

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA.

Estudo da adsorção de íons ortofosfato em
hidróxido de alumínio

Fernando Cruvinel Damasceno

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da UFG como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Emília Celma de Oliveira Lima

Goiânia

2009

**Dados Internacional de Catalogação na Publicação (CIP)
GPT/BC/UFG**

D155e Damasceno, Fernando Cruvinel.
Estudo da adsorção de íons ortofosfato em hidróxidos de alumínio[manuscrito] / Fernando Cruvinel Damasceno. - 2009. xiv, 95 f. : il., figs, tabs.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Emília Celma de Oliveira Lima

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química, 2009.

Bibliografia.

Inclui lista de figuras, Abreviaturas, tabelas.

Apêndice.

1. Hidróxido de alumínio 2. Fosfato 3. Potencial zeta. 4. Adsorção
I. Título.

CDU:549.521.4

*Dedico este trabalho à minha família e aos
meus amigos*

Agradecimentos

À professora Dr^a. Emília Celma de Oliveira Lima, pela oportunidade, paciência, sugestões e incentivos que tornaram possível a conclusão deste trabalho.

À minha família pelo apoio ao longo deste período.

À Michelly (Mi) pelo incentivo, apoio, auxílio, compreensão companheirismo e tantas outras ações que me auxiliaram ao longo do trabalho.

Aos meus colegas Wesley (Leão Lobo), Eloiza (Foguetinho), Regiane, Deomar (Pompomar), Joel, Luciana (Lu-Pingaiada) e tantos outros que através de discussões úteis, ou muitas vezes inúteis, contribuíram para que a realização do trabalho fosse mais fácil e prazerosa.

À professora Dr^a. Gláucia Braz de Alcântara, ao professor Dr. Luciano Moraes Lião e aos alunos do laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do IQ-UFG pela aquisição dos espectros de RMN.

Aos professores Dr. Aparecido Ribeiro de Souza e Dr^a Liliane Magalhães Nunes pelas sugestões dadas no exame de qualificação.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás pela oportunidade e estrutura oferecida.

À CAPES pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO	1
1.2 FOSFATOS	7
1.3 INTERAÇÕES ENTRE FOSFATOS E HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO	9
1.4 ADSORÇÃO	13
2. OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVOS GERAIS	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3 PARTE EXPERIMENTAL	18
3.1 MATERIAIS E REAGENTES	18
3.2 PREPARAÇÃO DOS HIDRÓXIDOS DE ALUMÍNIO	18
3.2.1 PREPARAÇÃO DA BAYERITA	18
3.2.2 PREPARAÇÃO DA PSEUDO-BOEHMITA	19
3.2.3 PREPARAÇÃO DO HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO AMORFO	19
3.3 CARACTERIZAÇÃO	19
3.3.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	19
3.3.2 DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA E VOLUME DE POROS	19
3.3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL	20
3.3.4 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ALUMÍNIO DOS HIDRÓXIDOS	20
3.3.5 DETERMINAÇÃO DO PONTO ISOELÉTRICO	20
3.3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	21

3.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	21
3.5 DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE FÓSFORO INCORPORADO AOS HIDRÓXIDOS	24
3.6 MEDIDAS DE POTENCIAL ZETA APÓS ADSORÇÃO DE FOSFATO	24
3.7 VARIAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA APÓS A ADSORÇÃO DE FOSFATO	24
3.8 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	25
3.9 SÍNTESE DO FOSFATO DE ALUMÍNIO	26
3.10 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{31}P E ^{27}Al COM POLARIZAÇÃO CRUZADA E GIRO NO ÂNGULO MÁGICO (RMN CP/MAS)	26
4 RESULTADOS E DISSCUSSÃO	27
4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	27
4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ANALISE TÉRMICA DIFERENCIAL	28
4.3 DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE ALUMÍNIO	32
4.4 DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA E VOLUME DE POROS	32
4.5 DETERMINAÇÃO DO PONTO ISOELÉTRICO	35
4.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	36
4.7 VARIAÇÃO DO POTENCIAL ZETA COM A QUANTIDADE FÓSFORO INCORPORADO	40
4.8 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	43
4.9 VARIAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA APÓS A INCORPORAÇÃO DE FOSFATO	47
4.10 TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS FOSFATADAS	50
4.11 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL DAS AMOSTRAS APÓS ADSORÇÃO DE FOSFATO	52
4.12 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{31}P E ^{27}Al COM POLARIZAÇÃO CRUZADA E GIRO NO ÂNGULO MÁGICO (RMN CP/MAS)	56

4.13 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	62
5 CONCLUSÃO	67
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
APÊNDICE A	74
APÊNDICE B	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.1	Diagrama simplificado do processo Bayer para de alumina e hidróxido de alumínio a partir da bauxita.	2
Figura 1.1.2	Representação da disposição dos grupos OH na estrutura cristalina da gibbsita	3
Figura 1.1.3	Representação da disposição dos grupos OH na estrutura cristalina da bayerita	4
Figura 1.1.4	Representação da disposição das moléculas de AlOOH que formam a estrutura cristalina da boehmita	5
Figura 1.1.5	Representação da disposição das moléculas de AlOOH que formam a estrutura cristalina do diásporo	6
Figura 1.4.1	Curvas de energia potencial para adsorção física e adsorção química	15
Figura 3.4.1	Esquema de realização dos ensaios de adsorção	22
Figura 4.1.1	Difratograma de raios X dos hidróxidos de alumínio	27
Figura 4.2.1	Curvas de TG e DTA do hidróxido de alumínio amorfo	28
Figura 4.2.2	Curvas de TG e DTA da pseudo-boehmita	29
Figura 4.2.3	Curvas de TG e DTA da bayerita	30
Figura 4.4.1	Isotermas de adsorção de N ₂ (g) nos hidróxidos de alumínio	34
Figura 4.5.1	Curvas de titulação potenciométrica dos hidróxidos de alumínio	35
Figura 4.6.1	Isoterma de adsorção de fosfato dos hidróxidos de alumínio na região de baixa concentração de fosfato	37
Figura 4.6.2	Isoterma de adsorção de fosfato nos hidróxidos de alumínio	38
Figura 4.7.1	Variação do potencial zeta com a incorporação de fosfato	41
Figura 4.8.1	Espectros de infravermelho das amostras de bayerita	43

	pura e fosfatadas	
Figura 4.8.2	Espectros de infravermelho das amostras de pseudo-boehmita pura e fosfatadas	45
Figura 4.8.3	Espectro de infravermelho das amostras de hidróxido de alumínio puro e fosfatado	46
Figura 4.8.4	Espectro de infravermelho das amostras de fosfato de alumínio precipitado e das amostras BA-12, AM-12 e PB-12	47
Figura 4.9.1	Difratogramas de raios X das amostras de bayerita pura e tratadas com fosfato	48
Figura 4.9.2	Difratogramas de raios X das amostras de pseudo-boehmita pura e fosfatada	49
Figura 4.10.1	Difratograma de raios X das amostras BA-12, AM-12 e PB-12 aquecidas a 700 °C por 30 minutos	50
Figura 4.10.2	Difratograma de raios X da amostra de fosfato de alumínio precipitado aquecido a 700 °C por 30 minutos	51
Figura 4.11.1	Curvas de TG e DTA da amostra AM-12	52
Figura 4.11.2	Curvas de TG e DTA da amostra BA-12	53
Figura 4.11.3	Curvas de TG e DTA da amostra PB-12	54
Figura 4.11.4	Curvas de TG e DTA da amostra de fosfato de alumínio precipitado	55
Figura 4.12.1	Espectros de RMN ³¹ P das amostras PB-3, BA-3 e AM-3	57
Figura 4.12.2	Espectros de RMN ³¹ P das amostras AM-12, BA-12, PB-12 e da amostra de fosfato de alumínio precipitado	58
Figura 4.12.3	Espectros de RMN ²⁷ Al dos hidróxidos de alumínio puros	59
Figura 4.12.4	Espectros de RMN ²⁷ Al das amostras BA-3, AM-3 e PB-3	60
Figura 4.12.5	Espectros de RMN ²⁷ Al das amostras BA-12, AM-12, PB-12 e da amostra de fosfato de alumínio precipitado	61
Figura 4.13.1	Micrografia eletrônica de transmissão da amostra de hidróxido de alumínio amorfo puro	62
Figura 4.13.2	Micrografia eletrônica de transmissão da amostra de hidróxido de alumínio amorfo tratamento com solução	63

	concentrada de fosfato	
Figura 4.13.3	Micrografia eletrônica de transmissão da amostra de bayerita pura	64
Figura 4.13.4	Micrografia eletrônica de transmissão da amostra de bayerita após tratamento com solução concentrada de fosfato	64
Figura 4.13.5	Micrografia eletrônica de transmissão da amostra de pseudo-boehmita pura	65
Figura 4.13.6	Micrografia eletrônica de transmissão da amostra de pseudo-boehmita após tratamento com solução concentrada de fosfato	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.2.1	Estrutura química dos oxo-ácidos de fósforo	9
Tabela 3.4.1	Relação das concentrações das soluções e massas de hidróxido de alumínio utilizadas no preparo das suspensões	23
Tabela 3.7.1	Condições de preparo de amostras para estudo da variação da estrutura cristalina com adsorção de fosfato	25
Tabela 4.2.1	Perda de massa apresentada pelos três hidróxidos de alumínio na curva de TG	31
Tabela 4.3.1	Determinação do teor de alumínio e Al_2O_3 dos hidróxidos de alumínio	32
Tabela 4.4.1	Área superficial específica e volume de poros dos hidróxidos de alumínio utilizados no trabalho e valores encontrados na literatura	33
Tabela 4.6.1	Valores das constantes de Freundlich calculadas para as amostras tratadas com soluções diluídas de fosfato	38
Tabela 4.6.2	Relações molares P/Al dos hidróxidos tratados com fosfato	39
Tabela 4.11.1	Perda de massa das amostras de hidróxido de alumínio tratadas com fosfato e da amostra de fosfato de alumínio precipitado	56

LISTA DE ABREVIATURAS

TG	Análise Termogravimétrica
DTA	Análise Térmica Diferencial
RMN (CP/MAS)	Ressonância magnética nuclear com polarização cruzada e giro no ângulo mágico
AM-3	Hidróxido de alumínio amorfo tratado com a solução 3
AM-7	Hidróxido de alumínio amorfo tratado com a solução 7
AM-12	Hidróxido de alumínio amorfo tratado com a solução 12
BA-3	Bayerita tratada com a solução 3
BA-7	Bayerita tratada com a solução 7
BA-12	Bayerita tratada com a solução 8
PB-3	Pseudo-Boehmita tratada com a solução 3
PB-7	Pseudo-Boehmita tratada com a solução 7
PB-12	Pseudo-Boehmita tratada com a solução 12
ICCD	International Center for diffraction data

RESUMO

Hidróxidos de alumínio são conhecidos como bons adsorventes de fosfato. Nesse trabalho investigou-se a eficiência na incorporação de fosfato de três diferentes tipos de hidróxido de alumínio (amorfo, bayerita e pseudo-boehmita). O estudo foi realizado obtendo-se as isotermas de adsorção de fosfato nos três hidróxidos. Determinou-se o potencial zeta dos produtos das adsorções e caracterizou-se os produtos por espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia de RMN (^{31}P e ^{27}Al) e difratometria de raios X. As curvas de adsorção mostram que em concentrações baixas de fosfato ($< 2,0 \text{ mmolL}^{-1}$) os três hidróxidos de alumínio incorporam quantidades semelhantes de fosfato, enquanto que em concentrações altas de fosfato ($> 2,0 \text{ mmolL}^{-1}$) o hidróxido de alumínio amorfo e a bayerita incorporam quantidades de fosfato superior à quantidade incorporada pela pseudo-boehmita. A caracterização dos produtos da adsorção por IV e RMN revelou que quando se emprega soluções diluídas de fosfato, os produtos de adsorção são complexos superficiais de ortofosfato com alumínio, o que é indicativo de que a incorporação de fosfato se dá por adsorção. Nas amostras tratadas com soluções de fosfato concentradas foi observada a presença de uma fase de fosfato de alumínio, o que sugere que nestas condições, a incorporação de fosfato ocorre principalmente pelo processo de dissolução do hidróxido de alumínio seguida de precipitação de uma fase de fosfato de alumínio. As análises por DRX dos produtos da adsorção em altas concentrações de fosfato revelaram que a fase formada durante o processo de dissolução-precipitação é amorfa e transforma-se em AlPO_4 cristalino quando submetida a aquecimento a temperatura de $750 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min. As medidas de potencial zeta dos produtos de adsorção indicam que nos três hidróxidos estudados o processo de incorporação de fosfato se dá pelos mesmos processos: inicialmente, por adsorção de fosfato e em seguida por dissolução do hidróxido e precipitação de fosfato de alumínio. Os resultados mostram que a incorporação de fosfato por dissolução-precipitação ocorre nos três hidróxidos, mas com maior extensão no hidróxido de alumínio amorfo e na bayerita e com menor extensão na pseudo-boehmita. Esse comportamento pode estar relacionado com o fato da pseudo-boehmita ser o hidróxido de alumínio mais condensado e conseqüentemente menos susceptível ao processo de dissolução.

ABSTRACT

Aluminum hydroxides are efficient phosphate adsorbents. In this work it was investigated the adsorptions of phosphate in three different forms of aluminum hydroxide (amorphous, bayerite and pseudo-boehmite). The adsorption isotherms present the amount of phosphate adsorbed as a functions of the equilibrium concentration of orthophosphate ions aqueous solutions, in pH = 5. The products of adsorption were characterized by infrared spectroscopy, ^{27}Al e ^{31}P NMR spectroscopy, XRD analysis, and by zeta potential measurements of the aqueous dispersions. The adsorption isotherms of phosphate on aluminum hydroxide showed that when the hydroxides are treated with diluted phosphate solutions ($< 2,0 \text{ mmolL}^{-1}$) the three hydroxides adsorb similar amount of phosphate. When the hydroxides are treated with concentrated phosphate solutions ($> 2,0 \text{ mmolL}^{-1}$) bayerite and amorphous aluminum hydroxide incorporate much more phosphate than pseudo-boehmite. The IR and the NMR ^{27}Al and ^{31}P analysis of the adsorption products showed that when the adsorption is carried out in low concentrate phosphate solutions, the adsorbed species are surface aluminum phosphate complexes, while in samples treated with concentrated phosphate solution the products of adsorption are solid phases of aluminum phosphate. These results suggest that the incorporation of phosphate by the three aluminum hydroxides studied occur in two steps. In the first step the phosphate are adsorbed yielding surface complexes; in the second step the incorporation of phosphate occur via the process of aluminum dissolution and precipitation of an aluminum phosphate phase. The XRD analysis showed that the precipitate formed during the dissolution-precipitation process is amorphous and become crystalline after heated at $750 \text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min. The slope of the zeta potential measurements of the aqueous suspensions of the adsorption products suggests that the concentration of the phosphate solution at which the transition of phosphate incorporation by adsorption changes to phosphate incorporation by dissolution-precipitation is similar for the three hydroxides (2 mmolL^{-1}). The results showed that the incorporation of phosphate by precipitation-dissolution occur on the three hydroxides but with lower extension on pseudo-boehmite. This behavior might by related to the lower dissolution of pseudo-boehmite because it is more condensed than amorphous aluminum hydroxide and bayerite.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Hidróxidos de Alumínio

Hidróxidos de alumínio são compostos inorgânicos que podem ser obtidos pela reação entre íons alumínio e íons hidroxila em meio aquoso, ou pelo tratamento de aluminatos alcalinos com água ou dióxido de carbono (OHLWEILER, 1973). A principal fonte para obtenção de óxidos e hidróxidos de alumínio é o mineral conhecido como bauxita. Embora a bauxita seja frequentemente descrita como minério de alumínio, esta não é uma espécie mineral propriamente dita, mas sim uma mistura heterogênea de hidróxido de alumínio, silicatos de alumínio, mineral de ferro e dióxido de titânio (CONSTANTINO *et al.*, 2002).

O processo mais utilizado na indústria para obtenção de hidróxido de alumínio a partir da bauxita explora a propriedade que este material apresenta de se dissolver em meio básico, em condições moderadas de temperatura e pressão, enquanto que as impurezas presentes na bauxita permanecem no estado sólido, sendo facilmente separadas por filtração e decantação. Esta é a base do processo Bayer, utilizado principalmente para produção de óxido de alumínio (alumina).

No processo Bayer (Figura 1.1.1), a bauxita é triturada, misturada com solução de hidróxido de sódio em concentração que pode variar de 100 a 300 gL⁻¹. A mistura é mantida em temperaturas que variam entre 140-280 °C sob pressão. A solução básica reage apenas com o hidróxido de alumínio presente, que se converte em aluminato de sódio, enquanto que as outras substâncias permanecem no estado sólido sendo separadas por filtração. Em alguns casos, há necessidade de adicionar CaO durante a etapa de digestão para remover, via precipitação, os íons fosfato e carbonato presentes em solução. Após a etapa de dissolução, a solução é resfriada e diluída e adicionam-se cristais de hidróxido de alumínio (germes de cristalização) para induzir a precipitação de hidróxido de alumínio (EVANS, 1995). A maior parte de todo hidróxido de alumínio que precipita é

posteriormente convertido, via calcinação, em óxido de alumínio, que na maioria das vezes é utilizado para preparação de alumínio metálico.

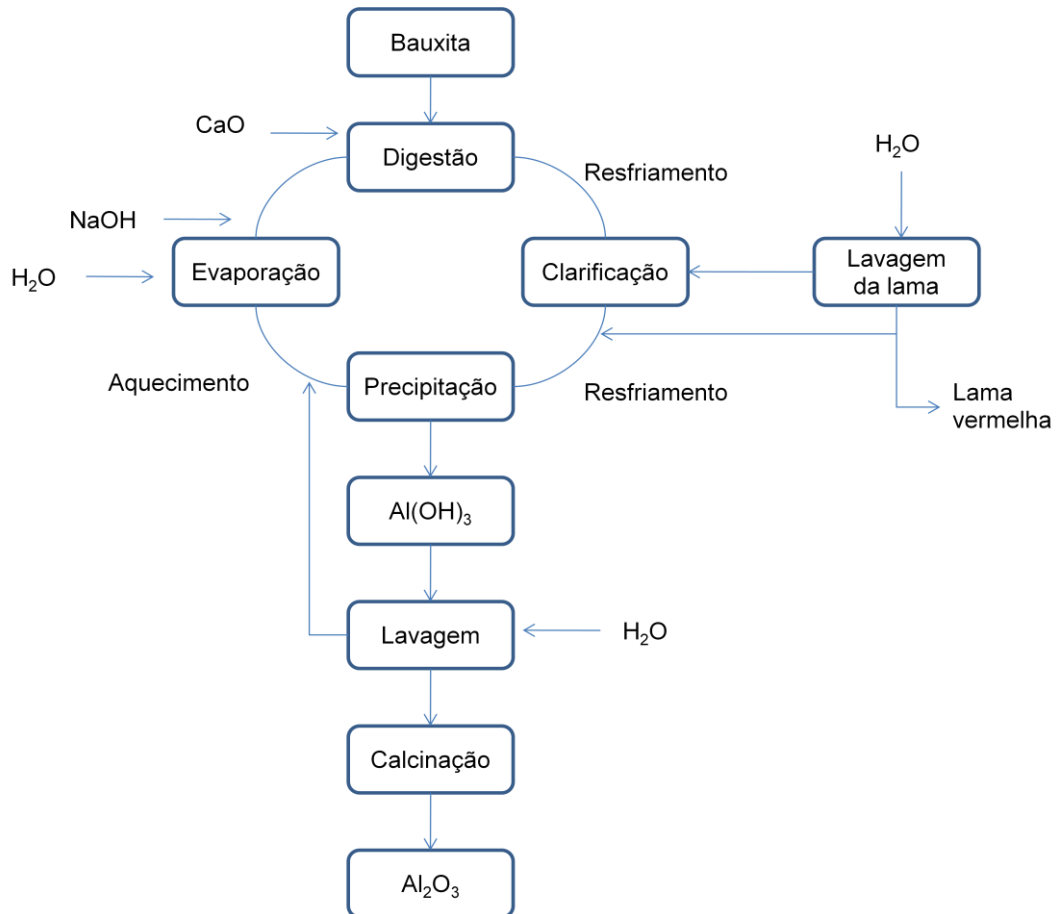


Figura 1.1.1 Diagrama simplificado do processo Bayer para produção de alumina e hidróxido de alumínio a partir da bauxita (CONSTANTINO *et al.*, 2002)

Os hidróxidos de alumínio podem existir em diferentes formas cristalinas além de sua fase amorfa. As condições nas quais a precipitação do hidróxido de alumínio ocorre é de grande importância na determinação do tipo de hidróxido de alumínio (polimorfo) a ser formado.

Os hidróxidos de alumínio cristalinos subdividem-se em duas classes, os tri-hidróxidos de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, e os óxidos-hidróxidos de alumínio, $\text{AlO}(\text{OH})$.

Os tri-hidróxidos de alumínio são representados pela bayerita, $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$, gibbsita, $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, e nordstrandita (WEFFERS; MISRA, 1987).

A gibbsita é o principal constituinte da bauxita de regiões tropicais, sendo também encontrada em alguns depósitos norte-americanos e europeus. Essa forma cristalina é a principal forma de hidróxido de alumínio obtida durante a etapa de precipitação no processo Bayer.

A estrutura cristalina da gibbsita consiste de duplas camadas de grupos OH, com íons alumínio ocupando dois terços dos sítios octaédricos entre as camadas. Os grupos OH de uma camada são dispostos sobre os grupos OH da camada adjacente formando uma estrutura do tipo AB-BA-AB-BA (WEFFERS; MISRA, 1987). A disposição dos grupos OH na estrutura cristalina da gibbsita está apresentada na figura 1.1.2.

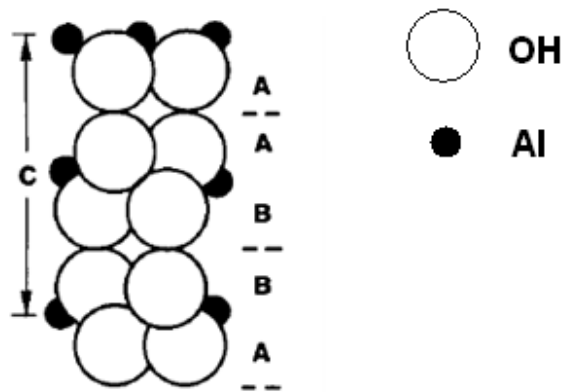


Figura 1.1.2 Representação da disposição dos grupos OH na estrutura cristalina da gibbsita (WEFFERS; MISRA, 1987)

A bayerita raramente é encontrada na natureza, sendo obtida principalmente em laboratório. Sua estrutura cristalina é bastante parecida com a da gibbsita, sendo composta por duplas camadas de grupos OH com os íons alumínio ocupando dois terços dos sítios octaédricos. A principal diferença entre as duas formas cristalinas é que, na bayerita, os grupos OH estão dispostos sobre as depressões dos grupos OH da camada adjacente, conferindo a esta forma cristalina um empacotamento mais eficiente (WEFFERS; MISRA, 1987) Na figura 1.1.3 está representado a disposição dos grupos OH que formam as camadas da estrutura cristalina da bayerita.

