

Evaluación del desempeño de geopolímeros, sintetizados a partir de piedra pómez en condiciones variables de activación alcalina, en la remoción de un colorante catiónico de soluciones acuosas

Daniela Alexandra Jerez Santamaría

Trabajo de Grado para Optar al Título de Química

Directora

Ángela Marcela Montaña Angarita

Ph.D. en Química

Codirectora

Claudia Paulina González Cuervo

Ph.D. en Ciencias Físicas

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2023

Dedicatoria

A mi familia, mis papás, mi abuelita y hermanos, por su comprensión, apoyo incondicional y sus oraciones. Por ser la razón de mis triunfos y el impulso que me hace buscar ser mi mejor versión cada día.

¡Qué afortunada me hacen sentir!

Agradecimientos

A las profesoras Ángela Marcela Montaña y Claudia Paulina González, por permitirme ser parte de su grupo de investigación, por sus orientaciones en el desarrollo de este trabajo y por su apoyo en la divulgación de sus resultados.

Al Laboratorio de Química Orgánica y Biomolecular (LQOBio) de la Universidad Industrial de Santander y al Grupo de Investigación en Materiales (GIM) de la Universidad Pontificia Bolivariana, por su aporte académico y recursos brindados.

Al Laboratorio de Difracción de Rayos X y a su director, el profesor José Antonio Henao, por la toma de los datos relacionados con los difractogramas presentados en este trabajo.

Al laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido y al profesional Carlos Alberto Villareal, por su contribución en la toma de las imágenes SEM y espectros EDS.

Al Centro de Investigación en Catálisis (CICAT) y a la profesional Leonela Díaz, por la realización del análisis de fisisorción de algunos de los materiales obtenidos en este proyecto.

A la Facultad de Ciencias por el aporte económico brindado para la divulgación de los resultados de esta investigación en el XI Congreso Internacional de Materiales.

A mis compañeros de laboratorio, por su compañía y palabras de aliento y, especialmente a Giselle Barón, por sus orientaciones y su guía en el desarrollo de este trabajo.

Y a mis amigos, por hacer de mi paso por la Universidad una gran experiencia y por ser mi segundo hogar.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	13
1. Objetivos	15
1.1 Objetivo General	15
1.2 Objetivos Específicos.....	15
2. Marco Referencial.....	16
2.1 Geopolímeros	16
2.1.1 Fuentes de aluminosilicato.....	16
2.1.2 Proceso de geopolimerización	18
2.1.2 Estructura y propiedades de los geopolímeros.....	19
2.3 Sorción	22
2.3.1 Mecanismo del proceso de adsorción y su relación con modelos isotérmicos y cinéticos..	23
2.3.2 Factores que afectan el proceso de sorción.....	25
2.4 Colorantes sintéticos	26
2.4.1 Azul de metileno	28
3. Metodología	29
3.1 Caracterización de la piedra pómez	29
3.1.1 Fluorescencia de Rayos X (FRX)	30
3.1.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	30
3.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM,) y Espectroscopía de Energía de Rayos X de Dispersión (EDS)	30

3.1.4 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR).....	31
3.2 Síntesis de los geopolímeros.....	31
3.3 Pruebas preliminares de sorción por lotes	33
3.4 Pruebas de sorción por lotes y selección del geopolímero con mejor desempeño en el proceso de remoción.....	34
3.5 Caracterización de los geopolímeros seleccionados	35
3.5.1 Análisis del área superficial y la distribución de tamaño de poros.....	35
3.6 Evaluación del efecto de algunos parámetros en el proceso de sorción	36
3.6.1 Efecto del pH	36
3.6.2 Efecto de la dosis de adsorbente	36
3.6.3 Efecto de la concentración inicial del adsorbato e isothermas de adsorción	36
3.7 Estudio de la cinética de adsorción.....	37
4. Discusión de resultados.....	37
4.1 Ensayos de sorción por lotes.....	37
4.1.1 Pruebas preliminares	37
4.1.2 Pruebas de sorción por lotes y selección del geopolímero con mejor desempeño en el proceso de remoción.....	40
4.2 Caracterización de la materia prima y los geopolímeros seleccionados.....	40
4.2.1 Fluorescencia de rayos X (FRX).....	43
4.2.2 Difracción de rayos X (DRX).....	45

4.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por Scanning Electron Microscopy) y Espectroscopía de Energía de Rayos X de Dispersión (EDS, por Energy-Dispersive Spectroscopy)	47
4.2.4 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR).....	49
4.2.5 Análisis de área superficial mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y la distribución de tamaño de poros mediante el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH)	51
4.3 Factores que influyen en el proceso de adsorción de azul de metileno en GPP-10%-9M.....	53
4.3.1 Efecto del pH	53
4.3.1 Efecto de la dosis de adsorbente	55
4.3.1 Efecto de la concentración inicial de adsorbato.....	56
4.3.1 Efecto del tiempo de contacto.....	57
4.3 Estudio cinético de sorción	58
4.4 Estudio de equilibrio de sorción	60
5. Conclusiones	63
6. Recomendaciones	64
Referencias Bibliográficas	66

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Eficiencia de remoción de AM (%) de la PP y los GPP-10% y GPP-15% sintetizados con soluciones de NaOH de concentraciones 8 M a 10 M.....	38
Tabla 2. Porcentaje cuantitativo en óxidos de la piedra pómez determinado mediante FRX	43
Tabla 3. Área superficial BET, tamaño medio de poro BJH y volumen de poro BJH en GPP-10%-9M antes y después del proceso de remoción de AM.....	52
Tabla 4. Parámetros de las ecuaciones correspondientes a los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y modelo de Elovich, para los datos del estudio cinético de sorción de AM en GPP-10%-9M.....	59
Tabla 5. Parámetros de las ecuaciones correspondientes a los modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich y Temkin, para los datos del estudio del equilibrio de sorción de AM en GPP-10%-9M	62

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Proceso de geopolimerización	19
Figura 2. Sistemas geopoliméricos en función de su relación Si:Al.....	20
Figura 3. Diagrama típico del proceso de adsorción.....	24
Figura 4. Estructura química del azul de metileno.....	28
Figura 5. Esquema general de la metodología	29
Figura 6. Esquema de síntesis de geopolímeros a base de piedra pómez mediante activación alcalina	32
Figura 7. Eficiencia de remoción de AM (%) para la PP y los GPP sintetizados en diferentes condiciones de activación alcalina, en ensayos con soluciones de AM de diferentes concentraciones iniciales (Co): a)15 ppm, b)25 ppm, c)50 ppm y d)100 ppm.....	39
Figura 8. Ensayos de remoción por triplicado empleando soluciones de AM con concentraciones iniciales (Co) de a)50 ppm, b)75 ppm y c)100 ppm: eficiencia de remoción de AM (%) para los GP sintetizados en diferentes condiciones de activación alcalina, a partir de piedra pómez con sustitución de alúmina al 10% y 15%	41
Figura 9. Difractograma de (a) piedra pómez, (b) GPP-10%-9M y (c) GPP-15%-9M	46
Figura 10. Micrografía y composición semicuantitativa-EDS de a) piedra pómez, b) GPP-10%-9M y c) GPP-15%-9M.....	47
Figura 11. Depósitos de NaOH, micrografía y espectro EDS de GPP-15%-9M.....	49
Figura 12. Espectro IR de piedra pómez, GPP-10%-9M, GPP-10%-9M con AM y GPP-15%-9M	50

Figura 13. Distribución del tamaño de poro de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) e isoterma de adsorción-desorción de Ar para GPP-10%-9M antes y después del proceso de remoción de AM 51

Figura 14. Efecto del pH en a) la capacidad de sorción y b) eficiencia de remoción de remoción de AM en GPP-10%-Al₂O₃-9M..... 54

Figura 15. Efecto de la dosis de adsorbente en la capacidad de sorción y eficiencia de remoción de remoción de AM en GPP-10%-9M..... 55

Figura 16. Efecto de la concentración inicial de AM en la capacidad de sorción y eficiencia de remoción de remoción de AM en GPP-10%-9M..... 56

Figura 17. Efecto del tiempo de contacto en a) la capacidad de sorción y b) eficiencia de remoción de remoción de AM en GPP-10%-9M..... 57

Figura 18. Ajustes no lineales de los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y el modelo de Elovich a los datos experimentales cinéticos del proceso de sorción de AM en GPP-10%-9M 59

Figura 19. Ajustes no lineales de los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin a los datos experimentales en equilibrio del proceso de sorción de AM en GPP-10%-9M 61

Abreviaturas y acrónimos

AM: Azul de Metileno

BET: Brunauer-Emmett-Teller

BJH: Barrett-Joyner-Halenda

DRX: Difracción de Rayos X

EDS: Energy Dispersive Spectroscopy por sus siglas en inglés, espectroscopía de energía dispersiva

FRX: Fluorescencia de Rayos X

FT-IR: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

GPP: Geopolímero de Piedra Pómez

GPP-10%: Geopolímero de Piedra Pómez sustituida con 10% de Al_2O_3 en peso

GPP-10%-9M: Geopolímero de Piedra Pómez sustituida con 10% de Al_2O_3 en peso y sintetizado con una solución de activador alcalino que contiene NaOH 9M

GPP-15%: Geopolímero de Piedra Pómez sustituida con 15% de Al_2O_3 en peso

GPP-15%-9M: Geopolímero de Piedra Pómez sustituida con 10% de Al_2O_3 en peso y sintetizado con una solución de activador alcalino que contiene NaOH 9M

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry por sus siglas en inglés, Unión internacional de química pura y aplicada

PP: Piedra Pómez

RSS: Residual Sum of Squares por sus siglas en inglés, suma residual de cuadrados

SEM: Scanning Electron Microscope por sus siglas en inglés, microscopía electrónica de barrido

UV-Vis: Espectroscopía de Ultravioleta Visible

Resumen

Título: Evaluación del desempeño de geopolímeros, sintetizados a partir de piedra pómez en condiciones variables de activación alcalina, en la remoción de un colorante catiónico de soluciones acuosas*

Autor: Daniela Alexandra Jerez Santamaría**

Palabras Clave: Geopolímero, piedra pómez, activación alcalina, sorción, colorante catiónico

Descripción: Los geopolímeros han surgido como una alternativa económica y sostenible para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con colorantes. Las propiedades de estos materiales están determinadas por sus parámetros de síntesis, específicamente, la concentración de NaOH desempeña un rol fundamental. Por consiguiente, en el presente trabajo de investigación, se evaluó el desempeño de geopolímeros sintetizados a partir de piedra pómez, en condiciones de activación alcalina variables, en la remoción de azul de metileno de soluciones acuosas. Para ello, se sintetizaron materiales geopoliméricos con soluciones de activador alcalino compuestas por silicato de sodio e hidróxido de sodio, este último en concentraciones de 1 M a 10 M, utilizando piedra pómez sustituida con 10 y 15% de óxido de aluminio. Con cada geopolímero se realizaron pruebas de sorción de azul de metileno y se seleccionaron los de mejor desempeño en la remoción; siendo estos GPP-10%-9M y GPP-15%-9M. Estos materiales se caracterizaron mediante DRX, SEM, EDS, y FT-IR, algunas de estas técnicas analíticas se implementaron para caracterizar GPP-10%-9M después del proceso de remoción; adicionalmente se realizó un análisis de fisorción con Ar para GPP-10%-9M para determinar su área superficial y su distribución de tamaño de poros. Finalmente, se estudió el efecto del pH, dosis de adsorbente, concentración inicial de adsorbato y tiempo de contacto en la remoción de azul de metileno con GPP-10%-9M y se modelaron los datos cinéticos y de equilibrio mediante los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, modelo de Elovich y las isothermas de Langmuir, Freundlich y Temkin, respectivamente. El análisis de los parámetros de sorción y modelos cinéticos e isothermas, sugirió la presencia de interacciones electrostáticas adsorbato-adsorbente en el proceso de remoción.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Ángela Marcela Montaña Angarita. Ph.D. en Química. Codirector: Claudia Paulina González Cuervo. Ph.D. en Ciencias Físicas

Abstract

Title: Evaluation of geopolymers performance synthesized from pumice stone under variable conditions of alkaline activation for cationic dye removal from aqueous solutions*

Author: Daniela Alexandra Jerez Santamaría**

Key Words: Geopolymer, pumice stone, alkaline activation, sorption, cationic dye

Description: Geopolymers have emerged as a cost-effective and sustainable alternative for treating wastewater that contains dyes. These materials properties depend on their synthesis parameters, particularly the NaOH concentration, which plays a critical role. This study evaluates the geopolymers performance made from pumice stone under varying alkaline activation conditions for removing methylene blue from aqueous solutions. Geopolymers were synthesized using pumice stone substituted with 10% and 15% aluminum oxide and alkaline activator solutions, which was composed of sodium silicate and sodium hydroxide, the last one at concentrations ranging from 1M to 10M. Sorption tests were performed for each geopolymer, and the best performers in removal were identified as GPP-10%-9M and GPP-15%-9M. These materials were characterized using XRD, SEM, EDS, and FT-IR. Additionally, a physisorption analysis with Ar was performed for GPP-10%-9M to determine its surface area and pore size distribution. Some of these analytical techniques were utilized to characterize GPP-10%-9M after the removal process. Finally, the study examined the effect of pH, adsorbent dose, initial adsorbate concentration, and contact time on methylene blue removal by GPP-10%-9M. The kinetic and equilibrium data were modelled using the pseudo-first order, pseudo-second order, and Elovich models, along with the Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherms. The analysis of the sorption parameters, kinetic models, and isotherms indicated the presence of adsorbate-adsorbent electrostatic interactions in the removal process.

* Final Degree Project

** Faculty of Science. School of Chemistry. Advisor: Ángela Marcela Montaña Angarita. Ph. D, Chemistry. Co-advisor: Claudia Paulina González Cuervo. Ph. D, Physical Science.

Introducción

El Informe de Riesgos Globales 2023 del Foro Económico Mundial indica que la escasez de agua escalará dramáticamente, estimando que el 40% de la demanda de agua no podrá ser cubierta para 2030 (World Economic Forum, 2023). En este contexto, asegurar la gestión integral de los recursos hídricos es uno de los desafíos sociales, políticos, económicos y ambientales más urgentes en el mundo (Rossatto et al., 2020).

En particular, la industria textil es una de las actividades antropogénicas con mayor consumo de agua y una de las más contaminantes. El banco mundial estima que aproximadamente el 20% de la contaminación del agua proviene del teñido de textiles (Alderete et al., 2021). Anualmente se producen más de un millón de toneladas de colorantes sintéticos a nivel mundial, de las cuales $1-1,5 \times 10^5$ toneladas se liberan a los efluentes residuales (Pereira & Alves, 2012). Estas cifras son extremadamente preocupantes, considerando que la presencia de colorantes en el agua, incluso en cantidades menores a 1 mg/dm^3 , reducen la penetración de la luz solar en este entorno, lo cual afecta la fotosíntesis de algunos organismos acuáticos (Hussain et al., 2019).

Debido a la disposición inadecuada de los tintes y a sus implicaciones, se han estudiado diferentes métodos para su remoción de las aguas residuales, entre estos, la adsorción es la opción más eficiente y económica (Medri et al., 2020). Pese a la existencia de una gran variedad de adsorbentes, este campo de investigación continúa en crecimiento dadas las necesidades que presentan los procesos de adsorción, en relación con la sostenibilidad, eficiencia y viabilidad económica (Açışlı et al., 2022). Dentro de los materiales adsorbentes, los geopolímeros surgen como una alternativa ecológica y económica, que promueve la economía circular y la valorización de recursos geológicos y subproductos industriales (Khan et al., 2023). Sin embargo, aún se

enfrentan a muchos desafíos, relacionados principalmente con las condiciones de síntesis que más favorecen sus propiedades como adsorbentes.

Los geopolímeros son materiales poliméricos inorgánicos de aluminosilicatos que pueden obtenerse a través de la activación alcalina de precursores de aluminatos y silicatos. En este proceso es de vital importancia el rol desempeñado por el activador alcalino, que generalmente se compone de una mezcla de silicato de sodio e hidróxido de sodio. La concentración de este último componente en la solución activadora es determinante tanto en la eficiencia del proceso de síntesis como en las propiedades finales del material (Jindal et al., 2022)

Por consiguiente, en la presente investigación, se estudió la eficiencia de remoción de azul de metileno de soluciones acuosas sintéticas usando geopolímeros sintetizados a partir de piedra pómez sustituida con óxido de aluminio y diferentes concentraciones de NaOH en la solución activadora alcalina. Para ello, el precursor, piedra pómez, fue caracterizado química, estructural y morfológicamente, y a partir de este, con soluciones de silicato de sodio y NaOH (en las que se varió la concentración molar de este último) se sintetizaron materiales geopoliméricos. Se realizaron pruebas de sorción de azul de metileno por lotes con cada uno de los materiales, y los que presentaron las eficiencias de remoción más altas fueron caracterizados química, estructural y morfológicamente. Adicionalmente, utilizando el geopolímero con el mejor desempeño en el proceso de remoción de azul de metileno, se estudiaron los efectos de pH, dosis de adsorbente, concentración inicial de adsorbato y tiempo de contacto. Este material también se caracterizó mediante análisis de fisisorción con Ar, para la determinación del área superficial y distribución de tamaño de poros. Finalmente, se evaluó la correspondencia de los modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich y Temkin y los modelos cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo segundo orden y Elovich con el proceso de sorción.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Obtener geopolímeros de piedra pómez en diferentes condiciones de activación alcalina para evaluar su potencial como adsorbentes de un colorante catiónico.

1.2 Objetivos Específicos

Sintetizar geopolímeros a partir de piedra pómez variando la concentración de NaOH en la solución activadora alcalina.

Evaluar la capacidad de sorción y porcentaje de remoción de un colorante catiónico en los geopolímeros obtenidos.

Seleccionar y caracterizar química, estructural y morfológicamente los geopolímeros con mejor desempeño en la remoción del colorante catiónico.

Estudiar la cinética y factores que influyen en el proceso de adsorción de un colorante catiónico en el material geopolimérico seleccionado.

