

Remoción de plomo de un efluente sintético vía flotación iónica utilizando xantato



Enma Lucía Mora-Abril^{1,2,3} , Carlos Adolfo Magalhaes-Baltar⁴ , Verónica Pinos^{1,2,3} , Mohand Benachour⁵

¹ Departamento de Recursos Hídricos y Ciencias Ambientales, Universidad de Cuenca, Cuenca, Ecuador.

² Facultad de Ciencias Agropecuarias, Universidad de Cuenca, Cuenca, Ecuador.

³ Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Cuenca, Cuenca, Ecuador.

⁴ Departamento de Metalurgia (CETEM), Universidad Federal de Pernambuco, Recife, Brasil.

⁵ Departamento de Engenharia Química (DEQ), Universidad Federal de Pernambuco, Recife, Brasil.

Autor para correspondencia: camb@ufpe.br

Fecha de recepción: 16 de octubre 2017 - Fecha de aceptación: 2 de abril 2018

RESUMEN

El plomo es un metal tóxico y su remoción de los efluentes industriales es importante. Esta puede hacerse de varias formas, incluyendo la flotación iónica por aire disuelto (FAS por sus siglas en inglés). Las ventajas de esta técnica son múltiples, entre ellas: su rapidez, eficiencia, bajo costo y poco espacio requerido. Las pruebas se realizaron con una solución acuosa sintética que simulaba el efluente de una empresa productora de baterías. Se utilizó como colector el xantato, muy usado en procesamiento de lodos minerales. Las variables estudiadas fueron el tamaño de la cadena hidro carbónica del xantato, la concentración de xantato, pH, el tiempo de contacto xantato-plomo y la concentración de espumante. La determinación del contenido de plomo residual fue obtenida usando la técnica de espectrofotometría de absorción atómica. El método propuesto demostró que la flotación por aire disuelto es eficiente para la remoción del ion plomo, pudiéndose aplicar no sólo en la separación de lodos minerales, como se ha estado usando hasta ahora, sino también en técnicas de remoción de metales de efluentes. A partir de una solución con 20 mg L⁻¹ de Pb fue posible una reducción del contenido en 0.65 mg L⁻¹, es decir, se produjo una remoción del 96.8% de la concentración inicial.

Palabras clave: Remoción de plomo, flotación iónica, flotación por aire disuelto, FAD, flotación, xantato, tratamiento de efluente.

ABSTRACT

Lead is a toxic metal and its removal from industrial effluents is important. This can be done in several ways including ion dissolved air flotation (DAF). The advantages of the latter are multiple, among them speed, efficiency, low cost and space requirement. Tests were carried out with an aqueous synthetic wastewater of lead nitrate simulating the effluent of a producer of batteries. Xanthate was used as collector, a widely applied approach in ore processing. The variables studied were the size of the hydrocarbon chain of xanthate, xanthate concentration, pH, contact time, and foaming concentration. Quantification of residual lead was obtained by atomic adsorption. The proposed method revealed that dissolved air flotation is an efficient technique for the removal of lead ions, like the technique at the present is successful used in ore separation. It was observed that the pH and the amount of foaming did not have an effect. However, a solution of 20 mg L⁻¹ of Pb could be reduced to 0.65 mg L⁻¹, corresponding to a removal of 96.8% of the initial concentration.

Keywords: Lead removal, ion flotation, dissolved air flotation, DAF, flotation, xanthate, wastewater treatment.

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua por metales pesados es uno de los problemas medioambientales más graves pues no son degradables, son persistentes y bio-acumulables. El agua proveniente de la actividad minera, refinación de petróleo y operaciones metalúrgicas, es la fuente más usual de este tipo de poluentes (Rubio, Souza, & Smith, 2002). En estos efluentes podemos encontrar sustancias como polvos, reactivos, iones metálicos, aceites, compuestos orgánicos y otros, que a veces ocasionan que el agua no pueda ser reutilizada en el proceso, siendo por ello un peligro para el medio ambiente, además de causar una pérdida de materiales valiosos (Galvin, Engel, & Nicol, 1994). La toxicidad de los iones en agua depende del grado de oxidación de los mismos (Aguado, Arsuaga, Arencibia, Lindo, & Gascón, 2009) En el caso del plomo, el límite permitido en agua potable es de 0.015 mg L^{-1} y el límite máximo en agua dulce es de 0.03 mg L^{-1} (EPA, 1973). Por tanto, es importante contar con métodos para tratar efluentes contaminados con plomo y cumplir con las normativas, además, con ello podremos recuperar el metal. De acuerdo con Francalaza (2000) el plomo puede ser reciclado varias veces, conservando sus características. Según Kreusch *et al.* (2007), el plomo es el metal más reciclado en el mundo actualmente, a escala industrial.

