

ADSORÇÃO DE FOSFATO EM [Ca-Al]-HDL: COMPARAÇÃO ENTRE O EFEITO DE MEMÓRIA E TROCA IÔNICA

M.P. Bernardo^{1*}; F.K.V. Moreira²; C. Ribeiro^{1,2}

Rua XV de Novembro, 1452, Centro, São Carlos-SP. [*marcelapiassib@gmail.com](mailto:marcelapiassib@gmail.com)

¹ Departamento de Química (UFSCar); ² Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA). Embrapa Instrumentação.

RESUMO

O fósforo é um elemento essencial para agricultura, porém seu uso excessivo pode causar graves danos ambientais, por exemplo, a eutrofização de corpos d'água. Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são excelentes candidatos para a remoção de ânions PO_4^{3-} do ambiente através da adsorção. Neste trabalho foi estudado a adsorção de fosfato em HDL do tipo hidrocalumita (Ca-Al) através de processos de troca iônica e reconstrução estrutural, o chamado efeito de memória. Os padrões de difração de raios-x (DRX) mostraram que, independentemente do método de adsorção utilizado ocorre a formação da mesma fase cristalina, a hidroxiapatita, com o aumento da concentração de fosfato presente no meio. Porém, as diferenças são notáveis em relação ao teor de fosfato adsorvido nos dois processos, sendo que a troca iônica foi mais eficiente para a remoção desse ânion.

Palavras-chave: Adsorção, fosfato, hidrocalumita, troca iônica, efeito de memória.

INTRODUÇÃO

O fósforo é largamente utilizado em diversos setores, por exemplo, na agricultura onde é empregado como fertilizante e também na indústria, como detergente. O uso indiscriminado de fósforo pode trazer muitos problemas ao meio ambiente, a citar, a eutrofização que pode resultar na morte de peixes e na degradação do ambiente aquático. Além disso, o aumento da concentração de fosfato (PO_4^{3-}) leva a exacerbada proliferação do fitoplâncton e a consequente degradação da qualidade de água. Assim, é de extrema importância a remoção eficiente deste elemento do ambiente. No entanto, é desafiador o tratamento de corpos de água contaminadas com fosfato e a remoção deste ânion do ambiente ⁽¹⁾. Várias técnicas vêm sendo desenvolvidas neste sentido tais como a precipitação química e métodos biológicos. A adsorção, comparativamente, é um dos métodos mais úteis e eficientes para a remoção de fosfato ⁽²⁾.

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são materiais emergentes para remoção de contaminantes ambientais devido as suas propriedades de adsorção. Os HDL,

também conhecidos como argilas aniônicas, têm a fórmula geral $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}]_{x/n}\cdot yH_2O$ onde M^{2+} e M^{3+} representam metais di- e trivalentes, respectivamente, A^{n-} é um ânion que contrabalança as cargas lamelares e x é a razão molar $M^{3+}/(M^{3+} + M^{2+})$, variando de 0,1 a 0,5. A estrutura cristalina de HDL é semelhante àquela da brucita ($Mg(OH)_2$) onde os cátions trivalentes substituem isomorficamente os cátions divalentes no octaedros. O excesso de carga positiva gerado nas lamelas é então contra-balanceado pelos ânions A^{n-} presentes no espaço interlamelar ⁽³⁾.

Os HDL do tipo hidrocalumita ($M^{2+}= Ca^{2+}$, $M^{3+}= Al^{3+}$) são facilmente sintetizados ou podem ser encontrados naturalmente em massas de cimentos ou em concreto que sofreu corrosão por água do mar. Recentemente, muitos estudos têm se dedicado a discutir a viabilidade de HDL-CaAl para a remoção de ânions danosos ao meio ambiente como arsenato, cromato e fosfato ⁽⁴⁾.

As interações químicas presentes no espaço interlamelar dos HDL são relativamente fracas e, como consequência, os HDL exibem excelente habilidade para a adsorção de ânions orgânicos e inorgânicos. Uma das interessantes propriedades dos HDL é a alta área superficial e a alta capacidade de troca iônica (2-3 meq/g) que é comparável àquela de resinas trocadoras de ânions⁽⁵⁾. Além disso, há a possibilidade de aplicação do tratamento térmico ao HDL, que consiste na calcinação do material a altas temperaturas por algumas horas, o que leva a perda da estrutura lamelar de HDL. O tratamento térmico provê importantes propriedades físico-químicas tais como: (i) o “efeito de memória” das lamelas do hidróxido, que permite que diferentes espécies aniônicas possam ser incorporadas no espaço interlamelar de HDL (ii) eliminação do carbonato (CO_3^{2-}) interlamelar, que é um grande limitante do processo de troca iônica em HDL ⁽³⁾.

