

## CAPÍTULO 3

---

### FLOTAÇÃO

*José Farias de Oliveira\**

#### 1. BREVE APRESENTAÇÃO DO ESTADO DA ARTE

O desenvolvimento da indústria mundial nos últimos cem anos não teria sido possível sem a descoberta do processo de flotação. Os processos físicos tradicionais, gravimétricos, magnéticos e eletrostáticos, em grande parte baseados nas propriedades naturais dos minerais, não teriam possibilitado a escala de produção necessária dos metais básicos – cobre, chumbo, zinco e níquel – a partir dos sulfetos minerais. Também não teria sido possível a produção atual dos metais nobres, nem a produção do fosfato necessário ao desenvolvimento da agricultura. Até mesmo grande parte da produção mundial de minério de ferro, necessário à produção de aço nos níveis de consumo atual, só se tornou possível nas últimas décadas com a utilização em larga escala do processo de flotação.

As primeiras operações de processamento mineral utilizando o processo de flotação datam do início do século passado. Durante os últimos cem anos, observou-se um desenvolvimento contínuo da tecnologia envolvida, decorrente de investimentos em pesquisa, principalmente durante as décadas de 1960 e 1970. Como consequência, nos últimos trinta anos, as aplicações do processo de flotação se multiplicaram. No Brasil, a flotação desempenhou um papel fundamental para o crescimento da indústria mineral, principalmente para as indústrias de fosfato e de minério de ferro. Em escala internacional, a industrialização não poderia ter atingido os níveis atuais de produção, sem a inovação representada pelo processo de flotação. Trata-se, portanto sem exagero, de uma das grandes invenções tecnológicas recentes da humanidade.

É indiscutível a tendência de aumento acentuado da demanda mundial de metais e outros bens minerais, como consequência da diminuição da exclusão social no mundo. Alguns países, como a China e a Índia, têm aumentado acentuadamente o consumo de produtos de origem mineral nas últimas décadas. Estas considerações corroboram a necessidade de ampliação da escala da produção mineral no mundo. Ou seja, é preciso considerar que é mais ou menos previsível um aumento imprevisível da demanda por bens minerais em escala mundial. Esta demanda tornará indispensáveis o desenvolvimento e o aprimoramento dos processos de tecnologia mineral. Neste contexto, o processo de flotação precisará desenvolver-se para atender ao tratamento de novos minérios de composição provavelmente mais complexa.

---

\* Professor Titular da Escola Politécnica da UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

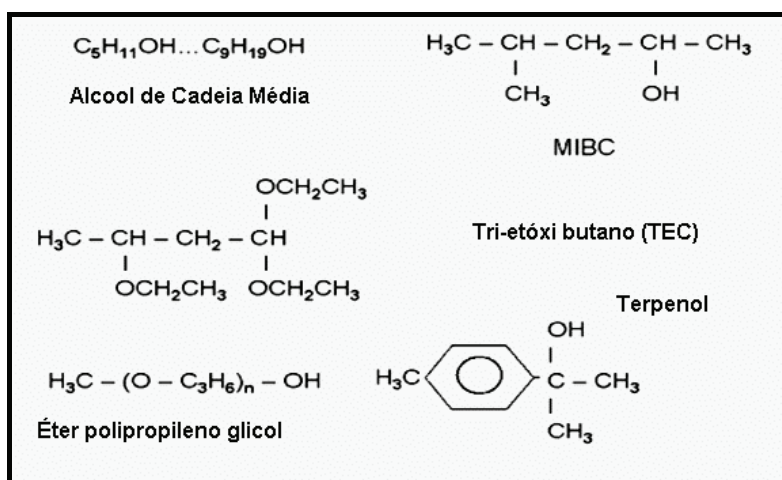
Seria interessante tomarmos como referência, por exemplo, a questão da produção de energia no mundo atual. Vemos que a situação de dependência dos combustíveis fósseis, cuja exaustão das reservas conhecidas atuais está prevista para um prazo de vinte e cinco anos, faz com que sejam desenvolvidas alternativas de energia solar, eólica e nuclear, dentre outras. No entanto, não seria uma abstração afirmar que as reservas futuras de minerais, por sua complexidade, apresentarão problemas sérios de processamento. Sem dúvida, estas reservas apresentarão teores muito mais baixos. Além disso, os tamanhos de grão nos minérios tendem a diminuir e o processamento de partículas ultrafinas passará a ser um elemento complicador.

Supondo-se que, no quadro acima descrito, o processo de flotação passasse a ser inadequado, qual seria a alternativa? Simplesmente não existem alternativas propostas com perspectivas de sucesso. Não existe um processo alternativo vislumbrado para um horizonte de algumas décadas. Os primeiros trabalhos sobre floculação seletiva nos anos 70 criaram, de fato, uma grande expectativa. No entanto, este processo logo se mostrou de aplicabilidade limitada. Desta forma, a solução para os problemas previsíveis, até mesmo no longo prazo, ainda parece ser o aprimoramento do processo de flotação.

No entanto, apesar do quadro descrito, outro aspecto que merece ser levado em consideração é que tanto os Estados Unidos como os países da Europa passaram a dar prioridade a pesquisas em outros campos de atividade e a investir muito menos no setor de processamento mineral. Neste contexto, não parece estrategicamente correto para o Brasil seguir a mesma linha de priorização, tendo em vista as perspectivas de crescimento econômico que o setor mineral pode trazer ao país. A retomada atual das discussões sobre os investimentos em pesquisa na área de tecnologia mineral é, portanto, uma iniciativa oportuna e com reflexos de curto prazo no setor produtivo. Por uma coincidência, nos últimos anos, surgiram contribuições importantes referentes aos mecanismos do processo. Estas contribuições inovativas referentes, por exemplo, aos conceitos de forças hidrofóbicas, incluem novos enfoques sobre os fundamentos do processo que, com certeza, permitirão um avanço tecnológico nas próximas décadas.

O processo de separação por flotação baseia-se no controle de hidrofobicidade diferencial dos minerais dispersos numa polpa, através da utilização de reagentes químicos específicos. O grande avanço na utilização da flotação pela indústria mineral ocorreu a partir da introdução de xantatos na flotação seletiva dos sulfetos. Atualmente, cerca de 95% da produção mundial de cobre, níquel, chumbo e zinco é obtida através deste processo. A flotação dos óxidos e silicatos teve uma evolução bem mais lenta, e muitos dos problemas envolvidos, como a recuperação dos finos, encontram-se, ainda hoje, em estudo. Isto não impediu sua larga utilização na industrialização de rocha fosfática e de minério de ferro, além da recuperação parcial de praticamente todos os minerais de interesse econômico. Como consequência, cerca de  $2 \times 10^9$  toneladas de minério são processadas anualmente através da flotação.

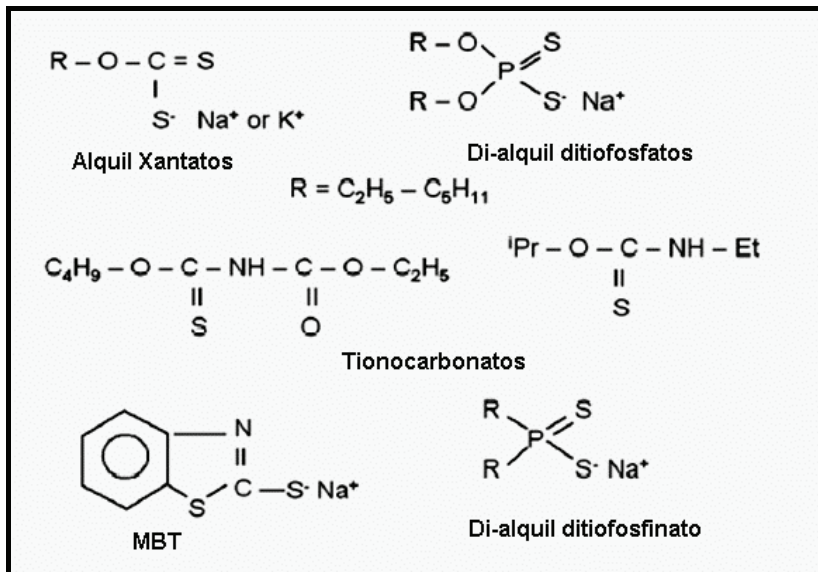
Quanto à flotação dos sulfetos, os reagentes coletores caracterizam-se pela presença do enxofre divalente. São os denominados tio-coletores, normalmente utilizados em combinação com reagentes depressores ou ativadores. Pearse (2004) apresentou recentemente um levantamento sobre a questão da evolução do uso dos reagentes na indústria mineral. Os xantatos e ditiofosfatos são os surfatantes mais comumente utilizados, sendo que o consumo dos xantatos é incomparavelmente maior. São reagentes normalmente de cadeia curta, com não mais de cinco carbonos na cadeia. Por esta razão, necessitam estar acompanhados sempre da utilização de reagentes espumantes (Figura 1).