Las técnicas de remoción de metales de agua comúnmente utilizadas son (i) precipitación de sedimentos, (ii) osmosis inversa, (iii) precipitación química, (iv) adsorción en diferentes materiales, (v) óxido-reducción, (vi) filtración con membranas, (vii) extracción con solventes, y (viii) coagulación y electro depósito (Cheremisinoff, 2002; Freeman *et al.*, 1996). Una opción nueva es la flotación iónica. Langmuir, Schaefer, & Sobotka (1937) reportaron que los iones metálicos podían aislarse usando flotación. La flotación por aire disuelto (FAD) surgió en 1920 para la recuperación de fibras en la industria de papel, hoy es ampliamente utilizada en la industria, p.ej. en el procesamiento de alimentos, industria petroquímica, sistemas de tratamiento de agua potable, espesamiento de lodos industriales, etc. (Rubio & Tessele, 2002). El uso de la flotación ha mostrado tener un gran potencial en la separación de metales debido a su alto rendimiento y eficiencia, en comparación con los equipos ahora disponibles (Zabel, 1992; Matos, 1996; Rubio, Miyamoto, Blase, Cohen, & Louie, 1996; Rubio, 1998a; Rubio, 1998b; Voronin & Dibrov, 1998; Parekh & Miller, 1999). La flotación es una técnica de separación por gravedad, se da por la diferencia de densidad entre la fase continua y la dispersa. Si se acompaña de adición de un gas o aire en el efluente para promover la formación de aglomerados, se trata de flotación por aire disuelto (Aurelle, 1985). En general, las mejores eficiencias en el tratamiento se consiguen en el proceso de flotación por aire disuelto con burbujas de tamaños entre 30-100 μm de diámetro (Rachu, 2005).

El proceso de flotación iónica por aire disuelto sigue los siguientes pasos: (i) El colector se une a los iones formando el sublato, (ii) el sublato tiene una parte polar (afín al agua) y una parte apolar (afín al aire), (iii) cuando las burbujas de aire ascienden en el equipo, las partes apolares del sublato se unen a ellas ascendiendo también, (iv) las uniones burbuja-sublato se quedan retenidas en la espuma formada por el espumante, y (v) se puede remover esta espuma, logrando la depuración del efluente. Frente a las otras técnicas, este enfoque ofrece las siguientes ventajas: (i) bajo requerimiento de energía, (ii) baja concentración residual de metales, (iii) operación rápida, (iv) exigencia de poco espacio, (v) flexibilidad en la aplicación del método, y (vi) producción de pequeños volúmenes de espuma altamente enriquecida con los metales poluentes (Scorzelli, Fragomeni, & Torem, 1999).

Los xantatos son los colectores más usados en flotación de minerales y óxidos (p.ej.: óxido de cobre, plomo y zinc metálico), y su primer uso en flotación data de 1924. Son productos del ácido carbónico, en el cual dos átomos de oxígeno son reemplazados por azufre y un grupo alquílico reemplaza un átomo de hidrógeno. En solución, los xantatos hidrolizan a su forma de ácido xántico, el cual se descompone a su vez en disulfito y el correspondiente alcohol. El xantato es un tipo de colector con un catión sodio, el cual va a ser reemplazado por el plomo, la parte polar (hidrofílica) contiene azufre, la parte apolar (hidrofóbica) contiene carbono. Presenta las siguientes características: (i) no presenta formación de espuma, (ii) son altamente solubles en agua, (iii) en medio acido los xantatos hidrolizan a la forma de ácido xántico, y (iv) se degradan fácilmente (Bulatovic, 2007). Diferentes estudios han demostrado la eficiencia del xantato para la remoción de metales en agua. Por ejemplo, se empleó xantato modificado magnéticamente y chitosan (XMCS) para remover por adsorción Pb(II), Cu(II),

Zn(II) en solución acuosa (Zhu, Hu, & Wang, 2012). Otra investigación usó xantato en forma de arroz para remover Fe, Cu y Cr de agua de residuos de la industria de galvanizado (Changgeng, 1991).

