

REMOÇÃO DO FÓSFORO POR NANOFILTRAÇÃO

Cristele SANTOS

Técnica de Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia – Edifício 7, Universidade do Algarve, Campus de Gambelas, 8005-139 Faro, +351 289 800 900 Ext.7462, cmdsantos@ualg.pt

Margarida RIBAU TEIXEIRA

Doutorada em Tecnologias Ambientais, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade do Algarve, Campus de Gambelas, 8005-139 Faro, +351 289 800 900 Ext.7235, mrribau@ualg.pt

RESUMO

O fósforo (P) é um nutriente responsável pelo enriquecimento das albufeiras de abastecimento público, desencadeando o fenómeno de eutrofização e florescência de algas tóxicas, pelo que a sua remoção tem um impacto positivo significativo para a saúde pública. Em águas superficiais, o fósforo pode ser encontrado na forma orgânica ou inorgânica, sendo esta última a forma disponível para algas e plantas. A fonte de fósforo é as rochas fosfatadas, sendo uma fonte não renovável o que faz com que este se torne cada vez mais escasso e caro. Desta forma, é necessário a recuperação de P das águas naturais de forma a garantir a qualidade das águas e o uso efectivo de P. O objectivo deste trabalho é determinar a eficiência de remoção de fósforo por nanofiltração (NF) em águas modelo e numa água de albufeira com adição de fósforo, com vista a minimizar o P na água tratada e recuperá-lo através do concentrado. A NF é um processo de filtração por membranas que garante qualidade no permeado de águas naturais. Os resultados indicam que percentagem de remoção do fósforo é muito elevada (68%-97% para a água com KCl; 91%-94% para a água com KCl+CaCl₂ e na água de albufeira a remoção é de 91% - 99%). Com este estudo demonstrou-se que a remoção de fósforo por NF é elevada garantido uma água com qualidade. Para além disto, a elevada concentração de fósforo no concentrado da NF demonstra a possibilidade de utilização deste processo para recuperação de fósforo.

Palavras-chave: Fósforo, matéria orgânica natural, nanofiltração, remoção, taxas de recuperação de água.

1. INTRODUÇÃO

As consequências de excesso de fósforo (P) em águas doces e costeiras têm sido divulgadas nos últimos anos (MILLER e PETER, 2011). De entre estas consequências tem-se a eutrofização que resulta do enriquecimento das águas superficiais com nutrientes como o fósforo e azoto (CORRELL, 1998), e a florescência de cianobactérias, que frequentemente esta associada às altas concentrações de P (REEDERS *et al.*, 1998; KRIVTSOV *et al.*, 2001).

O fósforo é considerado o elemento chave para o desencadeamento da eutrofização. O aumento da produção primária ocorre da decomposição da massa de algas mortas por microorganismos aeróbicos, causando o consumo de oxigénio da água, favorecendo o aumento de organismos anaeróbicos. O problema é que essa população não degrada completamente o material orgânico, gerando produtos metabólicos intermediários, os quais são tóxicos para os organismos aeróbicos, ocorrendo a florescência de cianobactérias (DANIEL *et al.*, 1998). O aparecimento de cianobactérias em albufeiras é extremamente importante devido à capacidade que estes organismos têm para a produção de metabolitos secundários que são altamente tóxicos para os seres vivos, incluindo os seres humanos (HAIDER *et al.*, 2003; FIGUEIREDO *et al.*, 2004).

O fósforo pode encontrar-se em diferentes formas, sendo as inorgânicas de ortofosfatos (fósforo solúvel reactivo) as disponíveis para plantas e algas. A disponibilidade de P na primavera é elevada devido a alta libertação deste nutriente por parte dos sedimentos (REEDERS *et al.*, 1998; KRIVTSOV *et al.*, 2001). Até recentemente, pensava-se que a maior das entradas de P para os rios eram de origem agrícola, no entanto tornou-se evidente que os efluentes urbanos tratados podem ser uma fonte significativa de entrada de P para os rios, tanto nas zonas urbanas e como nas áreas rurais (JARVIE *et al.*, 2006; NEAL *et al.*, 2005).