Fonte: Pearse, 2004

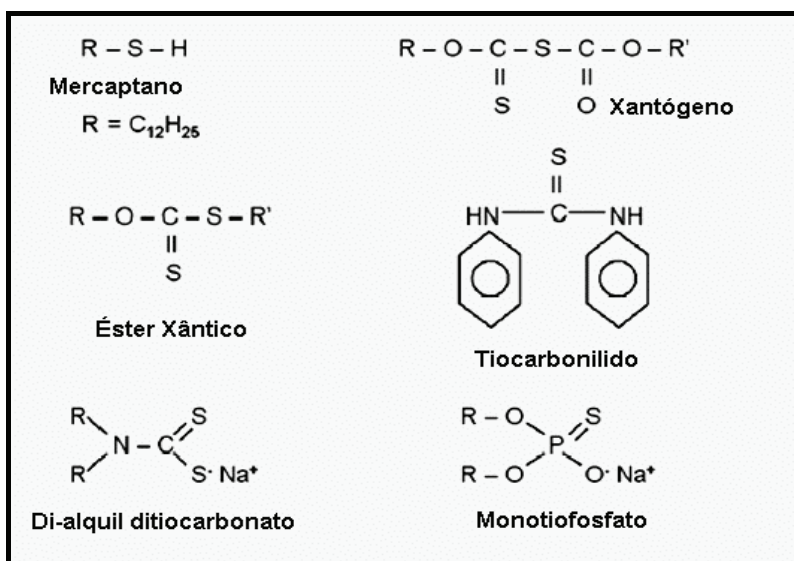
**Figura 1** - Reagentes espumantes normalmente associados à flotação dos sulfetos

A Figura 2 apresenta um resumo dos coletores mais comumente utilizados na flotação de sulfetos. Alguns coletores sulfidrilicos com funções e aplicações mais específicas têm sido desenvolvidos nas últimas décadas e estão apresentados na Figura 3. Os minérios auríferos associados a sulfetos apresentam suas peculiaridades e uma problemática especial quanto aos aspectos eletroquímicos (Monte *et al.*, 1997, Bravo *et al.*, 2005, Monte *et al.*, 2002).



Fonte: Pearse, 2004

**Figura 2** - Coletores mais comumente utilizados na flotação de sulfetos



Fonte: Pearse, 2004

**Figura 3** - Coletores mais especializados utilizados na flotação de sulfetos

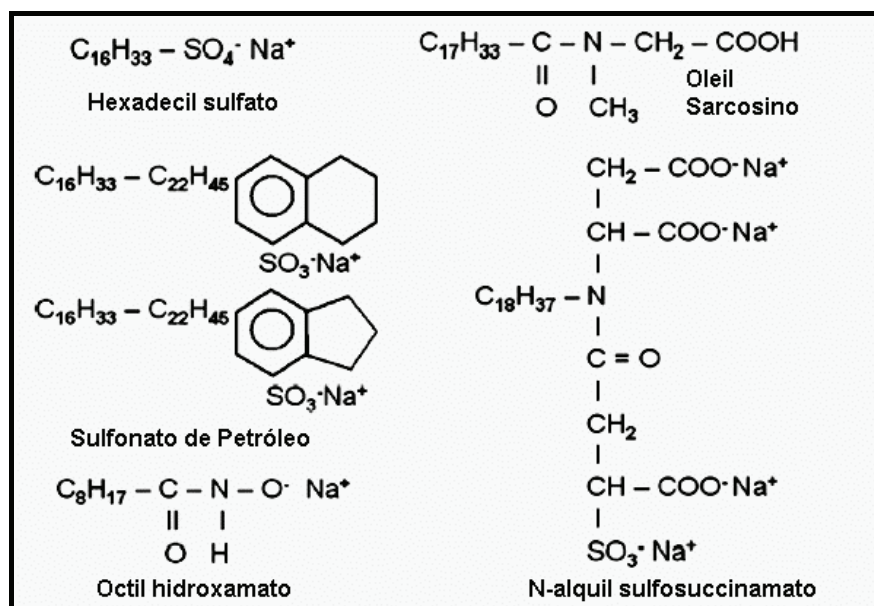
Na flotação de óxidos e silicatos, a presença de partículas ultrafinas influencia negativamente o processo. Estas partículas precisam, geralmente, ser removidas por ciclonação antes da flotação, o que pode significar uma perda considerável de minerais valio-

tos. A baixa seletividade dos reagentes coletores utilizados na flotação dos óxidos implica quase sempre na necessidade de utilização de reagentes ativadores ou depressores específicos. Um trabalho importante sobre os depressores mais utilizados na separação de hematita e quartzo foi realizado por Pavlovic e Brandão (2003).

Na Figura 4 são apresentados os reagentes mais comumente utilizados como coletores aniônicos não sulfidrilicos. Os coletores catiônicos são normalmente formados pelas aminas graxas, diaminas, éter aminas e éter diaminas. Uma revisão recente da utilização de reagentes catiônicos na flotação de minério de ferro foi efetuada por Araújo *et al.* (2005).

Em comparação com a flotação dos sulfetos, a flotação dos óxidos apresenta ainda as seguintes peculiaridades:

- Maior importância dos fenômenos de atração eletrostática entre mineral e reagente coletor.
- Necessidade de coletores de maior cadeia carbônica, em geral, com mais de 10 átomos de carbono.
- Necessidade de maior concentração de coletor para flotação efetiva.



Fonte: Pearse, 2004

**Figura 4** - Estrutura dos coletores aniônicos mais comumente utilizados na flotação de minerais oxidados

Muitas dessas características de flotabilidade dos óxidos e silicatos são também compartilhadas pelos chamados minerais semi-solúveis ou minerais do tipo sal, incluídos aí a flourita, a scheelita, os sulfatos (barita e gipsita), os carbonatos (siderita, magnesita, calcita), os fosfatos (apatita) e outros. Este grupo apresenta, no entanto, suas peculiaridades decorrentes, principalmente, de suas propriedades físico-químicas de superfície. Guimarães *et al.* (2005) apresentaram recentemente uma revisão das sistemáticas utilizadas para obtenção de seletividade na flotação de rocha fosfática de origem ígnea e as características mineralógicas dos principais minérios brasileiros.

As operações de britagem e moagem, etapas rotineiras da preparação de um minério para flotação, têm por objetivo a liberação dos minerais e a produção de partículas de tamanho adequado ao processo, através da fragmentação dos cristais que compõem a rocha. Esse processo de ruptura causa interrupção da periodicidade regular da rede cristalina dos minerais, através da quebra de ligações químicas entre os átomos que a constituem.

Em comparação com os átomos do interior do cristal, aqueles da camada mais externa apresentam ligações insaturadas e forte tendência de interação com outras espécies iônicas naturalmente presentes na polpa. Esta interação é a causa principal dos fenômenos de adsorção que ocorrem na interface entre o mineral e a água. Estes fenômenos podem ser de natureza química, ocasionando a formação de novos compostos na superfície do mineral. Em outras situações, forças de origem física, eletrostática, por exemplo, são predominantes. No que se refere à otimização do sistema de reagentes de uma planta industrial, é importante levar em consideração as interações entre os vários reagentes entre si e, simultaneamente, os aspectos referentes à composição mineralógica e à influência da hidrodinâmica dos equipamentos utilizados. A Figura 5, parte de um trabalho que lamentavelmente não conseguimos localizar, ilustra a complexidade que pode estar envolvida na tarefa de investigar as possibilidades de aumento da recuperação em uma usina de flotação. É interessante observar que não estão aí incluídas as técnicas mais recentes de SIMS, AFM etc. Nagaraj (2004) retomou recentemente a questão através da proposição de uma abordagem denominada holística do problema envolvido na seleção dos reagentes em uma usina. A seguir são mencionados alguns aspectos que apresentam maior relevância no desenvolvimento recente da tecnologia da flotação.

