



CARACTERIZACIÓN DE ESTRUVITA SINTETIZADA A PARTIR DE LOS LODOS RESULTANTES DEL TRATAMIENTO DE UN LACTOSUERO ÁCIDO MEDIANTE UN PROCESO DE ELECTROCOAGULACIÓN.

Judith Callejas Hernández¹, Francisco Prieto García¹, Víctor E. Reyes Cruz², Yolanda Marmolejo Santillán¹.

¹Área Académica de Química. ²Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Ciudad Universitaria. Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Pachuca, Hidalgo, México

RESUMEN

El lactosuero es un residuo que se obtiene en la industria láctea a partir de la elaboración del queso. Es un residual rico en fósforo y con alta carga orgánica. La Electrocoagulación es un proceso electroquímico en el cual el ánodo se disuelve para formar complejos, los cuales atrapan la materia orgánica coloidal (remueven la DQO) presente en el líquido residual. Posteriormente este se separa por métodos convencionales. El contenido de fósforo se remueve junto con los lodos al aplicar la electrocoagulación utilizando un ánodo de aluminio y un cátodo de hierro aplicando un voltaje de 4.67 ± 0.02 volts bajo condiciones optimizadas previamente. El fósforo fue recuperado como fertilizante (precipitación como estruvita, $MgNH_4PO_4$). Se removió 63% de DQO y se recuperó 90% del fósforo presente en el lactosuero y a partir del sedimento se logró una recuperación de 87.4% en forma de estruvita, la cual fue identificada y caracterizada por diferentes técnicas instrumentales.

ABSTRACT

The whey produced in the cheese making in the dairy industry, is a residual high organic and rich in phosphorus. Electrocoagulation is an electrochemical process in which from compounds from the dissolution of an anode, is grouped and deposited the dissolved and colloidal organic matter (removal of COD) existing in a residual liquid, allowing its separation from water using conventional techniques. In the present work has been to retrieve the contents of phosphorus in whey from sludge and sediment that are obtained from an electrocoagulation using aluminum anode, hierro cathode and applied voltage 4.67 ± 0.02 Volts under conditions optimized previously. Phosphorus was recovered as fertilizer (precipitation in form of struvite, $MgNH_4PO_4$). Was removal the 63% of COD, a recovery of 90% of the phosphorus present in whey and sediment and 87.4% was recovered from it in the form of struvite, which was identified and characterized by different instrumental analytical techniques.

INTRODUCCIÓN

La electrocoagulación (EC) es un proceso muy similar a la coagulación química pero usando energía eléctrica. Ambos procesos tienen la finalidad de desestabilizar los coloides presentes en las aguas residuales, sin embargo difieren en el modo de adición de los reactivos. En la coagulación convencional el reactivo es adicionado en forma de sales y en la EC es añadido por disolución del ánodo (Khemis, 2006). Las aguas residuales de la industria láctea se caracterizan por tener una alta carga orgánica resultando en una elevada demanda química de oxígeno y grasas. El lactosuero genera un alto impacto en el ambiente, especialmente en el recurso hídrico. La electrocoagulación es un proceso desarrollado en los últimos años y se presenta como una alternativa para el tratamiento de aguas residuales de





esta industria, ofreciendo múltiples ventajas frente a las tecnologías convencionales (A. Arango, 2008).

El lactosuero ácido es rico en fósforo, unas 10-12 veces más alto que el promedio presente en aguas residuales de la industria láctea (Abaigar., 2009), lo cual resulta interesante para su recuperación y dar un valor agregado al residual. Debido a la escasez de este recurso (fósforo), su reciclado a partir de las aguas residuales en general y en los lodos resultantes del proceso de tratamiento se convierte en una necesidad actualmente.

De acuerdo a Parsons (2001), cerca del 83% de fósforo es retenido en los lodos o sedimentos durante el tratamiento de aguas. El reciclado de fósforo como estruvita ofrece una disminución de costos en la adquisición de un terreno para la disposición de lodos y al mismo se favorece el desarrollo de productos con alto valor para utilizarse como fertilizantes agrícola (Römer., 2001) (L. Shu, 2006) (N. Marti, 2010). En nuestros días la recuperación de fósforo a partir de aguas residuales debe ser un proceso básico para alcanzar el desarrollo sustentable. El objetivo del trabajo consiste en la remoción del contenido de fósforo hacia los lodos al aplicar el tratamiento de electrocoagulación utilizando un ánodo de aluminio y un cátodo de hierro aplicando un voltaje de 4.67 ± 0.02 volts bajo condiciones optimizadas previamente. El fósforo fue recuperado como fertilizante (precipitación como estruvita, $MgNH_4PO_4$). Se removió 63% de DQO y se recuperó 90% del fósforo presente en el lactosuero y a partir del sedimento se logró una recuperación de 87.4% en forma de estruvita, la cual fue identificada y caracterizada por diferentes técnicas instrumentales.

