

POLİSAKKARİTLERİN FLOTASYONDA BASTIRICI OLARAK KULLANIMI VE SOĞURUM MEKANİZMALARI

The Use of Polysaccharides as Depressant in Flotation and Their Adsorption Mechanisms

Özlem BIÇAK^(*)
Zafir EKMEKÇİ^(**)

ÖZET

Organik bastırıcıların flotasyonda kullanımı seçimli olmadıklarının düşünülmesi nedeniyle sınırlı kalmıştır. Ancak, son yıllarda yapılan araştırmalarda polisakkarit türü organik bastırıcıların, özellikle CMC gibi bir fonksiyonel grupla yer değiştirme yaparak kimyasal yapısı yeniden düzenlenmiş polisakkaritlerin, seçimli bastırıcı olarak kullanılacakları ve hatta sülfürlü minerallerin seçimli flotasyonunda kullanılan inorganik bastırıcıların yerini alabilecekleri ortaya konmuştur. Polisakkaritlerin temelde mineral yüzeyinde bulunan metal oksit/hidroksit bileşikleriyle tepkimeye girerek soğruldukları belirtilmektedir. Bununla beraber, kullanılan polisakkarit bastırıcının kimyasal yapısı ve minerallerin yüzey özelliklerine bağlı olarak hidrojen ve hidrofobik bağ oluşturarak da soğurum gerçekleşebilmektedir. Bu yazıda farklı kimyasal ve yapısal özelliklere sahip polisakkarit türü bastırıcıların soğurum mekanizmaları detaylı olarak tartışılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Flotasyon, Bastırıcılar, Polisakkaritler, Sülfürlü Mineraller

ABSTRACT

The use of organic depressants in flotation remained restricted for very long times since they were considered as non-selective depressants. However, recent research works have shown that polysaccharides, particularly with modified chemical structure, could be used as selective depressants and they were promising selective depressants that could replace the inorganic modifiers in differential flotation of sulphide minerals. The main adsorption mechanism of the polysaccharides occurs through interaction with the metal oxide/hydroxide species at the surface of minerals. In addition to that depending on chemical structure of the polysaccharides and surface properties of the minerals, adsorption can also take place through hydrogen and hydrophobic bonding. In this paper, adsorption mechanisms of various polysaccharides having different chemical and structural properties are discussed in detail.

Keywords: Flotation, Depressants, Polysaccharides, Sulfide Minerals

^(*) Hacettepe Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Beytepe, Ankara, ozlembicak@hotmail.com

^(**) Hacettepe Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Beytepe, Ankara

1.GİRİŞ

Polimerler molekül ağırlıkları çok yüksek (10 000'in üzerinde) olan ve çok sayıda OH polar grubu içeren organik bastırıcılardır ki bu özellikleri onların bastırıcı etkilerinin temelini oluşturur. Polisakkaritlerin temel yapı birimi şeker monomerleridir. Çeşitli polisakkaritler bu monomerlerin farklı şekillerde bir araya gelmesiyle oluşur.

Organik polimerler farklı polar gruplar içerebilirler;

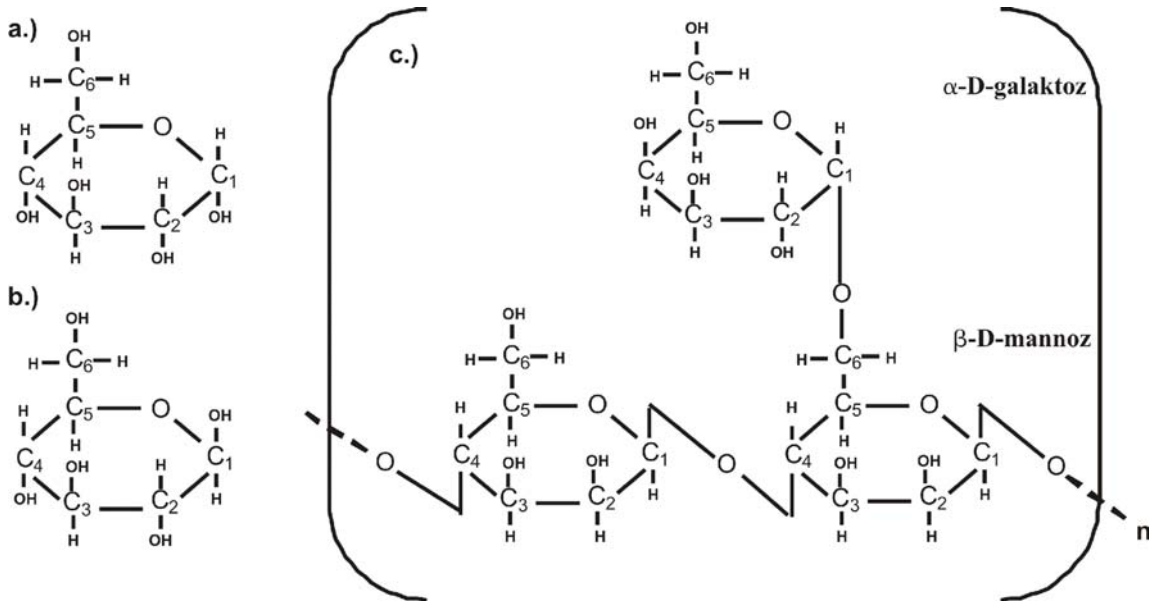
- Anyonik (-COOH, -OSO₃H, -SO₃H); guar gum, CMC, poliakrilatlar, selüloz zamklar, modifiye edilmiş lignin sülfonatlar, karboksi etil selüloz (CEC) vb.
- Katyonik (-NH₂, NH) ; polivinil amin
- Nötr (OH, CO);nişastalar, dekstrin, arap zamkı, tanen türevleri, oksiselüloz vb...
- Zamk gibi Amfoterik (anyonik ve katyonik) yapılar.

Organik bastırıcılar kimyasal yapılarına göre üç temel grupta incelenebilirler;

- I. Poliglitol Eterler: R(OC₂H₄)_n.OH
- II. Polisakkaritler: CMC, arap zamkı, nişasta, dekstrin, selüloz
- III. Polifenoller : Bu gruba örnek olarak tanen ve kueba (quebracho) verilebilir (Lovell, 1982).

Bu üç temel bastırıcı grubu içinde en yaygın kullanılan grup polisakkarit grubu ve türevleridir. Polisakkaritler doğal ürünlerdir ve çok az bir değişimle başarılı bir şekilde kullanılabilirler (Laskowski vd., 2000). Son yıllarda yapılan çalışmalarda bu bastırıcıların seçimliliğini artırmak için yapıları değiştirilmektedir (Laskowski ve Liu, 1999a). Polisakkaritler genel olarak nişasta, dekstrin ve guar gum gibi doğal polisakkaritler ve CMC (karboksimetil selüloz) gibi doğal polisakkaritlere fonksiyonel gruplar eklenerek yapıları değiştirilmiş polisakkaritler (modified polymers) olarak sınıflandırılabilirler. Polisakkaritlerin soğurum mekanizmaları temel olarak bu sınıflandırılmaya göre incelenmektedir. Bunlara ek olarak, son yıllarda üretilen düşük molekül ağırlıklı sentetik polimerler de (PAM, poliakrilamid polimerler) mevcuttur. Cytec tarafından üretilen S-7260, S-7262, S-7261 gibi bastırıcılar sülfürlü minerallerin flotasyonunda demir sülfürleri bastırma için önerilmektedir. S-8860 ve S-9349 kodlu bastırıcılar ise talk, pirofillit, serpantin, olivin ve piroksen gibi Mg silikatların bastırılmasında kullanılmaktadır (CYTEC, 2002).

