

## Estudio computacional del proceso de adsorción del ion fosfato en las superficies de CaO y $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### Computational study of the phosphate adsorption on CaO and $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surfaces

F. Camacho-Valencia <sup>a</sup>, L. H. Mendoza-Huizar <sup>a</sup>, J. A. Tavizón-Pozos <sup>b</sup>, G. A. Vázquez-Rodríguez <sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

<sup>b</sup> Investigadores por México - Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, 02128, Azcapotzalco, Ciudad de México, México.

#### Resumen

En el presente trabajo se analizó la adsorción del ion fosfato sobre superficies de óxido de calcio (CaO) y óxido de aluminio en su fase gamma ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), modeladas como cúmulos de tamaño finito y utilizando el nivel de teoría semiempírico PM6. Se calcularon las energías de adsorción, y se obtuvieron valores de  $\Delta H_{\text{ads}} = -476.159$  kJ/mol para la interacción entre el fosfato y la superficie de CaO, y de  $-2357.1$  kJ/mol para la interacción con la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los resultados indican que la interacción entre el ion fosfato y la superficie de CaO corresponde a un proceso de fisisorción, caracterizado por una energía de adsorción relativamente baja e interacciones débiles, predominantemente de tipo electrostático y de Van der Waals. En contraste, la fuerte interacción observada en el sistema fosfato- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, junto con el alto valor estimado para la energía de adsorción, sugieren un proceso de quimisorción, en el cual se forman enlaces químicos entre el adsorbato y la superficie.

**Palabras Clave:** calcio, alúmina, fosfato, adsorción, catálisis

#### Abstract

This study investigated the adsorption process of the phosphate ion onto calcium oxide (CaO) and gamma-phase aluminum oxide ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) surfaces. Both surfaces were modeled as finite-sized clusters and analyzed using the semi-empirical PM6 level of theory. Adsorption energies were determined, yielding  $\Delta H_{\text{ads}}$  values of  $-476.159$  kJ/mol for the phosphate-CaO interaction and  $-2357.1$  kJ/mol for the phosphate- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interaction. The results suggest that adsorption on CaO occurs through physisorption, characterized by relatively low adsorption energy and weak interactions, predominantly electrostatic and van der Waals forces. In contrast, the strong interaction observed between phosphate and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, along with the high adsorption energy, points to a chemisorption process involving the formation of stable chemical bonds between the adsorbate and the surface.

**Keywords:** calcium, alumina, phosphate, adsorption, catalysis

#### 1. Introducción

Los fosfatos desempeñan un papel crucial en las actividades humanas contemporáneas, particularmente en la agricultura, puesto que son esenciales para aumentar el rendimiento de los cultivos y garantizar la seguridad alimentaria mundial (Cordell et al., 2009). Sin embargo, su uso excesivo y el manejo inadecuado de residuos agrícolas y urbanos han provocado la acumulación de fosfatos en cuerpos de agua, que desencadenan su eutrofización y amenazan la biodiversidad acuática (Yuan et al., 2018). A lo anterior se

suma la creciente preocupación por la escasez futura de fósforo, ya que las reservas minerales explotables son finitas y se concentran en pocos países, lo que plantea riesgos geopolíticos y económicos significativos (Brownlie et al., 2022). Por ello, es necesario desarrollar estrategias para la recuperación de fosfatos, en particular de aguas residuales, con el fin de restaurar el ciclo biogeoquímico del fósforo y gestionar de modo más sustentable este recurso vital e irremplazable.

La recuperación de fosfatos presentes en aguas residuales puede llevarse a cabo mediante procesos de precipitación. Por

\*Autora para la correspondencia: gvazquez@uaeh.edu.mx.

**Correos electrónicos:** ca502300e@uaeh.edu.mx (Fernando Camacho-Valencia), hhuizar@uaeh.edu.mx (Luis Humberto Mendoza-Huizar), jesus.tavizon@secihti.mx (J. Andrés Tavizón-Pozos), gvazquez@uaeh.edu.mx (Gabriela A. Vázquez-Rodríguez).

ejemplo, al añadir sales de aluminio, como cloruros o sulfatos, a un medio que contiene fosfatos, se forman fosfatos de aluminio insolubles, los cuales pueden eliminarse posteriormente mediante sedimentación (Jupp et al., 2021).

