* (351), 466–472. <https://doi.org/10.1590/s0366-69132013000300018>.
- (18) Abdullah, A. A.; Oskierski, H. C.; Altarawneh, M.; Senanayake, G.; Lumpkin, G.; Dlugogorski, B. Z. Phase Transformation Mechanism of Spodumene during Its Calcination. *Miner. Eng.* **2019**, *140* (July), 105883. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105883>.
- (19) Oliveira, M. S. M.; Pergher, S. B. C. Síntese de Zeólita LPM-12 (Tipo EDI) Utilizando Resíduo Do Processamento Do Espodumênio Como Fonte Alternativa de Silício e Alumínio. *Perspect. Erechim* **2018**, *12*, 119–126.
- (20) Xing, P.; Wang, C.; Zeng, L.; Ma, B.; Wang, L.; Chen, Y.; Yang, C. Lithium Extraction and Hydroxysodalite Zeolite Synthesis by Hydrothermal Conversion

- of α -Spodumene. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7* (10), 9498–9505. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00923>.
- (21) Nieto, D.; Pérez-Pariente, J.; Toran, E.; López-Arbeloa, F.; Gómez-Hortigüela, L. Conformational Sieving Effect of Organic Structure-Directing Agents during the Synthesis of Zeolitic Materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *287* (April), 56–64. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.05.052>.
- (22) Zhao, D.; Wan, Y.; Zhou, W. Ordered Mesoporous Materials. *Ordered Mesoporous Mater.* **2013**, *27*, 131–149. <https://doi.org/10.1002/9783527647866>.
- (23) Kioupis, D.; Kavakakis, C.; Tsvivilis, S.; Kakali, G. Synthesis and Characterization of Porous Fly Ash-Based Geopolymers Using Si as Foaming Agent. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2018**, *2018*. <https://doi.org/10.1155/2018/1942898>.
- (24) Studart, A. R.; Gonzenbach, U. T.; Tervoort, E.; Gauckler, L. J. Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review. *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *89* (6), 1771–1789. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01044.x>.
- (25) Masi, G.; Rickard, W. D. A.; Vickers, L.; Bignozzi, M. C.; Van Riessen, A. A Comparison between Different Foaming Methods for the Synthesis of Light Weight Geopolymers. *Ceram. Int.* **2014**, *40* (9 PART A), 13891–13902. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.108>.
- (26) Strozi Cilla, M.; Colombo, P.; Raymundo Morelli, M. Geopolymer Foams by Gelcasting. *Ceram. Int.* **2014**, *40* (4), 5723–5730. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.011>.
- (27) Sayari, A.; Liu, P. Non-Silica Periodic Mesostructured Materials: Recent Progress. *Microporous Mater.* **1997**, *12* (4–6), 149–177. [https://doi.org/10.1016/S0927-6513\(97\)00059-X](https://doi.org/10.1016/S0927-6513(97)00059-X).
- (28) Tian, Z. R.; Tong, W.; Wang, J. Y.; Duan, N. G.; Krishnan, V. V.; Suib, S. L. Manganese Oxide Mesoporous Structures: Mixed-Valent Semiconducting Catalysts. *Science* (80-.). **1997**, *276* (5314), 926–930. <https://doi.org/10.1126/science.276.5314.926>.
- (29) Èsynthesis, P. Study of Novel Mesostructured Materials Based on Tin (IV) SulDde. **1997**, 1–4.
- (30) Wang, X.; Chen, H.; Meng, F.; Gao, F.; Sun, C.; Sun, L.; Wang, S.; Wang, L.; Wang, Y. CTAB Resulted Direct Synthesis and Properties of Hierarchical ZSM-