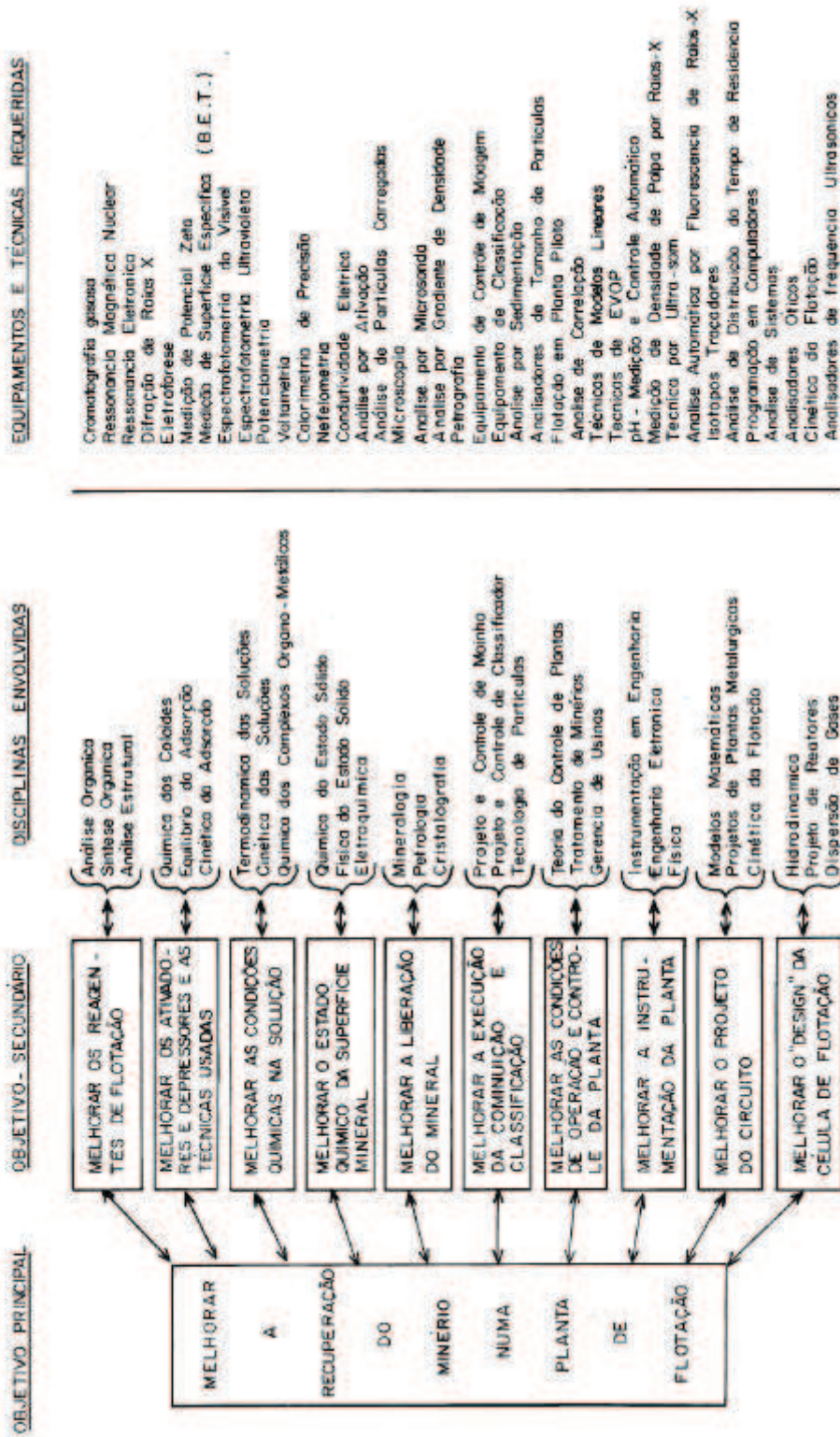


Figura 5 - Complexidade da pesquisa em flotação, disciplinas envolvidas e técnicas laboratoriais

## 2. AVANÇOS CIENTÍFICOS NO EMBASAMENTO DO PROCESSO

A recuperação na flotação inicia-se com a colisão e adesão entre partículas hidrofóbicas e bolhas no interior da célula, seguida do transporte do agregado formado na polpa até a espuma, drenagem e enriquecimento da espuma, até completar-se com a remoção da espuma. No entanto, cada uma dessas etapas ocorre, de fato, em vários estágios.

A formação do agregado estável partícula-bolha é considerada a etapa controladora da velocidade de flotação. Para sua efetivação é necessário, em primeiro lugar, que as trajetórias da partícula e da bolha permitam uma aproximação até uma distância mútua muito pequena. Sendo a bolha, em geral, de dimensões bem maiores, o estágio inicial de colisão assemelha-se à situação de uma partícula aproximando-se de uma interface plana. A elasticidade da superfície da bolha permite a formação de uma depressão no momento do choque. Philippoff (1952) e Evans (1954) desenvolveram uma teoria para calcular o tempo de contato ou indução, admitindo que a bolha absorve a energia cinética da partícula ao formar-se a depressão.



Fonte: Grainger-Allen, 1970

**Figura 6** - Dispersão de ar gerada na retaguarda de um elemento do sistema de impulsão de uma célula de flotação

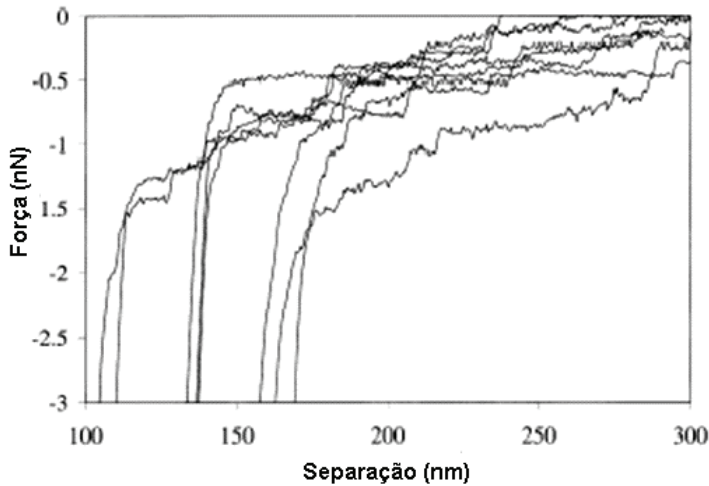
Esta energia cinética é transformada em energia potencial. Ao retomar sua forma esférica original, a bolha poderá, em determinadas circunstâncias, atirar a partícula de volta à polpa. A eficiência das colisões é decorrente ainda da turbulência e da hidrodinâmica do sistema mecânico utilizado (Figura 6). A importância dos aspectos hidrodinâmicos foi abordada recentemente por Aquino *et al.* (2000), em estudo de células de coluna com agitação. Uma importante contribuição envolvendo aspectos teóricos e experimentais foi também apresentada recentemente por Rodrigues *et al.* (2001). Para haver flotação, é necessário ainda que, durante o tempo de indução, ocorra o adelgaçamento e a ruptura do filme líquido que separa a partícula da bolha.



O estágio final da etapa de coleta no processo de flotação é representado pela *expansão do menisco de contato* formado no ponto de ruptura do filme, permitindo o estabelecimento de um ângulo de contato elevado e estável entre a partícula e a bolha. Ou seja, tem-se a formação de uma linha de contato envolvendo as três interfaces: sólido-líquido, líquido-gás e sólido-gás.

Estes conceitos básicos sobre os mecanismos envolvidos no processo têm sido aceitos nas últimas décadas sem questionamentos de vulto. De fato, a questão da hidrofobicidade e dos mecanismos que controlam a adesão das partículas às bolhas de ar parecem ser de uma lógica inquestionável. No entanto, nos anos recentes, as pesquisas envolvendo microscopia de força atômica (AFM) trouxeram novidades importantes (Preuss e Brut, 1998; Preuss e Brutt, 1999) que irão revolucionar as concepções dominantes e talvez acarretar desdobramentos importantes para o processo.

As denominadas forças hidrofóbicas já haviam sido medidas diretamente, no início dos anos 80 pela técnica de aproximação de duas superfícies cilíndricas dispostas transversalmente (Israelachvili e Pashley, 1982). Elas têm sido classificadas como forças de longo alcance, porque começam a se manifestar em distâncias da ordem de 300 nm. Entretanto, somente nos anos mais recentes foi possível quantificar a relação força-distância, bem como analisar o caráter da interação atrativa entre superfícies hidrofóbicas. A questão da importância das forças hidrofóbicas foi abordada recentemente por Lins e Adamian (2000). A Figura 7 apresenta resultados que mostram um aumento escalonado das forças atrativas, indicando a existência de subprocessos acontecendo em função da diminuição da distância (Tyrrell e Attard, 2002). As contribuições recentes envolvendo mapeamento de superfícies hidrofóbicas por AFM serão discutidas a seguir na abordagem da questão da adesão partícula-bolha. Estes estudos têm permitido concluir pela existência de monocamadas de nanobolhas recobrendo as superfícies hidrofóbicas e atribuir a este fato os fenômenos observados de atração hidrofóbica.