Por otro lado, la formación de fosfato de calcio es un proceso simple, ya que se emplea un agente precipitante que contiene calcio, lo cual permite la precipitación del fosfato cálcico a un pH cercano a 9 (Ghosh et al., 2019). Otra forma común de recuperar fosfatos es mediante adsorción, lo cual presenta múltiples ventajas, tales como alta eficiencia, bajo costo, operación sencilla, cinética rápida, alta selectividad, así como la posibilidad de recuperar el adsorbato y reusar el adsorbente (Santos et al., 2019).

El grado de adsorción en un material depende de factores tales como el área superficial, la distribución del tamaño de poros y la compatibilidad entre estos y el tamaño de las moléculas del adsorbato (Lan et al., 2013). Así, los óxidos e hidróxidos de aluminio presentan una alta capacidad de adsorción de cationes y aniones en ambientes naturales. Por ejemplo, la gamma alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) se considera un material eficiente para la eliminación de iones metálicos pesados y contaminantes orgánicos (Li et al., 2014). Además, es un material económico y de fácil disponibilidad, lo que le confiere un gran potencial como adsorbente de fosfatos en el tratamiento de aguas residuales (Xie et al., 2015). Por otro lado, el óxido de calcio (CaO) remueve fosfatos de manera efectiva debido a su capacidad para formar complejos con estos iones (Tan et al., 2021; Li et al., 2023). Adicionalmente, se ha reportado que la combinación de estos componentes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  y CaO) puede aumentar la eficiencia en la recuperación de fosfatos (Wu et al., 2024).

Es importante destacar que el proceso de sorción (adsorción-desorción) puede ser explicado mediante diversos enfoques empíricos, como los modelos termodinámicos y de equilibrio (por ejemplo, isotermas de equilibrio). No obstante, los modelos tradicionales no contemplan adecuadamente los mecanismos moleculares implicados, lo que representa una restricción significativa para el diseño, control y optimización del proceso de adsorción. Por lo tanto, es necesario recurrir a modelos químicos, como los de complejación de superficies, que permiten simular de manera más detallada el comportamiento de la sorción bajo diversas condiciones. Estas simulaciones pueden llevarse a cabo con el apoyo de la química computacional, lo que facilita una comprensión más precisa del proceso al considerar las interacciones moleculares a nivel atómico.

En este trabajo se propone estudiar, empleando química computacional, el proceso de adsorción de fosfatos sobre superficies de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y CaO utilizando cálculos semiempíricos y un modelo de superficie basado en cúmulos de tamaño finito. La decisión se sustenta en la necesidad de obtener un entendimiento más preciso de los procesos moleculares que rigen el fenómeno de adsorción, los cuales no pueden describirse completamente mediante enfoques empíricos o los modelos termodinámicos tradicionales. En este sentido, se evaluarán los calores de adsorción, así como las interacciones covalentes y no covalentes entre los fosfatos

y las superficies de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y CaO. Los resultados obtenidos permitirán una comprensión detallada de los mecanismos moleculares en la adsorción de fosfatos, lo que contribuirá al diseño de procesos de tratamiento de aguas residuales más eficaces.

## 2. Metodología

Las superficies de CaO y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se construyeron a partir de los archivos CIF correspondientes, los cuales se descargaron desde la base de datos *Crystallography Open Database* (Day, 2024). Utilizando el software *Avogadro* (Hanwell et al., 2012), se generó un cúmulo de tamaño finito con dimensiones 3x3x1, para ambas estructuras, a partir de sus celdas unitarias correspondientes usando la orientación en el plano (001). Como primera etapa, se realizó una optimización restringida empleando el campo de fuerza MMFF (Alzahrani y Deeth, 2016) para la molécula del fosfato, tal como se encuentra implementado en el software *ArgusLab* (Ferrell et al., 2005), y luego se posicionó la molécula sobre el centro de cada superficie. La optimización del fosfato sobre las superficies de CaO y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se realizó utilizando el método semiempírico PM6, implementado en el software *MOPAC* (Krasnov et al., 2022). Las coordenadas de la superficie se fijaron, lo que permitió que la molécula de fosfato se moviera sobre la superficie sin restricciones. Las geometrías resultantes se visualizaron y analizaron con el software *Gabedit*. Finalmente, los archivos PDB de los sistemas optimizados se analizaron con el programa *Multiwfn*, gracias a lo cual se obtuvo el mapa de interacciones no covalentes (NCI por sus siglas en inglés) (Lu y Chen, 2012), así como las representaciones gráficas de dichas interacciones.