O fósforo é essencial para toda a vida (por exemplo: plantas e animais) e é um fertilizante chave para sustentar a grande produtividade de culturas, sendo este elemento insubstituível na produção de alimentos (CORDELL *et al.*, 2009). Mais de 80% do P é utilizado para fertilizantes. No entanto, nos próximos 50 – 100 anos os recursos de P estarão esgotados (RUNDE-METZGER, 1995; STEEN 1998; STEWART *et al.* 2005). A fonte de fósforo é as rochas fosfatadas, sendo uma fonte não renovável o que faz com que este se torne cada vez mais escasso e caro (CORDELL *et al.*, 2009). Desta forma, é necessário a recuperação de P das águas naturais de forma a garantir a qualidade das águas e garantir o uso efectivo de P (TAKEDA *et al.*, 2010).

Os processos de membranas são cada vez mais utilizados para cumprir as normas de qualidade da água. A nanofiltração (NF) é um dos processos de tratamento de água que remove iões multivalentes, microcontaminantes perigosos (por exemplo pesticidas, toxinas e disruptores endócrinos) e matéria orgânica natural (NOM) (HONG E ELIMELECH, 1997; SCHAFER *et al.*, 1998; RIBAU TEIXEIRA E ROSA, 2005; HILAL *et al.*, 2004). A NF é um processo de separação por membranas em que a força motriz é a pressão, uma vez que usa a diferença de pressão entre a alimentação e o permeado para transportar o solvente através da membrana. A NF é um tipo de membrana com propriedades entre a ultrafiltração e a osmose inversa. A NF tem poros menores que a ultrafiltração (normalmente menores que 2 nm) e como tal compostos orgânicos de menor peso molecular são retidos (inferior a 200 g/mol). Comparada com a osmose inversa, a retenção de iões monovalentes é menor, pelo que a NF opera a menores pressões já que os gradientes de pressão osmótica estão minimizados (MULDER, 1997). A NF oferece várias vantagens tais como: opera em baixa pressão; alto fluxo; alta remoção de sais; baixo investimento e operação a baixo custo (LU *et al.*, 2002).

O objectivo deste trabalho é assim determinar a eficiência de remoção de fósforo total por nanofiltração em águas modelo e numa água de albufeira com adição de fósforo, com vista a minimizar o P na água tratada e recuperá-lo através do concentrado.

2. MATERIAL E MÉTODO

2.1. Ensaios experimentais

Nos ensaios experimentais utilizou-se uma membrana comercial de poliamida NF90 da DOW Filmtec, com uma permeabilidade hidráulica de 82,2 kg/(h.m².bar) e um tamanho molecular de 114 Da. Os ensaios foram realizados numa instalação comercial de NF (M20, pressão máxima 80 bar, caudal máximo 18 L/min, a temperatura constante através de um permutador de calor), usando módulos planos com uma área total de 0,072 m².

As membranas foram primeiramente compactadas e estabilizou-se o fluxo com água desionizada (ADI) até o fluxo de permeado ser constante. Os ensaios para avaliar a eficiência de remoção de fósforo foram realizados com três tipos de água: ADI com adição de KCl (1 mM) e KH₂PO₄ (0,66 mg/l), ADI com adição KCl (1 mM), CaCl₂ (1 mM) e KH₂PO₄ (0,66 mg/l) e água de uma albufeira com adição de KH₂PO₄ (2,2 mg/l). Os reagentes utilizados têm uma pureza superior a 98%. O objectivo dos ensaios com águas modelos é isolar efeitos para melhor compreensão da remoção de águas naturais. A água de albufeira (AA) utilizada é oriunda da albufeira do Funcho (2 km² e 43,4 hm³), que abastece a ETA de Alcantarilha (Barlavento Algarvio). Cada ensaio decorreu a quatro taxas de recuperação de água TxR (0, 35, 65 e 86%) de forma a avaliar o efeito da concentração na remoção do fósforo por nanofiltração. Os ensaios de concentração simulam a operação da NF à escala industrial a diferentes taxas de recuperação de água, definida como a relação entre o permeado e os volumes iniciais de alimentação. No início dos ensaios de concentração, foi dado um tempo de estabilização, após o qual se efectuou uma mediação do fluxo e retiraram-se amostras da solução de alimentação e do permeado que serviram como base para o fluxo e remoção na taxa de recuperação de água a 0%. O permeado não foi reciclado para o reservatório de alimentação até o volume estipulado de permeado ser obtido (taxa de recuperação de água 35%). Neste momento, o permeado foi reciclado para o reservatório de alimentação até estabilização, após o qual o fluxo foi medido e foram recolhidas novamente amostras do permeado e da alimentação, às taxas de recuperação de água de 65% e 86%, com o mesmo procedimento (RIBAU TEXEIRA e ROSA, 2006).

