

## Geopolímeros e sua potencial aplicação na imobilização de metais pesados: Uma década de revisão

Potential application of geopolymers in the immobilization of heavy metals: A decade in review

Geopolímeros y su potencial aplicación en la inmovilización de metales pesados: Una década de revisión

Recebido: 02/09/2023 | Revisado: 19/09/2023 | Aceitado: 22/09/2023 | Publicado: 24/09/2023

**Gabriel da Silva Gomes**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2920-5507>  
Universidade Federal do Pará, Brasil  
E-mail: [bacharelgomesgs@gmail.com](mailto:bacharelgomesgs@gmail.com)

**Silvio Bispo do Vale**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9620-933X>  
Universidade Federal do Pará, Brasil  
E-mail: [bispo@ufpa.br](mailto:bispo@ufpa.br)

**Marcelo de Souza Picanço**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7313-1229>  
Universidade Federal do Pará, Brasil  
E-mail: [marcelosp@ufpa.br](mailto:marcelosp@ufpa.br)

### Resumo

A redução da pegada de carbono dos materiais de construção civil pode ser explorada por meio da reciclagem de subprodutos da mineração em diferentes aplicações, o que preservará os recursos naturais e diminuirá os problemas ambientais. A revisão bibliométrica tem como objetivo resumir os principais estudos sobre geopolímeros, utilizando a geopolimerização como forma de imobilização/solidificação e adsorção de metais pesados contidos nesses resíduos. Na intenção de viabilidade técnica, foi feita a revisão bibliométrica da literatura publicada entre 2011 e 2020 para analisar criticamente a química estrutural, síntese e aplicações ambientais de geopolímeros e discutir exaustivamente os resultados experimentais. O objetivo também é avaliar criticamente os diferentes modelos de isotérmica e cinética para ilustrar os mecanismos para as estratégias eficazes de gestão de resíduos de diferentes ligantes de geopolímero por processo de aprisionamento de metal termodinâmico espontâneo, endotérmico e entropia conduzido. Ressaltando que o processo de imobilização/solidificação e adsorção de metais pesados, são processos completamente diferentes. É apresentado 86 estudos de precursores utilizados para a produção de cimento geopolimérico, como o metacaulim, escoria de alto forno, cinzas volantes e resíduo da mineração, incluindo caulim, alumínio, ferro e manganês. O refinamento desses artigos ocorreu através da plataforma Scopus, VOSviewer e Mendeley. Para chegar nos assuntos que precisam de mais investigações, então, foi determinado que o assunto sobre “imobilização” precisa de mais atenção. Os estudos existentes revelaram as excelentes propriedades mecânicas e durabilidade dos concretos, argamassas e pastas geopoliméricas e previram sua ampla perspectiva de aplicação no campo da retenção de metais pesados.

**Palavras-chave:** Revisão bibliométrica; Processos geopoliméricos; Resíduo da mineração; Álcali-ativação; Metais tóxicos.

### Abstract

Reducing the carbon footprint of building materials can be exploited by recycling mining by-products into different applications, which will preserve natural resources and lessen environmental problems. The bibliometric review aims to summarize the main studies on geopolymers, using geopolymerization as a form of immobilization/solidification and adsorption of heavy metals contained in these residues. With the intention of technical feasibility, a bibliometric review of the literature published between 2011 and 2020 was carried out to critically analyze the structural chemistry, synthesis and environmental applications of geopolymers and to exhaustively discuss the experimental results. The aim is also to critically evaluate the different isothermal and kinetic models to illustrate the mechanisms for effective waste management strategies of different geopolymer binders by thermodynamic spontaneous, endothermic and entropy driven metal trapping process. Emphasizing that the process of immobilization/solidification and adsorption of heavy metals are completely different processes. It presents 86 studies of precursors used for the production of geopolymeric cement, such as metakaolin, blast furnace slag, fly ash and mining residue, including kaolin, aluminum, iron and manganese. The refinement of these articles occurred through the Scopus, VOSviewer and Mendeley platform. To get to the issues that need further investigation, therefore, it has been determined that the issue

of “immobilization” needs more attention. Existing studies have revealed the excellent mechanical properties and durability of concretes, mortars and geopolymeric pastes and have predicted their wide application perspective in the field of heavy metal retention.

**Keywords:** Bibliometric review; Geopolymeric processes; Mining waste; Alkali activation; Toxic metals.

### Resumen

La reducción de la huella de carbono de los materiales de construcción se puede aprovechar reciclando los subproductos de la minería en diferentes aplicaciones, lo que preservará los recursos naturales y reducirá los problemas ambientales. La revisión bibliométrica tiene como objetivo resumir los principales estudios sobre geopolímeros, utilizando la geopolimerización como forma de inmovilización/solidificación y adsorción de los metales pesados contenidos en estos residuos. Con la intención de viabilidad técnica, se realizó una revisión bibliométrica de la literatura publicada entre 2011 y 2020 para analizar críticamente la química estructural, la síntesis y las aplicaciones ambientales de los geopolímeros y discutir exhaustivamente los resultados experimentales. El objetivo también es evaluar críticamente los diferentes modelos isotérmicos y cinéticos para ilustrar los mecanismos para estrategias efectivas de gestión de residuos de diferentes aglutinantes de geopolímeros mediante procesos termodinámicos espontáneos, endotérmicos y de captura de metales impulsados por entropía. Destacando que el proceso de inmovilización/solidificación y adsorción de metales pesados son procesos completamente diferentes. Presenta 86 estudios de precursores utilizados para la producción de cemento geopolimérico, como metacaolín, escorias de alto horno, cenizas volantes y residuos mineros, entre ellos caolín, aluminio, hierro y manganeso. El perfeccionamiento de estos artículos se produjo a través de la plataforma Scopus, VOSviewer y Mendeley. Por lo tanto, para llegar a las cuestiones que requieren mayor investigación, se ha determinado que la cuestión de la “inmovilización” necesita más atención. Los estudios existentes han revelado las excelentes propiedades mecánicas y durabilidad de los hormigones, morteros y pastas geopoliméricas y han pronosticado su amplia perspectiva de aplicación en el campo de la retención de metales pesados.

**Palabras clave:** Revisión bibliométrica; Procesos geopoliméricos; Residuos mineros; Activación alcalina; Metales tóxicos.

## 1. Introdução

Apesar da queda da economia mundial ocasionada pela pandemia do novo coronavírus (SARS-CoV-2) em 2020 (Mello, et. al. 2020). O setor da construção civil, mais especificamente, a indústria cimenteira, tivera um crescimento de vendas, cerca de 10,9% em relação ao ano de 2019 (SNIC, 2021). Isso demonstra o forte crescimento da indústria cimenteira a cada ano. Ainda que, a indústria da construção civil seja importantíssima para a economia dos países em desenvolvimento, o Brasil por exemplo, a produção de cimento gera uma grande quantidade de gases estufas (Shehata, et. al. 2020; Tan, et. al. 2020; Zhang, et. al. 2020). Se encaminhando na direção contrária ao 9º (nono) Objetivo de Desenvolvimento Sustentável (ODS).

Existem vários impactos ambientais associados à produção de cimento Portland, desde a extração de matérias-primas até o macro impacto gerado pela produção do clínquer, como a emissão de gases de efeito estufa, principalmente dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), combinado com um enorme consumo de energia para sua produção (Shehata, et. al. 2020; Zhang, et. al. 2020). Com isso, muitos estudos estão sendo realizados para projetar novos aglutinantes hidráulicos que podem não apenas substituir os cimentos Portland, mas também podem ser produzidos de maneira a proteger o meio ambiente. Entre esses ligantes hidráulicos, os cimentos geopoliméricos apresentam um potencial interessante. O geopolímero é um tipo de gel polimérico com estrutura de ligação tridimensional semelhante a uma rede gerada a partir de compostos de silício/alumínio ricos em fase vítreas, minerais naturais ou resíduos sólidos sob a ação de ativadores alcalinos (como KOH, NaOH, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, entre outros) (Cuccia, et. al., 2020; Santa, et.al., 2016; Liu, et.al., 2017). Comparando com o cimento Portland tradicional, os geopolímeros produzidos para imobilização de metais pesados mostraram propriedades semelhantes ou superiores, como a taxa de solidificação rápida (Ren, et. al., 2020; Liu, et. al., 2019), resistência mecânica (Ren, et al., 2010; Lee, et al., 2016) alta temperatura (Ren, et. al., 2020; Kamseu, et. al., 2012), resistência à corrosão (Ren, et. al., 2020; Solouki, et. al., 2020). Esta imobilização será discutida com mais detalhes neste estudo.

Atualmente, as cinzas volantes (Guo et al., 2017; Onutai, et al., 2020) e o metacaulim (MK) (Chen, et al., 2019; Ofer-

Rozovsky, et al., 2019), que são ricos em componentes reativos de Si/Al, são as matérias-primas mais comumente utilizadas para a síntese de geopolímeros para a imobilização dos metais pesados. Nos últimos anos, muitos outros resíduos sólidos foram desenvolvidos para substituir ou substituir parcialmente as cinzas volantes e MK para a preparação. Os rejeitos como fontes potenciais para a preparação de geopolímeros econômicos e ecologicamente corretos já receberam muita atenção até agora. Grandes quantidades de rejeitos são geradas durante o processo de beneficiamento mineral, que geralmente são despejados diretamente em lagoa de rejeitos (barragem) na forma de lama. Junto com o armazenamento de longo período, metais pesados infiltrados ou outros produtos químicos tóxicos dos rejeitos poluirão o solo circundante e as águas subterrâneas, o que causa grande danos ao meio ambiente ecológico local e o risco de desastre ambiental como ocorrido nos desastres de Mariana em 2015, colocando o distrito de Bento Rodrigues abaixo de rio de lama, matando 19 pessoas (Lopes, 2016) e o de Brumadinho, deixando 259 mortos e 11 desaparecidos (Pereira et al., 2019), ambos considerados os maiores desastres ambientais do planeta. Tornando os rejeitos de mineração, principalmente os depositados desta forma, um desafio para engenheiros e cientista em relação a sua viabilidade. No Brasil, no primeiro trimestre de 2021, a mineração cresceu 15% a mais em comparação ao mesmo período do ano anterior (Agência Brasil, 2021). Melhoria econômica favorável ao crescimento do País, mas com a carga de preocupação devido a deposição dos resíduos gerados por este processo. O método comum de utilizar esses rejeitos é na utilização de matérias-primas para fabricação de cerâmicos aplicados a construção civil. Mas, essa reutilização não é adequada devido à dificuldade em garantir a imobilização estável a longo prazo de metais pesados que ocorrem nesses resíduos de beneficiamento mineral.