METODOLOGÍA

El P se recuperó en forma reutilizable como fertilizante (estruvita, fosfato doble de magnesio y amonio-hexahidratado), a partir del que ha quedado removido por el tratamiento. Esto se realizó mediante la redisolución de los lodos obtenidos durante el tratamiento; para ello, dichos sedimentos, fueron calcinados, y utilizando la menor cantidad de Ácido Nítrico concentrado fueron disueltos y digestados en parrilla. De esta forma los iones fosfatos (PO_4^{3-}), pasan a estar en forma de ácido fosfórico (H_3PO_4). El cual fue neutralizado con NH_4OH concentrado, hasta alcanzar un pH alcalino ($pH= 9.0 \pm 0.2$). Esta solución se filtró y se dejó caer sobre una disolución saturada de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, los cristales resultantes fueron lavados, filtrados y secados a $45^\circ C$ durante 48 horas para evitar pérdidas de amonio y/o agua de cristalización por su inestabilidad ante la temperatura superior a $50^\circ C$. Posteriormente fueron caracterizados para su análisis, mediante Espectrofotometría de infrarrojo (IR), Difracción de rayos X (DRX), Microscopia electrónica de barrido (MEB).

RESULTADOS

A partir de la digestión de sedimentos (lodos), las eficiencias obtenidas llegaron hasta el 90% y el 85% para la eficiencia de precipitación y de recuperación de fósforo respectivamente. Estos resultados se corresponden de manera casi exacta con los reportados por Bouropoulos y Koutsoukos (2000), Battistoni y colaboradores (2001), Strarful y colaboradores (2001) y Pastor (2008).

El pH resultó tener una gran influencia en el proceso, por lo que se probó evaluar los rendimientos de estruvita a diferentes pH que fueron variados entre 8.0 y 9.5 con adición de NH_4OH concentrado. Estos resultados corresponden con lo señalado por Booker y colaboradores (Booker *et al.*, 1999) quienes consideran que el pH óptimo para esta precipitación, oscila entre 8.8 y 9.4. Se comprueba que la solubilidad de la estruvita decrece





con el aumento del pH y que a pH menores de 8.0 prácticamente no se alcanza el KPS del producto o que la estruvita se disuelve rápidamente a pH inferior a 5.5 (Pastor, 2008).

Caracterización de la estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Difracción de rayos X (DRX)

Al ser la estruvita un compuesto cristalino es factible su caracterización e identificación por DRX. La morfología de los cristales de estruvita es ortorrómbica, sin embargo, también se puede encontrar en forma esférica o dendrítica (Pastor, 2008).

En la figura 1 se muestra el espectro de DRX de la estruvita obtenida de los lodos digestados, el cual se compara con el espectro patrón de una estruvita pura sintetizada según recomendación de algunos autores (Li *et* Zhao, 2011) a partir de disoluciones grado reactivo [$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y NH_4OH] (figura 2) y que muestra los mismos patrones y señales. Puede observarse que no hay diferencias en ambas posiciones, pero si en la intensidad de picos.