Para todas as amostras da alimentação e de permeado, às diferentes taxas de recuperação, foram analisados o pH, fósforo e remoção dos sais (por meio de medições de condutividade) e ainda o carbono orgânico dissolvido (DOC), carbono orgânico total (TOC) e absorvência ao UV no comprimento de 254nm (UV_{254nm}), que indicam a matéria orgânica natural presente na água, para a água de albufeira. O fluxo foi continuamente medido durante os ensaios experimentais.

2.2. Métodos Analíticos

A determinação do fósforo total foi efectuada pelo método colorimétrico com ácido ascórbico, conforme "Standard Methods" (método 4500-P E Ascorbic Acid Method) (CLESCERI *et al.*, 1998). O pH foi analisado através de um equipamento Crison pH-Meter BASIC 20+ a 20°C. Os sais foram analisados através de um condutivímetro (Crison GLP 32). As concentrações de DOC e TOC foram medidas instrumentalmente num medidor de carbono com combustão elevada (Shimadzu TOC-5000A), calibrado a partir de uma solução-padrão de ftalato de potássio hidrogenado (1 a 10 mg C/l). A absorvência no UV foi determinada a 254 nm com um espectrofotómetro (Beckman DU 640B) utilizando uma célula de quartzo de 1 cm. Todas estas amostras foram filtradas através de um filtro de polycarbonato de 45 µm (Aquatron CA, 30 mm) e analisadas no próprio dia em que foram recolhidas. O

fluxo do permeado foi determinado pelo peso, tendo-se usado uma balança analítica (Shimadzu, model BX 620S).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Características das águas das águas estudadas

As características das águas estudadas apresentam-se no Quadro 1.

Quadro 1 Qualidade inicial dos três tipos de águas estudadas: ADI (+KCl + P); ADI (+KCl + CaCl₂ + P) e AA (+P).

Tipos de águas	pH	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Fósforo ($\mu\text{g P/l}$)	DOC (mg C/l)	TOC (mg C/l)	UV _{254nm} (1cm)	SUVA (l/m.mg C)
ADI (+KCl + P)	5,7	141,0	123,0	-	-	-	-
ADI (+KCl + CaCl ₂ + P)	5,8	372,3	145,2	-	-	-	-
AA (+P)	7,5	416,7	446,3	2,05	2,34	0,079	3,85

Através do quadro 1 verifica-se que as ADI apresentam pH mais baixo que a AA. A condutividade é diferentes nos três tipos de águas utilizadas, sendo a AA que apresenta uma maior condutividade (416,7 $\mu\text{S/cm}$) enquanto que a ADI (+ KCl +P) apresenta a menor condutividade (141 $\mu\text{S/cm}$). O valor de fósforo é semelhante nas águas modelo, entre 123 e 145 $\mu\text{g/l}$, enquanto que na AA é cerca de três vezes superior.

Segundo EDZWALD e VAN BENSCHOTEN (1990), a classificação da água segundo NOM é hidrofílica para valores de SUVA menor que 3 l/(m.mgC) e de hidrofóbica para valores de SUVA superiores a 4 l/(m.mg C), pelo que a NOM da AA composta por substâncias hidrofóbicas e hidrofílicas.

3.2. Desempenho da NF

Os resultados da variação do fluxo com a taxa de recuperação de água para os diferentes tipos de água encontram-se na figura 1. Conforme se pode observar pela figura 1, o fluxo diminui ligeiramente com a taxa de recuperação de água, sendo este decréscimo mais significativo para a AA. Para além disto, há um decréscimo dos fluxos relativamente ao fluxo da ADI sem adição de qualquer electrólito KCl ou CaCl₂ (linha na figura 1). Este decréscimo deve-se ao aumento da concentração de sais e NOM junto à superfície da membrana à medida que aumenta a taxa de recuperação de água, apesar de este aumento não alterar a eficiência da membrana (figuras 2, 3 e 5). O fluxo da água desionizada (ADI) com KCl é maior, seguindo-se o da ADI com KCl+CaCl₂+P e finalmente a AA que apresenta o menor fluxo de permeado (figura 1). De acordo com NYSTROM *et al.*; (1995), CHILDRESS e ELIMELECH (1996, 2000) e FAIBISH *et al.* (1998), a diferença de fluxo nos diferentes tipos de água pode ser causada por vários mecanismos: tamanho dos poros da membrana, efeito electroviscoso e gradiente de pressão osmótica. O menor fluxo da água modelo com KCl+CaCl₂+P relativamente à água com KCl+P deve-se ao efeito de estreitamento dos poros em resultado da adsorção de cálcio e aumento da carga da membrana (menos negativa) (RIBAU TEIXEIRA *et al.*, 2005). Para além disto, a pressão osmótica junto da superfície da membrana é alta em resultado da elevada remoção de sais (figura 2), o que diminui a transferência de sais através da membrana e leva à diminuição do fluxo (RIBAU TEIXEIRA *et al.*, 2005). Na presença de NOM, o fluxo é ainda menor devido à presença da própria NOM que acumula-se progressivamente junto da superfície da membrana aumentando, desta forma, a colmatação da membrana (RIBAU TEIXEIRA e ROSA, 2006).