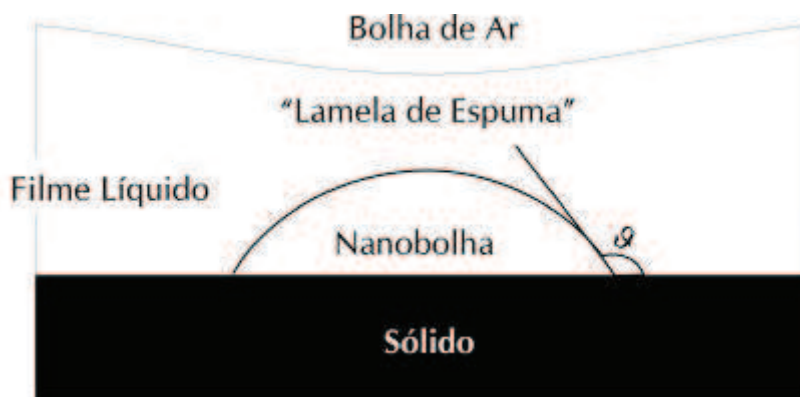
Fonte: Tyrrell e Attard, 2002

**Figura 7** - Força-distância entre partículas hidrofóbicas recobertas com nanobolhas

Derjaguin e Dukhin (1961), aplicando a teoria clássica da estabilidade e coagulação de colóides (teoria de DLVO), introduziram o conceito de pressão de disjunção (*disjoining pressure*) à interação partícula-bolha. Segundo essa teoria, quando o filme líquido entre a partícula e a bolha atinge uma espessura da ordem de  $1\ \mu\text{m}$  a  $0,1\ \mu\text{m}$ , forças moleculares entram em operação, determinando ou não a ruptura do filme e a efetiva ligação partícula-bolha. Valores negativos da pressão de disjunção acarretam atração entre a partícula e a bolha. As forças envolvidas seriam decorrentes dos fenômenos de atração-repulsão de London - Van der Waals, bem como da interação das duplas camadas elétricas. No entanto, as limitações de aplicabilidade da teoria de DLVO vêm sendo intensamente discutidas ultimamente, e estas novas interpretações poderão iluminar o desenvolvimento de uma nova abordagem dos processos de floculação e de flotação. Os trabalhos de revisão elaborados por Lyklema *et al.* (1999) e por Ninham (1999) representam uma excelente contribuição ao assunto, fortalecendo o mérito genial da teoria de DLVO e, ao mesmo tempo, enfatizando as condições de sua aplicabilidade e as contribuições mais recentes sobre o assunto.

Admitindo-se um equilíbrio dinâmico de adsorção e dessorção de coletores na superfície da partícula, quando esta se aproxima da superfície da bolha, ocorre uma dessorção do reagente em sua forma dissociada e subsequente difusão para a superfície da bolha, que passa a reter um excesso de carga. Por outro lado, uma carga de sinal contrário se estabelece na região da partícula em que houve dessorção. Dejarguin e Dukhin estimam que um campo elétrico, da ordem de milhares de volts por centímetro, origina-se localmente. Estas forças de origem elétrica desempenhariam um papel predominante no adelgaçamento do filme líquido e sua subsequente ruptura. No entanto, a formação de monocamadas de nanobolhas nas superfícies hidrofóbicas (Steitz *et al.*, 2003) e os fe-

nômenos de capilaridade decorrentes deste fato têm sido comprovados recentemente como tendo uma contribuição para o adelgaçamento e ruptura do filme líquido. Desta forma, o filme líquido que precisa ser rompido, segundo as concepções mais recentes (Schubert, 2005), não seria um filme entre uma superfície sólida hidrofóbica e a superfície da bolha. Seria, de fato, um filme líquido entre duas interfaces líquido-gás (Figura 8), representadas pela superfície das nanobolhas, recobrando as partículas e a superfície da bolha de ar que se aproxima para fazer a flotação. É importante considerar que os aspectos hidrodinâmicos precisam também ser levados em consideração (Rodrigues *et al.*, 2001), devido à energia mecânica necessária para a eficiência do rompimento do filme líquido descrito.



Fonte: Schubert, 2005

**Figura 8** - Filme aquoso entre uma nanobolha sobre uma superfície hidrofóbica e uma bolha de ar de tamanho normal

Os detalhes dos mecanismos acima descritos têm sido discutidos por diversos autores, tendo alguns abordado o problema (Tomlinson e Fleming, 1963, Gonzales, 1978) sob o aspecto da probabilidade de flotação ( $P_f$ ), através da expressão:

$$P_f = P_c \cdot P_a \cdot P_s$$

onde:

$P_c$  = probabilidade de colisão bolha-partícula;

$P_a$  = probabilidade de adesão (adelgaçamento e ruptura do filme líquido durante a colisão);

$P_s$  = probabilidade de formação de um agregado estável, capaz de suportar as turbulências no interior da célula de flotação (função do ângulo de contato).

A probabilidade de colisão partícula-bolha ( $P_c$ ) mereceu a atenção de diversos pesquisadores (Reay e Ratcliff, 1975; Flint e Howarth, 1971; Collins e Jameson, 1976; Anfruns e Kitchener, 1977), sendo consensual que  $P_c$  está relacionada diretamente com variá-

veis físicas, tais como: densidade das partículas e do líquido, viscosidade da polpa, velocidade relativa partícula-bolha e, em particular, com o diâmetro das partículas ( $d_p$ ) e o diâmetro das bolhas ( $d_b$ ). Rodrigues e Rubio (2003) desenvolveram recentemente uma nova metodologia para medição da distribuição do tamanho de bolhas na flotação.

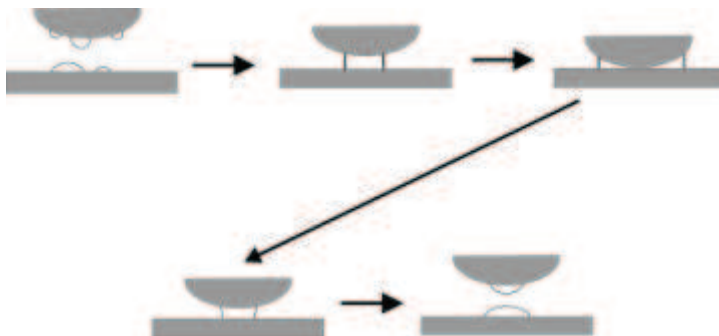
Uma expressão, primeiramente deduzida por Collins e Jameson (1976), mostra que, para uma dada vazão de gás, a eficiência de colisão ( $E_c$ ) seria dada por:

$$E_c = \alpha_1 \left( \frac{d_p}{d_b} \right)^2$$

Esta expressão está de acordo com resultados experimentais obtidos por Collins e Jameson (1976) e Reay e Ratcliff (1975), que encontraram uma correlação, para o caso de bolhas pequenas ( $< 10$  mm), e também com os resultados de Anfruns e Kitchener (1977), para bolhas maiores (600 a 1000 mm):

### 3. PERSPECTIVAS DE INOVAÇÕES TECNOLÓGICAS

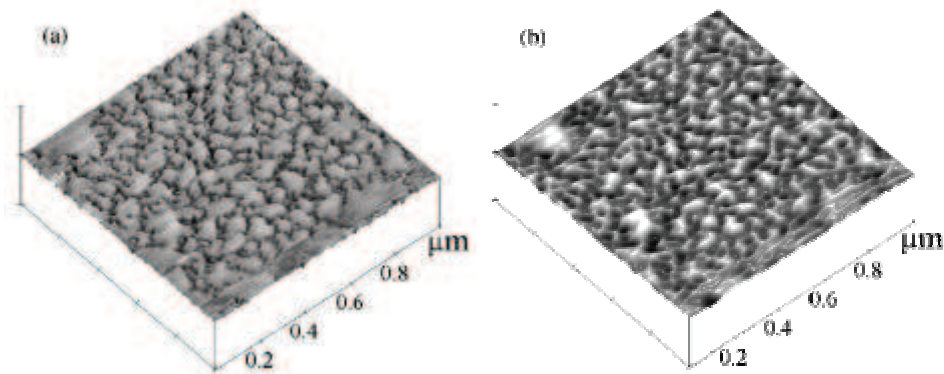
Quanto à probabilidade de adesão ( $P_a$ ), os fenômenos observados nos últimos três ou quatro anos são indicativos de que uma mudança na concepção tradicional é, de fato, necessária. A Figura 9 representa esquematicamente a interação entre duas superfícies sólidas hidrofóbicas recobertas por nanobolhas. Uma situação semelhante seria a observada entre bolhas e partículas hidrofóbicas. ou seja, antes da formação da linha de contato entre as três fases, durante o adelgaçamento do filme, as forças de atração-repulsão de Van der Waals e as forças de repulsão eletrostática seriam responsáveis pelo processo de atração. No entanto, após o estabelecimento do contato, forças de capilaridade entrariam em ação, provocando a coalescência das nanobolhas envolvidas e a heterocoagulação partícula-bolha (Schubert, 2005).