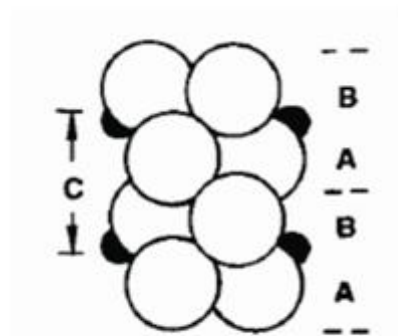


Figura 1.1.3 Representação da Disposição dos grupos OH na estrutura cristalina da bayerita (WEFFERS; MISRA, 1987)

A terceira forma de tri-hidróxido de alumínio, a nordstrandita, pode ser obtida a partir do envelhecimento do hidróxido de alumínio amorfo em água, na presença de um agente quelante, como EDTA ou etilenodiamina. É uma forma menos estudada por ser uma estrutura intermediária entre as formas α e γ -Al(OH)₃. (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997).

A segunda classe de hidróxidos de alumínio cristalinos, os óxidos-hidróxidos de alumínio, são representados pela boehmita, γ -AlOOH, pela sua forma mal cristalizada a pseudo-boehmita, e pelo diásporo, α -AlOOH.

A boehmita pode ser obtida pela neutralização de sais de alumínio ou íons aluminato em temperaturas próximas à temperatura de ebulição da água (WEFFERS; MISRA, 1987).

A estrutura cristalina da boehmita consiste de duplas camadas nas quais os átomos de oxigênio apresentam um empacotamento cúbico. Estas duplas camadas são compostas por duas moléculas de AlOOH unidas entre si, que se estendem ao longo de uma direção. Os íons hidroxila de uma dupla camada localizam-se sobre a depressão da camada adjacente, as duplas camadas são unidas por ligações de hidrogênio formadas pelos grupos hidroxila dos planos vizinhos (WEFFERS; MISRA, 1987). Na figura 1.1.4 está apresentada a disposição das moléculas de AlOOH que formam a estrutura cristalina da boehmita.

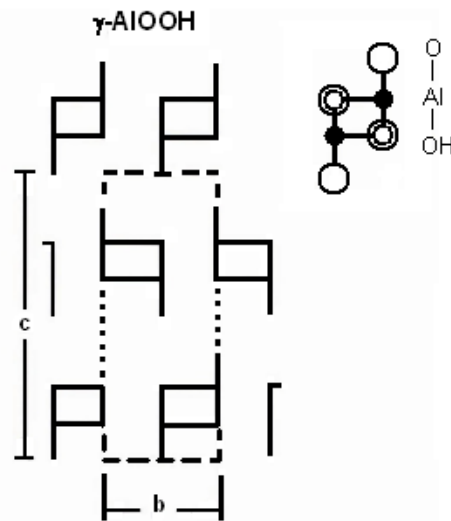


Figura 1.1.4 Representação da disposição das moléculas de AlOOH que formam a estrutura cristalina da boehmita (WEFFERS; MISRA, 1987)

A forma mal cristalizada da boehmita, denominada pseudo-boehmita, pode ser obtida pelo envelhecimento do hidróxido de alumínio amorfo em água. Esta forma é caracterizada pelo seu padrão de difração de raios X que apresenta picos largos que coincidem com as posições dos principais picos da boehmita. A largura dos picos está relacionada com moléculas de água presentes entre as camadas modificando as distâncias interplanares da estrutura, reduzindo a cristalinidade e, conseqüentemente, aumentando a largura dos picos apresentados na difração de raios X.

O diásporo, α -AlOOH, pode ser encontrado em algumas argilas ou pode ser obtido pelo tratamento hidrotérmico da boehmita. Assim como ocorre na estrutura da boehmita, a estrutura do diásporo consiste de cadeias formadas por moléculas de AlOOH, só que neste hidróxido estas cadeias organizam-se formando um empacotamento hexagonal compacto, ao contrário da boehmita que forma um empacotamento cúbico (WEFFERS; MISRA, 1987). Na figura 1.1.5 está representada a disposição das moléculas de AlOOH que formam a estrutura cristalina do diásporo.

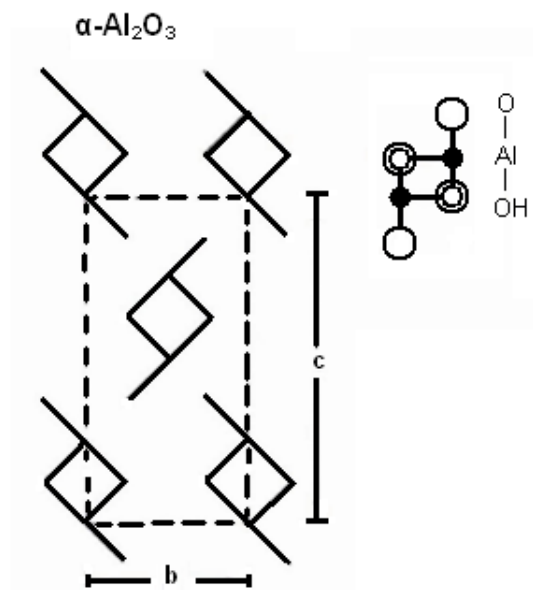


Figura 1.1.5 Representação da disposição das moléculas de AlOOH que formam a estrutura cristalina do diásporo (WEFFERS; MISRA, 1987)

A maior parte de todo hidróxido de alumínio produzido no mundo é convertido, via calcinação, em óxido de alumínio, que por sua vez, é utilizado para produção de alumínio metálico. O hidróxido de alumínio que não é utilizado para preparação de óxido é utilizado principalmente para produção de sais de alumínio, como cloreto de alumínio, sulfato de alumínio (empregado como coagulante no tratamento de água), nitrato de alumínio, entre outros (EVANS, 1995).

Além da utilização para preparação de sais de alumínio, os hidróxidos de alumínio apresentam algumas propriedades que fazem com que sejam ideais para algumas aplicações como:

Retardante de chamas: Os hidróxidos são adicionados a alguns materiais poliméricos, para dificultar a propagação de chamas durante incêndios. A eficiência do hidróxido de alumínio como retardante de chamas em alguns polímeros, está relacionada com a temperatura na qual o hidróxido de alumínio é convertido em óxido de alumínio. Em temperaturas superiores a 200 °C o hidróxido de alumínio se decompõe formando alumina e vapor d'água. Esta decomposição é endotérmica, o que reduz a temperatura do polímero durante a queima, reduzindo a taxa de

decomposição do polímero. O vapor d'água liberado na decomposição do hidróxido de alumínio dilui os gases combustíveis ao redor do material e dificulta o acesso do oxigênio à superfície do material, dificultando a propagação das chamas (EVANS, 1995).

Abrasivos em cremes dentais: A dureza apresentada pelos hidróxidos de alumínio faz com que este composto seja empregado como abrasivo em cremes dentais, pois possui dureza alta o bastante para remoção da sujeira nos dentes e baixa o suficiente para não comprometer sua estrutura (EVANS, 1995).

Os hidróxidos de alumínio são empregados na indústria farmacêutica na forma de suspensão, administrada por via oral, que tem como objetivo combater a acidez estomacal.

A grande variedade de aplicações industriais apresentadas pelos hidróxidos de alumínio faz com que o estudo desta classe de substância seja bastante viável economicamente, pois estes estudos podem fornecer informações para melhoria dos materiais já existentes, além de possibilitar a descoberta de novas aplicações para os hidróxidos de alumínio.

1.2 Fosfatos

Fosfatos são ésteres ou sais de oxoácidos de fósforo (v). O grupo de mineral mais importante para produção de fosfatos são as apatitas que possuem fórmula geral $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$.

Os fosfatos desempenham um papel importante na manutenção da vida, pois estão presentes no DNA e RNA das células, estão envolvidos em alguns processos metabólicos e exercem funções estruturais estando presentes na composição dos ossos na forma de fosfato de cálcio (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997).

A maior parte de toda apatita extraída das rochas é utilizada para produção de ácido fosfórico, que por sua vez, é utilizado principalmente para produção de fertilizantes. A utilização de fosfatos como fertilizantes é bastante antiga, os incas, antes da chegada dos espanhóis utilizavam

excrementos como fertilizantes. Estes excrementos possuíam um alto teor de fosfato e amônia o que promovia o crescimento de suas plantações. Registros históricos mostram que no século XVIII, os agricultores de algumas regiões da Inglaterra utilizavam ossos moídos, uma fonte rica em fosfato de cálcio, como adubos em suas plantações (ALBUQUERQUE, 1996).

Além da utilização de fosfato para produção de fertilizantes, estes compostos são empregados na produção de detergentes, agentes de limpeza industrial, tratamento de água, suplementos para nutrição animal entre outros.

Existem diversos tipos de fosfato, desde fosfatos simples, contendo apenas um grupo PO_4 , até fosfatos mais complexos conhecidos como fosfatos condensados. Na tabela 1.2.1 estão apresentados os nomes e as estruturas de alguns dos diversos tipos de fosfatos existentes.

Embora os fosfatos possam existir em diferentes formas, a estrutura geral de todos os fosfatos é bastante simples. Os átomos de fósforo presentes possuem número de coordenação 4, e deve existir ao menos uma unidade P-O. Nos ácidos, no mínimo um grupo P-OH deve estar presente, e o hidrogênio neste grupo é ionizável. Alguns fosfatos apresentam ligações P-H, nestes casos o hidrogênio ligado ao fósforo não é ionizável. A formação das cadeias nos fosfatos condensados ocorre via ligação P-O-P, ou via ligação P-P.

Além de existir uma ampla variedade de fosfatos, um mesmo oxoácido de fósforo pode formar uma grande variedade de sais, pela substituição sucessiva dos hidrogênios ionizáveis por outros átomos. O ácido ortofosfórico pode formar até dez espécies diferentes de fosfatos de sódio, muitas destas espécies diferindo apenas no grau de hidratação como, por exemplo, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Esta grande variedade de compostos que os fosfatos podem formar, faz com que os fosfatos possuam aplicações tão diversificadas.

Tabela 1.2.1. Estrutura química dos oxo-ácidos de fósforo (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997)

Fórmula/Nome	Estrutura	Fórmula/Nome	Estrutura
H_3PO_4 Ácido (orto)fosfórico		H_3PO_5 Ácido peroxomonofosfórico	
$H_4P_2O_7$ Ácido difosfórico ou pirofosfórico		$H_4P_2O_8$ Ácido peroxodifosfórico	
$H_5P_3O_{10}$ Ácido trifosfórico		$H_4P_2O_6$ Ácido hipofosfórico	
$H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ Ácido polifosfórico		$H_4P_2O_5$ Ácido isohipofosfórico	
$(HPO_3)_3$ Ácido ciclo-trimetafosfórico		H_3PO_3 Ácido fosfônico	
$(HPO_3)_4$ Ácido ciclo-tetrametafosfórico		$H_4P_2O_5$ Ácido difosforoso ou pirofosforoso	
$(HPO_3)_n$ Ácido polimetafosfórico		H_3PO_2 Ácido hipofosforoso	

1.3 Interações entre fosfatos e hidróxidos de alumínio

A interação entre hidróxido de alumínio e íons fosfato tem sido assunto de muito interesse em diversas áreas do conhecimento, como

química de materiais (LIMA, 1991), química de solos (HSU, 1965), química ambiental (TANADA, 2001) entre outras.

A utilização crescente de fertilizantes à base de fosfato a partir do século XIX estimulou os químicos de solo a investigar o papel dos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio na fixação de fosfato, e a influência que estes compostos exercem na troca de fosfato entre os sedimentos e água presente no solo (LIJKLEMA, 1980).

Um problema associado com o uso indiscriminado de fertilizantes à base de fosfato é que um grande volume destes fertilizantes atinge rios e lagos, aumentando a concentração de fosfato nestes corpos d'água. O aumento da concentração de fosfato nas águas pode promover a proliferação excessiva de algumas algas e bactérias causando um fenômeno conhecido como eutrofização. Estas algas e bactérias consomem grande parte do oxigênio dissolvido na água dificultando a sobrevivência das outras espécies.

Tanada (2001) estudou a adsorção de fosfato em hidróxido de alumínio (boehmita), com objetivo de verificar se é possível utilizar esta substância no tratamento de água para a remoção de fosfato. O estudo concluiu que o hidróxido de alumínio conseguiu adsorver seletivamente os íons fosfato em solução, sendo, portanto possível sua utilização como adsorvente de fosfato. Observou-se que a taxa de adsorção de fosfato é mais rápida que a taxa de adsorção de outros adsorvatos (sulfato, nitrato, carbonato e cloreto), e a quantidade de fosfato adsorvido é dependente do pH, sendo que em pH próximo de 4,5 a adsorção é máxima.

A interação entre hidróxido de alumínio e fosfato possui importância na medicina. Hiperfosfatemia, seguida de hiperparatireoidismo é uma doença comum entre pessoas que passam por hemodiálise por longos períodos em função de disfunção renal crônica. Boehmita micro-cristalina apresentou-se como um potencial adsorvente para redução dos níveis de fosfato nos pacientes que sofrem de hiperfosfatemia. Este hidróxido de alumínio adsorve quantidades maiores de fosfato que o hidróxido de alumínio amorfo, com a vantagem de ser menos solúvel em meio ácido, o que

reduziria os efeitos colaterais causados pela liberação de alumínio no organismo (IKAWA *et al.*, 1993).

Uma das aplicações da interação entre hidróxido de alumínio e íons fosfato na área de química de materiais é na preparação de espumas cerâmicas sólidas. Lima *et al.*, (2001) demonstram que dispersões de hidróxido de alumínio em solução de fosfato, contendo íons sódio, levam à formação de pós que expandem por aquecimento formando espumas cerâmicas sólidas. A obtenção dos pós-precursores de espumas está diretamente relacionada com as composições dos mesmos expressos em termos de relações molares P/Al e Na/Al. As espumas cerâmicas são formadas pelo aquecimento dos pós em temperaturas superiores a 600 °C por tempos superiores a 15 minutos.

A grande importância da interação entre hidróxido de alumínio com fosfato fez com que diversos estudos fossem realizados com o objetivo de entender como esta reação ocorre.

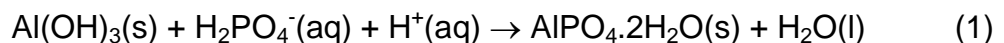
Diversos mecanismos já foram propostos para explicar a interação entre hidróxido de alumínio com íons fosfato. Guan, Chen e Shang (2007) estudaram a adsorção de fosfatos condensados em hidróxido de alumínio amorfo. Neste trabalho foi utilizado pirofosfato de sódio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), tripolifosfato de sódio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) como substâncias modelo de fosfato condensado. O estudo revelou que a adsorção ocorre em dois estágios: (1) adsorção rápida (cerca de 1 hora); e (2) adsorção lenta (1-24 horas). A adsorção rápida estava de acordo com o modelo de Freundlich enquanto que a adsorção lenta segue uma cinética de primeira ordem. A energia de ativação mais baixa apresentada durante o primeiro estágio revelou que, nesta etapa, a adsorção é controlada por um processo de difusão, enquanto que as energias de ativação mais elevadas apresentadas na segunda etapa indica que neste estágio a adsorção é quimicamente controlada. O estudo revelou que o hidróxido de alumínio na superfície contribui mais para a adsorção de fosfatos condensados que o restante do sólido (GUAN, CHEN, SHANG, 2007).

Segundo Bache (1964 *apud* LOOKMAN *et al.* 1996) mecanismo de adsorção de fosfato ocorre em três etapas: Na primeira etapa ocorre

quimisorção de pequenas quantidades de íons ortofosfato, na segunda ocorre precipitação de uma fase separada de fosfato e por último, ocorre adsorção de fosfato sobre o precipitado formado na etapa anterior.

Outro modelo, proposto por Barrow (1985 *apud* LOOKMAN *et al.*, 1996) e Bolan *et al.* (1985 *apud* LOOKMAN *et al.*, 1996) considera que a adsorção de fosfato ocorre em duas etapas: na primeira, ocorre interação entre os íons fosfato divalentes com a superfície carregada do hidróxido, gerando um gradiente de difusão. Na segunda etapa, o gradiente de difusão criado, faz com que ocorra uma difusão dos íons fosfato adsorvidos, resultando em uma redistribuição do fosfato adsorvido para o interior das partículas.

Van Riemsdijk e Lyklema (1980) propuseram um modelo no qual o mecanismo de adsorção em concentração baixa de fosfato é diferente do mecanismo nas concentrações altas. Segundo este modelo, quando a concentração de fosfato é baixa, a incorporação de fosfato ocorre via adsorção, isto é, formação de complexo superficial, possivelmente por substituição dos grupos hidroxila da superfície por grupos fosfato. Alguns modelos já foram propostos com o objetivo de explicar como ocorre este fenômeno de adsorção, como os trabalhos apresentados por Dzombak e Morel (1990 *apud* LOOKMAN *et al.*, 1996); Goldberg (1992 *apud* LOOKMAN *et al.*, 1996); Hiemstra e Van Riemsdijk (1996). Quando a concentração de fosfato é alta, Van Riemsdijk e Van der Zee (1991) propõe que ocorra a formação de precipitado de fosfato alumínio sobre a superfície do hidróxido, de acordo com a equação 1.



Embora a formação de fosfato de alumínio tenha sido identificada por métodos como, espectroscopia na região do infravermelho (NANZYU, 1984) e ressonância magnética nuclear de ³¹P (KIM; KIRCKPATRICK, 2004), determinar quando o mecanismo de dissolução-precipitação passa a prevalecer sobre o mecanismo de adsorção nem sempre é possível

utilizando estas técnicas, pois a mudança de mecanismo parece ocorrer de forma gradativa, sendo de difícil visualização por técnicas espectroscópicas.

Li e Stanforth (2000) identificaram o início do mecanismo de precipitação no sistema goetita (α -FeOOH) - fosfato, utilizando medidas de potencial zeta. O trabalho conclui que o potencial zeta decresce com a adsorção de fosfato, apresentando dois estágios de queda. O primeiro estágio, no qual a queda do potencial zeta é acentuada é atribuído ao processo de adsorção, onde ocorre substituição dos grupos hidroxila protonados por grupos fosfato, resultando em um potencial zeta negativo. No segundo estágio, a queda do potencial zeta é bem menos acentuada em função da formação de um precipitado decorrente do processo de dissolução-precipitação. Esta nova camada não promove uma grande mudança no potencial zeta, uma vez que a adição de uma nova camada sobre a superfície não modifica os grupos responsáveis pela carga superficial. As pequenas variações apresentadas no potencial zeta ocorrem em função da nova camada ser rica em fosfato, resultando em um potencial ligeiramente menor, porém o decréscimo do potencial é muito mais baixo que na adsorção. Através da observação da mudança da inclinação da curva de potencial zeta, foi possível identificar o início do processo de dissolução-precipitação.

1.4 Adsorção

Vários processos químicos, físicos e biológicos podem acontecer na região de separação entre duas fases, ou ser iniciados nesta interface. O aumento da concentração de uma substância na interface, quando comparada com a concentração desta substância nas fases vizinhas é denominado adsorção. Dependendo dos tipos de fases postas em contato, podem-se obter sistemas do tipo: líquido-líquido, líquido-gás, sólido-líquido, sólido-gás. Dentre os sistemas apresentados, os mais estudados são os sistemas sólido-líquido e sólido-gás, nestes sistemas, o termo fluido é usado

para designar o gás ou líquido em contato com o sólido (DĄBROWSKY, 2001).

Dependendo do tipo de interação que existe no processo de adsorção pode-se ter adsorção física e adsorção química. Na adsorção física (ou fisissorção), a energia envolvida é da ordem de grandeza da energia de vaporização (ou condensação). As espécies adsorvidas (adsorvato) são mantidas “presas” à superfície por forças fracas do tipo Van der Waals, e pode ocorrer a formação de camadas múltiplas de adsorvato sobre o adsorvente. Devido à baixa energia envolvida no processo de fisissorção este tipo de adsorção geralmente possui cinética rápida (atinge o equilíbrio rapidamente) e são estáveis até temperaturas abaixo de 150 °C (INGLESAKIS; POULOPOULOS, 2006).

Na adsorção química (quimissorção) ocorre troca de elétrons entre alguns sítios específicos da superfície e o adsorvato, formando ligações tão fortes quanto as ligações químicas. Uma vez que o adsorvato só pode interagir com alguns sítios específicos do adsorvente, na quimissorção ocorre apenas a formação de monocamadas, ao contrário do que ocorre na fisissorção.

A energia de ativação para quimissorção é mais alta que a energia de ativação da fisissorção como pode ser visto no diagrama de energia apresentado na figura 1.4.1. A maior energia de ativação necessária para a formação da interação adsorvato-adsorvente durante a quimissorção, faz com que este tipo de adsorção ocorra mais lentamente que a fisissorção (INGLESAKIS; POULOPOULOS, 2006).

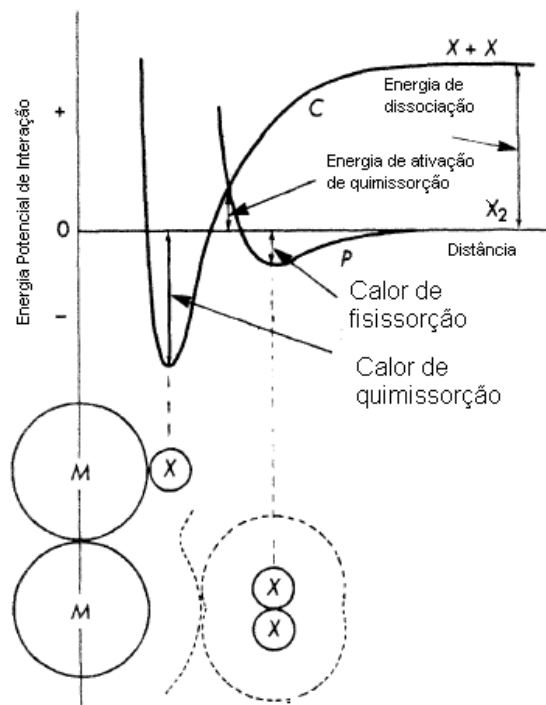


Figura 1.4.1. Curvas de energia potencial para adsorção física e adsorção química (SHAW, 1994)

O estudo da adsorção a partir de soluções possui grande importância tecnológica, como na área de separação industrial de misturas líquidas, além de processos para tratamento de água, entre outras. (DĄBROWSKY, 2001; ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999).

Os estudos de adsorção a partir de soluções geralmente são divididos em dois tipos de casos, um no qual a concentração do adsorvato é baixa, e outro no qual a concentração do adsorvato em solução é alta.

Geralmente os estudos de adsorção sólido-líquido a partir de soluções são realizados em concentrações baixas, uma vez que nestes casos pode-se tratar o sistema de forma muito parecida com um sistema sólido-gás.