En cuanto a la literatura relacionada, los diferentes agentes químicos (coagulantes, floculantes, polímeros, etc.) se han estudiado en un sistema por lotes para analizar la dosis óptima, el valor de pH y el tiempo de operación para mezclar y sedimentar (Deng, Yu, Jiang, Zhang, & Ting, 2005; Ahmad, Sumathi, & Hameed, 2006). El objetivo de esta investigación fue demostrar que la flotación iónica por aire disuelto (FAD) resulta ser una técnica adecuada para la remoción de metales pesados como plomo de efluentes, encontrándose así una aplicación medioambiental rápida y económica, además de eficiente para dicho proceso. Existen dos tipos de parámetros que condicionan la flotación iónica por aire disuelto, los físicos y los químicos, dentro de los físicos se encuentra el tiempo de condicionamiento, dentro de los químicos están: el colector (iónico o no iónico) el espumante (alcohol o éter) y el pH (ácido o básico). En este trabajo se estudió las siguientes variables: concentración y tipo de colector, pH de la disolución, concentración de espumante, y tiempo de condicionamiento. Se seleccionaron estas variables debido a que en la teoría resultan ser las que mayor influencia tienen en el proceso de FAD. La remoción de iones metálicos, tanto en forma iónica como catiónica, es rápida y completa cuando los parámetros (pH de la solución, concentración de reactivos, dosis de estos) son optimizados (Zouboulis & Grohmann, 1993).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

En este estudio se utilizaron 4 tipos de xantato diferentes con el fin de determinar la eficiencia de remoción de cada uno de ellos (ver Tabla 1). El Pb(II) ha sido absorbido exitosamente con xantato, como lo muestran otras investigaciones que lo usaron modificado con chitosan magnético (Zhu, Hu, & Wang, 2012).

Tabla 1. Nombre comercial y naturaleza química de los colectores utilizados.

Nombre comercial	Sigla	Especificación
C-3200 Flomin	SEX	Xantato etílico de sodio
C-3330 Flomin	SIPX	Xantato isopropílico de sodio
C-3430 Flomin	SIBX	Xantato isobutílico de sodio
C-3505 Flomin	PAX	Xantato amílico de potasio
Flomin F-742 Flotation Reagent	Espumante	Polypropylene glycol

2.1. Preparación del efluente sintético

Para la preparación del efluente sintético se utilizó una solución de nitrato de Pb(II) en una concentración de 200 mg L⁻¹, y para prepararla se usó Pb(NO₃)₂ de Chumbo II PA-ACS Dinâmica Química Contemporânea Ltda. Esta concentración aseguró que, al momento de la adición de agua saturada con aire, se obtenga una concentración final de 20 mg L⁻¹ al llegar a la parte superior de la célula de flotación. La concentración de 20 mg L⁻¹ corresponde a la concentración de plomo medida en el efluente real. La solución de efluente sintético se preparó utilizando agua destilada.

2.2. Método de flotación

El proceso de flotación iónica por aire disuelto se realizó en un equipo del tipo Bath como el mostrado en la Figura 1 (Modelo SAT 35BP, AQUAFLOT). Todo el proceso se realizó en el Laboratorio del Departamento de Metalurgia CETEM perteneciente a la Universidad Federal de Pernambuco UFPE, Recife, Brasil.

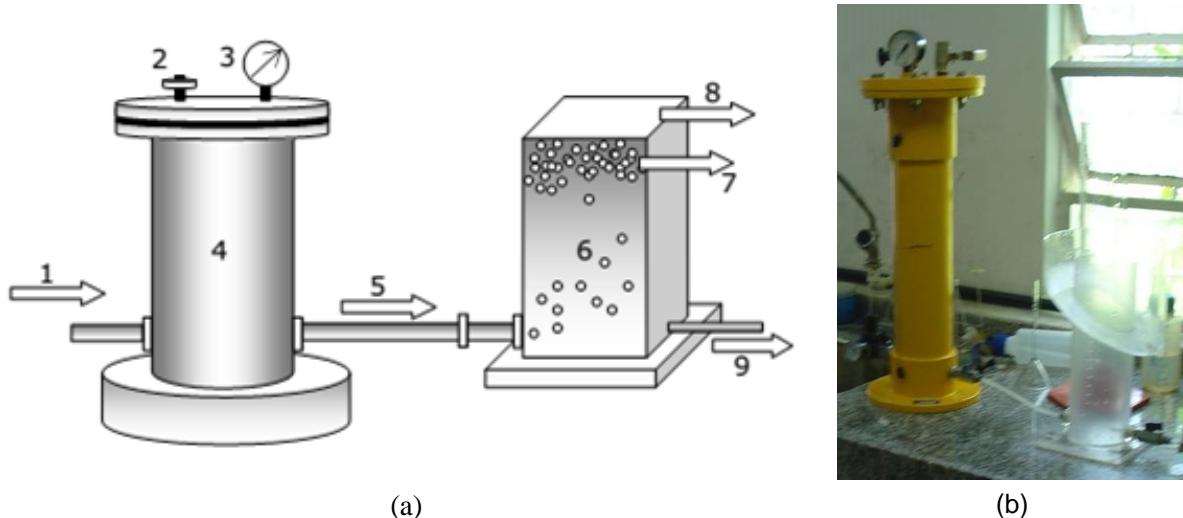


Figura 1. (a) Configuración experimental de flotación iónica por aire disuelto, y (b) equipo FAD del Laboratorio de Tecnología Mineral, UFPE.