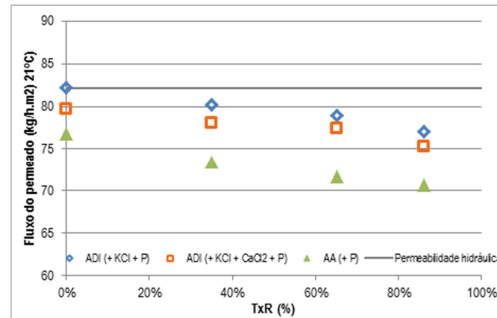


Figura 1 Variação do fluxo com a taxa de recuperação de água (TxR) para os três tipos de água (21°C, 10 bar). A linha indica o fluxo de ADI sem a adição de electrólitos.

Na figura 2 observa-se que a remoção de sais por NF é elevada para os três tipos de águas. Globalmente não há variação significativa da remoção de sais com a TxR para as águas em estudo. Na ADI com KCl+P a remoção varia entre 91 e 94%, na ADI com KCl+CaCl₂+P a remoção é de 95 – 96%, enquanto que na AA a remoção de sais é próxima de 98%. As elevadas remoções de sais devem-se ao reduzido tamanho molecular desta membrana (≈ 114 Da) e às interacções electrostáticas entre a membrana e a carga dos sais em solução. SANTAFÉ-MOROS *et al.* (2007) obtiveram resultados semelhantes na remoção de nitratos em águas subterrâneas usando a mesma membrana.

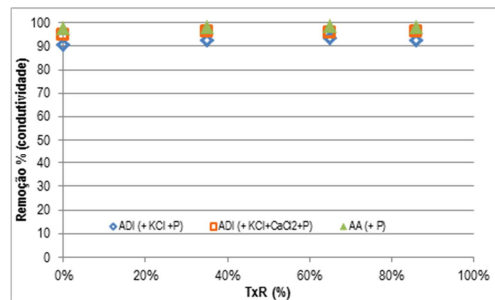


Figura 2 Remoção de sais (expresso pela condutividade) com a taxa de recuperação de água (TxR) para os três tipos de água (21°C, 10 bar).

A figura 3 apresenta os resultados da remoção de P às diferentes taxas de recuperação de água. Conforme se pode observar, a remoção de P é elevada para todas as TxR e para todos os tipos de água. De qualquer forma, a remoção é maior para a AA relativamente às águas modelo (figura 3): na ADI com KCl+P a percentagem de remoção do fósforo varia entre ca. 68% e 97%, na ADI com CaCl₂+KCl+P a remoção é de ca. 91% - 94% a todas as TxR e na AA a remoção é de 91% - 99%.

Estes resultados podem ser explicados pelo efeito do pH, força iónica e concentração de sais.

Pela figura 4 verifica-se que as águas têm pHs diferentes, as águas modelo têm um $\text{pH} \leq 6$ e a AA um pH entre 7,5 e 8,5. Segundo HONG *et al.* (2009), a $\text{pH} \leq 6$ a espécie dominante de fosfato presente na água é o H_2PO_4^- , com um peso molecular de 97 g/mol e um raio de Stokes de 0,256 nm, enquanto que a $\text{pH} 7,5 - 8,5$ estão presentes o H_2PO_4^- e o HPO_4^{2-} (96 g/mol; 0,323 nm), com um aumento da fracção HPO_4^{2-} com o pH. Desta forma, com o pH, aumenta a remoção de fósforo já que a espécie maior (HPO_4^{2-}) é a predominante (HONG *et al.*, 2009). Assim, a remoção de fósforo será maior na AA já que estas encontram-se a $\text{pH} 7,5$ e $8,5$, intervalo em que está presente a espécie maior.

