

Water and Wastewater, Vol. 34, No. 3, pp: 104-124

A Review on the Separation of Nanoparticles by Froth Flotation

M. Abdolkarimi-Mahabadi^{1*}, A. Bayat²

1. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering,
Tafresh University, Tafresh 39518-79611, Iran
(Corresponding Author) Abdolkarimi@Tafreshu.ac.ir
2. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering,
Tafresh University, Tafresh 39518-79611, Iran

(Received April 28, 2023 Accepted July 19, 2023)

To cite this article:

Abdolkarimi-Mahabadi, M., Bayat, A. 2023. "A review on the separation of nanoparticles by froth flotation"
Water and Wastewater, 34(3), 104-124. Doi: 10.22093/wwj.2023.394620.3343. (In Persian)

Abstract

Froth flotation is an effective method for separating fine solid particles from aqueous solutions based on surface properties. The most important phenomenon in this issue is the formation of solid-gas bubble accumulation. Appropriate selection of operating conditions such as size, shape, charge and hydrophobicity of nanoparticles, concentration, pH solution, flow rate and gas velocity, bubble size and flotation reagents such as surfactants for hydrophobicizing particles is essential to increase absorption by gas bubbles and collect them in the froth. In this article, an attempt has been made to examine the potential and limitations of the process of flotation of nanoparticles and their separation from solutions, or the use of nanoparticles as collectors, reinforcements and stabilizers of the froth, and the existing challenges and solutions to overcome them should be explained. According to the progress made in the field of equipment and reagents used, the flotation method could be a promising method to remove, separate, recover and purify nanoparticles from the solution.

Keywords: Purification, Separation, Flotation, Surfactant, Nanoparticles.

1. Introduction

Froth flotation is one of the oldest processes of mineral processing and particle separation and is also used in non-mineral industries such as pulp and paper processing, water and wastewater treatment. The flotation method has been considered as a reliable, economic method from the beginning due to its simplicity, speed and low operating cost. Flotation is a process that

selectively separates materials and particles based on their hydrophobicity or hydrophilicity. In this method, the desired particles are physically separated from the liquid phase due to the difference in their ability to stick to air bubbles, based on their hydrophobicity. Hydrophobic particles are carried to the surface by air bubbles, forming a foam that can be removed, while hydrophilic particles remain in the liquid phase.



Inorganic nanoparticles and organic nanoparticles have wide applications due to their reactivity, specific surface area, and tunable nature. Therefore, their recovery, purification and separation by an easy and low-cost method is expected. At the same time, few studies have been carried out to investigate the separation, recovery and purification of nanoparticles using the froth flotation method ([Abdolkarimi-Mahabadi and Manteghian, 2015a](#)). In this article, an attempt has been made to investigate the potential and challenges of the flotation method as a suitable method for the processing and recovery of nanoparticles.

2. The mechanism of particle flotation

The flotation process key is the absorption of particles by the bubble, which is the result of 1) collision of particles with the bubble, 2) attachment (sticking) of particles to the bubble, and 3) stabilization of the particle-bubble interaction. Three dominant mechanisms are considered: interception, gravity (sedimentation) and Brownian diffusion. The combination of these three transfer mechanisms allows determining the transition between Brownian diffusion and hydrodynamic gravity collection mechanisms.

3. The role of nanoparticles as a flotation agent

The potential of using nanoparticles as reagents (collector, enhancer and stabilizer of froth, etc.) in flotation processes has increased significantly in recent years. Nanoparticles have unique properties such as high surface area, tunable surface chemistry, and enhanced colloidal stability, which can improve the flotation performance of fine and ultrafine particles. Attempts have been made to investigate hydrophobic nanoparticles as a new class of flotation aggregates that can be classified into several subgroups: polystyrene nanoparticles, cellulose nanocrystals/cellulose nanofibers, and inorganic nanoparticles and styrene and cellulose. Their ability to modify and the physicochemical improvement of the surface are distinguished, while inorganic nanoparticles are usually not chemically functional due to their structural nature.

There is also great potential to improve the properties of silica nanoparticles by making changes in the synthesis method. The performance of nanoparticles can be improved through properties such as shape, size and structure to the expected properties of the final product. Nanoparticles such as alumina, titanium dioxide and iron oxide have been investigated as foaming agents, and good results have been

obtained. The combination of these nanoparticles with nano-silica can potentially improve the grade and recovery of minerals. It should be noted that nanobubbles can be used in the flotation of nanoparticles to expand the application of flotation and the selectivity of nanoparticles ([Chen et al., 2019](#)).

4. Separation of nanoparticles by flotation method

Several studies have been conducted on the separation of nanoparticles by flotation method and with the help of nanobubbles or surfactants ([Hu et al., 2015](#), [Oliveira et al., 2021](#), [Zhang and Guiraud, 2013](#), [Zhang et al., 2017](#)). Liu et al showed that more than 99% of silica nanoparticles can be removed from simulated wastewater by flotation ([Liu et al., 2013](#)).

Since flotation is done for solutions, it is possible to simultaneously use solution analysis techniques such as spectrophotometry to measure solution concentration and flotation efficiency ([Abdolkarimi-Mahabadi et al., 2021](#)). In most of the synthesis reactions of nanostructures in chemical solutions, nanoparticles remain in stable suspension and it is difficult to precipitate and separate them. Therefore, in this case, using the flotation method, separation or purification of nanoparticles is facilitated.

In our previous study, for the separation and quantitative dilution of solutions containing graphene oxide nanoribbons, the froth flotation method using CTAB surfactant was used. The presence of CTAB in the solution causes hydrophobicity of nanostructures and increases the performance of absorption into bubbles and ultimately improves flotation and separation ([Abdolkarimi-Mahabadi and Manteghian, 2015b](#)).

Changchamronkit and colleagues used the froth flotation method to separate carbon black from silica gel and also to purify carbon nanotubes ([Chungchamroenkit et al., 2009](#)).

5. Conclusions

The flotation of nanoparticles and sub-micron particles does not follow the conventional collection theory based on interception and collision mechanisms and predicts a very low collection efficiency for nanoparticles. Brownian diffusion and colloidal forces strongly influence the collection of such particles by air bubbles in flotation. In general, in order to increase the adsorption efficiency of bubbles to nanoparticles and, as a result, to improve the flotation performance of nanoparticles, according to the properties of nanoparticles and the colloidal behavior of suspensions, the following are important:



- (a) Using surface functionalized nanobubbles to increase the electrostatic and hydrophobic attraction between nanoparticles and bubbles in the flotation process.
- (b) Increasing the mass, apparent size and surface hydrophobicity of nanoparticles by modifying or reducing the surface energy of nanoparticles.

By changing the physicochemical conditions of the suspensions (pH adjustment and/or the help of organic substances/collectors), the accumulation of nanoparticles and the subsequent increase in the size of the particles occur. In this case, interception can be the dominant collision mechanism between these particles and bubbles and their removal can be facilitated by using flotation. Also, the efficiency of flotation can be improved by increasing Brownian diffusion and then colloidal interaction through the use of nanobubbles and surface modification of bubbles.

In recent years, nano-based flotation reagents

and technologies, such as nanobubble producers, play an essential role in the flotation process. However, apart from traditional surfactants and coagulants/coagulant, new and environmentally friendly flotation aid reagents are still needed. Fortunately, flotation technology has made many advances in many dimensions, including process equipment, flotation components and materials.

However, the existing methods for the synthesis of nanoreagents and nanobubble production have low efficiency, non-uniform bubble size distribution and low stability, so more research should be done on their controlled synthesis (size, quantity and hydrophobicity) in the future. Also, due to their complex technology, nanobubble production devices are expensive and made on a laboratory scale.

Therefore, despite the high potential of the flotation method and the above-mentioned limitations, this method shows promise for use in the separation, purification or removal of nanoparticles from solutions or wastewater efficiently and at low cost.

مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۴، شماره ۳، صفحه: ۱۲۴-۱۰۴

مروری بر جداسازی نانوذرات با روش شناورسازی کف

میثم عبدالکریمی مه‌آبادی^{۱*}، احمد بیات^۲۱- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه تفرش، تفرش ۷۹۶۱۱-۳۹۵۱۸، ایران
(نویسنده مسئول) Abdolkarimi@Tafreshu.ac.ir

۲- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه تفرش، تفرش ۷۹۶۱۱-۳۹۵۱۸، ایران

(دریافت ۱۴۰۲/۲/۸ پذیرش ۱۴۰۲/۴/۲۸)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

عبدالکریمی مه‌آبادی، م، بیات، ا، ۱۴۰۲، "مروری بر جداسازی نانوذرات با روش شناورسازی کف"
آب و فاضلاب، ۳۴(۳)، ۱۰۴-۱۲۴. Doi: 10.22093/wwj.2023.394620.3343

چکیده

شناورسازی کف، یک روش مؤثر برای جداسازی ذرات جامد ریز از محلول‌های آبی بر اساس خواص سطحی است. مهم‌ترین پدیده این بحث، تشکیل یک تجمع جامد-حباب‌گاز است. انتخاب مناسب شرایط عملیاتی مانند اندازه، شکل، بار و آب‌گریزی نانوذرات، غلظت، pH محلول، دبی و سرعت گاز، اندازه حباب و معرف‌های شناورسازی مانند سورفکتانت‌ها برای آب‌گریز کردن ذرات به منظور افزایش جذب توسط حباب‌های گاز و جمع‌آوری آنها در کف ضروری است. در این پژوهش سعی شد تا پتانسیل و محدودیت‌های موجود برای فرایند شناورسازی نانوذرات و جداسازی آنها از محلول‌ها و یا به‌کارگیری نانوذرات به‌عنوان جمع‌کننده، تقویت‌کننده و تثبیت‌کننده کف شناورسازی بررسی شود و چالش‌های موجود و راهکارهای فائق آمدن بر آنها تبیین شوند. با توجه به پیشرفت‌های انجام شده در حوزه تجهیزات و معرف‌های استفاده شده، روش شناورسازی، روشی امیدوارکننده برای حذف، جداسازی، بازیابی و خالص‌سازی نانوذرات از محلول خواهد بود.