Dois modelos são geralmente utilizados para explicar a adsorção nestes sistemas, o modelo de Langmuir admite que ocorra a formação de monocamadas do adsorvato, sobre a superfície do adsorvente. O soluto além desta monocamada é considerado como fazendo parte do seio da solução e não como uma espécie adsorvida (ADAMSON; GAST, 1997).

O segundo modelo, conhecido como modelo de Freundlich admite que além da camada diretamente ligada à superfície, ocorra a formação de uma camada interfacial, isto é, formação de multicamadas que persistem por muitos diâmetros moleculares (ADAMSON; GAST, 1997).

Uma vez que em soluções diluídas a adsorção a partir de soluções pode ser receber um tratamento semelhante à adsorção sólido-gás, muitos trabalhos desconsideram a competição existente entre soluto e solvente pelos sítios ativos do adsorvente e utilizam as equações de Langmuir (equação 2) e Freundlich (equação 3) para obtenção das isotermas de adsorção (UNOB *et al.*, 2007; GUAN; CHEN; SHANG, 2005).

$$\frac{c}{\frac{x}{m}} = a \cdot b \cdot \left(\frac{c}{1+b \cdot c} \right) \quad (2)$$

$$\frac{x}{m} = k c^n \quad (3)$$

Onde: c = concentração do adsorvato no equilíbrio

x = quantidade adsorvida

m = massa de adsorvente

a = capacidade de adsorção do adsorvente para um adsorvato
(está relacionado com a área do adsorvato)

b = constante relacionada com a entalpia de adsorção

k e n = constantes, com n > 1

2. Objetivos

2.1 Objetivos Gerais

Entender as diferenças na interação entre íons ortofosfato em solução, com três formas de hidróxido de alumínio, bayerita, pseudo-boehmita e hidróxido de alumínio amorfo.

2.2 Objetivos específicos

Obter isotermas de adsorção de fosfato para os três hidróxidos.

Identificar as diferenças na incorporação de fosfato pelas três formas de hidróxido de alumínio.

Caracterizar os produtos formados após a incorporação de fosfato pelos três hidróxidos de alumínio.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e Reagentes

Hidróxido de Alumínio P.A. ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (Synth)

Hidróxido de Sódio P.A. (Nuclear)

Ácido Clorídrico (HCl) 36,5 - 38,0% (Chemco)

Nitrato de Alumínio P.A. ($\text{AlNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Synth)

Ácido Fosfórico (H_3PO_4) 85% (Chemco)

Fosfato de Sódio (NaH_2PO_4) (Synth)

Molibdato de Amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$) (F. Maia)

Metavanadato de Amônio NH_4VO_3 (Nuclear)

3.2 Preparação dos hidróxidos de alumínio

3.2.1 Preparação da bayerita

A preparação da bayerita foi feita via reação de precipitação a partir de soluções de hidróxido de sódio e nitrato de alumínio. A metodologia para a síntese foi adaptada da metodologia descrita por Hochepped, Ilioukhina e Berger (2003).

Um volume de 500 mL da solução de NaOH 3 molL^{-1} foi gotejado lentamente sobre 500 mL solução de AlNO_3 1 molL^{-1} , a adição da base foi feita sob agitação e a temperatura mantida a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ em um banho termostaticado. Após a adição da base, o sistema permaneceu sob agitação por mais duas horas e durante este período, o pH da mistura reacional foi ajustado para 9 mediante a adição de solução de NaOH 6 molL^{-1} . Após o período de agitação, o gel obtido foi lavado até que o pH da água de lavagem se aproximasse da neutralidade com o objetivo de remover o excesso de base e os íons nitrato. Após as lavagens, o gel foi seco em temperatura ambiente por três semanas. O sólido seco obtido foi moído em

moinho de bolas por 24 horas com o intuito de uniformizar o tamanho das partículas.

3.2.2 Preparação da pseudo-boehmita

O hidróxido de alumínio na forma de pseudo-boehmita foi preparado envelhecendo-se o hidróxido de alumínio amorfo em água por 2 horas, seguido de secagem em estufa à 100°C por 24 horas. Após a secagem, o sólido foi moído em moinho de bolas por 24 horas.

3.2.3 Hidróxido de alumínio amorfo

O hidróxido de alumínio amorfo utilizado foi o reagente P.A. da marca Synth, o hidróxido foi submetido à moagem por um período de 24 horas.

3.3 Caracterização

3.3.1 Difractometria de raios X

A difratometria de raios X foi utilizada com o objetivo de identificar as fases cristalinas das amostras. Esta determinação foi realizada comparando os difratogramas obtidos com os encontrados na literatura. Utilizou-se um gerador de raios X modelo (XRD-6000-SHIMADZU), equipado com um tubo de raios X de cobre ($\lambda = 1,54056$ nm), voltagem de 40,0kV, corrente de 30 mA, fendas (divergência = 1,00 deg, espalhamento = 1,00 deg, recebimento = 0,30 mm). A varredura foi contínua theta-2theta, com velocidade de 2,00 graus/min em intervalos de 0,02 graus. As amostras foram pulverizadas em almofariz de ágata e colocadas em porta amostras de vidro para aquisição dos difratogramas.

3.3.2 Determinação da área superficial específica e volume de poros

A determinação da área superficial específica foi realizada através de técnicas de adsorção de nitrogênio, utilizando-se o Analisador Automático de Adsorção Física Micromeritics, modelo ASAP 2010. As amostras foram previamente secas sob pressão reduzida em temperatura próxima a 80 °C por um período de 24 horas para a remoção de água adsorvida na superfície da amostra.

3.3.3 Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA)

As análises termogravimétricas e análises térmicas diferenciais foram realizadas em uma balança termogravimétrica SHIMADZU, modelo DTG-60H. A faixa de temperatura utilizada foi da temperatura ambiente a 750 °C, com velocidade de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹, em atmosfera de nitrogênio.

3.3.4 Determinação do teor alumínio dos hidróxidos

A determinação do teor de alumínio dos hidróxidos utilizados no trabalho foi feita por espectroscopia de absorção atômica. Esta determinação foi realizada nos laboratórios da agência FUNMINERAL utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer modelo Analyst 200. As amostras foram dissolvidas em ácido clorídrico e foi adicionado potássio à solução obtida para a determinação do teor de alumínio nas amostras.

A mesma técnica foi utilizada para determinação do teor de alumínio nas amostras de hidróxido de alumínio após a reação com fosfato.

3.3.5 Determinação do ponto isoelétrico

Determinou-se o ponto isoelétrico dos hidróxidos de alumínio utilizando-se um equipamento para medidas de potencial zeta, Zeta Sizer

modelo Nano-ZS Malvern Instruments, e um titulador automático modelo MPT-2 Malvern Instruments. As amostras foram preparadas suspendendo-se 0,1 g dos hidróxidos em 50 mL de água deionizada. As amostras foram colocadas em ultra-som por 10 minutos com o objetivo de desfazer agregados deixando a suspensão o mais homogênea possível. Após o período no ultra-som, as amostras ficaram sob repouso por 20 minutos e uma alíquota de 10 mL foi retirada da camada superior da suspensão, filtrada em membranas Uniflo 25/0,2 RC Schleicher & Schell e o filtrado foi utilizado para determinação do ponto isoelétrico. A titulação das amostras foi realizada utilizando-se soluções de HCl e NaOH.

3.3.6 Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão foi realizada no IQ-UNICAMP, empregando o microscópio eletrônico de transmissão Zeiss CEM 902. Os sólidos foram dispersos em álcool isopropílico e as suspensões foram sonicadas por 5 minutos. Após 30 minutos de repouso, a suspensão sobrenadante foi coletada e gotejada sobre uma tela de cobre previamente recoberta com nitrato de celulose e carbono.

3.4 Ensaio de Adsorção

Os estudos de adsorção de fosfato nos hidróxidos de alumínio foram realizados preparando-se suspensões dos hidróxidos de alumínio em soluções contendo ácido fosfórico e hidróxido de sódio nas mesmas concentrações.

As suspensões foram agitadas por 24 horas, o pH foi ajustado para 5 pela adição de algumas gotas de solução de HCl, a temperatura foi mantida constante em 25 °C em um banho termostatizado.

Na figura 3.4.1 está apresentado o esquema de como foram realizados os estudos de adsorção.

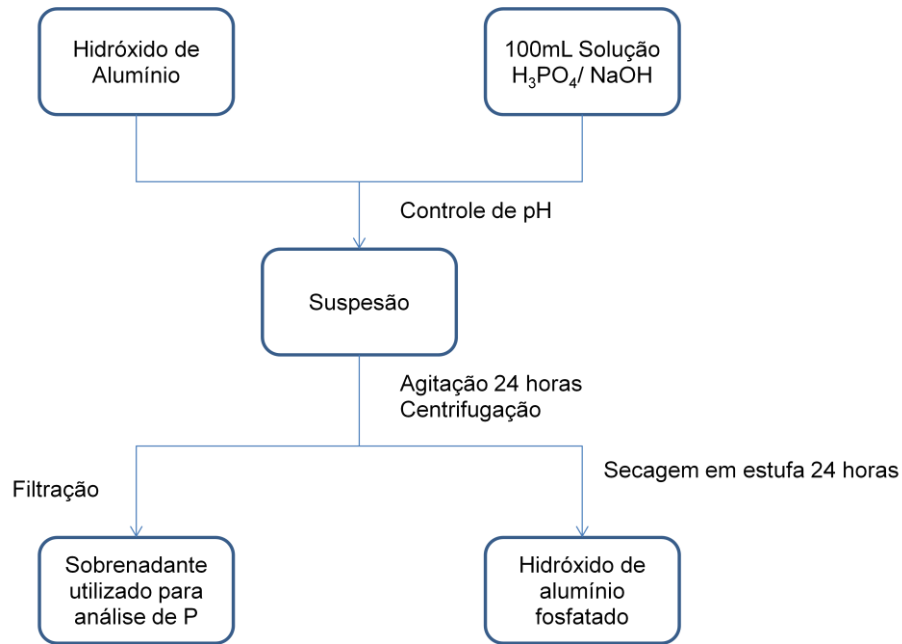


Figura 3.4.1 Esquema de realização dos ensaios de adsorção

Para obtenção da isoterma de adsorção de fosfato nos hidróxidos de alumínio foram preparadas 16 soluções com concentrações diferentes de fosfato. Estas soluções foram utilizadas para o preparo das suspensões dos hidróxidos de alumínio, resultando em 16 suspensões para cada tipo de hidróxido de alumínio. As concentrações das soluções e as massas de hidróxido de alumínio utilizadas para o preparo das suspensões estão apresentadas na tabela 3.4.1. Observa-se na tabela que quando a concentração de fosfato em solução é alta, a massa de hidróxido de alumínio utilizada foi maior que a massa utilizada nas amostras tratadas com soluções menos concentradas. Este aumento da massa de hidróxido de alumínio nestas amostras foi feito com o objetivo de garantir que fosse possível verificar mudança na concentração de fosfato em solução após o experimento de adsorção.

Tabela 3.4.1. Relação das concentrações das soluções e massas de hidróxido de alumínio utilizadas no preparo das suspensões.

Solução	Concentração de H ₃ PO ₄ e NaOH (molL ⁻¹)	Massa de hidróxido de Alumínio (g).
1	0,0005	0,2
2	0,0075	0,2
3	0,010	0,2
4	0,0125	0,2
5	2,0 10 ⁻³	0,2
6	3,0 10 ⁻³	0,2
7	4,0 10 ⁻³	0,2
8	5,0 10 ⁻³	0,2
9	0,025	1,0
10	0,050	1,0
11	0,075	1,0
12	0,1	1,0
13	0,2	1,0
14	0,3	1,0
15	0,4	1,0
16	0,5	1,0

As amostras dos hidróxidos de alumínio tratadas com fosfato serão nomeadas com base na solução utilizada na sua preparação, dessa forma, a amostra receberá o nome do hidróxido seguido de um número, onde o número representa a solução apresentada na tabela 3.3.1. Assim, a amostra AM-9 representa a amostra de hidróxido de alumínio amorfo (AM) tratada com a solução 9 que, apresenta concentração de H₃PO₄ e NaOH igual a 0,025 molL⁻¹. De forma análoga nomeamos as amostras de pseudo-boehmita (PB) e bayerita (BA).

3.5 Determinações das quantidades de fósforo incorporado aos hidróxidos

A determinação da quantidade de fósforo incorporado aos hidróxidos de alumínio foi feita utilizando-se o método colorimétrico do ácido vanadomolibdofosfórico (EATON *et al.*, 1995). As medidas foram feitas em um espectrofotômetro UV-VIS Bioespectro modelo SP-220.

A quantidade de fósforo incorporada aos hidróxidos foi determinada através da análise do sobrenadante das suspensões. Os sobrenadantes foram filtrados em membranas Uniflo 25/0,2 RC Schleicher & Schwell para evitar a interferência de material particulado na análise. A quantidade de fósforo incorporado aos hidróxidos foi calculada subtraindo-se a quantidade de fósforo presente no sobrenadante obtido após o ensaio de adsorção, da quantidade de fósforo presente em solução antes do ensaio de adsorção.

3.6 Medidas de potencial zeta após a adsorção de fosfato

As medidas de potencial zeta após a adsorção de fosfato foram realizadas suspendendo-se 5 mg dos hidróxidos de alumínio fosfatados, previamente pulverizados em almofariz de ágata, em 5mL de água deionizada. O pH das suspensões foi ajustado para 5 pela adição de solução de HCl. As suspensões foram filtradas em membrana Uniflo 25/0,2 RC Schleicher & Schwell e o filtrado utilizado para determinação do potencial zeta.

3.7 Variação da estrutura cristalina dos hidróxidos após a adsorção de fosfato

Para realização do estudo da variação da estrutura cristalina da bayerita e da pseudo-boehmita após a adsorção de fosfato, foram preparadas novas suspensões destes hidróxidos em solução de H_3PO_4 e

NaOH. A metodologia de preparo destas novas suspensões foi semelhante à metodologia apresentada no item 3.4. Na tabela 3.7.1 estão apresentadas as concentrações das soluções, as massas de hidróxido de alumínio utilizadas e o tempo de adsorção.

Tabela 3.7.1. Condições de preparo de amostras para estudo da variação da estrutura cristalina com adsorção de fosfato

Solução	Concentração H ₃ PO ₄ e NaOH /molL ⁻¹	Massa do hidróxido de alumínio/ g	Tempo de adsorção/ horas
1	0,0005	0,2	24
2	0,0075	0,2	24
12	0,1	1,0	24
16	0,5	1,0	96

As amostras tratadas com a solução 16 da tabela 3.7.1 e mantidas sob agitação de 96 horas serão nomeadas, colocando-se o nome do hidróxido, seguido do número da solução e por último a indicação 96h, para indicar o tempo de agitação.

3.8 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Com o objetivo de tentar identificar o tipo de interação entre os íons fosfato e os hidróxidos de alumínio, obteve-se o espectro de amostras de hidróxido de alumínio antes e após adsorção de fosfato. Para facilitar a interpretação dos espectros, obteve-se o espectro de fosfato de alumínio sintetizado no laboratório.

Os espectros de infravermelho das amostras foram obtidos em um espectrômetro Bomem MB-Series. As amostras foram pulverizadas em almofariz de ágata, diluídas em KBr e prensadas para obtenção de pastilhas. Os espectros foram obtidos com 128 varreduras.

As amostras utilizadas para obtenção dos espectros foram os hidróxidos de alumínio puros, as amostras preparadas com soluções 2, 7 e 12 e o fosfato de alumínio precipitado.

3.9 Síntese do fosfato de alumínio

Fosfato de alumínio foi obtido via reação de precipitação, 100 mL de solução $1,0 \text{ molL}^{-1}$ de NaH_2PO_4 foram adicionados a 50 mL de solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1 molL^{-1} . Após a precipitação o sólido foi lavado várias vezes para remoção de nitrato e fosfato em excesso e seco em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas.

3.10 Ressonância magnética nuclear de ^{31}P e ^{27}Al com polarização cruzada e giro no ângulo mágico (RMN CP/MAS)

Os espectros de RMN CP/MAS de ^{31}P e ^{27}Al foram obtidos em um equipamento BRUKER modelo Avance III 500, com sonda de 4mm MAS probehead. Os espectros de ^{31}P foram obtidos com frequência de 202,45 MHz e giro de 7 kHz, enquanto que para os espectros de ^{27}Al utilizou-se frequência de 130,31 MHz e giro de 7KHz.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difractometria de raios X

Na figura 4.1.1 estão apresentados os difratogramas de raios X das amostras utilizadas no trabalho. Observa-se no difratograma “a” a presença de picos intensos característicos de bayerita (WEFFERS; MISRA, 1987; LEFRÈVE; FÉDOROFF, 2002; ISOBE *et al.*, 2003), confirmando que a fase obtida via reação de precipitação era a fase desejada.

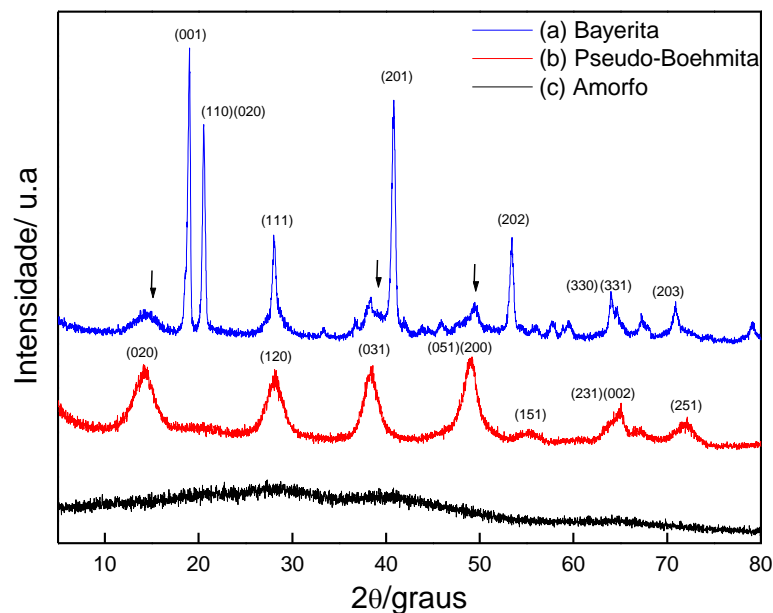


Figura 4.1.1 Difractograma e raios X dos hidróxidos de alumínio

É possível identificar neste difratograma a presença de picos largos (picos marcados com ↓) característicos de pseudo-boehmita (WEFFERS; MISRA, 1987). A formação de pseudo-boehmita durante a reação de precipitação deve ter ocorrido devido à formação de hidróxido de alumínio amorfo, seguida de conversão deste hidróxido amorfo à pseudo-boehmita.

Uma vez que a pseudo-boehmita é considerada uma etapa de transição no envelhecimento do hidróxido de alumínio amorfo e considerando que a pseudo-boehmita, quando envelhecida em meio básico pode se converter em bayerita (WEFFERS; MISRA, 1987), é possível

concluir que o período de agitação de duas horas após a reação de precipitação não foi suficiente para obtenção de bayerita pura.

O difratograma “b” na figura 4.1.1 confirma que o envelhecimento do hidróxido de alumínio amorfo em água seguido de secagem em estufa levou à formação de pseudo-boehmita.

A ausência de picos no difratograma “c” mostra que o reagente da marca Synth era amorfo.

4.2 Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA)

Na figura 4.2.1 estão apresentadas as curvas de TG e DTA da amostra de hidróxido de alumínio amorfo puro.

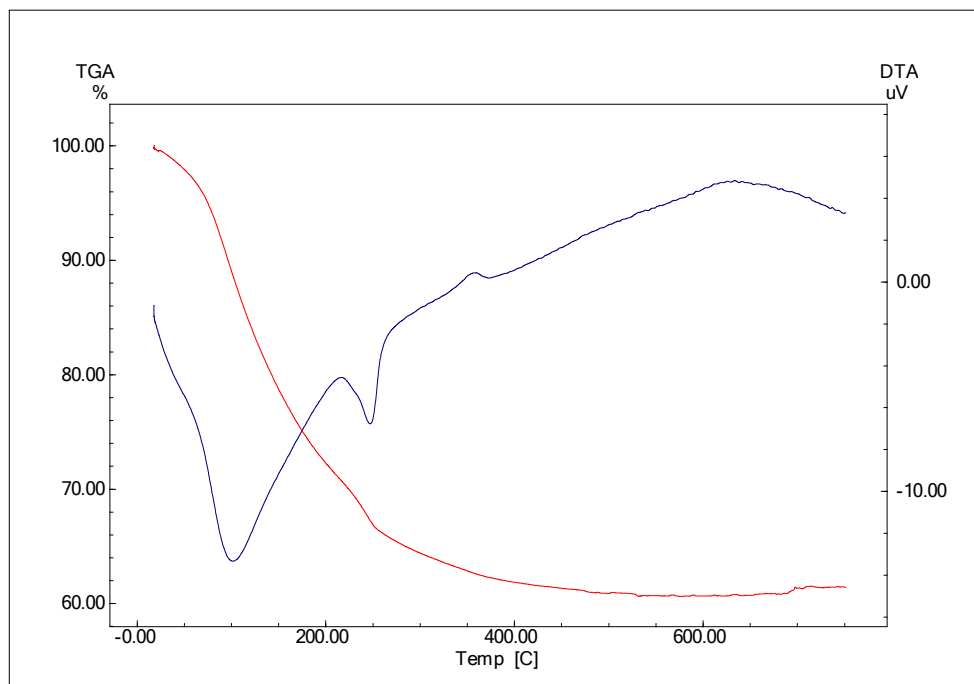


Figura 4.2.1 Curvas de TG (vermelho) e DTA (azul) do hidróxido de alumínio amorfo puro

Na curva de DTA do hidróxido amorfo observam-se dois picos endotérmicos, o primeiro pico em 100 °C é atribuído à remoção de água adsorvida à superfície do hidróxido. O segundo pico aparece na temperatura de 251 °C, este pico está próximo do pico encontrado por Rat'ko *et al.*,

(2003) em 221 °C que é atribuído à decomposição do hidróxido de alumínio amorfo com formação de água e óxido de alumínio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Na curva de TG observa-se que ocorre perda de massa em três etapas. A primeira etapa de perda de massa inicia-se em temperatura abaixo da temperatura na qual se iniciou a análise e termina em temperatura próxima de 90°C. A perda de massa nesta etapa foi de 0,499 mg (8,5 %). A segunda etapa inicia-se em 92 °C e termina em 207 °C, apresentando perda de massa de 1,41 mg (19,45%). Estas duas primeiras etapas de perda de massa são decorrentes da remoção de moléculas de água e gases adsorvidos na superfície da amostra. A terceira etapa de perda de massa inicia-se em 218 °C e termina em 488 °C, ocorre perda de 0,554 mg (9,44 % da massa total), essa etapa de perda de massa corresponde à liberação de água decorrente da reação de decomposição do hidróxido de alumínio amorfo. A perda de massa total apresentada na curva de TG foi de 2,46 mg (39,03% da massa total). A grande quantidade de perda de massa apresentada pela decomposição do hidróxido de alumínio indica que este hidróxido possui um alto grau de hidratação, o que resulta em um teor de alumínio mais baixo na amostra, como será apresentado no item 4.3.