A estrutura do geopolímero é semelhante com a estrutura de zeólitas (Lee et al., 2016; Sitarz-Palczak, 2019; Kryvenko, et al., 2019), comumente utilizados para sorção de metais pesados para que não contamine o meio. A estrutura cíclica na forma de “gaiolas” formada pela combinação de moléculas em anéis podem prender íons metálicos ou outras substâncias tóxicas dentro das cavidades, e dependendo do íon metálico podem até participar da reação de geopolymerização, (Lee et al., 2016; Sitarz-Palczak, 2019; Kryvenko, et al., 2019). Portanto, os geopolímeros têm mostrado grandes perspectiva de pesquisa e aplicação superiores ao cimento Portland convencional para imobilizar metais pesados em resíduos sólidos (Tan, et al., 2019; Ji, et al., 2020a; Ji, et al., 2020b; Khater & Ghareib 2020; Zhang, et al., 2013). Muitos pesquisadores realizaram estudos nesse campo, Luo e colaboradores (2014) utilizaram resíduos de arseniato de cálcio contendo 7,62% (p/p) de arsênio, demonstraram que quanto maior o tempo de cura do geopolímero, contendo 30% em peso de resíduo na síntese, menor é o extrato lixiviado de arsênio. Já em estudos comparativos, Tan et al., (2019) compararam o desempenho de blocos de geopolímeros a base de MK e cimento Portland para a imobilização do estrôncio, os resultados exibiram que os blocos solidificados com geopolímeros exibiram melhor resistência à lixiviação em solução tampão de água deionizada, ácido sulfúrico, magnésio sulfúrico e ácido acético do que os blocos cimentados. Os blocos de geopolímeros também apresentou menores perdas de resistência a compressão após ciclos de congelamento-descongelamento e teste de alta temperatura. A estrutura mais densa e compacta das amostras de geopolímeros é mais benéfica para retenção do radionuclídeo de estrôncio. A maior parte desses radionuclídeos foram incorporadas na fase gel. Zheng e colaboradores (2016) apresentaram uma sinopse integrada dos mecanismos de solidificação e imobilização de geopolímeros a base de cinzas volantes. Foi feita uma análise racional das reações iônicas envolvidas na geopolymerização e foi conduzido utilizando o modelo de carga parcial (PCM). Foi concluído que, os cátions de metais pesados não podem ser imobilizados como contra cátions por meio de troca com Na<sup>+</sup>, a substituição isomórfica de metais pesados no geopolímero pode ser esperada a partir da reação de condensação entre as espécies de metais pesados hidrolisados e o aluminossilicatos, a condensação de espécies hidrolisadas podem resultar em solidificação e imobilização e ser promovida por aluminatos e que o geopolímero com maior eficiência de imobilização e solidificação pode ser obtido em um valor de pH intermediário. As principais análises para verificação dos resultados dos autores foram a Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e a espectroscopia de Ressonância Magnética

Nuclear (RMN).

A presente revisão bibliométrica tem como objetivo resumir os principais estudos geopolímeros e avaliar criticamente os diferentes modelos de isotérmica e cinética. Assim, neste trabalho, foram utilizados diversos estudos de resíduos de mineração para preparar geopolímeros, pois, além de possuir bom desempenho mecânico, também podem imobilizar metais pesados. São investigadas as melhores condições para geopolimerização desses resíduos e as diversas técnicas que analise os mecanismos de imobilização de metais.

## 2. Metodologia Bibliométrica Aplicada

Este estudo aborda o campo da bibliometria salientando, sobretudo, a aplicação das leis e princípios bibliométricos na gestão da informação e do conhecimento científico e tecnológico (Guedes, 2012). A pesquisa consistiu na busca de artigos na base de dados *Scopus*. Os critérios de buscas utilizados na base foram: *(TITLE-ABS-KEY (geopolymers)) and (TITLE-ABS-KEY (waste)) and LIMIT-TO (PUBYEAR, 2021 – 2011)*, como representado na Figura 1. O que apresenta um forte crescimento do assunto, devido a importância da adequação de um novo aglomerante hidráulico e o aumento da produção mineral que gera várias toneladas de rejeitos diários.

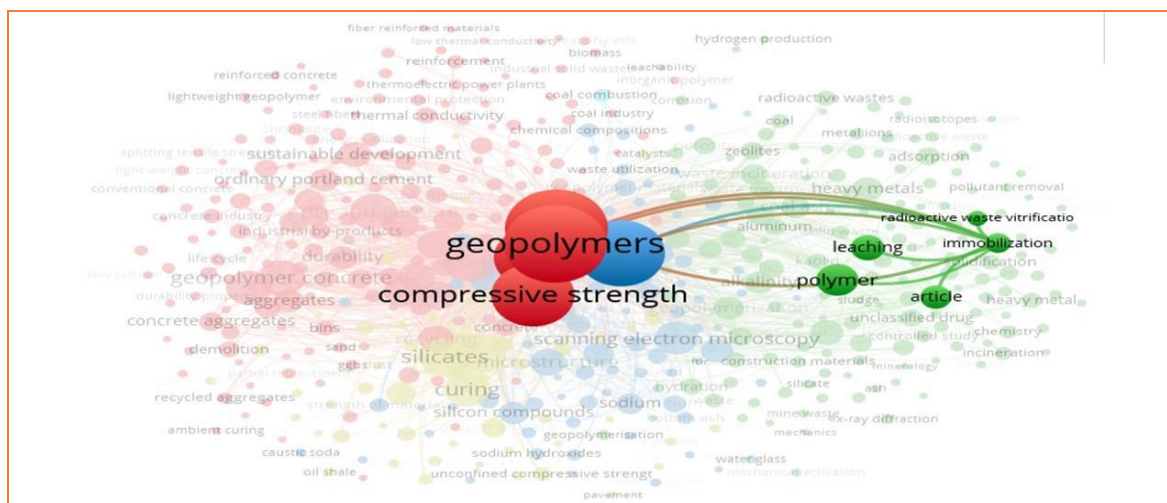
**Figura 1** - números de publicações indexadas na Scopus de 2011 a 19 de abril de 2021, usando as palavras chaves geopolímeros e resíduos.



Fonte: Autores (2023).

Após os resultados obtidos, foi utilizado o *VOSviewer* com os critérios de *cluster*: principais palavras chaves e foi condicionado no mínimo de 10 ocorrências da palavra em artigo. Com isso, palavras chaves com ocorrência em 9 artigos ou menos, foram descartadas. Foi verificado que a palavra *immobilization* teve poucos *clusters*, então, pode-se deduzir que existem poucos trabalhos como representado na Figura 2. Os 1793 artigos foram selecionados pelo *Mendeley* através da busca por *immobilization*. Resultando em 123 artigos, sendo que 37 desses não tinham acesso liberado pelo periódico CAPES. Então, foram discutidos 81 artigos sobre os assuntos definidos.

**Figura 2** - grupos formados ao escolher *immobilization* como principal palavra-chave.



Fonte: Autores (2023).

Nessa análise foi possível verificar que a grande maioria dos estudos sobre geopolímeros existe a avaliação mecânica. Pois o *cluster compressive strength* faz ligação com a grande maioria dos demais assuntos. A metodologia foi utilizada para o direcionamento do assunto abordado e pesquisas futuras.

### 3. Poluição por Metal e Adsorventes de Geopolímeros

#### 3.1 Mecanismo de ligação para a imobilização de metais pesados

Os estudos iniciais de geopolímeros ainda com Davidovits na década de 90 expressava que um metal alcalino era responsável pela estabilização das cargas negativas das redes quadruplas formadas pelo alumínio e demonstrava que a água não participaria diretamente do processamento químico. Então, vários pesquisadores (Chen, *et al.*, 2017; Moncea, *et al.*, 2012; Jin, *et al.*, 2011; Komnitsas, *et al.*, 2013; Pandey, *et al.*, 2012; Galiano *et al.*, 2011; Huang, *et al.*, 2020; El-Eswed, 2020) verificaram que essas substituições poderiam ocorrer com cátions de metais pesados como o  $\text{Cu}^{2+}$   $\text{Zn}^{2+}$   $\text{Cd}^{3+}$   $\text{Cr}^{2+}$  ao invés de cátions de metais alcalinos, que usualmente é utilizado nesse processo.

Em geral, com metais pesados, verifica-se que eles podem sofrer processos de estabilização e solidificação ou adsorção em soluções contaminadas e têm conversão mais rápida em precipitados de baixa solubilidade, como hidróxidos, carbonatos, sulfuretos e silicatos etc. Que levam diretamente à formação de um sólido estável com diferentes reagentes de solidificação (Ahmed; Ahmaruzzaman, 2016; Cheng, *et al.*, 2012; Kumar, *et al.*, 2020) que está de acordo com o processo convencional de produção de cimento. Todos esses processos químicos dependem das propriedades físico-químicas dos produtos de hidratação e de suas propriedades de encapsulamento para os contaminantes em suas respectivas superfícies, que é direta/indiretamente governado pela densidade/arranjos físicos da pasta endurecida e suas propriedades de fixação química.

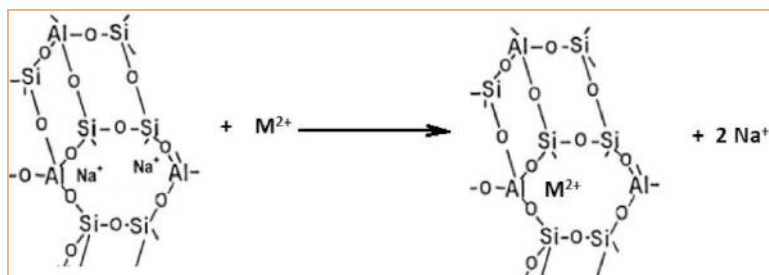
Li e colaboradores (2018) investigaram a imobilização de estrôncio ( $\text{Sr}^{2+}$ ) e céσιο ( $\text{Cs}^+$ ) em geopolímeros a base de cinza de lodo de papel. Os pesquisadores japoneses notaram que a água do mar teria alguma influência em tratamento de águas contaminadas com radioisótopos, então, em algumas amostras foi substituído a água da solução de NaOH por água do mar para verificar essa ação em geopolímeros. Em comparação dos resultados, dos geopolímeros, foi constatado que a imobilização ocorre muito melhor que os geopolímeros sem esses resultados é a longo prazo. Após análise, foi verificado que o  $\text{Sr}^{2+}$  se relaciona fortemente com o cálcio e o  $\text{Cs}^+$  é fortemente associado com o sódio. Os autores também notaram que algumas outras propriedades dos geopolímeros com água do mar, principalmente mecânicas, foram superiores que os sem, mas, pelo motivo desconhecido.



Vários mecanismos foram postulados para a imobilização de metais pesados em geopolímeros, nos quais são: troca iônica (Figura 3), ligação covalente (Figura 4), por precipitação formando hidróxidos, carbonatos e silicatos e encapsulamento físico.

Por troca iônica de  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$  equilibrando o tetraédrico de alumínio carregado negativamente com íons de metais pesados ( $\text{M}^{2+}$ ) (El-Eswed, 2020; El-Eswed, *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2013).

**Figura 3** – substituição dos cátions de sódio ( $\text{Na}^+$ ) por cátions de metais pesados.

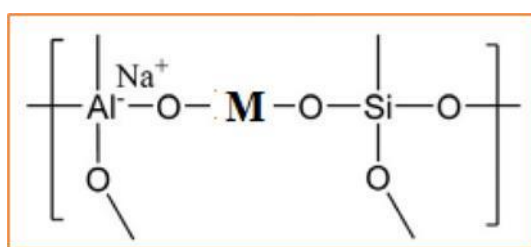


Fonte: El-Eswed (2020).

Essa premissa é derrubada por alguns pesquisadores devido a reatividade de  $\text{M}(\text{OH})_2$  que precipita em relação aos álcalis, que é responsável pela sua transformação em hidróxidos de metal solúvel ( $(\text{M}(\text{OH})^{-3})$  e  $\text{M}(\text{OH})^{2-4}$ ) implica que existam quantidades apreciáveis de metais pesados no geopolímeros como espécie aniônica. Assim, o mecanismo de troca iônica é excluído porque a troca de formas aniônicas de metais pesados com  $\text{Na}^+$  balanceando os tetraedros de alumínio carregados negativamente é improvável (El-Eswed, 2020). Alguns estudos publicados antes de 2011, também comprovam que as diversas formas de metais pesados insolúveis formados ( $\text{M}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MCO}_3$ ,  $\text{MSiO}_3$  e  $\text{MS}$ ) não exibem quaisquer troca iônica.