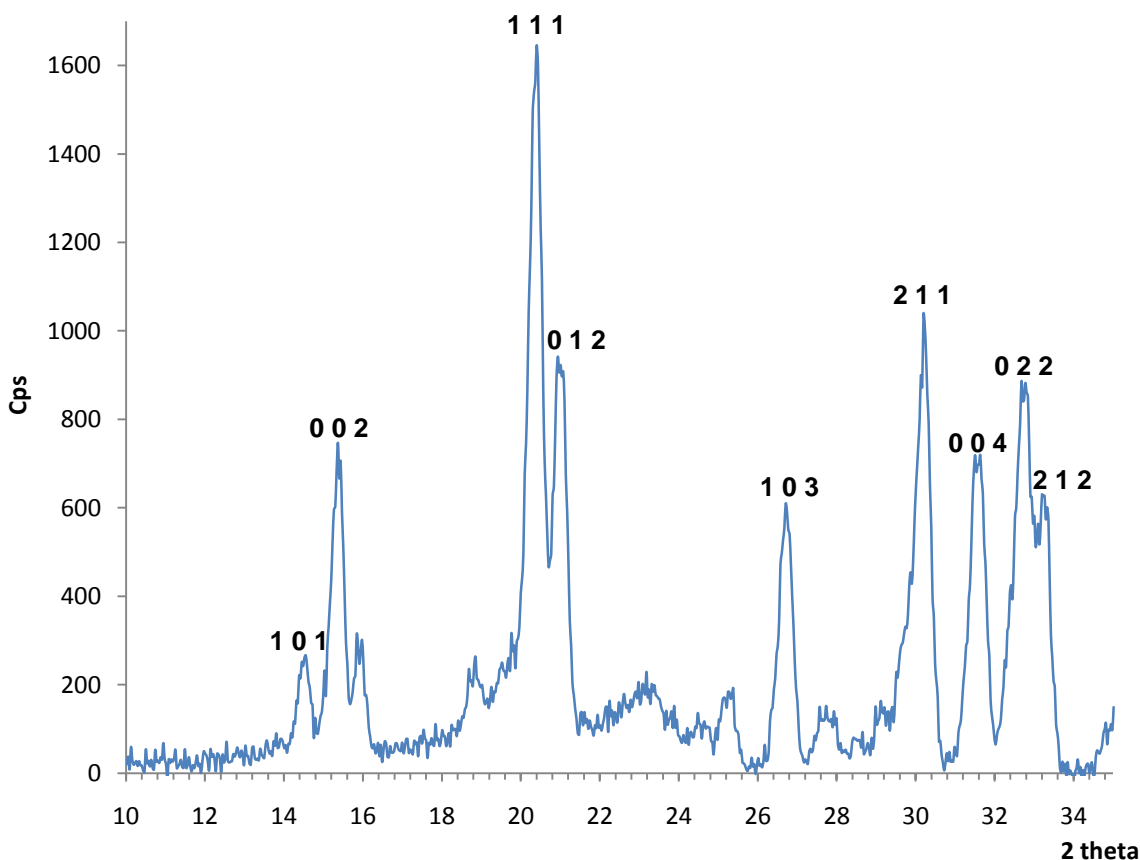


Figura 1. Difractograma de la estruvita obtenida por redisolución de lodos.





A 20.87° aparece la señal más intensa (que es tomada como 100%) en ambas difractogramas (figuras 1 y 2), seguidamente aparece la señal de 15.80° con un 56.8% de intensidad. El resto de las señales importantes aparecen entre 38.7-25.9% de intensidades (Ferraris *et al.*, 1986; Down *et al.*, 2003). Estos resultados permiten corroborar la formación de la estruvita por precipitación del fosfato digerido de los lodos derivado de la EC del lactosuero. Basado en estas observaciones, la estruvita obtenida es muy semejante al patrón estándar.

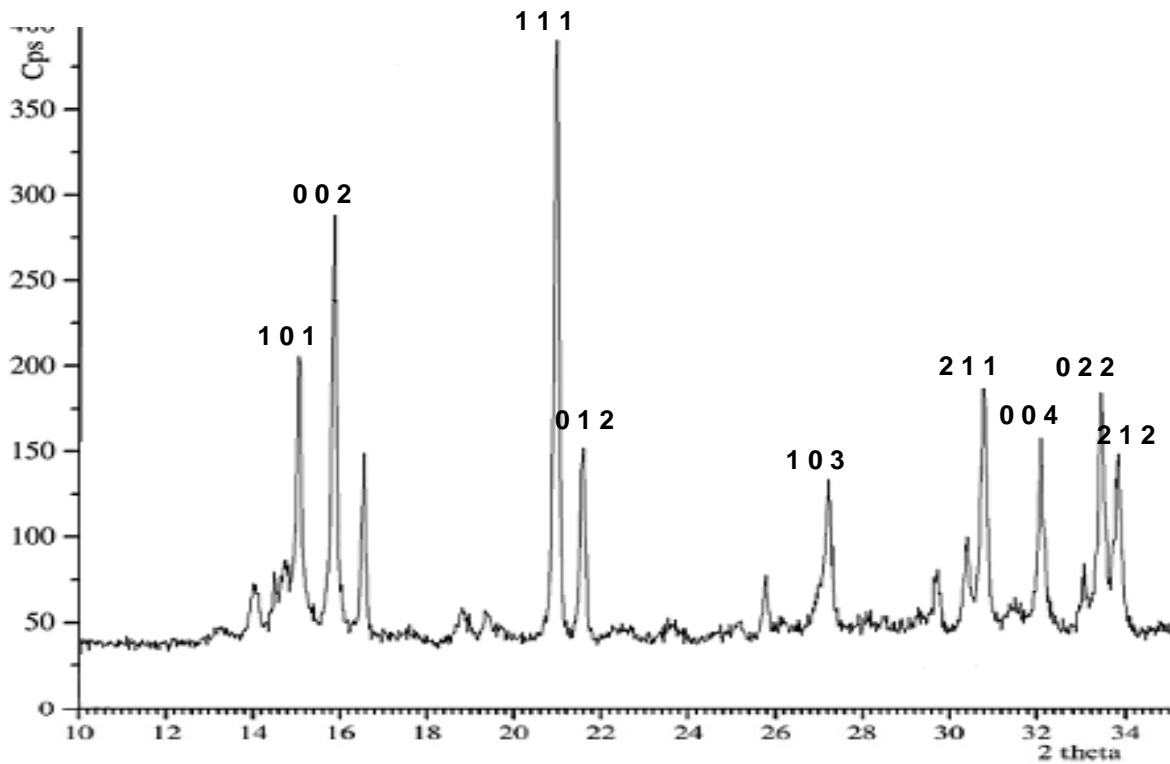


Figura 2. Difractograma de la estruvita pura sintetizada (Tomada de Li *et Zhao*, 2011).