واژه‌های کلیدی: خالص‌سازی، جداسازی، شناورسازی، سورفکتانت، نانوذرات

۱- مقدمه

در نانو تکنولوژی جداسازی و تصفیه نانوذرات سنتز شده، اهمیت خاصی دارد. همچنین یکی از موضوعات مهم محیط‌زیستی، تصفیه و حذف نانوذرات (سمی) موجود در انواع پساب‌های صنعتی است. (Padervand et al., 2019, Padervand et al., 2022a, Padervand, 2021)

نانومواد را می‌توان با توجه به اندازه، روش سنتز، شکل ساختاری، اندازه منافذ و سمیت تقسیم‌بندی کرد. نانوذرات بر اساس سمیت بالقوه به سه گروه دسته‌بندی می‌شوند: الف) نانوذرات

فیبر مانند، ب) نانوذرات دانه‌ای پایدار و ج) نانوذرات CMAR¹ (سرطان‌زا، جهش‌زا، ژنتیکی آسم، سم تولیدمثل (Mekuye and

[Abera, 2023, Padervand et al., 2022b](#))

از روش‌های مرسوم جداسازی نانوذرات بر اساس اندازه و شکل می‌توان به جداسازی مغناطیسی، رسوبی، فیلتراسیون، الکتروفورز و روش‌های کروماتوگرافی اشاره کرد (Bleul et al., 2015, Bai et al., 2010, Ramin et al., 2023)

¹ Carcinogenic Mutagenic Asthma Genic Reproductive Toxin (CMAR)



می‌شود که به نوبه خود به‌طور انتخابی، آب‌گریزی سطوح ذرات را به‌منظور دستیابی به طیف گسترده‌ای از جداسازی تغییر می‌دهد. انواع مختلف سورفکتانت‌ها و معرف‌ها به روش‌ها و اهداف مختلفی استفاده می‌شوند و هر یک از آنها نقش مهمی ایفا می‌کنند مانند: جمع‌کننده‌ها^۴، کف‌کننده‌ها^۵، تثبیت‌کننده‌های کف^۶، کاهش‌دهنده‌ها^۷ و فعال‌کننده‌ها^۸ و تنظیم‌کننده‌های pH. در یک سیستم شناورسازی، سورفکتانتی که برای تبدیل سطح ذرات از آب‌دوست تا آب‌گریز به‌کار می‌روند به‌عنوان جمع‌کننده نامیده می‌شوند. اتصال و جدا شدن حباب- ذره به شیمی سطح ذرات و حباب‌های هوا بستگی دارد که به‌طور گسترده بررسی شده است (Chipfunhu et al., 2011).

(Crawford and Ralston, 1988, Adamson and Gast, 1967, Drelich and Miller, 1992, Gennes et al., 2004, Trahar, 1981, Wark, 2002)

افزایش آب‌گریزی سطح، منجر به گسیختگی سریع‌تر لایه مایع بین حباب و ذره می‌شود. از دیدگاه ترمودینامیکی، با افزایش آب‌گریزی ذرات، انرژی پتانسیل تعامل بین ذره و حباب جذاب‌تر می‌شود و در نتیجه کارایی اتصال و در نهایت بازیابی شناورسازی افزایش می‌یابد (Chipfunhu et al., 2011).

انرژی سطحی ذرات، با توجه به مشخصات سیستم از جمله اندازه ذرات، شکل، اندازه حباب و هیدرودینامیک سیستم، تعیین و مدل‌سازی می‌شود. تأثیر اندازه ذرات بر شناورپذیری ذرات توسط دانشمندان از اوایل دهه ۱۹۴۰، بررسی شده است. احتمال برخورد ذرات ریز با حباب کم بوده و در نتیجه کارایی اتصال حباب- ذره کمی دارند که منجر به بازیابی ضعیف فرایند شناورسازی این ذرات می‌شود (Dai et al., 2000, Fuerstenau et al., 2007, Miettinen et al., 2010, Ralston et al., 1999, Trahar and Warren, 1976).

یافتن فرایندی برای بهبود تعاملات بین ذرات و حباب، روشی کارآمد برای غلبه بر مشکل بیان شده برای نانوذرات است. لازم به ذکر است که عملکرد شناورسازی به توزیع و تحرک حباب نیز بستگی دارد که بر پایداری و خواص کف تأثیر می‌گذارد

از طرفی، شناورسازی یکی از قدیمی‌ترین فرایندها و روش‌های جداسازی در فرآوری مواد معدنی بوده است. شناورسازی یک روش فیزیکوشیمیایی جداسازی آلاینده‌ها از پساب است و دارای مزایای متمایزی مانند عملیات سریع، نیاز به فضای کم، انعطاف‌پذیری، کاربرد و هزینه متوسط است. شناورسازی انواع مختلفی دارد، مانند شناورسازی کف و شناورسازی با هوای محلول^۱. روش شناورسازی با هوای محلول بیش از ۳۰ سال است که در تصفیه آب و فاضلاب، استفاده شده و از ابتدا به‌عنوان یک روش قابل اعتماد اقتصادی مدنظر بوده است (Ahmadi et al., 2017, Nazari and Ayati, 2018, Tsai et al., 2007).

از پیشرفت‌های اخیر در کاربرد نانوتکنولوژی، بهبود جداسازی و بازیابی ذرات با استفاده از شناورسازی کف است. نانوذرات با ویژگی‌هایی که دارند می‌توانند برای تولید معرف‌های مناسب برای بهبود جداسازی و غنی‌سازی انواع مواد در طول فرایند شناورسازی کف، بهره‌برداری شوند. در پرتو این پیشرفت‌ها، بینشی درباره جهت‌های پژوهشی بالقوه آینده برای پژوهش‌های نانوتکنولوژی در حوزه شناورسازی کف ارائه خواهد شد تا جزو پرکاربردترین و مؤثرترین روش برای جداسازی ذرات ریز مطرح شود (Neisiani et al., 2023).

شناورسازی کف فرایندی است که به‌طور انتخابی مواد و ذرات را بر اساس آب‌گریزی بودن^۲ یا آب‌دوست بودن^۳ جدا می‌کند. در این روش، ذرات موردنظر به‌دلیل تفاوت در توانایی چسبیدن به حباب‌های هوا، بر اساس آب‌گریزی آنها، به‌طور فیزیکی از فاز مایع جدا می‌شوند. ذرات آب‌گریز با حباب‌های هوا به سطح منتقل می‌شوند و در نتیجه کفی تشکیل می‌دهند که می‌توان آن را حذف کرد، در حالی که ذرات آب‌دوست در فاز مایع باقی می‌مانند (شکل ۱) (Dai et al., 2000, Nguyen-Van, 1994, Hewitt et al., 1995, Nguyen-Van and Kmet', 1994, Ralston et al., 1999, Ralston et al., 2001, Yang and Pelton, 2011, Yang et al., 2012, Yang et al., 2011, Chau et al., 2009).

انتخاب مناسب سورفکتانت برای آب‌گریز کردن ذرات به‌منظور افزایش جذب توسط حباب‌های گاز و جمع‌آوری آنها در کف ضروری است. مواد سورفکتانت زیادی در این روش استفاده

⁴ Collectors

⁵ Frother

⁶ Stabilizer

⁷ Reducer

⁸ Activator

¹ Dissolved Air Flotation (DAF)

² Hydrophobicity

³ Hydrophilicity



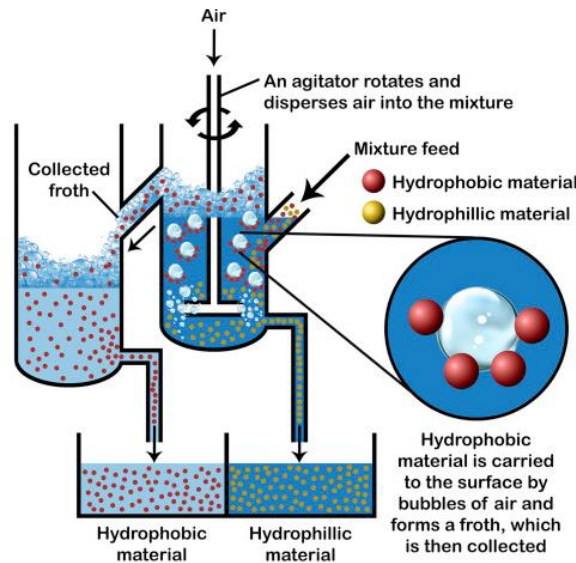


Fig. 1. Froth flotation process (Crawford and Quinn, 2017)

شکل ۱- فرایند شناورسازی به کمک کف (Crawford and Quinn, 2017)

۳) تثبیت مجتمع دانه‌های ذرات- حباب است که به صورت معادله ۱ بیان می‌شود

$$E_{capt} = E_{coll} \cdot E_{att} \cdot E_{stab} \quad (1)$$

که در آن

E_{capt} کارایی جذب، E_{coll} کارایی برخورد، E_{att} کارایی اتصال و E_{stab} کارایی پایداری دانه‌های حباب- ذرات است.

انتقال ذرات به سمت سطح حباب به صورت شماتیک در شکل ۲ نشان داده شده است. سه مکانیسم غالب در نظر گرفته می‌شود: رهگیری، گرانش (رسوب) و انتشار براونی. انتقال ذرات توسط رهگیری به دلیل جریان مایع است که ذرات را در امتداد خطوط جریان مایع حمل می‌کند. ذرات به دلیل اندازه محدودشان با حباب‌ها در تماس هستند. انتقال توسط نیروی گرانش برای ذرات جامد که چگالی آنها بیشتر از آب است، مهم است. تأثیر نیروهای اینرسی و گرانش بر انتقال ذرات برای نانوذرات ناچیز است و انتقال با انتشار براونی مهم‌ترین مکانیسم است. ترکیب این سه مکانیسم انتقال، امکان تعیین انتقال بین مکانیسم‌های انتشار براونی و جمع‌آوری گرانش هیدرودینامیکی را فراهم می‌کند (Huang et al., 2011, Nguyen et al., 2006)

(Gupta et al., 2007, Nakhaei et al., 2013, Zanin et al., 2009, Farrokhpay, 2011)

گاهی اوقات نانوذرات به‌عنوان سورفکتانت و تثبیت‌کننده برای افزایش پایداری کف استفاده می‌شوند. در این راستا پژوهش‌های زیادی در استفاده از نانوذرات برای تقویت فرایند شناورسازی انجام شده است (Dickinson et al., 2004, Du et al., 2003, Hajati et al., 2016, Khaleghi et al., 2014, Liu et al., 2012, Sirota et al., 2018, Yang et al., 2012, An et al., 2020)

نانوذرات غیرآلی (فلزات، اکسید فلزی و نقاط کوانتومی) و نانوذرات آلی (نانوساختارهای کربنی)، به دلیل واکنش‌پذیری، سطح ویژه و ماهیت قابل تنظیم، کاربردهای گسترده‌ای دارند. بنابراین تصفیه، خالص‌سازی و جداسازی آنها توسط روشی آسان و کم‌هزینه، مورد انتظار است. تا به حال مقاله مروری در خصوص جداسازی، تصفیه و بازیابی نانوذرات از محلول با روش شناورسازی کف ارائه نشده است. در این پژوهش سعی شد تا پتانسیل و چالش‌های روش شناورسازی به‌عنوان روشی مناسب برای فرآوری و بازیابی نانوذرات بررسی شود.