Nas figuras 4.2.2 e 4.2.3 estão apresentados as curvas de TG e DTA das amostras de pseudo-boehmita e bayerita respectivamente.

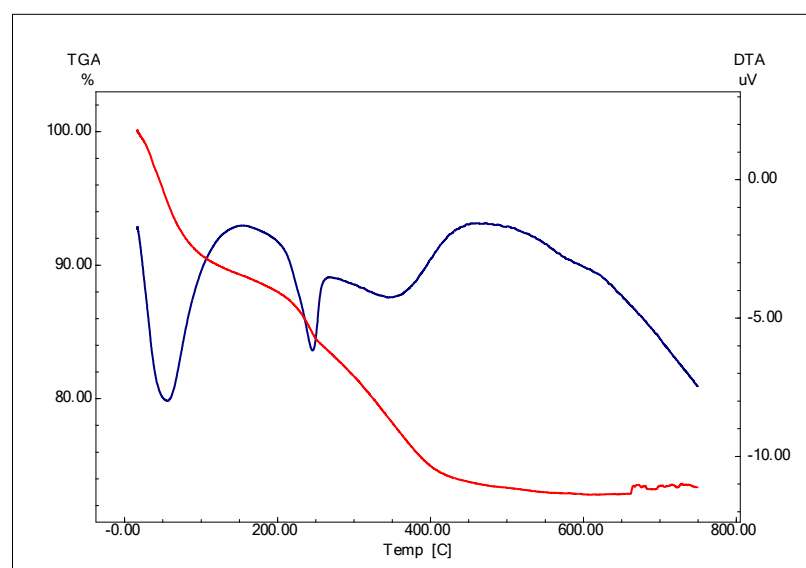


Figura 4.2.2 Curvas de TG (vermelho) e DTA (azul) da amostra de pseudo-boehmita pura

Na curva de DTA da amostra de pseudo-boehmita apresentada na figura 4.2.2, observam-se dois picos semelhantes aos encontrados na amostra de hidróxido de alumínio amorfo. O primeiro pico aparece em 57 °C referente à perda de água adsorvida, o segundo pico em 246 °C é atribuído à decomposição do hidróxido em água e γ -Al₂O₃ (ZENG; GAO; GUO, 1998). Na curva de TG deste hidróxido observa-se que ocorre perda massa em três etapas, a primeira etapa ocorre na faixa de temperatura entre 17-148 °C, com perda de massa de 0,598 mg (10,72% da massa total) referente à remoção de água e gases adsorvidas na amostra. A segunda etapa ocorre entre 162 e 253 °C, com perda de massa de 0,261 mg (4,67 %) referente à perda de água de hidratação. E a terceira etapa inicia-se em 254 °C e termina em 550 °C referente à decomposição do hidróxido de alumínio, a perda de massa na terceira etapa foi de 0,631 mg (11,31 %). A perda de massa total neste hidróxido foi de 1,49 mg (26,78% da massa total).

O resultado da análise térmica mostra que a pseudo-boehmita possui grau de hidratação bem menor que o da amostra de hidróxido de alumínio amorfo. Este menor grau de hidratação pode estar relacionado com o processo de secagem deste hidróxido em estufa durante sua preparação, que acarretaria na remoção de parte da água adsorvida pela amostra.

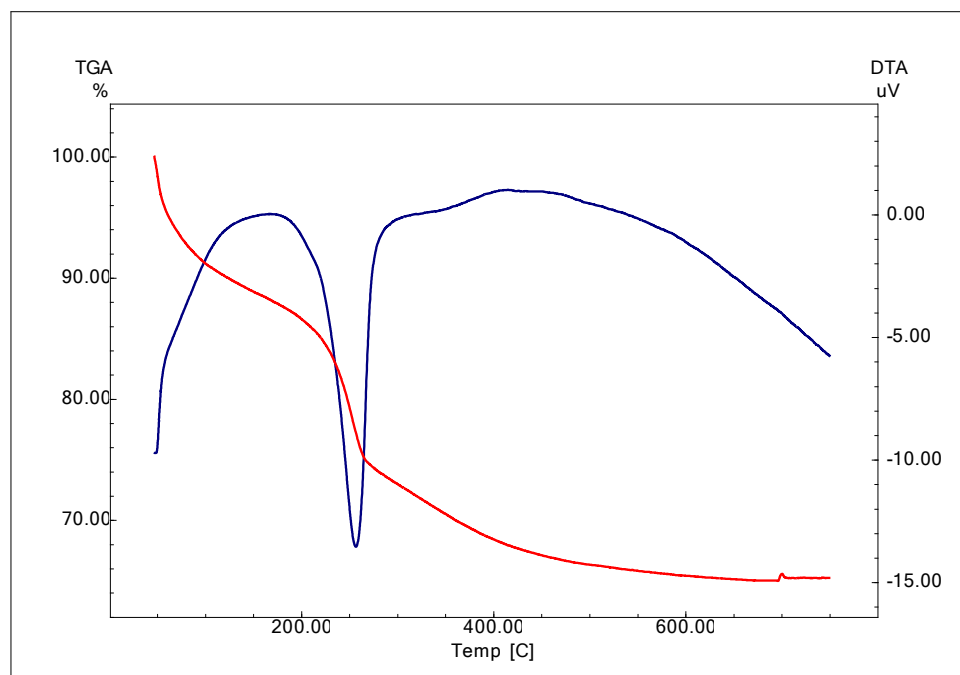


Figura 4.2.3 Curvas de TG (vermelho) e DTA (azul) da amostra de bayerita pura

Na curva de DTA da amostra de bayerita apresentada na figura 4.2.3 observa-se apenas a presença do pico em 258 °C referente à decomposição do hidróxido, com formação de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. O pico referente à remoção de água adsorvida deve aparecer em temperatura abaixo de 50 °C e, portanto não pode ser atribuído precisamente. Na curva de TG da bayerita observa-se que ocorre perda de massa em duas etapas. A primeira etapa inicia-se em temperatura inferior à temperatura de início da análise sendo, portanto difícil atribuir perda de massa real na primeira etapa. A segunda etapa de perda de massa é referente à decomposição do hidróxido de alumínio em água e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ inicia-se na temperatura de 177 °C e termina em 625,1 °C. Ocorre perda de 1,183 mg (22,60% da massa total), a perda de massa total apresentada na curva de TG foi de 1,825 mg (34,86% da massa total). Embora não tenha sido possível afirmar com precisão a quantidade de água perdida por esta amostra, em virtude da primeira etapa de perda de massa não ser mostrada totalmente na curva de TG, acredita-se que assim como o hidróxido de alumínio amorfo, a bayerita deva ser mais hidratada que a amostra de pseudo-boehmita. Esta hipótese é reforçada pelo resultado da análise química apresentada na seção 4.3, a seguir.

Na tabela 4.2.1 estão resumidos as perdas de massa apresentada pela curva de TG dos três hidróxidos de alumínio.

Tabela 4.2.1 Perda de massa apresentada pelos três hidróxidos de alumínio na curva de TG.

Hidróxido	Perda de massa total (mg)
Amorfo	2,46
Pseudo-Boehmita	1,49
Bayerita	1,825

Os resultados apresentados na tabela 4.2.1 mostram que dentre os três hidróxidos de alumínio, a pseudo-boehmita é o hidróxido que apresentou menor perda de massa, revelando que este hidróxido é o menos

hidratado dos três, possivelmente em função do seu maior grau de condensação.

4.3 Determinação dos teores de alumínio

Na tabela 4.3.1 estão apresentados os resultados das análises para determinação do teor de alumínio nos hidróxidos.

Tabela 4.3.1 Determinação do teor de alumínio e de Al_2O_3 dos hidróxidos de alumínio

Hidróxido de Alumínio	Teor de Alumínio (%)	Teor de Al_2O_3 (%)
Amorfo	25,9	48,93
Bayerita	27,5	51,96
Pseudo-Boehmita	33,5	63,29

A análise dos dados apresentados na tabela revela que dentre os três hidróxidos de alumínio, a pseudo-boehmita possui o teor de alumínio mais alto, seguido da bayerita e do hidróxido amorfo. O maior teor de alumínio apresentado pela pseudo-boehmita pode ser explicado pela menor hidratação do mesmo, pois como pode ser visto nas curvas de TG, a pseudo-boehmita é o hidróxido que apresenta a menor perda de massa total.

4.4 Determinação da área superficial específica e volume de poros

Na tabela 4.4.1 estão apresentados os valores de área superficial específica e volume de poros dos hidróxidos de alumínio utilizados no trabalho.

Tabela 4.4.1 Área superficial específica e volume de poros dos hidróxidos de alumínio utilizados no trabalho e valores encontrados na literatura (HOCHÉPIED; ILIOUKHINA; BERGER, 2003)

Hidróxido de alumínio	Área superficial específica (m ² /g)	Volume de Poros/ m ³ g ⁻¹	Área superficial específica (literatura) m ² g ⁻¹
Amorfo	82	0,34	50
Pseudo-Boehmita	228	0,32	281
Bayerita	20,7	0,08	17

Quando se compara os valores de área superficial obtidos no trabalho com os valores encontrados na literatura, constata-se que as áreas do hidróxido de alumínio amorfo e da bayerita são maiores que os valores encontrados na literatura, enquanto que a área da pseudo-boehmita é mais baixa que o valor de área encontrado na literatura.

No caso do hidróxido de alumínio amorfo, o processo de moagem pode ter feito com que o tamanho das partículas diminuísse fazendo com que a área superficial aumentasse.

A área superficial da amostra de bayerita apresentou-se muito próxima do valor encontrado na literatura, a pequena diferença apresentada pode estar relacionada com a presença de pseudo-boehmita na amostra e ao processo de moagem do hidróxido, o que contribuiria para um aumento da área superficial.

A menor área superficial apresentada pela amostra de pseudo-boehmita quando comparada com o valor encontrado na literatura pode ser atribuído ao processo de preparo da amostra. Enquanto que neste trabalho a pseudo-boehmita foi obtida via envelhecimento do hidróxido de alumínio amorfo, no trabalho de Hochepped, Ilioukhina e Berger (2003) a pseudo-boehmita foi preparada via reação de precipitação. O processo de envelhecimento do hidróxido amorfo pode não ter sido completo, o que faria

com que existisse uma porção de hidróxido de alumínio contribuindo para a redução da área superficial da pseudo-boehmita.

Na figura 4.4.1 estão apresentadas as isotermas de adsorção de $N_2(g)$ nos hidróxidos de alumínio. Observa-se que as isotermas da bayerita e da pseudo-boehmita são semelhantes às isotermas obtidas Hochepped, Ilioukhina e Berger (2003). No trabalho apresentado por eles, tanto a bayerita quanto a pseudo-boehmita foram obtidas via reação de precipitação, a partir de solução de nitrato de alumínio.

As isotermas de adsorção de gases são classificadas pela IUPAC em seis tipos, I, II, III, IV, V e VI. De acordo com essa classificação, as isotermas apresentadas na figura 4.4.1 são do tipo IV. Estas isotermas apresentam um aumento gradativo na medida em que se aumenta a pressão relativa, caracterizando a formação de multicamadas. A presença de curva de histerese indica que ocorre condensação capilar do gás no interior dos poros das amostras, o que revela que o material apresenta certo grau de porosidade (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999).

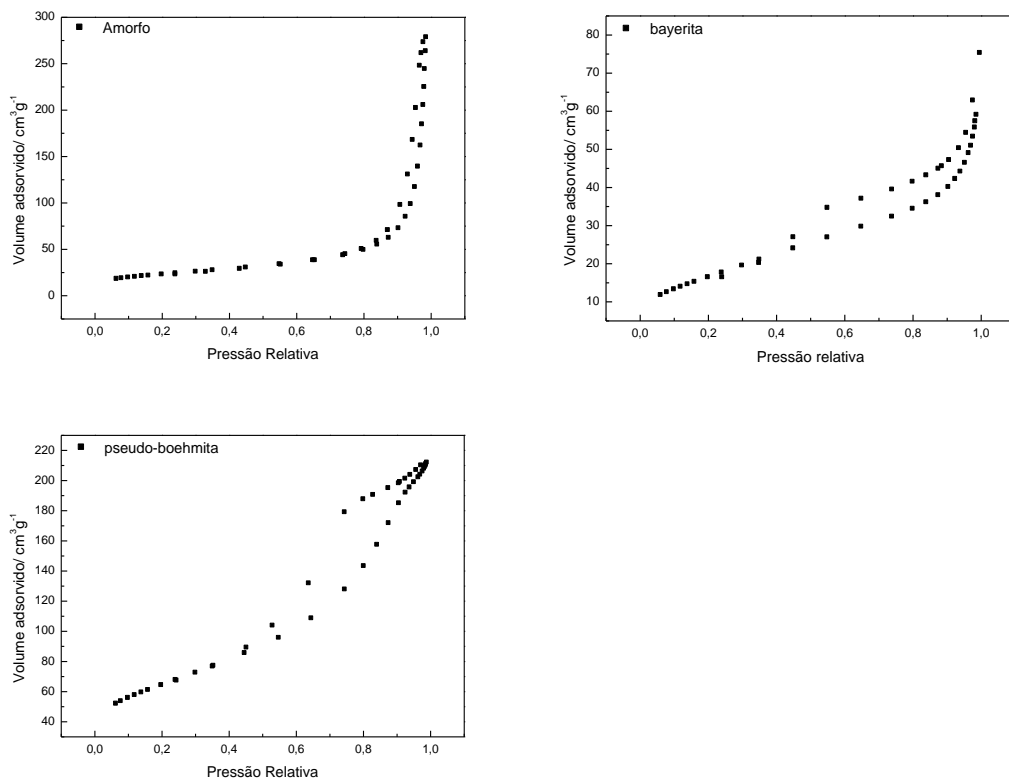


Figura 4.4.1 Isotermas de adsorção de $N_2(g)$ dos hidróxidos de alumínio

As isotermas do tipo IV podem apresentar diferentes tipos de curvas de histerese, sendo classificadas pela IUPAC, como H1, H2, H3 e H4. As diferenças entre as curvas de histerese ocorrem principalmente em função de diferença na estrutura e organização dos poros das amostras. A histerese no hidróxido de alumínio amorfo é parecida com histerese do tipo H1, que é típica de materiais que apresentam distribuição de poros uniformes. A histerese na bayerita assemelha-se à histerese do tipo H4 que é histerese típica de materiais que apresentam poros em forma de fendas, e a histerese na pseudo-boehmita é do tipo H3, histerese típica de sólidos formados por agregados com formas lamelares e poros com forma de fendas (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999) O resultado das isotermas de adsorção de $N_2(g)$ nos hidróxidos indicam que nos três hidróxidos há a presença de microporos, mas que a forma e organização destes poros são diferentes em cada hidróxido.

4.5 Determinação do ponto isoelétrico

Na figura 4.5.1 estão apresentadas as curvas de titulações potenciométricas dos três hidróxidos de alumínio.

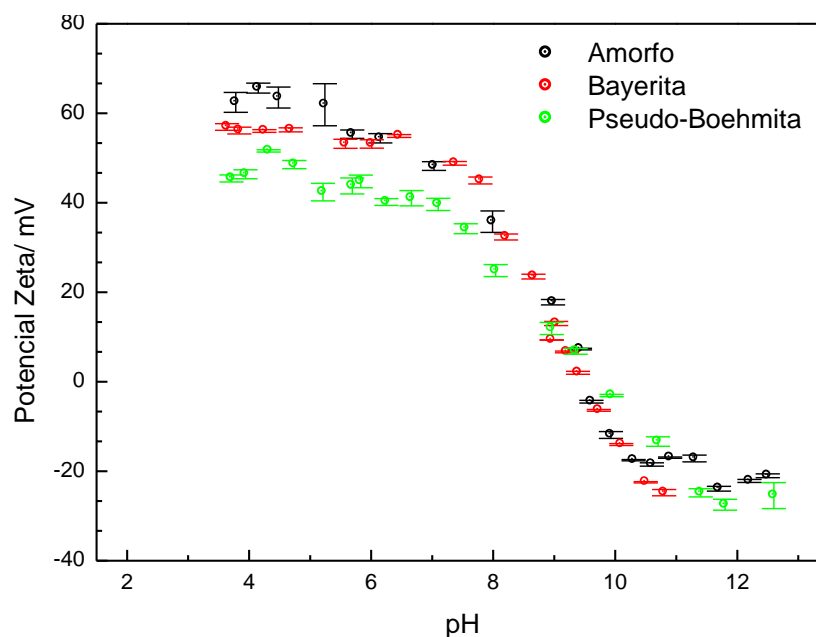


Figura 4.5.1 Curva de titulação potenciométrica dos hidróxidos de alumínio

Os três hidróxidos de alumínio apresentaram valores de ponto isoelétrico próximos de pH 9,5. Este resultado condiz com os valores encontrados na literatura, que estão na faixa de pH entre 9,1-10 (PARKS; DE BRUYN, 1964; XIAOFANG; *et al.*, 2007).

Observa-se na figura que em pH 5, o pH no qual foram realizados os experimentos de adsorção, os potenciais zeta dos três hidróxidos são diferentes. O hidróxido amorfo possui o potencial zeta mais alto, com valor de 61 mV, seguido da bayerita com valor de 54 mV e por último, a pseudo-boehmita apresentando valor de 42 mV.

Dzombak e Morel (1990) mostram que o potencial zeta é proporcional à carga superficial da partícula, especialmente em situações onde a força iônica é baixa, isso significa que as diferenças nos potenciais zeta dos três hidróxidos de alumínio em pH 5 é um reflexo da diferença das cargas superficiais nestes três hidróxidos. Assim, o potencial zeta mais elevado apresentado pelo hidróxido de alumínio amorfo sugere que este hidróxido seja o que possui maior carga superficial e por possuir maior carga superficial, este hidróxido é o que deve apresentar maior interação com ânions, o que deve resultar em uma maior interação com íons ortofosfato, via formação de complexos superficiais de esfera externa (CONNOR; MCQUILLAN, 1999).

4.6 Ensaio de Adsorção

Na figura 4.6.1 estão apresentadas as isotermas de adsorção de fosfato dos três hidróxidos de alumínio na região onde a concentração de fosfato em solução é baixa. A quantidade de fosfato incorporada em cada hidróxido está expressa em termos de quantidade de fósforo incorporada por grama de hidróxido.

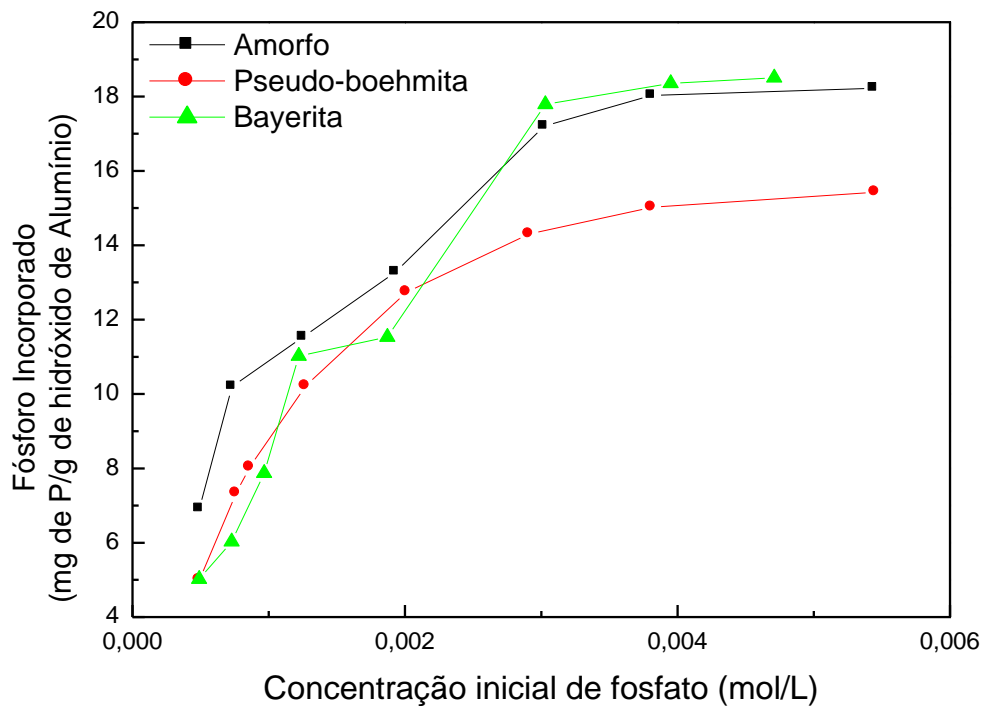


Figura 4.6.1 Isoterma de adsorção de fosfato dos hidróxidos de alumínio na região de baixa concentração de fosfato

Observa-se na figura 4.6.1 que quando a concentração de fosfato em solução é inferior a 2 mmolL^{-1} a quantidade de fosfato incorporada pelos três hidróxidos é bastante semelhante. A partir deste valor de concentração, a quantidade de fosfato incorporado por cada hidróxido passa a se diferenciar, de modo que o hidróxido de alumínio amorfo e a bayerita incorporam quantidades maiores de fosfato enquanto que a pseudo-boehmita incorpora quantidade menor.

Observa-se na isoterma da figura 4.6.1 a formação de um pequeno patamar, onde a quantidade de fosfato incorporada passa a ser constante. Este patamar parece indicar a saturação do processo de adsorção de fosfato sobre a superfície do hidróxido de alumínio

As isotermas de adsorção apresentadas na figura 4.6.1 obedecem ao modelo de Freundlich, assim como ocorre nas isotermas de adsorção de fosfato em hidróxido de alumínio obtidas por Tang, *et al.*, (1997), Xiaofang, (2007), Georgantas e Grigoropoulou (2007). Na tabela 4.6.1 estão apresentados os valores das constantes de Freundlich calculadas para as isotermas da figura 4.6.1.

Tabela 4.6.1 Valores das constantes de Freundlich calculadas para as amostras tratadas com soluções diluídas de fosfato

Hidróxido	K_f	n	R^2
Amorfo	7,31	5,1937	0,956
Bayerita	2,430	2,1945	0,965
Pseudo-Boehmita	1,62	2,11	0,973

Os valores dos coeficientes de correlação R^2 mostram que o modelo de Freundlich é adequado para descrever as isotermas dos três hidróxidos ($R^2 > 0,95$). Os maiores valores das constantes K_f nos hidróxidos de alumínio amorfo e bayerita mostram que a capacidade de adsorção destes hidróxidos é maior que a capacidade de adsorção da pseudo-boehmita, o que justifica as pequenas diferenças na quantidade de fosfato incorporado apresentadas nas isotermas de adsorção da figura 4.6.1. A constante n apresentou valor mais elevado para o hidróxido de alumínio amorfo, indicando que a adsorção de fosfato na superfície deste hidróxido apresenta-se mais heterogênea. Esta maior heterogeneidade deve estar relacionada com uma distribuição irregular dos sítios de adsorção, decorrente da ausência de cristalinidade deste hidróxido.