A remoção de fosfato aumenta também com a força iónica (NOORDMAN *et al.*, 1997) e com o aumento da concentração de catiões multivalentes (NIEWERSCH *et al.*, 2010), o que se pode observar

nos resultados da figura 4. A AA tem maior força iónica, dada pela maior condutividade e maior concentração de P adicionada, e como tal maior remoção de fósforo.

As elevadas remoções de fósforo indicam uma elevada concentração de fósforo no concentrado da NF e consequentemente uma elevada recuperação de fósforo.

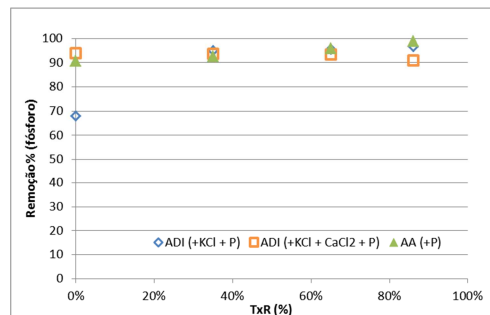


Figura 3 Remoção do fósforo com a taxa de recuperação de água (TxR) para os três tipos de água (21°C, 10 bar).

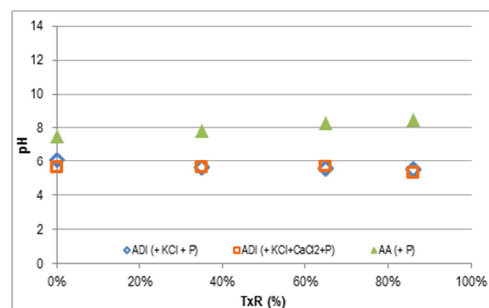


Figura 4 Variação do pH com a taxa de recuperação de água (TxR) para os três tipos de água (21°C, 10 bar).

Em relação aos parâmetros da NOM (DOC, TOC e UV_{254nm}), a remoção de DOC e TOC aumenta com a taxa de recuperação de água, enquanto que a UV_{254nm} é completamente removida (ca. 100%) a todas as taxas de recuperação. Para além disto, a remoção de DOC e TOC é inferior à remoção da UV_{254nm} (DOC apresenta uma remoção entre 70 - 89%; TOC apresenta uma remoção entre 72 - 87% e UV_{254nm} apresenta uma remoção entre 96 - 100%). Este facto deve-se à absorvência de UV no comprimento de onda 254nm ser relativa a compostos aromáticos e hidrofóbicos enquanto que o DOC medir a concentração de moléculas que contêm carbono orgânico dissolvido em água (SEIDEL e ELIMELECH, 2002; SCHAFFER *et al.*, 2000). As remoções de DOC e TOC aumentam com a TxR, uma vez que as concentrações de DOC e TOC no tanque de alimentação também aumentam, conforme já obtido noutros estudos (RIBAU TEIXEIRA e ROSA, 2006). Não há variações significativas entre os parâmetros TOC e DOC devido à qualidade da água usada, com baixo teor em carbono orgânico (Quadro 1).

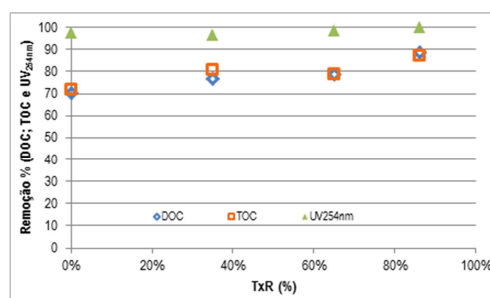


Figura 5 Remoção da NOM com a taxa de recuperação de água (TxR) para os três tipos de água (21°C, 10 bar).

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos através dos ensaios realizados demonstram que o fluxo diminui com as taxas de recuperação nos três tipos de água, a AA é a que apresenta uma maior diminuição seguida da ADI com KCl+CaCl₂ e finalmente a ADI com KCl. O Ca²⁺ adere à membrana fazendo como que o fluxo da água modelo ADI com KCl+CaCl₂+P seja inferior ao da ADI com KCl+P. A presença de NOM na AA tem um efeito significativo no fluxo já que é responsável pela colmatação da membrana.