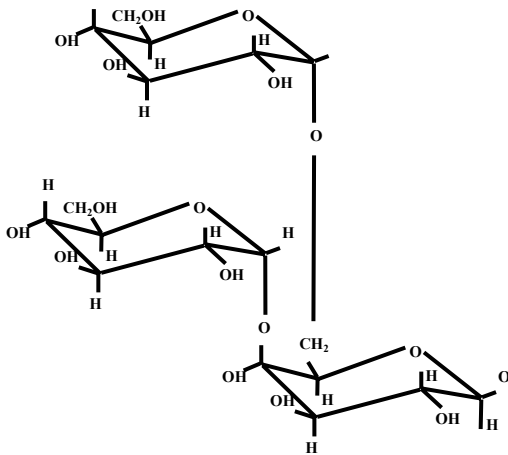
Nişasta ve selüloz dairesel bir yapıda olup temel yapı birimlerinde beş karbon ve bir oksijen atomu içerirler. İksinin de temel yapı birimi D-glikozdur. Fakat 1. karbon atomuna bağlanan hidroksit grubunun pozisyonu farklıdır. Birinci karbona (C₁) bağlanan OH grubu α ve β olmak üzere iki farklı şekilde bağlanabilir (Şekil 1).



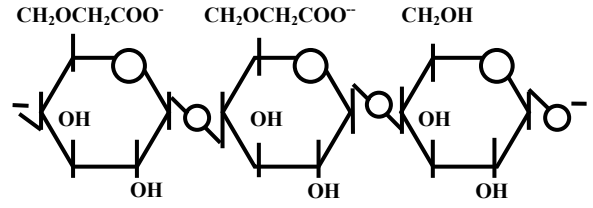
Şekil 1. a) α D-glikoz yapısı (nişasta ve dekstrin yapısı) b) β D-glikoz yapısı (selüloz yapısı) c) Galaktomannan yapısı (guar gum yapısı) (Laskowski vd., 2000)

Nişasta : Doğal mısır nişastası, patates nişastası gibi ya da çözünürlüğü daha yüksek dekstrini oluşturmak için kısmen hidrolize olmuş nişastalar olarak kullanılmaktadır. Her ikisi de α -D glikoz yapısına sahiptir. Nişasta doğrusal amiloz (α D-glikoz yapısında olup 1. ve 4.karbon atomlarından bağlanır) ve dallı yapıdaki amilopektinden (α D-glikoz monomeridir fakat bu monomer hem 1. ve 4. karbon atomlarından, hem de 1. ve 6. karbon atomlarından bağlanır) oluşmaktadır ve sıcak suda çözünmektedir. (Rath vd., 1999).

Dekstrin: Dekstrin amilopektine benzer dallı bir yapıdadır. α D-glikoz yapısındadır ve soğuk suda çözünürlüğü nişastaya göre daha yüksektir. Dekstrin nişastanın kuvvetli asidik koşullarda ısıl bozunması (thermal degradation) sonucu oluşmaktadır. Dekstrin ve nişasta arasındaki tek yapısal fark, dekstrinin daha küçük ve dallı bir yapıya sahip olmasıdır. Nişasta ise daha büyük (birkaç milyon molekül ağırlığında) moleküllere sahiptir ve hem doğrusal amiloz hem de dallı yapıda amilopektin içerir. Halka glikoz yapısındaki hidroksit grupları (OH) molekül zincirinin sadece bir tarafında toplanacak şekilde hareket ederler ve toplandıkları tarafı hidrofilik yaparlar (Şekil 2). Dekstrin sulu çözeltilerde heliks oluşturur. Heliks bir kıvrımda 6 glikoz monomeri içeren çok kıvrımlı bir yapıdır. Heliksin iç kısmı CH grupları sayesinde hidrofobik olurken dış kısmı OH grupları sayesinde hidrofilik olur. Dekstrin daha çok dağıtıcı (dispersant) ve bastırıcı, nişasta ise flokülant olarak kullanılmaktadır.



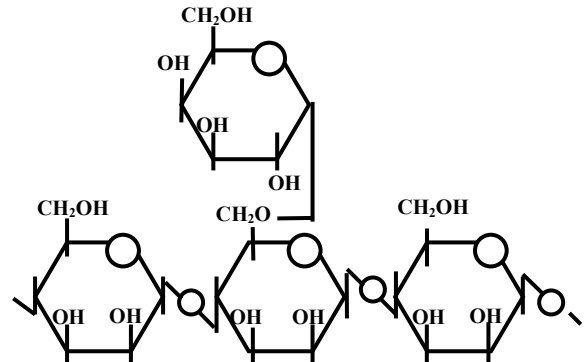
Şekil 2. Dekstrinin moleküler yapısı (Valdivieso vd., 2004)



Şekil 3. CMC'nin molekül yapısı (Shortridge vd., 2000)

Selüloz : Selüloz doğal bir polisakarittir fakat hiçbir zaman bu halde kullanılmaz, sadece değişikliğe uğrarsa, yani karboksümetil selüloz (CMC) haline modifiye edilirse kullanılabilir. CMC selülozün en yaygın türevidir (Şekil 3) ve genellikle talk bastırıcısı olarak kullanılmaktadır (Laskowski vd, 2000). Dış yapısındaki OH grupları nedeniyle oldukça yüksek negatif yüke sahiptir (Robertson, 2003). Selüloz temelde doğrusal bir polimerdir. β D-glikoz monomerlerinin 1. ve 4. karbon atomlarından bağlanır. Bir monomerde fonksiyonel gruplarla yerdeğiştirme yapabilen hidroksit grup sayısına yer değiştirme derecesi (degree of substitution=DS) denir. CMC'nin en yüksek DS değeri 3'tür. Ancak endüstride kullanılan CMC'ler için bu ideal durum mümkün değildir ve hepsinin DS'i üçten küçüktür. CMC Cu-Ni sülfür cevherlerde bulunan silikatları bastırmak için ve alkali pH'ta Cu ile aktive edilmiş sfaleriti yüzdürürken galeni bastırmak için kullanılmıştır (Laskowski ve Liu, 1999a).

Doğal Zamklar (Gums): Bunlar arap zamkı, kitre zamkı ve guar gum olarak kullanılabilirler. Guar gum yüksek molekül ağırlığı nedeniyle güçlü flokülant özelliğe sahiptir (Şekil 4). Silisli mineralleri ve talkı bastırmak için kullanılırlar (Harris vd., 1999, CYTEC, 2002).



Şekil 4. Guar Gum 'ın moleküler yapısı (Shortridge vd.,2000)

2. POLİSAKARİTLERİN SOĞURULMA MEKANİZMALARI

Organik polimerler yapılarına ve kullandıkları ortamda bulunan minerallerin yüzey özelliklerine bağlı olarak farklı mekanizmalarla yüzeye soğurulurlar.