Na figura 4.6.2 estão apresentadas as isotermas de adsorção de fosfato completa, dos três hidróxidos de alumínio.

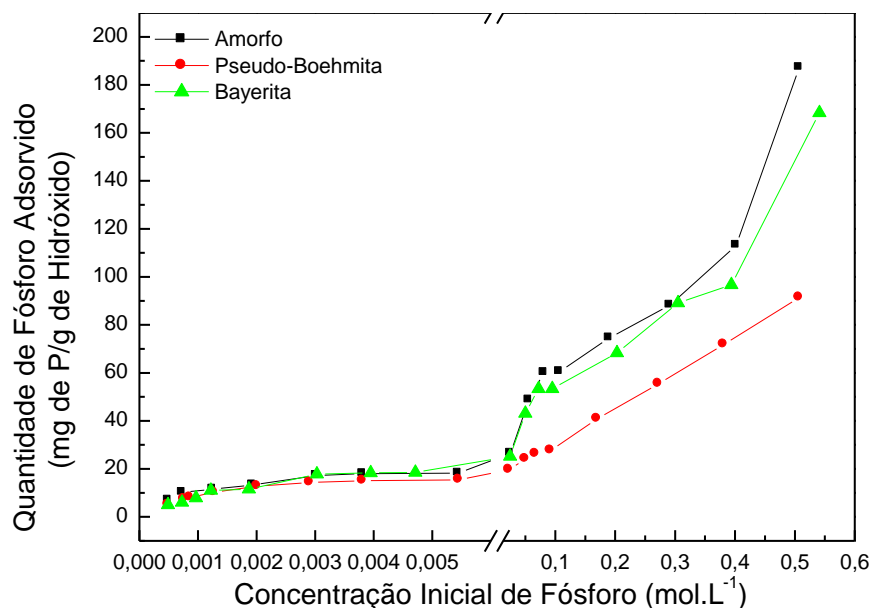


Figura 4.6.2 Isoterma de adsorção de fosfato nos hidróxidos de alumínio

Observa-se na figura 4.6.2 que a quantidade de fosfato incorporada pelos três hidróxidos de alumínio é bastante parecida quando a concentração de fosfato é baixa, e na medida em que a concentração de fosfato em solução aumenta, os hidróxidos passam a incorporar quantidades diferentes de fosfato. O hidróxido de alumínio amorfo é o hidróxido que incorpora maior quantidade de fosfato seguido da bayerita e por último a pseudo-boehmita, sendo que este último hidróxido chega a incorporar metade da quantidade de fosfato incorporada pelos outros dois hidróxidos. Na tabela 4.6.2 estão apresentadas as relações molares P/Al de amostras dos hidróxidos de alumínio fosfatados.

Tabela 4.6.2 Relações molares P/Al dos hidróxidos tratados com soluções de fosfato

Amostra	Relação molar P/Al
AM-3	0,023
AM-12	0,210
BA-3	0,018
BA-12	0,160
PB-3	0,020
PB-12	0,070

A análise da tabela 4.6.2 mostra que as relações molares P/Al entre as amostras AM-3 e AM-12 e entre as amostras BA-3 e BA-12 aumentam quase dez vezes enquanto que as relações molares P/Al entre as amostras PB-3 e PB-12 aumentam apenas 3,5 vezes. Ao comparar as relações molares P/Al da amostra AM-12 com a PB-12, verifica-se que a relação molar na amostra AM-12 é três vezes maior que na amostra PB-12. Comparando-se a relação molar P/Al entre as amostras BA-12 e PB-12, verifica-se que a relação molar na amostra BA-12 é 2,3 vezes maior que a apresentada pela amostra PB-12. Estes valores refletem a maior incorporação de fosfato apresentada pelos hidróxidos de alumínio amorfo e bayerita.

A menor incorporação de fosfato apresentada pela pseudo-boehmita mostra que a área superficial não exerce grande influência na incorporação de fosfato, pois o hidróxido que apresenta menor incorporação é justamente o hidróxido que possui maior área superficial. Este resultado é um indicativo de que neste sistema não deve ocorrer apenas adsorção de fosfato sobre os hidróxidos de alumínio, pois o fenômeno de adsorção geralmente ocorre em maior extensão em adsorventes com maior área superficial.

Como já foi descrito em outros trabalhos, a adsorção de fosfato pode ocorrer via dois mecanismos: adsorção e dissolução-precipitação (VAN RIEMSDIJK; LIJKLEMA, 1980). O mecanismo de adsorção tende a acontecer quando a concentração de fosfato em solução é baixa, enquanto que o mecanismo de dissolução do hidróxido seguido de precipitação de fase de fosfato de alumínio (dissolução-precipitação) acontece quando a concentração de fosfato é alta.

Os perfis das isotermas de adsorção de fosfato nos hidróxidos de alumínio sugerem que o mecanismo de adsorção ocorre na mesma proporção nos três hidróxidos, o que justifica o fato dos três hidróxidos incorporarem quantidade parecida de fosfato quando a concentração de fosfato é baixa. O mecanismo de dissolução-precipitação parece ocorrer em maior proporção nos hidróxidos de alumínio amorfo e bayerita, o que justifica a maior incorporação apresentada por estes dois hidróxidos.

4.7 Variação do potencial zeta com a quantidade de fosfato incorporado

A determinação da concentração de fosfato na qual o mecanismo de dissolução-precipitação passa a prevalecer sobre o mecanismo de adsorção não pode ser realizada apenas pela análise da isoterma de adsorção, pois, o processo de dissolução-precipitação inicia-se antes do fim do processo de adsorção, o que faz com que a transição seja bastante suave, e quase imperceptível.

Li e Stanforth (2000) estudaram a adsorção de fosfato em hidróxido de ferro através de medidas de potencial zeta. Este estudo conseguiu identificar a transição do mecanismo de adsorção para o processo de dissolução-precipitação. Com o intuito de identificar a transição entre os dois processos de incorporação de fosfato nos hidróxidos de alumínio foi realizado um estudo semelhante. A variação do potencial zeta com a quantidade de fosfato incorporada está apresentada na figura 4.7.1.

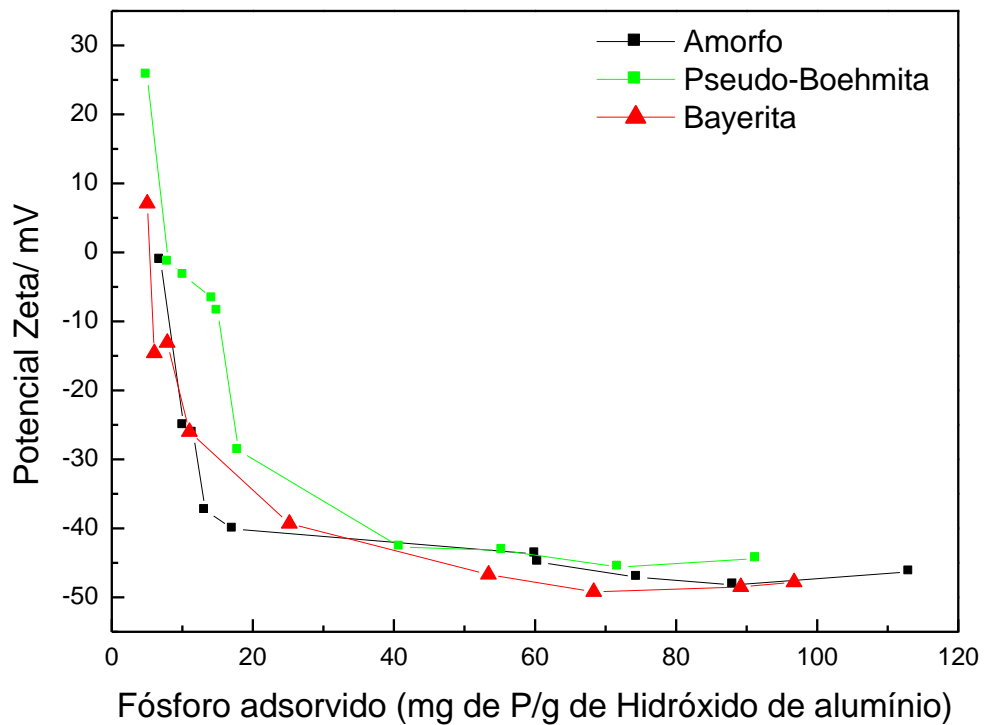


Figura 4.7.1 Variação do potencial zeta com a incorporação de fosfato

A análise da variação do potencial zeta com a quantidade de fosfato incorporada mostra que, mesmo quando a quantidade de fosfato incorporada é baixa, o potencial zeta das amostras fosfatadas são bem mais baixos que o potencial zeta dos hidróxidos de alumínio puros em pH 5, (ver figura 4.5.1).

Observa-se na curva mostrada na figura 4.7.1 que o potencial zeta dos três hidróxidos cai de forma bem acentuada até quando a quantidade de fósforo incorporada aproxima-se da faixa entre 13-17 mg/g. A partir deste ponto, a queda no potencial zeta passa ser mais suave para os três hidróxidos de alumínio fosfatados.

O trabalho apresentado por Li e Stanforth (2000) relaciona a queda acentuada do potencial zeta no sistema goetita-fosfato, como sendo devido à adsorção de grupos fosfato sobre a superfície da goetita, o que acarretaria em uma redução da carga superficial e, portanto, redução do potencial zeta. A redução da carga superficial ocorre em função da substituição dos grupos hidroxila protonados por grupos fosfato. Nas amostras onde a queda do potencial zeta foi suave, Li e Stanforth (2000) atribuíram como sendo as amostras onde prevaleceu o mecanismo de dissolução-precipitação. Nestas amostras, a formação de uma nova camada sólida sobre a superfície não altera a carga superficial, pequenas variações de carga apresentadas nestas amostras são atribuídas à grande quantidade de fosfato presente nessa superfície e à adsorção de íons sobre a superfície desta nova fase sólida. A região onde a inclinação da queda do potencial zeta muda, foi atribuída com sendo a região de transição entre os processos de adsorção e dissolução-precipitação.

Utilizando argumentos semelhantes aos utilizados por Stanforth e Li (2000) podemos considerar que as amostras que se situam na região da curva onde a queda no potencial zeta é brusca, como sendo amostras onde prevalece o processo de adsorção, enquanto que as amostras onde a queda no potencial zeta é suave, como sendo as amostras onde a incorporação de fosfato ocorre, principalmente, pelo processo de dissolução-precipitação.

Observa-se que o momento onde ocorre a mudança no mecanismo de incorporação de fosfato coincide com a região da curva de adsorção da figura 4.6.1 onde os hidróxidos passam a incorporar quantidades diferentes de fosfato. Esta observação reforça a idéia de que a menor incorporação de fosfato apresentada pela pseudo-boehmita nas concentrações altas de fosfato está relacionada com a menor capacidade que este hidróxido possui de incorporar fosfato pelo processo de dissolução-precipitação, pois a adsorção de fosfato apresentada pela pseudo-boehmita só passa a ser significativamente menor que a adsorção de fosfato dos outros dois hidróxidos de alumínio, quando o processo de dissolução-precipitação passa a ser o principal mecanismo de incorporação de fosfato.

4.8 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi utilizada com o objetivo de tentar identificar como os íons fosfato interagem com os hidróxidos de alumínio.

Encontram-se na literatura diversos trabalhos que buscam identificar via espectroscopia vibracional na região do infravermelho a estrutura do produto da reação entre óxidos e hidróxidos metálicos com íons fosfato (GONG, 2001; MEKHEMER *et al.*, 2000; GUAN *et al.*, 2005; NANZYO, 1984; LAITI; PERSSON; ÖHMAN, 1996).

As interpretações dos espectros de infravermelho das amostras estudadas no presente trabalho focam a região entre 800-1200 cm^{-1} por ser a região onde aparecem as bandas de estiramento dos grupos fosfato. Na figura 4.8.1 estão apresentados os espectros de infravermelho da bayerita pura e das amostras tratadas com soluções de diferentes concentrações.

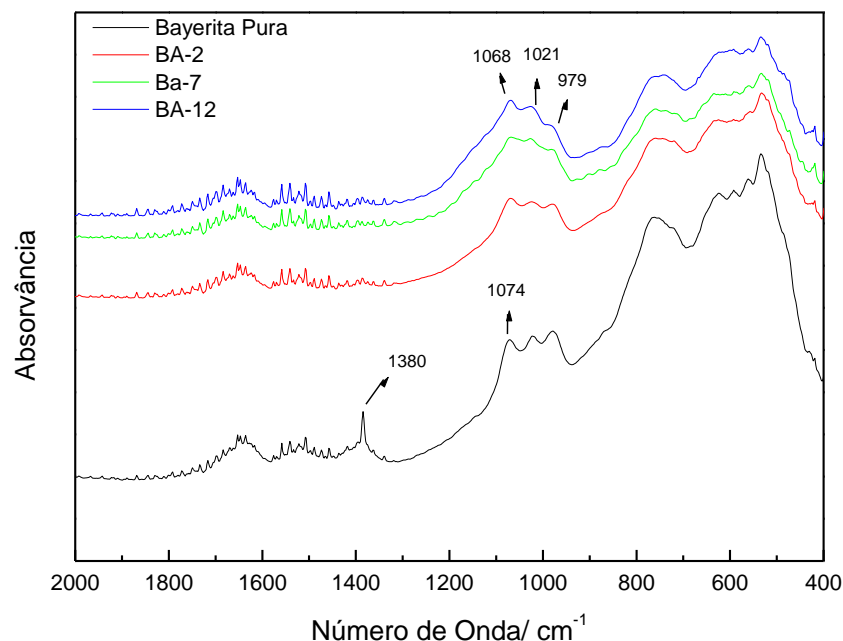


Figura 4.8.1 Espectros de infravermelho das amostras de bayerita pura e fosfatadas

Observa-se no espectro da bayerita pura um conjunto de três bandas situadas nas regiões de 1074, 1021 e 979 cm^{-1} . A banda em 1074 cm^{-1} corresponde ao estiramento Al=O da pseudo-boehmita (RAM, 2001). A presença desta banda típica de pseudo-boehmita no espectro da amostra de

bayerita condiz com o resultado de difração de raios X que apresentou a presença de pseudo-boehmita na bayerita sintetizada. As bandas em 1021 e 979 cm^{-1} correspondem às bandas de deformação (δ -OH) da bayerita (WIJNJA; SCHULTHESS, 1999). Observa-se no espectro da bayerita pura a presença de uma banda em 1380 cm^{-1} , esta banda é atribuída à presença de nitrato não removido durante as lavagens do sólido, esta banda desaparece totalmente nas amostras fosfatadas, pois o nitrato deve ter sido eliminado durante o ensaio de adsorção.

Nos espectros das amostras de bayerita tratadas com fosfato, observa-se que o conjunto de três bandas presentes no espectro da bayerita pura sofre algumas alterações. A banda em 1074 cm^{-1} apresenta-se deslocada para 1068 cm^{-1} e sua intensidade relativa aumenta na medida em que se aumenta a quantidade de fosfato incorporada. Esta banda em 1068 cm^{-1} aparenta ser uma banda de estiramento PO, uma vez que estas bandas geralmente apresentam-se nesta região e observa-se que ela aumenta com a concentração de fosfato. No espectro da amostra BA-12 observa-se que a banda alarga-se para região próxima 1100 cm^{-1} , este alargamento pode ser em virtude da formação de banda típica de estiramento da ligação PO em fosfato de alumínio, que aparece próximo entre 1115-1090 cm^{-1} (BEPPU; LIMA; GALEMBECK, 1996), o que confirma a presença de fosfato de alumínio na amostra.

Na figura 4.8.2 estão apresentados os espectros de infravermelho da pseudo-boehmita pura e das amostras de pseudo-boehmita fosfatadas.

Observa-se no espectro da pseudo-boehmita pura uma banda intensa em 1074 cm^{-1} correspondente ao estiramento Al=O e uma banda menos intensa em 1022 cm^{-1} correspondente ao estiramento Al=O do hidróxido amorfo (RAM, 2001) a presença desta banda pode estar relacionada com o fato de que nem todo hidróxido de alumínio amorfo converteu-se em pseudo-boehmita durante o processo de envelhecimento.

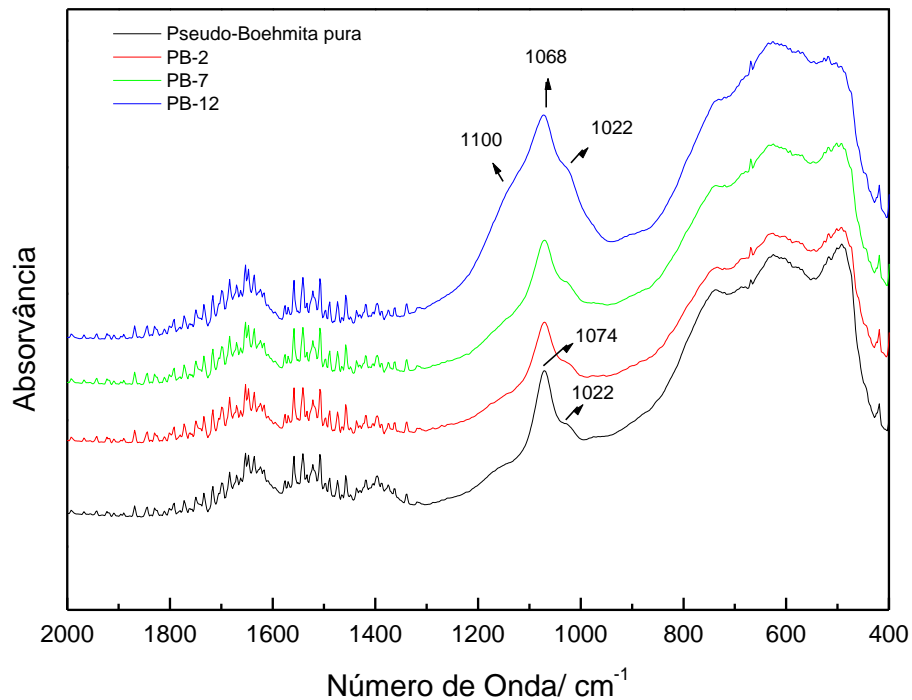


Figura 4.8.2 Espectros de infravermelho das amostras de pseudo-boehmita pura e fosfatada

O comportamento do espectro de infravermelho da pseudo-boehmita após a reação com fosfato é muito semelhante ao dos espectros das amostras de bayerita fosfatadas. A banda em 1068 cm^{-1} aparece em função do estiramento da ligação PO e nas amostras tratadas com solução concentrada de fosfato ocorre surgimento de uma banda próxima a 1100 cm^{-1} evidenciando a formação de fosfato de alumínio.

Na figura 4.8.3 estão apresentados os espectros de infravermelho do hidróxido de alumínio amorfo puro e das amostras fosfatadas.

No espectro do hidróxido amorfo puro observam-se bandas de estiramento Al=O em 1022 cm^{-1} e de deformação em 846 cm^{-1} . O perfil dos espectros sofre grandes alterações na medida em que se aumenta a concentração de fosfato. Ocorre surgimento de uma banda larga em 1090 cm^{-1} , atribuída à formação de fosfato de alumínio, a largura desta banda é devido a sobreposição de outras bandas de estiramento PO e das bandas típicas do hidróxido de alumínio amorfo.

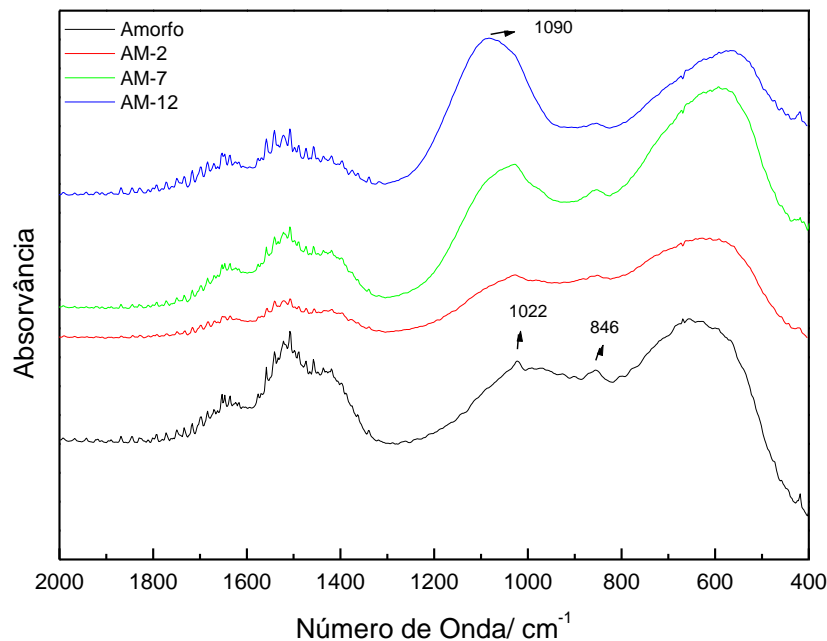


Figura 4.8.3 Espectros de infravermelho das amostras de hidróxido de alumínio amorfo puro e fosfatado

Na figura 4.8.4 está apresentado o espectro de infravermelho do fosfato de alumínio precipitado e dos hidróxidos de alumínio tratados com soluções concentradas de fosfato. Observa-se que o espectro do fosfato de alumínio precipitado é muito semelhante ao espectro apresentado por Beppu, Lima e Galembeck (1995), apresentando uma banda larga próximo a 1090 cm^{-1} atribuída ao estiramento PO de fosfato de alumínio.

A comparação do perfil dos espectros dos hidróxidos fosfatados com o perfil do espectro do fosfato de alumínio precipitado comprova que esteja ocorrendo formação de fosfato de alumínio nos três hidróxidos. No hidróxido amorfo, a banda em 1090 cm^{-1} apresentou-se bastante visível, porém mais larga devido à sobreposição com outras bandas. Na pseudo-boehmita e na bayerita, a banda em 1090 cm^{-1} apresenta-se bem mais fraca devido à presença de bandas de maior intensidade relacionadas com os estiramentos das ligações PO de grupos fosfato adsorvidos.

Devido à forte sobreposição das bandas nos espectros de infravermelho não foi possível determinar como os íons fosfato estão ligados aos hidróxidos de alumínio, nas amostras onde prevalece o mecanismo de

adsorção, contudo foi possível confirmar a formação de fosfato de alumínio nas amostras tratadas com solução concentrada de fosfato.