- 11/5 Composite Zeolite in the Absence of Template. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *243*, 271–280. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.02.054>.
- (31) Bouna, L.; Ait El Fakir, A.; Benlhachemi, A.; Draoui, K.; Ezahri, M.; Bakiz, B.; Villain, S.; Guinneton, F.; Elalem, N. Synthesis and Characterization of Mesoporous Geopolymer Based on Moroccan Kaolinite Rich Clay. *Appl. Clay Sci.* **2020**, *196* (June), 105764. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105764>.
- (32) Singhal, A.; Gangwar, B. P.; Gayathry, J. M. CTAB Modified Large Surface Area Nanoporous Geopolymer with High Adsorption Capacity for Copper Ion Removal. *Appl. Clay Sci.* **2017**, *150* (August), 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.09.013>.
- (33) Bitencourt, C. S.; Teider, B. H.; Gallo, J. B.; Pandolfelli, V. C. A Geopolimerização Como Técnica Para a Aplicação Do Residuo de Bauxita. *Ceramica* **2012**, *58* (345), 20–28. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132012000100005>.
- (34) Romero, N.; Dupuy, C.; Quiñones, J. Revista ALCONPAT. *Alconpat* **2012**, *2* (Maio-Agosto), 186–199.
- (35) Panda, B.; Paul, S. C.; Hui, L. J.; Tay, Y. W. D.; Tan, M. J. Additive Manufacturing of Geopolymer for Sustainable Built Environment. *J. Clean. Prod.* **2017**, *167*, 281–288. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.165>.
- (36) Yliniemi; Paiva; Ferreira; Tiainen; Illikainen. Development and Incorporation of Lightweight Waste-Based Geopolymer Aggregates in Mortar and Concrete. *Constr. Build. Mater.* **2017**, *131*, 784–792. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.017>.
- (37) Huang, Y.; Gong, L.; Pan, Y.; Li, C.; Zhou, T.; Cheng, X. Facile Construction of the Aerogel/Geopolymer Composite with Ultra-Low Thermal Conductivity and High Mechanical Performance. *RSC Adv.* **2018**, *8* (5), 2350–2356. <https://doi.org/10.1039/c7ra12041a>.
- (38) Vásquez-Molina, D.; Mejía-Arcila, J. M.; Mejía-De Gutiérrez, R. Mechanical and Thermal Performance of a Geopolymeric and Hybrid Material Based on Fly Ash | Comportamiento Mecánico y Térmico de Un Geopolímero y Un Material Híbrido Basado En Ceniza Volante. *DYNA* **2016**, *83* (195), 216–223. <https://doi.org/10.15446/dyna.v83n195.50824>.
- (39) Brito, W. S.; Silva, A. L. M. F.; Santa, R. A. A. B.; Svensson, K.; Da Silva Souza,

- J. A.; Pöllmann, H.; Riella, H. G. An Assessment of Reuse of Light Ash from Bayer Process Fluidized Bed Boilers in Geopolymer Synthesis at Ambient Temperature. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2018**, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/1287243>.
- (40) Brito, W. D. S.; Brum, S. M.; Silva, A. L. M. F.; Felipe, A. M. P. F.; Souza, J. A. D. S. Evaluation of the Rheological and Mechanical Behavior of the Synthesized Geopolymer with Residue Waste [Avaliação Do Comportamento Reológica e Mecânico de Geopolímero Sintetizado Com Reaproveitamento de Resíduo]. *Rev. Mater.* **2018**.
- (41) Ren, X.; Zhang, L.; Ramey, D.; Waterman, B.; Ormsby, S. Utilization of Aluminum Sludge (AS) to Enhance Mine Tailings-Based Geopolymer. *J. Mater. Sci.* **2015**, 50 (3), 1370–1381. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8697-y>.
- (42) Nazari, A.; Sanjayan, J. G. Synthesis of Geopolymer from Industrial Wastes. *J. Clean. Prod.* **2015**, 99, 297–304. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.03.003>.
- (43) Waijarean, N.; MacKenzie, K. J. D.; Asavapisit, S.; Piyaphanuwat, R.; Jameson, G. N. L. Synthesis and Properties of Geopolymers Based on Water Treatment Residue and Their Immobilization of Some Heavy Metals. *J. Mater. Sci.* **2017**, 52 (12), 7345–7359. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-0970-4>.
- (44) Santos, G. Z. B.; Melo Filho, J. A.; Manzato, L. Proposta de Uma Cerâmica Obtida Por Meio de Geopolimerização de Lodo de ETA Calcinado. *Cerâmica* **2018**, 64 (370), 276–283. <https://doi.org/10.1590/0366-69132018643702353>.
- (45) Ahmari, S.; Zhang, L. Durability and Leaching Behavior of Mine Tailings-Based Geopolymer Bricks. *Constr. Build. Mater.* **2013**, 44, 743–750. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.03.075>.
- (46) Guimarães, A. C. P. D.; de Oliveira, M. F. M.; da Silva, J. P. C.; Lameiras, F. S. OBTENÇÃO DE GEOPOLÍMERO COM ADIÇÃO DE REJEITO DE MINERAÇÃO. **2018**, No. April, 0–9.
- (47) Caballero, E.; Sánchez, W.; Ríos, y C. A. Synthesis of Geopolymers from Alkaline Activation of Gold Mining Wastes. *Ing. y Compet.* **2014**, 16 (1), 317–330.
- (48) Venancio, J.; Mansur, H.; Mansur, A. Aproveitamento de Resíduo de Sedimentação de Barragem de Indústria Mineradora Na Produção de Geopolímeros. *64° Congr. da ABM An. 13 a 17 julho 2009* **2009**, No. July 2009.