Análisis de los tamaños de partículas de estruvita

En un trabajo reciente (Pastor *et al.*, 2008) estudiando la precipitación y recuperación del fósforo en aguas residuales en forma de estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), se reporta que se obtienen partículas de tamaño que oscila entre 10 y 100 μm , en promedio (60 μm) y que al haber leído el 10% de la muestra se tenían partículas de 24 μm de tamaño, al 50% de muestra leída, un tamaño de partículas de 42 μm y que al 90% de lecturas un tamaño de 79 μm .

En el presente estudio y leyendo en un equipo similar al reportado, se obtuvo el tamaño y distribución de partículas de estruvita que se muestra en la figura 3.



Se aprecia que el tamaño promedio fue de $55.13 \mu\text{m}$, similar al reportado por Pastor y colaboradores (Pastor *et al.*, 2008) aunque ligeramente más bajo; esto puede estar dado por los mismos valores percentiles a iguales niveles, que fueron de $22.41 \mu\text{m}$ (para 10% de lectura), $47.41 \mu\text{m}$ (para el 50% leído) y $79.20 \mu\text{m}$ (cuando se alcanzó el 90% de muestra leída); es decir 0.8-0.9 veces más bajos. Es importante destacar que los tamaños de los cristales fueron muy homogéneos. El tamaño se puede corroborar con las imágenes tomadas del MEB (Microscopio Electrónico de Barrido) (figura 4). En ella también se puede observar la forma típica tubular de los cristales de estruvita. Otros autores reportan tamaños de partícula muy grandes y variables desde $110 \mu\text{m}$ (Münch *et Barr*, 2001) hasta $500\text{-}1000 \mu\text{m}$.

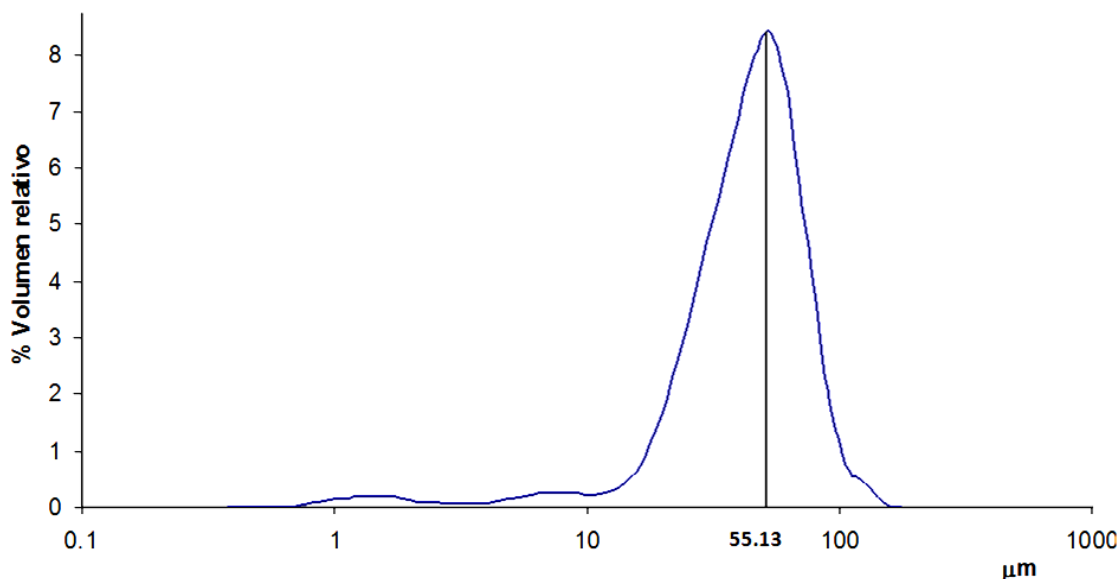


Figura 3. Distribución y tamaños de partícula para la estruvita, $55.13 \mu\text{m}$ en promedio.