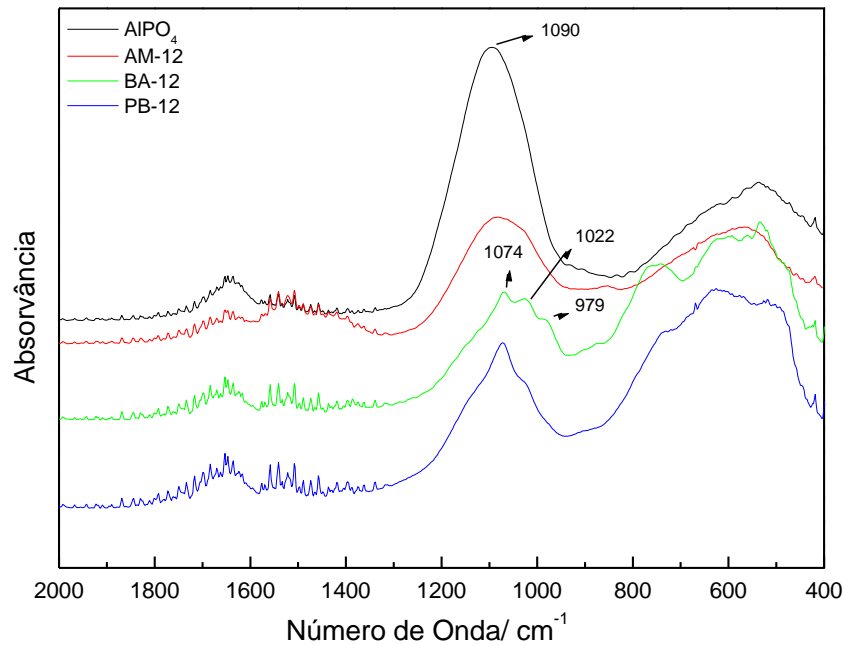


Figura 4.8.4 Espectro de infravermelho das amostras de fosfato de alumínio precipitado e das amostras BA-12, AM-12 e PB-12

4.9 Variação da estrutura cristalina após a incorporação de fosfato

Com objetivo de verificar se ocorrem mudanças na estrutura cristalina dos hidróxidos de alumínio após a incorporação de fosfato, foram realizados estudos por difração de raios X das amostras dos hidróxidos de alumínio fosfatados. Uma vez que não foi verificada nenhuma alteração no difratograma do hidróxido de alumínio amorfo, somente serão apresentados os resultados da bayerita e pseudo-boehmita.

Na figura 4.9.1 estão apresentados os difratogramas de raios X das amostras de bayerita pura e tratadas com fosfato.

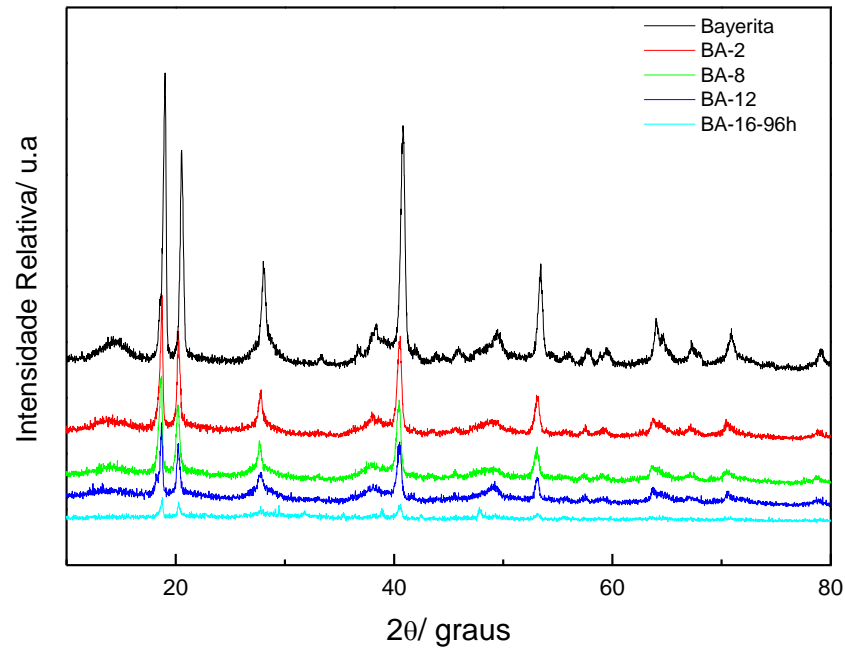


Figura 4.9.1 Difratomogramas de raios X das amostras de bayerita pura e fosfatada

Observa-se nos difratogramas das amostras fosfatadas que não ocorreu o aparecimento de nenhum pico que pudesse caracterizar a presença de fosfato de alumínio, sugerindo que a fase de fosfato de alumínio identificada nos espectros de infravermelho seja amorfa. A identificação de um material amorfo misturado com um material cristalino nem sempre é simples, pois nem todos os materiais amorfos apresentam halos, como é o caso da kanemita ($\text{NaSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), (CHEN; XIAO; DAVIS, 1994) e algumas vezes a presença dos halos é ocultada pela grande intensidade dos picos das fases cristalinas.

É possível identificar a presença de uma fase amorfa em uma mistura por difração de raios X, desde que os difratogramas sejam obtidos nas mesmas condições. Esta identificação pode ser feita comparando a intensidade dos picos da fase cristalina majoritária na mistura, com os picos de um padrão contendo a fase cristalina pura (TAYLOR, 1960). A diminuição dos picos da fase cristalina na mistura quando comparada com os picos da fase cristalina pura, indica a presença de uma fase amorfa.

A comparação dos difratogramas das amostras de bayerita pura, com as amostras de bayerita fosfatadas apresentados na figura 4.9.1 revelou que, o aumento da concentração da solução de fosfato e, portanto o

aumento da quantidade de fosfato incorporada faz com que ocorra diminuição dos picos característicos de bayerita. A diminuição da intensidade dos picos característicos da bayerita é atribuída ao aumento da proporção de fosfato de alumínio amorfo, presente na amostra, resultando em uma diminuição da proporção da fase cristalina na amostra.

Na figura 4.9.2 estão apresentados os difratogramas de raios X das amostras de pseudo-boehmita pura e tratada com fosfato.

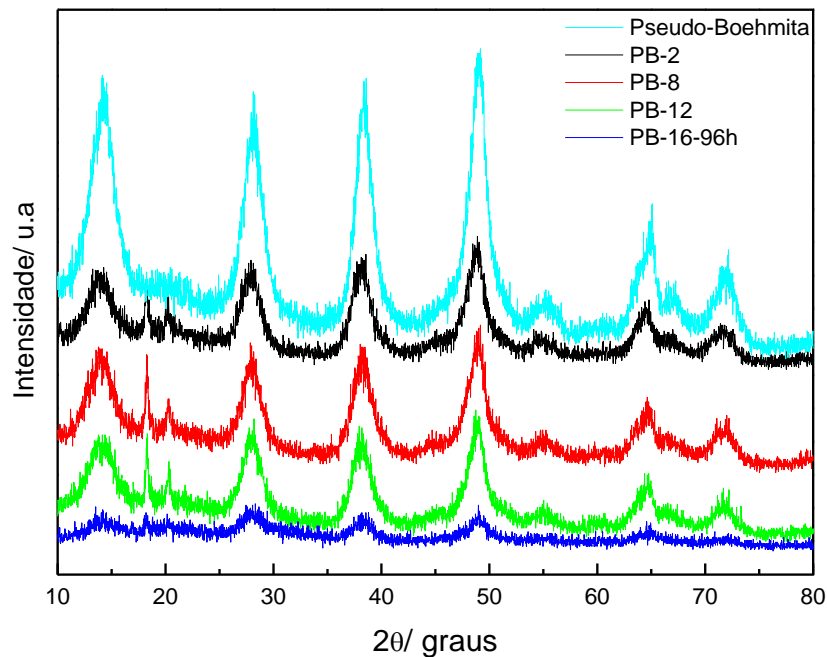


Figura 4.9.2 Difratograma de raios X das amostras de pseudo-boehmita pura e fosfatada

Observa-se nos difratogramas da figura 4.9.2 que, assim como ocorre nas amostras de bayerita, o aumento da quantidade de fosfato incorporada ao hidróxido faz com que ocorra diminuição da intensidade dos picos em virtude da formação da fase amorfa de fosfato de alumínio.

Nas amostras de pseudo-boehmita tratadas com fosfato ocorre o surgimento de picos característicos de bayerita indicando que uma parte da pseudo-boehmita transformou-se em bayerita. Os picos de bayerita desaparecem completamente na amostra PB-16-96h, sugerindo que a bayerita recém formada, assim como a pseudo-boehmita, reagiu com os íons fosfato formando fosfato de alumínio.

Foi obtido o difratograma de raios X da amostra de fosfato de alumínio precipitado, esta amostra, que foi seca em estufa a 100 °C não apresentou nenhum pico no difratograma sendo, portanto amorfa.

4.10 Tratamento térmico das amostras fosfatadas

As amostras dos hidróxidos de alumínio fosfatados foram aquecidas com o intuito de verificar se o fosfato de alumínio amorfo converte-se em uma forma cristalina e observar as mudanças que os hidróxidos de alumínio sofrem com o aquecimento.

Na figura 4.10.1 estão apresentados os difratogramas de raios X das amostras BA-12, AM-12 e PB-12 aquecidas a 700 °C por trinta minutos.

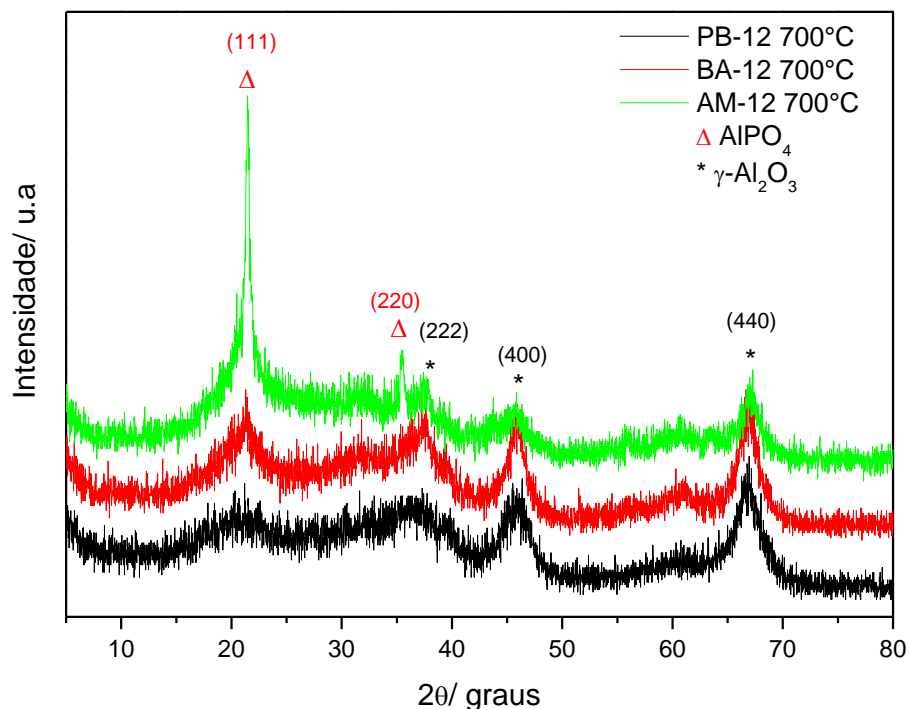


Figura 4.10.1 Difratograma de raios X das amostras BA-12, AM-12 e PB-12 aquecidas a 700 °C por 30 minutos.

Observa-se que o aquecimento das amostras fosfatadas provocou grandes mudanças nos padrões de difração de raios X das amostras. Os picos indexados em vermelhos evidenciam a formação de fosfato de alumínio, como pode ser constatado na carta cristalográfica ICCD; PDF N°

31-0028. Os picos indexados em preto são atribuídos à formação de óxido de alumínio $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ICCD; PDF N°. 29-0063.

A amostra AM-12 apresentou picos de fosfato de alumínio de maior intensidade, seguido da amostra BA-12 e PB-12. Os picos de óxido de alumínio apresentaram-se mais intensos na amostra PB-12 e em menor intensidade na amostra AM-12. A maior proporção de óxido de alumínio na amostra de PB-12 fosfatada era esperada, uma vez que esta amostra possui um teor de fósforo incorporado menor que as amostras dos outros dois hidróxidos fosfatados.

Na figura 4.10.2 está apresentado o difratograma de raios X da amostra de fosfato de alumínio precipitado aquecido a 700°C por 30 minutos.

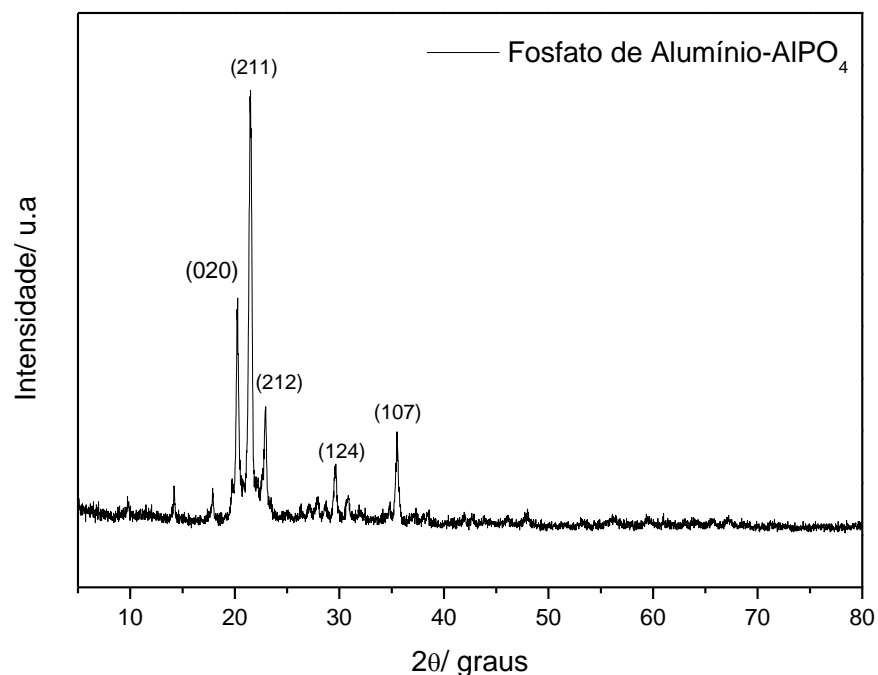


Figura 4.10.2 Difratograma de raios X da amostra de fosfato de alumínio precipitado aquecido a 700°C por 30 minutos

Observa-se que o padrão de difração de raios X desta amostra é diferente do padrão de difração de raios X da fase de fosfato de alumínio encontrada nas amostras de hidróxido de alumínio fosfatado, esta amostras está de acordo com a carta ICCD; PDF N°48-0652.

Lima (2001) obteve fase cristalina de fosfato de alumínio idêntica ao aquecer amostras de hidróxidos de alumínio fosfatadas com relações molares P/Al maiores que 0,7. Uma vez que a relação molar P/Al nas amostras fosfatadas neste trabalho estão na faixa de 0,02-0,21 acredita-se que esta diferença na proporção entre fósforo e alumínio seja responsável pela diferença na forma como o fosfato de alumínio cristaliza-se.

4.11 Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) após adsorção de fosfato

Na figura 4.11.1 estão apresentadas as curvas de TG e DTA da amostra de hidróxido de alumínio amorfo tratada com solução concentrada de fosfato.

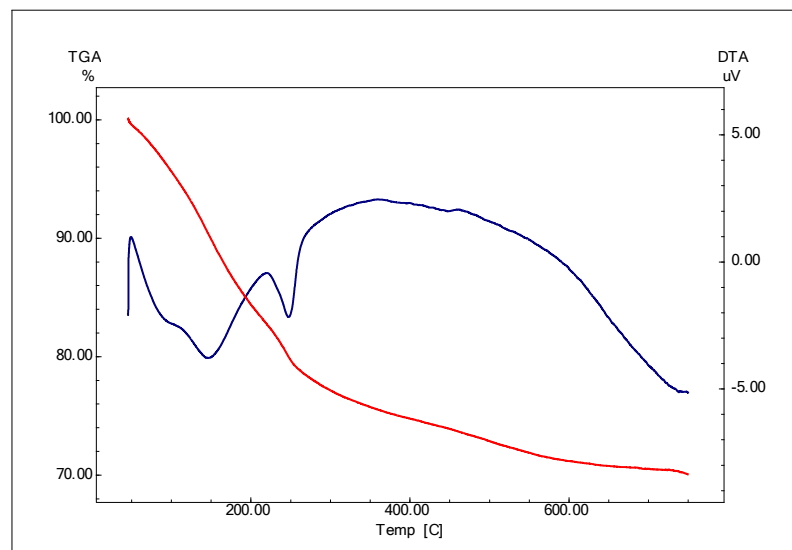


Figura 4.11.1 Curvas de TG (vermelho) e DTA (azul) da amostra AM-12

Observa-se na curva de DTA a presença de dois picos endotérmicos. O primeiro pico apresenta-se largo e mal definido, este pico é atribuído à perda de água da amostra. A largura desse pico deve estar relacionada com a perda de água tanto do hidróxido de alumínio amorfo, quanto a perda de água da fase de fosfato de alumínio hidratado formado após a reação com fosfato.

Rat'ko *et al.* (2004) atribui em seu trabalho o pico em 221 °C como sendo devido à decomposição de hidróxido de alumínio amorfo. O pico encontrado na temperatura de 249 °C na curva de DTA da figura 4.11.1 é, portanto, atribuída à decomposição do hidróxido de alumínio amorfo com formação de óxido de alumínio.

Na curva de TG da amostra observam-se duas faixas de perda de massa. A primeira etapa tem início em 49 °C e término próximo a 221 °C correspondendo à perda de água do hidróxido de alumínio e da fase de fosfato de alumínio hidratado, a massa perdida foi de 0,909 mg (17,01 % da massa total). A segunda etapa de perda de massa, atribuída à perda de água devido à decomposição do hidróxido de alumínio tem início em 224 °C e se estende até cerca de 600 °C, com perda de massa de 0,605 mg (11,32 % da massa total). Na curva de DTA não foi possível identificar a formação de fosfato de alumínio cristalino, como aparece nos difratogramas das amostras submetidas a tratamento térmico. A ausência de sinal na curva de DTA em função de cristalização do fosfato de alumínio pode ser devido à faixa de temperatura na qual foi realizado o experimento, é possível que em temperaturas acima de 750 °C o sinal referente à cristalização possa ser identificado.

Na figura 4.11.2 estão apresentadas as curvas de TG e DTA da amostra BA-12.

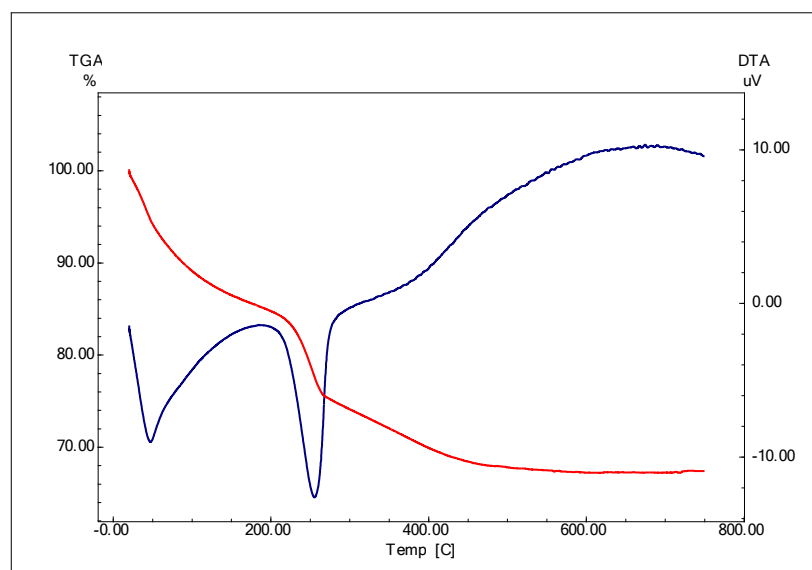


Figura 4.11.2 Curvas de TG(vermelho) e DTA (azul) da amostra BA-12

Assim como na amostra de bayerita pura, a bayerita tratada com solução de fosfato apresenta dois picos na curva de DTA. O primeiro pico em 77 °C é referente à perda de água da superfície da amostra enquanto que o segundo pico em 242 °C é atribuído à decomposição do hidróxido de alumínio, com formação de água e óxido de alumínio, a temperatura de decomposição da bayerita neste caso está abaixo da encontrado por Rat'ko et al. (2004) que ficou na faixa de 301 °C, diferenças na forma como foi sintetizado o hidróxido e a presença da fase de fosfato de alumínio, podem ter contribuído para este desvio com relação ao valor encontrado na literatura.

Na curva de TG, observam-se duas etapas de perda de massa. A primeira tem início em 36 °C e termina em 166 °C, com perda de 0,450 mg (8,06% da massa total). A segunda etapa tem início em 205 °C e termina em 568°C, com perda de 0,838 mg (15,01 % da massa total) referente à perda de água em função da decomposição do hidróxido de alumínio amorfo.

Na figura 4.11.3 estão apresentadas as curvas de TG e DTA da amostra PB-12.

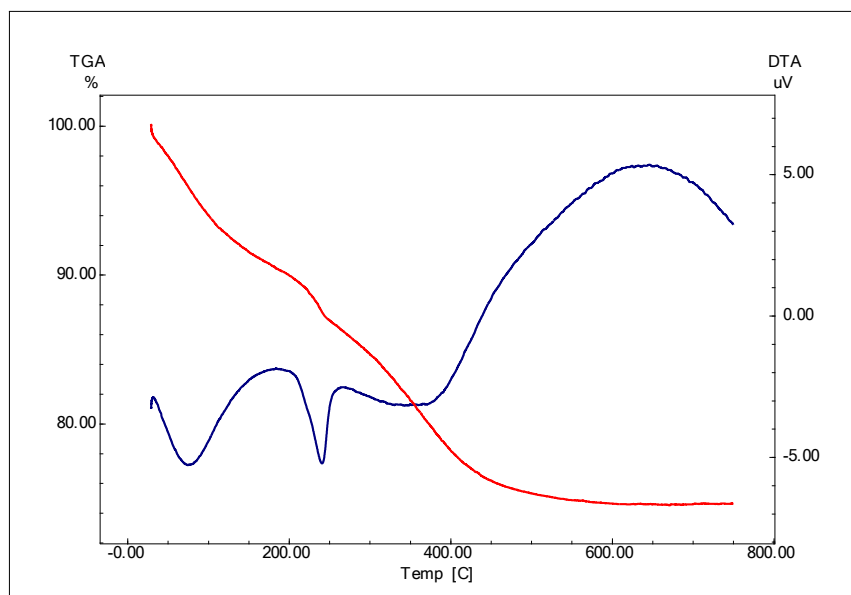


Figura 4.11.3 Curvas de TG (vermelho) e DTA (azul) da amostra PB-12

Assim como na amostra de pseudo-boehmita pura, esta amostra apresenta dois picos na curva de DTA, com máximos em 49,1 °C e 257 °C referentes à perda de água de superfície e à decomposição do hidróxido

com formação de água e óxido de alumínio. Na curva de TG observa-se que a perda de massa ocorre em duas etapas, a primeira ocorre na faixa de temperatura entre 20,4 °C e 180,5 °C, com perda de 0,828 mg (14,67 % da massa total) a segunda etapa ocorre na faixa de temperatura entre 202,49 °C e 636,29 °C com perda de massa de 0,985 mg (17,46% do total).