O objetivo deste trabalho é mostrar como as diferentes metodologias de adsorção, seja por troca iônica ou por tratamento térmico (efeito de memória), influenciam na adsorção de fosfato por HDL-CaAl_x.

MATERIAL E MÉTODOS

Síntese de HDL-CaAl

O HDL-CaAl_x com fração molar (x) de 0,25 foi sintetizado pelo método de co-precipitação à alta supersaturação. As sínteses foram realizadas em reatores de vidro com capacidade para 300 mL. Estes reatores foram atrelados ao sistema de circulação de água para manter a temperatura controlada a 75°C ($\pm 0,5^\circ$). Uma solução mista de sais de cloreto (0,5 mol/L) contendo cátions Ca²⁺ e Al³⁺ foi gradualmente injetada a uma taxa de 0,5 mL/min no reator contendo solução de NaOH (1 mol/L) agitada vigorosamente. Após completa injeção, a agitação foi prolongada por mais uma hora. A solução foi centrifugada a 11.200g por 10 min para remover o excesso de NaCl. O precipitado foi purificado após três ciclos de lavagem-centrifugação em solução de água-etanol 1:1. Ao fim do processo, o precipitado foi suspenso em água, congelado, e seco em liofilizador sob vácuo.

Testes de Adsorção de Fosfato

Para a adsorção de fosfato pelo método da reconstrução estrutural o HDL CaAl_{0,25} foi calcinado a 600°C por 4 horas. Já para a troca iônica, a amostra foi usada assim como obtida na síntese por co-precipitação. Para os dois métodos, 500 mg do material sintetizado ou calcinado, foi adicionado à 250 mL de solução KH₂PO₄ previamente equilibrada a 75°C com pH ajustado em 7.0 com 0,1M NaOH. A mistura foi continuamente agitada por 24h e então centrifugada a 11.200g por 10 min. O sobrenadante foi usado para a quantificação de fosfato enquanto o precipitado liofilizado para futuras caracterizações. A incorporação de PO₄³⁻ foi estudada sob diferentes condições de proporção molar que variaram entre 0,83 mM (1:0,125 Al³⁺:PO₄³⁻) e 11,6 mM (1:1,75 Al³⁺:PO₄³⁻).

Caracterizações

As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios-X (DRX) em difratômetro Shimadzu XRD 6000 usando radiação CuK α ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). As varreduras foram realizadas entre 3-80° com velocidade de 2°/min. A área superficial específica foi medida por adsorção isotérmica de N₂ através do método BET (Brunauer-Emmett-Teller) no equipamento ASAO 2020 (Micrometrics). A concentração de fósforo foi determinada por método colorimétrico: 5 mL da solução a ser quantificada foi misturada a 2mL de solução de ácido ascórbico (0,4 M), 0,2 mL de solução ácido cítrico (0,03 M) e 2 mL de reagente misto (constituído de solução

de ácido sulfúrico (4,7 M), 5,5 mL de solução de molibdato de amônio (0,08 M) e 0,6 mL de solução de tartarato de antimônio e potássio (0,05 M). A mistura foi deixada em banho térmico a 50°C por 15 min. Sua concentração foi determinada por espectroscopia UV-Vis operando a 880 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Síntese e reconstrução estrutural do HDL-CaAl

A ocorrência do efeito de memória em HDL-CaAl foi determinada por DRX. Os padrões de difração para a amostra sintetizada, calcinada e reconstruída em água são apresentados na Fig.1. A fase cristalina da hidrocalumita foi obtida. Quando o material passa pelo processo de calcinação são encontradas fases referentes aos óxidos de alumínio e de cálcio. Após a reconstrução em água os padrões de difração originais do material sintetizados são reestabelecidos, comprovando o efeito de memória no HDL-CaAl sintetizado por co-precipitação.