Para su funcionamiento se abre la válvula de entrada de aire al saturador (1), fijando la presión de ingreso del aire en 4.5 atm (3). Una vez preparada la muestra de solución de nitrato de Pb(II) mezclada con el xantato, se tomó 100 ml de esta solución, con concentración de 200 mg L⁻¹ de nitrato de plomo, en una probeta. Se midió 100 ml de la solución de xantato en las siguientes proporciones estequiométricas con relación a la concentración del nitrato 1:1, 1:2, 1:4, 1:6, 1:8, siendo la segunda concentración la del xantato, en una probeta. Se mezclaron las soluciones medidas. Se agitaron mecánicamente (Agitador mecánico con velocidad controlada, marca IKA Labortechnik RW 20 DZM.n, por 15 minutos. En el minuto 14 se colocaron 4 ml de solución con concentración de 625 mg L⁻¹ de espumante F-742. Luego de 10 minutos de saturación se abrió la válvula de ingreso del aire saturado a la célula de flotación (5), en la cual ha sido colocada la muestra previamente preparada. Se dejó que el agua saturada ingrese en la célula hasta alcanzar el nivel máximo de 200 ml (7). Luego se cerró la válvula de ingreso a agua saturada a la célula (5) y se tomó la muestra de efluente (9). La toma de la muestra se realizó cada 15 segundos. Posteriormente, se midió la concentración del plomo en el efluente con el espectrómetro de absorción atómica (Espectrofotómetro, modelo AA240FS, VARIAN S.A.) según orientación de Standard methods for the examination of water and wastewater (21st ed., American Public Health Association, 2005. Washington, DC, USA). Para la determinación de la curva de variación de remoción con el incremento de pH, antes de colocar la muestra en el agitador, se realizó la medida y ajuste del mismo a 4, 6, 8, 10 y 12 (Medidor de conductividad, modelo WTW, inoLab®).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Concentración y tipo de colector

La Figura 2 y la Tabla 2 muestran los resultados de los análisis de los efectos de las concentraciones y del tamaño de la cadena de carbono del colector, en el porcentaje residual de plomo. Para estas pruebas fueron utilizados los xantatos: etílico (2C¹), isopropílico (3C), isobutílico (4C) y amílico (5C), en las concentraciones de 20 a 160 mg L⁻¹.

¹ (#C) = número de carbonos en la cadena orgánica

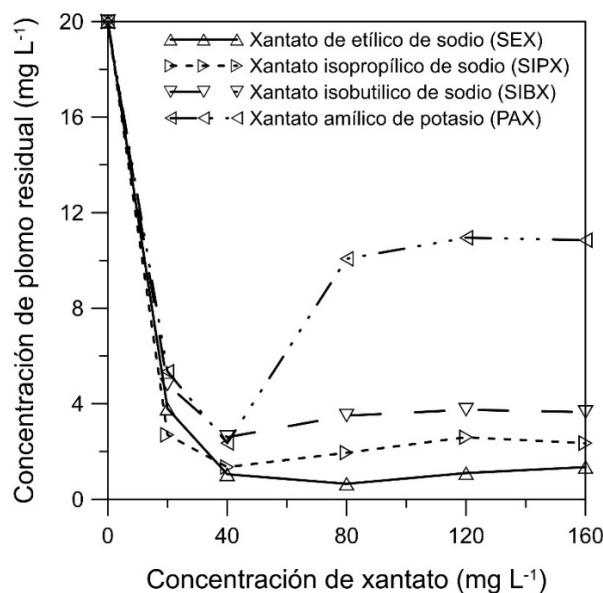


Figura 2. Influencia de la concentración del colector, a pH 6.5, en el porcentaje residual de Pb^{2+} en función del tamaño de la cadena hidrocarbónica.

Tabla 2. Concentración residual de Pb^{2+} en el efluente sintético después de la flotación iónica.