- (49) Cheng, T. W.; Lee, M. L.; Ko, M. S.; Ueng, T. H.; Yang, S. F. The Heavy Metal Adsorption Characteristics on Metakaolin-Based Geopolymer. *Appl. Clay Sci.* **2012**, *56*, 90–96. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.11.027>.
- (50) Rasaki, S. A.; Bingxue, Z.; Guarecuco, R.; Thomas, T.; Minghui, Y. Geopolymer for Use in Heavy Metals Adsorption, and Advanced Oxidative Processes: A Critical Review. *J. Clean. Prod.* **2019**, *213*, 42–58. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.145>.
- (51) El Alouani, M.; Alehyen, S.; El Achouri, M.; Taibi, M. Preparation, Characterization, and Application of Metakaolin-Based Geopolymer for Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution. *J. Chem.* **2019**, *2019*. <https://doi.org/10.1155/2019/4212901>.
- (52) Novais, R. M.; Carvalheiras, J.; Tobaldi, D. M.; Seabra, M. P.; Pullar, R. C.; Labrincha, J. A. Synthesis of Porous Biomass Fly Ash-Based Geopolymer Spheres for Efficient Removal of Methylene Blue from Wastewaters. *J. Clean. Prod.* **2019**, *207*, 350–362. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.265>.
- (53) Halden, R. U. Epistemology of Contaminants of Emerging Concern and Literature Meta-Analysis. *J. Hazard. Mater.* **2015**, *282*, 2–9. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.074>.
- (54) Naidu, R.; Wong, M. H. Contaminants of Emerging Concern. *Sci. Total Environ.* **2013**, *463–464*, 1077–1078. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.085>.
- (55) Bhandari, A.; Surampalli, R. Y.; Adams, C. D.; Champagne, P.; Ong, S. K.; Tyagi, R. D.; Zhang, T. C. *Contaminants of Emerging Environmental Concern*; American Society of Civil Engineers (ASCE): Reston, 2009.
- (56) Diamond, J. M.; Latimer, H. A.; Munkittrick, K. R.; Thornton, K. W.; Bartell, S. M.; Kidd, K. A. Prioritizing Contaminants of Emerging Concern for Ecological Screening Assessments. *Environ. Toxicol. Chem.* **2011**, *30* (11), 2385–2394. <https://doi.org/10.1002/etc.667>.
- (57) NCI Thesaurus https://ncit.nci.nih.gov/ncitbrowser/ConceptReport.jsp?dictionary=NCI_Thesaurus&ns=NCI_Thesaurus&code=C87367 (accessed Feb 9, 2021).
- (58) WHO report on Surveillance of Antibiotic Consumption, E. implementation. *WHO Report on Surveillance of Antibiotic Consumption*; 2018.
- (59) Chowdhury, J.; Mandal, T. K.; Mondal, S. Genotoxic Impact of Emerging

- Contaminant Amoxicillin Residue on Zebra Fish (*Danio Rerio*) Embryos. *Heliyon* **2020**, 6 (11), e05379. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05379>.
- (60) Jiménez-Tototzintle, M.; Ferreira, I. J.; da Silva Duque, S.; Guimarães Barrocas, P. R.; Saggiaro, E. M. Removal of Contaminants of Emerging Concern (CECs) and Antibiotic Resistant Bacteria in Urban Wastewater Using UVA/TiO₂/H₂O₂ Photocatalysis. *Chemosphere* **2018**, 210, 449–457. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.036>.
- (61) Kıldak, R.; Doğan, Ş. Medium-High Frequency Ultrasound and Ozone Based Advanced Oxidation for Amoxicillin Removal in Water. *Ultrason. Sonochem.* **2018**, 40, 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.01.033>.
- (62) Bhadra, B. N.; Jung, S. H. A Remarkable Adsorbent for Removal of Contaminants of Emerging Concern from Water: Porous Carbon Derived from Metal Azolate Framework-6. *J. Hazard. Mater.* **2017**, 340, 179–188. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.011>.
- (63) Mohammadi, A.; Kazemipour, M.; Ranjbar, H.; Walker, R. B.; Ansari, M. Amoxicillin Removal from Aqueous Media Using Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures* **2015**, 23 (2), 165–169. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2013.866944>.
- (64) Zha, S. xing; Zhou, Y.; Jin, X.; Chen, Z. The Removal of Amoxicillin from Wastewater Using Organobentonite. *J. Environ. Manage.* **2013**, 129, 569–576. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.08.032>.
- (65) Ribeiro-Santos, T. A.; Milagre, L. E.; de Castro, M. C. M.; Henriques, F. F.; Magalhães, W. F.; Windmöller, D.; Lago, R. M.; Teixeira, A. P. C.; Araujo, M. H. Study of the Interactions of the Hazardous Amoxicillin Antibiotic inside the MCM-41/CTA Hydrophobic Cavities. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2019**, 582 (August), 123873. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123873>.
- (66) Salviano, A. B.; Santos, M. R. D.; de Araújo, L. M.; Ardisson, J. D.; Lago, R. M.; Araujo, M. H. Iron Oxide Nanoparticles Supported on Mesoporous MCM-41 for Efficient Adsorption of Hazardous β -Lactamic Antibiotics. *Water. Air. Soil Pollut.* **2018**, 229 (3), 1–14. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3652-6>.
- (67) Milagre, L. E. Síntese e Caracterização de Geopolímeros Obtidos a Partir Da Caulinita Para Remoção de Amoxicilina, Universidade Federal de Minas Gerais, 2019.