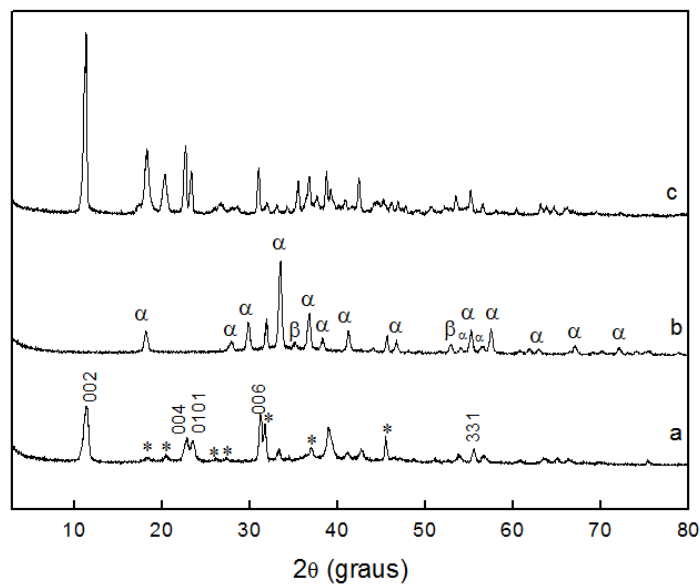


Fig. 1: Difratogramas para HDL-CaAl_{0,25} a: síntese por co-precipitação b: calcinação a 600°C; c: reconstrução em água. *: hidróxido de alumínio; α: óxido de cálcio; β: óxido de alumínio.

Adsorção de PO₄³⁻ em HDL-CaAl por reconstrução estrutural e troca iônica

Os materiais obtidos após contato com soluções de KH₂PO₄ com diferentes concentrações foram submetidos a análises por DRX, Fig. 2.

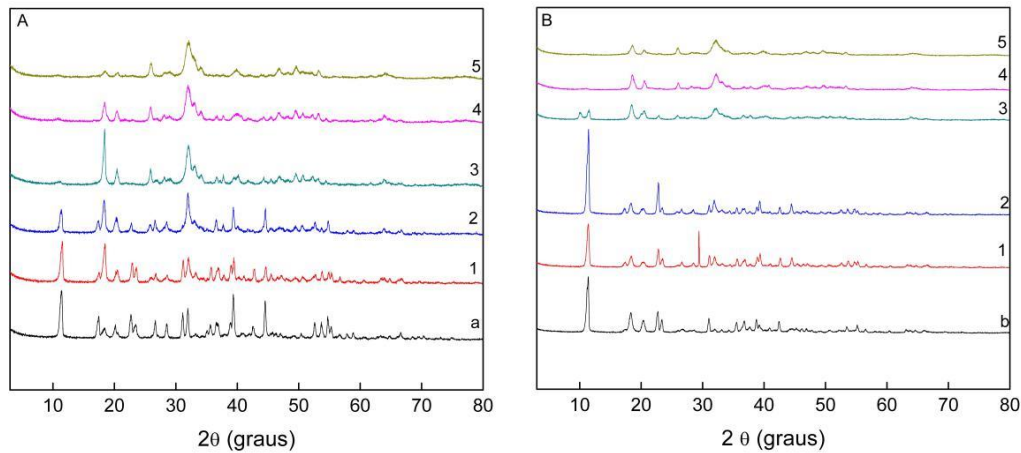


Fig 2: DRX para a adsorção de fosfato por troca iônica e por reconstrução em HDL tipo hidrocalumita (Ca-Al). A: Troca iônica; a: troca iônica em água; B: reconstrução; b: reconstrução em água; 1: 0,83 mM de PO_4^{3-} ; 2: 1,65mM de PO_4^{3-} ; 3:3,31mM de PO_4^{3-} ; 4: 6,62mM de PO_4^{3-} ; 5: 11,6 mM de PO_4^{3-} .

Em geral, os padrões de difração encontrados no processo de troca iônica e reconstrução são semelhantes, ou seja, é observada a formação das mesmas fases cristalinas independente do processo de adsorção. Em baixas concentrações de fosfato (de 0,83 mM a 3,31 mM), a estrutura típica de HDL é bem preservada. Com o aumento da concentração de fosfato, parte do cálcio presente na estrutura da hidrocalumita foi rearranjado na forma de outra fase cristalina. Assim, constata-se que a estrutura da hidrocalumita deixa de ser predominante dando lugar a compostos formados entre cálcio e fosfato como a hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$).