Polisakkaritlerin flotasyonda kullanımı ile ilgili genel kaygı öncelikle hidrojen bağları ile mineral yüzeyine soğruldukları düşünüldüğünden seçimli olmadıkları ve işlevlerinin önceden tahmin edilemediği şekildeydi. Ancak son yıllarda yapılan çalışmalar polisakkaritlerin soğurulma mekanizmasının hidrojen bağlarından çok daha karmaşık olduğunu göstermektedir. Polisakkaritlerin mineral yüzeyindeki metal hidroksitlerle etkileşimleri sayesinde soğuruldukları belirlenmiştir (Laskowski ve Liu, 1999b).

Farklı pH'larda farklı metal-hidroksitlerin oluşması ve polisakkaritlerin farklı metal-hidroksitlere farklı derecelerde ilgi göstermesi bu polimerlerin seçimli olarak yüzeye soğurulmasına ve dolayısıyla minerallerin seçimli olarak flotasyon ile ayrılabilmesini sağlamaktadır. Bu konuda yapılan çalışmalar soğurulma mekanizmaları hakkında bilgi vermekle birlikte henüz soğurum mekanizmaları tam olarak açıklanamamış ve karanlıkta kalan noktaları aydınlatmak için hala birtakım çalışmaların yapılması gerekmektedir.

Safsızlık içermeyen saf polisakkaritler için polimer zincirindeki tek polar grup hidroksit gruplarıdır (Laskowski ve Liu, 1999b). Hidroksit grupları polimere hidrofilik özellik kazandırmakta ve dolayısıyla bastırıcı olarak kullanılabilirler.

Bununla beraber doğal olarak bulunan polisakkaritler her zaman değişik miktarlarda karboksil, fosfat ve amino asit grubu gibi safsızlıklar içerirler. Bu safsızlıkların miktarı polisakkarit türüne, yapılarına, kaynağına ve üretim prosesine bağlı olarak değişmektedir. Ancak genellikle %1'den az miktarda buldukları bilinmektedir (Gracza, 1965). Bu nedenle bu safsızlıkların polisakkaritlerin soğurum mekanizmalarına çok fazla etki etmedikleri görülmüştür.

Polisakkaritlerin soğurum mekanizmalarını açıklamak amacıyla ortaya konan en önemli kuramlar; hidrojen bağları (Afenya, 1982; Balajee

ve Iwasaki, 1969; Hanna, 1973), hidrofobik etkileşim (Wie ve Fuerstenau, 1974) ve kimyasal kompleks oluşumu kuramlarıdır (Tomasik ve Schilling, 1998; Somasundaran, 1969; Weissenborn vd., 1995; Raju vd., 1997; Khosla vd., 1984).

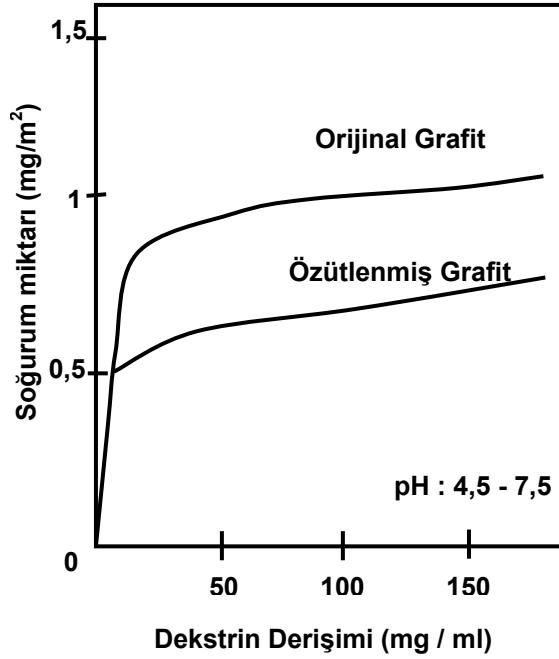
2.1. Hidrofobik Etkileşimle Soğurum

Bu kuramın dekstrin ve guar gum gibi yüksüz ya da çok az bir yüke sahip olan polisakkaritlerin talk, grafit gibi doğal hidrofobik minerallere ve soğurumun pH'tan bağımsız gerçekleştiği minerallere soğurumunda geçerli olduğu düşünülmektedir.

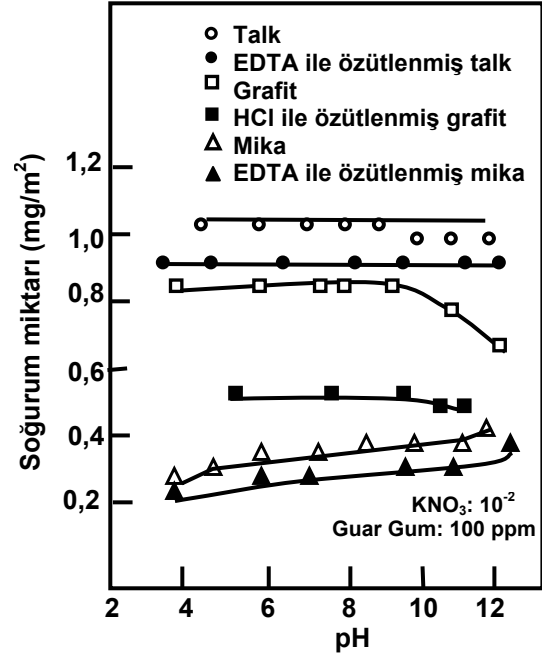
Dekstrinin grafit yüzeyine soğurumu ile ilgili yapılan bir çalışmada grafit yüzeyi HCl ile özütlendiğinde dekstrin soğurumunun azaldığı görülmüştür (Şekil 5). Yapılan bu çalışmada orijinal grafit analizinde % 0,13 Fe, % 0,02 Al, % 0,06 Ca ve % 0,03 Mg bulunurken, grafit HCl ile özütlendiğinde bu oranların % 0,07 Fe, % 0,004 Ca, ve % 0,002 Mg olmak üzere azaldığı görülmüştür. Bu çalışma ile dekstrinin büyük oranda bu metal katyonlarla etkileşimde bulunarak yüzeye soğurulduğu da desteklenmiş olmaktadır.

Benzer sonuçlar guar gumın kullanıldığı bir çalışmada da elde edilmiştir (Rath vd., 1999). Guar gum, hidrofobik mineraller (talk, grafit) ve mika kullanılarak yapılan bu çalışmada hidrofobikliği en fazla olan talkta soğurum yoğunluğunun en fazla olması ve en düşük hidrofobikliğe sahip mika yüzeyine guar gum soğurum miktarının en az olması hidrofobik etkileşimle soğurulma hipotezini destekler niteliktedir. Ancak aynı çalışmada talk ve mika; metal katyonlarıyla bileşik oluşturarak metal oksit/hidroksit derişimini azaltan EDTA (ethylenedinitrilotetraacetic acid) ile, grafit ise HCl ile özütlendiğinde guar gum soğurum miktarlarının önemli oranda azalması öncelikli soğurum mekanizmasının hidrofobik etkileşim olmadığını ve etkileşimin metal katyonlarla ilişkili olduğunu göstermiştir (Şekil 6).