Análisis por espectroscopía infrarroja (FTIR) de la estruvita

La espectroscopía de IR de los cristales de estruvita obtenidos se presenta en la tabla 1, donde se muestran las señales más significativas, la cual permite caracterizar igualmente el producto. En la tabla 1 se identifican las señales que aparecen a 3521 , 3483 , 3385 y 3278 cm^{-1} las cuales están asociadas a las bandas de vibración por estiramiento de los enlaces O-H y N-H de las moléculas de agua y del grupo amida respectivamente (Kanchana *et al.*, 2009), Frost y colaboradores (Frost *et al.*, 2004) atribuyen las dos últimas señales a la vibración de estiramiento simétrico y antisimétrico del NH_4^+ . En el espectro obtenido aparecen las mismas bandas ligeramente desplazadas hacia menor número de onda (3523 , 3485 , 3385 y 3273). Para el grupo NH_4^+ específicamente en el rango $3300\text{-}3030 \text{ cm}^{-1}$ dentro de este rango. En el espectro correspondiente a la redisolución de lodos aparece una señal en 3696 , Frost y colaboradores refieren que corresponde al agua adsorbida. A su vez el espectro permite identificar la presencia de agua de cristalización. La banda que aparece en 1630 cm^{-1} corresponde a la vibración del agua molecular, recordemos que la estruvita es una molécula hexahidratada ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en el espectro se muestran las señales en 1638



cm^{-1} y en el espectro patrón la señal esta en 1652. Frost y colaboradores (2004) señalan que se trata de la deformación del agua.

Particularmente, la banda que aparece a 2922 cm^{-1} en el patrón es atribuible al ión NH_3^+ , en la estruvita sintética (2923 cm^{-1}) y a partir de los lodos (2919 cm^{-1}), hacia 2848 hay otra banda que también está relacionada con el NH_3^+ (Herrero, 2008).

Por otra parte, las señales de las bandas que se encuentran en 1013 cm^{-1} pueden ser atribuidas a la presencia de los iones PO_4^{3-} según han reportado Chauhan y colaboradores (2008), Kanchana y colaboradores (2009), mientras que Wang y colaboradores (2010) lo atribuyen a la vibración de estiramiento anti simétrico del fosfato (1007 cm^{-1}). Para ambos espectros (sintético y lodos) la banda esta desplazada hacia números de onda mayores (1023 cm^{-1}). En el rango de 1217 a 1100 cm^{-1} aparecen pequeños hombros sobre la señal de 1023 cm^{-1} en el espectro de la estruvita sintética, los cuales están relacionados igualmente con el fosfato.

También se justifican las que aparecen a 809 cm^{-1} y a 690 cm^{-1} debidas a las rotaciones de los enlaces N-H (NH_4); ambas señales están ausentes en la estruvita obtenida a partir de los lodos, mientras que en la estruvita sintética la primera está desplazada hacia números de onda menores, a 757 cm^{-1} y la segunda coincide exactamente (691 cm^{-1}). Frost y colaboradores reportan que las bandas se sitúan en 748 y 678 cm^{-1} , acercándose más a los valores encontrados en el estudio. La banda en 568 cm^{-1} está presente en todos los espectros, se asocia a vibraciones asimétricas de estiramientos P-O-P. Wang y colaboradores (2010) la asocian a la flexión P-O. La banda en 510 cm^{-1} puede ser atribuida a las vibraciones metal-oxígeno, es decir, Mg-O (Kontrec *et al.*, 2005; Kurtulus *et al.*, 2011), sin embargo en los espectros obtenidos la señal aparece hasta 439 cm^{-1} en la sintética y en 443 cm^{-1} para lodos. Wang y colaboradores asocian esta señal (460 cm^{-1}) con la vibración del fosfato. En la tabla 1 se comparan las señales de los espectros con los valores reportados (Banks *et al.*, 1975) de la estruvita pura, para otros minerales (Chauman *et al.*, 2008) y para la estruvita de potasio (estruvita-K), así como el obtenido en este trabajo, coincidiendo con ellos. De esta manera se puede corroborar que en las síntesis realizadas se obtuvo estruvita.





Tabla 1. Asignación de bandas de absorción en la FTIR, espectro de estruvita.

	Asignación	Frecuencias de IR para otros minerales número de onda (cm^{-1})	Frecuencias observadas de IR número de onda (cm^{-1})		
			Estruvita-K	Estruvita sintética	Estruvita lodos
Picos de absorción debido al agua de cristalización	H–O–H vibración de alargamiento del agua de cristalización	3280 a 3550	3276.7, 3389.9, 3521.6	3273, 3385, 3485, 3523	3523
	H–O–H vibración de alargamiento en agrupaciones de moléculas de agua de cristalización	2060 a 2460	2375, 2480.5	2345	2344
	H–O–H vibración de torsión	1590 a 1650	1655.7, 1704.5	1638	1638
	Modo de vibración de la coordinación del H ₂ O	808	894	900	
Picos de absorción debido a los iones PO ₄ ³⁻	v ₁ vibración simétrica de alargamiento de iones PO ₄ ³⁻	930 a 995	1023.5	1023	1022
	v ₂ vibración simétrica de torsión de iones PO ₄ ³⁻	404 a 470	421.8	439	443
	v ₃ vibración asimétrica de alargamiento de iones PO ₄ ³⁻	1017 a 1163	1066.8, 1168.6, 1239.4	1101, 1161, 1217	1090
	v ₄ modo de torsión asimétrica	509 a 554 570 Banks et al., 1975	507.8	569	569
NH ₄ ⁺	U ₄ flexión asimétrica	1430 Banks et al., 1975	ND	1439	1438
Enlace Metal-Oxígeno	Enlace Metal-Oxígeno	400 a 650	687.6	691	
	Deformación de OH ligados a Mg ²⁺	847	894	900	

Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las microfotografías que se muestran en la figura 7 permiten observar la morfología de los cristales de estruvita. La estruvita pertenece en efecto al sistema cristalino ortorrómbico, clase piramidal y los parámetros de celda unitaria son: a=6.94Å, b=11.2Å, c=6.13Å (Swanson





et al., 1964; Ferraris *et al.*, 1986; JCPDS 15-0762, 1996; Graeser *et al.*, 2008); con una densidad de 1.706 g/cm^3 a 25°C . Se puede observar que el tamaño es muy homogéneo, así como las agrupaciones formadas. Chauhan y colaboradores asignan el nombre de estrella a la agrupación de policristales de estruvita (Chauhan *et al.*, 2008).

Los tamaños de partículas se pueden estimar y a su vez comprobar que existen partículas tan pequeñas como mayores de $10 \mu\text{m}$ de acuerdo a la figura 4, hasta tamaños tan grandes como cerca de $100 \mu\text{m}$ como lo señalaron Pastor y colaboradores (Pastor *et al.*, 2008). Esta morfología se corresponde también con lo reportado por Huanwen y colaboradores (Huanwen *et al.*, 2012).

Se realizó el análisis EDS con carácter semi-cuantitativo a la estruvita sintetizada. En la tabla 2 se muestra la composición de la estruvita. También se incluyeron otros cationes como el calcio (Ca), sodio (Na) y potasio (K) con la finalidad de corroborar su composición, además de que el lactosuero ácido presenta alto contenido en minerales (P, K, Mg, Ca, Na, Zn, Fe).

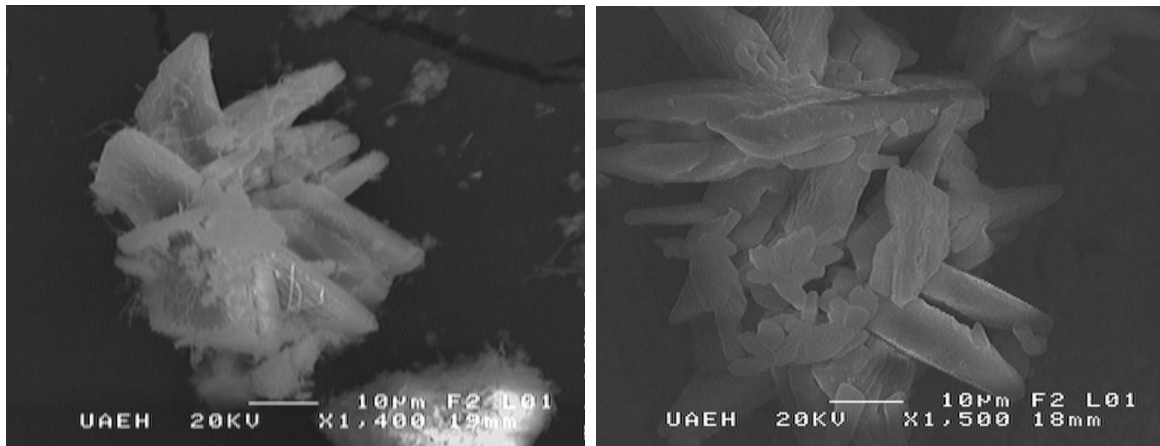


Figura 4. Microfotografías de estruvita, en la primera se observan racimos de cristales, agrupaciones tipo estrella, en la segunda se observan cristales aislados. El tamaño promedio es de $50 - 55 \mu\text{m}$, de acuerdo a la escala. La formación de cristales fue muy uniforme.

Asimismo permitió evaluar de manera cualitativa la remoción de ellos hacia los lodos. Los resultados indicaron primero que no hay presencia de aluminio, evitando con ello problemas de contaminación secundarios, factor que apoya el empleo de estruvita como fertilizante de liberación lenta. Segundo, el tratamiento aplicado al lactosuero resultó ser eficiente en la remoción de algunos minerales como el fósforo (P) ya discutido anteriormente y con excelentes eficiencias de remoción (90%). Otros como el K, Mg, Ca y Na. En el caso del potasio (K) resultó sorprendente su presencia, ya que lo ideal en materia de fertilizantes es que sea del tipo NPK. En la sección de antecedentes se mencionó que sería necesario complementar la estruvita con K^+ para alcanzar los requisitos de NPK (nitrógeno, fósforo, potasio) de ciertos cultivos específicos, lo que inevitablemente añadiría costes en su procesado y producción (Doyle *et Parsons*, 2002). En este caso al utilizar un lactosuero ácido como materia prima evitaría de manera significativa incrementar los costes de producción ya que el K^+ va incluido, en el fertilizante.