۲- مکانیسم کلی شناورسازی ذرات

کلید فرایند شناورسازی، جذب ذرات توسط حباب است که حاصل (۱) برخورد ذرات به حباب، (۲) اتصال (چسبیدن) ذرات به حباب و



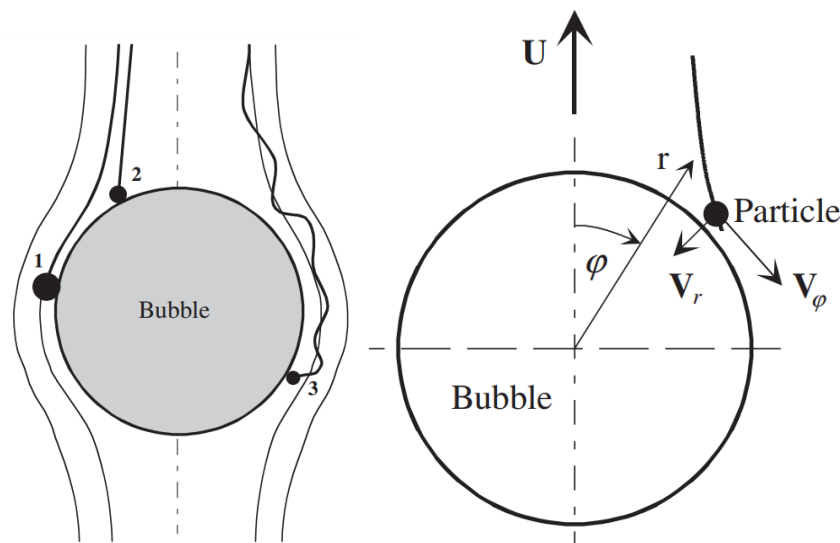


Fig. 2. Schematics of the (1) interception (2) gravity (3) Brownian transport mechanisms for fine particles towards a rising bubble in a rotationally symmetrical coordinate system (r, θ). The thick lines describe the particle trajectory while the thin lines describe the liquid streamlines (Nguyen et al., 2006)

شکل ۲- نمایی از مکانیسم‌های (۱) رهگیری (۲) گرانش (۳) انتقال براوونی ذرات ریز به سمت حباب در حال بالا آمدن، در یک سیستم مختصات متقارن چرخشی (r, θ). خطوط باریک نشان‌دهنده خطوط جریان مایع و خطوط ضخیم نشان‌دهنده مسیر ذرات است (Nguyen et al., 2006)

پژوهش‌های فرایندهای شناورسازی شامل نانوذرات نشان داده که بازیابی ذرات توسط شناورسازی در محدوده اندازه ۱۰ تا ۲۰۰ میکرومتر بیشترین مقدار بوده است (Ahmed and Jameson, 1985).

بازیابی شناورسازی نانوذرات و زیر میکرون در درجه اول به صورت کیفی توسط ری توضیح داده شده است (Reay, 1973). جمع‌آوری و بازیابی ضعیف نانوذرات از سوسپانسیون‌های آبی به دلیل کاهش قابل توجه در نرخ برخورد و کارایی برخورد با کاهش اندازه ذرات، به چالش قابل توجهی برای شناورسازی نانوذرات تبدیل شده است (Nguyen et al., 2006, Miettinen et al., 2010).

یک مدل نظری برای پیش‌بینی کارایی جمع‌آوری نانوذرات ارائه شده است. این تئوری شامل انتقال جرم توسط انتشار براونی، میکرو هیدرو دینامیک ذرات در مجاورت سطح لغزش حباب‌های بالارونده و برهم‌کنش‌های کلئیدی است که در فواصل جدایی کوچک اعمال می‌شوند. با کوچکتر شدن ذرات، انتشار براونی و نیروهای کلئیدی (نیروهای آب‌گریز دو لایه الکتریکی و غیر

در مورد نانوذرات و ذرات زیر میکرونی درگیر شناورسازی، برخلاف ذرات بزرگ، تجمع یک ذره با حباب پایدار است ($E_{stab} = 1$)، زیرا هم نیروی هیدرودینامیکی و هم نیروی گرانش در مقایسه با نیروی چسبندگی ناچیز است. بنابراین رابطه کارایی جذب را می‌توان به $E_{coll} = E_{att}$ کاهش داد. رسیدن به مقدار حداکثر کارایی اتصال، زمانی اتفاق می‌افتد که سد انرژی بین حباب‌ها و ذرات در حال برهم‌کنش، کمتر از انرژی حرکت حرارتی kT باشد. هنگامی که سد انرژی بالاتر از انرژی حرکت حرارتی باشد، تجزیه و تحلیل اتصال ذرات پیچیده‌تر می‌شود، زیرا احتمال غلبه بر سد انرژی، تابعی از نیروهای سطحی و انتشار ذرات است (Mishchuk et al., 2012).

پس اگر $E_{att} = 1$ باشد معادله بازده جذب، بیشتر به بازده برخورد E_{coll} کاهش می‌یابد.

همان‌طور که قبلاً بیان شد، برای نانوذرات، مکانیسم عملیاتی اصلی، برخورد از طریق انتشار براونی است. انتشار، یک مکانیسم مؤثر انتقال جرم است و از دست دادن اینرسی مرتبط با ذرات ریز ممکن است جمع‌آوری توسط حباب‌ها را افزایش دهد و بنابراین به یک مزیت مثبت در حرکت براونی تبدیل شود.



ذرات ریز باید تجمع یابند و تشکیل توده یا لخته دهند (Duan et al., 2003, Pyke et al., 2003). بارگذاری ذرات بر روی سطح حباب ممکن است به چهار مدل متمایز اتفاق بیافتد: (الف) بارگذاری تک‌لایه (شکل ۳-ا) که زمانی اتفاق می‌افتد که نیروهای پیوستگی ذره-ذره در مقایسه با وزن یک ذره ناچیز باشد. (ب) بارگذاری چند لایه (شکل ۳-ب) که زمانی رخ می‌دهد که نیروهای پیوستگی ذره-ذره از حد وزن ذرات فراتر رود. (ج) بارگذاری خوشه‌های ذرات (شکل ۳-ج) که هنگامی رخ می‌دهد که نیروهای پیوستگی ذره-ذره بیشتر افزایش می‌یابد، اما هنوز وزن خوشه کوچکتر از نیروی چسبندگی بین آن ذرات و حباب است و افزایش بیشتر نیروهای پیوستگی ذره-ذره از طریق آب‌گریزی سطح، ممکن است منجر به تشکیل ذرات بزرگتر شود و دیگر خوشه‌ها قادر به چسبیدن به حباب‌ها نیستند. (د) بارگیری از خوشه‌های مرکب از ذرات و حباب‌های کوچک (شکل ۳-د) که شامل حباب‌های کوچک قابل مقایسه با نانوذرات است (Wang et al., 2023).

خلاصه بررسی پژوهش‌های موجود بر روی اندازه‌گیری بارگذاری سطح حباب، توسط نیسانی و همکاران ارائه شده است (Neisiani et al., 2023). بعضی مواقع برای بهبود شناورسازی ذرات از اکسیداسیون سطحی ذرات هم استفاده می‌شود (Jiang et al., 2023).

۳- نقش نانوذرات به‌عنوان معرف شناورسازی

حداکثر نرخ شناورسازی زمانی به‌دست می‌آید که پتانسیل زتا ذرات صفر باشد که این را می‌توان با افزودن منعقدکننده یا سورفکتانت مناسب به‌دست آورد (Tsai et al., 2007). پتانسیل به‌کارگیری نانوذرات به‌عنوان معرف (جمع‌کننده، تقویت‌کننده و تثبیت‌کننده کف) فرایندهای شناورسازی، در سال‌های اخیر افزایش قابل توجهی داشته است. نانوذرات دارای خواص منحصر به فردی مانند مساحت سطح بالا، شیمی سطح قابل تنظیم و پایداری کلوئیدی افزایش یافته است که می‌تواند عملکرد شناورسازی ذرات ریز و فوق‌ریز را بهبود بخشد. تلاش‌هایی برای بررسی نانوذرات آب‌گریز به‌عنوان دسته جدیدی از جمع‌کننده‌های

(DLVO)¹ جمع‌آوری ذرات را کنترل می‌کنند. در حالی که مکانیسم‌های رهگیری و برخورد برای ذرات بزرگتر غالب است (Mishchuk et al., 2012, Nguyen et al., 2006, Miettinen et al., 2010) با کاهش اندازه ذرات، مشکل شناورسازی ظاهر می‌شود و کارایی جمع‌آوری کاهش می‌یابد (Reay, 1973). البته می‌توان با افزایش اندازه ظاهری ذرات توسط اصلاح سطح ذرات و کاهش انرژی سطح توسط اصلاح سطح حباب برای تقویت برهم‌کنش حباب-ذره، بازدهی شناورسازی نانوذرات را بهبود بخشید (Cho et al., 2005, Duan et al., 2003, Henderson et al., 2009, Li and Somasundaran, 1991, Li and Somasundaran, 1992, Li and Somasundaran, 1993, Pyke et al., 2003, Yap et al., 2014).