A remoção de sais e de NOM, pela NF, é elevada nos três tipos de água e nas diferentes taxas de recuperação devido ao reduzido tamanho molecular desta membrana. Verificou-se também que a remoção de P é elevada nas diferentes taxas de recuperação e nos diferentes tipos de água. A remoção de fósforo deve-se à força iónica e concentração de sais, que no caso da AA é maior. O pH também demonstrou ter influência nos resultados obtidos.

Com este estudo demonstrou-se que a remoção de fósforo por NF é elevada garantido uma água com qualidade. Para além disto, a elevada concentração de fósforo no concentrado da NF demonstra a possibilidade de utilização deste processo para recuperação de fósforo.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (Projecto n.º PTDC/ECM/111860/2009 - ElectroP rec&d).

BIBLIOGRAFIA

- CLESCERI, L.S.; GREENBERG, A.E.; STEELINK, C. – “*Santard Methods for the Examination of Water and Wastewater*”. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, Washington, DC.
- CHILDRESS A.E., ELIMELECH M. - “Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes”. *Journal of Membrane Science*, 119, 1996, pp. 253-268.
- CHILDRESS A.E., ELIMELECH M. – “Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics”. *Environmental Science and Technology*, 34, 2000, pp. 3710-3716.
- CORDELL, D.; DRANGERT, J.-O.; WHITE, S. - “The Story of Phosphorus: Global food security and food for thought”. *Global Environ. Change* 19, 2009, pp. 292–305.
- CORRELL, D.L. - “The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: a review”. *Journal of Environmental Quality*, 27, 1988, pp. 261–266.
- DANIEL, T. C.; SHARPLEY, A. N., LEMUNYON, J. L. - “Agricultural phosphorus and eutrophication: A symposium overview”. *Journal of Environmental Quality*, Madison, 27, 1988, pp. 251-257.
- EDZWALD, J.K.; VAN BENSCHOTEN, J.B.- “*Aluminium coagulation of natural organic matter*”. In: Hahn, H.H., Klute, R. (Eds.), *Chemical Water and Wastewater Treatment*. Springer-Verlag, Berlin, 1990, pp. 341-359.
- FAIBISH R.S.; ELIMELECH M.; COHEN Y. – “Effect of interparticle double layer interactions on permeate flux decline in crossflow membrane filtration of colloidal suspensions: an experimental investigation”. *Journal of Colloid and Interface Science*, 204, 1998, 77-86.
- FIGUEIREDO, D.R.; AZEITEIRO, U.M.; ESTEVES, S.M.; GONÇALVES, F.J.M.; PEREIRA, M.J. - “Microcystin-producing blooms - a serious global public health issue”. *Ecotoxicology Environmental Safety*, 59(2), 2004, pp. 151-163.