Tabla 2. Microanálisis de la estruvita obtenida a partir de la redisolución de lodos, conseguida con MEB.

Element k-ratio	(calc.)	Atom %	Element Wt %	Err. (1-Sigma)	No. of Cations
Al-K	0	0	0	0	0
C -K	0.0141	13.93	8.86	0.37	6.057
N -K	0.0047	3.92	2.91	0.94	1.703
O -K	0.1188	55.21	46.77	0.55	---
P -K	0.1186	9.89	16.22	0.16	4.299
Ca-K	0.0001	0.01	0.01	0.04	0.003
Na-K	0.0004	0.08	0.1	0.05	0.034
Mg-K	0.0925	12.74	16.4	0.12	5.539
K -K	0.0721	4.22	8.74	0.12	1.836
Total		100	100		19.471

La estruvita pura contiene 9.9% de Mg, 5.7% de N, y 12.6% de P, lo cual la hace un fertilizante del tipo NPK de fórmula 5.7-29-0 expresada en forma $N-P_2O_5-K_2O$ con adición mejorada de Mg (9.9). En este caso se puede observar en la tabla 5.41 la relación en peso 16.4% de Mg, 2.91% de N y 16.22% de P y 4.22% de K, cumpliendo con los requerimientos de los fertilizantes del tipo N-P-K, aunque no en la misma proporción. Es importante mencionar que existe mayor porcentaje en peso respecto a la sintética.

Caracterización por Análisis térmico (TGA)

La pérdida de masa teórica para la estruvita equivale a 51.42% como pérdida de masa en agua (44.02%) y amonio (7.34%) (Wang *et al.*, 2010). En la figura 5 se muestra el termograma de la estruvita obtenida; se aprecia que en efecto entre 75-120°C puede ocurrir la descomposición de la estruvita por medio de calentamiento y de hecho hay una pérdida de masa de 1.672 mg de la muestra inicial (3.4 mg), lo que representa el 49.18% de la masa inicial de la muestra. Dentro de ese 49.18% se incluye perfectamente la pérdida de seis moléculas de agua quedando en forma deshidratada, lo que equivale a 1.496 mg y 44.02% de la masa inicial. Wang y colaboradores (2010) reportan que también hay una pérdida de amonio, la cual equivale a 7.34% teóricamente, de acuerdo a la pérdida de masa no se alcanza a cubrir el porcentaje ya que por diferencia sólo se presentó una pérdida de 5.14%, por lo tanto los resultados mostrados difieren con los reportados por otros autores (Frost *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2010). Frost y colaboradores reportaron que por cada cinco moléculas de agua (36.68%) se pierde una de amonio, y que el amonio se pierde como NH_3 (6.93%), pero a pesar de ello no se justifica la pérdida de masa de este trabajo (49.18%), ya que de acuerdo a Frost y colaboradores se tiene una pérdida total de 43.63%. Al igual que Wang y colaboradores (2010), la descomposición térmica total ocurrió a 114°C.