2. Marco Referencial

2.1 Geopolímeros

El término geopolímero fue acuñado por Davidovits en 1978, el prefijo “geo” se seleccionó con el fin de reflejar su relación constitutiva con materiales geológicos como las rocas naturales o minerales (Abdullah et al., 2018). Los geopolímeros son polímeros inorgánicos de aluminosilicato basados en precursores de silicio y aluminio solubles en medios alcalinos (Vickers et al., 2015). Se asemejan a las zeolitas en composición, pero tienen una estructura amorfa a semicristalina con un posible orden de corto alcance; en contraste con las zeolitas que son de naturaleza cristalina y conservan la periodicidad 3D de largo alcance (Rao et al., 2020).

2.1.1 Fuentes de aluminosilicato

Como se mencionó en la sección anterior, las materias primas de los geopolímeros son los aluminosilicatos. Estos son materiales que contienen principalmente sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3), normalmente en una composición superior al 70% y preferiblemente en fase amorfa reactiva (Abdullah et al., 2018). En este sentido, para la obtención de geopolímeros se pueden utilizar una amplia gama de rocas y subproductos minerales, ya que el silicio y los óxidos de aluminio constituyen aproximadamente el 75% de la corteza terrestre (Tchadjie & Ekolou, 2018). Así mismo, los subproductos industriales se destacan como precursores de los materiales geopoliméricos, ya que son fuentes importantes de aluminosilicatos y con su utilización se reduce la acumulación de desechos (Vickers et al., 2015). Esta es una herramienta importante para promover la economía circular, ya que muchos subproductos industriales contienen cantidades significativas de aluminosilicatos; por consiguiente, el uso de geopolímeros permite convertir muchos desechos industriales en productos útiles (Luukkonen et al., 2019)

Es importante destacar que, aunque las materias primas tienen un efecto importante en las propiedades de los geopolímeros, su elección se fundamenta principalmente en su disponibilidad local (Tchadjie & Ekolu, 2018).

2.1.1.1 Piedra pómez. Dada su abundante disponibilidad en la naturaleza, la piedra pómez es una de las materias primas que actualmente se está explorando en la obtención de geopolímeros (Alqarni, 2022). La piedra pómez (PP) es una roca ígnea, que surge del enfriamiento rápido y la solidificación del magma (Rashad, 2019b); está compuesta principalmente por óxido de silicio y cuenta con la presencia, en menor proporción, de óxido de aluminio. Adicionalmente, posee fases minerales, en bajas concentraciones, que contienen elementos como hierro, titanio, sodio, potasio, magnesio, entre otros (Bakis et al., 2019). Debido a sus condiciones de formación, en las que los gases contenidos en el magma son expulsados abruptamente durante el proceso de despresurización y enfriamiento, este material es altamente poroso y presenta una baja densidad (Rashad, 2019a).

Además de su estructura porosa y ligereza, la piedra pómez cuenta con propiedades como alta resistencia al fuego, aislamiento térmico y es considerada un material puzolánico; esta última característica, se relaciona con su alto contenido en silicatos mayoritariamente amorfos. En conjunto, sus propiedades han originado su uso masivo como agregado para la fabricación de concreto liviano (Salli Bideci et al., 2014).

Encontrar alternativas para el uso de esta roca tiene implicaciones beneficiosas para el medio ambiente, ya que las derivas masivas de la PP tienen impactos ecológicos adversos para los ecosistemas acuáticos; su presencia masiva en cuerpos hídricos puede afectar a las especies coralinas, debido a su superficie abrasiva; adicionalmente, esto genera obstáculos con relación a las actividades pesqueras y tráfico de barcos (Ohno et al., 2022).

2.1.2 Proceso de geopolimerización

El proceso por medio del cual se obtienen polímeros inorgánicos de aluminosilicatos (geopolímeros) se ha denominado geopolimerización. Numerosos investigadores indican que esta reacción involucra un mecanismo de tres pasos (véase Figura 1) descritos a continuación (Abdullah et al., 2018; Duxson et al., 2007; Taki et al., 2020):

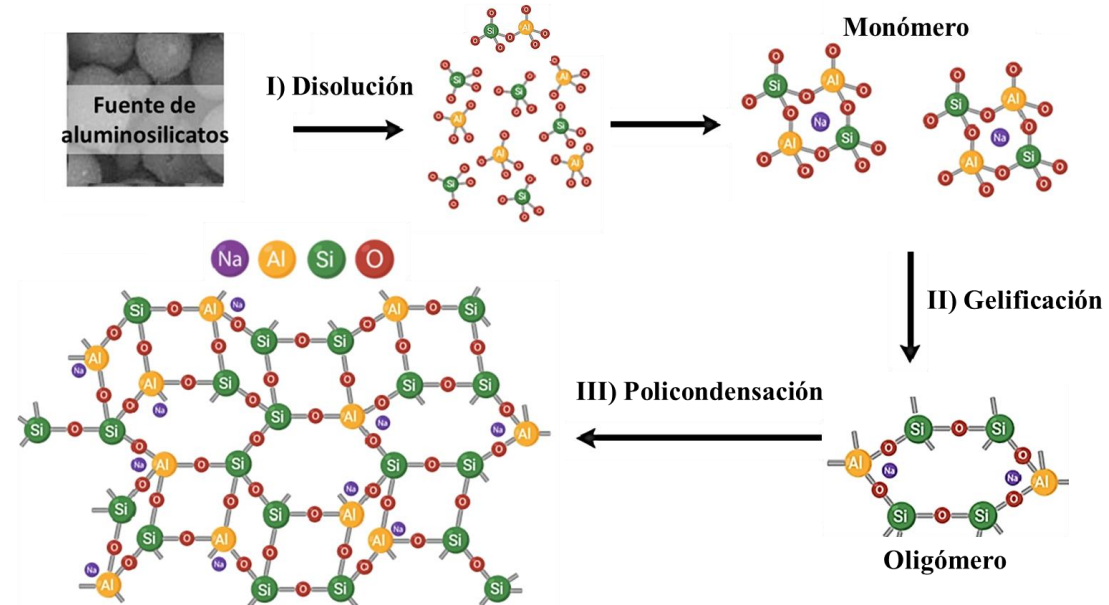
El primer paso (I) es la disolución del precursor en un medio alcalino (consumo de agua), que implica la ruptura de enlaces Si-O-Si y Si-O-Al, permitiendo la liberación de especies de aluminato y silicato, que se combinan para formar monómeros. La etapa de disolución se ve afectada por varios factores como la temperatura, el pH y los posibles pretratamientos de la fuente de aluminosilicato.

En el segundo paso (II) denominado gelificación, la rápida disolución del precursor en medio alcalino produce una solución saturada de especies de aluminatos y silicatos que da paso a la formación de oligómeros. En un proceso de condensación, los oligómeros generan un gel en fase amorfa, lo que libera el agua consumida inicialmente.

El gel formado en la etapa dos continúa reorganizándose, lo que produce una red con conectividad creciente en una reacción de policondensación (III). La solución sobresaturada obtenida en el proceso permite que dicha red (atribuida a los geopolímeros) finalmente precipite.

Figura 1

Proceso de geopolimerización



Nota. Adaptado de. Zhang, P., Wang, K., Li, Q., Wang, J., & Ling, Y. (2020). Fabrication and Engineering Properties of Concretes Based on Geopolymers/Alkali-activated Binders-A Review. *Journal of Cleaner Production*, 120896.

2.1.2 Estructura y propiedades de los geopolímeros

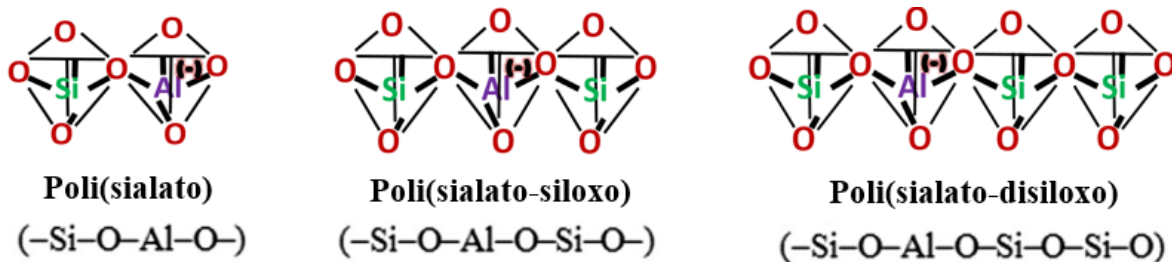
Los geopolímeros poseen una estructura amorfa a semicristalina, conformada por redes poliméricas de Si-O-Al, en las cuales tetraedros de silicato y aluminato se conectan a través de sus átomos de oxígeno. Con el átomo de aluminio en coordinación tetraédrica, el sistema geopolimérico adquiere una carga negativa que es equilibrada con la presencia de algunos cationes, para mantener la neutralidad de la estructura (Liew et al., 2016).

La fórmula empírica propuesta para estos polímeros es: $M_n \{-(SiO_2)_z AlO_2\} \cdot wH_2O$, donde M es un catión como K^+ , Na^+ o Ca^{2+} ; n es el grado de policondensación; z es 1, 2 o 3 y w es la cantidad de agua de unión. Según la relación Si:Al en la fórmula mencionada, se pueden presentar

tres formas básicas de monómeros en estos sistemas (véase Figura 2): polisialato, polisialato-siloxo y polisialato-disiloxo, cuya relación Si:Al corresponde a 1, 2 y 3, respectivamente. No obstante, es inevitable encontrar geopolímeros con una relación Si:Al superior a 3, debido al uso de silicatos como activadores alcalinos y de aluminosilicatos con alto contenido de Si (Liew et al., 2016; Wan et al., 2017).

Figura 2

Sistemas geopoliméricos en función de su relación Si:Al



Nota. Adaptado de Liew, Y. M., Heah, C. Y., & Kamarudin, H. (2016). Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review. *Progress in Materials Science*, 83, 595-629.

Las características de los geopolímeros están relacionadas con factores como las condiciones de curado, la composición interna (que depende de las materias primas), y el tipo y concentración de la mezcla alcalina activadora (Ren et al., 2021). Específicamente, la relación Si:Al influye en la formación de una red geopolimérica particular con propiedades fisicoquímicas y mecánicas específicas, que definen los campos de aplicación de los geopolímeros (Xu et al., 2022). Una relación Si:Al igual o inferior a 3 favorece la formación de una red tridimensional rígida y reticulada; que tiene aplicaciones en la producción de geopolímeros cerámicos (Si:Al=1), hormigones y materiales para el tratamiento y contención de desechos tóxicos, radiactivos y nucleares (Si:Al=2), y compuestos resistentes al fuego (Si:Al=3). Por otra parte, con relaciones Si:Al superiores a 3, se obtienen redes bidimensionales con estructuras poliméricas linealmente

unidas, que presentan propiedades adhesivas; lo cual favorece la aplicación de estos materiales en la fabricación de resinas, y aglutinantes (Davidovits, 2018).

Finalmente, es importante destacar que además de las excelentes propiedades mecánicas, alta durabilidad y la resistencia química; los geopolímeros cuentan con fuentes extensivas y económicas como precursores, bajo consumo de recursos y poca emisión de CO₂. Así mismo, sus propiedades para el tratamiento de desechos peligrosos están relacionadas principalmente con su estructura especial de jaula cerrada y su capacidad de intercambio iónico (Ji & Pei, 2019; Siyal et al., 2018).

2.1.4 Influencia del activador alcalino en el proceso de geopolimerización y en las propiedades del material geopolimérico

Aunque el mecanismo del proceso de geopolimerización es todavía un tema de investigación, se tiene certeza del papel determinante que tiene el activador alcalino, tanto en la reacción como en las propiedades finales del material (Castillo et al., 2022). Existen varias sustancias que pueden usarse como activadores alcalinos, sin embargo, el silicato de sodio y el hidróxido de sodio, que generalmente se usan en conjunto, son los más implementados dada su disponibilidad y menor costo (Neupane & Hadigheh, 2021; Tochetto et al., 2022).

La función principal del activador alcalino es proporcionar las condiciones necesarias para la disolución de la materia prima; en este sentido, se requiere un ambiente altamente alcalino, que permita la ruptura de los enlaces de las fases minerales, provenientes de la materia prima, por medio de hidrólisis. El silicato de sodio puede proporcionar iones hidroxilo, además de monómeros de silicato al medio de reacción; sin embargo, la cantidad de OH⁻ aportada por esta sustancia, suele ser insuficiente; por lo cual también se implementa NaOH en la mezcla (Arokiasamy et al., 2023; Lv et al., 2021).

El NaOH, por su parte, tiene la capacidad de suministrar una mayor cantidad de los iones hidroxilo requeridos, dependiendo de su concentración (Arioz et al., 2020). El aporte de cationes Na^+ también es relevante, considerando que estos actúan como formadores de estructura, incorporándose en los sitios intersticiales durante la policondensación y equilibrando la carga negativa del Al tetraédrico en los geopolímeros. Así mismo, en un entorno que permita procesos de difusión, propician los intercambios catiónicos (Dimas et al., 2009; Khale & Chaudhary, 2007). A su vez, la concentración de la solución de NaOH también se relaciona cantidad de agua presente en el medio de reacción, la cual además de tener un rol en el proceso de hidrólisis y actuar como medio de transporte de los iones disueltos, está involucrada la formación de poros y su distribución de tamaños (Park & Pour-Ghaz, 2018).

2.3 Sorción

La sorción hace referencia al proceso en el cual una sustancia (sorbato) de una matriz fluida (líquido o gas) se acumula en el interior de un sólido (sorbente) o en su superficie. Este término abarca varios procesos incluidos la adsorción, la absorción y el intercambio iónico (Tien, 2019).

La absorción ocurre cuando hay una transferencia de masa que involucra el volumen total del sólido (Mhemeed, 2018), mientras que cuando solo hay interacción del sorbato con la superficie sólida, es decir, en la interfaz, el proceso se denomina adsorción (Artioli, 2008). Por otra parte, la presencia de cargas en el material y especies iónicas, que las equilibran, permite a su vez el intercambio iónico. Como su nombre lo indica, el intercambio iónico es el proceso en el que los iones, que equilibran las cargas que posee el sólido, pueden intercambiarse con los iones en solución (Tien, 2019). Debido a sus características comunes, que incluyen su dependencia de propiedades como el área superficial y la porosidad, entre otras, generalmente, el intercambio iónico se considera parte del proceso de adsorción (Couper, 2010).

En este contexto, la comprensión de propiedades como la superficie externa e interna son fundamentales (Couper, 2010). La superficie externa de un material se relaciona con todas las prominencias e irregularidades, mientras que en la superficie interna están involucradas las grietas, poros y cavidades. El fenómeno de adsorción se beneficia del aumento general tanto de la superficie externa como interna, por tanto, la caracterización de estas propiedades es fundamental en el diseño de un material adsorbente (Álvarez Merino & Carrasco, 2016).

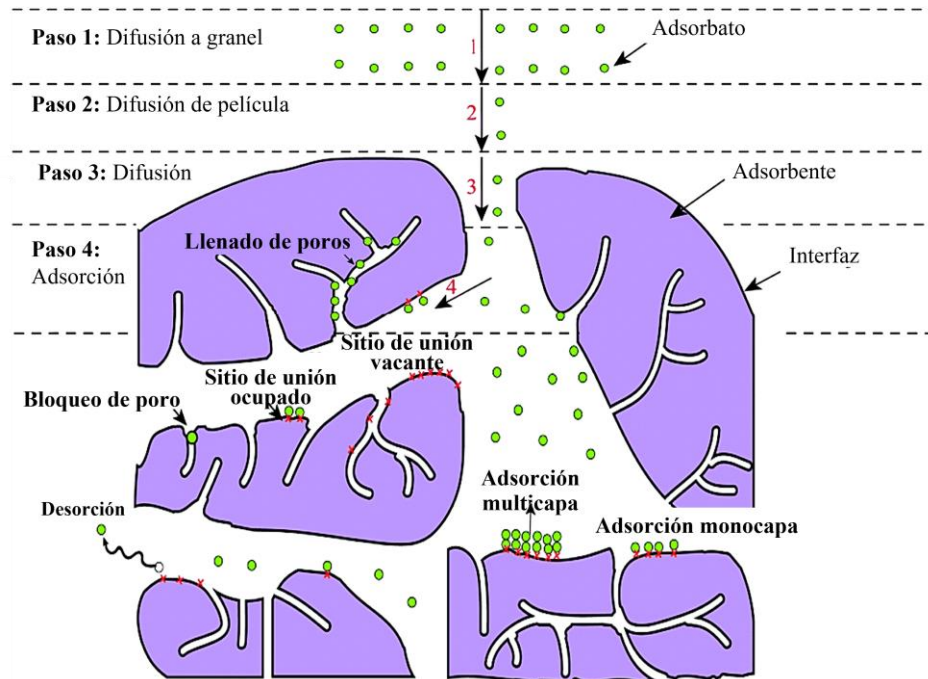
Así mismo, es esencial determinar el tipo de interacción sorbato-sorbente que depende de las fuerzas involucradas, por ello la sorción puede clasificarse como fisorción, que se produce debido a fuerzas intermoleculares o quimisorción, que involucra la formación y destrucción de enlaces químicos. La quimisorción y fisorción no son procesos aislados, de hecho, así como la absorción, adsorción e intercambio iónico, estos procesos frecuentemente suceden juntos (Hu & Xu, 2020).

2.3.1 Mecanismo del proceso de adsorción y su relación con modelos isotérmicos y cinéticos

El mecanismo del proceso de adsorción (ver Figura 3) involucra de cuatro pasos: (1) difusión a granel, cuando el adsorbato se transfiere desde la solución hasta la película líquida que rodea el adsorbente, (2) difusión de película, donde el adsorbato atraviesa la película que rodea el adsorbente, (3) difusión de poro o intrapartícula, ocurre el fenómeno de difusión desde la película líquida hasta la superficie del adsorbente y hacia los poros, (4) interacción del adsorbato y los sitios activos del adsorbente (L. Wang et al., 2020).