- (68) Rickard, W. D. A.; Williams, R.; Temuujin, J.; van Riessen, A. Assessing the Suitability of Three Australian Fly Ashes as an Aluminosilicate Source for Geopolymers in High Temperature Applications. *Mater. Sci. Eng. A* **2011**, *528* (9), 3390–3397. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.01.005>.
- (69) Hairi, S. N. M.; Jameson, G. N. L.; Rogers, J. J.; MacKenzie, K. J. D. Synthesis and Properties of Inorganic Polymers (Geopolymers) Derived from Bayer Process Residue (Red Mud) and Bauxite. *J. Mater. Sci.* **2015**, *50* (23), 7713–7724. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9338-9>.
- (70) Conrad, W.; Julius-maximilians, U. B. Fundamentos Teóricos Da Técnica de Análise Espectrométrica Por Fluorescência de Raios-X. *Man. ARL9900* **2007**, No. 1896, 15.
- (71) Guzzo, P. L. Capítulo 31: Quartzo. *Rochas Minerais Ind. Usos E Especificações. 2a Edição* **2008**, No. 1988, 681–721.
- (72) Santos, E. A.; Melo, M. A. F.; Melo, D. M. A.; Freitas, J. C. O.; Martinelli, A. E.; Melo, V. R. M.; Medeiros, R. L. B. A. Influência Da Adição de Diatomita Nas Propriedades de Pastas Geopoliméricas: Volume de Filtrado, Tempo de Espessamento e Resistência à Compressão. *Ceramica* **2015**, *61* (359), 309–316. <https://doi.org/10.1590/0366-69132015613591922>.
- (73) Luukkonen, T.; Sarkkinen, M.; Kempainen, K.; Rämö, J.; Lassi, U. Metakaolin Geopolymer Characterization and Application for Ammonium Removal from Model Solutions and Landfill Leachate. *Appl. Clay Sci.* **2016**, *119*, 266–276. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.027>.
- (74) Najafi Kani, E.; Allahverdi, A.; Provis, J. L. Efflorescence Control in Geopolymer Binders Based on Natural Pozzolan. *Cem. Concr. Compos.* **2012**, *34* (1), 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.07.007>.
- (75) Merabtene, M.; Kacimi, L.; Clastres, P. Elaboration of Geopolymer Binders from Poor Kaolin and Dam Sludge Waste. *Heliyon* **2019**, *5* (6), e01938. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01938>.
- (76) Tchakoute, H. K.; Rüscher, C. H.; Djobo, J. N. Y.; Kenne, B. B. D.; Njopwouo, D. Influence of Gibbsite and Quartz in Kaolin on the Properties of Metakaolin-Based Geopolymer Cements. *Appl. Clay Sci.* **2015**, *107*, 188–194. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.023>.
- (77) Khale, D.; Chaudhary, R. Mechanism of Geopolymerization and Factors