Fonte: Schubert, 2005

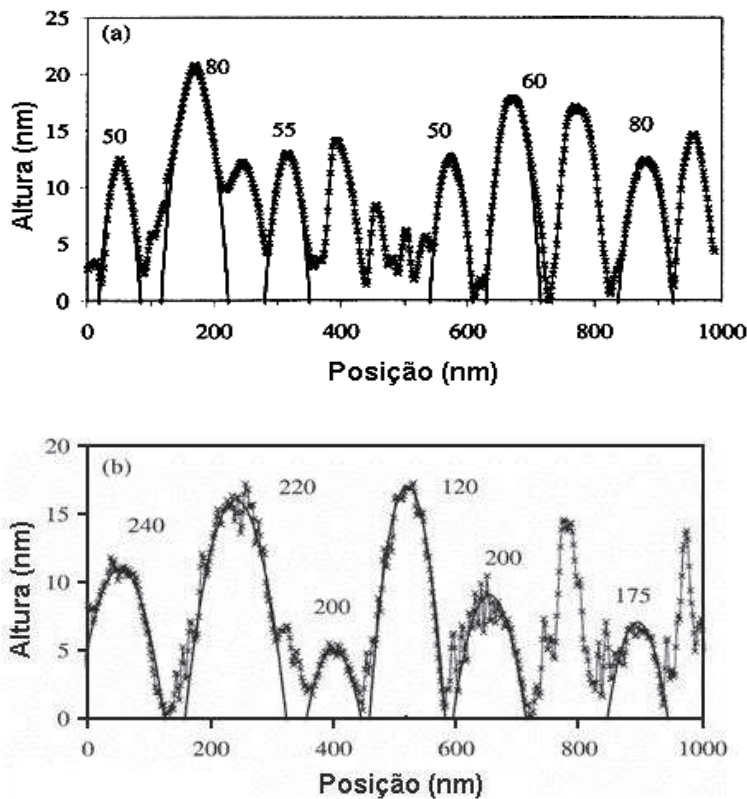
**Figura 9** - Esquema provável envolvendo a formação e ruptura de ligações entre superfícies sólidas hidrofóbicas recobertas de nanobolhas

Toda a discussão envolvendo a questão da atração hidrofóbica estaria ainda não-fundamentada sem os trabalhos desenvolvidos por Preuss e Brutt (1998, 1999), Ralston *et al.* (2001) e principalmente sem as pesquisas ainda mais recentes de Tyrrell e Attard (2001, 2002), Christenson e Claesson (2001) e Nguyen *et al.* (2003). Um outro parâmetro essencial na questão da formação das nanobolhas refere-se à questão da rugosidade das superfícies, que foi também estudada por microscopia de força atômica por Snoswell *et al.* (2003) e Yang *et al.* (2003). A Figura 10 apresenta resultados obtidos por Tyrrell e Attard (2001), que demonstram, com bastante evidência, a presença de nanobolhas com uma altura média de 20-30 nm e um raio de curvatura da ordem de 100nm. Estes resultados podem significar uma revolução nos conhecimentos básicos sobre o processo de flotação. Sendo os dados obtidos indiretamente, deixam algumas indefinições referentes a aspectos termodinâmicos, principalmente no que se refere à enorme pressão interna das bolhas, decorrente do seu pequeno tamanho, considerando-se aplicável a equação de Young-Laplace ( $\Delta p = 2\gamma/r$ ). Na Figura 11 são apresentados cortes transversais referentes às imagens de microscopia de força atômica apresentadas na Figura 10. De fato, as aparentes parábolas mais se aproximam de círculos, considerando-se as diferenças de escala.



Fonte: Tyrrell e Attard, 2001

**Figura 10** - Imagens obtidas por microscopia de força atômica utilizando a técnica de *tapping mode* para superfícies hidrofóbicas em água. As áreas claras são interpretadas como nanobolhas



Fonte: Tyrrell e Attard, 2002

**Figura 11** - Corte transversal de imagens do tipo apresentado na Figura 10 para diferentes condições experimentais da solução aquosa

É importante mencionar que imagens indiretas de nanobolhas foram também obtidas por Ishida *et al.* (2000) utilizando a técnica de *tapping mode* em AFM (Microscopia de força atômica). No entanto, essas imagens representam nanobolhas mais ou menos isoladas, talvez decorrentes das condições químicas da solução aquosa utilizada. Pelo trabalho de Tyrrell e Attard (2002) as imagens observadas na Figura 10 apresentam, de fato, uma monocamada de nanobolhas, envolvendo a superfície hidrofóbica. De qualquer forma, a formação de nanobolhas na superfície de partículas hidrofóbicas, em água, é hoje um fenômeno considerado demonstrado e de ocorrência generalizada. De acordo com Sakamoto *et al.* (2002), mesmo em condições experimentais controladas, é difícil conseguir-se uma situação de ausência de nanobolhas.

É difícil, nas circunstâncias atuais, que esta nova interpretação dos fenômenos envolvidos nos mecanismos do processo de flotação tenha a importância que merece. Em primeiro lugar, trata-se de resultados de pesquisa recentíssimos, emanados dos últimos três ou quatro anos, aos quais pode-se ainda atribuir o peso da dúvida. Com certeza existem muitos aspectos a serem elucidados. Porém, é preciso levar em consideração estas con-

tribuições e investigar suas potencialidades. Em segundo lugar, fundamentos básicos podem ser considerados sem importância econômica ou industrial. Em relação a este aspecto é importante lembrar que, mesmo as células de coluna, que são uma proposta alternativa às células de agitação utilizadas pela indústria, não tiveram uma aceitação imediata. Patenteadas em 1962, no Canadá, levaram vinte anos para serem utilizadas pela indústria, tendo finalmente reconhecida sua eficácia e sendo hoje empregadas em larga escala no processamento mineral.

É importante, no entanto, enfatizar que os avanços científicos mencionados podem ter uma influência muito grande no desenvolvimento de novas tecnologias e que o Brasil precisa estar atento para estas possibilidades. É interessante observar a grande contribuição de grupos de cientistas australianos para as inovações de conhecimento abordadas.

Seria possível imaginar algum processo que já partisse do princípio de que as partículas finas hidrofóbicas, estando já recobertas de nanobolhas, poderiam ser separadas das demais sem a introdução de ar no sistema?

Os aspectos acima discutidos são fundamentais para o desenvolvimento de inovações visando a separação dos minerais pelo processo de flotação. No entanto, sendo este um processo dinâmico, a cinética de flotação dos diversos minerais num mesmo ambiente químico pode ser uma variável importante no processo de separação. Embora o modelo simples de primeira ordem tenha sido utilizado na análise dos resultados de flotação com amostra pura de um mineral, para os casos mais complexos de flotação aplicada a amostras de minério, outros modelos têm sido utilizados com sucesso.

Três modelos cinéticos, largamente discutidos na literatura (Su *et al.*, 1998; Yuan *et al.*, 1996; Ek, 1991; Klimpel, 1980), têm sido aplicados com sucesso em casos específicos.