Figura 3

Diagrama típico del proceso de adsorción



Nota. Adaptado de: Wang, L., Shi, C., Pan, L., Zhang, X., & Zou, J. J. (2020). Rational design, synthesis, adsorption principles and applications of metal oxide adsorbents: A review. In *Nanoscale* (Vol. 12, Issue 8, pp. 4792). Royal Society of Chemistry.

La comprensión del mecanismo de adsorción es fundamental para diseñar y mejorar un sistema de adsorción, esto requiere el estudio de la cinética del proceso y del sistema en equilibrio, lo cual se relaciona con los modelos cinéticos y las isotermas de adsorción, respectivamente (Abbasi et al., 2019; L. Wang et al., 2020). En el caso de sistemas sólido-líquido, las isotermas describen la relación entre la capacidad de adsorción y la concentración de la fase líquida, a una temperatura constante; por otro lado, los modelos cinéticos muestran la relación entre la capacidad de adsorción y el tiempo de contacto, es decir la tasa de adsorción. Estos dos tipos de estudios permiten conocer las propiedades superficiales del material, mediante la comprensión de las

interacciones adsorbato-adsorbente, que se producen en equilibrio y a lo largo del proceso de sorción, y los procesos de transferencia de masa en el tiempo (Siyal et al., 2018).

2.3.2 Factores que afectan el proceso de sorción

El proceso de sorción está influenciado por varios factores, que están relacionados con las propiedades del adsorbente y del adsorbato, las condiciones del medio y los parámetros operativos (Rápó & Tonk, 2021). En relación con las características del adsorbente deben considerarse la química superficial, es decir, los grupos funcionales del material, el volumen y distribución del tamaño de poros y el área superficial; en general, es deseable una alta área superficial, que permita un contacto amplio entre adsorbato y adsorbente y un gran volumen de poros de tamaños que se ajusten al tamaño molecular del adsorbato (Asadullah et al., 2013).

Por otra parte, la naturaleza del adsorbente, es decir sus propiedades fisicoquímicas, estructura, peso molecular, tamaño molecular, polaridad, entre otras, también tiene un gran efecto en la sorción, dada su relación directa con las interacciones adsorbato-adsorbente (Qasem et al., 2021). Así mismo, son de gran influencia la presencia de otros contaminantes en la solución acuosa y las condiciones operativas, que tienen una contribución significativa (L. Wang et al., 2020).

Específicamente, en la decoloración de aguas residuales contaminadas con tintes sintéticos, la sorción se ha destacado principalmente por su simplicidad y bajo costo, sin embargo, para optimizar este proceso se deben estudiar factores como, el pH de la solución, la dosis del sorbente y la concentración inicial de la sustancia de interés (Pereira & Alves, 2012). La influencia del pH en el proceso de sorción se relaciona con su capacidad de afectar el grado de ionización tanto del sorbato como del sorbente; la concentración inicial de tinte puede impulsar el desplazamiento de masa y su transferencia hacia la superficie del sólido, mientras que la cantidad de sorbente está ligada al número de sitios de sorción (Yagub et al., 2014).

2.4 Colorantes sintéticos

Los colorantes se definen como sustancias coloreadas que poseen afinidad por el sustrato al que se aplican y, por tanto, pueden adherirse a él. El color se debe a su capacidad de absorber luz en determinadas longitudes de onda del rango visible del espectro electromagnético, y esta propiedad permite que la concentración de estos compuestos en soluciones acuosas pueda ser determinada mediante espectrofotometría UV-Vis (Drumond Chequer et al., 2013; Pereira & Alves, 2012).

La clasificación de los colorantes se ha vuelto indispensable debido al gran aumento en el tipo y número de colorantes (Gürses et al., 2016); por consiguiente, los tintes pueden dividirse en numerosas categorías según su origen, estructura y método de aplicación. Según su procedencia, los tintes pueden ser naturales o sintéticos, estos últimos son más populares, sobre todo en la industria textil, ya que ofrecen una amplia gama de colores, son menos costosos e imparten propiedades mejoradas a los materiales teñidos (Ihsanullah et al., 2020; Pereira & Alves, 2012). Por otra parte, según la estructura química (específicamente el grupo cromóforo en su estructura química), los colorantes pueden ser de triarilmetano, azina, ftaleína, nitroso, indigoide, entre otros (Benkhaya, 2020). Finalmente, con base en el método de aplicación, los tintes pueden ser: dispersos, reactivos, tintes de tina, ácidos y básicos; y según su carga iónica al disolverse en agua, los tintes también han sido clasificados, como: catiónicos (tintes básicos), aniónicos (tintes ácidos, directos y reactivos) y no iónicos (tintes dispersos) (Gürses et al., 2016).

La diversidad y surgimiento de nuevos colorantes ha dado lugar a más de 100.000 tintes, que se aplican principalmente en la industria textil; de hecho, esta industria es considerada una de las más contaminantes, debido a su elevado consumo de agua, que puede llegar hasta 3000 m³/día. Esto conlleva a una alta producción de aguas residuales contaminadas tanto con metales, como

con tintes, que alcanzan las 300.000 toneladas por año y que terminan en los cuerpos hídricos (ALSamman & Sánchez, 2021; Amalina et al., 2022).

El color en entornos acuáticos, que es notorio incluso a concentraciones de 1 ppm, afecta la penetración de luz en el agua, perjudicando las actividad fotosintética e incrementando la demanda bioquímica de oxígeno (Sharma et al., 2021). A este hecho se suma la alta persistencia de estos compuestos en los cuerpos hídricos, debido a su alta estabilidad química y difícil degradación, que promueve su bioacumulación (Sharma et al., 2021). Muchas especies animales acuáticas como los peces absorben rápidamente los colorantes a través de sus branquias y su piel; lo que contribuye a su biomagnificación en la cadena trófica y representa una amenaza para los organismos vivos, teniendo en cuenta sus efectos nocivos y mutagénicos (Tkaczyk et al., 2020).

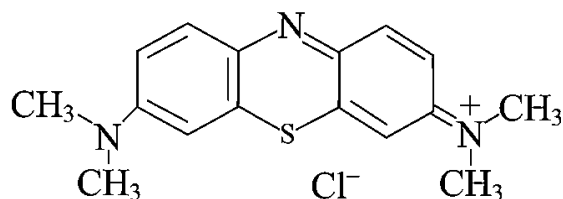
En cuanto a la normatividad, a nivel internacional las reglamentaciones respecto a varios parámetros de calidad en las aguas residuales están bien establecidos; sin embargo, el color no es uno de ellos, incluso regulaciones como la de Tailandia establecen que el color “no debe ser objetable”. Algunos países, entre ellos Colombia, establecen que este parámetro debe ser medido y reportado a 3 longitudes de onda, 435, 525 y 620 nm, aunque no se establecen límites (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2015). Por otra parte, países como Estados Unidos, Alemania, Sri Lanka, entre otros, fijaron el límite máximo de este parámetro en valores de 7 m^{-1} (436 nm; amarillo), 5 m^{-1} (525 nm; rojo) y 3 m^{-1} (620 nm; azul), expresados en términos de coeficientes de absorción (ZDHC, 2016). Como se puede observar, aunque hay control sobre el color en las aguas residuales de algunos países, en otros no se establecen límites máximos permisibles o siquiera se exige su análisis y reporte, lo cual agudiza esta problemática.

2.4.1 Azul de metileno

Uno de los colorantes catiónicos más estudiados en los procesos de sorción es el azul de metileno. Este colorante, cuya estructura se observa en la Figura 4, es un compuesto aromático heterocíclico de naturaleza básica y fórmula química $C_{16}H_{18}N_3SCl$ (Jayalakshmi et al., 2022), es ampliamente usado en la industria textil, en la tinción de lana, algodón, seda papel y cueros, y en las industrias farmacéutica y cosmética (El-Naggar & Rabei, 2020).

Figura 4

Estructura química del azul de metileno



Nota. Tomado de: El-Naggar, N. E. A., & Rabei, N. H. (2020). Bioprocessing optimization for efficient simultaneous removal of methylene blue and nickel by *Gracilaria* seaweed biomass. *Scientific Reports*, 10(1).

Aunque el azul de metileno tiene aplicaciones beneficiosas como fungicida y en el campo medicinal en el tratamiento la malaria, la descarga de aguas contaminadas con esta sustancia tiene graves implicaciones en el medio ambiente y en los seres vivos, debido a su toxicidad y persistencia en el medio ambiente; incluso, se ha reportado que puede inducir toxicidad mortal en los humanos, en dosis superiores a 5 mg/kg. Entre otras, estas son las razones por las cuales es motivo urgente de investigación la eliminación de este y otros contaminantes de los sistemas acuáticos (Oladoye et al., 2022).

El geopolímero desarrollado en esta investigación, que cuenta con propiedades destacables como alta resistencia mecánica y química, síntesis sencilla y respetuosa con el medio ambiente,

bajo costo, y alta eficiencia de sorción, es una excelente alternativa para la remoción de azul de metileno; que contribuye a los procesos de remediación de aguas.

3. Metodología

En la Figura 5 se presenta el esquema general de la metodología llevada a cabo en esta investigación, la cual se describe detalladamente en este apartado.

Figura 5

Esquema general de la metodología



3.1 Caracterización de la piedra pómez

La caracterización estructural, morfológica y química de la piedra pómez se llevó a cabo utilizando las técnicas analíticas descritas a continuación.

3.1.1 Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Con el fin de determinar la relación Si:Al de la piedra pómez y conocer su composición en general, se realizó el análisis elemental cuantitativo mediante el método de QUANT-EXPRESS en el rango de sodio (Na) a Uranio (U). Para ello se utilizó un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de Rayos X, marca BRUKER y modelo S8 TIGER, ubicado en el Parque Tecnológico de Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander. Para el análisis, la muestra fue previamente tamizada y molturada hasta obtener un polvo fino de tamaño de grano inferior a 37 μm . Adicionalmente, se empleó CHO como matriz de cuantificación.

3.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Para evaluar los cambios en las fases cristalinas y amorfas del precursor en el proceso de geopolimerización, y determinar su idoneidad en la síntesis de materiales geopoliméricos se implementó la técnica de difracción de rayos X. Este análisis mineralógico de la piedra pómez se realizó en un difractómetro de polvo marca Brucker, modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci, que funciona con radiación de cobre ($\text{Cu K}\alpha \lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) a 40 kV y 30 mA y está ubicado en el Parque Tecnológico Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander. Los datos se registraron con un detector lineal LynxEye en un paso de $0,02035^\circ$ entre $3,5^\circ - 70,0^\circ 2\theta$.

La identificación de las fases mineralógicas de cada una de las muestras correspondientes se realizó empleando la base de datos PDF-2 2004 del Centro Internacional de Datos de Difracción (International Center for Diffraction Data, 2004).

3.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía de Rayos X de Dispersión (EDS)

La morfología de la piedra pómez se analizó utilizando un microscopio electrónico de barrido FEG (Field Emission Gun) QUANTA FEG 650, ubicado en el Parque Tecnológico de

Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander. Esto con el objetivo de establecer diferencias morfológicas entre el precursor y el geopolímero.

La muestra fue colocada sobre un stub metálico con cinta adhesiva de carbón, recubierta con oro. La toma de las micrografías se realizó en alto vacío, con un voltaje de aceleración de 15 kV, empleando un detector Everhart Thornley (ETD) para imágenes de electrones secundarios (SE) y un detector Back scattered electron (BSED) tipo SSD para la toma de imágenes de electrones retrodispersados. Para obtener información semi-cuantitativa de los elementos químicos, se empleó la técnica analítica EDS utilizando un detector EDAX APOLO X resolución de 166.1 eV (en. Mn $K\alpha$). Los datos obtenidos se analizaron mediante el Software EDX Genesis.

3.1.4 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)

Los principales grupos funcionales de la piedra pómez se determinaron mediante espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier usando un espectrofotómetro FT-IR Bruker Alpha, con láser de diodo. Los datos se registraron desde 400 hasta 4000 cm^{-1} .

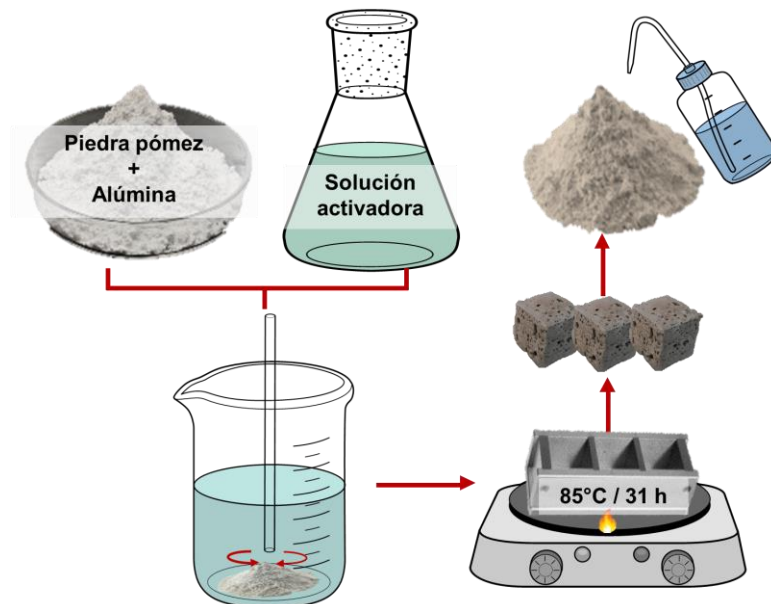
3.2 Síntesis de los geopolímeros

La síntesis de los geopolímeros (ver Figura 6) se realizó empleando como precursor piedra pómez (suministrada por PomezTech) sustituida al 10 y 15% en peso con óxido de aluminio (Merck, 90 activo neutro para columna cromatográfica) para compensar su deficiencia de aluminio (Tchakoute Kouamo et al., 2012). La cantidad de óxido de aluminio agregada se calculó con base en los resultados de FRX de la piedra pómez (PP), buscando obtener relaciones Si:Al cercanas a 2, teniendo en cuenta que estas se reportan como las más adecuadas para el tipo de aplicación buscada en este trabajo de investigación (Davidovits, 2018).

El proceso de geopolimerización se llevó a cabo mediante el método de activación alcalina utilizando soluciones compuestas por NaOH y Na_2SiO_3 (Merck, % Na_2O =13,3%, % SiO_2 =27%) en proporción líquido/líquido 1:1; para aumentar la disponibilidad de monómeros de silicato, el silicato de sodio se mezcló con la solución de NaOH, se agitó y se dejó 24 h en reposo antes de su uso (Luukkonen et al., 2017). Se utilizaron diferentes concentraciones de la solución de NaOH; siendo estas de: 1 M, 2 M, 3 M, 4 M, 5 M, 6 M, 7 M, 8 M, 9 M y 10 M, obteniendo así, un total de veinte geopolímeros (de los cuales 10 se sintetizaron con reemplazando la piedra pómez con 10% óxido de aluminio y los 10 restantes con un reemplazo del 15%).

Figura 6

Esquema de síntesis de geopolímeros a base de piedra pómez mediante activación alcalina



Nota. Adaptado de: 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.

Inicialmente, la PP se trató mecánicamente mediante procesos de molturación y tamizado, hasta obtener un tamaño de partícula menor a 58 μm , con el fin de aumentar su área de contacto y reactividad (Tchadjie & Ekolu, 2018). La fase sólida, compuesta por PP y óxido de aluminio, se mezcló con la solución activadora alcalina hasta alcanzar una relación líquido/sólido de 0,70 g/mL. La mezcla obtenida se agitó mecánicamente hasta homogeneidad y se depositó en moldes cúbicos de aluminio de 2,5 cm^3 , que se llevaron a una temperatura de curado de 85 °C durante 31 h.

Finalmente, los geopolímeros se desmoldaron, dejaron en reposo 24 h, se molturaron y se tamizaron en una malla de 125 μm . Adicionalmente, para eliminar el exceso de base presente, se lavaron con agua destilada y solución diluida de ácido clorhídrico 1 M y se secaron en horno a 60 °C durante 24 h (Ge et al., 2015)

3.3 Pruebas preliminares de sorción por lotes

Inicialmente, se realizaron pruebas de sorción por lotes (teniendo el valor de sorción de PP como referencia) a cada geopolímero sintetizado, empleando soluciones de azul de metileno (AM) de concentraciones iniciales (C_0) de 15 ppm, 25 ppm, 50 ppm y 75 ppm. Las pruebas se llevaron a cabo en las mismas condiciones iniciales: 0,05 g de sorbente, 25 mL de solución de AM, pH 8, tiempo de contacto 3 h y velocidad de agitación de 250 rpm (Pinto, 2020).

Luego del proceso de sorción, el material se separó de la solución mediante filtración por gravedad para posteriormente determinar la concentración de la solución remanente mediante espectroscopía UV-Vis. Para ello, se empleó una curva de calibración de soluciones de azul de metileno en un rango de 0,5 a 5 ppm (rango de linealidad para el colorante, en el cual las soluciones presentan absorbancias inferiores a 1, lo cual permite una cuantificación precisa (Penner, 2017)). Para cuantificar soluciones con concentraciones fuera del rango establecido, se realizó un proceso de dilución.

Las mediciones de la absorbancia de las muestras se realizaron a una longitud de onda de 664 nm, longitud máxima de absorción del azul de metileno, utilizando un espectrofotómetro QLS UV5800 PC. Finalmente, con los datos obtenidos, se calculó la eficiencia de remoción de AM para cada uno de los geopolímeros mediante la ecuación 1.

$$R(\%) = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} * 100\% \quad (1)$$

Donde R (%) representa la eficiencia de remoción y Co (mg/g) y Ct (mg/g) hacen referencia a la concentración inicial y concentración en un tiempo t de adsorbato, respectivamente.