Colector	Concentración residual (Pb^{2+}), mg L ⁻¹				Porcentaje removido			
	SEX	SIPX	SIBX	PAX	SEX	SIPX	SIBX	PAX
0	20.00	20.00	20.00	20.00	0.0	0.0	0.0	0.0
20	3.80	2.70	4.80	5.35	81.0	86.5	76.0	73.2
40	1.05	1.35	2.60	2.35	94.8	93.2	87.0	88.2
80	0.65	1.95	3.50	10.07	96.8	90.2	82.5	49.7
120	1.10	2.60	3.75	10.95	94.5	87.0	81.2	45.2
160	1.35	2.35	3.65	10.85	93.2	88.2	81.7	45.8

Se pudo observar que todos los xantatos estudiados removieron iones de plomo. Los mejores resultados fueron obtenidos con el xantato etílico de sodio (2 carbonos en la cadena orgánica) en una concentración de 40 mg L⁻¹. Los resultados mostraron que, para todos los colectores testados, la remoción de Pb^{2+} aumenta con la concentración del colector, hasta un límite de 40 mg L⁻¹. Se observó que la concentración de plomo en el efluente sintético fue reducida de 20 mg L⁻¹ para valores entre 1.0 y 2.3 mg L⁻¹. El aumento en la concentración de los xantatos a partir de 40 mg L⁻¹, no resulta en una ganancia en la remoción de Pb^{2+} . Se pudo observar en los test con xantato amílico (6C), el aumento en la concentración del colector a partir de 40 mg L⁻¹ inhibió la remoción de plomo. El contenido residual subió, en este caso, de 2.3 mg L⁻¹ a valores por encima de 10 mg L⁻¹.

La Figura 3 muestra la influencia de la concentración de colector en la conductividad de la solución, en ausencia y en presencia de plomo. En la ausencia de plomo la conductividad crece linealmente con la concentración de xantato (RCOS_2^-), como era de esperarse. Esa relación, no es observada en el tramo inicial de la curva obtenida en presencia de plomo. Este hecho sugiere la formación de un compuesto en la forma de PbX^- (X = xantato) que prácticamente mantendría la conductividad original de la solución (122 $\mu\text{S cm}^{-1}$). Después de la concentración de 40 mg L⁻¹ de xantato, la conductividad pasa a crecer linealmente con la concentración del colector, sugiriendo la existencia de los iones xantato (RCOS_2^-) en su forma libre.

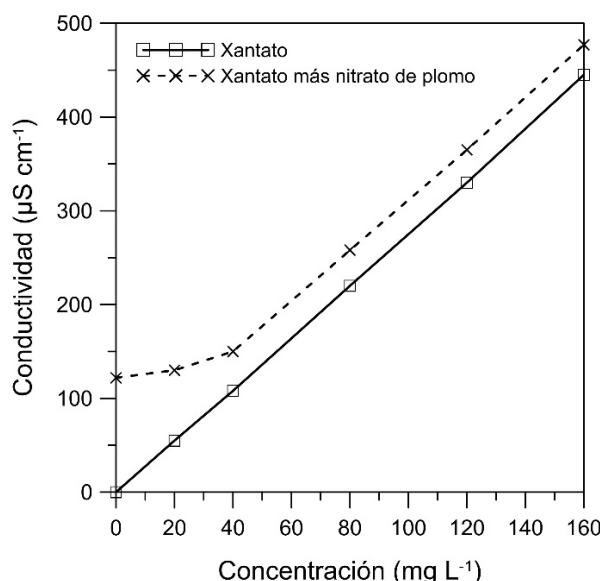


Figura 3. Influencia de la concentración de xantato y xantato más nitrato de plomo en la conductividad de la solución.

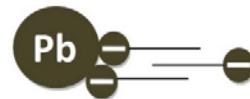
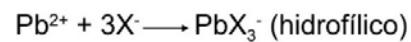
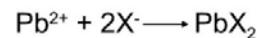
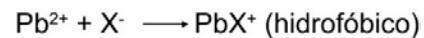


Figura 4. Ligaciones cadena-cadena.

Se propone el siguiente mecanismo, la especie PbX^+ (presente en las soluciones con baja concentración de xantato) es hidrofóbica, se adhiere a las burbujas de aires siendo removidas en la espuma. El aumento de concentración de Pb^{2+} en la solución residual, observado con concentraciones de xantato amílico por encima de 40 mg L^{-1} (Fig. 7), puede ser atribuido a la formación de especies hidrofílicas PbX_3^- , a partir de una ligación cadena-cadena (Fig. 4) entre las especies PbX^+ y los iones xantato (X^-) libres. Rashchi, Dashti, Arab Pour Yazdi, & Abdizadeh (2005) sugirieron el mecanismo en el cual el complejo PbEX se forma entre $(\text{EX})^-$ y O-Pb^+ , produciendo la adsorción de Pb(OH)^+ hasta alcanzar un pH 10, mientras que entre pH de 10 a 12 el Pb(OH)_2 se tiene un efecto negativo en la flotación.