بنابراین، بازده شناورسازی را می‌توان با افزایش انتشار براونی و سپس کارایی برخورد و یا تقویت نیروهای کلوییدی بین نانوذرات و حباب‌ها از طریق استفاده از حباب کوچک بهبود بخشید (Chungchamroenkit et al., 2008, Wen et al., 2011). حباب‌های کوچکتر به دلیل نسبت سطح به حجم زیاد آنها و افزایش کسر حجمی حباب در یک نرخ جریان ثابت به دلیل سرعت بالاروندگی کمتر، برای شناورسازی نانوذرات ترجیح داده می‌شوند. در مقایسه با حباب‌های بزرگ، سرعت بالاروندگی کم حباب‌های کوچک اجازه می‌دهد، زمان ماندگاری طولانی در ستون شناورسازی داشته باشند که اتصال بین ذرات-لخته‌ها و حباب‌ها را افزایش می‌دهد. همچنین پتانسیل زتا ریزحباب‌ها به دلیل کاهش سطح حباب به سرعت افزایش می‌یابد (Wen et al., 2011, Chen et al., 2019).

توانایی نانوحباب‌ها برای برهم‌کنش با نانوذرات و همچنین اصلاح سطح ذرات، باعث پیشرفت در جداسازی با روش شناورسازی خواهد شد (Zhang and Seddon, 2016). تعداد زیادی از روش‌های مکانیکی و فیزیکوشیمیایی برای تولید حباب‌های کوچک به‌کار گرفته شده تا بازده مجموعه نانوذرات در شناورسازی را بهبود بخشد. برای ذرات ریز، نشان داده شده که نرخ شناورسازی با افزایش اندازه ذرات و یا استفاده از نانوحباب افزایش می‌یابد (Ahmadi et al., 2013). تکنیک‌های زیادی برای افزایش اندازه و جرم ذرات و کاهش انرژی سطحی توسعه یافته‌اند.

¹ Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek (DLVO) Theory



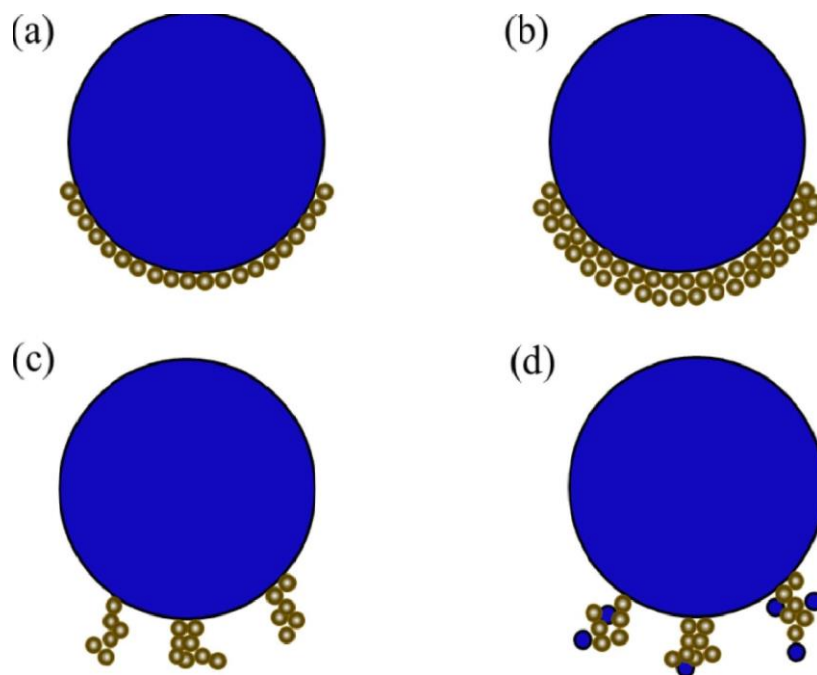


Fig. 3. Schematic of the four types of particles loading onto a bubble surface: a) monolayer loading; b) multilayer loading; c) loading of particle clusters; d) loading of particles-small-bubbles clusters (Wang et al., 2023)
 شکل ۳- نمایی از چهار حالت بارگذاری ذرات بر روی سطح حباب: (a) بارگذاری تک لایه، (b) بارگذاری چند لایه، (c) بارگذاری خوشه‌های ذرات، (d) بارگذاری ذرات - خوشه‌های حباب کوچک (Wang et al., 2023)

کارایی شناورسازی می‌شود، در حالی که مواد جمع‌کننده مرسوم باید بیش از ۲۵ درصد سطوح ذرات را پوشش دهند تا کارایی شناورسازی افزایش یابد (Yang et al., 2011). در پژوهش دوم، بر زاویه تماس به‌عنوان یک پارامتر پیش‌بینی‌کننده برای عملکرد شناورسازی نانوذرات تمرکز کردند. سه نوع زاویه تماس قطره آب، روی سطوح ذرات کروی تزیین شده با نانوذرات بررسی شده است. همچنین، پارامترهای بارز خاصیت جمع‌کنندگی نانوذرات در شناورسازی، شکل، اندازه و انرژی سطحی معرفی شده است (Yang and Pelton, 2011). در پژوهش سوم، اثرات اندازه ذرات در شناورسازی را ارائه دادند (Yang et al., 2012).

لگاویک و همکاران، بررسی نانوسلولز عامل‌دار و نانوذرات معدنی به‌عنوان تقویت‌کننده شناورسازی را انجام دادند (Legawiec and Polowczyk, 2020). در پژوهش‌های مختلف نشان داده شده که نانوذرات جمع‌کننده، پتانسیل اتصال بسیار کارآمدتری به حباب‌های هوا را دارند و نسبت به جمع‌کننده‌های مولکولی، کمتر در برابر جدا شدن ناخواسته آسیب‌پذیر هستند (Dong, 2017, Hajati et al., 2016, Yang et al., 2012).

شناورسازی به نام «هسته^۱» انجام شده که گروه‌های عاملی با واکنش شیمیایی به آنها متصل هستند. نانو ساختارهای عامل‌دار ارائه شده در این پژوهش‌ها، دارای هسته‌هایی هستند که می‌توانند در چند زیرگروه دسته‌بندی شوند: نانوذرات پلی استایرن، نانوبلورهای سلولزی / نانوالیاف سلولزی و نانوذرات معدنی و استایرن و سلولز، که با توانایی‌شان در اصلاح و بهبود فیزیکوشیمیایی سطح متمایز می‌شوند، در حالی که نانوذرات معدنی معمولاً به دلیل ماهیت ساختاری خود از نظر شیمیایی، عامل‌دار نیستند (Abarca et al., 2018, An et al., 2020, Dong, 2017, Hajati et al., 2016, Khodakarami et al., 2019, Kim et al., 2019, Legawiec and Polowczyk, 2020, Murga et al., 2022, Owusu et al., 2016, Yang and Pelton, 2011, Yang et al., 2011, Yang et al., 2013).

یانگ و همکاران، استفاده از نانوذرات به‌عنوان جمع‌کننده شناورسازی را به‌طور گسترده گزارش کرده‌اند. در پژوهش اول، نشان دادند که جذب نانوذرات پلی استایرن کاتیونی بر روی ذرات شیشه‌ای آب‌دوست، شناورسازی آنها را تسهیل می‌کند. حتی ۱۰ درصد پوشش سطوح ذرات شیشه با نانوذرات باعث افزایش

¹ Core



است. با این حال، افزایش مقدار این نانوذرات باعث کاهش شناور شدن ناخالصی‌ها به دلیل تجمع ذرات و پوشش مناطق وسیعی از ذرات معدنی شده است (Hassanjani-Roshan et al., 2023).

همچنین پتانسیل زیادی برای بهبود ویژگی‌های نانوذرات سیلیس از طریق ایجاد تغییراتی در روش سنتز وجود دارد. عملکرد نانوذرات را می‌توان از طریق ویژگی‌هایی مانند شکل، اندازه و ساختار به ویژگی‌های مورد انتظار محصول نهایی بهبود داد. یکی دیگر از راه‌های قابل قبول برای بهبود عملکرد نانوسیلیس، تولید نانوکامپوزیت‌هایی است که شامل مواد دیگری برای بهبود عملکرد محصول می‌شود. نانوذراتی مانند آلومینا، دی‌اکسید تیتانیوم و اکسید آهن به عنوان کف‌کننده، بررسی شده‌اند که نتایج خوبی به دست آمده است. ترکیب این نانوذرات با نانوسیلیس می‌تواند به‌طور بالقوه، عیار و بازیابی مواد معدنی را بهبود بخشد. به‌طور مثال، یک کف‌ساز جامد مبتنی بر نانوسیلیس برای شناورسازی فلزات گروه پلاتین و فلزات پایه مرتبط ساخته شده است (Madzokere et al., 2021).

همان‌طور که قبلاً هم بیان شد، در شناورسازی نانوذرات می‌توان از نانو حباب‌ها به عنوان معرف به منظور گسترش کاربرد شناورسازی و گزینش پذیری نانوذرات بهره برد (Olszok et al., 2014). در شکل ۴ تفاوت بین شناورسازی مرسوم و شناورسازی با استفاده از نانو حباب نشان داده شده است.

۴- جداسازی نانوذرات با روش شناورسازی

برخی کارهای انجام شده برای جداسازی نانوذرات با روش شناورسازی هوای محلول^۳ و شناورسازی کف، در جدول ۱ ارائه شده است. حذف و جداسازی نانوذرات TiO_2 از آب توسط شناورسازی، با تجزیه و تحلیل پارامترهای اندازه و غلظت ذرات، پتانسیل زتا، مقدار pH بررسی شد. در این کار اسید هیومیک برای افزایش حذف نانوذرات TiO_2 از سوسپانسیون در یک فرایند شناورسازی بدون منعقدکننده شیمیایی استفاده شد. بدون اسید هیومیک، تنها حدود ۶۴ درصد از نانوذرات TiO_2 حذف شد. در حالی که با استفاده از اسید هیومیک، pH محلول، اسیدی شده و بیش از ۹۰ درصد از نانوذرات جدا شدند.

مشکل اصلی جایگزینی جمع‌کننده‌های مولکولی معمولی با نانو ساختارها، جنبه اقتصادی آن است. پژوهش‌های منتشر شده تاکنون نشان می‌دهد که مقدار مصرف نانو ساختارها باید بیش از مقدار مصرف جمع‌کننده‌های معمولی باشد (Legawiec and Polowczyk, 2020).