Metal katyonların derişiminin azalması bastırmada etkili tür olduğu düşünülen metal oksit/hidroksit derişiminin azalması ve dolayısıyla mineral yüzeyine daha az polisakkarit soğurumu ile sonuçlanmıştır.



Şekil 5. Dekstrinin grafitte soğurumu (Nyamekye vd., 1993a)



Şekil 6. Guar gum'ın talk, grafit ve mikaya soğurumu (Rath vd., 1999)

Bu sonuçlar, hidrofobik etkileşimin polisakkaritlerin soğurumunda etkili olabildiğini ancak yüzeyde oluşan metal oksit/hidroksit bileşiklerinin soğurumda daha baskın bir rol oynadığını göstermektedir.

2.2. Hidrojen Bağları ile Soğurum

Bu kurama göre polisakkaritlerin soğurumu polisakkarit ile mineral yüzeyindeki hidroksit grupları arasında oluşan hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır (Bakinov vd., 1964). Ancak yapılan birçok araştırma soğurumun hidrojen bağlarından çok daha karmaşık olduğunu göstermektedir. Her ne kadar soğurumda hidrojen bağı oluşuyorsa da asıl mekanizma metal hidroksitlerle polisakkaritler arasındaki etkileşim sonucunda oluşmaktadır.

2.3. Metal hidroksitlerle Etkileşim ve Brønsted Asit Baz Kavramı

En son ortaya konan ve günümüzde halen en geçerli olan bu kurama göre polisakkaritler minerallere yüzeylerindeki metal hidroksitlerle etkileşimleri sayesinde soğurulmaktadır. Polisakkaritlerle metal hidroksitler arasında oluşan bu etkileşim bir Brønsted asit-baz tepkimesi olup polisakkaritler mineral yüzeyine

metal katyonuyla yaptıkları kimyasal bağ ile soğurulmaktadır (Laskowski vd., 2000).

Bu konuyla ilgili olarak yapılan birçok çalışmanın sonuçlarına dayanarak bazı genellemeler yapılabilmektedir. Örneğin, herhangi bir fonksiyonel grup ile yer değiştirme yapmamış (un-substituted) olan doğal polisakkaritler, sahip oldukları tek polar grup olan hidroksit grupları sayesinde sadece mineral yüzeyindeki metal hidroksit türleriyle etkileşime girmektedirler. Bununla beraber maksimum soğurum metal katyonunun oksit veya hidroksitinin sıfır yük noktasındaki pH değerine uyan pH aralığında (pH_{iep}), yani metal hidroksit oluşumunun en yüksek olduğu pH aralığında gerçekleşmektedir (Laskowski ve Liu, 1999a).

Uygulamada karşılaşılan en ciddi sorun mevcut ticari polimerlerin seçimli olmamasından dolayı mineral yüzeyine soğurumunda seçimli olmamasıdır. Bu durum polimer zincirine katı yüzeyleri ile kompleks yapan seçimli fonksiyonel grupların yerleştirilmesi gereğini ortaya çıkarmıştır (ör; CMC). Herhangi bir fonksiyonel gruba yer değiştirme yapmış olan polisakkaritlerde ise polisakkaritin hem hidroksit grubu hem de karboksil grubu soğurumda etkili olmaktadır.

Polisakkaritlerin soğurum mekanizması modifikasyona uğramış ve modifikasyona uğramamış doğal polisakkaritlerin soğurumu olmak üzere bu iki grubu temsil eden CMC ve dekstrin örnekleri üzerinde tartışılarak incelenecektir. Bu teori Brønsted asit-baz kavramı üzerine oturtulmuştur.

2.3.1. Brønsted Asit-Baz Kavramı

Doğal polisakkaritler neden metal katyonlarıyla değil de metal hidroksitlerle etkileşimde bulunurlar ve bazı metal hidroksitlerle etkileşimleri neden daha güçlüdür? Polisakkaritlerin sülfürlü mineral yüzeyindeki metal hidroksitlerle etkileşiminin belirlenmesinden sonra akla gelecek ilk soru neden polisakkaritlerin farklı metal hidroksitlere farklı derecelerde ilgi gösterdikleridir. Örneğin, Si-OH, Fe-OH, Pb-OH, Ni-OH ve Mg-OH ..vb birçok metal hidroksite, aynı polisakkaritin soğurulma yoğunluğunun oldukça farklı olduğu gözlenmiştir. Bu soru hala tam olarak cevaplanamamış olmakla birlikte, bu konudaki araştırmalar devam etmektedir. Bu durumun açıklanmasında kullanılan en geçerli kuramlardan biri de asit-baz etkileşim kuramıdır. Mineral süspansiyonlarında mineral yüzeyindeki hidroksit (OH) grupları proton alabilir veya proton verebilirler. Proton veriyorsa Brønsted asit,

proton alıyorsa Brønsted baz gibi davranırlar.

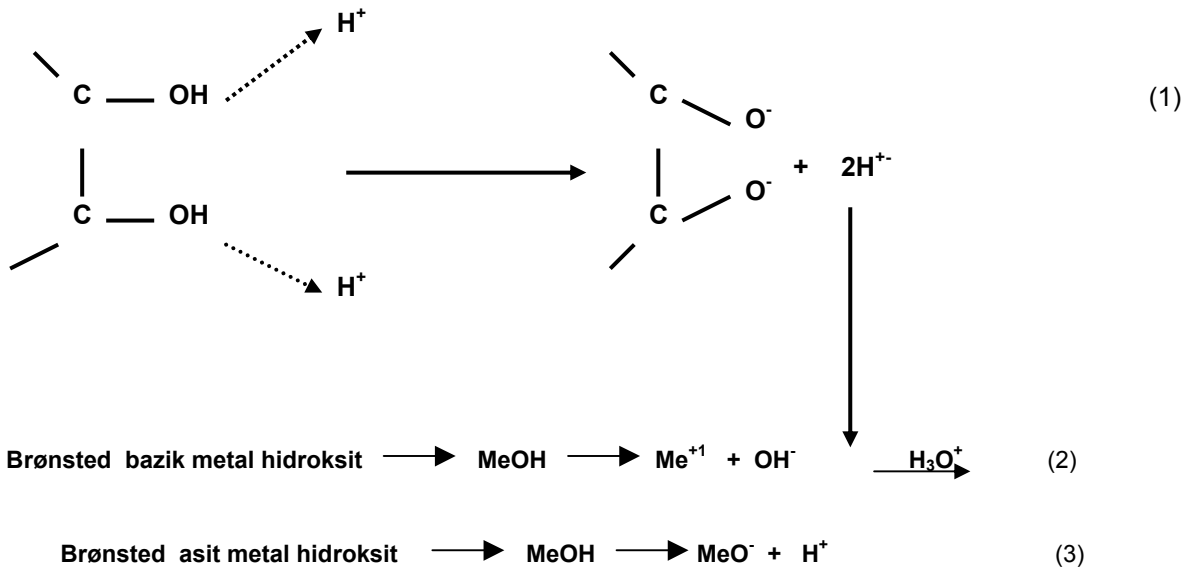
Polisakkaritlerin hidroksit gruplarının metal hidroksitler ile etkileşimleri sırasında Brønsted asit gibi davrandığı düşünülmektedir (tepkime 1). Bu durum iki deneysel gözlemlerle desteklenmektedir.