Em primeiro lugar, o modelo clássico de primeira ordem parte da premissa de que a variação da concentração de um determinada espécie mineral na célula de flotação é igual a  $kC$ , onde  $k$  é a constante cinética e  $C$  a concentração da espécie em questão que varia com o tempo. A partir deste conceito foi deduzida a expressão:

$$r = R_{\infty} [1 - \exp(-k t)]$$

Em segundo lugar, o modelo de primeira ordem com distribuição retangular de flotabilidades conduz à expressão:

$$r = R_{\infty} \left\{ 1 - \frac{1}{k t} [1 - \exp(-k t)] \right\}$$

E, finalmente, o modelo misto de flotação rápida e lenta é dado pela equação abaixo, que inclui duas constantes de flotabilidade ( $k_r$  para flotação inicial rápida e  $k_s$  para flotação lenta):

$$r = R_f[1 - \exp(-k_f t)] + R_s[1 - \exp(-k_s t)]$$

Nestas expressões:

$r$  = fração de recuperação no tempo  $t$ ;

$R_B$  = recuperação máxima;

$R_f$  = recuperação final do estágio de flotação rápida;

$R_s$  = recuperação final do estágio de flotação lenta;

$K$  = constante cinética;

$K_f$  = constante cinética para a etapa de flotação rápida;

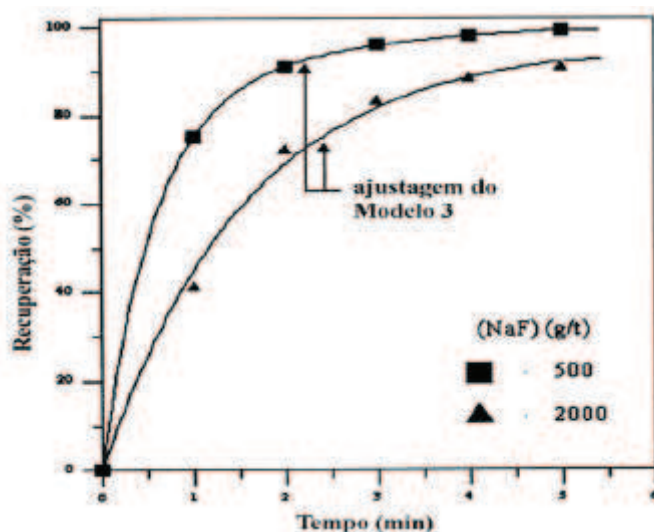
$K_s$  = constante cinética para a etapa de flotação lenta.

Em estudos cinéticos realizados em escala de bancada, Oliveira *et al.* (2001) testaram os modelos acima, observando um excelente ajuste do terceiro modelo aos dados experimentais obtidos na flotação do pirocloro de Araxá (Figura 12), para dois valores da concentração do ativador (NaF). O tratamento estatístico dos dados obtidos foi baseado em um programa de ajuste não linear de mínimos quadrados (Axum 4.1, Mathsoft). Este modelo foi o que apresentou o melhor ajuste para os resultados obtidos em célula Denver, em escala de bancada.

É importante assinalar que, embora os estudos de cinética de flotação sejam aparentemente independentes da questão da química de interfaces envolvida, de fato, este aspecto está embutido na constante cinética referente a cada mineral presente na célula. Entre outros fatores, a constante cinética referente a cada mineral é uma função também da sua hidrofobicidade. No entanto, o controle adequado da cinética envolvida na flotação de diversos minerais na célula pode ser um fator importante na seletividade do processo. Tendo-se em vista que a flotação não é um processo que ocorre em condições de equilíbrio, mas um processo dinâmico, este aspecto é de fundamental importância para o dimensionamento e *design* de um circuito de flotação.

É bastante difundida na literatura técnica a concepção de que o consumo rápido e desproporcional de coletor pelas partículas finas, devido à sua maior superfície específica, acarreta uma menor cobertura superficial das partículas grosseiras que seriam, por esta razão, menos flotáveis. Esta concepção foi respaldada inicialmente pelos trabalhos experimentais de Robinson (1960), referente ao sistema quartzo-dodecilamina, e de Glembotsky (1968), referente ao sistema pirita-xantato, os quais observaram que uma maior concentração de reagentes era necessária para flotar as partículas mais grosseiras. Esta abordagem é hoje um consenso na prática industrial.





Fonte: Oliveira *et al.*, 2001

**Figura 12** - Recuperação do pirocloro em função do tempo para duas dosagens de ativador em pH = 3,0; Acetadiamin = 120 g/t e MC553 (depressor) = 300 g/t. Curvas traçadas com base no Modelo 3

A eficiência da flotação de partículas finas tem sido objeto de muitos estudos teóricos e experimentais, como indicam os trabalhos de revisão realizados por Trahar (1981) e Schulze (1984). Estes estudos demonstraram que a dificuldade de recuperação das partículas mais finas pode ser atribuída a fatores hidrodinâmicos e ao efeito da carga elétrica das partículas e bolhas. O tamanho das bolhas é também uma variável importante, sobre a qual, no entanto, tem sido difícil exercer um controle efetivo e continua sendo uma área de pesquisa com grandes perspectivas.

#### 4. AGENDA DE PRIORIDADES – BRASIL 2015

Nas últimas décadas, a evolução da indústria química mundial e um melhor conhecimento dos mecanismos envolvidos no processo de flotação permitiram que fossem desenvolvidos novos reagentes *taylor made*, com funções mais específicas. Alguns exemplos estão apresentados nas Figuras 3 e 4. Novos desenvolvimentos nesta área são passíveis de implementação no curto prazo, levando em consideração o melhor conhecimento dos aspectos referentes à química de superfície das espécies minerais envolvidas e os novos conhecimentos sobre os mecanismos da flotação em desenvolvimento.

Em escala internacional, as ameaças inerentes ao período da guerra fria levaram a um investimento considerável de recursos financeiros na produção mineral. Os investimentos foram, porém, lentamente definindo no início da década de 1990. Isto se deveu, principalmente, à desarticulação do bloco soviético e à priorização de outras atividades nos Estados Unidos e Europa. Por outro lado, nos anos 80 e 90, pôde-se observar uma

tendência de aumento do consumo em ritmo não tão forte como o desejado para a humanidade. A situação da demanda não se agravou até atingir um ponto de ruptura. Porém, nos anos mais recentes, a situação vem se modificando gradualmente, observando-se um aumento crescente do consumo em diversos países.

De fato, na última década, alguns acontecimentos estão sinalizando para a acentuação dessa tendência. Com o aumento acentuado recente da demanda mundial, principalmente em países como a China e a Índia, é possível que venha a ser necessário um aumento substancial do investimento nas áreas de pesquisa geológica e processamento mineral. No Brasil, principalmente em função de investimentos em pesquisa mineral há duas décadas, no momento, estão em pleno desenvolvimento projetos de implantação de novas usinas de flotação de sulfetos de cobre e de outros metais.

#### **4.1 Embasamento e novos métodos de estudo dos mecanismos científicos envolvidos**

Novas técnicas de análise computadorizada de imagem por microscopia eletrônica de varredura e EDX permitiram uma melhor caracterização da mineralogia dos minérios e dos produtos intermediários em um circuito de beneficiamento e, conseqüentemente, um melhor desempenho do processo de flotação. Por outro lado, o desenvolvimento recente das técnicas inovativas de análise de superfície, permitirá, certamente, um avanço ainda maior nos próximos anos. A microscopia de força atômica (AFM), por exemplo, terá um papel importante neste processo.

#### **4.2 Novos equipamentos de flotação**

No setor de equipamentos a área de flotação teve desenvolvimentos interessantes. A partir da década de 1960 do século passado, as células de flotação foram sendo fabricadas em tamanhos cada vez maiores. Com o lançamento das células *Flash*, associadas aos circuitos de moagem para flotação de desbaste das partículas grosseiras, chegou-se à faixa dos 300m<sup>3</sup>. As células *Flash* evitam a sobre모agem, acarretando uma maior recuperação e um menor custo operacional de processo. Por outro lado, com as células *Jameson* foi introduzido o conceito da formação do agregado partícula-bolha em uma etapa preliminar do processo, efetuada antes da célula de flotação propriamente dita. Por último, mas não menos importante, observou-se nos últimos vinte anos a utilização generalizada das células de coluna, invenção desenvolvida e patenteada na década de 1960 pelos canadenses. Tendo em vista o grande número de colunas industriais já em operação no Brasil, seria importante realizar um estudo do desempenho operacional dessas células. Seria também oportuno investir no desenvolvimento de um sistema nacional de geração de bolhas.

### 4.3 Controle do teor dos produtos por fluorescência de raios-X

No que se refere ao controle de processo em escala industrial, a análise contínua *on-line* do teor dos vários produtos intermediários e finais por fluorescência de raios-X, iniciada ainda nos anos 80, representou uma melhoria acentuada de desempenho de algumas grandes usinas no mundo. Através de análise química contínua em diversos pontos do circuito, o ajuste da dosagem de reagentes, por exemplo, poderia ser feito mais prontamente, com a finalidade de corrigir determinadas quedas de teores dos produtos e assim melhorar a recuperação final.