پن و همکاران نشان دادند نانوذرات کانی آب‌گریز طبیعی پیروفیلیت^۱، می‌تواند با تنظیم مقدار pH مناسب به عنوان جمع‌کننده سیستم‌های شناورسازی اسمیتسونیت^۲ و کوارتز به خوبی به کار روند (Pan et al., 2021).

به منظور جلوگیری از ادغام حباب‌ها و تثبیت فاز کف در یک سلول یا ستون شناورسازی، می‌توان از نانومواد در شناورسازی معدنی استفاده کرد. در نتیجه، با استفاده از نانومواد، پایداری کف به یک عامل قابل کنترل تبدیل می‌شود و می‌توان آن را به راحتی تا مقدار مورد نظر در طول مدت شناورسازی تنظیم کرد. با این روش، کارایی جداسازی و گزینش پذیری فرایند شناورسازی را می‌توان به‌طور قابل توجهی افزایش داد (Hu et al., 2023, Cilek and Karaca, 2015, Nasirimoghaddam et al., 2020).

برای بررسی اثرات نانوذرات بر پایداری کف و کارایی شناورسازی سنگ معدن سولفیدی، سه نوع نانوذره Fe_2O_3 ، SiO_2 و Al_2O_3 بررسی شد. از نظر پایداری کف و کارایی شناورسازی، نانوذره Al_2O_3 عملکرد بهتری نشان دادند. به طوری که با استفاده از این نانوذره بازیابی شناورسازی سنگ معدن سولفیدی از ۸۳ به ۹۱ درصد و عیار کنسانتره آن از ۴۴ به ۶۰ درصد افزایش یافت (Cilek and Uysal, 2018). همچنین از نانوذرات طبیعی تالک عمل‌آوری نشده به عنوان جمع‌کننده و افزایش خاصیت آب‌گریزی کوارتز و نیز افزایش بازیابی شناورسازی استفاده شده است (Hajati et al., 2019).

چنگ و همکاران، از طریق روش پلیمریزاسیون امولسیون با استفاده از لیگنین به عنوان مونومر میزبان، یک نانوذره به عنوان جمع‌کننده سنتز کرده‌اند که برای بهبود عملکرد گوگردزایی در طول فرایند شناورسازی استفاده شده است (Cheng et al., 2023).

توانایی نانوذرات پلی‌استایرن برای تسهیل شناورسازی سنگ آهن چادرملو (برای حذف سیلیس از سنگ آهن) بررسی شده

¹ Pyrophyllite

² Smithsonite

³ Dissolved Air Flotation (DAF)



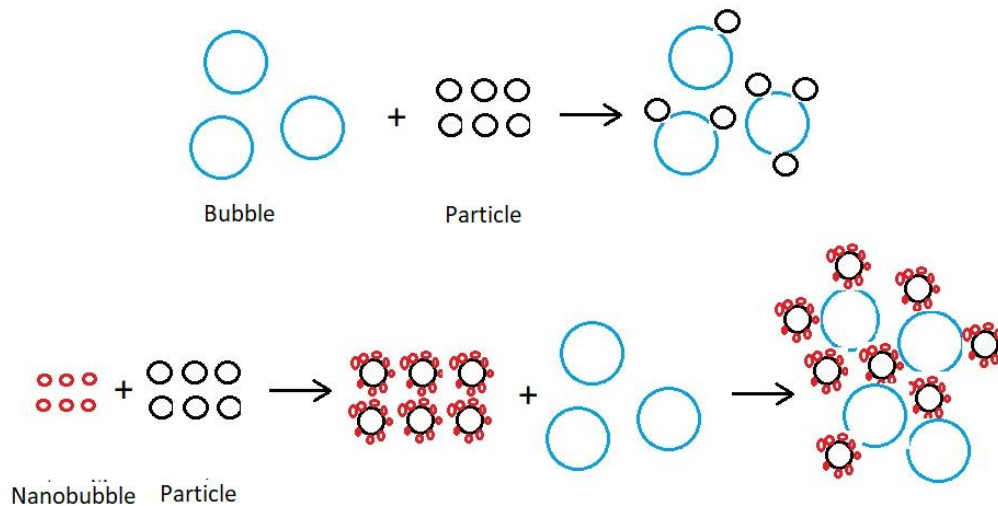


Fig. 4. Comparison between conventional flotation and nanobubble flotation

شکل ۴- مقایسه بین شناورسازی مرسوم و شناورسازی با استفاده از نانوحباب

al., 2012, Liu et al., 2013, Tsai et al., 2007, Etchepare et al., 2017) به طوری که لیو و همکاران نشان دادند که بیش از ۹۹ درصد از نانوذرات سیلیس را می‌توان با شناورسازی از فاضلاب شیشه‌سازی شده حذف کرد (Liu et al., 2013, Liu et al., 2012). در مورد حذف یون‌های Fe^{+3} به‌عنوان رسوبات و حذف نانوذرات $Fe(OH)_3$ در تصفیه آب و فاضلاب، از روش شناورسازی و با به‌کارگیری نانوحباب‌ها استفاده شده است (Etchepare et al., 2017).

بهبود جداسازی نانوذرات اکسید مس، با روش شناورسازی با استفاده از سورفکتانت CTAB و طرح S داخلی ستون شناورسازی انجام شده و درصد بازیابی نانوذرات از حدود ۸۰ به ۹۵ درصد افزایش یافته است (Hu et al., 2015).

جداسازی ذرات ریز اکسید مس از سیلیکا با روش شناورسازی توسط لانگ و همکاران بررسی شده است (Long et al., 2023). آنها روش جدیدی را برای طراحی کلکتورهای شناورسازی که ساختار شبه‌جمینای^۱ با قابلیت تغییر pH را دارند ارائه کرده‌اند تا به عملکرد بهتری از شناورسازی ذرات ریز برسند.

از آنجایی که شناورسازی برای محلول‌ها انجام می‌شود می‌توان هم‌زمان از تکنیک‌های آنالیز محلول مانند اسپکتروفوتومتری برای اندازه‌گیری غلظت محلول و میزان کارایی شناورسازی بهره‌برد (Abdolkarimi-Mahabadi et al., 2021).

در این محلول اسیدی، اسید هیومیک فیبر مانند، از طریق جاذبه بین بخش‌های آب‌گریز، کلوئیدهایی را تشکیل داده که به‌عنوان تور ماهی‌گیری عمل کرده و نانوذرات را به دام انداخته و منجر به افزایش کارایی اتصال حباب به ذره و در نهایت افزایش کارایی جداسازی با روش شناورسازی شده است (Zhang and Guiraud, 2013, Zhang et al., 2017).

در پژوهشی دیگر، جداسازی کامل دی‌اکسید تیتانیوم کلوئیدی (TiO_2) با اندازه ذرات ۵۰ نانومتر، توسط شناورسازی کف در شرایط بهینه با استفاده از سورفکتانت‌های کاتیونی و یا آنیونی انجام شده است. اثرات میزان سورفکتانت، مقدار pH سوسپانسیون، قدرت یونی سوسپانسیون و نرخ جریان گاز بر روی شناورسازی این ذرات کلوئیدی بررسی و مشخص شد که برهم‌کنش کولمبی بین سطوح ذرات باردار TiO_2 و جمع‌کننده‌های یونی نقش غالبی در این سیستم دارد. در نهایت مشخص شد که روش شناورسازی کف می‌تواند در جداسازی ذرات زیر میکرونی TiO_2 در سیستم‌های فتوکاتالیست سوسپانسیونی کاربرد پیدا کند (Shen, 1998). به‌طور مشابه، حذف نانوذرات TiO_2 لخته شده با ته‌نشینی یا شناورسازی برای تصفیه محیط‌های آبی توسط اولیورا و همکاران انجام شده است (Oliveira et al., 2021).

پژوهش‌های متعددی در خصوص جداسازی نانوذرات سیلیس به روش شناورسازی و با کمک نانوحباب و یا سورفکتانت انجام شده است (George et al., 2004, Lien and Liu, 2006, Liu et

¹ Pseudo-Gemini



جدول ۱- فهرست برخی کارهای انجام شده برای جداسازی نانوذرات با روش شناورسازی

Table 1. List of some studies for nanoparticle separation by floatation

No.	Nanoparticle type	Nanoparticle size* (nm)	Employed reagent	Recovery percentage*	Method	Reference
1	TiO ₂	100>	Humic acid	90	Dissolved air floatation	(Zhang and Guiraud, 2013, Zhang et al., 2017)
2	TiO ₂	50	Anionic and cationic surfactant	-	Foam floatation	(Shen, 1998)
3	TiO ₂	100>	Starch	95-100	Dissolved air floatation	(Oliveira et al., 2021)
4	SiO ₂ and Al ₂ O ₃	40-160	CTAB and dowfroth 250	79-86	Froth floatation	(George et al., 2004)
5	SiO ₂	100>	CTAB	-	Dissolved air floatation	(Lien and Liu, 2006)
6	SiO ₂	100>	CTAB	99	Coagulation-floatation	(Liu et al., 2013)
7	SiO ₂	100>	Polyaluminum chloride/sodium oleate	40	Nano-bubble floatation	(Tsai et al., 2007)
8	Fe(OH) ₃	100>	Nano/micro bubble	68	Dissolved air floatation	(Etchepare et al., 2017)
9	CuO	100>	CTAB	~95	Foam floatation	(Hu et al., 2015)
10	CuO	100>	Pseudo-gemini	>90	Floatation	(Long et al., 2023)
11	Graphene oxide nanoribbons	100>	CTAB	-	Froth floatation	(Abdolkarimi-Mahabadi and Manteghian, 2015b)
12	Carbon black	240	Ethoxylated alcohol	70	Froth floatation	(Chungchamroenkit et al., 2009)
13	Carbon nanotubes	-	Ethoxylated alcohol	78	Froth floatation	(Chungchamroenkit et al., 2008)
14	Carbon nanotubes	-	SDBS	71	Froth floatation	(Pornsunthorntawe et al., 2011)

*In some articles, the size of nanoparticles is not reported

شد. وجود CTAB در محلول باعث آب‌گریز شدن نانوساختارها و افزایش عملکرد جذب به حباب‌ها و در نهایت بهبود شناورسازی و جداسازی شد (Abdolkarimi-Mahabadi and Manteghian, 2015b).