1. Brønsted asit özelliği gösteren polisakkaritler i.e.p.'i ~ 2 olan, yani oldukça güçlü Brønsted asit özellik gösteren (tepkime 3) kuvars yüzeyine çok az miktarda soğurulurlar.

2. Polisakkaritler yüzeyde açığa çıkan ve Lewis asitleri olan yüzeyin metal iyonlarıyla (katyonlarla) etkileşimde bulunmazlar.

Tepkime 3'de de görüldüğü gibi çözeltide Brønsted asit özellik gösteren metal oksit/hidroksitlerle (ör; kuvars), çözeltide Brønsted asit özellik gösteren polisakkaritler ile asit-baz etkileşimine giremezler.

Hidroksit gruplarının Brønsted asitliği veya bazlığı, OH grubunun bağlandığı metal atomunun yarıçapına, koordinasyon sayısına ve değerliğine bağlıdır (Schindler ve Stumm, 1987). Eğer metal atomunun göreceli olarak elektron ilgisi fazlaysa proton $[H^+]$ oksijen tarafından daha az tutulur ve böylece OH^- grubunun asitliği artar.



Benzer yorumlar polisakkarit zincirindeki hidroksit gruplarının asitliği veya bazlığı için de yapılabilir. Tepkime 1'de görüldüğü gibi polisakkaritin hidroksit grubu metal hidroksitlerle etkileşimi sırasında proton $[H^+]$ vererek Brønsted asit olurken, metal hidroksitin hidroksit grubu tepkime 2'de görüldüğü gibi proton $[H^+]$ alarak Brønsted baz olmaktadır. Dolayısıyla bu etkileşimde bir Brønsted asit-baz etkileşimi olmaktadır. Bu açıklamalara göre metal hidroksitin Brønsted asit veya bazlığı hidroksit grubunun çözeltideki davranımını da belirlemektedir (tepkime 1-2-3).

Katı metal oksitler için i.e.p. (sıfır yük noktası), yüzeydeki OH gruplarının asitliliği ve bazlılığının bir göstergesi olarak bilinir. Katı yüzeyi (mineral yüzeyi) polisakkaritle etkileşimi esnasında OH grubu verir ve pozitif yüklü olur. OH gruplarının yüzeye geri dönebileceği pH değeri sıfır yük noktasına karşılık gelmektedir. Buna göre yüksek i.e.p değeri bazik bir yüzeyi gösterirken düşük i.e.p ise asidik bir yüzeyi göstermektedir.

Kurşun, nikel ve magnezyum oksit ve hidroksitlerinin hepsi yüksek i.e.p.'e (pH=10-12 arasında) sahiplerdir (Laskowski ve Liu, 1989a ; Nyameke ve Laskowski 1993; Parks 1965). Dolayısıyla galen, heazlewoodite (Ni_3S_2) ve talk yüzeyindeki metal hidroksit (Mg-OH) grupları flotasyon palında yüksek baz özelliği gösterirler. Bu nedenle polisakkaritler bu üç minerale de çok güçlü bir şekilde soğurulmakta ve bastırmaktadır.

Benzer ilişkiler oksitli demir minerallerinin nişasta kullanılarak kuvarstan ayrılmasında da gözlenmiştir. Kuvars düşük sıfır yük noktası nedeniyle oldukça yüksek Brønsted asit özelliği gösterir ki bu durum polisakkarit soğurumu için hiç de elverişli değildir. Oksitli demir minerallerinin i.e.p.'i 6-7 arasındadır. Dolayısıyla bu minerallerin yüzeyi kuvarstan daha az asidiktir ve bu durum nişastanın demir oksitlere neden daha fazla soğurulduğunu açıklamaktadır.

Şimdiye kadar polisakkaritlerin mineral yüzeyindeki metal hidroksit ve oksitlerle etkileşim içinde olduğunu ve böyle bir etkileşimin gücünün de mineral yüzeyindeki metal hidroksitlerin Brønsted bazlığına bağlı olduğu ortaya konmuştur. Sonuç olarak metal hidroksit/oksit yüzeyi ne kadar bazikse yani i.e.p.'i ne kadar yüksekse Brønsted bazlığı da o kadar yüksektir ve polisakkarit soğurumu da o denli güçlü ve etkilidir.

Demir (Fe) ve molibden (Mo) gibi farklı değerliliklerde bulunabilen metaller için durum biraz daha farklıdır. Demir ve molibdenin oksit / hidroksitlerinin sıfır yük noktası değerliliklerine göre değişmektedir. Genellikle, düşük değerlikli metal oksit (veya hidroksit) yüksek i.e.p.'e sahipken, yüksek değerlikli metal oksit (veya hidroksit) düşük i.e.p.'e sahiptir. Yani metalin değeri ve i.e.p.'i ters orantılıdır. Parks (1965) yaptığı çalışmalarda Fe^{+2} içeren $Fe(OH)_2$ 'nin $pH_{iep} = 12$ iken Fe^{+3} içeren Fe_2O_3 'ün $pH_{iep} \approx 7$, yani nötr pH'ta olduğunu belirlemiştir. Molibdenin değeri +1'den +6'ya yükseldiğinde pH_{iep} 12'den 0,5'e düştüğü gözlenmiştir (Laskowski vd, 2000).

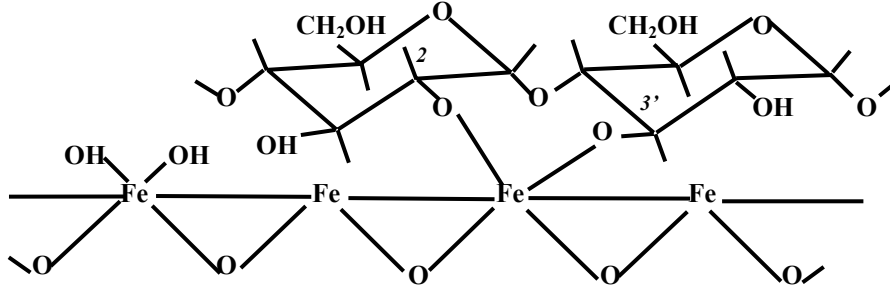
Dolayısıyla polisakkaritlerin farklı derecelerde Brønsted bazik olan farklı Fe ve Mo oksit ve hidroksitlerine soğurum yoğunluğunun da farklı olması beklenen bir sonuçtur.