3.2. Influencia del pH

La Figura 5 muestra la influencia del pH en la concentración residual de Pb^{2+} después de la flotación con xantato (40 mg L^{-1}). El análisis de los resultados muestra que no hubo un efecto significativo en la remoción de iones de plomo con la variación de pH. Estos resultados concuerdan con los trabajos de Allison, Goold, Nicol, & Granville (1972), quienes concluyeron que la naturaleza de la reacción no varía con el pH de la solución o con el tamaño de la cadena de xantato usado.

3.3. Concentración del espumante

Tal como sucede con el pH, la cantidad de espumante no representa variaciones significativas en la remoción de plomo por FAD (Fig. 6). La concentración del surfactante determina la cantidad de espuma. Una pequeña cantidad de espuma es aconsejable, siempre que soporte el producto (surfactante-ion) y prevenga que retorne a la solución (Zouboulis & Matis, 1987).

3.4. Tiempo de condicionamiento

Los datos nos indican que el tiempo de condicionamiento entre 0 y 300 seg, produce el máximo de remoción, y luego no varía más (Fig. 7). Con lo que, no hay necesidad de un largo tiempo de condicionamiento xantato-plomo. Con apenas 1 minuto de contacto fue posible reducir el contenido de plomo residual de 20 a 5.2 mg L^{-1} .

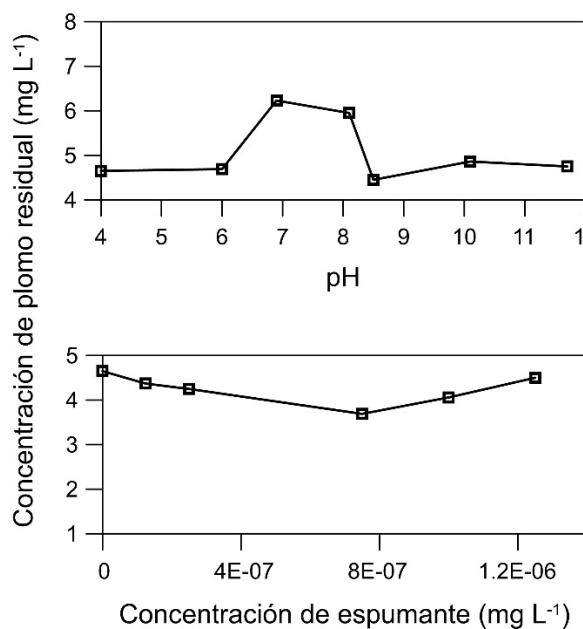


Figura 5. Influencia del pH en la concentración residual de plomo² (figura superior).

Figura 6. Influencia de la concentración del espumante en la concentración residual de plomo² (figura del fondo).

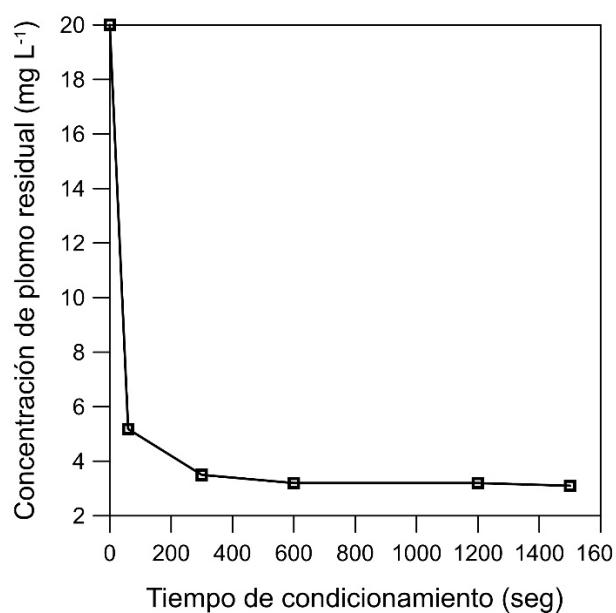


Figura 7. Influencia del tiempo de condicionamiento en la concentración residual de plomo.