چانگ چامرونکیت و همکاران، روش شناورسازی کف را برای جداسازی کربن سیاه^۱ از سیلیکاژل و همچنین خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی به‌کار بردند (Chungchamroenkit et al., 2015b).

¹ Carbon Black

در بیشتر واکنش‌های سنتز نانوساختارها در محلول‌های شیمیایی، نانوذرات به‌صورت سوسپانسیون پایدار باقی می‌مانند و رسوب دادن و جداسازی آنها دشوار است (Abdolkarimi-Mahabadi and Manteghian, 2015a). بنابراین در این حالت می‌توان با استفاده از روش شناورسازی، جداسازی و یا خالص‌سازی نانوذرات را تسهیل کرد. در پژوهش قبلی، برای جداسازی و رقیق‌سازی کمی محلول‌های حاوی نانوروبان‌های اکسید گرافن، از روش شناورسازی کف با به‌کارگیری سورفکتانت CTAB استفاده



Chungchamroenkit et al., 2008, Chungchamroenkit et al., 2004, Pornsunthorntawe et al., 2011)

حال، برخی از چالش‌ها و شکاف‌های پژوهشی در این موضوع وجود دارد:

۱- مکانیسم‌های جذب نانوذرات روی سطوح ذرات و برهم‌کنش آنها با حباب‌های هوا به‌طور کامل شناخته نشده است. درک اساسی از سینتیک جذب و ترمودینامیک نانوذرات بر روی سطوح ذرات و چگونگی تأثیرپذیری آنها از عواملی مانند اندازه نانوذرات، شکل، بار، غلظت، pH و قدرت یونی، نیاز به بررسی سیستماتیک دارند.

۲- اثر نانوذرات بر پایداری کف و ادغام حباب به خوبی ثابت نشده است. نانوذرات با توجه به‌خواص سطحی و غلظت خود ممکن است به‌عنوان کف‌کننده یا کف‌زدا عمل کنند. تعادل بهینه بین پایداری کف و ادغام حباب برای دستیابی به بازایی و درجه شناورسازی بالا بسیار مهم است.

۳- تأثیر محیط‌زیستی و سرنوشت نانوذرات در سیستم‌های شناورسازی به خوبی ارزیابی نشده است. نانوذرات به‌دلیل سمیت، تجمع زیستی و ماندگاری ممکن است خطرات بالقوه‌ای برای سلامت انسان و اکوسیستم‌های آبی ایجاد کنند. روش‌های حذف یا بازیابی نانوذرات از باطله‌ها و پساب‌های شناورسازی باید توسعه و ارزیابی شوند.

در سال‌های اخیر، معرف‌ها و فناوری‌های شناورسازی مبتنی بر نانو مثل تولیدکننده‌های نانوحباب، نقش اساسی در فرایند شناورسازی ایفا می‌کنند. با این حال، جدا از سورفکتانت‌ها و منعقدکننده‌ها/لخته‌کننده‌های سنتی، معرف‌های کمک‌کننده شناورسازی جدید و سازگار با محیط‌زیست هنوز موردنیاز است. خوشبختانه فناوری شناورسازی، پیشرفت‌های زیادی را در بسیاری از ابعاد از جمله تجهیزات فرایندی، اجزا و مواد شناورسازی پشت سر گذاشته است. ولی با این حال روش‌های موجود برای سنتز نانومعرف‌ها و تولید نانوحباب دارای بازده کم، توزیع اندازه حباب غیریکنواخت و پایداری کم هستند که باید در آینده پژوهش‌های بیشتری روی سنتز کنترل شده آنها (اندازه، مقدار و خاصیت آب‌گریزی) انجام شود. همچنین دستگاه‌های تولید نانوحباب بنا به فناوری پیچیده‌شان، گران‌قیمت و در حد مقیاس آزمایشگاهی ساخته شده‌اند. از این‌رو، با وجود پتانسیل بالای روش شناورسازی و محدودیت‌های بیان شده، این روش می‌تواند به‌صورت امیدوارکننده‌ای برای جداسازی، خالص‌سازی و یا حذف نانوذرات از محلول‌ها و یا پساب‌ها به‌طور کارآمد و کم‌هزینه استفاده شود.

۵- نتیجه‌گیری

شناورسازی نانوذرات و ذرات زیرمیکرون از نظریه جمع‌آوری مرسوم مبتنی بر مکانیسم‌های رهگیری و برخورد پیروی نکرده و کارایی جمع‌آوری بسیار کمی را برای نانوذرات پیش‌بینی می‌کند. انتشار براونی و نیروهای کلئیدی به‌شدت بر جمع‌آوری چنین ذراتی توسط حباب‌های هوا در شناورسازی تأثیر می‌گذارند.

نانوذرات ویژگی‌های بسیاری دارند، به‌عنوان مثال فعالیت شیمیایی قوی، واکنش‌پذیری بالا، انرژی آزاد بالای سطح و ظرفیت جذب بالا که همه این ویژگی‌ها می‌تواند به بهبود جداسازی ذرات ریز کمک کند. از طرفی جرم کم و سطح و انرژی زیاد نانوذرات باعث شده تا جذب سطحی غیرانتخابی معرف‌ها، هیدراسیون، کلوخه شدن نانوذرات، احتمال برخورد و جذب کم ذرات به حباب اتفاق بیافتد. این عوامل می‌تواند باعث بازیابی کم نانوذرات، مصرف زیاد معرف‌ها و سرعت کم شناورسازی شود.

به‌طور کلی، برای افزایش کارایی جذب حباب به نانوذرات و در نتیجه بهبود عملکرد شناورسازی نانوذرات، با توجه به خواص نانوذرات و رفتار کلئیدی سوسپانسیون‌ها، موارد زیر حائز اهمیت است:

(الف) استفاده از نانوحباب‌ها و یا نانوحباب‌های عامل‌دار سطحی برای افزایش جاذبه الکترواستاتیک در فرایند شناورسازی.

(ب) افزایش جرم، اندازه ظاهری و آب‌گریزی سطح نانوذرات با اصلاح یا کاهش انرژی سطح نانوذرات.

به این صورت که از طریق تغییر شرایط فیزیکی سوسپانسیون‌ها (تنظیم pH و یا با کمک مواد آلی/جمع‌کننده‌ها) تجمع نانوذرات و متعاقباً افزایش اندازه ذرات اتفاق می‌افتد. در این حالت، رهگیری می‌تواند مکانیسم برخورد غالب بین این ذرات و حباب‌ها شده و حذف آنها با استفاده از شناورسازی تسهیل شود. همچنین بازده شناورسازی را می‌توان با افزایش انتشار براونی و سپس برهم‌کنش کلئیدی از طریق استفاده از نانوحباب و اصلاح سطحی حباب‌ها بهبود بخشید. از طرفی در بحث به‌کارگیری نانوذرات به‌عنوان معرف، علاقه فزاینده‌ای به بررسی پتانسیل نانوذرات به‌عنوان جمع‌کننده‌های شناورسازی وجود دارد. با این



References

- Abarca, C., Ali, M. M. & Pelton, R. H. 2018. Choosing mineral flotation collectors from large nanoparticle libraries. *Journal of Colloid and Interface Science*, 516, 423-430. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.080>.
- Abdolkarimi-Mahabadi, M., Bayat, A. & Mohammadi, A. 2021. Use of UV-Vis spectrophotometry for characterization of carbon nanostructures: a review. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 57, 191-198. <https://doi.org/10.1007/s11237-021-09687-1>.
- Abdolkarimi-Mahabadi, M. & Manteghian, M. 2015a. Chemical oxidation of multi-walled carbon nanotube by sodium hypochlorite for production of graphene oxide nanosheets. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 23, 860-864. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2015.1016608>.
- Abdolkarimi-Mahabadi, M. & Manteghian, M. 2015b. Quantitative separation of graphene oxide nanoribbon by froth flotation. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 36, 924-931. <https://doi.org/10.1080/01932691.2014.941860>.
- Adamson, A. W. & Gast, A. P. 1967. *Physical Chemistry of Surfaces*. 6th Edition. A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc. New York. [Link]
- Ahmadi, R., Khodadadi, D. A., Abdollahy, M. & Fan, M. 2014. Nano-microbubble flotation of fine and ultrafine chalcopryrite particles. *International Journal of Mining Science and Technology*, 24, 559-566. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2014.05.021>.
- Ahmadi, R., Khodadadi Darban, A. & Abdollahy, M. 2013. Flotation of chalcopryrite fine particles in the presence of hydrodynamic cavitation nanobubbles. *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran*, 32(4), 81-91. (In Persian) [Link]
- Ahmadi, S., Mostafapour, F. K., Bazrafshan, E., Esfahani, Z. K. & Khorshid, A. R. 2017. Investigating the efficiency of dissolved air flotation process for aniline removal from aquatic environments. *Journal of Water and Wastewater*, 28(3), 64-73. (In Persian). <https://doi.org/10.2093/wwj.2017.45362>.
- Ahmed, N. & Jameson, G. 1985. The effect of bubble size on the rate of flotation of fine particles. *International Journal of Mineral Processing*, 14, 195-215. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(85\)90003-1](https://doi.org/10.1016/0301-7516(85)90003-1).
- An, M., Liao, Y., Gui, X., Zhao, Y., He, Y., Liu, Z., et al. 2020. An investigation of coal flotation using nanoparticles as a collector. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 40, 679-690. <https://doi.org/10.1080/19392699.2017.1402767>.
- Bai, L., Ma, X., Liu, J., Sun, X., Zhao, D. & Evans, D. G. 2010. Rapid separation and purification of nanoparticles in organic density gradients. *Journal of the American Chemical Society*, 132, 2333-2337. <https://doi.org/10.1021/ja908971d>.
- Bleul, R., Thiermann, R. & Maskos, M. 2015. Techniques to control polymersome size. *Macromolecules*, 48, 7396-7409. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01500>
- Chau, T., Bruckard, W., Koh, P. & Nguyen, A. 2009. A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 150, 106-115. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.003>.