Também pode ocorrer com ligação covalente de metal pesado à rede de aluminossilicato do geopolímero. Normalmente chamado de imobilização química (Guo, *et al.*, 2015).

**Figura 4** – íon de metal pesado substituindo o metal alcalino na rede.



Fonte: El-Eswed (2020).

Usando cálculos semelhantes ao que é usado para calcular carga parcial do átomo (EL-ESWED, 2020) indicaram que as cargas parciais do cádmio (Cd) e do zinco (Zn) são próximas às do alumínio (Al), enquanto o chumbo (Pb) e o cobre (Cu) têm cargas parciais semelhante às do silício (Si). Isso demonstra que os íons de metais podem substituir o Si ou Al no processo de geopolimerização, como representado na Tabela 1. O Pb no geopolímero causa um aumento na fração de unidades estruturais menos condensadas (Nikolic, *et al.*, 2018). Sendo assim, a incorporação de metais pesados na ligação covalente pode abortar as cadeias de polimerização.

**Tabela 1** - propriedades calculadas de ligações M – O assumidas como participativas na estrutura dos geopolímeros.

METAL (M)	RAIO CATIONICO EFETIVO (PM)	CARGA DE METAL	ELETRONEGATIVIDADE DE PAULING (X <sub>i</sub> )	CARGA PARCIAL (δ <sub>i</sub> ) NO METAL	% DE CARACTERE IÔNICO NA LIGAÇÃO M-O*
Si	40	+4	1,90	0,22	44,73
Al	53,5	+3	1,61	0,41	56,71
Pb	119	+2	1,87	0,24	46,00
Cd	95	+2	1,69	0,35	53,50
Cu	73	+2	1,90	0,22	44,73
Zn	74	+2	1,65	0,38	55,11

\* a eletronegatividade do átomo de oxigênio usado no cálculo foi de 3,44. Fonte: Autores.

A % do caractere iônico da ligação M – O pode ser calculado dependendo da diferença  $\Delta\delta$  na eletronegatividade entre o metal e o átomo de oxigênio (eletronegatividade do átomo de oxigênio 3,44) usando a equação 1, que Boca Raton utilizou em 2004 (EL-ESWED, 2020):

$$\% \text{Caracterelônico} = 100(1 - e^{(-0,25\Delta\delta^2)}) \quad (1)$$

Os resultados obtidos por cálculos de carga parcial do átomo na Tabela 1 indicam que as ligações Pb – O, Cu – O e Si – O têm caráter iônico semelhante de cerca de 45%, enquanto Cd – O, Zn – O e Al – O têm caráter iônico de cerca de 55%. As ligações de caráter menos iônico de Pb, Cu e Si são mais fortes do que aquelas de Cd, Zn e Al.

De acordo com as regras de Goldschmidt, a substituição atômica de íons em cristais por outro é possível quando os íons concorrentes têm eletronegatividade semelhante e formam ligações de caráter iônico semelhante (EL-ESWED, 2020; Hautier, *et al.*, 2011). Este critério permite que apenas Pb e Cu, que têm eletronegatividade semelhante ao Si, substituam o Si na estrutura do geopolímero. Assim, Cd e Zn são menos propensos a serem imobilizados nos geopolímeros se a ligação covalente for o mecanismo de operação.

Outra tese e até mais aceita pelos pesquisadores é através do encapsulamento físico desses metais após a formação destes em hidróxidos ( $M(OH)^{-3}$  e  $M(OH)_4^{2-}$ ), carbonatos ( $MCO_3$ ), silicatos ( $MSiO_3$ ) ou sulfetos (MS) que podem ser aprisionados nos poros dos geopolímeros. Isso é devido a formação de zeólita que é encontrada na maioria dos geopolímeros com baixo teor de cálcio, como mostrado diversos estudos de Davidovits, baixa razão Si/Al e alta razão Na/Al. Acredita-se que a porosidade e a alta área de superfície da zeólita forneçam sítios ativos para metais pesados, que podem ser posteriormente encapsulados no aglutinante geopolimérico. Assim, os poros da zeólita podem ser pré-requisitos para o encapsulamento físico.

Geopolímeros de aluminato e silicato também foram aplicados na estabilização dos metais contidos em uma Incineração de Resíduos Sólidos Municipais (MSWI) FA (Zheng, *et al.*, 2016). Segundo os autores, os cátions de metais pesados não podem ser imobilizados como contra cátions por troca com  $Na^+$ , mas por substituição isomorfa de metais pesados no aluminato geopolimérico.

### 3.2 Difusibilidade de alguns geopolímeros para isolamentos/tratamentos de resíduos

A maioria dos geopolímeros tem a capacidade de troca iônica por difusão devido sua característica de zeólita, na qual é utilizado para tratamentos de águas, esgotos ou até mesmo resíduo da mineração, utilizando como material de isolamento, impedindo que os metais poluentes entrem em contato com o meio ambiente. No entanto, o geopolímero é utilizado além de um material isolante de meios contaminantes, também é utilizado como tratamento desses resíduos. Devido sua estrutura conter e/ou parecer com estruturas de zeólitas, materiais que é comumente utilizado nesses casos. Ao contrário das zeólitas os geopolímeros se mostra uma solução mais viável e barata.

Apesar do fato de que os cimentos Portland são mais usados na eliminação de resíduos radioativos, ou qualquer outro resíduo prejudicial ao meio, de nível baixo e intermediário devido ao seu baixo custo e prontamente disponível, sua durabilidade de longo prazo e desempenho para a imobilização de radionuclídeos importantes levantaram preocupações (Ojovan, *et al.*, 2011). Isso exigiu o desenvolvimento de alternativas ao cimento Portland comum para o descarte de resíduos radioativos. Um dos materiais que está sendo considerado para substituição dos cimentos Portland é o geopolímero, que apresentou durabilidade superior em comparação aos cimentos Portland, podendo garantir integridade em longo prazo (Santa, *et al.*, 2016; Liu, *et al.*, 2017; Ji, *et al.*, 2020; Zhang, *et al.*, 2013).

Jang e colaboradores (2016) avaliaram quantitativamente a difusividade do céσιο e estrôncio solidificados em uma matriz de geopolímero em comparação com uma matriz de cimento Portland comum (CP). O estudo avaliou os comportamentos de lixiviação de céσιο e estrôncio a partir de matrizes solidificadas de geopolímero à base de cinza volante e com mistura de escória. O resultado do teste de lixiviação mostrou que os comportamentos do céσιο e estrôncio de um material de referência CP estavam de acordo com os relatados em estudos anteriores, permitindo assim uma comparação quantitativa da resistência à lixiviação do geopolímero. As seguintes conclusões podem ser dadas considerando os resultados deste trabalho.

I) Os resultados do teste de lixiviação mostraram que as frações cumulativas lixiviadas para céσιο e estrôncio foram maiores em CP, seguidas por geopolímeros misturados com escória, e menores em geopolímeros à base de cinzas volantes.

II) A resistência à lixiviação do geopolímero à base de cinza volante era relativamente constante, independentemente do tipo de cinza volante usado. O valor foi três ordens de magnitude menor para o céσιο e quatro ordens de magnitude menor para o estrôncio em comparação com os do PC. Consequentemente, o geopolímero à base de cinzas volantes apresentou excelente desempenho quanto à imobilização de céσιο e estrôncio, mesmo em comparação com estudos anteriores.

Para tratamento de águas, o geopolímero é utilizado no reaproveitamento de resíduo do tratamento ou na adsorção de metais pesados em águas (Ge, *et al.*, 2015; Sarkar, *et al.*, 2018; Ji e Pei, 2019) e em todos os resultados o processo de geopolimerização se torna ótima solução em eficiência e custo para esses resíduos ou processos. Em grande parte dos estudos, os resíduos de tratamento de água (ETA). O tratamento de efluentes com geopolímeros tem se mostrado uma das melhores aplicações devido ao seu custo-benefício e facilidade de operação através de filtração por membrana (Xu, *et al.*, 2015; Ge, *et al.*, 2015) e adsorção (Duan, *et al.*, 2016; Runtti, *et al.*, 2016). Assim, a geopolimerização de resíduos industriais é uma solução potencial para o gerenciamento de resíduos, pois os resíduos podem ser transformados em um bom adsorvente para o tratamento de águas residuais contaminadas.

Cheng *et al.* (2012) investigaram a adequação de adsorventes geopoliméricos baseados em metacaulim para a remoção de íons  $Pb^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Cr^{+3}$  devido à presença de cátions trocáveis suficientes na matriz de geopolímero. Até em 2017, não foi verificado indícios de pesquisas voltadas para adsorventes geopoliméricos com precursores de cinza volante, escória de alto forno. Mas, Sarkar *et al.* (2018), sintetizaram uma escória do conversor Linz-Donawitz (LD), um resíduo sólido gerado no processo de refino do ferro-gusa das indústrias siderúrgicas, é composta principalmente de óxido de cálcio e óxido de ferro junto com a sílica e alumina em menor quantidade, para a remoção eficiente de Zn (II) de águas residuais, apresentando assim uma solução para converter resíduos industriais em adsorventes para tratamento dessas águas.

Os autores (Sakar, *et al.*, 2018) destacaram que a capacidade de adsorção de  $Zn^{2+}$  do pó geopolimérico de escória LD foi avaliada como 86 mg/g a 318 K e a adsorção de  $Zn^{2+}$  por partículas de geopolímero de escória LD (LDSGP) aumenta se houver aumento da temperatura de trabalho. O valor ótimo de pH da solução e a dose do adsorvente LDSGP para a adsorção máxima de  $Zn^{2+}$  foi observada como 8 e 2 g/L, respectivamente. Os dados de equilíbrio de adsorção se ajustam ao modelo de isoterma de Langmuir, indicando a adsorção em monocamada dos íons  $Zn^{2+}$  em partículas LDSGP. A cinética de adsorção segue o modelo de “pseudo segunda ordem”, indicando processo de “quimissorção”, que também é confirmado pelo valor de  $\Delta H_0$  de 32,74 kJ/mol. Valores negativos de  $\Delta G_0$  da adsorção de íons de  $Zn^{2+}$  em partículas LDSGP mostra a natureza



espontânea do processo.

Outra tecnologia recentemente estudada para o geopolímero é na aplicabilidade de captação de CO<sub>2</sub>. No entanto, a literatura sobre a capacidade de adsorção e seletividade de geopolímeros para gases, mais especificamente o CO<sub>2</sub>, é escassa. Nesse aspecto, a mesoporosidade intrínseca, a área superficial bastante elevada (50-100 m<sup>2</sup>/g), em combinação com suas boas propriedades mecânicas relevantes (módulo de Young de cerca de 5 GPa e resistência à compressão na faixa de 20-90 MPa, como relatado por autores que produziram artigos antes da faixa estudada neste trabalho), tornam os geopolímeros candidatos potenciais para processos industriais, como adsorventes sólidos.

Os primeiros estudos surgiram através da investigação de novos materiais para a utilização no condicionamento de CO<sub>2</sub> em poços (uma forma de captação muito utilizada em alguns países). Foi verificado que o desempenho dos poços ficaria baixos devido o revestimento destes serem produzidos com cimento Portland, onde foi notado que além de impermeabilizar, cimento geopolimérico também poderia aprisionar em sua estrutura.