## 3. Resultados

En la Figura 1 se muestra la estructura optimizada del sistema fosfato-CaO. El proceso de adsorción ocurre debido a la interacción entre el oxígeno del fosfato ( $\text{PO}_4$ ) y el calcio (Ca) del CaO, que forma enlaces con longitud de 2.322 Å. Esta distancia es característica de una interacción de tipo electrostática, lo que sugiere un proceso de fisisorción (Li et al., 2006). El calor de adsorción se obtuvo a partir de los calores de formación individuales del  $\text{PO}_4$ , el CaO y del sistema  $\text{PO}_4\text{-CaO}$  (ver Tabla 1), a través de la ecuación (1).

$$\Delta H_{\text{ads}} = \sum_{\text{productos}} v_i \Delta H_i - \sum_{\text{reactivos}} v_i \Delta H_i \quad (1)$$

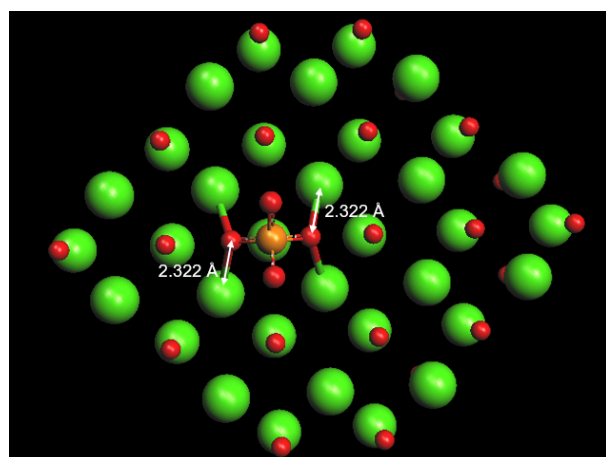


Figura 1. Sistema fosfato-superficie de CaO visualizado a través del programa ArgusLab.

El calor de adsorción del sistema  $\text{PO}_4\text{-CaO}$ , obtenido mediante la ecuación (1), fue de  $-476.159$  kJ/mol. Por lo tanto,

el valor de la energía de enlace O-Ca es de  $-119.04$  kJ/mol; este valor se encuentra por debajo del rango típico de formación de un enlace químico, lo cual sugiere que el fosfato se fisorbe sobre el CaO. Estos resultados son consistentes con informes previos en la literatura que reportan la ocurrencia de fisorción (Liu et al., 2019; Park et al., 2022).

Tabla 1. Energías de calores de formación para cada especie obtenidas en el nivel semiempírico PM6.

Especie	Energía (kJ/mol)
Fosfato	-217.238
Superficie CaO	-12 891.465
Superficie $\gamma$ -alúmina	-7 103.147
Sistema CaO-fosfato	-13 584.862
Sistema $\gamma$ -alúmina –fosfato	-9 677.485

En la Figura 2 se muestra la geometría optimizada del ion fosfato adsorbido sobre la superficie de  $\gamma$ -alúmina. Se observa que el fosfato interactúa con la superficie a través de dos átomos de oxígeno, los cuales forman enlaces con átomos de aluminio de la superficie. Esta disposición sugiere una interacción fuerte y estable, característica de un proceso de quimisorción (Zheng et al., 2012). Las distancias entre los átomos de oxígeno del fosfato y los átomos de aluminio son de  $1.858$  Å, valor que se encuentra dentro del rango típico de formación de enlaces Al-O, según lo reportado por Wignall et al. (1977) y Huhn et al. (2021). Esta proximidad estructural refuerza la hipótesis de la formación de enlaces químicos reales, más allá de simples interacciones electrostáticas.