- Influencing Its Development: A Review. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42* (3), 729–746. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0401-4>.
- (78) Komnitsas, K.; Zaharaki, D. Geopolymerisation: A Review and Prospects for the Minerals Industry. *Miner. Eng.* **2007**, *20* (14), 1261–1277. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.07.011>.
- (79) Lacerda, L. V. Síntese e Caracterização de Zeólita Tipo Sodalita Obtida a Partir de Cinzas Volantes de Carvão Mineral Utilizado Na Usina Termoelétrica de Candiota-RS. **2015**, 66.
- (80) Buhl, J. C.; Hoffmann, W.; Buckermann, W. A.; Müller-Warmuth, W. The Crystallization Kinetics of Sodalites Grown by the Hydrothermal Transformation of Kaolinite Studied by ²⁹Si MAS NMR. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1997**, *9* (2–4), 121–128. [https://doi.org/10.1016/S0926-2040\(97\)00052-0](https://doi.org/10.1016/S0926-2040(97)00052-0).
- (81) Xu, D.; Feng, J.; Che, S. An Insight into the Role of the Surfactant CTAB in the Formation of Microporous Molecular Sieves. *Dalt. Trans.* **2014**, *43* (9), 3612–3617. <https://doi.org/10.1039/c3dt53308e>.
- (82) Somna, K.; Jaturapitakkul, C.; Kajitvichyanukul, P.; Chindaprasirt, P. NaOH-Activated Ground Fly Ash Geopolymer Cured at Ambient Temperature. *Fuel* **2011**, *90* (6), 2118–2124. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.01.018>.
- (83) Madejová, J. FTIR Techniques in Clay Mineral Studies. *Vib. Spectrosc.* **2003**, *31* (1), 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(02\)00065-6](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(02)00065-6).
- (84) Bouguermouh, K.; Bouzidi, N.; Mahtout, L.; Pérez-Villarejo, L.; Martínez-Cartas, M. L. Effect of Acid Attack on Microstructure and Composition of Metakaolin-Based Geopolymers: The Role of Alkaline Activator. *J. Non. Cryst. Solids* **2017**, *463*, 128–137. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.03.011>.
- (85) Li, S.; Huang, X.; Muhammad, F.; Yu, L.; Xia, M.; Zhao, J.; Jiao, B.; Shiao, Y.; Li, D. Waste Solidification/Stabilization of Lead-Zinc Slag by Utilizing Fly Ash Based Geopolymers. *RSC Adv.* **2018**, *8* (57), 32956–32965. <https://doi.org/10.1039/c8ra06634e>.
- (86) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

- (87) Groen, J. C.; Peffer, L. A. A.; Pérez-Ramírez, J. Pore Size Determination in Modified Micro- and Mesoporous Materials. Pitfalls and Limitations in Gas Adsorption Data Analysis. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *60* (1–3), 1–17. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00339-1](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00339-1).
- (88) SCHIPPER, D. J.; LATHOUWERS, T. W.; van DOORN, C. Z. Thermal Decomposition of Sodalites. *J. Am. Ceram. Soc.* **1973**, *56* (10), 523–525. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1973.tb12402.x>.
- (89) Măntele, W.; Deniz, E. UV–VIS Absorption Spectroscopy: Lambert-Beer Reloaded. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2017**, *173*, 965–968. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.09.037>.
- (90) Sahoo, T. R.; Prelot, B. *Adsorption Processes for the Removal of Contaminants from Wastewater*; Elsevier Inc., 2020. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818489-9.00007-4>.
- (91) Wang, J.; Guo, X. Adsorption Isotherm Models: Classification, Physical Meaning, Application and Solving Method. *Chemosphere* **2020**, *258*, 127279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>.
- (92) Hu, D.; Wang, L. Adsorption of Amoxicillin onto Quaternized Cellulose from Flax Noil: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Study. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2016**, *64*, 227–234. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.04.028>.
- (93) Putra, E. K.; Pranowo, R.; Sunarso, J.; Indraswati, N.; Ismadji, S. Performance of Activated Carbon and Bentonite for Adsorption of Amoxicillin from Wastewater: Mechanisms, Isotherms and Kinetics. *Water Res.* **2009**, *43* (9), 2419–2430. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.039>.
- (94) Xiao, Y.; Azaiez, J.; Hill, J. M. Erroneous Application of Pseudo-Second-Order Adsorption Kinetics Model: Ignored Assumptions and Spurious Correlations. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57* (7), 2705–2709. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04724>.
- (95) Azizian, S. Kinetic Models of Sorption: A Theoretical Analysis. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *276* (1), 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>.
- (96) Ho, Y. S. Review of Second-Order Models for Adsorption Systems. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *136* (3), 681–689. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>.
- (97) BEZERRA, I. M. Estudo Dos Equilíbrios Sólido-Líquido Presentes Na Síntese Enzimática de Antibióticos β -Lactâmicos. **2016**, 150.