Em 2013, Nasvi, *et al.* (2013) e colaboradores investigaram a substituição do cimento Portland (OPC) por cimento geopolimérico. Na primeira fase deste trabalho, estudos anteriores relevantes para a permeabilidade do cimento existente de poço de petróleo e cimento geopolimérico foram analisados. Na segunda fase, foi realizado um estudo experimental para estudar a permeabilidade ao CO<sub>2</sub> no geopolímero em condições triaxiais, usando a configuração triaxial de alta pressão disponível no laboratório da Monash *University*. Com base nos resultados experimentais, a permeabilidade aparente de CO<sub>2</sub> do geopolímero está na faixa de  $2 \times 10^{-21}$  -  $6 \times 10^{-20}$  m<sup>2</sup> e é menor do que a permeabilidade ao CO<sub>2</sub> do cimento típico de poço de petróleo ( $10^{-20}$  -  $10^{-11}$  m<sup>2</sup>). Isso indica que o geopolímero é um bom substituto para o cimento à base de OPC existente, pois tem menor permeabilidade ao CO<sub>2</sub>. A uma dada pressão de confinamento, a permeabilidade do geopolímero diminui com o aumento da pressão de injeção e isso é atribuído ao efeito de Klinkenberg. Quando a pressão de confinamento é aumentada de 10 para 25 MPa, a redução da permeabilidade é de 60% em pressões de injeção mais baixas (5 MPa). A redução correspondente é de 35% em pressões de injeção mais altas (> 10 MPa) à medida que o valor de permeabilidade atinge sua permeabilidade intrínseca em pressões de injeção mais altas. Além disso, a permeabilidade ao CO<sub>2</sub> reduz com o estresse de confinamento para todas as pressões de injeção estudadas.

## **4. Síntese e Características de Matrizes Geopoliméricas**

### **4.1 Prováveis materiais de subproduto do processamento mineral**

Vários estudos focaram a reação de dissolução de cinzas volantes, taxa de reação, propriedades termodinâmicas da reação e mecanismo de endurecimento envolvido na geopolimerização. As matérias-primas do geopolímero, tais como argilas caulínicas, metacaulim, cinzas volantes, escória de alto forno e misturas de cinzas volantes e materiais não calcinados como caulim e argilas têm efeitos significativos nas propriedades do geopolímero resultante. Estudos recentes foram conduzidos para determinar o efeito das relações SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas propriedades do geopolímero, como resistência à compressão, tempo de pega, desenvolvimento de resistência, composição da fase de gel e a microestrutura do material. É evidente que diversos fatores relacionados à química das matérias-primas e à produção do geopolímero afetam o desempenho dos produtos do geopolímero. Neste tópico será discutido pesquisas de autores que utilizaram resíduos da mineração para produção de geopolímero com a características de imobilização de íons metálicos, principais ativadores e algumas condições de cura submetidas para melhoria do material.

### **4.2 Resíduo da bauxita**

A mineração da bauxita para extração da alumina é umas das minerações mais importante no estado do Pará,

perdendo apenas para a mineração de ferro. Dos artigos selecionados com a palavra “*immobilization*” e “*red mud*” somente 5 (cinco) artigos estão relacionado com ambas as palavras e serão discutidos aqui os principais resultados. Entre os cinco, somente 3 teriam acesso livre pelo Periódico Capes.

Pela ordem cronológica, em 2011, Mustafa Al Bakri e colaboradores conduziram um estudo bibliográfico sobre resíduo da bauxita (lama vermelha) e outros resíduos industriais para a produção de geopolímeros. A importância da reutilização desses resíduos e o aperfeiçoamento de materiais suplementares ao cimento Portland. Foi descrito no estudo que apesar da alta alcalinidade do resíduo de bauxita, a sua utilização na produção de materiais álcali ativados para a construção civil é promissora.

Já Bitencourt e colaboradores em 2012, desenvolveram na sua pesquisa, o processamento, as propriedades e as possíveis aplicações dos geopolímeros compostos por resíduo de bauxita. Além dos ensaios de porosidade aparente e resistência mecânica, as amostras preparadas também foram submetidas a um ensaio de lixiviação, de modo a realizar uma avaliação prévia dos potenciais riscos ambientais decorrentes da utilização de um possível produto, e de quais procedimentos favoreceriam a sua passivação. Entre os principais resultados obtidos, verificou-se que a queima a 800 °C permitiu a algumas das composições desenvolvidas alcançarem valores de resistência à compressão da ordem de até 30 MPa, além de uma resistência à lixiviação muito próxima à de um tijolo de argila prensado comum, o que já permite considerar a construção civil como um dos setores mais favoráveis para a aplicação dos geopolímeros com resíduo de bauxita, principalmente pela enorme capacidade de consumo desse setor e da sua crescente demanda por produtos mais sustentáveis.

Com relação à dependência das propriedades com as variações na formulação e no processamento dos geopolímeros, os autores destacaram alguns comportamentos:

1) A adição de metacaulim favorece a redução do tempo de cura, além de melhores propriedades mecânicas, uma melhor resistência à lixiviação e uma maior refratariedade para esses materiais. Porém, como pode ser considerada uma matéria-prima de custo elevado e como a sua adição também exige o uso de mais KOH, seria necessário estimar um teor máximo no qual ela poderia ser aplicada para que o custo de um possível produto estivesse dentro do que seria considerado viável economicamente.

2) Os benefícios que a sinterização do geopolímero traz tanto para a sua resistência mecânica como para a estabilidade da sua estrutura (ainda assim, outros métodos para promover a resistência à lixiviação precisam ser pesquisados).

3) Quanto à adição do hidróxido de cálcio, essa trouxe os benefícios da possibilidade de se reduzir o tempo de cura e de melhorar o acabamento das amostras. Por outro lado, ela prejudicou as propriedades mecânicas e em nada auxiliou na melhoria da resistência à lixiviação, como a literatura sugeria. Porém, tais comportamentos podem ser devidos a sua reação incompleta, ou ao fato do seu uso realmente estar levando a um consumo incompleto do micro sílica para a formação da estrutura do geopolímero. Portanto, é necessário fazer uma análise mais profunda de como e em quais quantidades o hidróxido de cálcio poderia ser aplicado.

Em (Li, *et al.*, 2019) foi proposto um novo método para ativar a lama vermelha e cinzas volantes de incineração de resíduos sólidos municipais (MSWIFA) e lama vermelha foram utilizadas para preparar materiais geopoliméricos baseados em lama vermelha (RGM).

A quantidade ideal de MSWIFA usada como um aglutinante com lama vermelha foi de 30%, a massa de silicato de sódio em relação ao aglutinante foi de 14%, os módulos de silicato de sódio foram de 2,0 e o RGM foi deixado em repouso por 28 dias em temperatura ambiente. E o teste de resistência à compressão não confinado (UCS) do RGM atingiu 12,75 MPa e as outras características do RGM atenderam ao padrão dos tijolos de cinza volante MU10. Além disso, os ciclos de congelamento e descongelamento e os resultados do teste BCR mostram que o RGM tem boa durabilidade e estabilidade a longo prazo. Portanto, o RGM sintetizado a partir da lama vermelha e do MSWIFA não só resolve o problema da poluição ambiental, mas

também fornece um novo método para a reciclagem de resíduos sólidos industriais (Li, *et al.*, 2019).

#### 4.3 Resíduo do caulim

Atualmente é um dos resíduos mais utilizado, junto a cinza volante, para a ativação alcalina, pois sua matéria-prima é composta essencialmente de aluminossilicatos, mesmo quando este não tem aproveitamento na indústria do caulim. EL-NAGGAR (2014), investigou a aplicabilidade do caulim Sinai egípcio para a imobilização de radionuclídeo  $^{60}\text{Co}$ . O trabalho teve como objetivo investigar a aplicabilidade de matérias-primas egípcias locais (metacaulim (MK) e escória de alto forno (BFS)) para sintetizar produtos geopoliméricos adequados para imobilização de fluxos de rejeitos radioativos contendo radionuclídeos  $^{60}\text{Co}$ . Para atingir o objetivo, vários fatores que afetam as características do produto solidificado de resíduos para uma disposição segura, como resistência mecânica e comportamento de lixiviação de radionuclídeos. Por meio da pesquisa, o autor concluiu que o geopolímero contendo 50% de BFS (com tempo de cura de 28 dias) apresentou maior resistência à compressão (55 MPa) do que as outras amostras testadas. Os testes de lixiviação mostraram que o geopolímero baseado em BFS pode efetivamente imobilizar radionuclídeos  $^{60}\text{Co}$ .

Os índices de lixiviação de ambas as amostras baseadas em MK e MK/BFS foram medidos em 13,15 e 13,39, respectivamente. Observou-se claramente que esses valores superavam o valor exigido de 6, valor mínimo para aceitação como forma de resíduo de baixo nível. Os resultados também indicaram que os coeficientes de difusão estavam na faixa de  $10^{-14}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ . EL-NAGGAR, em 2014, conclui que, os ligantes alcalinos ativados desenvolvidos parecem apresentar um material mais ecológico, econômico e eficiente que pode ser utilizado na imobilização de rejeitos radioativos.

Devido a facilidade de geração de cadeias similares as zeólitas, a grande parte dos estudos de geopolimerização com MK é utilizado para a imobilização/solidificação de metais tóxicos (Santa, *et al.*, 2016).

Os resultados em (Santa, *et al.*, 2016) mostraram que os metais pesados foram solidificados/imobilizados nas matrizes geopoliméricas em todas as amostras, mas em diferentes proporções. Devido cada metal ter sua especificidade de reação. Porém, existem limites toleráveis para adição de metais pesados sem comprometer a estrutura do material, principalmente resíduos encontrados na solução, pois o excesso de água pode interferir na reação de geopolimerização, funcionando como dispersante. Por esse motivo, a fase de gel não progride de forma eficiente nas amostras sintetizadas com a adição de 30 ml da solução residual contendo metal. De acordo com os resultados encontrados pela técnica de ICP-MS, realizada nos extratos lixiviados e solubilizados, as amostras sintetizadas com KOH 8 M, e com adição de 10 ml da solução residual contendo metal, foram as amostras que atenderam aos limites permitidos por lei (Santa, *et al.*, 2016).

Normalmente, em estudos de processos de imobilização/solidificação de metais pesados/tóxicos por geopolimerização, o precursor utilizado é uma mistura de dois ou mais materiais rico em aluminossilicato. Esse precursor binário é comumente utilizado devido à alta instabilidade do metacaulim (produzido do resíduo do caulim) com soluções alcalinas. Essa modelagem de precursores é defendida pelos autores como forma de controlar os álcalis lixiviados a extremidades dos materiais, ocasionando o que é chamado de efluorescência.

#### 4.4 Resíduo de ferro

O resíduo da mineração de ferro não é utilizado como precursor principal de processos de geopolimerização devido sua baixa composição em aluminossilicatos. Mas, o estudo com materiais precursores contendo ferro em sua composição vem aumentando, pois a uma relação de influência desses íons no processo de geopolimerização. Assim como no cimento Portland, há indícios que os diferentes óxidos de ferro afetam o processo de geopolimerização.