El calor de adsorción del sistema  $\text{PO}_4\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , obtenido mediante la ecuación (1) y los datos reportados en la Tabla 1, fue de  $-2357.1$  kJ/mol. Dado que el fosfato interactúa a través de dos átomos de oxígeno, se estima una energía de enlace promedio Al-O de  $-1178.55$  kJ/mol. Este valor se sitúa dentro del rango energético característico de enlaces químicos covalentes o parcialmente iónicos, lo cual es indicativo de

una quimisorción. Estos resultados concuerdan con estudios previos que reportan una fuerte afinidad del fosfato por superficies de óxidos metálicos, en particular  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , donde se ha observado una adsorción robusta y duradera (Huang et al., 2009; Zheng et al., 2012; Roy et al., 2021).

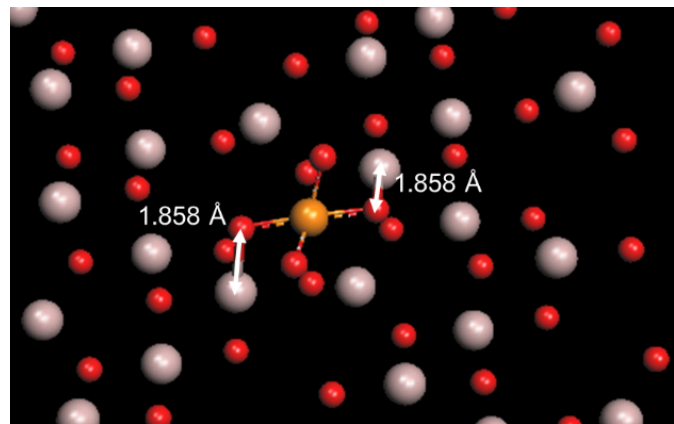


Figura 2. Sistema fosfato-superficie de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  visualizado a través del programa ArgusLab.

El análisis de las NCI, presentado en la Figura 3, revela que la superficie del CaO exhibe una distribución electrostática mayormente homogénea, con excepción de la región adyacente a la molécula de fosfato. En esa zona, se identifican interacciones repulsivas (color rosado) entre los átomos de oxígeno del fosfato y un átomo de oxígeno superficial del CaO, lo que genera una concentración localizada de carga negativa (color rojo). Además, se observa que la molécula de fosfato se posiciona sobre cuatro átomos de calcio (Ca) en la superficie, lo que contribuye a estabilizar la interacción mediante múltiples puntos de contacto. La naturaleza de estas interacciones, dominadas por fuerzas electrostáticas asociadas a fuerzas de Van der Waals (color verde), respalda la hipótesis de un proceso de fisorción. Estos resultados son consistentes con estudios previos, que indican que el CaO actúa como un adsorbente eficiente del fosfato a través de interacciones físicas, más que de enlaces químicos covalentes (Oladoja et al., 2012; Santos et al., 2019; Park et al., 2022).

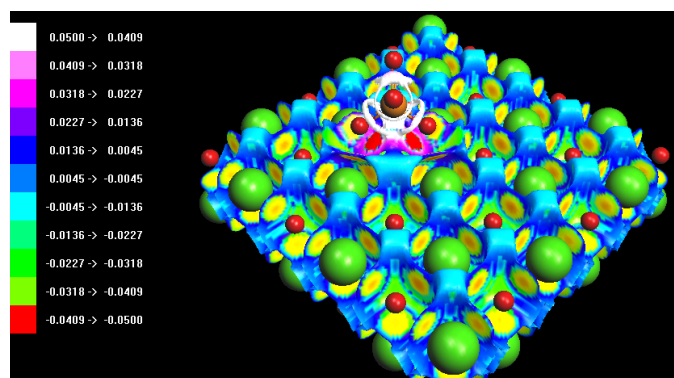


Figura 3. Mapa de interacciones no covalentes entre la superficie de CaO y el ion fosfato visualizado a través del programa ArgusLab.