- Chen, S., Tao, X., Cheng, G., Zhu, X. & Gui, D. 2019. A novel method for measuring film thickness of oily bubbles and its effect on attachment time in oily-bubble flotation. *Fuel*, 241, 985-988. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.114>.
- Cheng, G., Zhang, J., Su, H. & Zhang, Z. 2023. A novel collector for high-sulfur bauxite flotation desulfurization. *Separation Science and Technology*, 58, 86-100. <https://doi.org/10.1080/01496395.2022.2103000>.
- Chipfunhu, D., Zanin, M. & Grano, S. 2011. The dependency of the critical contact angle for flotation on particle size—modelling the limits of fine particle flotation. *Minerals Engineering*, 24, 50-57. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.09.020>.
- Cho, S. H., Kim, J. Y., Chun, J. H. & Kim, J. D. 2005. Ultrasonic formation of nanobubbles and their zeta-potentials in aqueous electrolyte and surfactant solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 269, 28-34. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.063>.
- Chungchamroenkit, P., Chavadej, S., Scamehorn, J. F., Yanatatsaneejit, U. & Kitiyanan, B. 2009. Separation of carbon black from silica by froth flotation part 1: effect of operational parameters. *Separation Science and Technology*, 44, 203-226. <https://doi.org/10.1080/01496390802281968>.
- Chungchamroenkit, P., Chavadej, S., Yanatatsaneejit, U. & Kitiyanan, B. 2008. Residue catalyst support removal and purification of carbon nanotubes by NaOH leaching and froth flotation. *Separation and Purification Technology*, 60, 206-214. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.08.009>.
- Chungchamroenkit, P., Yanatatsaneejit, U., Kitiyanan, B., Chavadej, S., Scamehorn, J. F. & Resasco, D. E. 2004. Separation of carbon black from silica by froth flotation technique as an approach for single-walled carbon nanotubes purification. In *Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress Program and Abstracts*. 766. The Society of Chemical Engineers, Japan. <https://doi.org/10.11491/apcche.2004.0.766.0>.
- Cilek, E. C. & Karaca, S. 2015. Effect of nanoparticles on froth stability and bubble size distribution in flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 138, 6-14. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.03.004>.
- Cilek, E. C. & Uysal, K. 2018. Froth stabilisation using nanoparticles in mineral flotation. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 54. <https://doi.org/10.5277/ppmp1889>.
- Crawford, C. B. & Quinn, B. 2017. Microplastic Separation Techniques. In: Crawford, C. B. & Quinn, B. *Microplastic Pollutants*, Ch. 9. 203-218. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809406-8.00009-8>.
- Crawford, R. & Ralston, J. 1988. The influence of particle size and contact angle in mineral flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 23, 1-24. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(88\)90002-6](https://doi.org/10.1016/0301-7516(88)90002-6).
- Dai, Z., Fornasiero, D. & Ralston, J. 2000. Particle–bubble collision models—a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 85, 231-256. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(99\)00030-5](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00030-5).
- Dickinson, E., Ettelaie, R., Kostakis, T. & Murray, B. S. 2004. Factors controlling the formation and stability of air bubbles stabilized by partially hydrophobic silica nanoparticles. *Langmuir*, 20, 8517-8525. <https://doi.org/10.1021/la048913k>.
- Dong, X. 2017. Soft nanoparticle flotation collectors. PhD. Thesis. McMaster University, Hamilton, Canada.



- Drelich, J. & Miller, J. D. 1992. The effect of surface heterogeneity on pseudo-line tension and the flotation limit of fine particles. *Colloids and Surfaces*, 69, 35-43. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(92\)80236-U](https://doi.org/10.1016/0166-6622(92)80236-U).
- Du, Z., Bilbao-Montoya, M. P., Binks, B. P., Dickinson, E., Ettelaie, R. & Murray, B. S. 2003. Outstanding stability of particle-stabilized bubbles. *Langmuir*, 19, 3106-3108. <https://doi.org/10.1021/la034042n>.
- Duan, J., Fornasiero, D. & Ralston, J. 2003. Calculation of the flotation rate constant of chalcopyrite particles in an ore. *International Journal of Mineral Processing*, 72, 227-237. [https://doi.org/10.1016/S03017516\(03\)00101-7](https://doi.org/10.1016/S03017516(03)00101-7).
- Etchepare, R., Azevedo, A., Calgaroto, S. & Rubio, J. 2017. Removal of ferric hydroxide by flotation with micro and nanobubbles. *Separation and Purification Technology*, 184, 347-353. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.05.014>.
- Farrokhpay, S. 2011. The significance of froth stability in mineral flotation-a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 166, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.03.001>.
- Fuerstenau, M., Jameson, G. & Yoon, R. 2007. *Froth Flotation—a Century of Innovation*, SME. Sci-Tech Book News. Portland, USA. [Link]
- Gennes, P. G., Brochard-Wyart, F. & Quéré, D. 2004. *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*, Springer. New York, USA. [Link]
- George, P., Nguyen, A. & Jameson, G. 2004. Assessment of true flotation and entrainment in the flotation of submicron particles by fine bubbles. *Minerals Engineering*, 17, 847-853. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.02.002>.
- Gupta, A. K., Banerjee, P., Mishra, A. & Satish, P. 2007. Effect of alcohol and polyglycol ether frothers on foam stability, bubble size and coal flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 82, 126-137. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.09.002>.
- Hajati, A., Shafaei, S., Noaparast, M., Farrokhpay, S. & Aslani, S. 2016. Novel application of talc nanoparticles as collector in flotation. *RSC Advances*, 6, 98096-98103. <https://doi.org/10.1039/C6RA19276A>.
- Hajati, A., Shafaei, Z., Noaparast, M., Farrokhpay, S. & Aslani, S. 2019. Investigating the effects of particle size and dosage of talc nanoparticles as a novel solid collector in quartz flotation. *International Journal of Mining and Geo-Engineering*, 53, 1-6. <http://doi.org/10.22059/Ijmge.2018.245520.594705>.
- Hassanjani-Roshan, A., Emadoddin, E., Vaezi, M. R. & Koohestani, H. 2023. Evaluation of the performance of polystyrene nanoparticles as a collector for removal of silica from Iron Ore by reverse flotation. *JOM*, 75, 1270-1277. <https://doi.org/10.1007/s11837-022-05673-7>.
- Henderson, R. K., Parsons, S. A. & Jefferson, B. 2009. The potential for using bubble modification chemicals in dissolved air flotation for algae removal. *Separation Science and Technology*, 44, 1923-1940. <https://doi.org/10.1080/01496390902955628>.
- Hewitt, D., Fornasiero, D. & Ralston, J. 1995. Bubble-particle attachment. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 91, 1997-2001. <https://doi.org/10.1039/FT9959101997>.
- Hu, N., Chen, L., Li, Y., Yao, N., Li, H. & Zhang, Z. 2023. Foam fractionation of rosmarinic acid from perilla leaves using surface-modified Al₂O₃ nanoparticle as frother and collector. *Industrial Crops and Products*, 197, 116633. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116633>.



- Hu, N., Li, R., Wu, Z. L., Huang, D. & Li, H. Z. 2015. Intensification of the separation of CuO nanoparticles from their highly diluted suspension using a foam flotation column with S type internal. *Journal of Nanoparticle Research*, 17, 1-11. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-3205-0>.
- Huang, Z., Legendre, D. & Guiraud, P. 2011. A new experimental method for determining particle capture efficiency in flotation. *Chemical Engineering Science*, 66, 982-997. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.12.006>.
- Jiang, K., Liu, J., Wang, Y., Zhang, D. & Han, Y. 2023. Surface properties and flotation inhibition mechanism of air oxidation on pyrite and arsenopyrite. *Applied Surface Science*, 610, 155476. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155476>.
- Khaleghi, A., Ghader, S. & Afzali, D. 2014. Ag recovery from copper anode slime by acid leaching at atmospheric pressure to synthesize silver nanoparticles. *International Journal of Mining Science and Technology*, 24, 251-257. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2014.01.018>.
- Khodakarami, M., Molatlhegi, O. & Alagha, L. 2019. Evaluation of ash and coal response to hybrid polymeric nanoparticles in flotation process: data analysis using self-learning neural network. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 39, 199-218. <https://doi.org/10.1080/19392699.2017.1308927>.
- Kim, H., You, J., Gomez-Flores, A., Solongo, S. K., Hwang, G., Zhao, H., et al. 2019. Malachite flotation using carbon black nanoparticles as collectors: negative impact of suspended nanoparticle aggregates. *Minerals Engineering*, 137, 19-26. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.03.025>.
- Legawiec, K. J. & Polowczyk, I. 2020. Evolution of ideas towards the implementation of nanoparticles as flotation reagents. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 56. <https://doi.org/10.37190/ppmp/130269>.
- Li, C. & Somasundaran, P. 1991. Reversal of bubble charge in multivalent inorganic salt solutions-effect of magnesium. *Journal of Colloid and Interface Science*, 146, 215-218. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(91\)90018-4](https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90018-4).
- Li, C. & Somasundaran, P. 1992. Reversal of bubble charge in multivalent inorganic salt solutions-effect of aluminum. *Journal of Colloid and Interface Science*, 148, 587-591. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90193-P](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90193-P).
- Li, C. & Somasundaran, P. 1993. Reversal of bubble charge in multivalent inorganic salt solutions-effect of lanthanum. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 81, 13-15. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)80230-C](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)80230-C).
- Lien, C. & Liu, J. 2006. Treatment of polishing wastewater from semiconductor manufacturer by dispersed air flotation. *Journal of Environmental Engineering*, 132, 51-57. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2006\)132:1\(51\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2006)132:1(51)).
- Liu, Y., Tourbin, M., Lachaize, S. & Guiraud, P. 2012. Silica nanoparticle separation from water by aggregation with AlCl₃. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51, 1853-1863. <https://doi.org/10.1021/ie200672t>.