Também há pesquisas voltadas para a produção de silicato de sódio alternativo (Figueiredo, *et al.*, 2021) a disposição dos rejeitos da mineração de ferro é uma questão cada vez mais importante para as mineradoras. Duas falhas recentes de

barragens de rejeitos no Brasil causaram danos ambientais, sociais e econômicos incomensuráveis. O estudo (Figueiredo, *et al.*, 2021) avaliou o uso de rejeitos de minério de ferro (IOT) como fonte de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) para produzir uma forma alternativa de silicato de sódio (SS) para uso como um ativador em aglutinantes de geopolímero de uma parte. O novo SS foi produzido em um processo termoquímico mecânico para misturar IOT com hidróxido de sódio (NaOH). Os materiais foram caracterizados quanto à composição mineral, fase mineral, grupos químicos e morfologia. Ligantes de geopolímero de uma parte foram sintetizados com SS comerciais e SS produzidos a partir de rejeitos para comparar sua reatividade. Os testes de resistência à compressão mostraram que os geopolímeros produzidos com rejeitos SS e SS comercial alcançaram valores máximos de resistência mecânica de aproximadamente 32 MPa e 40 MPa, respectivamente, que são comparáveis ao cimento Portland normal.

Já (Zailani, *et al.*, 2017) estudaram a influência do óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) nas propriedades dos geopolímeros a base de cinza volante, os autores destacaram a importância da análise desses processos em comparação ao ganho de resistência o que é ocorrido em cimento Portland. Em seus principais resultados foi a cristalização de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) contidas nas cinzas volantes sob o processo de geopolimerização foram capazes de transformar as cinzas volantes em materiais de concreto resistentes, criando simultaneamente uma economia de resíduos. Além disso, a formação de fayalita detectada a partir da caracterização da microestrutura contribui principalmente para o desenvolvimento da resistência da cinza volante após 28 dias de cura.

A relação do ferro em redes geopoliméricas para a imobilização/solidificação de resíduos tóxicos/radioativos pode estar relacionado com a sua oxidação quando exposta a determinadas radiações (Mast, *et al.*, 2020).

Em Mast, *et al.*, (2020) amostras de polímero inorgânico à base de escória rica em ferro  $\text{CaO-Fe}_x\text{O}_y\text{-SiO}_2$  foram endurecidas por 1 hora, 24 horas e 28 dias e a seguir irradiadas por 22,5 horas a uma taxa de dosagem de 8,85 kGy/h usando uma fonte de  $^{60}\text{Co}$ . Diversas propriedades das amostras foram avaliadas após a irradiação e comparadas com os materiais não irradiados. É indicado que as amostras com apenas 1 hora de idade antes da irradiação (IP.1) são mais afetadas pela irradiação gama do que as amostras endurecidas (IP.24 e IP.28). Amostras curadas de 28 dias são consideradas resistentes à irradiação para a dose (taxa) testada sem quaisquer alterações significativas para os testes executados. A partir dos resultados de IP.1 e IP.24, fica claro que a resposta à irradiação depende muito das condições dos materiais no início da irradiação. Para a mudança na dureza e a mudança na distribuição do tamanho dos poros, um efeito oposto pode ser observado ao comparar IP.1 com IP.24. Como as amostras IP.1 ainda são viscosas no início da irradiação, a matriz pode encolher mais facilmente, levando a uma diminuição da porosidade. Além disso, para amostras não totalmente endurecidas (IP.1 e IP.24), pode-se concluir que a irradiação gama aumenta a resistência à compressão macro mecânica. Esse efeito pode estar relacionado à desidratação acelerada na idade precoce da amostra, causando densificação das amostras. O fortalecimento das amostras, entretanto, também pode estar relacionado ao aumento do teor de  $\text{Fe}^{3+}$  em função da irradiação gama, uma vez que o  $\text{Fe}^{3+}$  pode ocorrer na rede de silicatos. A oxidação do ferro induzida pela radiação ocorre quando o  $\text{Fe}^{2+}$  da dissolução da escória é oxidado por pontos radicais OH e  $\text{H}_2\text{O}_2$  produzidos radiologicamente. Especialmente na fase de reação inicial do IP, quando não ligado  $\text{Fe}^{2+}$  ainda podem ser encontrados, espera-se que o efeito da oxidação do ferro induzida por radiação tenha o maior impacto. Em função do tempo, a oxidação induzida por radiação torna-se mais difícil à medida que as amostras desidratam e uma vez que mais átomos de Fe serão ligados na estrutura IP. Mudanças na relação  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  podem levar à formação de diferentes fases no material que podem influenciar na resistência macroscópica.

## 5. Propriedades Mecânicas de Geopolímeros Aplicados

Grande parte dos geopolímeros produzidos com a premissa investigativa sobre imobilização de íons metálicos na sua

estrutura têm um efeito negativo nas suas resistências ou em outras propriedades. Podendo ocorrer de várias causas analisadas aqui. A conclusão mais discutida entre os autores é que os íons retardam o processo de geopolimerização, devido os ânions consumirem grande parte da solução alcalina, quando esses ânions são sais, nitratos ou cromatos.

### 5.1 Resistência mecânica

Como previsto na análise do *VOSviewer* a grande maioria dos estudos publicados sobre o assunto *geopolymers* fazem a análise mecânica do material produzido, devido à grande formação de grupos através da palavras-chave. Neste tópico será discutido as principais características que podem influenciar na resistência mecânica dos materiais geopoliméricos que são fabricados com finalidade de imobilizar ou solidificar íons metálicos pesados.

Assim como no cimento Portland, as condições de cura, alguns óxidos metálicos e cuidados da produção podem influenciar significativamente a resistência a compressão nos dias iniciais. Fernández-Pereira e colaboradores (2018), utilizaram uma solução de aluminato residual da indústria de anodização para sintetizar geopolímeros à base de cinza volante de carvão e escória de alto-forno como matrizes de imobilização de metal. Diferentes agentes ativadores de álcali, tais como NaOH e silicato de sódio, também têm sido usados a fim de atingir proporções definidas de Si/Al ou Na/Al nas misturas. Misturas de resíduos contendo metais perigosos como Pb, Cd ou Ni com os materiais geopoliméricos foram processadas para estudar o potencial dos geopolímeros como agentes imobilizadores de resíduos. Os efeitos da composição na resistência à compressão afetaram negativamente as resistências, porém para imobilização de resíduo tóxico apenas uma série de geopolímeros (BFS) atendeu os limites da USEPA (agência de proteção ambiental dos Estados Unidos). Os restantes das misturas ativadas alcalinamente não atenderam devida a baixa resistência a compressão preestabelecida na norma.

Zhang e colaboradores (2018), relatam o uso de resíduos de microesferas de vidro (HGMW) e pó de quartzo (QP) para melhorar a resistência à compressão de geopolímeros à base de cinzas volantes/escória (AAFS), que se destina a cimentação de poços de óleo-gás e outros usos onde existe meio de corrosão ácida. O produto resultante com 5% HGMW e 5% QP exibe maior resistência à compressão do que o AAFS puro. É confirmado que a melhor resistência ao ataque ácido da mistura curada a 80 °C com adição de HGMW e QP do que a mistura AAFS pura é devido à microestrutura mais reticulada e compacta. Além disso, a estabilidade de volume dos aglutinantes de geopolímero também é avaliada e é considerada satisfatória em condições ambientais e de alta temperatura.

É notório que em alguns casos sobre adição de resíduos sólidos como forma de imobilização em geopolímeros podem afetar positivamente algumas propriedades, mas quando se trata em resistência mecânica, alguns efeitos podem ser evitados pois há evidências científicas que alguns íons metálicos podem interferir no processo de geopolimerização desde a dissolução até o endurecimento.

Aluminossilicatos ricos em ferro com estrutura desordenada (lateritas) devido à corrosão da caulinita por minerais de ferro foram investigados por Kaze *et al.* (2017) como precursores sólidos para geopolimerização. As matérias-primas na faixa de temperatura entre 25 e 500 °C apresentaram comportamento de geopolimerização semelhante ao do metacaulim. Em temperaturas superiores a 500° C, o engrossamento das partículas e a diminuição da área superficial BET correspondem a uma sinterização inicial das lateritas explicando a pobre policondensação/geopolimerização e a diminuição da resistência dos produtos.

A resistência à flexão de três pontos dos produtos geopoliméricos aumentou com a temperatura de calcinação para ambas as lateritas até 500 °C, depois diminuiu lentamente. Esses resultados os autores indicam que a calcinação de ambas as lateritas a  $\leq 500$  °C melhora as propriedades mecânicas. Após 28 dias de cura, as maiores resistências à flexão obtidas são 5,29 e 5,88 MPa para o GPOD500 e GPEL500, respectivamente. Para as lateritas não calcinadas, as resistências são 3,95 e 4,56 MPa para geopolímeros GPOD e GPEL, respectivamente. O aumento da resistência entre 25 e 500 °C pode ser explicado pelo



fato de que lateritas não tratadas e calcinadas (500 °C) possuem partículas menos grossas do que aquelas obtidas entre 600 e 700 °C. Como já indicado, entre 25 e 500 °C, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (FeO) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estão em sua estimulação ideal para serem dissolvidos e policondensados em matrizes HN-(F)-AS com géis com boas propriedades de ligação.

Um novo geopolímero baseado em resíduo do tratamento de água potável (DWTR) e resíduos urbanos (BA) foi produzido por Zehua Ji e Yuansheng Pei (2019), e aplicado na imobilização de Cd, Pb e Zn. A análise dos geopolímeros com diferentes proporções de BA e DWTR. Os resultados mostram que as amostras de geopolímero baseadas em BA e DWTR (BWG) apresentaram maior resistência à compressão do que as amostras somente com BA. A amostra com 20% DWTR e 80% BA (BWG20) possui a maior resistência à compressão (24,10 MPa) entre as relações de materiais. Além disso, os resultados da microestrutura e caracterização indicam que a matriz do geopolímero foi formada com efetividade no BWG e foi significativamente alterada pela razão, tempo de cura e adição de metais pesados. A eficiência de imobilização para diferentes categorias e dosagens de metais pesados pelo BWG20 foram todas superiores a 99,43%. Além disso, os resultados demonstram que os metais pesados foram imobilizados no geopolímero principalmente por formas de estado bivalentes. Resultados demonstram que além de imobilizar íons com sucesso, o geopolímeros baseados em resíduos também podem acrescer suas resistências mecânicas.

Como o tema destacado é amplo, a Tabela 2 demonstra alguns dos estudos relacionados a imobilização de metais que fazem avaliação mecânica nesses materiais, dentre os artigos selecionados pelo *Mendeley*. Atualmente é demonstrado por vários autores que alguns íons metálicos podem interferir no processo de condensação dos géis, tese ainda discutida devido o processo de geopolimerização ainda necessitar de mais compreensão em seus comportamentos com diferentes ativadores e precursores.

**Tabela 2** - Ondem dos estudos que utilizam geopolímeros como imobilizadores de íons e fazem relações com propriedades mecânicas.

AUTORES (ANO)	PRINCIPAIS PRECURSORES (MATERIAIS IMOBILIZADORES)	AFETA AS PROPRIEDADES MECÂNICAS (NEGATIVAMENTE/POSITIVAMENTE)
Luna Galiano et al., (2011)	Cinza volante de resíduos	Positivamente
Moncea et al., (2012)	Escória/cinza volante	Negativamente
Komnitsas, K et al., (2013)	Escoria de ferro-níquel	Negativamente
Kupwade-Patil et al., (2014)	Cinza volante (diferentes tipos)	Positivamente
Xu et al., (2015)	Cinzas volantes/metacaulim	Positivamente
Lee et al., 2016	Cinzas volantes	Negativamente
Kaze et al., (2017)	Lateritas	Não afeta
Fernández-Pereira et al., (2018)	Cinza volante e escórias	Negativamente
Muhammad et al., (2019)	Escoria/metacaulim	Positivamente
Huang et al., (2020)	Cinzas volantes	Positivamente
Mourak et al, (2021)	Argila-celulose	Positivamente

Fonte: Autores.