En contraste, la Figura 4 muestra una distribución de cargas notablemente distinta en la superficie de  $\gamma$ -alúmina, ya que se distinguen regiones con densidad de carga atractiva (representadas en color rojo), atribuibles a la complejidad de su estructura cristalina. Asimismo, la elevada concentración de átomos de oxígeno contribuye a la aparición de zonas de repulsión electrostática, identificadas por los colores rosa (repulsión intensa) y celeste (repulsión débil). En particular, se observa una fuerte atracción electrostática entre los oxígenos del fosfato y los átomos de aluminio de la superficie (color rojo), evidenciada por la acumulación de alta densidad electrónica alrededor de la molécula adsorbida. Este fenómeno puede atribuirse a la disposición estructural de los átomos en la  $\gamma$ -alúmina, donde cada átomo de aluminio está coordinado con varios átomos de oxígeno, lo que genera regiones altamente electronegativas y favorece una adsorción fuerte y estable (Huhn et al., 2021). La magnitud de esta interacción se refleja en el alto valor del calor de formación del sistema  $\text{PO}_4\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , que asciende a  $-1178.55$  kJ/mol. Lo anterior representa una evidencia de que el mecanismo es de naturaleza quimisorbente debido a que supera el límite ( $<30$  kJ/mol) que caracteriza a la fisisorción (Sims et al., 2019).

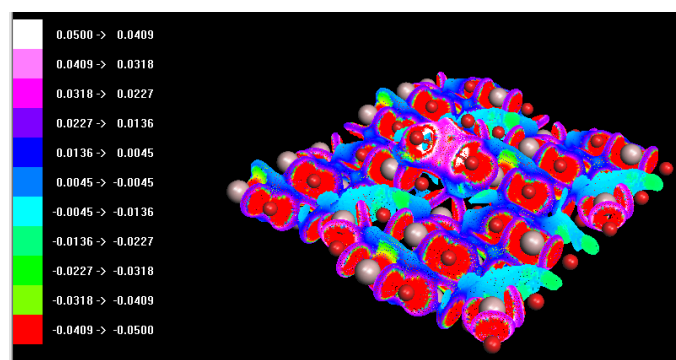


Figura 4. Mapa de interacciones no covalentes entre la superficie de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y el ion fosfato visualizado a través del programa ArgusLab.

#### 4. Conclusiones

El presente estudio tuvo como objetivo analizar, mediante métodos de química computacional, el proceso de adsorción del ion fosfato sobre superficies de CaO y  $\gamma$ -alúmina, en el contexto de la necesidad de desarrollar estrategias eficientes para la recuperación de fosfatos de aguas residuales. Los resultados obtenidos muestran diferencias claras entre los mecanismos de adsorción en ambas superficies: en la superficie de CaO predomina la fisisorción, caracterizada por interacciones electrostáticas débiles y reversibles, mientras que en la de  $\gamma$ -alúmina ocurre un proceso de quimisorción, con formación de enlaces químicos fuertes y estables entre el fosfato y la superficie. Estas diferencias se atribuyen a las estructuras cristalinas particulares de CaO y  $\gamma$ -alúmina, así como a la cantidad y distribución de átomos de oxígeno en sus redes. Dichas características influyen en la distribución

de la carga electrostática superficial y, en consecuencia, en su interacción con la molécula de fosfato. Así, los resultados sustentan la utilidad potencial de ambos materiales, especialmente la  $\gamma$ -alúmina, como adsorbentes eficaces en el tratamiento de aguas contaminadas con fosfatos. El enfoque computacional empleado permitió obtener información molecular detallada, difícilmente accesible mediante métodos experimentales tradicionales.

Si bien los resultados obtenidos cuentan con respaldo en la literatura, se propone, como perspectiva futura, la realización de experimentos que permitan reafirmar y validar específicamente las interacciones de la molécula de fosfato con las superficies de CaO y  $\gamma$ -alúmina evidenciadas en este estudio.

#### Agradecimientos

F. Camacho Valencia agradece la beca otorgada por la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) para realizar su Maestría en Química en la UAEH.