La remoción de iones metálicos, tanto en forma iónica como catiónica, es rápida y completa cuando los parámetros (pH de la solución, concentración y dosis de reactivos) son optimizados. (Zouboulis & Grohmann, 1994). Si el tiempo de flotación es muy pequeño, la flotación es incompleta, pero si el tiempo es muy largo, no solo que es innecesario, sino que la anti-difusión axial se incrementará, la espuma se hará inestable, y la eficiencia de flotación caerá (Hualing & Zhide, 1989). La presión de saturación 4.5 kgf cm⁻² fue escogida en base a las limitaciones del equipo disponible, en la literatura consultada; esta presión fue suficiente para obtener elevados valores de eficiencia en la remoción de plomo. Coinciendo con los resultados obtenidos por Rojas *et al.* (2008) que determinaron la presión óptima de 40 psi (2.81 kgf cm⁻²).

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La remoción de plomo por flotación iónica FAD usando colector xantato fue eficiente, todos los xantatos ensayados removieron más del 87% del plomo contenido en la solución inicial. La eficiencia de remoción disminuyó con el tamaño de la cadena de xantato, los mejores resultados fueron obtenidos con el xantato etílico (remoción de 96.8% de plomo con xantato etílico de sodio, en concentración de 80 mg L⁻¹, una concentración de espumante de 2.5×10^{-7} mg L⁻¹ a pH natural (6.5)). Las concentraciones de xantato por encima de 40 mg L⁻¹ no proporcionan aumento en la remoción del poluente; en el caso del xantato amílico, la remoción de plomo es inhibida. Esto sucede, probablemente, debido al mayor tamaño de la cadena orgánica de xantato amílico, lo que favorece las interacciones cadena-cadena que convierte al sublato en hidrofílico. No hay necesidad de un largo tiempo de condicionamiento xantato-plomo. Con apenas 1 minuto de contacto fue posible reducir el contenido de plomo residual de 20 a 5.2 mg L⁻¹. Algunas variables, como pH y concentración de espumante, mostraron ser poco influyentes en los resultados obtenidos.

² Concentración de xantato amílico de potasio 40 mg L⁻¹ y de la espumante F-742 de 2.5×10^{-7} mg L⁻¹

Se proponen las siguientes recomendaciones: realizar estudios de modelaje de los resultados encontrados y validar su eficiencia, aplicar las condiciones operacionales de FAD encontradas con efluentes reales y a escala industrial y estudiar la recuperación de plomo presente en las muestras concentradas de espuma.

REFERENCIAS

- APHA, AWWA, WEF. (2012). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (21nd ed.). Washington, USA: American Public Health Association, 1360 p.
- Aguado, J., Arsuaga, J. M., Arencibia, A., Lindo, M., Gascón, V. (2009). Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica. *Journal of Hazardous Materials*, 163(1), 213-212.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408009771?via%3Dihub>
- Ahmad, A. L., Sumathi, S., Hameed, B. H. (2006). Coagulation of residue oil and suspended solid in palm oil mill effluent by chitosan, alum and PAC. *Chemical Engineering Journal*, 118(2), 99-105. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894706000490?via%3Dihub>
- Allison, S. A., Goold, L. A., Nicol, M. J., Granville, A. (1972). Determination of the products of reaction between various sulfide minerals and aqueous xanthate solution, and a correlation of the products with electrode rest potentials. *Metallurgical Transactions*, 3(10), 2613-2618.
<https://doi.org/10.1007/BF02644237>
- Aurelle, Y. (1985). *Treatments of oil-containing wastewater*. Bangkok, Thailand: Chulalongkorn University.
- Bulatovic, S. M. (2007). *Handbook of flotation reagents*. Amsterdam, The Netherlands, Elsevier Ltd.
- Changgeng, Z. (1991). Studies on heavy metal removal from industrial water by insoluble straw xanthate. *Water Treatment*, 6, 211-218.
- Cheremisinoff, N. P. (2002). *Handbook of water and wastewater treatment technologies*. Butterworth Heinemann Books, Elsevier. 654 p.
- Deng, S., Yu, G., Jiang, Z., Zhang, Z. H., Ting, Y. P. (2005). Destabilization of oil droplets in produced water from ASP flooding. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 252(2-3), 113-119. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092775704006806?via%3Dihub>
- EPA. (1973). *Traces of heavy metals in water removal processes and monitoring*. Environmental Protection Agency, USA. EPA-902/9-74-001, 349 p.
- Francalanza, H. (2000). *Coleta e reciclagem de baterias de chumbo: Problemas ambientais e perspectivas*. Seminário de Reciclagem de Metais Não Ferrosos, São Paulo, Brasil.
- Freeman, G. B., Dill, J. A., Johnson, J. D., Kurtz, P. J., Parham, F., Matthews, H. B. (1996). Comparative absorption of lead from contaminated soil and lead salts by weanling Fischer 344 rats. *Fundamental and Applied Toxicology*, 33(1), 109-119.
- Galvin, K. P., Engel, M. D., Nicol, S. K. (1994). The potential for reagent recycle in the ion flotation of gold cyanide-a pilot scale field trial. *International Journal of Mineral Processing*, 42(1-2), 75-98. 1994.
- Hualing, D., Zhide, H. (1989). Ion flotation behaviour of thirty-one metal ions in mixed hydrochloric/nitric acid solutions. *Talanta*, 36(6), 633-637.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039914089802541?via%3Dihub>
- Kreusch, M. A., Ponte, M. J. J., De Araújo Ponte, H., Kaminari, M. N. S., Marino, C. E. B., Vsevolod Mymrin. (2007). Technological improvements in automotive battery recycling. *Resources Conservation and Recycling*, 52(2), 368-380. Doi: 10.1016/j.resconrec.2007.05.004