Também é observável com os estudos apresentados, que as propriedades mecânicas dos geopolímeros com óxidos metálicos no precursor é abaixo dos que não possuem. Em geral, alguns íons metálicos podem inibir o processo de dissolução ou o próprio desbalanceamento de carga, no qual, seria papel fundamental do metal alcalino. Todos os artigos citados na Tabela 2 descrevem que os íons metálicos adicionados ou já existente no precursor, gera uma espécie de retardo no processo de endurecimento do geopolímero (tempo de pega).

Para melhores esclarecimentos, as pesquisas dos determinados autores da Tabela 2 não produzem os materiais para aplicação na construção civil ou afins, ou seja, a dosagem é feita para possuir melhores propriedades químicas. Os ensaios

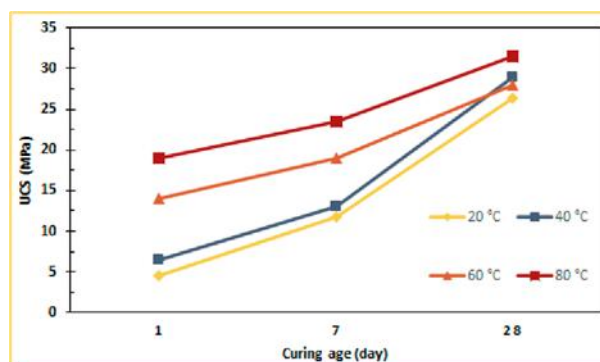
mecânicos produzidos por eles são com finalidade de compreender as possíveis ocorrências de íons metálicos no processo de geopolimerização. Então é de suma importância as análises mecânicas nestes materiais.

## 5.2 Condições de cura

Foi notado que a cura em elevadas temperaturas aumenta a resistência em idades iniciais do geopolímeros, mas, para a aplicação na construção civil é mais comumente que o material cure em temperatura ambiente, com mais eficiência que o cimento Portland. Então, alguns estudos comparativos são feitos mostrando as eficiências dos geopolímeros em relação ao cimento Portland nos quais mostram favoráveis condicionado ao processo de cura. A cura por calor por um tempo e temperatura apropriados é altamente sugerida para geopolímeros contendo baixo teor de cálcio. O tratamento térmico auxilia na reação química que ocorre na pasta de geopolímero e aumenta o processo de geopolimerização.

Por exemplo, a durabilidade de misturas de geopolímeros produzidas com lama residual de tungstênio calcinada foram avaliadas em diferentes condições de cura (Solouki, *et al.*, 2020). Na primeira etapa, as amostras foram curadas em temperatura ambiente ou elevada de 130 °C entre 7 e 28 dias. As amostras foram então colocadas em banhos-maria por diferentes durações, variando de 0 a 91 dias. O estudo revelou que todas as amostras se desintegraram quando introduzidas na água. No entanto, as amostras curadas a 130 °C ou curadas por um período mais longo apresentaram maior durabilidade. Além disso, uma perda significativa de força foi observada nas primeiras 4 semanas de imersão em água, onde o UCS (*Uniaxial Compressive Strength*) diminuiu para 1–3 MPa. A baixa durabilidade em todos os casos foi possivelmente relacionada a um processo/reação do geopolímero incompleto. Além disso, a reatividade dos materiais em uso pode não ter sido eficiente para a produção de geopolímero. Por último, foi sugerido que temperaturas de cura mais altas poderiam acelerar as reações iniciais na rede de geopolímero, uma vez que as amostras curadas a 130 °C mostraram melhor durabilidade do que as amostras curadas à temperatura ambiente (Hardjito & Rangan, 2005). A cura pode ser realizada por meio de um sistema de aquecimento a vapor ou a seco. No entanto, observou-se que o método de cura a seco apresentou resistência à compressão 15% maior do que o concreto geopolimérico curado a vapor (Hardjito & Rangan, 2005). A Figura 5 demonstra o efeito dos dias de cura e da temperatura na resistência à compressão de geopolímeros à base de vanádio (Luo, *et al.*, 2019). As amostras foram curadas em estufa por 24 h. Maior tempo de cura e temperatura resultaram em maior resistência à compressão.

**Figura 5** – efeito dos dias de cura e da temperatura na resistência à compressão de geopolímeros à base de rejeitos de minas de vanádio.



Fonte: Luo, *et al.*, (2019).

Tempos e temperaturas de cura diferentes têm sido usados em vários estudos. Por exemplo, a cura foi usada antes e depois da desmoldagem das amostras de geopolímero. A pasta de geopolímero foi preparada e curada em estufa por 40 ou 60 °C por 24 h. As amostras desmoldadas foram então submetidas à mesma temperatura de cura por um período de 7, 14 e 28 dias.

Foi indicado que a maior temperatura e duração de cura resultaram em maior resistência à compressão do material, onde o maior UCS de 14,78 e 20,49 foi relatado para amostras curadas por 28 dias a 40 e 60 ° C, respectivamente (Falah, et al., 2020). Em alguns casos, foi observado o efeito de diferentes durações de cura. Por exemplo, a temperatura de cura foi mantida constante e o efeito de diferentes durações de cura de 1, 3 e 5 h foi investigado no desempenho de geopolímeros de cinzas volantes (Kurklu & Gorhan, 2019). Os autores consideraram a temperatura de cura de mais de três horas um desafio para sua implantação em um canteiro de obras real. Sugere-se que uma temperatura de cura mais alta de 80 ° C por 5 h tenha o melhor efeito na resistência à compressão do geopolímero atingindo 19,2 MPa. A duração de cura de mais de 24 h diminuiu a resistência geral à compressão do geopolímero (Kastiukas, *et al.*, 2017). É evidente na literatura que tanto o tempo de cura quanto a temperatura afetam diretamente as propriedades mecânicas dos geopolímeros.

Alcançar a maior resistência à compressão possível pode ser o objetivo principal para a maioria dos estudos e projetos. No entanto, a sustentabilidade e a relação custo-benefício de qualquer abordagem proposta também devem ser levadas em consideração. Com base na literatura, foi indicado que a temperatura e as condições de cura podem aumentar a resistência final dos geopolímeros. Infelizmente, temperaturas mais altas e condições de cura mais longas consomem muito mais combustível e energia em comparação com as amostras que são curadas à temperatura ambiente. Consequentemente, o custo total dos projetos e pesquisas que aplicam essas metodologias aumentará inevitavelmente. Além disso, a implementação de diferentes condições de cura pode não ser aplicável em uma escala real na maioria dos locais do projeto.

### 5.3 Composição e concentração do ativador alcalino

São vários os tipos de soluções utilizadas para a produção de geopolímeros, mas, quando a propriedade do geopolímero é utilizada para imobilizar, absorver, reter íons de metais pesados, algumas observações devem ser notadas. Em situações de imobilização/solidificação são utilizados principalmente o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH), ambos com outra fonte de silicato solúvel, normalmente o silicato de sódio. Alguns desses ativadores serão discutidos aqui.

Em ativadores binários e até ternário Kim e Colaboradores (Kim, *et al.*, 2021) utilizaram o hidróxido de potássio (KOH) e o hidróxido de sódio (NaOH) como ativador alcalino em geopolímeros a base de metacaulim para incorporação do borato, oriundo de resíduos, em redes geopoliméricas para a possível substituição do borato pelo silício. Os autores verificaram que o melhor ativador alcalino que obtiveram melhores propriedades relacionais foi o KOH, devido à alta solubilidade dos aluminossilicatos amorfos, melhor densidade e distribuição homogênea. Foi relatado anteriormente que as espécies de cátions alcalinos afetam a resistência à compressão de geopolímeros (Duxson, *et al.*, 2007).

Heah e colaboradores (2012) utilizaram caulim e ativadores com as proporções de sólidos para líquidos na faixa de 0,60 – 1,20 (proporção molar  $Al_2O_3/Na_2O$  de 0,63 – 1,27). O silicato de sódio e o hidróxido de sódio variaram entre 0,16 e 0,36 (razão molar  $SiO_2/Na_2O$  de 3,19 – 3,67) foram misturados para preparar o ativador alcalino. Os resultados concluíram que a resistência à compressão foi afetada pelas relações sólido/líquido e  $Na_2SiO_3/NaOH$  e a resistência aumentou com o dia do envelhecimento. Ambas essas proporções também influenciaram na trabalhabilidade das misturas. Além disso, os geopolímeros de caulim apresentaram boa estabilidade de volume em água. A resistência à compressão foi maior em S/L e razão  $Na_2SiO_3/NaOH$  de 1,00 e 0,32, respectivamente. Em termos de razões molares, o ótimo foi alcançado em razões de  $Al_2O_3/Na_2O$  de 1,09 e  $SiO_2/Na_2O$  de 3,58.

Uma série de geopolímeros de baixo silício (Si) foram preparadas a partir de metacaulim usando soluções ativadoras contendo CsOH e NaOH em diferentes proporções (Haddad, *et al.*, 2017) como os geopolímeros à base de NaOH com baixo teor de Si, os geopolímeros mistos de CsOH – NaOH contêm uma quantidade significativa de material cristalino que está embutido em uma matriz amorfa. As formulações com 1% Cs produziram as fases cristalinas zeólita A e zeólita X. A 50% Cs

formou-se a zeólita F contendo Cs. Todas as três fases foram observadas com um teor de Cs intermediário (7% Cs). A análise da água de poros indicou uma preferência para a absorção de Cs da solução ativadora, enquanto experimentos de lixiviação indicaram seletividade para a imobilização de Cs nos geopolímeros mistos CsOH – NaOH.

É observável que grandes partes das pesquisas buscam alternativas para aplicações de novos ativadores alcalino, principalmente os ativadores oriundos de resíduos que atuam como ativador e imobilizador de metais tóxicos solúveis que contêm nestes. A solução alcalina, como NaOH e KOH e vários resíduos ou subprodutos, como escórias metalúrgicas, cinzas de combustão de carvão e diversos resíduos ricos em alumínio e silício podem ser utilizados para a síntese de geopolímero (Lee, *et al.*, 2017; Taki, *et al.*, 2020). O mecanismo de geopolimerização não é descrito pela hidratação normal pozolânica que funciona no cimento. Envolve a formação de estruturas reticuladas 3D por dissolução de Si e Al em solução alcalina, orientação de espécies dissolvidas e policondensação (Zhang, *et al.*, 2018).

Kaur e colaboradores (2018) avaliaram o efeito da relação ativador alcalino para aglutinante (AAB) e a molaridade do ativador alcalino no geopolímero à base de cinza de casca de arroz foram investigados. A resistência à compressão foi determinada em amostras de  $70,6 \times 70,6 \times 70,6$  mm variando a razão AAB de 0,5 a 0,7 e a molaridade da solução de ativador alcalino de 12 M a 16 M. Resultados experimentais revelaram que a resistência máxima à compressão é obtida até 39,95 N/mm<sup>2</sup> após 28 dias. Foi observado que a resistência à compressão é diretamente proporcional à razão AAB e à molaridade da solução de ativador alcalino. Com o aumento da molaridade, a microestrutura torna-se bastante densa, o que pode ser atribuído ao alto grau de geopolimerização.