L. H. Mendoza-Huizar agradece sinceramente los recursos informáticos, los conocimientos técnicos y el apoyo proporcionados por el Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México, SECIHTI, que es miembro de la Red de Laboratorios Nacionales a través del proyecto No. 202501011N. J.A. Tavizón-Pozos agradece a SECIHTI por el proyecto CIR/021/2024 de IIXM.

#### Referencias

- Allouche, A. R. (2017). Gabedit. Consultado el 15 de marzo de 2024. <https://gabedit.sourceforge.net/>
- Alzahrani, K. A., Deeth, R. J. (2016). Molecular modeling of zinc paddlewheel molecular complexes and the pores of a flexible metal organic framework. *Journal of Molecular Modeling*, 22, 1-13. <https://doi.org/10.1007/s00894-016-2949-5>
- Brownlie, W. J., Sutton, M. A., Heal, K. V., Reay, D. S., Spears, B. (2022). *Our phosphorus future: towards global phosphorus sustainability*. UK Centre for Ecology & Hydrology, Edinburgh.
- Cordell, D., Drangert, J. O., White, S. (2009). The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change*, 19(2), 292–305. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2008.10.009>
- Day N. (2024). Crystallography Open Database: Open-access collection of crystal structures of organic, inorganic, metal-organic compounds and minerals, excluding biopolymers. Consultado el 15 de marzo de 2024. <https://www.crystallography.net/cod/index.php>
- Ferrell, J. A., Vencill, W. K., Xia, K., Grey, T. L. (2005). Sorption and desorption of flumioxazin to soil, clay minerals and ion-exchange resin. *Pest Management Science*, 61(1), 40-46. <https://doi.org/10.1002/ps.956>
- Ghosh, S., Lobanov, S., Lo, V. K. (2019). An overview of technologies to recover phosphorus as struvite from wastewater: advantages and shortcomings. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(19), 19063–19077. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05378-6>
- Hanwell M. D., Curtis D. E., Lonie D. C., Vandermeersch T., Zurek E., Hutchinson G. R. (2012). Avogadro: an advance semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*, 4(17). <https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>