### 4.4 Controle da espuma por análise de imagem

Mais recentemente, as atenções voltaram-se para o controle do processo através da análise de imagem da espuma *on-line*, como indicativo do funcionamento adequado do processo.

### 4.5 Processamento de partículas ultrafinas

As partículas finas, que, durante muito tempo, foram simplesmente descartadas pela clássica etapa da deslamagem, tornaram-se alvo de uma atenção especial na década de 1970, quando o processo de floculação seletiva passou a gerar enorme expectativa, considerado quase como uma panacéia universal. Tal processo foi aplicado industrialmente no tratamento dos taconitos americanos, mas não se revelou o processo revolucionário que parecia destinado a ser. O controle do tamanho de bolhas, cada vez menores, passou a ser enfocado, com ênfase, nas propostas de eletroflotação, flotação por ar dissolvido e flotação com microbolhas do tipo *coloidal gas aphyrons*.

Como observação final, é importante assinalar que no Brasil o processo de flotação vem sendo utilizado em cerca de 40 usinas espalhadas por todo o país. Ainda na década de 1970, tínhamos em funcionamento no Brasil pelo menos três usinas de flotação de sulfetos. Na usina de Boquira, Bahia, fazia-se a flotação seletiva de galena e blenda. Na usina da Plumbum, em Panelas, Paraná, fazia-se a flotação seletiva de galena e cerussita ( $PbCO_3$ ), enquanto no Rio Grande do Sul, em Camaquã, a flotação seletiva era aplicada a minerais de cobre. A desativação dessas unidades acarretou, naturalmente, um atraso nas oportunidades de conhecimento prático e na transmissão da prática da flotação de minerais sulfetados para novas gerações. A retomada da flotação de sulfetos de cobre em Carajás, com a implantação das unidades previstas, necessitará de um esforço nacional de capacitação de mão-de-obra que, sem dúvida, representa um gargalo que precisa ser levado em consideração.

## **5. ASPECTOS AMBIENTAIS**

A Lei nº 9.433 de 1997, conhecida como Lei das Águas, instituiu o princípio dos usos múltiplos como uma das bases da política nacional de recursos hídricos, para que os diferentes setores usuários tenham acesso à água. A referida lei, de fato um instrumento de gestão, institui oficialmente a cobrança da água no Brasil, para os usuários industriais. O Conselho Nacional de Recursos Hídricos, através da Resolução de 20/03/2005, determinou a implantação do sistema.

As operações de processamento mineral, salvo algumas exceções, são geralmente realizadas em meio aquoso, e o processo de flotação caracteriza-se pela adição de reagentes químicos à água, como essência mesma do processo. Desta forma, esta água geralmente não pode ser descartada e devolvida aos cursos d'água de onde foi retirada. Por outro lado, uma percentagem geralmente muito grande de partículas finas fica associada à água do rejeito, sendo um elemento complicador. Em suma, existe o desafio para as próximas décadas de maximizar a reciclagem da água nas usinas. Por um lado, trata-se de um elemento complicador, mas por outro pode gerar, no futuro, benefícios econômicos decorrentes da reciclagem dos reagentes utilizados.

## **6. SUGESTÕES ADICIONAIS**

A realização de estudos de caracterização qualitativa e quantitativa de composição mineralógica e do grau de liberação, visando à recuperação de outros minerais, poderia ser uma estratégia a ser estimulada pelo governo visando criar um diferencial entre a indústria mineral brasileira e suas similares no mundo.

As usinas que utilizam o processo de flotação, que se baseia em condições criadas e modificáveis do meio aquoso e não simplesmente nas características físicas dos minerais envolvidos, poderiam ser estimuladas pelo Estado, detentor legal das reservas minerais, a focar sua atenção na recuperação de minerais associados ao mineral principal. O desafio seria procurar recuperar, sempre que possível, um segundo e um terceiro mineral, mesmo que este não seja o negócio principal da empresa. Seria necessária a iniciativa do Estado já que as empresas, por razões de limitações inerentes ao seu campo de atividade, não iriam tomar a iniciativa de recuperar um segundo mineral que não está incluído no campo de interesse do seu negócio. Talvez a criação de um incentivo fiscal para a ampliação da faixa de interesse da empresa poderia acarretar um melhor aproveitamento dos nossos recursos minerais e, provavelmente, aumentar a competitividade das empresas brasileiras.

### **6.1 Projetos diversos sobre um mesmo tema com incorporação de pesquisadores de diferentes regiões**

Com o objetivo de enfrentar de fato os principais desafios na área de flotação, poderia ser implantada no país uma série de projetos temáticos estruturados, projetos de porte

médio, a serem desenvolvidos por grupos de instituições, cada uma dedicando-se a um aspecto envolvendo inovações na área de pesquisa em questão. Estes subprojetos poderiam abordar problemas relativos à realidade brasileira, com interesse aplicado. Porém, deveriam focar também as questões fundamentais envolvidas no processo, objetivando aprimorar o conhecimento e buscar a excelência do Brasil neste setor. Este tipo de projeto poderia também contemplar o apoio para deslocamento e participação de pesquisadores isolados para algum dos centros diretamente envolvidos na pesquisa. As ações de intercâmbio e colaboração visariam criar também condições para a obtenção de melhores resultados.

### **6.2 Projetos de impacto na produção mineral e na economia do país**

Na fase atual do desenvolvimento da tecnologia mineral no Brasil, tendo em vista os avanços recentes e os melhoramentos na infra-estrutura das Universidades e dos Centros de Pesquisa no campo específico da flotação de minerais, seria oportuno identificar alguns problemas cuja solução apresentasse uma contribuição significativa para a produção mineral brasileira e que ainda servisse como uma projeção do país no campo da tecnologia mineral, com impacto em outros países em desenvolvimento, permitindo o surgimento de empresas brasileiras de consultoria em nível internacional.

Um exemplo típico é o problema do anatásio, em Araxá. Temos a maior jazida de titânio do mundo, que não entra em produção pela falta de tecnologia mineral adequada. O mesmo pode ser observado em relação à jazida de fosfato e urânio de Itataia, no Ceará. Estes são problemas cuja solução não estão exclusivamente na flotação, mas, com certeza, ainda dependem de estudos adicionais nesta área.

### **6.3 Projeto planta piloto controlada por análise computadorizada de imagem da espuma e análise química por fluorescência de raios-X**

Tendo em vista os recentes desenvolvimentos na área de controle de processos, seria muito importante que, pelo menos, uma planta piloto de flotação fosse montada com um sistema completo de análise química *on-line*, bem como com um sistema de controle da espuma por análise de imagem, obviamente incluindo ainda toda a instrumentação tradicional de controle.

### **6.4 Projetos cooperativos com América Latina e África (África do Sul, Angola e Moçambique): formação de especialistas**

Em uma etapa subsequente da programação de pesquisa, as atenções poderiam ser voltadas para grandes temas de pesquisa envolvendo países da América Latina e África (Angola, Moçambique, África do Sul e outros).