- HAIDER, S.; NAITHANI V.; VISWANATHAN, P. N.; KAKKAR P. - "Cyanobacterial toxins: a growing environmental concern". *Chemosphere*, 52, 1, 2003, pp. 1-21.
- HILAL, N.; AI-ZOUBI, H.; DARWISH, N.A.; MOHAMMA, A.W.; ABU ARABI, M. - "A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modeling, and atomic force microscopy". *Desalination*, 170, 3, 2004, pp. 281-308.
- HONG, S.; ELIMELECH, M. - "Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes". *Journal of Membrane Science*, 132, 1997, pp. 159-181.
- HONG, S.U.; OUYANG, L.; BRUENING, M.L. - "Recovery of phosphate using multilayer polyelectrolyte nanofiltration membranes". *Journal of Membrane Science*, 327, 2009, pp. 2-5
- JARVIE, H.P.; NEAL, C.; WITHERS, P.J.A. - "Sewage-effluent phosphorus: a greater risk to river eutrophication than agricultural phosphorus?". *Science of Total Environment*, 360, 2006, pp. 246-253.
- KRIVTSOV, V., GOLDSPIK, C., SIGEE, D.C., BELLINGER, E.G. - "Expansion of the model 'Rostherne' for fish and zooplankton: role of top-down effects in modifying the prevailing pattern of ecosystem functioning". *Ecological Modeling*, 138, 2001, pp. 153-171.
- LU, X.; BIAN, X.; SHI, L. - "Preparation and characterization NF composite membrane". *Journal of Membrane Science*, 210, 2002, pp. 3-11.
- MILLIER, K.G.R.H.; PERTER S.H. - "Phosphorus species and fractionation – Why sewage derived phosphorus is a problem". *Journal of Environmental Management*, 92, 2011, pp. 1210-1214.
- MULDER, M. - "Basic Principles of Membrane Technology". 2nd edition (Netherlands: Kluwer Academic Publishers), 1997.
- NEAL, C.; JARVIE, H.P.; NEAL, M.; LOVE, A.J.; Hill, L.; WICKHAM, H. - "Water quality of treated sewage effluent in a rural area of the upper Thames basin, southern England, and the impacts of such effluents on riverine phosphorus concentrations". *Journal of Hydrology* 304, 2005, pp. 103-117.
- NIEWERSCH, C.; MEIER, K.; WINTGENS, T.; MELIN, T. - "Selectivity of polyamide nanofiltration membranes for cations and phosphoric acid". *Desalination*, 250, 2010, pp. 1021-1024.
- NOORDMAN, T.R.; VONK, P.; DAMEN, V.H.J.T.; BRUL, R.; SCHAAFSMA, S.H.; de HAAS, M.; WESSELING, J.A. - "Rejection of phosphates by ZrO₂ ultrafiltration membrane". *Journal of Membrane Science*, 135, 1997, pp. 203-210.
- NYSTRÖM M., KAIPIA L., LUQUE S. - "Fouling and retention of nanofiltration membranes". *Journal of Membrane Science*, 98, 1995, pp. 249-262.
- REEDERS, H.H.; BOERS, P.C.M.; VAN DER MOLEN, D.T.; HELMERORST, T.H. - "Cyanobacterial dominance in the lakes Veluwemeer and Wolderwijd", The Netherlands. *Water Science and Technology* 37(3), 1998, pp. 85-92.
- RIBAU TEXEIRA, M.; ROSA, M.J. - "Microcystins removal by nanofiltration membranes". *Separation and Purification Technology*, 46,3, 2005, pp. 192-201.
- RIBAU TEXEIRA, M.; ROSA, M.J. - "The impact of the water background inorganic matrix on the natural organic matter removal by nanofiltration". *Journal of Membrane Science*, 279, 2006, pp. 513-520.
- RIBAU TEXEIRA, M.; ROSA, M.J.; NYSTROM, M. - "The role of membrane charge on nanofiltration performance". *Journal of Membrane Science*, 265, 2005, pp. 160-166.
- RUNGE-METZGER, A. - "Closing the cycle: obstacles to efficient P management for improved global food security". In: Tiessen, H. (Ed.), *SCOPE54 Phosphorus in the Global Environment*. John Wiley & Sons, Chichester, 1995, pp. 27-42.
- SANTAFÉ-MOROS, A.; GOZÁLVEZ-ZAFRILLA, J.M.; LORA-GARCÍA, J. - "Nitrate removal from ternary ionic solutions by a tight nanofiltration membrane". *Desalination*, 204, 2007, pp. 63-71.
- SCHAFER, A.I.; FANE, A.G.; WAITE, T.D. - "Nanofiltration of natural organic matter: removal, fouling and the influence of multivalent ions". *Desalination*, 118(1-3), 1998, pp. 109-122.
- SCHAFER, A.I.; FANE, A.G.; WAITE, T.D. - "Fouling effects on rejection in the membrane filtration of natural waters". *Desalination*, 131, 2000, pp. 215-224.

- SEIDEL, A.; ELIMELECH, M. - "Coupling between chemical and physical interactions in natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes: implications for fouling control". *Journal of Membrane Science*, 203, 2002, pp. 245-255.
- STEEN, I. - "Phosphorus availability in the 21 century: management of a nonrenewal resource". *Phosphorus Potassium*, 217, 1998, pp. 25-31.
- STEWART, W.M.; HAMMOND, L.L.; KAUWENBERGH, S.J. - "Phosphorus as a natural resource". In: Sims, J.T., Sharpley, A.N. (Eds.), *Phosphorus: Agriculture and the Environment*. American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America, Madison, 2005, pp. 3-22.
- TAKEDA, I.; SOMURA, H.; MORI, Y. - "Recovery of phosphorus from natural water bodies using iron-oxidizing bacteria and woody biomass". *Ecological Engineering*, 36, 2010, pp. 1064-1069.