- Huang, X., Foster, G. D., Honeychuck, R. V., & Schreifels, J. A. (2009). The Maximum of Phosphate Adsorption at pH 4.0: Why it appears on aluminum oxides but not on iron oxides. *Langmuir*, 25(8), 4450–4461. <https://doi.org/10.1021/la803302m>
- Huhn, A., Wisser, D., Corral Valero, M., Roy, T., Rivallan, M., Catita, L., Lessage, A., Michel, C., Raybaud, P. (2021). Structural characterization of phosphate species adsorbed on  $\gamma$ -alumina by combining DNP surface enhanced NMR spectroscopy and DFT calculations. *ACS Catalysis*, 11(17), 11278–11292. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c02135>
- Jupp, A. R., Beijer, S., Narain, G. C., Schipper, W., Slootweg, J. C. (2021). Phosphorus recovery and recycling – closing the loop. *Chemical Society Reviews*, 50(1), 87–101. <https://doi.org/10.1039/D0CS01150A>
- Krasnov, P. O., Shkaberina, G. S., Polyutov, S. P. (2022). Molecular hydrogen sorption capacity of P216-schwarzite: PM6-D3, MP2 and QTAIM approaches. *Computational Materials Science*, 209, 111410. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111410>
- Lan, S., Guo, N., Liu, L., Wu, X., Li, L., Gan, S. (2013). Facile preparation of hierarchical hollow structure gamma alumina and a study of its adsorption capacity. *Applied Surface Science*, 283, 1032–1040. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.064>
- Li, J., Cao, L., Li, B., Huang, H., Yu, W., Sun, C., Long, K., Young, B. (2023). Utilization of activated sludge and shell wastes for the preparation of Ca-loaded biochar for phosphate removal and recovery. *Journal of Cleaner Production*, 382, 135395. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135395>
- Li, X., Zhao, R., Sun, B., Lu, X., Zhang, C., Wang, Z., Wang, C. (2014). Fabrication of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell nanofibers and their Cr (VI) adsorptive properties. *RSC Advances*, 4(80), 42376–42382. <https://doi.org/10.1039/C4RA03692A>
- Li, Y., Liu, C., Luan, Z., Peng, X., Zhu, C., Chen, Z., Zhang, Z., Fan, J., Jia, Z. (2006). Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 374–383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.011>
- Liu X, Shen F, Qi X. (2019). Adsorption recovery of phosphate from aqueous solution by CaO-biochar composites prepared from eggshell and rice straw. *Science of the Total Environment*, 666, 694–702. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.227>
- Lu, T., Chen, F. (2012). Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, 33, 580–592. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>
- Oladoja, N. A., Aboluwoye, C. O., Ololade, I. A., Adebayo, O. L., Olaseni, S. E., Adelagun, R. O. A. (2012). Intercalation of gastropod shell derived calcium oxide in clay and application in phosphate removal from aqua medium. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(45), 14637–14645. <https://doi.org/10.1021/ie301520v>
- Park, J. H., Choi, A. Y., Lee, S. L., Lee, J. H., Rho, J. S., Kim, S. H., Seo, D. C. (2022). Removal of phosphates using eggshells and calcined eggshells in high phosphate solutions. *Applied Biological Chemistry*, 65, 75. <https://doi.org/10.1186/s13765-022-00744-4>
- Roy, T., Wisser, D., Rivallan, M., Corral-Valero, M., Corre, T., Delpoux, O., Pirngruber, G. D., Lefèvre, G. (2021). Phosphate adsorption on  $\gamma$ -alumina: a surface complex model based on surface characterization and zeta potential measurements. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(20), 10909–10918. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c11553>
- Santos, A. F., Arim, A. L., Lopes, D. V., Gando-Ferreira, L. M., Quina, M. J. (2019). Recovery of phosphate from aqueous solutions using calcined eggshell as an eco-friendly adsorbent. *Journal of Environmental Management*, 238, 451–459. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.015>
- Sims, R. A., Harmer, S. L., Quinton, J. S. (2019). The Role of Physisorption and Chemisorption in the Oscillatory Adsorption of Organosilanes on Aluminium Oxide. *Polymers*, 11(3), 410. <https://doi.org/10.3390/polym11030410>
- Tan, S. Y., Leong, K. H., Ahmad, T. (2021). Total phosphorus and reactive phosphate removal from aquaculture wastewater using calcined eggshell. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 945, 1, 012019. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/945/1/012019>
- Yuan, Z., Jiang, S., Sheng, H., Liu, X., Hua, H., Liu, X., Zhang, Y. (2018). Human perturbation of the global phosphorus cycle: changes and consequences. *Environmental Science & Technology*, 52(5), 2438–2450. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03910>
- Wignall, G. D., Rothern, R. N., Longman, G. W., Woodward, G. R. (1977). The structure of amorphous aluminium phosphate by radial distribution functions derived from X-ray diffraction. *Journal of Materials Science*, 12, 1039–1049. <https://doi.org/10.1007/BF00540989>
- Wu, G., Liu, G., Li, X., Peng, Z., Zhou, Q., Qi, T. (2022). Enhanced phosphate removal with fine activated alumina synthesized from a sodium aluminate solution: Performance and mechanism. *RSC Advances*, 12(8), 4562–4571. <https://doi.org/10.1039/D1RA08474G>
- Wu, H., Liu, X., Cao, X., Guo, Q., Yu, G. (2024). Effects of phosphorus on the fusion characteristics of synthetic ashes with different Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO ratios. *Fuel*, 361, 130698. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130698>
- Xie, J., Lin, Y., Li, C., Wu, D., Kong, H. (2015). Removal and recovery of phosphate from water by activated aluminum oxide and lanthanum oxide. *Powder Technology*, 269, 351–357. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.09.024>
- Zheng, T. T., Sun, Z. X., Yang, X. F., Holmgren, A. (2012). Sorption of phosphate onto mesoporous  $\gamma$ -alumina studied with in-situ ATR-FTIR spectroscopy. *Chemistry Central Journal*, 6, 26. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-6-26>