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Anfruns, J. J., Kitchener, J. A. (1977), *The rate of capture of small particles in flotation*, Trans. Inst. Min. Metal., v. 86, pp. C9-C15.
- Araujo, A. C., Oliveira, J. F., Silva, R. R. R. (2003), Espumantes na flotação catiônica reversa de minérios de Ferro, *IV Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro, Anais*, pp. 823-832.
- Araujo, A. C., Viana, P. R. M., Peres, A. E. C. (2005), Reagents in iron ores flotation, *Minerals Engineering*, v. 18, pp. 219-224.
- Attard, P. (2003), Nanobubbles and the hydrophobic attraction, *Advances in Colloid and Interfaces Science*, v. 104, pp. 75-91.
- Bravo, S.V.C., Torem, M.L., Monte, M. B. M., Dutra, A. J. B., Tondo, L.A. (2005), The influence of particle size and collector on the flotation of a very low grade auriferous ore, *Minerals Engineering*, v.18, pp. 459-461.
- Christenson, H. K., Claesson, P. M. (2001), Direct measurements of the force between hydrophobic surfaces in water, *Advances in Colloid and Interfaces Science*, v. 91, pp. 391-436.
- Cilliers, J. J., Bradshaw, D. J. (1996), *The flotation of fine pyrite using colloidal gas aphrons*, v. 9, Nº 2, pp. 235-241.
- Collins, G. L., Jameson, G. L. (1976), Experiments on the flotation of fine particles. The influence of particles size and charge, *Chem. Eng. Sci.*, v. 31, pp. 985-991.
- Derjaguin, B. V., Dukhin, S. S. (1961), Theory of flotation of small and medium size particles, *Trans. Inst. Min. Metal.*, v. 70, pp. 221-245.
- Ek, C. (1991), *Flotation kinetics*, Innovations in flotation technology, Nato Advanced Study Institute, Greece, pp. 183-209.
- Evans, L. F. (1954), Bubble-mineral attachment in flotation, *Ind. Eng. Chem.*, v. 46, pp. 2420-2424.
- Flint, L. R., Howarth, W. J. (1971), The collision efficiency of small particles with spherical air bubbles, *Chem. Eng. Sci.*, v. 26, pp. 1155-1168.
- Glembotsky, V. A. (1968), Investigation of separate conditioning of sands and slimes with reagents prior to joint flotation, *International Mineral Processing Congress*, 8, Paper S 16, Leningrado.
- Gonzales, G. (1978), Discussions and contributions, *Trans. Int. Min. Metal.*, v. 87, pp. C82-C83.
- Grainger-Allen, T. J. N. (1970), Bubble generation in froth flotation machines, *Trans. Inst. Min. Metall. C*, v. 79, pp. C15-C22.
- Guimaraes, R. C., Araujo, A. C., Peres, A. E. C. (2005), Reagents in igneous phosphate ores flotation, *Minerals Engineering*, v. 18, pp. 199-204.
- Ishida, N., Sakamoto, M., Miyahara, M. *et al.* (2000), Attraction between hydrophobic surfaces with and without gas phase, *Langmuir*, v. 16, pp. 5681-5687.
- Israelachvili, J. N., Pashley, R. M., (1982), The hydrophobic interaction is long range, decaying exponentially with distance, *Nature*, v. 300, pp. 341-342.
- Ityokumbul, M. T., Aquino, J. A., O'Connor, C. T., Harris, M. C. (2000), Fine Pyrite flotation in an agitated column cell, *Int. J. Miner. Processing.*, v. 58, pp. 167-178.

- Klimpel, R. R. (1980), *Selection of chemical reagents for flotation*, Mineral Processing Plant Design, ed. A.L. Mular and R. B. Bhappu, SME, AIME, New York, pp. 907-934.
- Lins, F.A.F., Adamian, R. (2000), *Minerais coloidais, teoria DLVO estendida e forças estruturais*, Série Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, CETEM, pp. 1-29.
- Lyklema, J., Van Leeuwen, H. P., Minor, M. (1999), DLVO-theory, a dynamic re-interpretation, *Advances in Colloid and Interfaces Science*, v. 83, pp. 33-69.
- Monte, M. B. M., Lins, F. A. F., Oliveira, J. F. (1997), Selective flotation of gold from pyrite under oxidizing conditions, *Int. J. Miner. Process.*, v. 51, pp. 255-267.
- Monte, M. B. M., Dutra, A. J. B., Albuquerque Jr, C. R. F., Tondo, L. A., Lins, F. A. F. (2002), The influence of the oxidation state of pyrite and arsenopyrite on the flotation of an auriferous sulphide ore, *Minerals Engineering*, 15 pp. 1113-1120.
- Nagaraj, D. R. (2004), Reagent selection and optimization – the case for a holistic approach, *Minerals Engineering*.
- Nguyen, A. V., Nalaskowski, J., Miller, J. D., et al. (2003), Attraction between hydrophobic surfaces studied by atomic force microscopy, *Int. J. Miner. Process.*, v. 72, pp. 215-225.
- Ninham, B. W. (1999), On progress in forces since the DLVO theory, *Advances in Colloid and Interfaces Science*, v. 83, pp. 1-17.
- Oliveira, J. F., Saraiva, S. M., Pimenta, J. S., Oliveira, A. P. A. (2001), Technical note kinetics of pyrochlore flotation from Araxá mineral deposits, *Minerals Engineering*, v. 14, N° 1, pp. 99-105.
- Pavlovic, S., Brandao, P. R. G. (2003), Adsorption of starch, amylose, amylopectin and glucose monomer and their effect on the flotation of hematite and quartz, *Minerals Engineering*, v. 16, pp. 117-1122.
- Pearse, M. J. (2004), An overview of the use of chemical reagents in mineral processing, *Minerals Engineering*.
- Pereira, C. A., Peres, A. E. C. (2005), Reagents in calamine zinc ores flotation, *Minerals Engineering*, v. 18, pp. 275-277.
- Philippoff, W. (1952), Some dynamic phenomena in flotation, *Minerals Engineering*, v. 4, pp. 386-390.
- Preuss, M., Brutt, H.-J. (1998), Direct measurement of particle-bubbles interactions in aqueous electrolyte: dependence on surfactant, *Langmuir*, v. 14, pp. 3164-3174.
- Preuss, M., Brutt, H.J. (1999), Direct measurement of forces between particles and bubbles, *Int. J. Miner. Process*, v. 56, pp. 99-115.
- Ralston, J., Fornasiero, D., Mishchuk, N. (2001), The hydrophobic force in flotation - a critique, *Colloids Surf. A*, v. 192, pp. 39-51.
- Reay, D., Ratcliff, G. A. (1975), Removal of fine particles from water by dispersed air flotation: effects of bubble size and particle size on collection efficiency, *Can. J. of Chem. Eng.*, v. 51, pp. 178-185.
- Robinson, A. J. (1960), Relationship between particle size and collector concentration, *Trans. Inst. Min. Metal.*, v. 69, pp. 45-62.
- Rodrigues, R.T., Rubio, J. (2003), New basis for measuring the size distribution of bubbles, *Minerals Engineering*, v. 16, pp. 757-765.

- Rodrigues, W. J., Leal Filho, L. S., Masini, E. A. (2001), Hydrodynamic dimensionless parameters and their influence on flotation performance of coarse particles, *Minerals Engineering*, v. 14, N° 9, pp. 1047-1054.
- Rosa, J. J., Rubio, J. (2005), The FF (floculation-flotation) process, *Minerals Engineering*, v. 18, pp. 701-707.
- Sakamoto, M., Kanda, Y., Miyahara, M., *et al.* (2002), Origin of long-range attractive force between surfaces hydrophobized by surfactant adsorption, *Langmuir* 18 (15), pp. 5713-5719.
- Schubert, H. (2005), Nanobubbles, hydrophobic effect, heterocoagulation and hydrodynamics in flotation, *Int. J. Miner. Process.*, v. 78, pp. 11-21.
- Schulze, H. I. (1984), Physico-chemical elementary processes in flotation, *Elsevier*, v. 348, pp. 238, Amsterdam.
- Snoswell, D. R. E., Duan, J., Fornasiero, D., *et al.* (2003), Colloid stability and the influence of dissolved gas, *J. Phys. Chem. B*, v. 107, pp. 2986-2994.
- Steitz, R., Gutberlet, Th., Hauss, Th., *et al.* (2003), Nanobubbles and their precursor layer at the interface of water against a hydrophobic substrate, *Langmuir*, v. 19, pp. 2409-2418.
- Su, F., Rao, K. H., Forssberg, K. S. E., Samskog, P. O. (1998), The influence of temperature on the kinetics of apatite flotation from magnetite fines, *Int. J. Miner. Processing.*, v. 54 (3-4), pp. 131-145.
- Tomlinson, H. S., Fleming, M. G. (1963), Flotation rate studies, *International Mineral Processing Congress*, v. 6, Proceedings, Cannes, pp. 563-579.
- Trahar, W. J. (1981), A rational interpretation of the role of particle size in flotation. *Int. J. Miner. Process*, v. 8 (4), pp. 289-327.
- Tyrrell, J. W. G., Attard, P. (2001), Images of nanobubbles on hydrophobic surfaces and their interactions, *Phys. Rev. Lett.*, 87 (17), 176104-1-4.
- Tyrrell, J. W. G., Attard, P. (2002), Atomic force microscope images of nanobubbles on a hydrophobic surface and corresponding force-separation data, *Langmuir*, v. 18, pp. 160-167.
- Yang, J. Duan, J., Fornasiero, D., *et al.* (2003), Very small bubble formation at the solid-water interface, *J. Phys. Chem. B*, v. 107, pp. 6139-6147.
- Yuan, X.-M., Palsson, B. I., Forssberg, K. S. E. (1996), Statistical interpretation of flotation kinetics for a complex sulphide ore, *Minerals Engineering*, v. 9 (4), pp. 429-442.