APÊNDICE

Apêndice A

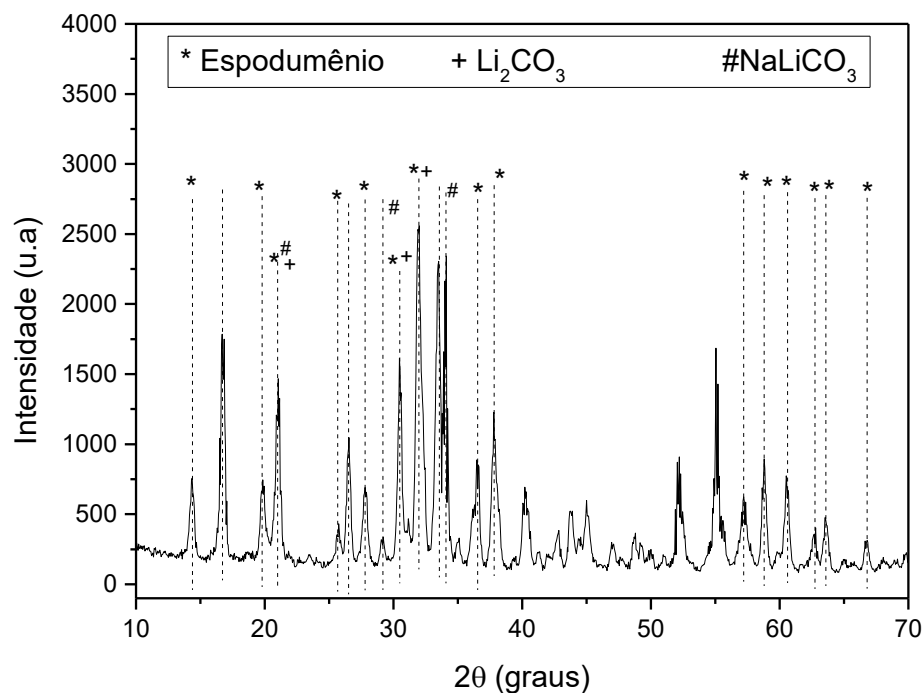


Figura 32: Análise de DRX do material formado a partir do espodumênio em solução básica 10 M por 17 dias.

Apêndice B

Tabela 12: Valores de constante C e R² para o modelo de BET aplicado aos geopolímeros de caulinita.

Amostras	C	R ²
Cau	44,915	0,999833
Geo	28,858	0,999457
Geo10	100,591	0,999965
Geo20	79,255	0,999975
Geo30	77,971	0,999947

Tabela 13: Valores de constante C e R² para o modelo de BET aplicado aos geopolímeros de metacaulinita.

Amostras	C	R ²
Metacau	80,538	0,999928
MGeo	93,903	0,999980
MGeo10	54,105	0,999822
MGeo20	100,921	0,999740
MGeo30	51,849	0,999835

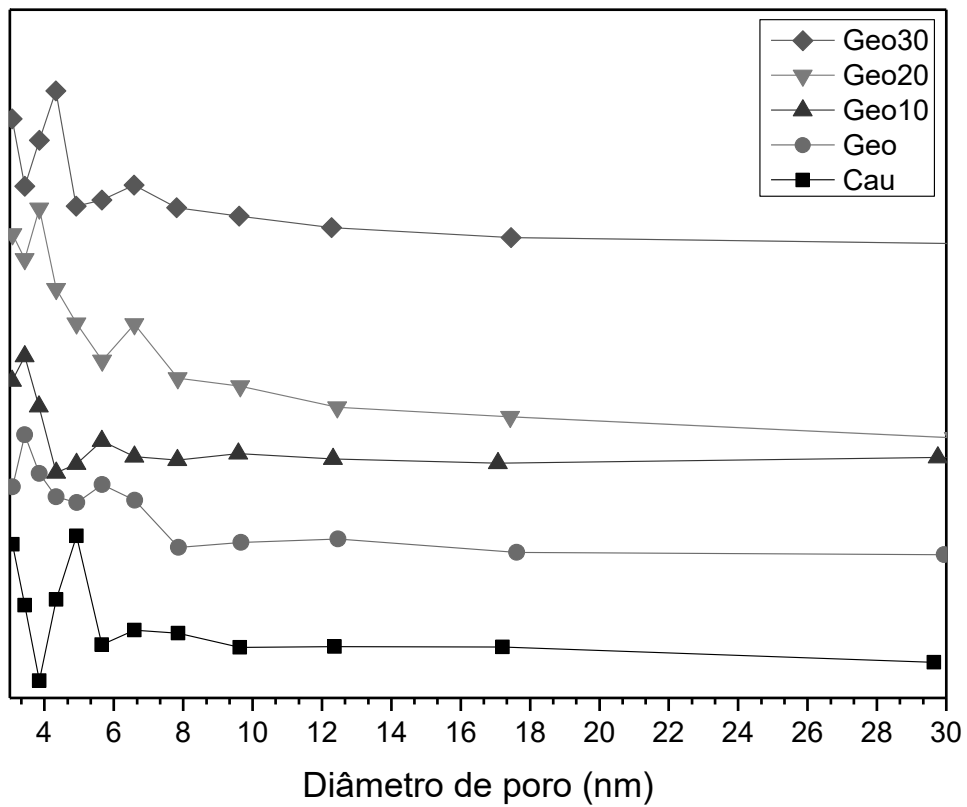


Figura 33: Distribuição de poros obtida pelo método BJH para os geopolímeros a partir da caulinita.