3.4 Pruebas de sorción por lotes y selección del geopolímero con mejor desempeño en el proceso de remoción.

Con el fin de corroborar los resultados obtenidos en las pruebas de sorción preliminares, se realizaron triplicados de las pruebas de sorción por lotes con PP y diez de los geopolímeros; estos se eligieron en todo el rango de concentraciones de NaOH, para observar el efecto de este parámetro de síntesis en su eficiencia de remoción de AM. En estos experimentos, se emplearon soluciones de AM de Co de 50 ppm, 75 ppm y 100 ppm. Todas las pruebas se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones iniciales, correspondientes a 0,05 g de geopolímero, 25 mL de solución de AM, pH 8, tiempo de contacto de 3 h y velocidad de agitación de 250 rpm. La concentración remanente de la solución de AM después del proceso de sorción y la eficiencia de remoción de AM para cada uno de los materiales se calculó tal como se describe en el apartado 3.3 .

Los criterios de selección del geopolímero con mejor desempeño en la remoción de azul de metileno fueron la eficiencia de remoción y la consistencia en los resultados de sorción, este geopolímero se utilizó para los estudios de sorción posteriores.

3.5 Caracterización de los geopolímeros seleccionados

Los geopolímeros que exhibieron los mejores desempeños, en los grupos sintetizados con 10 y 15% de óxido de aluminio se caracterizaron mediante las técnicas analíticas: DRX, FTIR, SEM Y EDS, bajo los parámetros descritos en la sección 3.1 Esto, con el objetivo de establecer la disolución y/o formación de fases cristalinas en el proceso de geopolimerización, y cambios estructurales y morfológicos, relacionados con la formación de aluminosilicatos amorfos.

Así mismo, se recuperó GPP después del proceso de remoción de azul de metileno, y este fue caracterizado mediante FTIR, SEM y EDS. Finalmente, GPP antes y después del proceso de sorción de AM, se caracterizó mediante la técnica descrita a continuación.

3.5.1 *Análisis del área superficial y la distribución de tamaño de poros*

Con el fin de determinar el área superficial BET y la distribución de tamaño de poros del material geopolimérico, propiedades que se relacionan directamente con su capacidad de sorción, se realizó un análisis de fisisorción con Ar.

Inicialmente, las muestras se pesaron en celdas de vidrio borosilicato de 9 mm de diámetro y se desgasificaron presión de vacío de 6 Pa a una temperatura de 150 °C durante 10 horas en un equipo Vac Prep 061, Micromeritics. La captura de las isotermas adsorción-desorción de argón se llevó a cabo a 77 K, usando un equipo de caracterización de superficie 3FLEX de Micromeritics (ubicado en el Centro de Investigaciones en Catálisis del Parque Tecnológico Guatiguará) en un rango de presión relativa (P/P_0) desde 0,0025 hasta 0,99. Por último, el análisis de datos se efectuó en el software 3FLEX V.4.03. Las áreas específicas de las muestras se calcularon mediante el método de BET, cuyo intervalo se ajustó de acuerdo con el criterio de consistencia de la transformada de Rouquerol y la distribución de tamaño de poros se determinó mediante el método BJH.

3.6 Evaluación del efecto de algunos parámetros en el proceso de sorción

Las condiciones de agitación (250 rpm), volumen de la solución de adsorbato (25 mL) y tiempo de contacto (3 h) se mantuvieron constantes para evaluar todos los parámetros de sorción. La concentración del colorante después del proceso de sorción se determinó tal como se describió en la sección 3.3 Este proceso se realizó con las muestras obtenidas en cada uno de los apartados de esta sección. Adicionalmente, las demás condiciones iniciales del proceso se fueron estableciendo según los resultados obtenidos al estudiar cada variable, buscando mejorar la eficiencia de remoción. Todas las pruebas se realizaron por triplicado.

3.6.1 Efecto del pH

El efecto del pH en la capacidad de sorción y eficiencia de remoción de AM en GPP-10%-9M se evaluó en un intervalo de pH 2-10. Para cada experimento, se utilizaron 0,05 g del geopolímero y solución acuosa de azul de metileno con concentración de 25 ppm. El pH de cada mezcla se ajustó con NaOH y/o HCl.

3.6.2 Efecto de la dosis de adsorbente

El efecto de este parámetro se evaluó poniendo en contacto solución de AM de concentración inicial de 25 ppm con diferentes cantidades de geopolímero (0,05 g, 0,10 g, 0,15 g, 0,2 g), ajustando el pH al valor con el que se obtuvo la mayor eficiencia de remoción en la sección 3.6.1 .

3.6.3 Efecto de la concentración inicial del adsorbato e isothermas de adsorción

Para evaluar el efecto de la concentración inicial de azul de metileno, se utilizaron soluciones de concentraciones de 15 ppm, 25 ppm, 50 ppm, 75 ppm y 100 ppm. La dosis de geopolímero y el pH inicial de la mezcla se fijaron según los resultados obtenidos en la sección anterior.

Con el fin de comprender el mecanismo de sorción que domina el proceso dado entre el azul de metileno y el material geopolimérico, los datos obtenidos se modelaron con las isothermas de Langmuir, Freundlich y Temkin, empleando el programa de análisis de datos OriginPro 2017.

3.7 Estudio de la cinética de adsorción

Para estudiar la cinética de adsorción del proceso, se emplearon 1,2 g de geopolímero y una única solución de 150 mL de azul de metileno de concentración de 15 ppm, el pH se ajustó a 10 y la mezcla se mantuvo bajo agitación magnética de 250 rpm durante 3 h. Una vez iniciado el proceso de agitación, se tomaron alícuotas de 4 mL en 0, 1, 3, 5, 10, 15, 20, 40, 60, 90, 120, 150 y 180 min; cada una de las alícuotas se centrifugó a 150 rpm durante 15 min, para posteriormente tomar el sobrenadante y determinar su concentración, tal como se describe en la sección 3.3. Finalmente, se calculó la capacidad de sorción en cada uno de los tiempos establecidos y los datos experimentales se analizaron con los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden y el modelo de Elovich, mediante el programa de análisis de datos OriginPro 2017.

4. Discusión de resultados

4.1 Ensayos de sorción por lotes

4.1.1 Pruebas preliminares

La Figura 7 muestra las eficiencias de remoción (%) de AM con PP y cada uno de los GPP-10% y GPP-15% sintetizados con diferentes concentraciones de NaOH. Las pruebas de sorción se realizaron con diferentes concentraciones iniciales de AM: 15 ppm (Figura 7a), 25 ppm (Figura 7b), 50 ppm (Figura 7c) y 75 ppm (Figura 7d), con el fin de evidenciar con mayor claridad las diferencias de los materiales en el proceso de remoción.

En la Figura 7a y en la Figura 7b no se observa una relación clara entre la eficiencia de remoción de AM y la concentración de NaOH utilizada en la síntesis del geopolímero. Sin embargo, se evidencia que la mayoría de los geopolímeros, específicamente aquellos sintetizados con mayores concentraciones de NaOH, presentaron mayores eficiencias de remoción de AM que la piedra pómez, tanto para GPP-10% como para GPP-15%. Esto se puede observar más claramente en la Tabla 1, donde se presentan las eficiencias de remoción de los GPP-10% y GPP-15% sintetizados con soluciones de NaOH 8 M, 9 M y 10 M y de la PP.

Tabla 1

Eficiencia de remoción de AM (%) de la PP y los GPP-10% y GPP-15% sintetizados con soluciones de NaOH de concentraciones 8 M a 10 M

Co-AM	Materiales	Eficiencias de remoción de AM (%)						
		PP	GPP-10%			GPP-15%		
			8 M	9 M	10 M	8 M	9 M	10 M
15 ppm	72,9	87,1	87,3	87,0	83,9	87,3	87,0	
25 ppm	62,1	76,7	79,4	78,1	64,0	70,8	74,5	
50 ppm	35,5	52,8	65,7	45,5	55,2	52,0	54,5	
75 ppm	27,1	50,1	52,3	44,8	53,0	44,3	49,9	

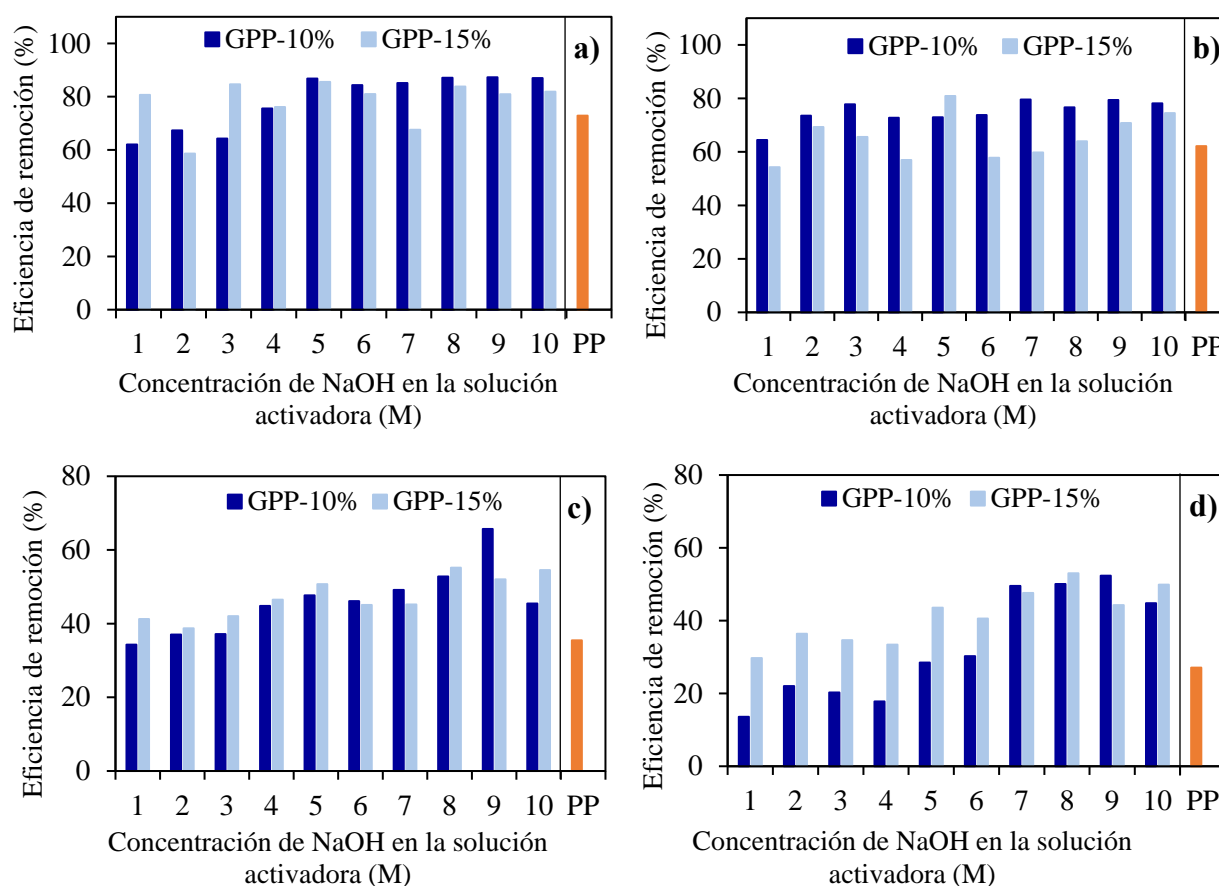
Nota. Esta tabla muestra las eficiencias de remoción de AM cuando se emplean soluciones de AM de concentraciones iniciales (Co) de 15 ppm, 25 ppm, 50 ppm y 75 ppm.

Por otra parte, para concentraciones iniciales de soluciones de AM de 50 ppm y 75 ppm (Ver Figura 7c y Figura 7d), se observa una relación más evidente entre la concentración de solución de NaOH utilizada en la síntesis del material geopolimérico y su eficiencia de remoción de AM (%). Las Figuras 7c y 7d sugieren que la eficiencia de remoción de AM incrementa a

medida que aumenta la concentración de la solución de NaOH utilizada en la síntesis de los materiales geopoliméricos. Además, la superioridad de remoción de los geopolímeros frente a su precursor se hace más notoria (Ver Tabla 1).

Figura 7

Eficiencia de remoción de AM (%) para la PP y los GPP sintetizados en diferentes condiciones de activación alcalina, en ensayos con soluciones de AM de diferentes concentraciones iniciales (Co): a)15 ppm, b)25 ppm, c)50 ppm y d)75 ppm.



Nota. Las gráficas muestran la relación entre la eficiencia de remoción de AM de los geopolímeros sintetizados a partir PP sustituida con 10% de Al₂O₃ (GPP-10%) y 15% de Al₂O₃ (GPP-15%) y la concentración molar (M) de NaOH usada en la solución activadora.

Los resultados sugieren que el proceso de geopolimerización puede potenciar las propiedades sorbentes con las que cuenta la materia prima, mediante la generación de sitios activos, tales como los proporcionados por los aluminios cargados negativamente, que se producen debido a la presencia de aluminio tetraédrico en la red geopolimérica (Duxson et al., 2007).

Sin embargo, para determinar el efecto de la concentración de NaOH (en la solución activadora alcalina) en la eficiencia de remoción de AM de geopolímeros a base de PP, se requirió hacer un estudio más detallado. Es por esto, que se eligieron cinco geopolímeros del grupo sintetizado con 10% de alúmina y cinco del grupo sintetizado con 15% de alúmina para realizar pruebas por triplicado, como herramienta de validación de los resultados (Ver sección 4.1.2). Para ello, se seleccionaron GPP sintetizados con concentraciones de NaOH superiores a 3 M, ya que con concentraciones inferiores la eficiencia de remoción de los materiales fue menor a la de la PP. Adicionalmente, para abarcar el rango completo de concentraciones de NaOH se optó por realizar estas pruebas con los GPP sintetizados con concentraciones de 3 M, 5 M, 7 M, 9 M y 10 M; para ambos grupos se eligieron GPP sintetizados con las mismas concentraciones, con el objetivo de poder realizar una comparación y al mismo tiempo, reducir la cantidad de experimentos.

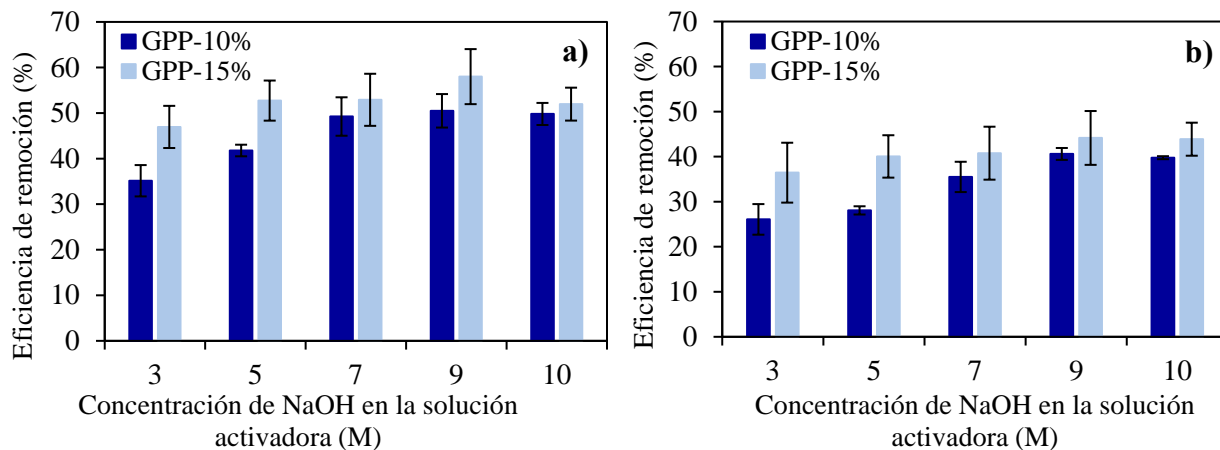
4.1.2 Pruebas de sorción por lotes y selección del geopolímero con mejor desempeño en el proceso de remoción.

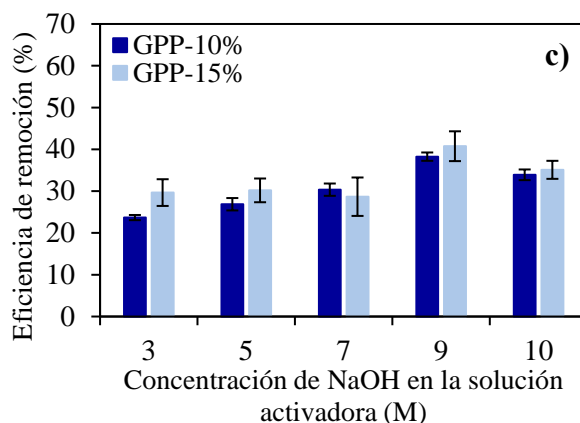
En la Figura 8 se pueden observar las eficiencias de remoción (por triplicado) de los GPP sintetizados con concentraciones de NaOH de 3 M, 5 M, 7 M, 9 M y 10 M, en la remoción de AM de soluciones acuosas con diferentes concentraciones (50 ppm, 75 ppm y 100 ppm). Allí, es evidente el efecto que tiene el cambio de la concentración de NaOH (en el activador alcalino) en las eficiencias de remoción de los GPP.

Específicamente, en los geopolímeros de piedra pómez sintetizados con 10% de alúmina, se confirma la relación entre la eficiencia de remoción de AM y la concentración de NaOH usada en la síntesis de los geopolímeros. La eficiencia de remoción de AM es mayor para los geopolímeros obtenidos a partir de soluciones activadoras con mayor concentración de NaOH, siendo GPP-10%-9M el material con mejor desempeño en la remoción. Esta tendencia es más evidente en los ensayos de sorción que se hicieron con concentraciones iniciales de AM más altas, ya que los materiales están más cerca a su nivel de saturación. Por el contrario, en los GPP sintetizados con 15% de alúmina no hay una tendencia clara e incluso no se puede establecer una diferencia entre las eficiencia de remoción de los materiales; solamente GPP-15%-9M exhibe un aumento distinguible en su eficiencia de remoción de AM a una concentración inicial de AM de 100 ppm.