2.3.2. Dekstrinin Soğrulma Mekanizması ve Metal hidroksitlerin Soğurumdaki Rolü

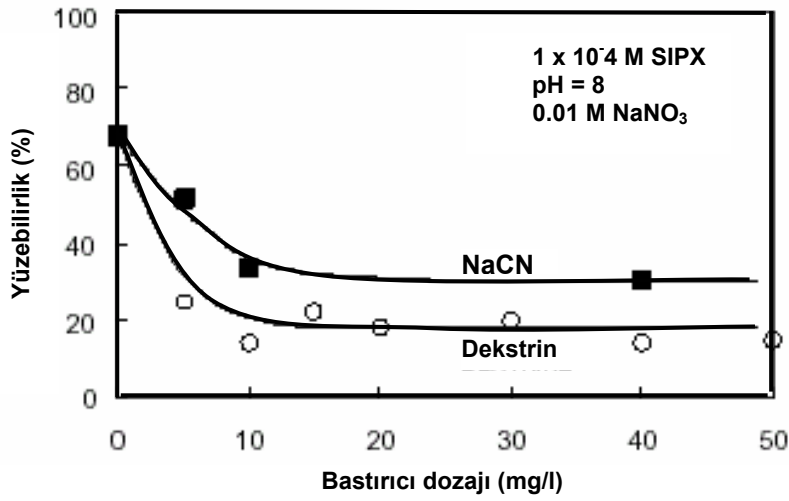
Yapılan çalışmalar mineral yüzeyindeki metal hidroksitlerin polisakkaritlerin soğurumundaki rolünü açıkça ortaya koymaktadır. Özellikle Laskowski ve Liu (1999a) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada kuvarsın yüzey özellikleri, hidrofobikliği ve yüzeydeki metal katyonları değiştirilerek farklı yüzey özellikleri oluşturulmuş ve bu yüzeylere polisakkaritlerin soğurumu incelenmiştir.

Sulu çözeltide hidrofilik olduğu bilinen kuvars (Q) yüzeyini bir takım değişimlere uğratarak yüzeyin hidrofilikliği ve yüzeydeki metalik türlerin (katyonların) etkisi araştırılmıştır. Kuvars kullanılarak yapılan bu çalışmada kuvars yüzeyine farklı özellikler kazandırmak için önce metil grubu ile (MQ; hidrofobik yüzey), daha sonra hem metil grubu hem de Pb ile (MPbQ) ve son olarak da yalnızca Pb ile (PbQ) koşullandırma yapılmıştır. Böylece bir mineralden yüzey özellikleri ve hidrofobikliği farklı dört yüzey elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar dekstrinin hidrofilik kuvars (Q) ve metil grubuyla bağlanarak hidrofobik hale getirilen kuvars (MQ) yüzeyine soğurulmadığını göstermiştir. Ancak Pb ile kaplanan kuvarslarda önemli ölçüde dekstrin soğurumu gözlenmiştir. En yüksek soğurum yoğunluğunun pH=10,5-11,0 arasında gerçekleşmesi soğurumun pH'a bağlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 7. Dekstrinin Fe-O'lere soğurumunun şematik gösterimi (Valdivieso vd., 2004)



Şekil 8. NaCN ve dekstrinin piritin yüzebilirliğine etkisi (Valdivieso vd., 2004)

Ayrıca, şekil 9 ve 10'da görüldüğü gibi, dekstrin Pb ve Ni minerallerine yüksek oranda soğurulduğunu göstermektedir. pH=10-11 aralığında galen (PbS) – kalkopirit (CuFeS_2) ve pH=11,7'de heazlewoodite (Ni_3S_2) – kalkozin (Cu_2S) ayrımı başarıyla yapılmaktadır.

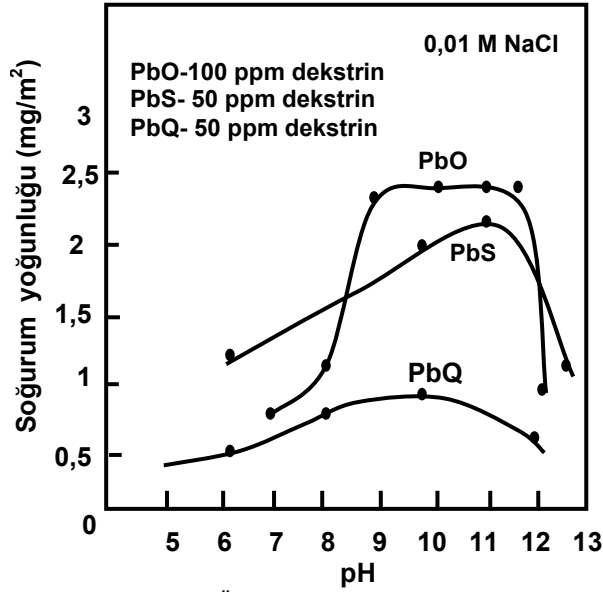
En yüksek soğurum yoğunluğunun gerçekleştiği bu pH'ların minerallerin metal hidroksitlerinin i.e.p değerleriyle çakışması polisakkaritlerin metal hidroksitler ile etkileşime girdikleri kuramını desteklemektedir.

2.3.3.CMC'nin Soğurum Mekanizması

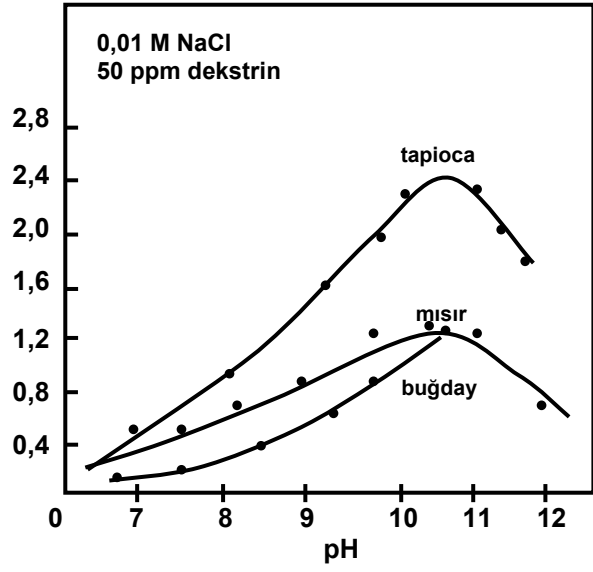
Yapılan çalışmalar CMC'nin hem karboksil grubu hem de hidroksit grubunun mineral yüzeyi üzerindeki kationlarla ve metal hidroksitlerle tepkimeye girdiğini ortaya koymuştur (tepkime 5-6-7).

Tepkime 5 Pb^{+2} 'nin CMC'nin karboksil grubuyla girdiği tepkimeyi göstermektedir. Deney pH=4.3'te $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi ve CMC kullanılarak yapılmıştır. Bu pH'ta kararlı tür Pb^{+2} 'dir ve tepkime 5'e göre ortamın pH'ı asidiktir. Yapılan titrasyon çalışmaları da bunu desteklemektedir. Şekil 11'de görüldüğü gibi CMC ve kurşun nitratin su ile titrasyonlarında çözelti pH'sı 4'ün üzerindeyken, kurşun nitratin CMC ile tirasyonunda pH düşmektedir. Bu sonuç CMC ile Pb^{+2} arasındaki etkileşimin tepkime 5'te verildiği gibi olduğunu göstermektedir.