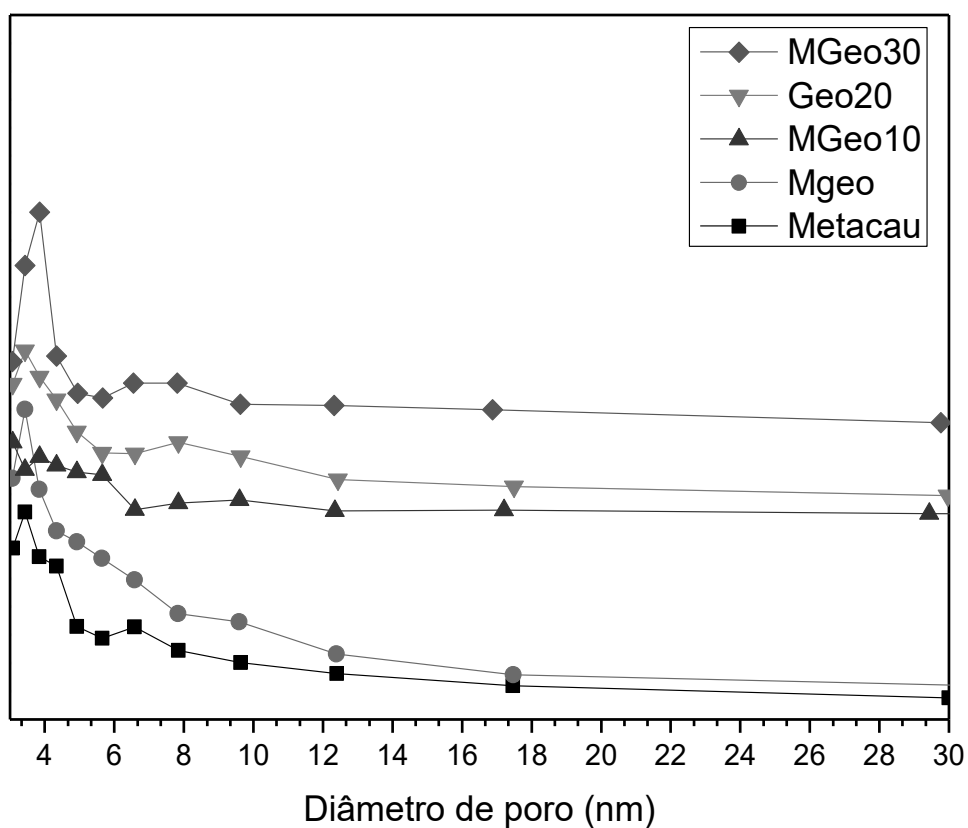


Figura 34: Distribuição de poros obtida pelo método BJH para os geopolímeros a partir da metacaulinita.

Apêndice C

Tabela 14: Valores de eficiência de remoção da amoxicilina para os precursores caulinita e metacaulinita.

Concentrações (ppm)	Eficiência de adsorção (%)	
	Caulinita	Metacaulinita
25	0	-1
50	1	-1
100	0	0
150	1	0
200	2	1
250	0	0
300	0	0