Figura 8

Ensayos de remoción por triplicado empleando soluciones de AM con concentraciones iniciales (Co) de a)50 ppm, b)75 ppm y c)100 ppm: eficiencia de remoción de AM (%) para los GP sintetizados en diferentes condiciones de activación alcalina, a partir de piedra pómez con sustitución de alúmina al 10% y 15%





Este comportamiento puede indicar que la concentración de NaOH en la solución de activador alcalino tiene un efecto notable en la eficiencia de remoción de AM de los GPP-10%; mientras que su influencia es menor en la eficiencia de remoción de AM de los GPP-15%. La incorporación del aluminio, proporcionado por la alúmina agregada, posiblemente no es homogénea, por tanto, un mayor porcentaje de este compuesto produciría geopolímeros más heterogéneos (Tchadjie & Ekolu, 2018). Esta puede ser la razón por la cual, las eficiencias de remoción obtenidas para estos geopolímeros presentan mayor variabilidad, lo cual no permite hacer una comparación de su desempeño en la remoción de AM.

La relación entre esta variable de síntesis y la eficiencia de remoción de AM con los materiales está ligada probablemente al proceso de geopolimerización, particularmente a la etapa de disolución. El aumento de iones hidroxilo favorece la formación de monómeros, precursores de la geopolimerización (Castillo et al., 2022). Esto se debe a que los iones hidroxilo (provenientes de la solución silicato de sodio, de NaOH y del agua) se unen a los átomos de silicio; la pentacoordinación de estos átomos hace que los enlaces sean susceptibles a la ruptura. Así mismo, la presencia de otra molécula de agua favorece la disociación de estos enlaces, ya que atrae el átomo de oxígeno del puente Si-O-Si, promoviendo su ruptura (Dupuis et al., 2020). Por tanto, se espera mayor eficiencia de conversión de PP a GPP con concentraciones de NaOH más altas; lo

cual resultaría en eficiencias de remoción mayores, producto de la formación de sitios activos tetraédricos de Al^- (Jindal et al., 2022; Siyal et al., 2018). Esta es presumiblemente la razón por lo cual los geopolímeros sintetizados con soluciones activadoras con altas concentraciones de NaOH exhiben eficiencias de remoción superiores.

El aumento de iones OH^- también trae consigo una mayor cantidad de cationes Na^+ , que estabilizan la carga negativa de los oligómeros producidos en la etapa de gelificación. Esto favorece la formación de oligómeros; no obstante, en cantidades excesivas, los iones Na^+ en el medio acuoso pueden restringir el contacto entre estas especies y, por tanto, perjudicar los procesos de polimerización, lo cual se asociaría con la disminución en la eficiencia de remoción de GPP-10%-10M (Jindal et al., 2022).

Es por lo anterior, que, con base en la eficiencia de remoción de AM y la consistencia de los datos obtenidos en el proceso se eligió GPP-10%-9M para los estudios posteriores.

4.2 Caracterización de la materia prima y los geopolímeros seleccionados

4.2.1 Fluorescencia de rayos X (FRX)

La Tabla 2 muestra la composición elemental de la piedra pómez en forma de óxidos. Como se puede observar, los componentes mayoritarios de este material son el óxido de silicio y de aluminio, que se encuentran en cantidades de 74,63% y 14,00%, respectivamente. Adicionalmente, en esta roca se encuentran como compuestos minoritarios, óxidos de metales alcalinos como K_2O y Na_2O , óxido de hierro, calcio, titanio, magnesio, manganeso, estroncio y rubidio.

Tabla 2

Porcentaje cuantitativo en óxidos de la piedra pómez determinado mediante FRX

Compuesto	Porcentaje
SiO_2	74,63

Al ₂ O ₃	14,00
K ₂ O	4,38
Na ₂ O	4,23
Fe ₂ O ₃	1,04
CaO	1,01
MgO	0,240
BaO	0,118
TiO ₂	0,158
Cl	0,092
MnO	0,039
SrO	0,026
Rb ₂ O	0,013

La presencia de sílice y alúmina en proporciones superiores al 70% es fundamental para el proceso de geopolimerización (Abdullah et al., 2018). Por otro lado, aunque los demás componentes se consideran contaminantes para el proceso de geopolimerización, algunos óxidos como el Na₂O y K₂O pueden participar en el proceso de activación alcalina. De igual forma, se ha reportado que el óxido de hierro, específicamente los iones Fe³⁺, intervienen en la reacción como formadores de redes y el CaO como un modificador de redes (Tchadjie & Ekolu, 2018).

Como se mencionó en apartados anteriores, la PP tiene un contenido de óxido de aluminio considerado deficiente para la obtención de materiales geopoliméricos sorbentes. Es por esto, que con base en los valores de la Tabla 2, se determinó la relación molar Si:Al de la PP; siendo esta 4,5, lo cual corroboró la necesidad de adicionar óxido de aluminio para alcanzar relaciones cercanas a 2. La sustitución de PP con 10% y 15% de óxido de aluminio se determinó teniendo en cuenta que la materia prima no reacciona completamente y por ello, se establecieron relaciones Si:Al de 2,5 (reemplazo de PP con 15% de Al₂O₃) y 3,0 (reemplazo de PP con 10% de Al₂O₃).

4.2.2 Difracción de rayos X (DRX)

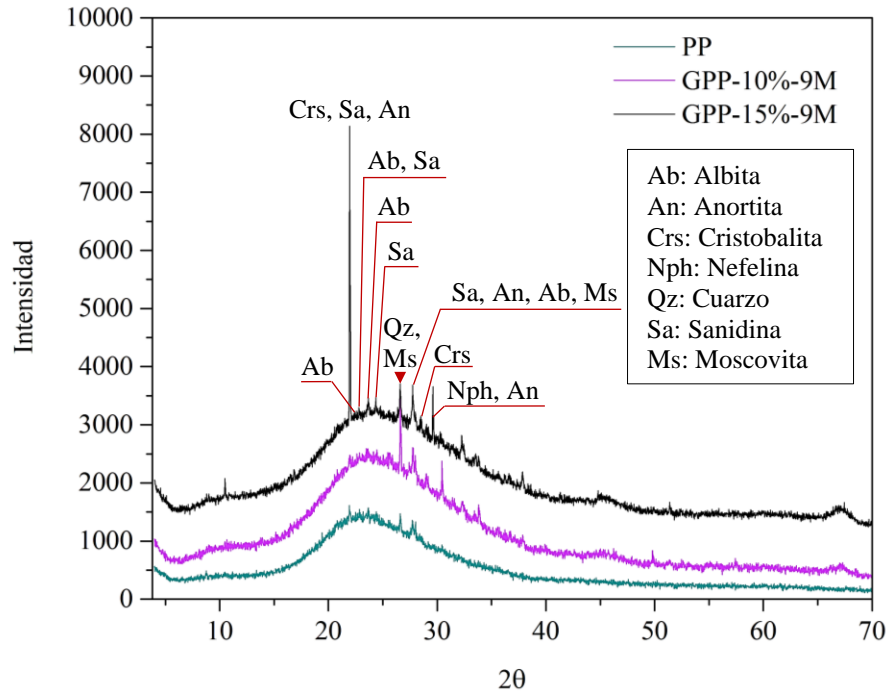
La composición mineralógica de la materia prima junto con los geopolímeros seleccionados (GPP-10% Al₂O₃-9M y GPP-15% Al₂O₃-9M) se presenta en la Figura 9, mediante muestra la superposición de los difractogramas correspondientes.

Como indica la Tabla 2, la PP está compuesta principalmente por óxidos de silicio y aluminio, lo cual es fundamental para el proceso de geopolimerización. Además, como se observa en el patrón de difracción de la PP estas fases son mayoritariamente amorfas y por ende más reactivas en medio alcalino, lo que hace de este material un buen candidato como precursor para la síntesis de geopolímeros (Elie et al., 2021; Tchadjie & Ekolu, 2018). Como se evidencia en el difractograma, la PP también cuenta con fases cristalinas como cuarzo (PDF 83-0539), cristobalita (PDF 71-0785), sanidina (PDF 86-0099), albita (PDF 20-0572) y anortita (PDF 20-0528).

El halo amorfo en el patrón de la PP encontrado entre valores 2θ de 15 y 35, que representa la fase amorfa de aluminosilicatos, también se observa en los patrones de difracción de los GPP-10%-9M y GPP-15%-9M; sin embargo, su intensidad es mayor, lo cual ha sido reportado como evidencia de la geopolimerización (Djangang et al., 2020; Filippini et al., 2022). Este hecho se asocia a la incorporación de especies de silicato y aluminato (provenientes del silicato de sodio y el óxido de aluminio añadido) a la matriz tridimensional geopolimérica (Duxson et al., 2007; Tchakoute Kouamo et al., 2012). Así mismo, el desplazamiento ligero del centro de este halo a valores 2θ más altos se considera una señal de la disolución de la fase amorfa de los precursores y la aparición de una nueva fase amorfa correspondiente a los geopolímeros (Temuujin et al., 2011). Igualmente, la aparición de los halos amorfos de menor área encontrados en valores aproximados de 2θ de 6-15 ha sido atribuida a la formación gel de aluminosilicato (Bakharev, 2005).

Figura 9

Difractograma de (a) piedra pómez, (b) GPP-10%-9M y (c) GPP-15%-9M



Finalmente, las fases cristalinas encontradas en la PP se mantienen en los geopolímeros y no se observa una reducción en su intensidad, un indicativo de su baja reactividad en medio alcalino y de la posible presencia de PP sin reaccionar en los materiales geopoliméricos. En contraste, se observan aumentos en las intensidades de algunas fases como el cuarzo para ambos GP, como consecuencia de la adición de silicato que en medio alcalino puede promover la intensificación de algunas de las fases cristalinas (Darmayanti et al., 2019). Específicamente, en GPP-15%-9M se observa la presencia de nuevos picos correspondientes a fases como la nefelina (PDF 74-1718) y reflexiones adicionales, que no fue posible asignar a alguna de las fases reportadas en la base de datos. Esto, sumado al elevado incremento en el pico que se encuentra en un valor de 2θ alrededor de 22, indica la presencia de fases más ordenadas como las zeolitas, que

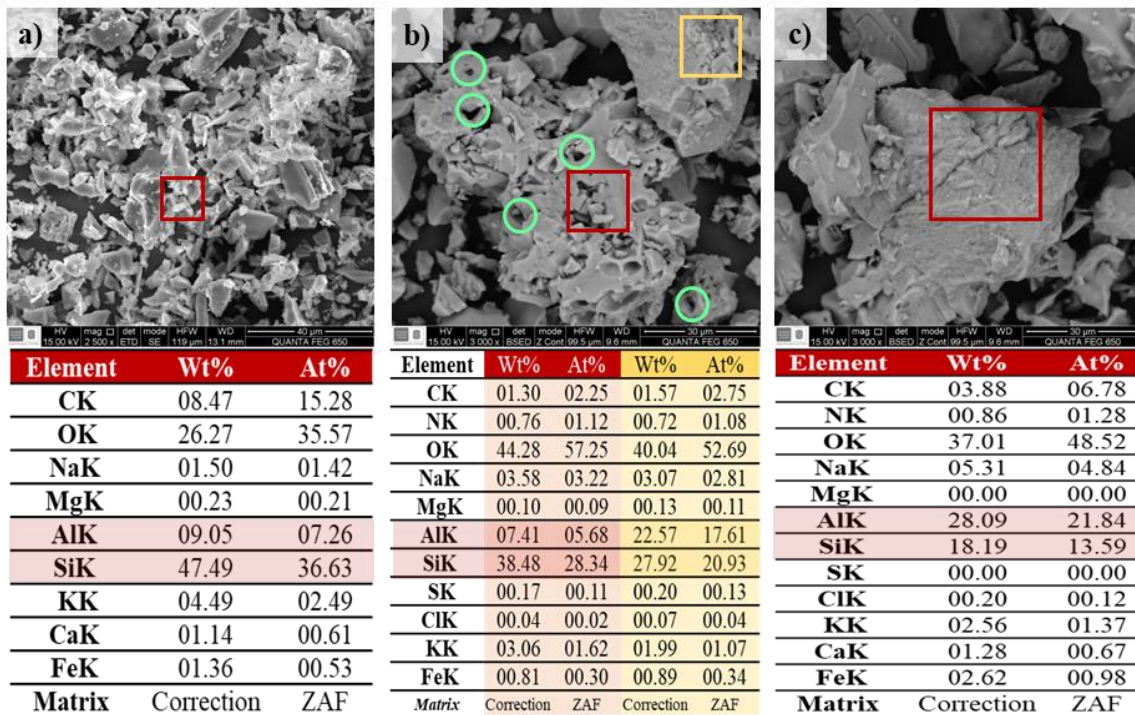
podrían formarse cuando hay una mayor disponibilidad de iones Al^{3+} en el medio (Saidi et al., 2013).

4.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido y EDS

En las micrografías SEM, presentadas en la Figura 10 se pueden observar las diferencias morfológicas entre la piedra pómez y GPP-10%-9M y GPP-15%-9M.

Figura 10

Micrografía y composición semicuantitativa-EDS de a) piedra pómez, b) GPP-10%-9M y c) GPP-15%-9M

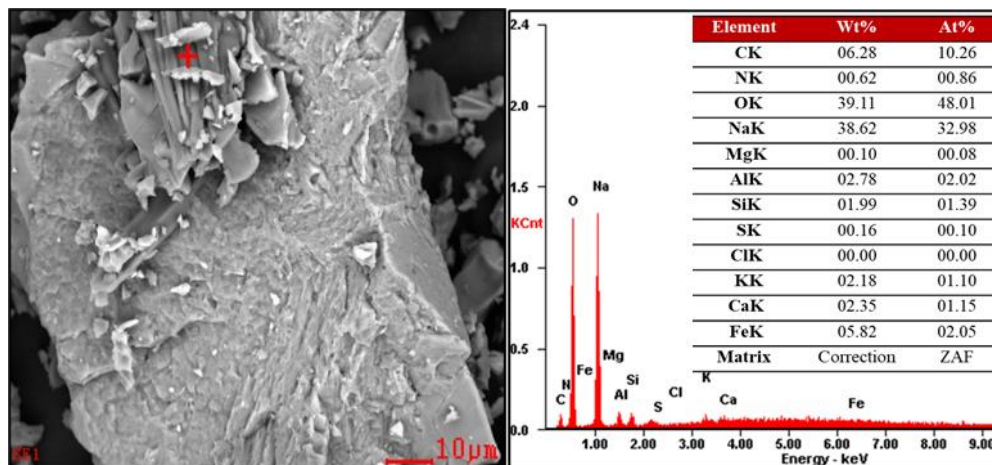


Nota. Las tablas presentadas en la figura corresponden a la caracterización semicuantitativa del área encerrada en los recuadros que aparece en cada micrografía. Para la figura b, la composición de la zona en el recuadro rojo se encuentra en las casillas de la tabla sombreadas en rojo y la

composición de la zona en el recuadro amarillo está en las casillas sombreadas en amarillo. Los círculos en verde señalan algunos de los poros formados.

La PP exhibe una superficie lisa y densa (ver Figura 10a), mientras que los geopolímeros (ver Figura 10b y 10c) desarrollaron zonas superficiales con relieves e irregularidades, que presentan formas laminares. Por otra parte, también se observa que el precursor es más homogéneo que los materiales geopoliméricos, en los que se observan tanto zonas lisas como zonas irregulares, lo cual puede relacionarse con la tasa de conversión de los precursores en geopolímeros, que generalmente no es completa y depende de la solubilidad en medio alcalino de las fases presentes (Najafi et al., 2009).

Estos resultados concuerdan con el análisis semicuantitativo de EDS, donde se presencian diferencias en la composición relativa para los geopolímeros, observándose un mayor porcentaje de Al en las zonas con más irregularidades y predominancia de Si en las zonas mayoritariamente lisas. Por ejemplo, en la Figura 10b, son notorias las diferencias composicionales entre la zona demarcada en rojo, que presenta una superficie lisa y la zona demarcada en amarillo, donde se observa irregularidades superficiales, lo cual guarda relación con lo que se acabó de mencionar. A su vez, se percibe la formación de algunos poros (ver Figura 10b) luego del proceso de geopolimerización, como consecuencia de la evaporación de agua del medio (Duxson et al., 2005). Además, se evidencia la presencia de algunos depósitos de NaOH (ver Figura 11), que no fueron consumidos completamente en la reacción y tampoco se eliminaron completamente mediante el lavado con ácido, que se realizó posterior a la obtención de los materiales geopoliméricos.