- Liu, Y., Tourbin, M., Lachaize, S. & Guiraud, P. 2013. Silica nanoparticles separation from water: aggregation by cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). *Chemosphere*, 92, 681-687. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.03.048>.
- Long, Q., Wang, H., Wang, X., Jiang, F., Zhang, J., Zou, L., et al. 2023. A novel switchable collector for selective flotation of fine copper oxide from silica. *Minerals Engineering*, 199, 108104. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108104>.
- Madzokere, T. C., Rusere, K. & Chiririwa, H. 2021. Nano-silica based mineral flotation frother: synthesis and flotation of platinum group metals (PGMs). *Minerals Engineering*, 166, 106881. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106881>.
- Mekuye, B. & Abera, B. 2023. Nanomaterials: an overview of synthesis, classification, characterization, and applications. *Nano Select*, 4(8), 486-501. <https://doi.org/10.1002/nano.202300038>.
- Miettinen, T., Ralston, J. & Fornasiero, D. 2010. The limits of fine particle flotation. *Minerals Engineering*, 23, 420-437. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.12.006>.
- Mishchuk, N., Ralston, J. & Fornasiero, D. 2012. The analytical model of nanoparticle recovery by microflotation. *Advances in Colloid and Interface Science*, 179, 114-122. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2012.06.008>.
- Murga, R., Rodriguez, C., Amalraj, J., Vega-Garcia, D., Gutierrez, L. & Uribe, L. 2022. Use of polystyrene nanoparticles as collectors in the flotation of chalcopyrite. *Polymers*, 14, 5259. <https://doi.org/10.3390/polym14235259>.
- Nakhaei, F., Mosavi, M. & Sam, A. 2013. Recovery and grade prediction of pilot plant flotation column concentrate by a hybrid neural genetic algorithm. *International Journal of Mining Science and Technology*, 23, 69-77. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2013.01.011>.
- Nasirimoghaddam, S., Mohebbi, A., Karimi, M. & Yarahmadi, M. R. 2020. Assessment of pH-responsive nanoparticles performance on laboratory column flotation cell applying a real ore feed. *International Journal of Mining Science and Technology*, 30, 197-205. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2020.01.001>.
- Nazari, M. & Ayati, B. 2018. Investigation of anionic surfactant removal using unipolar electro-flotation and electro-coagulation. *Journal of Water and Wastewater*, 29(3), 54-65. (In Persian). <https://doi.org/10.22093/wwj.2017.72005.2316>.
- Neisiani, A. A., Saneie, R., Mohammadzadeh, A., Wonyen, D. & Chelgani, S. C. 2023. Biodegradable hematite depressants for green flotation separation-an overview. *Minerals Engineering*, 199, 108114. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108114>.
- Nguyen-Van, A. 1994. The collision between fine particles and single air bubbles in flotation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 162, 123-128. <https://doi.org/10.1006/jcis.1994.1016>.
- Nguyen-Van, A. & Kmetz, S. 1994. Probability of collision between particles and bubbles in flotation: the theoretical inertialess model involving a swarm of bubbles in pulp phase. *International Journal of Mineral Processing*, 40, 155-169. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(94\)90041-8](https://doi.org/10.1016/0301-7516(94)90041-8).



- Nguyen, A. V., George, P. & Jameson, G. J. 2006. Demonstration of a minimum in the recovery of nanoparticles by flotation: theory and experiment. *Chemical Engineering Science*, 61, 2494-2509. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.11.025>.
- Oliveira, H. A., Azevedo, A. & Rubio, J. 2021. Removal of flocculated TiO₂ nanoparticles by settling or dissolved air flotation. *Environmental Technology*, 42, 1001-1012. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1650123>.
- Olszok, V., Rivas-Botero, J., Wollmann, A., Benker, B. & Weber, A. P. 2020. Particle-induced nanobubble generation for material-selective nanoparticle flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 592, 124576. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124576>.
- Owusu, C., Quast, K. & Addai-Mensah, J. 2016. The use of canola oil as an environmentally friendly flotation collector in sulphide mineral processing. *Minerals Engineering*, 98, 127-136. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.08.003>.
- Padervand, M. 2021. Reusable porous Na (SiAl) O₆. xH₂O/NiFe₂O₄ structure for selective removal of heavy metals from waste waters. *Google Patents*, US11014082B2.
- Padervand, M., Asgarpour, F., Akbari, A., Eftekhari Sis, B. & Lammel, G. 2019. Hexagonal core-shell SiO₂ [-MOYI] Cl- Ag nanoframeworks for efficient photodegradation of the environmental pollutants and pathogenic bacteria. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 29, 1314-1323. <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01095-2>.
- Padervand, M., Ghasemi, S., Hajiahmadi, S., Rhimi, B., Nejad, Z. G., Karima, S., et al. 2022a. Multifunctional Ag/AgCl/ZnTiO₃ structures as highly efficient photocatalysts for the removal of nitrophenols, CO₂ photoreduction, biomedical waste treatment, and bacteria inactivation. *Applied Catalysis A: General*, 643, 118794. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118794>.
- Padervand, M., Nasiri, F., Hajiahmadi, S., Bargahi, A., Esmaeili, S., Amini, M., et al. 2022b. Ag@ Ag₂MoO₄ decorated polyoxomolybdate/C₃N₄ nanostructures as highly efficient photocatalysts for the wastewater treatment and cancer cells killing under visible light. *Inorganic Chemistry Communications*, 141, 109500. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109500>.
- Pan, G., Zou, D. & Wang, Z. 2021. Flotation of smithsonite from Quartz using pyrophyllite nanoparticles as the natural non-toxic collector. *Frontiers in Chemistry*, 9, 743482. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.743482>.
- Pornsunthorntawee, O., Chuaybumrung, S., Kitiyanan, B. & Chavadej, S. 2011. Purification of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) by acid leaching, NaOH dissolution, and froth flotation. *Separation Science and Technology*, 46, 2056-2065. <https://doi.org/10.1080/01496395.2011.585626>.
- Pyke, B., Fornasiero, D. & Ralston, J. 2003. Bubble particle heterocoagulation under turbulent conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 265, 141-151. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00345-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00345-X).
- Ralston, J., Fornasiero, D. & Hayes, R. 1999. Bubble-particle attachment and detachment in flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 56, 133-164. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(98\)00046-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(98)00046-5).
- Ralston, J., Fornasiero, D. & Mishchuk, N. 2001. The hydrophobic force in flotation-a critique. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 192, 39-51. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00715-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00715-4).



- Ramin, N. A., Ramachandran, M. R., Saleh, N. M., Mat Ali, Z. M. & Asman, S. 2023. Magnetic nanoparticles molecularly imprinted polymers: a review. *Current Nanoscience*, 19, 372-400. <https://doi.org/10.2174/1573413718666220727111319>.
- Reay, D. 1973. Removal of fine particles from water by dispersed air flotation. PhD. Thesis, McGill University, Montreal, Canada. [Link]
- Shen, Y. H. 1998. Colloidal titanium dioxide separation from water by foam flotation. *Separation Science and Technology*, 33(16), 2623-2635. <https://doi.org/10.1080/01496399808545323>.
- Sirota, V., Selemenev, V., Kovaleva, M., Pavlenko, I., Mamunin, K., Dokalov, V., et al. 2018. Preparation of crystalline Mg(OH)₂ nanopowder from serpentinite mineral. *International Journal of Mining Science and Technology*, 28, 499-503. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2017.12.018>.
- Trahar, W. 1981. A rational interpretation of the role of particle size in flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 8, 289-327. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(81\)90019-3](https://doi.org/10.1016/0301-7516(81)90019-3).
- Trahar, W. & Warren, L. 1976. The flotability of very fine particles-a review. *International Journal of Mineral Processing*, 3, 103-131. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(76\)90029-6](https://doi.org/10.1016/0301-7516(76)90029-6).
- Tsai, J. C., Kumar, M., Chen, S. Y. & Lin, J. G. 2007. Nano-bubble flotation technology with coagulation process for the cost-effective treatment of chemical mechanical polishing wastewater. *Separation and Purification Technology*, 58, 61-67. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.07.022>.
- Wang, A., Evans, G. & Mitra, S. 2023. A review of bubble surface loading and its effect on bubble dynamics. *Minerals Engineering*, 199, 108105. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108105>.
- Wark, I. W. 2002. The physical chemistry of flotation. I. The significance of contact angle in flotation. *The Journal of Physical Chemistry*, 37, 623-644. <https://doi.org/10.1021/j150347a008>.
- Wen, L. H., Ismail, A. B., Menon, P., Saththasivam, J., Thu, K. & Choon, N. K. 2011. Case studies of microbubbles in wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment*, 30, 10-16. <https://doi.org/10.5004/dwt.2011.1217>.
- Yang, S. & Pelton, R. 2011. Nanoparticle flotation collectors II: the role of nanoparticle hydrophobicity. *Langmuir*, 27, 11409-11415. <https://doi.org/10.1021/la2016534>.
- Yang, S., Pelton, R., Montgomery, M. & Cui, Y. 2012. Nanoparticle flotation collectors III: the role of nanoparticle diameter. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4, 4882-4890. <https://doi.org/10.1021/am301215h>.
- Yang, S., Pelton, R., Raegen, A., Montgomery, M. & Dalnoki-Veress, K. 2011. Nanoparticle flotation collectors: mechanisms behind a new technology. *Langmuir*, 27, 10438-10446. <https://doi.org/10.1021/la2016534>.
- Yang, S., Razavizadeh, B. B. M., Pelton, R. & Bruin, G. 2013. Nanoparticle flotation collectors. The influence of particle softness. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5, 4836-4842. <https://doi.org/10.1021/am4008825>.
- Yap, R. K., Whittaker, M., Diao, M., Stuetz, R. M., Jefferson, B., Bulmus, V., et al. 2014. Hydrophobically-associated cationic polymers as micro-bubble surface modifiers in dissolved air flotation for cyanobacteria cell separation. *Water Research*, 61, 253-262. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.05.032>.



- Zanin, M., Wightman, E., Grano, S. & Franzidis, J. P. 2009. Quantifying contributions to froth stability in porphyry copper plants. *International Journal of Mineral Processing*, 91, 19-27. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2008.11.003>.
- Zhang, M. & Guiraud, P. 2013. Elimination of TiO₂ nanoparticles with the assist of humic acid: influence of agglomeration in the dissolved air flotation process. *Journal of Hazardous Materials*, 260, 122-130. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.05.002>.
- Zhang, M. & Seddon, J. R. 2016. Nanobubble–nanoparticle interactions in bulk solutions. *Langmuir*, 32, 11280-11286. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02419>.
- Zhang, M., Trompette, J. L. & Guiraud, P. 2017. Role of humic acid in enhancing dissolved air flotation for the removal of TiO₂ nanoparticles. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56, 2212-2220. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04572>.



© The Author(s)

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)