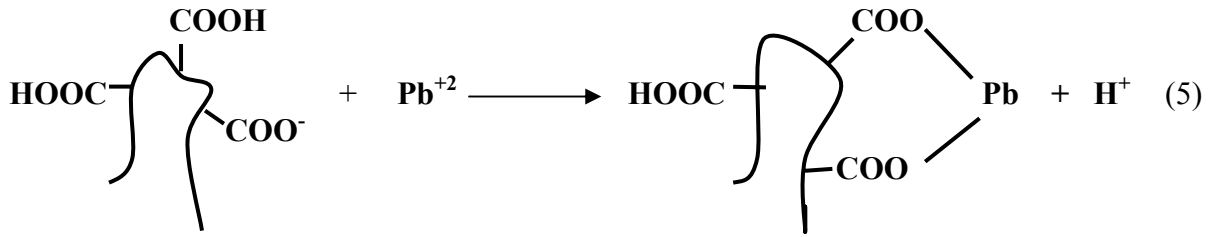
Yüksek bazik çözeltilerde (pH= 11) kurşun iyonunun kararlı türü Pb-OH^- 'tir. Bu pH'ta CMC 'nin hem karboksil hem de hidroksit grubu metal hidroksit ile tepkimeye girmektedir (tepkime 6 ve 7). Bunun sonucunda ortamın pH'ı tepkime sonucu oluşan OH^- ve H^+ iyonları nedeniyle nötr olmaktadır. Yapılan titrasyon



Şekil 9. Üç farklı Pb mineraline dekstrin soğurumu (Nyamekye vd., 1993a)

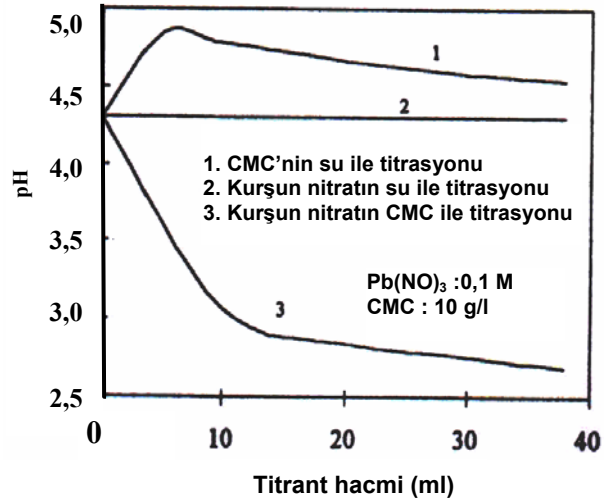


Şekil 10. Farklı malzemelerden üretilmiş üç farklı dekstrinin Ni₃S₂ cevherine soğurumu (Nyamekye vd., 1993a)

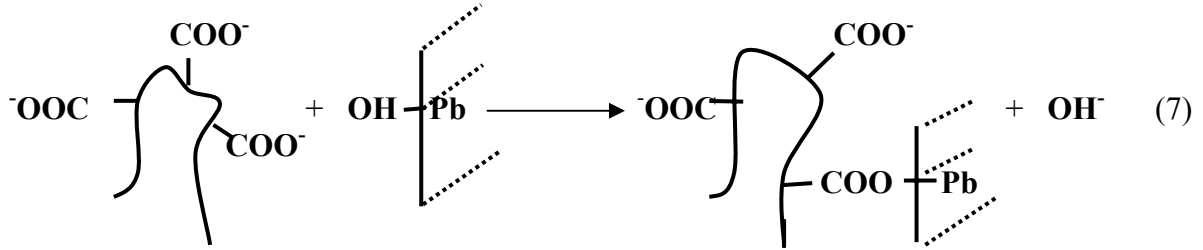
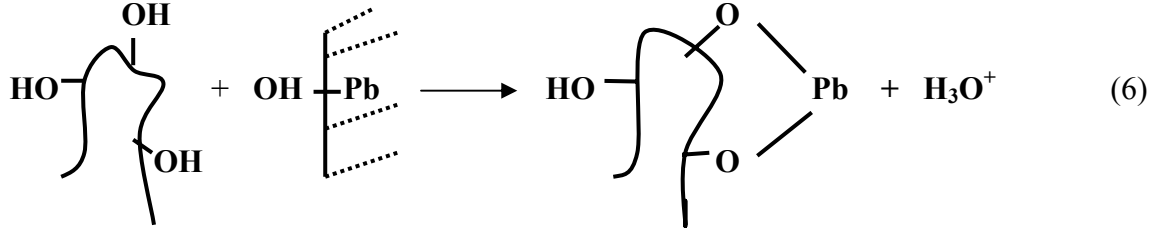


çalışmaları da ortaya konan tepkimeleri desteklemektedir. Şekil 12' de görüldüğü gibi kurşun nitratın, polisakkaritin karboksil grubunu temsil eden sodyum laurat (C₁₂H₂₃O₂Na) ile titrasyonu sonucunda pH artarken, polisakkaritin hidroksit grubunu temsil eden amiloz ile titrasyonu sonucu pH düşmektedir.

Daha önce dekstrin ile farklı yüzey özelliklerine sahip kuvars taneleri kullanılarak yapılan çalışmanın benzeri dekstrin yerine CMC kullanılarak yapılmıştır. CMC ile yapılan bu soğurum çalışmasında kuvars yüzeyi çeşitli şekillerde değiştirilerek yeni yüzeyler oluşturulmuş ve CMC'nin bu minerallere soğurum yoğunluğu gözlemlenmiştir (Laskowski ve Liu, 1999a).



Şekil 11. Pb(NO₃)₂ çözeltisinin pH=4,3'te CMC ile titrasyonu (Liu ve Laskowski, 1999a)



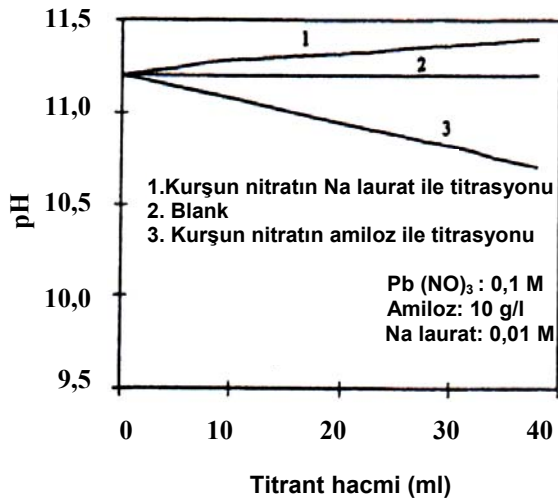
Elde edilen sonuçlar kuvarsin (Q) beş dakika Na-Oleat ile koşullandırıldığında % 2 verimle yüzdüğünü, hidrofobik kuvarsin (MQ) ise 0-200 ppm CMC konsantrasyon aralığında hiçbir şekilde bastırılmadığını göstermiştir. Ancak aynı çalışmada Pb ile kaplanmış kuvarsin (PbQ) alkali pH'ta (8-12) Na-Oleat ile çok yüksek (%80-90) verimle yüzerken, önce CMC sonra Na-Oleat ile koşullandırıldığında aynı pH'ta verimin önemli oranda (%40'a) düştüğü gözlenmiştir.

Benzer şekilde hidrofobik yüzeyi üzerinde Pb^{+2} kation merkezleri içeren kuvarsin (MPbQ) da

10-100 ppm CMC konsantrasyonunda bastırıldığı görülmüştür.

Q ve MPbQ'nun farklı soğrulma ve flotasyon özelliği göstermesi yüzeydeki Pb^{+2} iyonlarının CMC'nin bastırma işlevinde önemli rol oynadığına dair bir kanıttır.