Figura 11*Depósitos de NaOH, micrografía y espectro EDS de GPP-15%-9M*

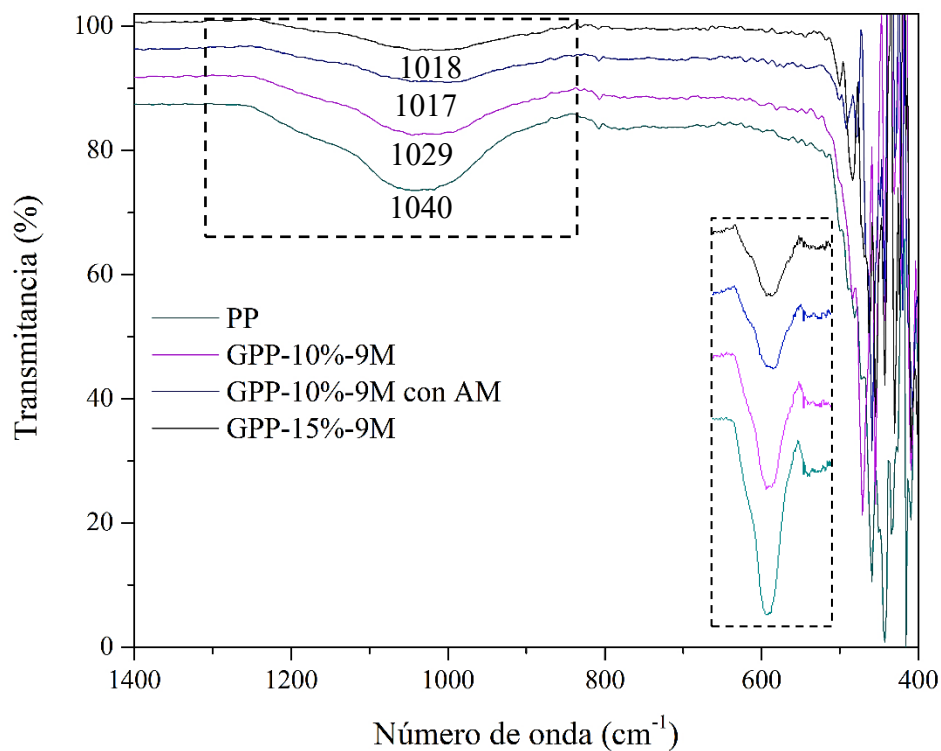
4.2.4 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)

Las bandas de absorción en el infrarrojo, asociadas los grupos funcionales característicos tanto del precursor como de los materiales geopoliméricos, se observan en la Figura 12. La PP, así como GPP-10%-9M, GPP-10%-9M con AM (recuperado después del proceso de sorción de AM) y GPP-15%-9M presentan una banda principal característica, resaltada en el recuadro punteado, en números de onda de 1040, 1029, 1018 y 1017 cm^{-1} respectivamente. Esta banda ancha se compone de diferentes bandas atribuidas a la vibración de enlaces Si-O-Si, correspondientes al cuarzo, la cristobalita y/o sílice amorfa; Al-O-Al, provenientes de la alúmina y Si-O-Al, representativas de aluminosilicatos (Khan et al., 2016). El desplazamiento de esta banda a números de onda más bajos se considera como una evidencia del proceso de geopolimerización, ya que es un indicio del aumento del grado de sustitución de Si por Al (Najafi et al., 2009; Siyal et al., 2018). Así mismo, la reducción en la intensidad de esta banda puede indicar el grado de incorporación de aluminio, dada la naturaleza más débil del enlace Al-O (Najafi et al., 2009). Esto

concuerta con el hecho de que el geopolímero que fue sintetizado con una mayor cantidad de alúmina (GPP-15%-9M) presente la banda ubicada en el número de onda más bajo y de menor intensidad, seguido de GPP-10%-9M. Adicionalmente, el hombro que se encuentra en todos los espectros hacia 1190 cm^{-1} es representativo de las vibraciones de estiramiento de Si-O tetraédrico, y es indicativo de especies de sílice altamente polimerizada y/o sílice amorfa (Rampe et al., 2011).

Figura 12

Espectro IR de piedra pómez, GPP-10%-9M, GPP-10%-9M con AM y GPP-15%-9M



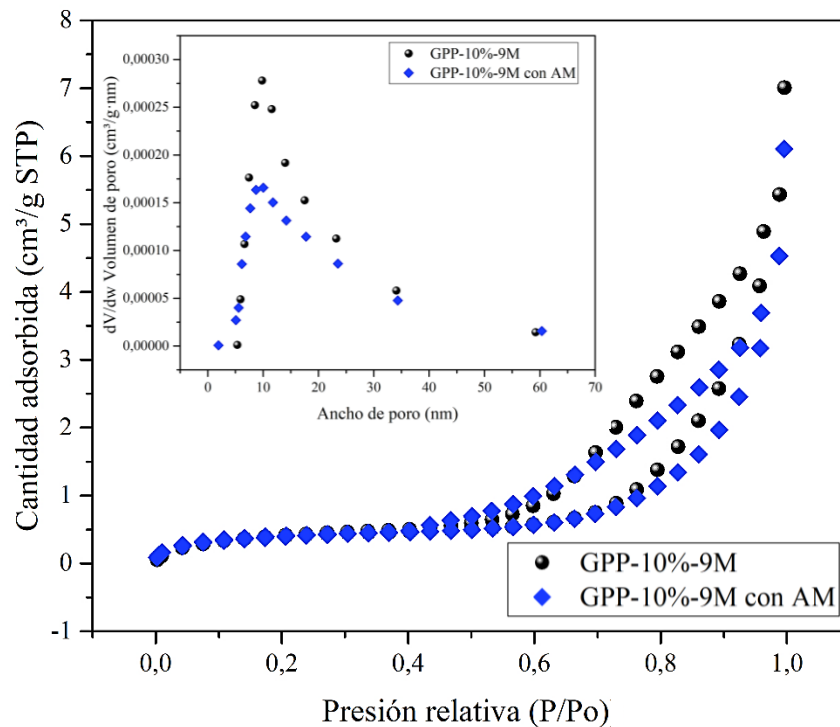
El GPP-10%-9M con AM, que se recuperó después del proceso de sorción, presenta un desplazamiento de la banda principal hacia números de onda menores en comparación con GPP-10%-9M, lo cual muestra que existen cambios estructurales que deben estar asociados a la presencia del colorante en el material (el Alouani et al., 2021).

4.2.5 Análisis de área superficial mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y la distribución de tamaño de poros mediante el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH)

La Figura 13 muestra las isotermas de adsorción-desorción de GPP-10%-9M antes y después del proceso de remoción de AM. En el recuadro, ubicado en la parte superior izquierda de esta gráfica, se puede observar la distribución de tamaño de poro correspondiente a estos materiales.

Figura 13

Distribución del tamaño de poro de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) e isoterma de adsorción-desorción de Ar para GPP-10%-9M antes y después del proceso de remoción de AM



En referencia a las isotermas, estas presentan una forma cóncava respecto a la abscisa a presiones bajas, exhibiendo un aumento lineal a medida que aumenta la presión y finalmente adquiriendo una forma convexa. Además, se observa la presencia de un ciclo de histéresis, que

junto con las características mencionadas se atribuye a una isoterma de tipo IV según la clasificación de la IUPAC (Schlumberger & Thommes, 2021). Este tipo de isoterma es distintivo de los sólidos mesoporosos, lo cual tiene consistencia con los tamaños de poro observados, que se encuentran entre aproximadamente 2 y 60 nm; teniendo en cuenta que, según la IUPAC, los materiales mesoporosos presentan tamaños de poro entre 2 y 50 nm (Schwanke et al., 2017).

La distribución de tamaño de poro de GPP-10%-9M, determinada mediante el método de BJH, indica que el mayor volumen de poros se concentra en tamaños de poro de 8,5-11,6 nm; siendo 19.3 nm el tamaño de poro promedio para GPP-10%-9M y 20,2 nm para GPP-10%-9M con AM, como se observa en la Tabla 3. Adicionalmente, comparando la distribución del tamaño de poro del GPP antes y después del proceso de remoción de AM, se puede notar una disminución en el volumen de poros correspondientes a los tamaños de poro de 8,5-11,6 nm; lo cual puede considerarse un indicio de una mayor acumulación de AM en los poros de estos tamaños.

Tabla 3

Área superficial BET, tamaño medio de poro BJH y volumen de poro BJH en GPP-10%-9M antes y después del proceso de remoción de AM

Muestra	Área superficial BET (m²/g)	Tamaño medio de poro BJH (nm)	Volumen de poro BJH (cm³/g)
GPP-10%-9M	1,41 ± 0,02	19,3	0,0069
GPP-10%-9M con AM	1,336 ± 0,007	20,2	0,0057

En cuanto al área superficial BET (ver Tabla 3), se encontraron valores de área correspondientes a 1,4071 m²/g para el GPP-10%-9M y 1,3364 m²/g para GPP-10%-9M después del proceso de remoción de AM. Estos valores son inferiores a muchos de los reportados en la literatura para materiales adsorbentes, lo cual concuerda con las bajas capacidades de sorción que

exhiben estos geopolímeros (El Alouani et al., 2021; Su et al., 2020). Pese a que los geopolímeros sintetizados presentan un aumento en la capacidad de sorción de AM con respecto a la materia prima, es necesario el estudio de otros parámetros para mejorar las propiedades adsorbentes de los materiales. Siendo el área superficial una de las propiedades más importantes para estos materiales, debido a su relación directamente proporcional con el rendimiento de adsorción, se requiere enfocar la investigación de este material en metodologías que favorezcan su aumento.

Así mismo, considerando que, aunque los geopolímeros son intrínsecamente mesoporos presentan estructuras muy densas, se asume necesaria una mejora respecto a la generación de mayor cantidad de poros (Siyal et al., 2018). Pese a que agua el agua, que se proporciona al medio, actúa como formador de poros en el proceso de geopolimerización; esta, tiende a generar macroporos, que no son favorables para la remoción de AM y que además pueden ser destruidos en el proceso de molturación y tamizado (Park & Pour-Ghaz, 2018).

De acuerdo con las observaciones, y teniendo en cuenta la naturaleza ajustable de los geopolímeros, estas propiedades deben modificarse, haciendo uso de agentes formadores de poros como los agentes de expansión, saponificación in situ y los tensioactivos u otros compuestos, que a su vez favorezcan el incremento del área superficial externa del material (Thakur et al., 2019).

4.3 Factores que influyen en el proceso de adsorción de azul de metileno en GPP-10%-9M

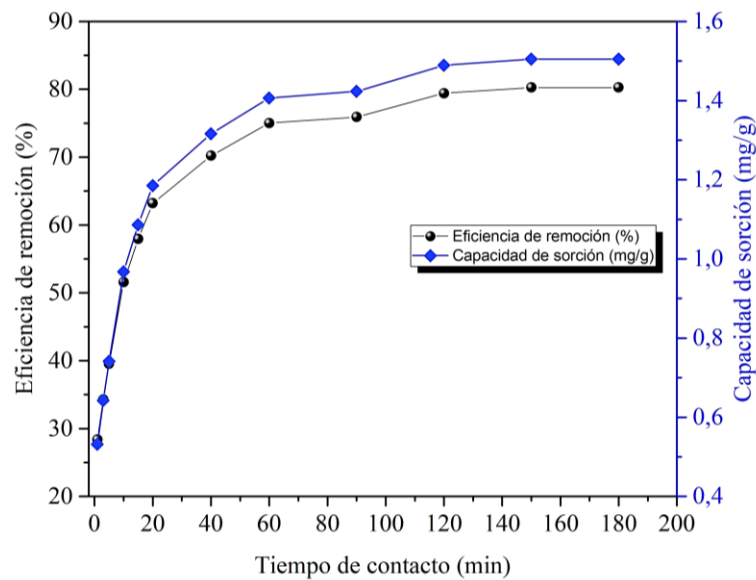
4.3.1 Efecto del pH

El pH tiene un gran efecto en la sorción de azul de metileno sobre GPP-10%-9M, tal como lo indica la Figura 14. A medida que incrementa el pH, tanto la capacidad de sorción como la eficiencia de remoción incrementan significativamente, pasando de un porcentaje de 8% a pH 2 a un porcentaje de 68% a pH 10. Posiblemente, el proceso de adsorción está ligado a las fuerzas electrostáticas adsorbente-adsorbato (Dinh et al., 2021). Por tanto, se presume que a pH ácido

prevalecen las fuerzas de repulsión adsorbente-adsorbato, resultado de la carga superficial positiva del material (generada por los protones H^+) y la naturaleza catiónica del AM. Adicionalmente, la presencia de iones H^+ genera una competencia con las moléculas de AM por los sitios activos de adsorción, lo cual afecta negativamente el proceso (Shikuku et al., 2022).

Figura 14

Efecto del pH en la capacidad de sorción y eficiencia de remoción de remoción de AM en GPP-10%-Al₂O₃-9M



Nota. Las líneas verticales corresponden a la desviación estándar de los datos (resultado de experimentos realizados por triplicado), mientras la línea continua en la figura es una ayuda visual para ver la tendencia.

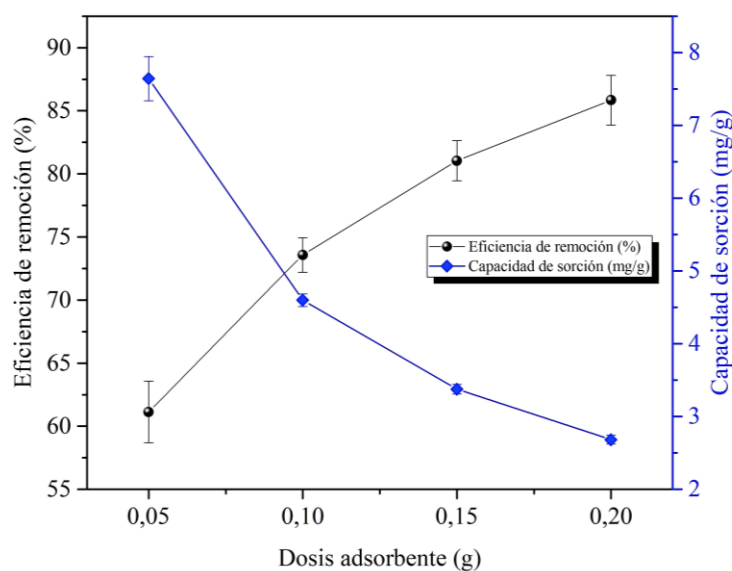
En contraste, a pH alcalino, la presencia de iones hidroxilo favorece la desprotonación de los grupos silanol y aluminol, lo cual crea una superficie cargada negativamente, que fomenta las fuerzas electrostáticas atractivas entre el azul de metileno y el material adsorbente (Maleki et al., 2020).

4.3.1 Efecto de la dosis de adsorbente

En la Figura 15 se muestra el efecto de la dosis del geopolímero en la remoción de AM, donde se evidencia que un aumento en esta variable genera un incremento en la eficiencia de remoción de AM.

Figura 15

Efecto de la dosis de adsorbente en la capacidad de sorción y eficiencia de remoción de remoción de AM en GPP-10%-9M



Nota. Las líneas verticales corresponden a la desviación estándar de los datos (resultado de experimentos realizados por triplicado), mientras que la línea continua en la figura es una ayuda visual (para observar la tendencia) y no representa el ajuste a algún modelo.

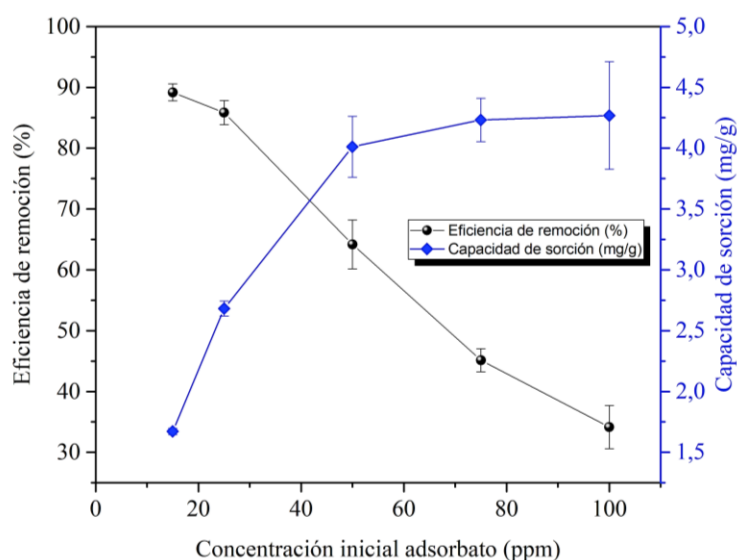
El aumento de la eficiencia de remoción con cantidades de sorbentes más altas puede asociarse con una mayor cantidad de sitios activos de adsorción disponibles, lo cual favorece el proceso de sorción. Por el contrario, la capacidad de sorción disminuye con el aumento de la dosis del material, hecho que se atribuye al aumento en la tasa de insaturación de este (Dinh et al., 2021).

4.3.1 Efecto de la concentración inicial de adsorbato

La Figura 16 muestra el efecto de la concentración inicial de adsorbato en la remoción de azul de metileno de soluciones acuosas con GPP-10%-9M, en esta gráfica se observa el aumento de la capacidad de sorción del material cuando se incrementa la concentración inicial de AM.

Figura 16

Efecto de la concentración inicial de AM en la capacidad de sorción y eficiencia de remoción de remoción de AM en GPP-10%-9M



Nota. Las líneas verticales corresponden a la desviación estándar de los datos (resultado de experimentos realizados por triplicado), mientras que la línea continua en la figura es una ayuda visual y no representa el ajuste a algún modelo.

Esta observación está posiblemente relacionada con el proceso de transferencia y difusión del colorante en el adsorbente, ya que una mayor cantidad de colorante impulsa el desplazamiento de masa, su transferencia a la superficie del sólido y la difusión en los poros del material. Así mismo, a menores concentraciones de AM hay más sitios de adsorción vacantes en el adsorbente (Mladenović et al., 2020).

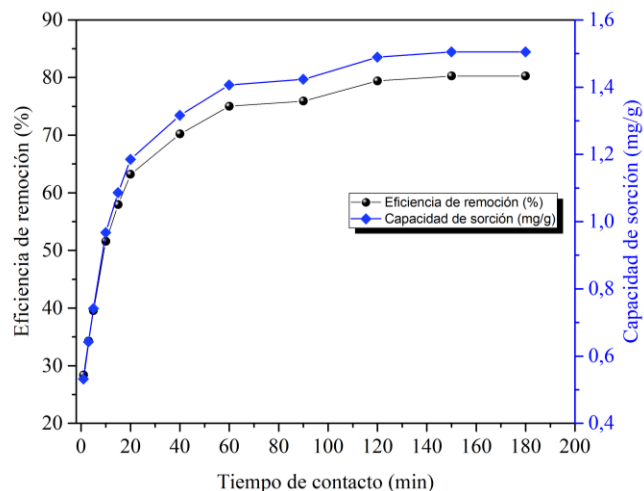
Por otro lado, la eficiencia de remoción de AM disminuye al aumentar su concentración inicial, lo cual se relaciona la ocupación de sitios de adsorción y con las fuerzas de repulsión que se generan entre las moléculas adsorbidas y las que están en solución, que impiden el acceso de a los sitios activos de adsorción disponibles (L. Wang et al., 2020).

4.3.1 Efecto del tiempo de contacto

La influencia del tiempo de contacto en el proceso de remoción de AM con GPP-10%-9M, se muestra en la Figura 17. Inicialmente la remoción del AM presenta un rápido aumento lineal, debido a la fuerza impulsora de una mayor concentración de moléculas de AM y a su vez una mayor disponibilidad de sitios de adsorción. Con la disminución tanto de esta fuerza impulsora como de los sitios de adsorción vacantes, la remoción del colorante se vuelve más lenta, hasta alcanzar el equilibrio aproximadamente en 120 min, donde la curva adquiere una forma de meseta (L. Wang et al., 2020).