A quantidade de fosfato adsorvida nos processos é diferente, como observado na Tab. 1. Tais diferenças podem ser explicadas pelos valores da área superficial específica do material sintetizado ($63,94 \text{ m}^2/\text{g}$) e do material calcinado ($27,84 \text{ m}^2/\text{g}$). Sugere-se que como o material sintetizado possui maior área superficial ele possui mais sítios passíveis de estabelecerem interações químicas com o ânion fosfato.

Tab. 1: Quantidade de fosfato adsorvido ($\text{mg PO}_4^{3-}/\text{g HDL-CaAl}$) através dos processos de reconstrução estrutural e troca iônica.

	Reconstrução ($\text{mg PO}_4^{3-}/\text{g HDL}$)	Troca iônica ($\text{mg PO}_4^{3-}/\text{g HDL}$)
0,83 mM	10,36	15,80
1,65 mM	19,65	35,39
3,31 mM	43,99	62,87
6,62 mM	54,79	54,26
11,6 mM	65,75	94,20

CONCLUSÕES

O potencial de adsorção de fosfato por HDL do tipo hidrocalumita (Ca-Al) através de troca iônica e reconstrução estrutural foi investigado. Os resultados mostraram que, independente do processo utilizado, quando o HDL-CaAl entra em contato com altas concentrações de fosfato ocorre a precipitação de nova fase cristalina como a hidroxiapatita. No entanto, são encontradas expressivas diferenças entre os dois métodos de adsorção quando é considerada a quantidade de fosfato adsorvida. O processo de troca iônica exibe maior eficiência de adsorção de fosfato, provavelmente devido a sua maior área superficial em comparação com o material calcinado. Dessa forma, o processo de troca iônica em hidrocalumita é o mais indicado para a remediação de ambientes contaminados por fósforo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e ao CNPq/SisNANO pelo financiamento do projeto.

REFERÊNCIAS

1. YANG, K.; YAN, L.; YANG, Y.; YU, S.; SHAN, R.; YU, H.; ZHU, B.; DU, B. Adsorptive removal of phosphate by Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides: kinetics, isotherms and mechanisms, **Sep. Purif. Technol.** v 124, p. 36–42, 2014
2. WAJIMA, T.; OYA, K.; SHIBAYAMA, A.; MUNAKATA, K. Preparation of Adsorbent with High Removal Ability for Phosphate Ion from Blast Furnace Slag using Alkali Fusion. **Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.** v.18, 2012
3. Bernardo, M.P.; Moreira, F.K.V.; Colnago, L.A.; Ribeiro, C. Physico-chemical assessment of [Mg-Al-PO₄]-LDHs obtained by structural reconstruction in high concentration of phosphate. **Colloids Surf. A** v. 497, p. 53-62, 2016.
4. Liu, Q.; Li, Y.; Zhang, J.; Chi, Y.; Ruan, X.; Liu, J.; Qian, G. Effective removal of zinc from aqueous solution by hydrocalumite. **Chemical Engineering Journal** v.175, p.33–38, 2011
5. Goh, K.H.; Lim, T.-T.; Dong, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review, **Water Res.** v. 42, p. 1343–1368, 2008

ADSORPTION OF PHOSPHATE IN HYDROCALUMITE-LIKE LAYERED DOUBLE HYDROXIDES: A COMPARISON BETWEEN MEMORY EFFECT AND ION EXCHANGE PROCESSES

ABSTRACT

Phosphorus is an essential element for agriculture, but the excessive use of this element has caused severe damages to the environment. Layered double hydroxide (LDHs) are excellent candidates to remove PO₄³⁻ anions through adsorption process. In this work, the phosphate adsorption on hydrocalumite-like (Ca-Al) LDHs was evaluated over the ion exchange and memory effect processes. X-ray diffraction measurements revealed formation of analogous crystalline phases from both process as the phosphate concentration was increased. However, the phosphate quantity adsorbed varied according to the process used. The ion exchange route is the most efficient process to remove phosphate from aqueous medium.

Keywords: adsorption, phosphate, hydrocalumite, ion exchange, memory effect.