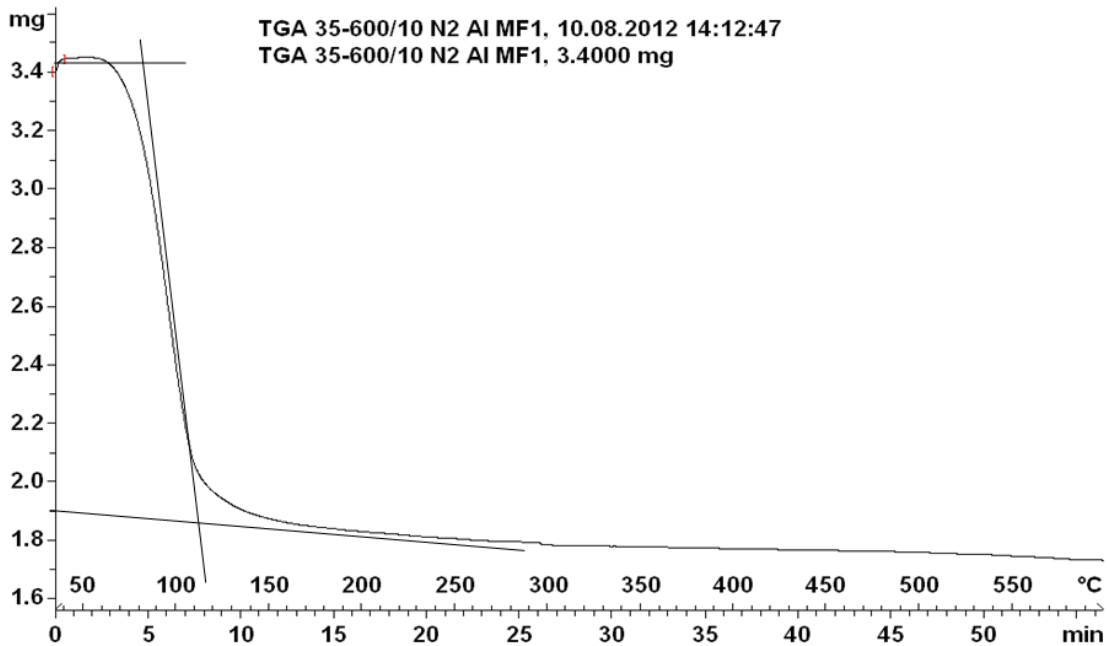


Figura 5. Análisis termogravimétrico de la estruvita obtenida

CONCLUSIÓN

El proceso de EC es efectivo para remover la DQO en un 63%. A partir de los lodos y sedimentos formados como resultado de la EC se alcanzó a recuperar un 90% del fósforo presente en el lactosuero. Por redisolución de lodos y sedimentos en ácido nítrico y subsecuente precipitación del fosfato se alcanzó una recuperación de 87.4% en forma de estruvita ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). El rango de pH para una efectiva precipitación se encuentra en 9.00 ± 0.20 . la estruvita formada fue caracterizada por DRX, FTIR, MEB, TGA.

BIBLIOGRAFÍA

- Abaigar. ITG Ganadero. ISSN- 948-5656. 2009, 13.
- Arango, L. F. Garcés, S. Molina and J. S. Piedrahita. Producción + Limpia., 2008, 3(2), 9.
- Downs, R.T.; Michelle, M.; Wallace, H. (2003). American Mineralogist, January 88(1):247-250.
- Ferraris, G.; Fuess, H. and Joswig, W. (1986). Acta Cryst. 42:253–258.
- Frost, R.L.; Weier, M.L. and Erickson, K.L. (2004). Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 76(3):1025-1033.
- G. Kanchana, P. Sundaramoorthi and J. P. Jeyanthi. Journal of Minerals and Materials



Characterization and Engineering, 2009, 8(2), 161.

Graeser, S.; Postl, W.; Bojar, H.; Berlepsch, P.; Armbruster, T.; Raber, T.; Ettinger, K. and Walter, F. (2008). *European Journal of Mineralogy* 20:629-633.

Huanwen, L.; Zhiping, Y.; Ying, L. and Fengying, W. (2012). *Water Science & Technology*. 65(12):2091–2097.

J. D. Doyle and S. A. Parsons. *Water Res.*, 2002, 36(16), 3925.

Kontrec, J.; Babi, V.I. and Ljerka, B. (2005). *Coll. Antropol.* 29(1): 289–294.

Kurtulus, G.; Tas, A.C. (2011). *Materials Letters* 65: 2883–2886.

L. Pastor. Tesis Doctoral. 2008. Departamento de Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente. Universidad Politécnica de Valencia, España.

L. Shu, P. Schneider, V. Y. Jegatheesan and J. Johnson. *Bioresource Technology*, 2006, 97(17), 2211.

M. Khemis; G. Tanguy; J. P. Leclerc; G. Valentin and F. Lapique. *Chem. Eng. Sci.*, 2006, 61, 3602.

Münch, E.V.; Barr, K. (2001). *Water Research*, 35:151-159.

N. A. Booker, A. J. Priestley, A. J. Fraser. *Environmental Technology*, 1999, 20(7), 777.
X. Z. Li and Q. L. Zhao. *Environ. Intl.*, 2011, 45, 961.

N. Bouropoulos and P. G. Koutsoukos. *Crystal Growth*, 2000, 213, 381.

N. Marti, L. Pastor, A. Bouzas, J. Y. Ferrer and A. Seco. *Water Research*, 2010, 44(7), 2371.

P. Battistoni, P. Pavan, M. Prisciandaro and F. Cecchi. *Water Res.* 2001, 35:3033.

S. A. Parsons, F. Wall, J. Doyle, K. Oldring and J. Churchley. *Environmental Technology*, 2001, 22, 1279.

S. Chauhan, R.S. Khandewal, K.V. Prahbu, S.K. Sinha and R. Khanna-Chopra. *J. Agron. Crop Sci.*, 2005, 191, 88.

Starful, M. D. Scrimshaw and J. N. Lester. *Water Res.* 2001, 35:4191.

Wang, C.C.; Hao, X.D.; Guo, G.S.; van Loosdrecht, M.C.M. (2010). *Chemical Engineering Journal* 159:280–283

W. Römer. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 2001, 169, 832.