Figura 17

Efecto del tiempo de contacto en a) la capacidad de sorción y b) eficiencia de remoción de remoción de AM en GPP-10%-9M



Nota. La línea continua en la figura es una ayuda visual y no representa el ajuste a algún modelo.

4.3 Estudio cinético de sorción

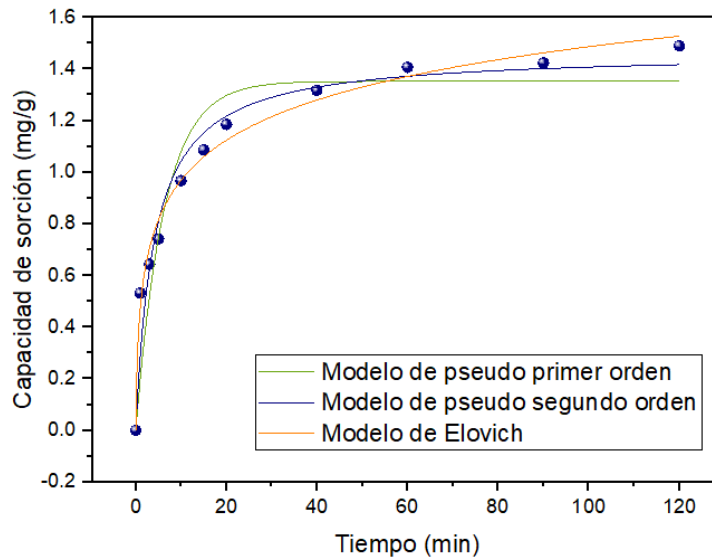
Para vislumbrar el mecanismo o los posibles mecanismos de reacción, que ocurren el proceso de sorción, los datos cinéticos se ajustaron a los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden y al modelo de Elovich, tal como se observa en la Figura 18. El parámetro estadístico usado para evaluar el ajuste de los datos experimentales a los modelos fue la suma residual de cuadrados (RSS, por sus siglas en inglés), que indica la suma del cuadrado de las desviaciones verticales desde cada punto de datos hasta la línea que proporciona el modelo. El indicativo de que la línea se ajusta adecuadamente a los datos es la cercanía del valor de RSS a 0; es decir, se considera que el ajuste de un modelo es mejor que el de otro cuando RSS es menor (OriginLab Corporation. (s.f.), n.d.).

Mientras que el modelo de pseudo primer orden asume que en el mecanismo limitante de la tasa de sorción están involucradas fuerzas intermoleculares, el modelo de pseudo segundo orden propone un mecanismo de sorción limitado por quimisorción (Darmayanti et al., 2019). La Figura 18 y los datos consignados en la Tabla 4, obtenidos del ajuste de los datos a los modelos correspondientes, sugieren que la tasa de sorción para la remoción de AM con GPP-10%-9M implica un proceso de quimisorción además de fisisorción.

Tanto el ajuste de los datos al modelo de pseudo segundo orden (RSS: 0,0817) como la capacidad de sorción en equilibrio, q_e (1,48 mg/g), determinada por este modelo, indican que éste describe mejor el proceso de sorción (q_e -experimental: 1,50 mg/g) en comparación con el modelo de pseudo primer orden (RSS:0,200; q_e : 1,35 mg/g). A su vez, el modelo de Elovich, que está relacionado también con procesos de quimisorción, presenta un buen ajuste a los datos cinéticos (RSS:0,0226) (Wang & Guo, 2020).

Figura 18

Ajustes no lineales de los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y el modelo de Elovich a los datos experimentales cinéticos del proceso de sorción de AM en GPP-10%-9M



Los valores de suma de cuadrados residuales, RSS, más cercanos a cero permiten inferir que los datos calculados por los modelos de Elovich y pseudo segundo orden se ajustan mejor a los datos cinéticos experimentales, ya que indican que las desviaciones verticales desde cada punto de datos hasta la línea de regresión correspondiente son más bajas.

Tabla 4

Parámetros de las ecuaciones correspondientes a los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y modelo de Elovich, para los datos del estudio cinético de sorción de AM en GPP-10%-9M

Modelo cinético	Ecuación	Parámetros	
Pseudo primer orden	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1t})$	q_e	1,35±0,07
		K_1	0,16±0,03
		RSS	0,200

Pseudo segundo orden	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$	q_e	1,48±0,06
		K_2	0,19±0,04
		RSS	0,0817
Modelo de Elovich	$q_t = \frac{1}{B} \times [\ln(ABt + 1)]$	A	1,6±0,4
		B	4,4±0,2
		RSS	2,26 x 10 ⁻²

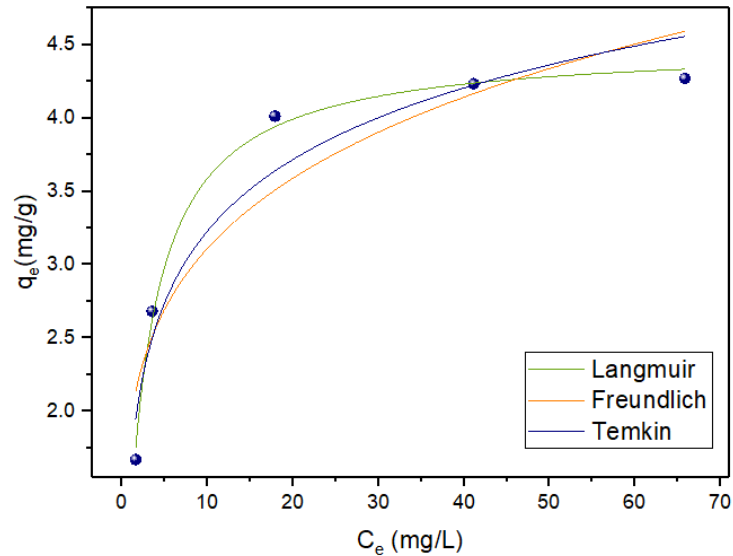
Nota. q_t (mg/g) hace referencia a la cantidad de adsorbato en un tiempo t (min), q_e (mg/g) indica la cantidad de adsorbato en equilibrio, K_1 (s⁻¹) es la constante cinética del modelo de pseudo primero orden, K_2 (g mg⁻¹ s⁻¹) corresponde a la constante cinética del modelo de pseudo segundo orden y A (mg g⁻¹ s⁻¹) y B (g mg⁻¹) están relacionadas con la tasa de adsorción inicial y la extensión de la cobertura superficial y energía de activación para quimisorción, respectivamente.

4.4 Estudio de equilibrio de sorción

Los datos de isoterma de equilibrio facilitan la comprensión del proceso de sorción, mediante la representación de la relación entre la cantidad adsorbida de AM y la cantidad de AM que permanece en el medio acuoso en el tiempo de equilibrio, por lo cual su estudio es de gran importancia (Mohseni-Bandpei et al., 2020). En la Figura 19 se observa el ajuste de los datos experimentales del equilibrio del proceso de remoción de AM con GPP-10%-9M, con los modelos isotérmicos no lineales de Langmuir, Freundlich y Temkin. Adicionalmente, en la Tabla 5 se presentan los parámetros correspondientes para cada una de las isotermas, junto con su respectiva ecuación.

Figura 19

Ajustes no lineales de los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin a los datos experimentales en equilibrio del proceso de sorción de AM en GPP-10%-9M



Nota. q_e (mg/g) hace referencia a la cantidad de adsorbato en equilibrio y C_e (mg/L) indica la cantidad de adsorbato en equilibrio.

El modelo de Langmuir, que asume la formación de una monocapa de adsorbato en una superficie homogénea, en la cual todos los sitios activos poseen la misma afinidad por las moléculas del adsorbato, presentó el mejor ajuste con los datos de equilibrio (RSS: 0,00669) (Mohseni-Bandpei et al., 2020; Zhang et al., 2020). Adicionalmente, la capacidad de sorción máxima de GPP-10%-9M determinada mediante este modelo (ver Tabla 5) fue muy aproximada a la hallada experimentalmente (4,27 mg/g). Aunque, generalmente, en la mayoría de los procesos de sorción, se involucran varios tipos de interacciones, el ajuste de los datos a este modelo, en conjunto con el efecto dramático que tiene el pH en la remoción, indica el posible predominio que tienen las fuerzas electrostáticas entre el adsorbente y el adsorbato sobre otros fenómenos de sorción.

Por su parte, el modelo de Freundlich, que describe un mecanismo de quimisorción, adsorción multicapa y es aplicable a sorciones no ideales en superficies heterogéneas no mostró una buena descripción del comportamiento de los datos de equilibrio (RSS: 0,608) (Mohseni-Bandpei et al., 2020). Aunque el parámetro $1/n$ por debajo de la unidad sugiere la existencia de un proceso de quimisorción, no se puede relacionar la remoción de AM a este tipo de interacciones debido a que el modelo no se ajustó a los datos de este proceso (Uchechuku et al., 2015).

Tabla 5

Parámetros de las ecuaciones correspondientes a los modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich y Temkin, para los datos del estudio del equilibrio de sorción de AM en GPP-10%-9M

Isoterma	Ecuación	Parámetros	
Langmuir	$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{(1 + b C_e)}$	q_{\max}	4,50±0,06
		K	0,39±0,03
		RSS	6,69 x 10 ⁻³
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	K_F	1,93±0,33
		$1/n$	0,21±0,05
		RSS	0,608
Temkin	$q_e = B \times \ln(AC_e)$	B	0,7±0,1
		A	9±7
		RSS	0,333

Nota. q_e (mg/g) indica la cantidad de adsorbato en equilibrio, q_{\max} (mg/g) hace referencia a la capacidad de sorción máxima, b es la constante de afinidad que caracteriza la energía de adsorción, C_e (mg/L) es la concentración de AM que permanece en solución en el equilibrio, K_F (mg g⁻¹) es un parámetro que indica el nivel de tendencia del adsorbato hacia la superficie adsorbente, $1/n$ indica la favorabilidad de la adsorción, B (J/mol) es una constante relacionada con el calor de adsorción y A es la constante de Temkin.

Finalmente, el modelo de Temkin, que asume una disminución lineal del calor de adsorción cuando el proceso se acerca al equilibrio, tampoco representó una buena descripción del comportamiento del proceso (RSS: 0,333). Su calor de sorción correspondiente a 9,80 J/mol equivalente a 0,023 kcal/mol sugieren la presencia de interacciones relacionadas con procesos de fisisorción (que presentan valores menores a 1 kcal/mol); sin embargo, tal como para el método anterior, se requiere un mejor ajuste de los datos para validar esta información (Ettish et al., 2021).

Aunque se implementaron métodos no lineales tanto para los modelos isotérmicos como para los modelos cinéticos, con el fin de proporcionar estimaciones consistentes y precisas, se requiere de una validación estadística más rigurosa para tener mayor certeza sobre su ajuste con los datos correspondientes (J. Wang & Guo, 2020).

5. Conclusiones

El geopolímero sintetizado a base de piedra pómez con adición de óxido de aluminio exhibió el desempeño de un potencial candidato para la remoción de azul de metileno, permitiendo la valorización de recursos naturales como la PP y presentando ventajas notorias como su sencilla elaboración. Sin embargo; algunas de sus propiedades relacionadas con el proceso de sorción, como su baja área superficial y volumen de poros, determinadas mediante los métodos de BET y BJH, respectivamente, necesitan mayor investigación, para generar materiales que puedan competir con las capacidades de sorción de otros adsorbentes.

La concentración de NaOH en la solución activadora influyó notablemente en la remoción de AM con los GPP-10%, mientras que para los GPP-15%, no se pudo establecer una relación con este parámetro, debido a la dispersión de los datos de eficiencia de remoción de AM obtenidos. El

aumento de la concentración de NaOH incrementó la eficiencia de remoción de los GPP-10%, siendo 9M la concentración más favorable para el proceso de remoción de azul de metileno.

Con el proceso de geopolimerización ocurrieron cambios estructurales, morfológicos y químicos en el precursor, que fueron observados mediante técnicas analíticas como DRX, SEM y FT-IR. Adicionalmente, por medio de SEM en complemento con EDS, se observaron algunas diferencias en la morfología, que se asociaron con cambios en la relación Si:Al en las distintas zonas superficiales del material.

La cinética de adsorción de AM en GPP-10%-9M tuvo los mejores ajustes con los modelos de pseudo segundo orden y Elovich, mientras que la isoterma que tuvo mejor ajuste fue la de Langmuir, lo cual sumado efecto significativo del pH en la remoción de AM sugirió la predominancia de interacciones electrostáticas adsorbato-adsorbente, que pueden involucran procesos tanto de quimisorción como de fisorción. A su vez, en la eficiencia de remoción de AM se observó el efecto positivo que generan el incremento de la dosis de sorbente y la disminución de la concentración inicial de sorbato, lo cual se relacionó con los procesos de transferencia de masa y saturación del material adsorbente.

6. Recomendaciones

Implementar tratamientos, térmicos, mecánicos o químicos, para mejorar la reactividad del precursor y con ello, generar un producto más homogéneo lo cual mejoraría la eficiencia del proceso de remoción.

Usar agentes porogénicos en la síntesis, para incrementar la porosidad del material y mejorar su desempeño como sorbente de contaminantes. Además, investigar el efecto del silicato

de sodio, ya se ha reportado que tiende a crear estructuras más densas, que, aunque favorecen las propiedades mecánicas del material final, aparentemente perjudican los procesos de sorción.

Caracterizar, mediante las técnicas analíticas implementadas en este trabajo de investigación, cada uno de los geopolímeros obtenidos, para poder relacionar con mayor certeza su desempeño en la remoción de AM con su composición, estructura y morfología. Adicionalmente, se recomienda la implementación de Resonancia Magnética Nuclear de sólidos para determinar el ambiente químico y grado de polimerización de estos materiales.

Realizar un diseño experimental y validación estadística para comprender la influencia de la cantidad de iones OH^- , Na^+ y agua en el proceso de geopolimerización y la capacidad de sorción de los materiales resultantes.

Estudiar la implementación de procesos de síntesis que empleen componentes magnéticos o sintetizar esferas o monolitos, con el fin de facilitar la separación del material adsorbente del medio acuoso.

Investigar el uso de fuentes de agua alternativas, como el agua de mar (reportada en la literatura) en el proceso de síntesis, para reducir la demanda de agua dulce.

Estudiar la regeneración del material, mediante tratamientos térmicos o con químicos, con el fin de realizar un uso cíclico del material y mineralizar el contaminante (AM).

Referencias Bibliográficas

- Abbasi, Z., Cseri, L., Zhang, X., Ladewig, B. P., & Wang, H. (2019). Metal-organic frameworks (MOFs) and MOF-derived porous carbon materials for sustainable adsorptive wastewater treatment. In *Sustainable Nanoscale Engineering: From Materials Design to Chemical Processing* (pp. 163–194). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814681-1.00007-2>
- Abdullah, M. M. A. B., Ming, L. Y., Yong, H. C., & Tahir, M. F. M. (2018). Clay-Based Materials in Geopolymer Technology. In *Cement Based Materials*. InTech. <https://doi.org/10.5772/intechopen.74438>
- Açışlı, Ö., Acar, İ., & Khataee, A. (2022). Preparation of a surface modified fly ash-based geopolymer for removal of an anionic dye: Parameters and adsorption mechanism. *Chemosphere*, 295. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133870>
- Alderete, B. L., da Silva, J., Godoi, R., da Silva, F. R., Taffarel, S. R., da Silva, L. P., Garcia, A. L. H., Júnior, H. M., de Amorim, H. L. N., & Picada, J. N. (2021). Evaluation of toxicity and mutagenicity of a synthetic effluent containing azo dye after Advanced Oxidation Process treatment. *Chemosphere*, 263. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128291>
- Alqarni, A. S. (2022). A comprehensive review on properties of sustainable concrete using volcanic pumice powder ash as a supplementary cementitious material. In *Construction and Building Materials* (Vol. 323). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126533>
- ALSamman, M. T., & Sánchez, J. (2021). Recent advances on hydrogels based on chitosan and alginate for the adsorption of dyes and metal ions from water. In *Arabian Journal of Chemistry* (Vol. 14, Issue 12). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103455>

- Álvarez Merino, M. A., & Carrasco, F. (2016). *Aplicaciones de adsorbentes y catalizadores en procesos medioambientales y energéticos*. Universidad Internacional de Andalucía.
- Amalina, F., Razak, A. S. A., Krishnan, S., Zularisam, A. W., & Nasrullah, M. (2022). Dyes removal from textile wastewater by agricultural waste as an absorbent – A review. *Cleaner Waste Systems*, 3, 100051. <https://doi.org/10.1016/j.clwas.2022.100051>
- Arioz, E., Arioz, O., & Kockar, O. M. (2020). Geopolymer Synthesis with Low Sodium Hydroxide Concentration. *Iranian Journal of Science and Technology - Transactions of Civil Engineering*, 44, 525–533. <https://doi.org/10.1007/s40996-019-00336-1>
- Arokiasamy, P., Abdullah, M. M. A. B., Abd Rahim, S. Z., Sadique, M., Ming, L. Y., Mohd Salleh, M. A. A., Mohd Arif Zainol, M. R. R., & Ghazali, C. M. R. (2023). Diverse material based geopolymer towards heavy metals removal: a review. *Journal of Materials Research and Technology*, 22, 126–156. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.11.100>
- Artioli, Y. (2008). *Adsorption Introduction The Chemistry of Adsorption Equations for Adsorption Adsorption in Ecology Further Reading*.
- Asadullah, M., Kabir, M. S., Ahmed, M. B., Razak, N. A., Rasid, N. S. A., & Aezzira, A. (2013). Role of microporosity and surface functionality of activated carbon in methylene blue dye removal from water. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30(12), 2228–2234. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0172-y>
- Bakharev, T. (2005). Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing. *Cement and Concrete Research*, 35(6), 1224–1232. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.06.031>