Atualmente sabe-se que vários fatores influenciam o processo de geopolimerização, e quando comparado com outros materiais com a mesma aplicabilidade, é notório que há necessidade de pesquisas nos assuntos específicos do processo, como foi tratado neste tópico. Diante as demais variáveis, a solução ativadora se torna uma das principais devido o processo de solubilidade dos materiais metaestáveis de silício e alumínio, o que vai dar a finalidade e característica do geopolímero. E por se tratar de uma variável controlável é deveras as pesquisas sobre.

## 6. Considerações Finais

As aplicações de vários resíduos de minas para a produção de geopolímeros para imobilização de íons e reaproveitamento nos últimos dez anos foram revisadas. Os dados extraídos, incluindo autores, ano de publicação, tipo de precursores, ativadores, razão ativador para precursor, condições de cura, razões de Si/Al, (metal alcalino) /Al, podem retirar as seguintes conclusões:

- Os geopolímeros a base de metacaulim, resíduos caulíníficos e cinzas volantes com baixo teor de cálcio e com ativadores altamente alcalinos têm as maiores possibilidades de suas propriedades adsorção/imobilização de íons metálicos pesados devido à grande possibilidade de formação de zeólitas e nanocristais (zeólitas com menos de quatro células unitárias que não são identificáveis por DRX) que funcionam como cadeias adsorventes para os íons.
- O tipo de precursor tem impacto direto em várias propriedades mecânicas, químicas e de imobilizadores de íons metálicos nos geopolímeros. O resíduo de mineração inerte (quimicamente estável) pode atuar como um enchimento/agregado na estrutura do geopolímero imobilizando a si, enquanto o resíduo reativo, exemplo o resíduo de Zn, Cr, Pb, pode atuar como participante da reação fazendo parte da matriz do geopolímero. Portanto, a mineralogia do precursor em uso deve ser estudada.
- Com base na literatura, diferentes variáveis relacionadas ao ativador podem afetar as propriedades finais dos cimentos e ligantes geopoliméricos, tanto nas propriedades aplicadas na construção civil quanto nas de imobilização. Esses

parâmetros incluem o tipo de cátion alcalino ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), a alcalinidade do silicato solúvel, a molaridade dos ativadores e a razão hidróxido para silicato. Além disso, a relação sólido/líquido,  $\text{Si}/\text{Al}$  e  $(\text{Na}^+, \text{K}^+)/\text{Al}$  também influenciam nas propriedades da mistura final.

Uma vez que vários parâmetros afetam o desempenho geral dos geopolímeros, é muito difícil obter um entendimento completo de todos os parâmetros envolvidos. Nesse sentido, a aplicação de métodos bibliométricos, com o *VOSviewer* e com o *Mendeley* através dos dados obtidos na *Scopus* para direcionamento, pode reduzir o tempo total necessário para a compreensão das relações entre vários fatores. Além disso, a análise bibliométrica também pode fornecer dados de carências em pesquisas dando menores possibilidades de estudos repetitivos, dando foco nas pesquisas desenvolvidas.

Para trabalhos futuros, propõem-se uma análise estatística refinada com critérios de aceitação para verificação de indicadores das pesquisas. Abordando também, comparações entre base de dados científicos, demonstrando quais bases tem maior relevância entre os pesquisadores.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC/UFGA). Ao Grupo de Tratamento de Minérios e Meio Ambiente (GTEMA/CNPq). A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) pelas contribuições no desenvolvimento científico.

## Referências

- Agência Brasil. (2021). Produção do setor mineral cresce 15 no primeiro trimestre. <https://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2021-04/producao-do-setor-mineral-cresce-15-no-primeiro-trimestre>.
- Abdullah, M. M. A., Hussin, K., Bnhussain, M., Ismail, K. N., & Ahmad, M. I. (2011). Chemical reactions in the geopolymerisation process using fly ash-based geopolymer: A review. *Australian J. Basic Appl. Sci.*, 5, 1199-1203.
- Ahmed, M. J. K., & Ahmaruzzaman, M. J. J. O. W. P. E. (2016). A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions. *Journal of Water Process Engineering*, 10, 39-47.
- Bitencourt, C. S., Teider, B. H., Gallo, J. B., & Pandolfelli, V. C. (2012). A geopolimerização como técnica para a aplicação do resíduo de bauxita. *Cerâmica*, 58, 20-28.
- Chen, J., Wang, Y., Zhou, S., & Lei, X. (2017). Reduction/immobilization processes of hexavalent chromium using metakaolin-based geopolymer. *Journal of environmental chemical engineering*, 5(1), 373-380.
- Chen, S., Ren, D., Liu, L. K., Luo, J., & Yang, G. L. (2019). Sintering of metakaolin-based Na/Ca-geopolymers and their immobilization of Cs. *Journal of the American Ceramic Society*, 102(12), 7125-7136.
- Cheng, T. W., Lee, M. L., Ko, M. S., Ueng, T. H., & Yang, S. F. (2012). The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer. *Applied Clay Science*, 56, 90-96.
- Cuccia, V., Freire, C. B., & Ladeira, A. C. Q. (2020). Radwaste oil immobilization in geopolymer after non-destructive treatment. *Progress in Nuclear Energy*, 122, 103246.
- da Silveira Guedes, V. L. (2012). A bibliometria e a gestão da informação e do conhecimento científico e tecnológico: uma revisão da literatura. *PontodeAcesso*, 6(2), 74-109.
- Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A., & van Deventer, J. S. (2007). Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of materials science*, 42, 2917-2933.
- El-Eswed, B. I., Yousef, R. I., Alshaaer, M., Hamadneh, I., Al-Gharabli, S. I., & Khalili, F. (2015). Stabilization/solidification of heavy metals in kaolin/zeolite based geopolymers. *International journal of mineral processing*, 137, 34-42.
- El-Eswed, B. I. (2020). Chemical evaluation of immobilization of wastes containing Pb, Cd, Cu and Zn in alkali-activated materials: A critical review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104194.
- El-Naggar, M. R. (2014). Applicability of alkali activated slag-seeded Egyptian Sinai kaolin for the immobilization of  $^{60}\text{Co}$  radionuclide. *Journal of nuclear materials*, 447(1-3), 15-21.



- Falah, M., Obenaus-Emler, R., Kinnunen, P., & Illikainen, M. (2020). Effects of activator properties and curing conditions on alkali-activation of low-alumina mine tailings. *Waste and Biomass Valorization*, 11(9), 5027-5039.
- Cheng, T. W., Lee, M. L., Ko, M. S., Ueng, T. H., & Yang, S. F. (2012). The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer. *Applied Clay Science*, 56, 90-96.
- Duan, P., Yan, C., Zhou, W., & Ren, D. (2016). Development of fly ash and iron ore tailing based porous geopolymer for removal of Cu (II) from wastewater. *Ceramics International*, 42(12), 13507-13518.
- Fernández-Pereira, C., Luna-Galiano, Y., Pérez-Clemente, M., Leiva, C., Arroyo, F., Villegas, R., & Vilches, L. F. (2018). Immobilization of heavy metals (Cd, Ni or Pb) using aluminate geopolymers. *Materials Letters*, 227, 184-186.
- Figueiredo, R. A., Brandão, P. R., Soutos, M., Henriques, A. B., Fourie, A., & Mazzinghy, D. B. (2021). Producing sodium silicate powder from iron ore tailings for use as an activator in one-part geopolymer binders. *Materials Letters*, 288, 129333.
- Galiano, Y. L., Pereira, C. F., & Vale, J. (2011). Stabilization/solidification of a municipal solid waste incineration residue using fly ash-based geopolymers. *Journal of hazardous materials*, 185(1), 373-381.
- Ge, Y., Yuan, Y., Wang, K., He, Y., & Cui, X. (2015). Preparation of geopolymer-based inorganic membrane for removing Ni<sup>2+</sup> from wastewater. *Journal of hazardous materials*, 299, 711-718.
- Ge, Y., Yuan, Y., Wang, K., He, Y., & Cui, X. (2015). Preparation of geopolymer-based inorganic membrane for removing Ni<sup>2+</sup> from wastewater. *Journal of hazardous materials*, 299, 711-718.
- Guo, B., Liu, B., & Zhang, S. G. (2017). Using coal fly ash-based geopolymer to immobilize Cd from lead fuming furnace slag. *Rare Metals*, 1-5.
- Guo, B., Liu, B., Volinsky, A. A., Fincan, M., Du, J., & Zhang, S. (2017). Immobilization mechanism of Pb in fly ash-based geopolymer. *Construction and building materials*, 134, 123-130.
- Haddad, M. A., Ofer-Rozovsky, E., Bar-Nes, G., Borojovich, E. J. C., Nikolski, A., Mogiliansky, D., & Katz, A. (2017). Formation of zeolites in metakaolin-based geopolymers and their potential application for Cs immobilization. *Journal of Nuclear Materials*, 493, 168-179.
- Hardjito, Djwantoro and Rangan, Vijaya. 2005. Development and Properties of Low-Calcium Fly Ash-Based Geopolymer Concrete.: *Curtin University of Technology*.
- Hautier, G., Fischer, C., Ehrlacher, V., Jain, A., & Ceder, G. (2011). Data mined ionic substitutions for the discovery of new compounds. *Inorganic chemistry*, 50(2), 656-663.
- Heah, C. Y., Kamarudin, H., Al Bakri, A. M., Bnhussain, M., Luqman, M., Nizar, I. K., & Liew, Y. M. (2012). Study on solids-to-liquid and alkaline activator ratios on kaolin-based geopolymers. *Construction and Building Materials*, 35, 912-922.
- Huang, T., Zhou, L., Chen, L., Liu, W., Zhang, S., & Liu, L. (2020). Mechanism exploration on the aluminum supplementation coupling the electrokinetics-activating geopolymerization that reinforces the solidification of the municipal solid waste incineration fly ashes. *Waste Management*, 103, 361-369.
- Jang, J. G., Park, S. M., & Lee, H. K. (2016). Physical barrier effect of geopolymeric waste form on diffusivity of cesium and strontium. *Journal of hazardous materials*, 318, 339-346.
- Ji, Z., & Pei, Y. (2019). Geopolymers produced from drinking water treatment residue and bottom ash for the immobilization of heavy metals. *Chemosphere*, 225, 579-587.
- Ji, Z., & Pei, Y. (2020). Immobilization efficiency and mechanism of metal cations (Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup>) and anions (AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> and CrO<sub>7</sub><sup>2-</sup>) in wastes-based geopolymer. *Journal of hazardous materials*, 384, 121290.
- Ji, Z., Su, L., & Pei, Y. (2020). Synthesis and toxic metals (Cd, Pb, and Zn) immobilization properties of drinking water treatment residuals and metakaolin-based geopolymers. *Materials Chemistry and Physics*, 242, 122535.
- Jin, M. T., Jin, Z. F., & Huang, C. J. (2011). Immobilization of heavy metal Pb<sup>2+</sup> with geopolymer. *Huan Jing ke Xue= Huanjing Kexue*, 32(5), 1447-1453.
- Kamseu, E., Nait-Ali, B., Bignozzi, M. C., Leonelli, C., Rossignol, S., & Smith, D. S. (2012). Bulk composition and microstructure dependence of effective thermal conductivity of porous inorganic polymer cements. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(8), 1593-1603.
- Kastiukas, G., Zhou, X., & Castro-Gomes, J. (2017). Preparation conditions for the synthesis of alkali-activated binders using tungsten mining waste. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 29(10), 04017181.
- Kaur, K., Singh, J., & Kaur, M. (2018). Compressive strength of rice husk ash based geopolymer: The effect of alkaline activator. *Construction and Building Materials*, 169, 188-192.
- Kaze, R. C., à Mougam, L. B., Djouka, M. F., Nana, A., Kamseu, E., Melo, U. C., & Leonelli, C. (2017). The corrosion of kaolinite by iron minerals and the effects on geopolymerization. *Applied Clay Science*, 138, 48-62.
- Khater, H. M., & Ghareib, M. (2021). Utilization of alkaline Aluminosilicate activation in heavy metals immobilization and producing dense hybrid composites. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 46, 6333-6348.
- Kim, B., Lee, J., Kang, J., & Um, W. (2021). Development of geopolymer waste form for immobilization of radioactive borate waste. *Journal of Hazardous Materials*, 419, 126402.