- Langmuir, I., Schaefer, V. J., Sobotka, H. 1937). Multilayers of sterols and the adsorption of digitonin by deposited monolayers. *Journal of the American Chemical Society*, 59(9), 1751-1759. Doi: 10.1021/ja01288a055
- Matis, K. A. (1996). *Flotation science and engineering*. New York, NJ, USA: Marcel Dekker Inc., 558 p. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/ep.670150106>
- Parekh, B. K., Miller, J. D. (Eds.), 1999. *Review of "Advances in flotation technology"*. Society of Mining Metallurgy and Exploration Inc., Littleton, Co., USA 80127.
- Rachu, S. (2005). *Computer program development for oily wastewater treatment process selection, design and simulation*. Ph.D. Thesis, INSA, Toulouse, France.
- Rashchi, F., Dashti, A., Arabpour-Yazdi, M., Abdizadeh, H. (2005). Anglesite flotation: A study for lead recovery from zinc leach residue. *Minerals Engineering*, 18(2), 205-212. Doi: 10.1016/j.mineng.2004.10.014
- Rojas, C., Rincón, N., Díaz, A., Colina, G., Behling, E., Chacín, E., Fernández, N. (2008). Evaluation of dissolved air flotation unit for oil produced water. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia*, 31(1), 50-57.
- Rubio, A., Miyamoto, X., Blase, M. L., Cohen, M. L., Louie, S. G. (1996). Theoretical study of one-dimensional chains of metal atoms in nanotubes. *Physical Review B*, 53, 4023-4026.
- Rubio, J. (1998a). *Environmental applications of the flotation process*. In: Castro, S. H., Vergara, F., Sanchez, M. (Eds.). Effluent Treatment in the Mining Industry. University of Concepción, Chile, pp. 335-364.
- Rubio, J. (1998b). *Flotation applied to effluent treatment*. In: Castro, S. H., Vergara, F., Sanchez, M. (Eds.). Environment and Innovation in Mineral Technology. IV International Conference on Clean Technologies for the Mining Industry, Vol. 1. University of Concepción, Chile, pp. 353-366.
- Rubio, J., Souza, M. L., Smith, R. W. (2002). Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Mineral Engineering*, 15, 139-155. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687501002163?via%3Dihub>
- Rubio, J., Tessele, F. (2002). *Processos para o tratamento de efluentes na mineração*. In: Luz, A. B., Sampaio, J. A., Monte, M. B., Almeida, S. L. (Eds.). Tratamento de Minérios. Rio de Janeiro, Brasil: CETEM-CNPq-MCT. pp. 637-697.
- Scorzelli, I. B., Fragomeni, A. L., Torem, M. L. (1999). Removal of cadmium from a liquid effluent by ion flotation. *Minerals Engineering*, 12(8), 905-917. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687599000771?via%3Dihub>
- Voronin, N. N., Dibrov, I. A. (1998). Classification of flotation processes in wastewater decontamination. *Journal of Environmental Engineering*, 124(5), 469-472.
- Zabel, Th. F. (1992). *Flotation in water treatment*. In: Mavros, P., Matis, K. A. (Eds.), Innovations in Flotation Technology. Dordrecht, MA: Kluwer Academic Publishers.
- Zhu, Y., Hu, J., Wang, J. (2012). Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto xanthate-modified magnetic chitosan. *Journal of Hazardous Material*, 221-222, 155-161. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.026>
- Zouboulis, A. I., Grohmann, A. (1993). *Removal of phosphates from surface waters applying induced-air flotation*. In: Holan, N. (Ed.). Nutrient removal from wastewaters. Lancaster, USA: Technomic, pp. 327-334.
- Zouboulis, A. I., Matis, K. A. (1987). Ion flotation environmental technology. *Chemosphere*, 16(2-3), 623-631. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004565358790275X?via%3Dihub>