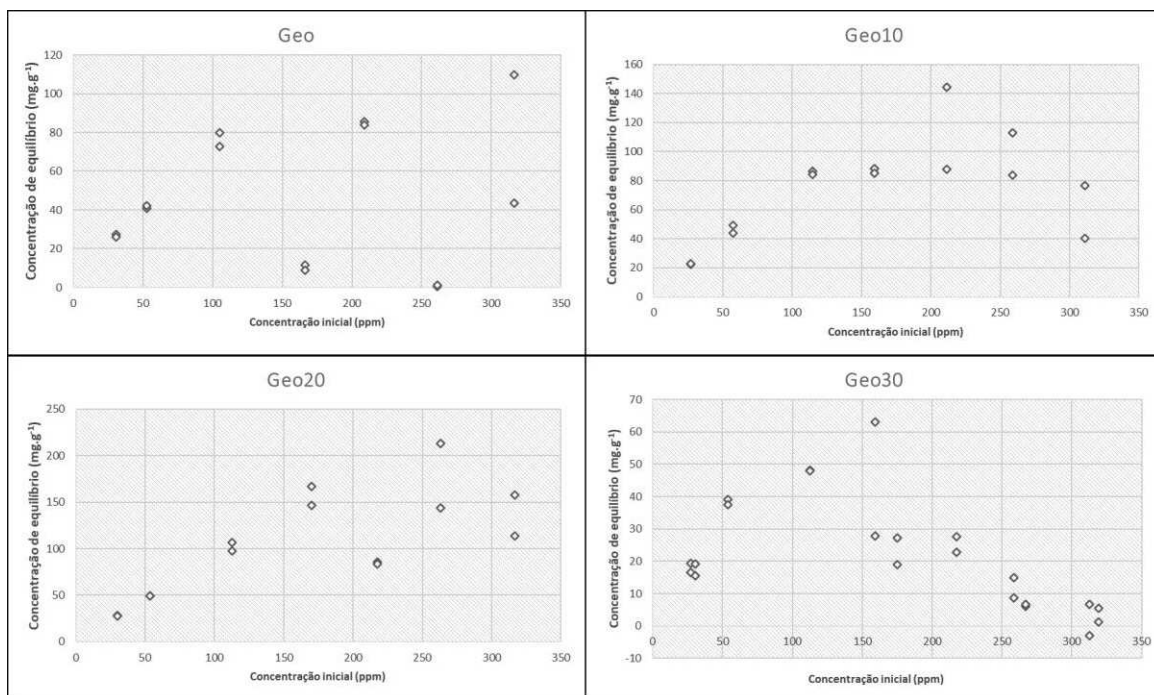


Figura 35: Concentrações de equilíbrio obtidas para os geopolímeros de caulinita em todos os pontos analisados.

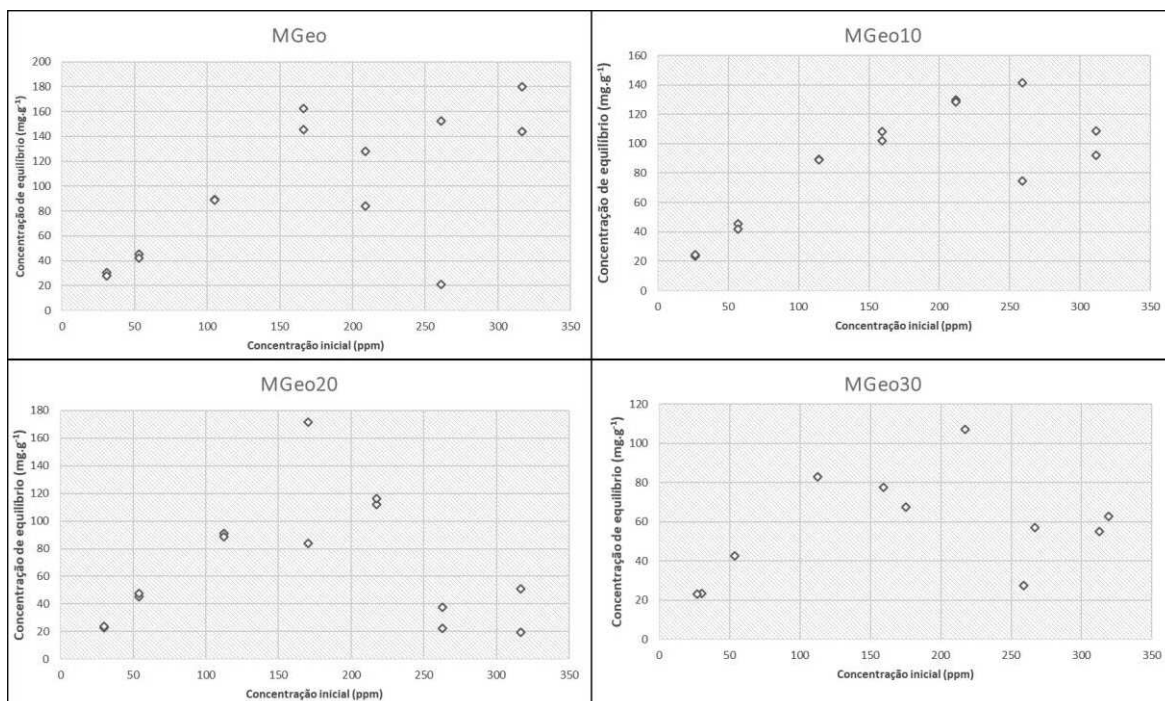


Figura 36: Concentrações de equilíbrio obtidas para os geopolímeros de caulinita em todos os pontos analisados.