- Bakis, A., Isik, E., El, A. A., & Ülker, M. (2019). Mechanical Properties of Reactive Powder Concretes Produced Using Pumice Powder. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, 34(2), 353–360. <https://doi.org/10.1007/s11595-019-2059-1>
- Castillo, H., Collado, H., Droguett, T., Vesely, M., Garrido, P., & Palma, S. (2022). State of the art of geopolymers: A review. In *E-Polymers* (Vol. 22, Issue 1, pp. 108–124). Walter de Gruyter GmbH. <https://doi.org/10.1515/epoly-2022-0015>
- Couper, J. R. (2010). Adsorption and Ion Exchange. In *Chemical Process Equipment* (pp. 521–527). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-372506-6.00015-0>
- Darmayanti, L., Kadja, G. T. M., Notodarmojo, S., Damanhuri, E., & Mukti, R. R. (2019). Structural alteration within fly ash-based geopolymers governing the adsorption of Cu²⁺ from aqueous environment: Effect of alkali activation. *Journal of Hazardous Materials*, 377, 305–314. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.05.086>
- Davidovits, J. (2018). *Why Alkali-Activated Materials (AAM) are NOT Geopolymers?* <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.34337.25441>
- Dimas, D., Giannopoulou, I., & Papias, D. (2009). Polymerization in sodium silicate solutions: A fundamental process in geopolymerization technology. *Journal of Materials Science*, 44(14), 3719–3730. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3497-5>
- Dinh, N. T., Vo, L. N. H., Tran, N. T. T., Phan, T. D., & Nguyen, D. B. (2021). Enhancing the removal efficiency of methylene blue in water by fly ash via a modified adsorbent with alkaline thermal hydrolysis treatment. *RSC Advances*, 11(33), 20292–20302. <https://doi.org/10.1039/d1ra02637b>

- Djangang, C. N., Mbey, J. A., Ekani, C. J., Tiam, S. T., Blanchart, P., & Njopwouo, D. (2020). Improved microstructure and free efflorescence geopolymer binders. *SN Applied Sciences*, 2(12). <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03959-6>
- Drumond Chequer, F. M., Rodrigues de Oliveira, G. A., Anastacio Ferraz, E. R., Carvalho Cardoso, J., Boldrin Zanoni, M. V., & Palma de Oliveir, D. (2013). Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact. In *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*. InTech. <https://doi.org/10.5772/53659>
- Dupuis, R., Pellenq, R., Champenois, J. B., & Poulesquen, A. (2020). Dissociation Mechanisms of Dissolved Alkali Silicates in Sodium Hydroxide. *Journal of Physical Chemistry C*, 124(15), 8288–8294. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01495>
- Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A., & Van Deventer, J. S. J. (2007). Geopolymer technology: The current state of the art. *Journal of Materials Science*, 42(9), 2917–2933. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>
- Duxson, P., Provis, J. L., Lukey, G. C., Mallicoat, S. W., Kriven, W. M., & van Deventer, J. S. J. (2005). Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 269(1–3), 47–58. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.060>
- el Alouani, M., Saufi, H., Moutaoukil, G., Alehyen, S., Nematollahi, B., Belmaghraoui, W., & Taibi, M. (2021). Application of geopolymers for treatment of water contaminated with organic and inorganic pollutants: State-of-the-art review. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 9, Issue 2). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105095>

- Elie, K., Valeria, A., Daniele, N., Davide, S., Isabella, L., Alberto, M., & Cristina, L. (2021). Dependence of the geopolymerization process and end-products to the nature of solid precursors: Challenge of the sustainability. *Journal of Cleaner Production*, 278. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123587>
- El-Naggar, N. E. A., & Rabei, N. H. (2020). Bioprocessing optimization for efficient simultaneous removal of methylene blue and nickel by Gracilaria seaweed biomass. *Scientific Reports*, 10(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-74389-y>
- Ettish, M. N., Abuzalat, O., El-Sayyad, G. S., & Elsayed, M. A. (2021). Water recycling system based on adsorption by activated carbon synthesised from c. verum for space exploration; an estimated design. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1172(1), 012024. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1172/1/012024>
- Filipponi, A., Masi, G., Bandini, S., & Bignozzi, M. C. (2022). Preparation and characterization of metakaolin-based geopolymer membrane supports by facile pressed one-part route. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.233>
- Ge, Y., Cui, X., Kong, Y., Li, Z., He, Y., & Zhou, Q. (2015). Porous geopolymeric spheres for removal of Cu(II) from aqueous solution: Synthesis and evaluation. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 244–251. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.038>
- Gürses, A., Açıkyıldız, M., Güneş, K., & Gürses, M. S. (2016). *Dyes and Pigments*. <http://www.springer.com/series/10045>
- Hu, H., & Xu, K. (2020). Physicochemical technologies for HRPs and risk control. In *High-Risk Pollutants in Wastewater* (pp. 169–207). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816448-8.00008-3>

- Hussain, S., Khan, N., Gul, S., Khan, S., & Khan, H. (2019). *Contamination of Water Resources by Food Dyes and Its Removal Technologies*. www.intechopen.com
- Ihsanullah, I., Jamal, A., Ilyas, M., Zubair, M., Khan, G., & Atieh, M. A. (2020). Bioremediation of dyes: Current status and prospects. *Journal of Water Process Engineering*, 38. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101680>
- International Center for Diffraction Data, I. (2004). *PDF-2. The master database of Chemical, Crystallographic, and X-ray powder diffraction data compiled and evaluated by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards*.
- Jayalakshmi, R., Soundaranayaki, K., & Subhash Kannan, M. (2022). Removal of Methylene Blue dye from textile wastewater using vertical flow constructed wetland. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.12.030>
- Ji, Z., & Pei, Y. (2019). Bibliographic and visualized analysis of geopolymer research and its application in heavy metal immobilization: A review. *Journal of Environmental Management*, 231, 256–267. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.041>
- Jindal, B. B., Alomayri, T., Hasan, A., & Kaze, C. R. (2022a). Geopolymer concrete with metakaolin for sustainability: a comprehensive review on raw material's properties, synthesis, performance, and potential application. In *Environmental Science and Pollution Research*. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17849-w>
- Jindal, B. B., Alomayri, T., Hasan, A., & Kaze, C. R. (2022b). Geopolymer concrete with metakaolin for sustainability: a comprehensive review on raw material's properties, synthesis, performance, and potential application. In *Environmental Science and Pollution Research*.

Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17849-w>

Khale, D., & Chaudhary, R. (2007). Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review. *Journal of Materials Science*, 42(3), 729–746. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0401-4>

Khan, H., Hussain, S., Zahoor, R., Arshad, M., Umar, M., Marwat, M. A., Khan, A., Khan, J. R., & Haleem, M. A. (2023). Novel modeling and optimization framework for Navy Blue adsorption onto eco-friendly magnetic geopolymer composite. *Environmental Research*, 216. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114346>

Khan, M. I., Azizli, K. A., Sufian, S., Man, Z., Khan, A. S., Ullah, H., & Siyal, A. A. (2016). A Short Review of Infra-Red Spectroscopic Studies of Geopolymers. *Advanced Materials Research*, 1133, 231–235. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1133.231>

Liew, Y. M., Heah, C. Y., Mohd Mustafa, A. B., & Kamarudin, H. (2016). Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review. *Progress in Materials Science*, 83, 595–629. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.08.002>

Luukkonen, T., Heponiemi, A., Runtti, H., Pesonen, J., Yliniemi, J., & Lassi, U. (2019). Application of alkali-activated materials for water and wastewater treatment: a review. In *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* (Vol. 18, Issue 2, pp. 271–297). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/s11157-019-09494-0>

Luukkonen, T., Tolonen, E. T., Runtti, H., Kempainen, K., Perämäki, P., Rämö, J., & Lassi, U. (2017). Optimization of the metakaolin geopolymer preparation for maximized ammonium adsorption capacity. *Journal of Materials Science*, 52(16), 9363–9376. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1156-9>

- Lv, Q., Yu, J., Ji, F., Gu, L., Chen, Y., & Shan, X. (2021). Mechanical Property and Microstructure of Fly Ash-Based Geopolymer Activated by Sodium Silicate. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 25(5), 1765–1777. <https://doi.org/10.1007/s12205-021-0025-x>
- Maleki, A., Mohammad, M., Emdadi, Z., Asim, N., Azizi, M., & Safaei, J. (2020). Adsorbent materials based on a geopolymer paste for dye removal from aqueous solutions. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1), 3017–3025. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.08.011>
- Medri, V., Papa, E., Mor, M., Vaccari, A., Natali Murri, A., Piotte, L., Melandri, C., & Landi, E. (2020). Mechanical strength and cationic dye adsorption ability of metakaolin-based geopolymer spheres. *Applied Clay Science*, 193. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105678>
- Mhemeed, A. (2018). *A General Overview on the Adsorption*. www.tnsroindia.org.in
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, M. (2015). *Resolución N° 0631 17 marzo 2015*.
- Mladenović, N., Kljajević, L., Nenadović, S., Ivanović, M., Čalića, B., Gulicovski, J., & Trivunac, K. (2020). The Applications of New Inorganic Polymer for Adsorption Cadmium from Waste Water. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(2), 554–563. <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01215-y>
- Mohseni-Bandpei, A., Eslami, A., Kazemian, H., Zarrabi, M., & Al-Musawi, T. J. (2020). A high density 3-aminopropyltriethoxysilane grafted pumice-derived silica aerogel as an efficient adsorbent for ibuprofen: Characterization and optimization of the adsorption data using response surface methodology. *Environmental Technology and Innovation*, 18. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100642>
- Najafi, E., Allahverdi, A., & Najafi Kani, E. (2009). Effect of chemical composition on basic engineering properties of inorganic polymeric binder based on natural pozzolan. In *Original*

- papers* *Ceramics-Silikáty* (Vol. 53, Issue 3).
<https://www.researchgate.net/publication/266526514>
- Neupane, K., & Hadigheh, S. A. (2021). Sodium hydroxide-free geopolymer binder for prestressed concrete applications. *Construction and Building Materials*, 293. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123397>
- Ohno, Y., Iguchi, A., Ijima, M., Yasumoto, K., & Suzuki, A. (2022). Coastal ecological impacts from pumice rafts. *Scientific Reports*, 12(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-022-14614-y>
- Oladoye, P. O., Ajiboye, T. O., Omotola, E. O., & Oyewola, O. J. (2022). Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. In *Results in Engineering* (Vol. 16). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100678>
- OriginLab Corporation. (s.f.). (n.d.). *Interpreting regression results*.
- Park, S., & Pour-Ghaz, M. (2018). What is the role of water in the geopolymerization of metakaolin? *Construction and Building Materials*, 182, 360–370. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.073>
- Pereira, L., & Alves, M. (2012). Dyes-environmental impact and remediation. In *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development* (pp. 111–162). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-007-1591-2_4
- Pinto, L. (2020). *Síntesis y caracterización de un material geopolimérico derivado de desechos industriales para la remoción de colorantes presentes en aguas residuales de la industria textil*. Universidad Industrial de Santander.
- Qasem, N. A. A., Mohammed, R. H., & Lawal, D. U. (2021). Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. In *npj Clean Water* (Vol. 4, Issue 1). Nature Research. <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0>

- Rampe, E. B., Hervig, R. L., & Williams, L. B. (2011). *The Effects of Chemical Weathering on Thermal-Infrared Spectral Data and Models: Implications for Aqueous Processes on the Martian Surface Hydrothermal Organic Geochemistry* [Arizona State University]. <https://www.researchgate.net/publication/266607786>
- Rao, P. R., Momayez, M., Runge, K. A., & Muralidharan, & K. (2020). Recent Developments in Thermally Insulating Materials Based on Geopolymers-a Review Article. *Mining, Metallurgy & Exploration*. <https://doi.org/10.1007/s42461-020-00201-0/Published>
- Rápó, E., & Tonk, S. (2021). Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: A review of results from the last five years (2017–2021). In *Molecules* (Vol. 26, Issue 17). MDPI. <https://doi.org/10.3390/molecules26175419>
- Rashad, A. M. (2019a). An Overview of Pumice Stone as a Cementitious Material – the Best Manual for Civil Engineer. *Silicon*, 13, 551–572. <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00469-3/Published>
- Rashad, A. M. (2019b). A short manual on natural pumice as a lightweight aggregate. In *Journal of Building Engineering* (Vol. 25). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2019.100802>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128900>
- Rossatto, D. L., Netto, M. S., Jahn, S. L., Mallmann, E. S., Dotto, G. L., & Foletto, E. L. (2020). Highly efficient adsorption performance of a novel magnetic geopolymer/Fe₃O₄ composite towards removal of aqueous acid green 16 dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103804>

- Saidi, N., Samet, B., & Baklouti, S. (2013). Effect of Composition on Structure and Mechanical Properties of Metakaolin Based PSS-Geopolymer. *International Journal of Material Sciences*, 3(4), 145. <https://doi.org/10.14355/ijmsci.2013.0304.03>
- Salli Bideci, Ö., Bideci, A., Gültekin, A. H., Oymael, S., & Yildirim, H. (2014). Polymer coated pumice aggregates and their properties. *Composites Part B: Engineering*, 67, 239–243. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.10.009>
- Schlumberger, C., & Thommes, M. (2021). Characterization of Hierarchically Ordered Porous Materials by Physisorption and Mercury Porosimetry—A Tutorial Review. In *Advanced Materials Interfaces* (Vol. 8, Issue 4). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/admi.202002181>
- Schwanke, A. J., Balzer, R., & Pergher, S. (2017). Microporous and Mesoporous Materials from Natural and Inexpensive Sources. In *Handbook of Ecomaterials* (pp. 1–22). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48281-1_43-1
- Sharma, J., Sharma, S., & Soni, V. (2021). Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review. In *Regional Studies in Marine Science* (Vol. 45). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2021.101802>
- Shikuku, V. O., Tome, S., Hermann, D. T., Tompsett, G. A., & Timko, M. T. (2022). Rapid Adsorption of Cationic Methylene Blue Dye onto Volcanic Ash-metakaolin Based Geopolymers. *Silicon*, 14(15), 9349–9359. <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01637-9>
- Siyal, A. A., Shamsuddin, M. R., Khan, M. I., Rabat, N. E., Zulfiqar, M., Man, Z., Siame, J., & Azizli, K. A. (2018). A review on geopolymers as emerging materials for the adsorption of heavy metals and dyes. *Journal of Environmental Management*, 224, 327–339. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.046>

- Su, Q., Deng, L., Ye, Q., He, Y., & Cui, X. (2020). KOH-activated geopolymer microspheres recycle Co(II) with higher adsorption capacity than NaOH-activated ones. *ACS Omega*, 5(37), 23898–23908. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03158>
- 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 and Management*, 14. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100345>
- Tchadjie, L. N., & Ekolu, S. O. (2018). Enhancing the reactivity of aluminosilicate materials toward geopolymer synthesis. In *Journal of Materials Science* (Vol. 53, Issue 7, pp. 4709–4733). Springer New York LLC. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1907-7>
- Tchakoute Kouamo, H., Elimbi, A., Mbey, J. A., Ngally Sabouang, C. J., & Njopwouo, D. (2012). The effect of adding alumina-oxide to metakaolin and volcanic ash on geopolymer products: A comparative study. *Construction and Building Materials*, 35, 960–969. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.023>
- Temuujin, J., Rickard, W., Lee, M., & van Riessen, A. (2011). Preparation and thermal properties of fire resistant metakaolin-based geopolymer-type coatings. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(5), 1399–1404. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.09.063>
- Thakur, N., Weatherly, C. A., Wimalasinghe, R. M., & Armstrong, D. W. (2019). Fabrication of interconnected macroporosity in geopolymers via inverse suspension polymerization. *Journal of the American Ceramic Society*, 102(8), 4405–4409. <https://doi.org/10.1111/jace.16437>
- Tien, C. (2019). Introduction. In *Introduction to Adsorption: Basics, Analysis, and Applications* (pp. 1–3). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816446-4.00001-4>

- Tkaczyk, A., Mitrowska, K., & Posyniak, A. (2020). Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. In *Science of the Total Environment* (Vol. 717). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>
- Tochetto, G. A., Simão, L., de Oliveira, D., Hotza, D., & Immich, A. P. S. (2022). Porous geopolymers as dye adsorbents: Review and perspectives. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 374). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133982>
- Uchechuku, O. F., Azubuiké, O. S., & Okon, E. N. (2015). Biosorption of Cd²⁺, Ni²⁺ and Pb²⁺ by the shell of pentaclethra macrophylla: equilibrium isotherm studies. *Journal of Science, Technology and Environment Informatics*, 02(01), 26–35. <https://doi.org/10.18801/jstei.020115.13>
- Vickers, L., Van, A., William, R., & Rickard, D. A. (2015). *Fire-Resistant Geopolymers Role of Fibres and Fillers to Enhance Thermal Properties*. <http://www.springer.com/series/10111>
- Wan, Q., Rao, F., Song, S., García, R. E., Estrella, R. M., Patiño, C. L., & Zhang, Y. (2017). Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended Si/Al ratios. *Cement and Concrete Composites*, 79, 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.01.014>
- Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. In *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 390). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>
- Wang, L., Shi, C., Pan, L., Zhang, X., & Zou, J. J. (2020). Rational design, synthesis, adsorption principles and applications of metal oxide adsorbents: A review. In *Nanoscale* (Vol. 12, Issue 8, pp. 4790–4815). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c9nr09274a>

- World Economic Forum. (2023). *The Global Risks Report 2023 18th Edition*.
<https://www.weforum.org/reports/global-risks-report-2023/>
- Xu, J., Li, M., Zhao, D., Zhong, G., Sun, Y., Hu, X., Sun, J., Li, X., Zhu, W., Li, M., Zhang, Z., Zhang, Y., Zhao, L., Zheng, C., & Sun, X. (2022). Research and Application Progress of Geopolymers in Adsorption: A Review. In *Nanomaterials* (Vol. 12, Issue 17). MDPI.
<https://doi.org/10.3390/nano12173002>
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172–184.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>
- ZDHC. (2016). *Textile Industry Wastewater Discharge Quality Standards: Literature Review*.
- Zhang, P., Wang, K., Li, Q., Wang, J., & Ling, Y. (2020). Fabrication and engineering properties of concretes based on geopolymers/alkali-activated binders - A review. *Journal of Cleaner Production*, 258. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120896>