As curvas de TG e DTA da amostra de fosfato de alumínio precipitado estão apresentadas na figura 4.11.4.

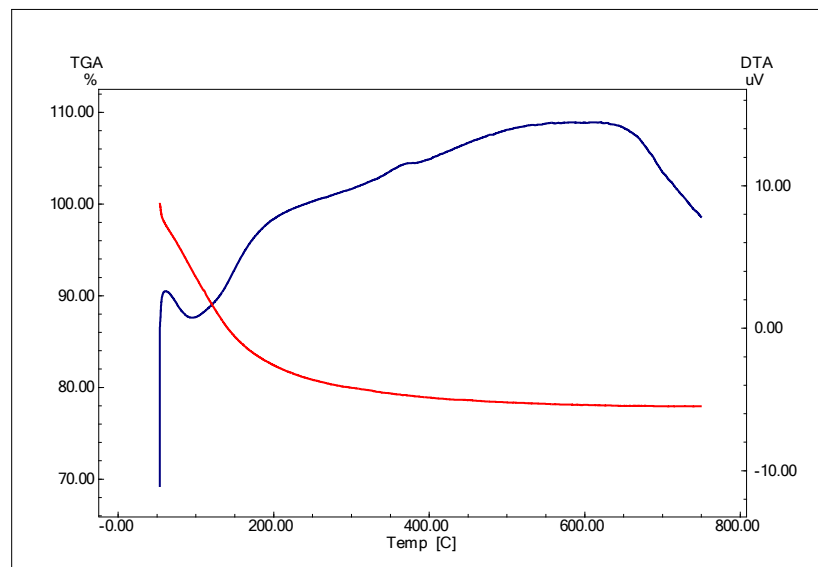


Figura 4.11.4 Curvas de TG (vermelho) e DTA (azul) da amostra de fosfato de alumínio precipitado

Observa-se na curva de DTA apenas um pico endotérmico próximo a 100 °C, referente à perda de água da superfície. Não ocorre aparecimento de nenhum outro pico referente à cristalização da amostra, Campleo et al. (2003) observaram picos de cristalização de AlPO_4 em temperaturas próxima a 860 °C, uma vez que a análise foi feita até 750 °C, não foi possível observar a cristalização do fosfato de alumínio, ainda que esta cristalização tenha sido observada nas análises de difração de raios X. Na curva de TG aparece apenas uma etapa de perda de massa, na faixa de temperatura entre 64,82 °C e 561,57 °C, com perda de 1,023 mg (19,48 %) relacionada com perda de água adsorvida e estrutural.

Na tabela 4.11.1 estão resumidas as perdas de massa das amostras de hidróxido de alumínio tratadas com solução concentrada de fosfato e da amostra de fosfato de alumínio precipitado.

Tabela 4.11.1 Valores de perda de massa das amostras de hidróxido de alumínio tratadas com fosfato e da amostra de fosfato de alumínio precipitado

Amostra	Perda de massa total (mg)
AM-12	1,554
BA-12	1,288
PB-12	1,813
AlPO ₄	1,023

A análise das curvas de TG e DTA após a reação com fosfato indica que as três amostras de hidróxido de alumínio tratadas com fosfato apresentam comportamento semelhante ao serem submetidas a aquecimento, diferindo apenas na quantidade de água que estas amostras perdem e na temperatura na qual ocorre a decomposição do hidróxido. A faixa de temperatura na qual o experimento foi realizado não permitiu que se observasse a formação de fosfato de alumínio cristalino, tanto nas amostras de hidróxido de alumínio tratadas com fosfato, quanto na amostra de fosfato de alumínio precipitado.

4.12 Ressonância magnética nuclear de ³¹P e ²⁷Al com polarização cruzada e giro no ângulo mágico (RMN CP/MAS)

Estudos por ressonância magnética nuclear de ³¹P e ²⁷Al foram realizados com objetivo de esclarecer aspectos da estrutura do produto da reação entre fosfato e hidróxido de alumínio, que não puderam ser esclarecidos por espectroscopia na região do infravermelho.

Os espectros de RMN ³¹P das amostras de hidróxido de alumínio fosfatadas preparadas com solução de fosfato em concentração baixa estão apresentados na figura 4.12.1.

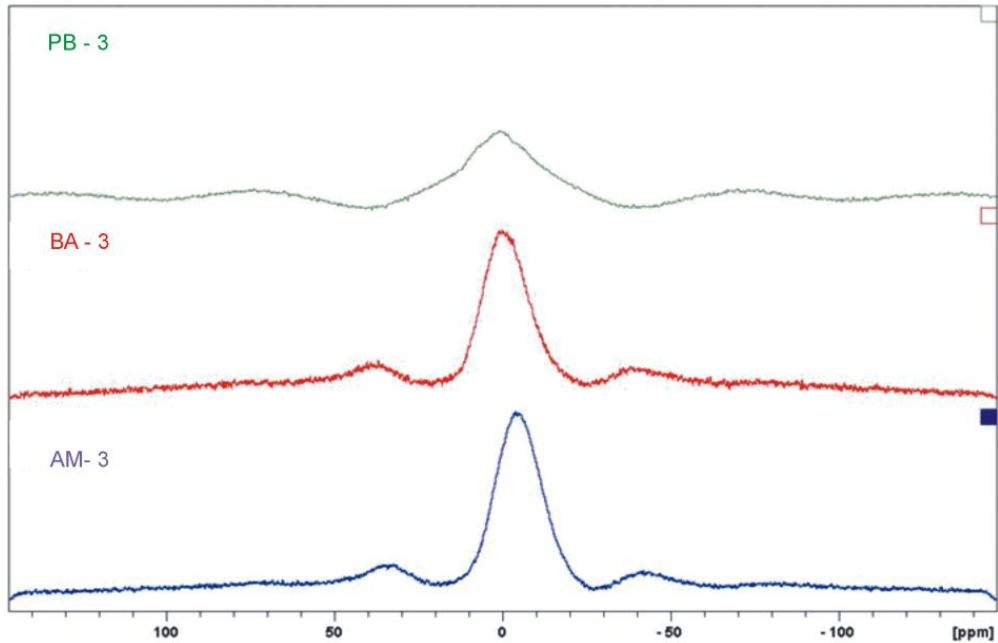


Figura 4.12.1 Espectro de RMN ^{31}P das amostras PB-3, BA-3 e AM-3

Observa-se nos espectros de ^{31}P dos três hidróxidos a presença de um pico largo com máximo de intensidade em 0,62 ppm para a amostra PB-3, 0,14 ppm para a amostra BA-3 e -3,9 ppm para a amostra AM-3. Bleam *et al.*, (1991) e Kim e Kirckpatrick (2004) estudaram adsorção de fosfato em hidróxidos de alumínio e atribuíram os picos na faixa de deslocamento químico próximo a 0 e -4 ppm à formação de complexos de esfera interna na superfície do hidróxido de alumínio. Nestes complexos, os átomos de fósforo se encontram em um ambiente tetraédrico contendo ao menos uma ligação Al-O-P por tetraedro, os sistemas nos quais existem mais de uma ligação Al-O-P por tetraedro os deslocamentos químicos assumem valores mais negativos.

Nas concentrações baixas de fosfato, Kim e Kirckpatrick (2004) observaram dois tipos de ambientes químicos na faixa de deslocamento químico entre 0 e -4 ppm, este desdobramento foi atribuído à formação de complexos de esfera interna mono e bidentado. Nos espectros da figura 4.12.1 não é possível identificar dois tipos de ambientes químicos, contudo, a largura dos picos sugere que tenham sido formados os dois tipos de complexos.

Na figura 4.12.2 estão apresentados os espectros de RMN ^{31}P das amostras de hidróxido de alumínio tratadas com soluções concentradas de fosfato e o espectro da amostra de fosfato de alumínio precipitado.

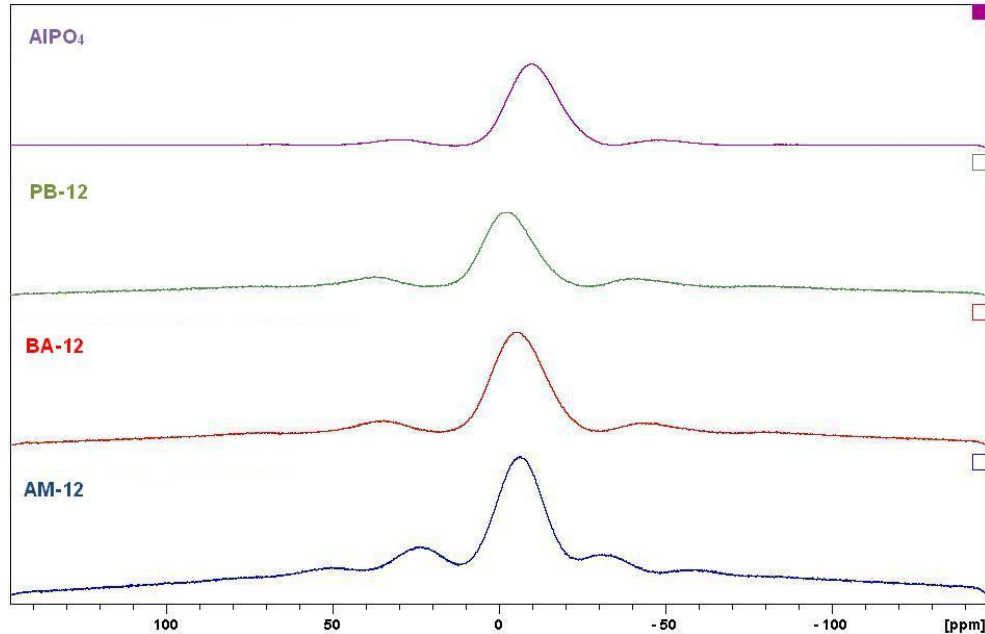


Figura 4.12.2 Espectro de RMN ^{31}P das amostras AM-12, BA-12 PB-12 e da amostra de fosfato de alumínio precipitado

Observa-se que os deslocamentos químicos das amostras tratadas com soluções de fosfato concentradas são mais negativos que os deslocamentos químicos das amostras tratadas com soluções diluídas. A amostra AM-12 apresentou deslocamento químico de -6,7 ppm, a amostra BA-12 -5,6 e a amostra PB-12 apresentou deslocamento químico de -2,0 ppm. Segundo Kim e Kirckpatrick (2004) o aumento da concentração da solução de fosfato faz com que se aumente a quantidade de ligações Al-O-P por tetraedro, o que faz com que os espectros apresentem picos com deslocamentos químicos mais negativos.

Os picos presentes nos espectros das amostras fosfatadas de hidróxido de alumínio amorfo e de bayerita apresentam valores de deslocamentos químicos próximo da região atribuída à formação de fosfato de alumínio amorfo, que se situa entre -7 e -15 ppm (JOHNSON *et al.*, 2002). No espectro da pseudo-boehmita fosfatada, apesar do máximo de intensidade do pico não estar dentro da faixa especificada por Johnson *et al.*

(2002), a largura do pico sugere que nesta amostra também tenha sido formado fosfato de alumínio.

No espectro da amostra de fosfato de alumínio precipitado, observa-se um pico em -9,6 ppm, este pico está dentro da faixa de deslocamento químico atribuída por Johnson *et al.*, (2002) como sendo devido à formação de fosfato de alumínio amorfo hidratado ($\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

O deslocamento químico mais negativo apresentado no espectro da amostra de fosfato de alumínio precipitado, quando comparado com o valor de deslocamento químico das amostras de hidróxido de alumínio tratadas com fosfato, sugere que a estrutura da fase de fosfato de alumínio formada na reação entre os hidróxidos de alumínio com os íons fosfato seja diferente da estrutura da amostra de fosfato de alumínio amorfo obtido via reação de precipitação. Esta hipótese é reforçada pelo estudo do tratamento térmico das amostras apresentadas na seção 4.10, pois, a forma cristalina que a amostra de fosfato de alumínio precipitado assume é diferente da forma cristalina obtida ao aquecer o produto da reação entre os hidróxidos de alumínio com íons fosfato.

Os espectros de RMN ^{27}Al dos hidróxidos de alumínio antes da reação com fosfato estão apresentados na figura 4.12.3.

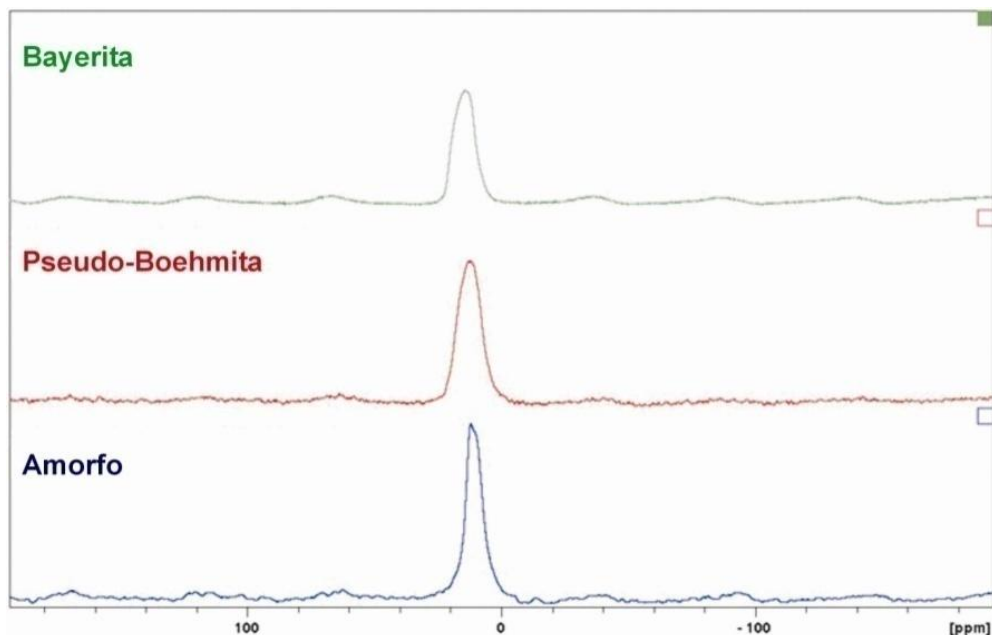


Figura 4.12.3 Espectros de RMN ^{27}Al dos hidróxidos de alumínio puros

Observa-se que os espectros dos três hidróxidos apresentam-se bastante parecidos, com um pico próximo a 13 ppm. Isobe et al. (2003) atribui picos de amostras de hidróxido de alumínio próximos a 10 ppm como sendo de átomos de alumínio em ambiente octaédrico, estes átomos apresenta-se hexacoordenados com átomos de oxigênio (AlO_6) este resultado condiz com as estruturas cristalinas dos hidróxidos descritas na literatura (WEFFERS; MISRA, 1987) (OHLWEILLER, 1973).

A figura 4.12.4 apresenta os espectros dos hidróxidos de alumínio tratados com solução diluída de fosfato.

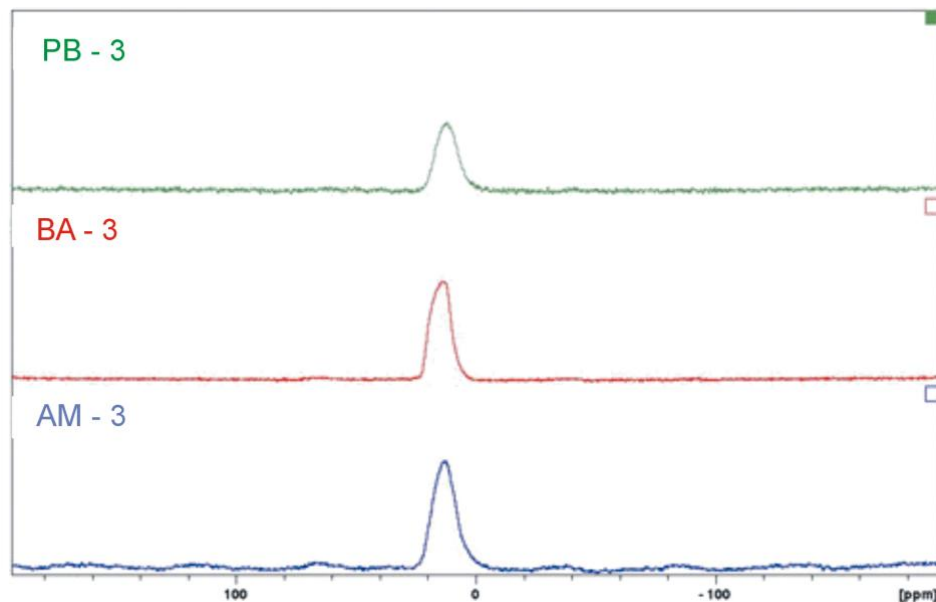


Figura 4.12.4 Espectro de RMN ^{27}Al das amostras BA-3, AM-3, PB-3

Observa-se que o tratamento dos hidróxidos com solução diluída não modifica muito o perfil dos espectros os três hidróxidos continuam mantendo picos próximos a 13 ppm, indicando que não ocorreu mudanças no ambiente químico dos hidróxidos.

Na figura 4.12.5 estão apresentados os espectros de RMN ^{27}Al dos hidróxidos das amostras BA-12, PB-12, AM-12 e fosfato de alumínio precipitado.

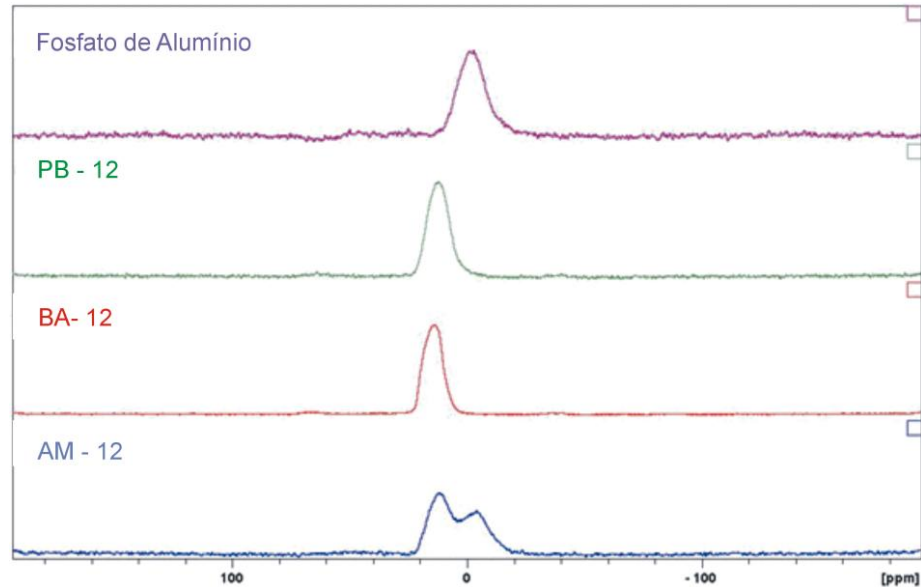


Figura 4.12.5 Espectros de RMN ^{27}Al das amostras BA-12, AM-12 PB-12 e fosfato de alumínio precipitado

Verifica-se que não ocorreram grandes mudanças nos espectros das amostras bayerita e pseudo-boehmita. Contudo, no espectro da amostra de hidróxido de alumínio amorfo, observa-se o surgimento de um novo pico em -3.95 ppm, indicando a que existem átomos de alumínio em um novo ambiente químico. Lookman et al.(1997) atribui pico nesta faixa de deslocamento químico à formação de fosfato de alumínio amorfo $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}_2\text{PO}_4$. Este pico apresenta-se muito parecido com o pico encontrado na amostra de fosfato de alumínio precipitado sugerindo que o ambiente químico dos átomos de alumínio nestas amostras sejam parecidos.

Os experimentos de ressonância magnética nuclear de ^{31}P indicam que nas amostras tratadas com solução diluída de fosfato, ocorre formação de complexos superficiais entre os hidróxidos de alumínio e íons fosfato. Nas amostras tratadas com soluções concentradas de fosfato, os espectros sugerem a formação de precipitado de fosfato de alumínio decorrente do processo de dissolução-precipitação. O valor de deslocamento químico apresentado no espectro da amostra de fosfato de alumínio precipitado sugere que a estrutura dessa fase é diferente da estrutura do produto da reação via mecanismo de dissolução-precipitação.

Nos espectros de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al , não foram observadas grandes mudanças, apenas na amostra AM-12 foi identificada a formação de fosfato de alumínio hidratado. O valor de deslocamento químico apresentado por esta amostra coincide com o valor de deslocamento químico apresentado no espectro da amostra de fosfato de alumínio precipitado, o que indica que os átomos de alumínio nestas amostras estão em ambientes químicos semelhantes. As diferenças nas estruturas das fases de fosfato de alumínio precipitado e da fase formada na reação entre os hidróxidos de alumínio e íons ortofosfato devem ser resultantes da maior proporção de fósforo na amostra de fosfato de alumínio precipitado.

4.13 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A figura 4.13.1 mostra a microscopia eletrônica de transmissão do hidróxido amorfo antes da reação com fosfato. Antes da reação com fosfato o hidróxido amorfo apresenta-se como um aglomerado de partículas nanométricas de morfologia irregular.

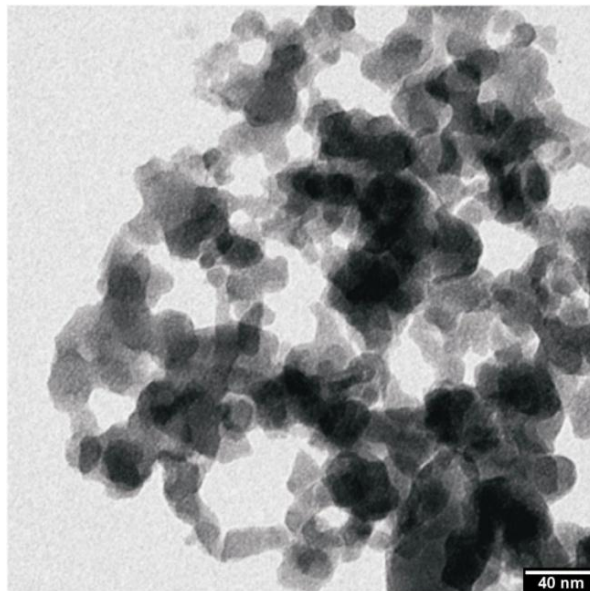


Figura 4.13.1 Micrografia eletrônica de transmissão da amostra de hidróxido de alumínio amorfo puro

Na figura 4.13.2 observa-se que após o tratamento com solução concentrada de fosfato, a morfologia do hidróxido amorfo é alterada

drasticamente, ocorre coalescência das partículas e o surgimento de bolhas na amostra. Estas bolhas são resultantes do aquecimento da amostra pelo feixe de elétrons que a atravessa durante a análise. A ausência destas bolhas no hidróxido de alumínio antes da reação com fosfato sugere que apenas o produto da reação é que possui sensibilidade ao feixe. Isso é outro indicativo da reação de precipitação de fosfato de alumínio, pois a simples adsorção dos íons sobre a superfície do hidróxido não modificaria tanto a estrutura do hidróxido ao ponto de fazer com que a amostra passasse a ser sensível ao aquecimento promovido pelo feixe de elétrons.