- Komnitsas, K., Zaharaki, D., & Bartzas, G. (2013). Effect of sulphate and nitrate anions on heavy metal immobilisation in ferronickel slag geopolymers. *Applied clay science*, 73, 103-109.
- Kryvenko, P., Cao, H., Petropavlovskiy, O., Weng, L., & Kovalchuk, O. (2016). Applicability of alkali-activated cement for immobilization of low-level radioactive waste in ion-exchange resins. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*, 1(6 (79)), 40-45.
- Kumar, M., Furumai, H., Kasuga, I., & Kurisu, F. (2020). Metal partitioning and leaching vulnerability in soil, soakaway sediments, and road dust in the urban area of Japan. *Chemosphere*, 252, 126605.
- Kupwade-Patil, K., Allouche, E. N., Islam, M. R., & Gunasekaran, A. (2014). Encapsulation of solid waste incinerator ash in geopolymer concretes and its applications. *ACI Materials Journal*, 111(6), 691.
- Kürklü, G., & Görhan, G. (2019). Investigation of usability of quarry dust waste in fly ash-based geopolymer adhesive mortar production. *Construction and Building Materials*, 217, 498-506.
- Lee, B., Kim, G., Kim, R., Cho, B., Lee, S., & Chon, C. M. (2017). Strength development properties of geopolymer paste and mortar with respect to amorphous Si/Al ratio of fly ash. *Construction and Building Materials*, 151, 512-519.
- Lee, S., Van Riessen, A., Chon, C. M., Kang, N. H., Jou, H. T., & Kim, Y. J. (2016). Impact of activator type on the immobilisation of lead in fly ash-based geopolymer. *Journal of hazardous materials*, 305, 59-66.
- Li, Y., Min, X., Ke, Y., Liu, D., & Tang, C. (2019). Preparation of red mud-based geopolymer materials from MSWI fly ash and red mud by mechanical activation. *Waste Management*, 83, 202-208.
- Li, Z., Nagashima, M., & Ikeda, K. (2018). Treatment Technology of Hazardous Water Contaminated with Radioisotopes with Paper Sludge Ash-Based Geopolymer—Stabilization of Immobilization of Strontium and Cesium by Mixing Seawater. *Materials*, 11(9), 1521.
- Liu, D. G., Ke, Y., Min, X. B., Liang, Y. J., Wang, Z. B., Li, Y. C., ... & Jiang, G. H. (2019). Cotreatment of MSWI fly ash and granulated lead smelting slag using a geopolymer system. *International journal of environmental research and public health*, 16(1), 156.
- Liu, X., Ding, Y., & Lu, X. (2017). Immobilization of simulated radionuclide <sup>90</sup>Sr by fly ash-slag-metakaolin-based geopolymer. *Nuclear Technology*, 198(1), 64-69.
- Lopes, L. M. N. (2016). O rompimento da barragem de Mariana e seus impactos socioambientais. *Sinapse Múltipla*, 5(1), 1-1.
- Luo, Y., Bao, S., Zhang, Y., & Yuan, Y. (2019). Recycling vanadium-bearing shale leaching residue for the production of one-part geopolymers. *Materials Research Express*, 6(10), 105203.
- Luo, Z. Q., Liu, S. Q., Zhang, Z. S., Zhou, X. T., & Xia, J. P. (2014). Geopolymer materials treatment of calcium arsenate waste for arsenic immobilization. *Advanced Materials Research*, 997, 500-503.
- Mast, B., Cambriani, A., Douvalis, A. P., Pontikes, Y., Schroyers, W., Vandoren, B., & Schreurs, S. (2020). The effect of high dose rate gamma irradiation on the curing of CaO-FexOy-SiO2 slag based inorganic polymers: Mechanical and microstructural analysis. *Journal of Nuclear Materials*, 539, 152237.
- Mello, G., Oliveira, A. L. M., Guidolin, A. P., Caso, C., David, G., Nascimento, J. C., & SEIXAS, T. (2020). A coronacrise: natureza, impactos e medidas de enfrentamento no Brasil e no mundo. *Nota do Cecon*, 9, 1-23.
- Minelli, M., Medri, V., Papa, E., Miccio, F., Landi, E., & Doghieri, F. (2016). Geopolymers as solid adsorbent for CO2 capture. *Chemical Engineering Science*, 148, 267-274.
- Moncea, A. M., Georgescu, M., Melinescu, A., Stoleriu, S., & Moncea, A. (2012). Hardening processes and hydrates in alkali-activated slag and geopolymer with Pb content. *Revista Romana de Materiale*, 42(4), 356-363.
- Mourak, A., Hajjaji, M., & Alagui, A. (2021). Cured alkali-activated heated clay-cellulose composites: Microstructure, effect of glass addition and performances. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 60(1), 62-72.
- Muhammad, F., Xia, M., Li, S., Yu, X., Mao, Y., Muhammad, F., ... & Li, D. (2019). The reduction of chromite ore processing residues by green tea synthesized nano zerovalent iron and its solidification/stabilization in composite geopolymer. *Journal of Cleaner Production*, 234, 381-391.
- Nasvi, M. C. M., Ranjith, P. G., & Sanjayan, J. (2013). The permeability of geopolymer at down-hole stress conditions: Application for carbon dioxide sequestration wells. *Applied energy*, 102, 1391-1398.
- Nikolić, V., Komljenović, M., Džunuzović, N., & Miladinović, Z. (2018). The influence of Pb addition on the properties of fly ash-based geopolymers. *Journal of Hazardous Materials*, 350, 98-107.
- Ofer-Rozovsky, E., Haddad, M. A., Bar-Nes, G., Borojovich, E. J. C., Binyamini, A., Nikolski, A., & Katz, A. (2019). Cesium immobilization in nitrate-bearing metakaolin-based geopolymers. *Journal of Nuclear Materials*, 514, 247-254.
- Ojovan, M. I., Varlackova, G. A., Golubeva, Z. I., & Burlaka, O. N. (2011). Long-term field and laboratory leaching tests of cemented radioactive wastes. *Journal of hazardous materials*, 187(1-3), 296-302.
- Onutai, S., Jiemsirilers, S., & Kobayashi, T. (2020). Geopolymer sourced with fly ash and industrial aluminum waste for sustainable materials. *In Waste Management: Concepts, Methodologies, Tools, and Applications* (pp. 676-696). IGI Global.
- Pandey, B., Kinrade, S. D., & Catalan, L. J. (2012). Effects of carbonation on the leachability and compressive strength of cement-solidified and geopolymer-solidified synthetic metal wastes. *Journal of environmental management*, 101, 59-67.

- Pereira, D. M., Guimarães, H. O. R., de Freitas, S. M. C., & Mângia, A. A. M. (2020). Brumadinho: Muito mais que um desastre tecnológico. *Revista da Universidade Federal de Minas Gerais*, 27(2), 332-355.
- Ren, B., Zhao, Y., Bai, H., Kang, S., Zhang, T., & Song, S. (2021). Eco-friendly geopolymer prepared from solid wastes: A critical review. *Chemosphere*, 267, 128900.
- Runtti, H., Luukkonen, T., Niskanen, M., Tuomikoski, S., Kangas, T., Tynjälä, P., & Lassi, U. (2016). Sulphate removal over barium-modified blast-furnace-slag geopolymer. *Journal of hazardous materials*, 317, 373-384.
- Santa, R. A. A. B., Soares, C., & Riella, H. G. (2016). Geopolymers with a high percentage of bottom ash for solidification/immobilization of different toxic metals. *Journal of hazardous materials*, 318, 145-153.
- Sarkar, C., Basu, J. K., & Samanta, A. N. (2018). Synthesis of mesoporous geopolymeric powder from LD slag as superior adsorbent for Zinc (II) removal. *Advanced Powder Technology*, 29(5), 1142-1152.
- Shehata, N., Sayed, E. T., & Abdelkareem, M. A. (2021). Recent progress in environmentally friendly geopolymers: A review. *Science of The Total Environment*, 762, 143166.
- Silva, I., Castro-Gomes, J. P., & Albuquerque, A. (2012). Effect of immersion in water partially alkali-activated materials obtained of tungsten mine waste mud. *Construction and Building Materials*, 35, 117-124.
- Sitarz-Palczak, E., Kalemkiewicz, J., & Galas, D. (2019). Comparative study on the characteristics of coal fly ash and biomass ash geopolymers. *Archives of Environmental Protection*, 45(1), 126-135.
- Solouki, A., Viscomi, G., Lamperti, R., & Tataranni, P. (2020). Quarry waste as precursors in geopolymers for civil engineering applications: A decade in review. *Materials*, 13(14), 3146.
- Taki, K., Mukherjee, S., Patel, A. K., & Kumar, M. (2020). Reappraisal review on geopolymer: A new era of aluminosilicate binder for metal immobilization. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 14, 100345.
- Tan, Q., Li, N., Xu, Z., Chen, X., Peng, X., Shuai, Q., & Yao, Z. (2019). Comparative performance of cement and metakaolin based-geopolymer blocks for strontium immobilization. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 127(1), 44-49.
- Tan, T. H., Mo, K. H., Ling, T. C., & Lai, S. H. (2020). Current development of geopolymer as alternative adsorbent for heavy metal removal. *Environmental Technology & Innovation*, 18, 100684.
- Xu, M. X., He, Y., Wang, C. Q., He, X. F., He, X. Q., Liu, J., & Cui, X. M. (2015). Preparation and characterization of a self-supporting inorganic membrane based on metakaolin-based geopolymers. *Applied Clay Science*, 115, 254-259.
- Zailani, W. W. A., Abdullah, M. M. A., Arshad, M. F., Burduhos-Nergis, D. D., & Tahir, M. F. M. (2020, June). Effect of iron oxide (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) on the properties of fly ash based geopolymer. In IOP Conference Series: *Materials Science and Engineering*, 877(1), 012017.
- Zhang, H. Y., Qiu, G. H., Kodur, V., & Yuan, Z. S. (2020). Spalling behavior of metakaolin-fly ash based geopolymer concrete under elevated temperature exposure. *Cement and Concrete Composites*, 106, 103483.
- Zhang, W., Yao, X., Yang, T., Liu, C., & Zhang, Z. (2018). Increasing mechanical strength and acid resistance of geopolymers by incorporating different siliceous materials. *Construction and Building Materials*, 175, 411-421.
- Zhang, X. L., Yao, A. L., & Chen, L. (2013). A Review on the Immobilization of Heavy Metals with Geopolymers. *Advanced Materials Research*, 634, 173-177.
- Zheng, L., Wang, W., & Gao, X. (2016). Solidification and immobilization of MSWI fly ash through aluminate geopolymerization: based on partial charge model analysis. *Waste management*, 58, 270-279.