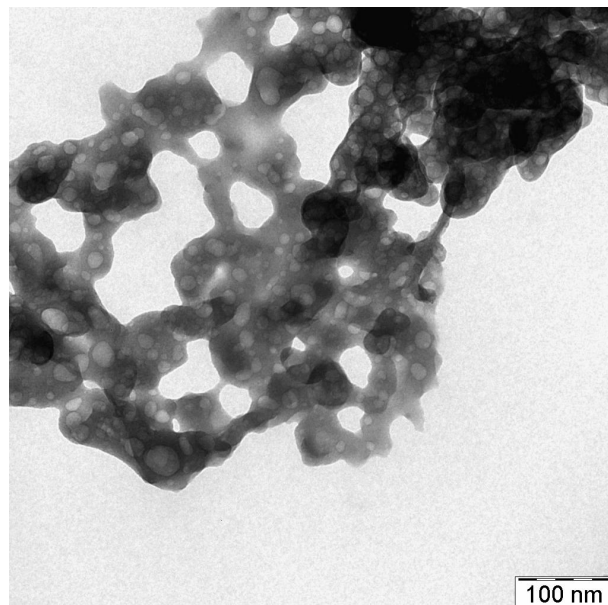


Figura 4.13.2 Micrografia eletrônica de transmissão da amostra de hidróxido de alumínio amorfo após o tratamento com solução concentrada de fosfato

As figuras 4.13.3 e 4.13.4 apresentam as microscopias eletrônicas da bayerita antes e após a reação com fosfato. Antes da reação, a bayerita apresenta-se na forma de micro cristais com forma de ampulheta ou meia ampulheta, esta estrutura denominada somatóide é uma estrutura característica de bayerita sintetizada em laboratório (ANTUNES; SANTOS; SANTO, 2002).

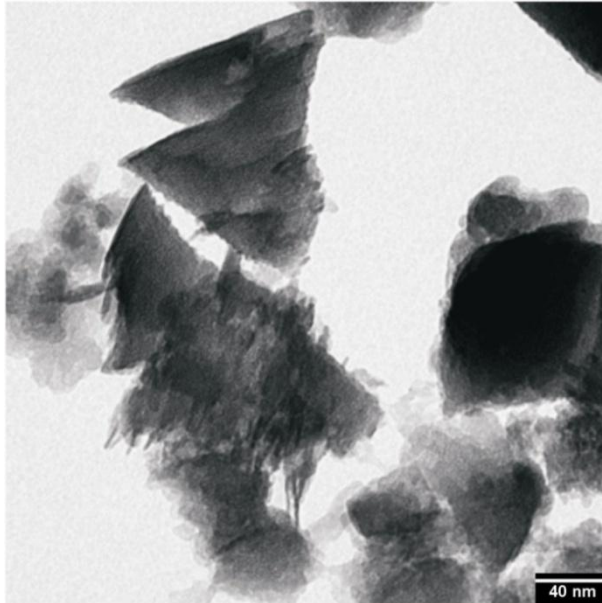


Figura 4.13.3 Micrografia eletrônica de transmissão da amostra de bayerita pura

Após o tratamento com solução fosfato, a morfologia da bayerita também é alterada. Ocorre coalescência das partículas e perda da morfologia somatóide. Não se observa a presença de muitas bolhas, mas o aspecto das partículas sugere que o aquecimento promovido pelo feixe de elétrons faz com que o material adquira alta fluidez, o que provoca o colapso das bolhas.

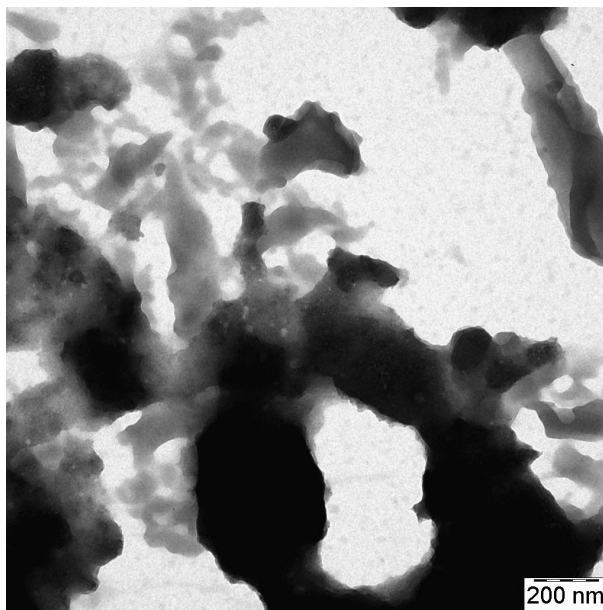


Figura 4.13.4 Micrografia eletrônica de transmissão da amostra de bayerita após tratamento com solução concentrada de fosfato

As figuras 4.13.5 e 4.13.6 apresentam as microscopias da pseudo-boehmita antes e após a reação com fosfato. Antes da reação, este hidróxido apresenta-se como um aglomerado de lamelas nanométricas de tamanhos diversos semelhantes à pseudo-boehmita utilizada no trabalho de Xiaofang *et al.* (2007). Após a reação com fosfato, sob a ação do feixe de elétrons, ocorre coalescência entre as partículas e formação de bolhas. A quantidade de bolhas formada neste hidróxido de alumínio é bem menor do que a quantidade de bolhas formada no hidróxido amorfo. Esta menor quantidade de bolhas condiz com o fato de este hidróxido reagir com menor quantidade de fosfato como mostrado pela isoterma de adsorção. E ao contrário do que acontece com a bayerita, a amostra não parece ter adquirido tanta fluidez ao ponto de promover o colapso das bolhas. O que ocorre neste caso, é que há uma menor quantidade da substância sensível ao feixe sendo formada, isto é, menor quantidade de fosfato de alumínio sendo formado confirmando que o mecanismo de dissolução-precipitação ocorre em menor proporção neste hidróxido.

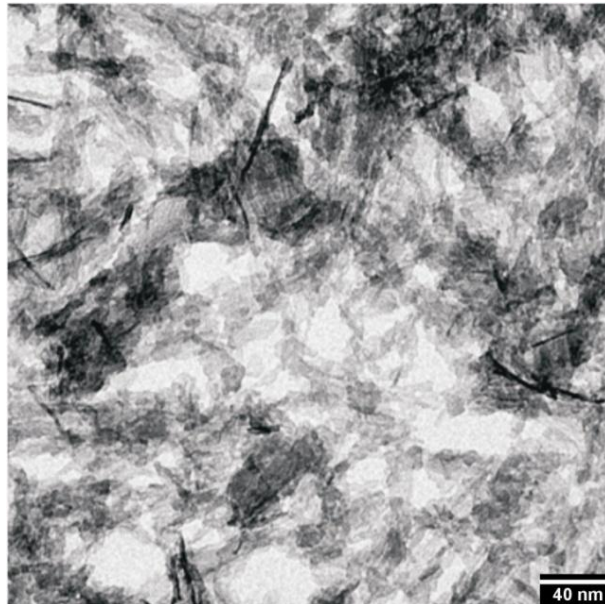


Figura 4.13.5 Micrografia eletrônica de transmissão da amostra de pseudo-boehmita pura

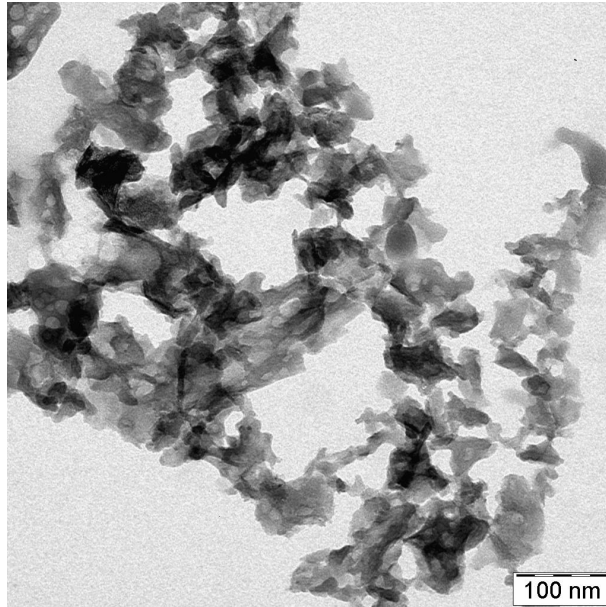


Figura 4.13.6 Micrografia eletrônica da amostra de pseudo-boehmita após a reação com solução concentrada de fosfato

5. CONCLUSÃO

O estudo da reatividade dos três hidróxidos de alumínio com íons ortofosfato revelou que quando a concentração de fosfato em solução é baixa, os três hidróxidos de alumínio reagem com quantidades semelhantes de fosfato.

Quando a quantidade de fosfato em solução é alta, os hidróxidos de alumínio reagem com quantidades distintas de fosfato, o hidróxido amorfo e a bayerita conseguem reagir com quantidades de fosfato muito maiores que a quantidade de fosfato que reage com a pseudo-boehmita.

Quando a concentração de fosfato é baixa, os três hidróxidos reagem com os íons ortofosfato mediante um processo de adsorção, onde os grupos hidroxila do hidróxido de alumínio parecem ser substituídos por grupos fosfato, formando complexos superficiais que podem ser mono ou bidentados. Quando a concentração de fosfato é alta, os hidróxidos reagem com fosfato mediante o mecanismo de dissolução-precipitação. Neste mecanismo, parte do hidróxido de alumínio se dissolve e reage com os íons ortofosfato formando um precipitado de AlPO_4 hidratado, que se deposita sobre o hidróxido de alumínio remanescente.

O processo de adsorção de fosfato que ocorre quando a concentração da solução é baixa, ocorre na mesma extensão nos três hidróxidos, justificando a incorporação de fosfato ser semelhante nessa faixa de concentração. Por outro lado, o processo de dissolução-precipitação ocorre em maior extensão no hidróxido de alumínio amorfo e na bayerita, o que justifica a maior incorporação de fosfato apresentada por estes dois hidróxidos, quando comparada com a pseudo-boehmita que parece apresentar uma menor susceptibilidade de reagir com fosfato via dissolução-precipitação.

Uma provável razão para a menor capacidade que a pseudo-boehmita apresenta de reagir pelo mecanismo de dissolução-precipitação é a sua estrutura cristalina. A estrutura cristalina deste hidróxido consiste de duplas camadas de cadeias formadas por grupamentos de moléculas de AlOOH que se organizam de modo que os íons oxigênio formem um

empacotamento cúbico. Esta organização faz com que este hidróxido apresente um grau de condensação maior que o apresentado pela bayerita e pelo hidróxido amorfo, que são constituídos por camadas de octaedros de AlOH . A maior condensação da pseudo-boehmita deve dificultar a solubilização desde hidróxido o que limita a quantidade de íons alumínio disponíveis que possam reagir com os íons ortofosfato formando fosfato de alumínio.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, A.W.; GAST, A. P. **Physical chemistry of surfaces**. 6. ed. New York: Wiley-Interscience, 1997.

ALBUQUERQUE, G. A. S. C. **A produção de fosfato no Brasil: Uma apreciação histórica das condicionantes envolvidas**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1996.

ANTUNES, M.L.P.; SANTOS, H.S.; SANTOS, P.S.; Characterization of Aluminum Hydroxide Microcrystals Formed in Some Alcohol-Water Solutions. **Material Chemistry and Physics**, v. 76, 243-249, 2002.

BACHE, B.W. Aluminum and iron phosphate studies relating to soils II. Reactions between phosphates and hydrous oxides. **Journal of Soil Science**, v. 15, p. 110-116, 1964.

BARROW, N. J. Reaction of anions with variable-charge soils. **Advances in Agronomy**, v. 38, p. 183-230, 1985.

BEPPU, M. M; LIMA, E. C. O.; GALEMBECK, F. Aluminum phosphate particles containing closed pores: Preparation, characterization, and use as white pigment. **Journal of Colloid and Interfaces Science**, v. 178, p. 93-103, 1996.

BLEAM, F.W; PFEFFER, P. E.; GOLDBERG. S.; TAYLOR, R. W.; DUDLEY, R. A. ^{31}P Solid-State nuclear magnetic resonance study of phosphate adsorption at the boehmite/aqueous solution interface. **Langmuir**, v. 7, p. 1702-1712, 1991.

BOLAN, N.S.; BARROW, N. J.; POSNER, A. M. Describing the effect of time on sorption of phosphate by iron and aluminum hydroxides. **Journal of Soil Science**, v. 36, p. 187-197, 1985.

CAMPELO, J. M.; JARABA, M.; LUNA, D.; LUQUE, R.; MARINAS, J. M.; ROMERO, A. A; NAVIO, J. A.; MACIAS, M.; Effect of phosphate precursor and organic additives on the structural and catalytic properties of amorphous mesoporous AIPO materials. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 3352-3354, 2003.

CHEN, C. Y.; XIAO, S. Q.; DAVIS, M. E. Studies of ordered mesoporous materials III. Comparison of MCM-41 to mesoporous materials derived from kanemite. **Microporous Materials**, v. 4, p. 1-20, 1995.

CONNOR, P. A.; MCQUILLAN, A. J.; Phosphate adsorption onto TiO_2 from aqueous solutions: An in situ internal reflection infrared spectroscopic study. **Langmuir**, v. 15, p. 2916-2921, 1999.

CONSTANTINO, V. R. L.; ARAKI, K.; SILVA, D.O.; OLIVEIRA, W. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: Considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 490-498, 2002.

CROW, D.R. **Principles and applications of electrochemistry**. 4. Ed. London: Blackie Academic & Professional, 1994.

DAŁBROWSKY, A. Adsorption – From theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224, 2001.

DZOMBAK, D.A.; MOREL, F.M.M. **Surface Complexation and Modelling**. New York: Wiley-Interscience, 1990.

EATON, A. D., CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; FRANSON, M. A. H. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 19. ed. Washington: APHA, 1995.

EVANS, K. A. **Production and use of aluminium compounds, in industrial inorganic chemicals: production and uses**. Edited by R. Thompson. The Royal Society of Chemistry. C. 11, 1995.

GEORGANTAS, D. A.; GRIGOROPOULOU, H. P. Orthophosphate and metaphosphate ion removal from aqueous solution using alum and aluminum hydroxide. **Journal of Colloids and Interface Science**, v. 315, p. 70-79, 2007.

GOLDBERG, S.; Use of surface complexations models in soil chemical systems. **Advances in Agronomy**, v. 47, p. 233-327, 1992.

GONG, W. A real time in situ ATR-FTIR spectroscopic study of linear phosphate adsorption on titania surfaces. **International Journal Mineral Processing**, v. 63, p. 147-165, 2001.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. Chemistry of the Elements. 2^a ed. Butterwoth – Heinemann, Oxford, 1997.

GUAN, X.; LIU, Q.; CHEN, G.; SHANG, C. Surface complexation of condensed phosphate to aluminum hydroxide: An ATR-FTIR spectroscopic investigation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 289, p. 319-327, 2005.

GUAN, X.; CHEN, G.; SHANG, C. Adsorption behavior of condensed phosphate on aluminum hydroxide. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, p. 321-318, 2007.

HIEMSTRA, T.; YONG, H.; VAN RIEMSDIJK, W. H. Interfacial charging phenomena of aluminum (Hydr)oxides. **Langmuir**, v. 15, p. 5942-5955, 1999.

HOCHEPIED, J.F.; ILIOUKHINA, O.; BERGER, M.H. Effect of the Mixing Procedure on Aluminum (Oxide)-Hydroxide Obtained by Precipitation of Aluminium Nitrate with Soda. **Materials Letters**, v. 57, p. 2817-2822, 2003.

HSU, P. H. Fixation of phosphate by aluminum and iron in acidic soils. **Soil Science**, v. 99, n° 6, p. 398-402, 1965.

INTERNATIONAL CENTER FOR DIFFRACTION DATA. **PDF CARD N° 29-0063**, 2000.

INTERNATIONAL CENTER FOR DIFFRACTION DATA. **PFD CARD N° 48-0652**, 2000.

IGLESAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S. G. **Adsorption, ion exchange and catalysis: Design of operations and environmental applications**, 1. Ed. England: Elsevier, 2006.

IKAWA, A.; NISHIDA, M.; OOKUBO, A.; YOSHIMURA, Y.; TOMITA, Y.; KAWADA, J.; Comparison of a new microcrystalline aluminum oxide hydroxide and an amorphous aluminum hydroxide for binding to phosphate, proteins, nucleotides, lipids and carbohydrates. **Chemical Pharmaceutical Bulletin**, v. 41, p. 1055-1059, 1993.

ISOBE, T.; WATANABE, T.; LEGRAND, A.P.; MASSIOT, D.; D'SPINOSE LA CAILLERIE, J.B. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 261, p. 320-324, 2003.

JOHNSON, B. B.; IVANOV, A. V.; ANTZUTKIN, O. N.; FORSLING, W.; ³¹P Nuclear magnetic resonance study of the adsorption of phosphate and phenyl phosphate on γ -Al₂O₃. **Langmuir**, v. 18, p. 1104-1111, 2002.

KIM, Y; KIRCKPATRICK, R.J. An investigation of phosphate adsorbed on aluminium oxyhydroxide and oxide phases by nuclear magnetic resonance, **European Journal of Soil Science**, v. 55, p. 243-251, 2004.

LAITI, E.; PERSSON, P.; ÖHMAN, L. Surface complexation and precipitation at the H⁺-Ortophosphate-Aged γ -Al₂O₃/ Water Interface. **Langmuir**, v. 12, p. 2969-2975, 1996.

LEFÈVRE, G.; FÉDOROFF, M. Synthesis of bayerite (β -Al(OH)₃) microrods by neutralization of aluminate ions at constant pH. **Materials Letters**, v. 56, p.978-983, 2002.

LI, L.; STANFORTH, R. Distinguish adsorption and surface precipitation of phosphate on goethite (α -FeOOH). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 230, p. 12-21, 2000.

LIMA, E.C.D. Obtenção e caracterização de metafosfatos de alumínio: Um novo pigmento branco. Dissertação de mestrado. Campinas-SP. p.44, 1991.

LIMA, E.C.D.; SARTORATTO, P.C.C.; AYRES, A.M.; OLIVEIRA, S.B. Aluminum/Sodium Phosphate - based closed cell ceramic foams. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 279, p. 60-71, 2001.

LIJKLEMA, L.; Interaction of Ortophosphate with Iron (III) and Aluminum Hydroxides. **Environmental Science & Technology**, v. 14, n. 5, p.537-541, 1980.

LOOKMAN, R.; GROBET, P.; MERCKX, R.; WILLEM, H.; VAN RIEMSDIJK. Application of ^{31}P and ^{27}Al MAS NMR for phosphate speciation studies in soil and aluminium hydroxides: promises and constraints. **Geoderma**, v. 80, p. 369-388, 1997.

MEKHEMER, G. A. H.; NOHMAN, A. K. H.; FOUAD, N. E.; KHALAF. H. A. Surface to bulk characterization of aluminas. **Colloids and Surfaces**, v. 161, p. 439-446, 2000.

NANZYU, M. Difuse Reflectance Infrared Spectra of Phosphate Sorbed on Alumina Gel. **Journal of Soil Science**, v. 35, p. 63-69, 1984.

OHLWEILER, A.O. **Química Inorgânica**. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 1973.

PARKS, G. A., DE BRUYN, P.L., The zero point of charge of oxides. **Journal of Physical Chemistry**, v.66, p. 967-973, 1962.

RAM, S. Infrared Spectral Study of Molecular Vibrations in Amorphous Nanocrystalline and $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Bulk Crystals. **Infrared Physics & Technology**, v. 42, p. 547-560, 2001.

RAT'KO, A. I.; ROMANENKOV, V. E.; BOLOTNIKOVA, E. V.; KRUPEN'KINA, Z. V. Hydrothermal synthesis of porous $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ metal ceramics: III. Effect of thermal dehydration of bayerite on the formation of a porous $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ composite. **Kinetic and Catalysis**, v. 45, n. 1, p. 156-163, 2004.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders & porous solids**, 1. Ed. London: Academic Press, 1999.

SHAW, D. J.; **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**, 4. Ed. London: Butterworth Heinemann, 1994.

SUIYAMA, S.; ISHIZUKA, H.; SHIMIZU, Y.; SOTOWA, K. Removal Regeneration of Aqueous Phosphate with Bulk and Thin-Layer Boehmite. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 40, n°7, p. 598-603, 2007.

TANADA, S. Removal of Phosphate by Aluminum Oxide Hydroxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 257, p. 135-140, 2003.

TANG, W.; SHIMA, O.; OOKUBO, A.; OOI, K. A kinetic study of phosphate adsorption by boehmite. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 86, p. 230-235, 1997.

TAYLOR, A. Identification. In: PEISER, H. S.; ROOKSBY, H. P.; WILSON, A. J. C. **Physics in industry series: X-ray diffraction by polycrystalline materials**. London: Chapman Hall, p. 325-343, 1960.

UNOB, F.; WONGSIRI, B.; PHAEON, N.; PUANNGAM, M.; SHIOWATANA, J.; Reuse of waste silica as adsorbent for metal removal by iron oxide modification. **Journal of Hazardous Materials**, v. 142, p. 455-462, 2007.

VAN RIEMSDIJK, W.H.; LYKLEMA, J.; Reaction of phosphate with gibbsite ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$) beyond the adsorption maximum. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 76, p. 55-56, 1980.

VAN RIEMSDIJK, W.H.; VAN DER ZEE, S.E.A.T.M. Comparison of Models for Adsorption, Solid Solution and Surface Precipitation. In: BOLT, G.H.; DE BOODT, M.F.; HAYES, M.H.B.; MCBRIDE, M.B. (Org). **Interactions at the soil-colloid soil solution interface**, C.8, p.249. ed. Springer, 1991.

WEFERS, K.; MISRA, C. Oxides and Hydroxides of Aluminum. **Alcoa Technical Paper n° 19 revised**, Aluminum Company of America, Pittsburgh, PA, 1987.

WIJNJA, H.; SHULTHESS, C. P.; ATR-FTIR and DRIFT spectroscopy of carbonate species at the aged $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /water interface. **Spectrochimica acta part A**, v. 55, p. 861-872, 1999.

XIAOFANG, Y.; DONGSHENG, W.; ZHONGXI, S.; HONGXIAO, T. Adsorption of phosphate at the aluminum (hydr)oxides-water interface: Role of acid-base properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects**, v. 297, p. 84-90, 2007.

ZENG, W. M.; GAO, L.; GUO, J. K.; A new sol gel route using inorganic salts for synthesizing Al_2O_3 nanopowders. **Nanostructured materials**, v. 10, n. 4, p. 543-50, 1998.