Ayrıca Shortridge vd. (2000) tarafından guar gum ve CMC'nin talk yüzeyine soğurumları ile ilgili yapılan bir çalışmada K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının polisakkaritlerin bastırma performanslarını artırdığı gözlenmiştir. İyonik şiddetin ve kationların değerliliğinin artmasıyla polisakkaritlerin bastırıcı etkisinin de arttığı ve Ca ve Mg'da bu etkinin K veya yalnız polisakkarit ile yapılan flotasyona oranla çok daha yüksek bir oranda gerçekleştiği ortaya konmuştur.



Şekil 12. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisinin pH= 11.2'de amiloz ve sodyum laurat ile titrasyonu (Liu ve Laskowski, 1999a)

2.4. Hidrojen Bağları ve Kimyasal Bileşik Oluşumu (Chemical Complexation)

Asit – baz etkileşimlerinin oluşumu soğurumun hidrojen bağlarıyla mı yoksa kimyasal bileşik oluşturarak mı olduğunu göstermez. Bu teoriye göre polisakkaritler ve mineral yüzeyi arasındaki bağın yapısı asit/baz etkileşimin derecesine bağlıdır. Zayıf asit/baz etkileşimlerinde hidrojen bağı oluşurken, kuvvetli asit/baz etkileşimlerinde, bu bağ yavaş yavaş kimyasal bileşik oluşumuna (chemical complexation) dönüşmektedir. (Tomasik ve Schilling,1998; Somasundaran, 1969; Weissenborn vd., 1995; Raju vd., 1997; Khosla vd., 1984)

3. SONUÇLAR

Doğal polisakkaritlerin yapılarında bulunan tek polar grup hidroksit gruplarıdır. Bastırıcı özellikleri yapılarındaki bu hidroksit gruplarından gelmektedir.

Polisakkaritler hidrojen bağı, hidrofobik etkileşim ve daha çok mineral yüzeyindeki metal hidroksitlerle etkileşimleri sayesinde minerallerin yüzeyine soğurulmaktadır. Farklı pH'larda farklı metal hidroksitlerin oluşması ve polisakkaritlerin farklı metal hidroksitlere farklı ilgi göstermesi bu polimerlerin seçimli olarak yüzeye soğurulmasını ve dolayısıyla minerallerin seçimli olarak ayrılmasını sağlamaktadır.

Dekstrin gibi sadece hidroksit grubuna sahip olan doğal polisakkaritler sadece metal hidroksitlerle etkileşimleri sayesinde yüzeye soğurulabilirken, CMC gibi hem hidroksit hem de karboksil grubuna sahip olan modifikasyona uğramış polisakkaritler ise hidroksit grupları sayesinde metal hidroksitlerle, karboksil grupları sayesinde de hem metal hidroksitlerle hem de metal katyonlarıyla etkileşimleri ile yüzeye soğurulamaktadırlar.

Polisakkaritlerin hidroksit gruplarının mineral yüzeyindeki metal oksit/hidroksitler ile etkileşimleri Brønsted asit-baz kavramı kullanılarak açıklanabilmektedir. Bu etkileşimde polisakkaritlerin hidroksit grupları H⁺ iyonlarını vererek Brønsted asit özellik gösterirken metal hidroksitin hidroksit grubu polisakkaritlerden gelen hidrojen iyonlarını alarak Brønsted baz özellik gösterir.

Metal oksit/hidroksitler için sıfır yük noktası (i.e.p) yüzeydeki OH gruplarının asitliği veya bazlığının bir göstergesi olarak bilinir. Örneğin, yüksek i.e.p değeri bazik bir yüzeyi gösterir. Benzer şekilde düşük i.e.p değeri asidik bir yüzeyi belirtmektedir. Polisakkaritler yüksek bazikliğe sahip olan, diğer bir deyişle i.e.p'i yüksek olan metal hidroksit grupları ile daha kuvvetli etkileşime girmekte ve soğurum yoğunluğu daha yüksek olmaktadır.

Polisakkarit soğurumunda Ca⁺², K⁺ ve Mg⁺² gibi katyonlarında rol oynadığı bilinmektedir. Mekanizmaları tam açıklanamamış olsa da ortamda bulunan katyonların türü ve miktarı polisakkarit soğurumunda dikkat edilmesi gereken bir parametredir. En yüksek soğurum yoğunluğunun kalsiyum ve magnezyum iyonları varlığında elde edilmesi, metal katyonların

değerliği artıka polisakkaritlerin bastırma performanslarının arttığını göstermektedir.

Bu güne kadar yapılan çalışmalar polisakkaritlerin bastırıcı olarak etkin bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir. Ancak farklı yapıdaki polisakkaritlerin farklı minerallere soğurum mekanizmaları halen tam olarak açıklanamamıştır. Bu konuda daha detaylı çalışmaların yapılması polisakkaritlerin flotasyonda bastırıcı olarak kullanımını yaygınlaştıracaktır.

KAYNAKLAR

CYTEC, 2002, "Mining Chemicals Handbook", CYTEC, Revised Edition, 126-128.

Afenya, P. M., 1982; "Adsorption of Xanthate and Starch on Synthetic Graphite", Int. Journal of Mineral Processing, **9**, 303-319.

Bakinov, K. G., Vaneev, I. I., Gorlovski, S. I., Eropkin, U. I., Zashikhin, N. V. ve Konev, A. S., 1964; "New Methods of Sulphide Concentrate Upgrading", Proceedings of the 7th International Mineral Processing Congress. N. Arbiter(Ed.), New York.

Balajee, S. R., Iwasaki, I., 1969; "Adsorption Mechanism of Starches in Flotation and Flocculation of Iron Ores", Trans. AIME, **244**, 401-406.

Gracza, R., 1965; "Minor Constituents of Starch", In: Whistler, R. L., Paschall, E. F., (Eds.), Starch: Chemistry and Technology, Academic Press, New York, **1**, 105-131.

Hanna, H. S., 1973; "Adsorption of Some Starches on Particles of Spar Minerals", In: Bishay, A. (Ed.), Recent Advances in Science and Technology Materials, Plenum, New York, **1**, 365-374.

Harris, P. J., Mapass K., Canham A. ve Bradshaw D., 1999; "The Effects of Power Input on the Efficiency of Guar Depressants in Flotation", Polymers in Mineral Processing Laskowski, J. S. (Ed.), MetSoc of CIM, 51-62.

Khosla, N. K., Bhagat, R. P., Gandhi, K. S., Biswas, A. K., 1984; "Calorimetric and Other Interaction Studies on Mineral-Starch Adsorption Systems", Colloids Surf., **8**, 321-336.

- Laskowski, J. S., Liu, Q., 1989a; "The Role of Metal Hydroxides at Mineral Surfaces in Dextrin Adsorption, I", *Studies on Modified Quartz Samples*, *Int. J. Miner. Process*, **26**, 297–316.
- Laskowski, J. S., Liu, Q., 1989b; "The Interactions Between Dextrin and Metal Hydroxides in Aqueous Solutions", *J. Colloid Interface Sci.*, **130**, 101–111.
- Laskowski, J.S., Liu, Q., 1999a; "On the Adsorption Mechanism of Carboxymethyl Cellulose", *Polymers in Mineral Processing*, Laskowski, J. S. (Ed.), *MetSoc of CIM*, 357-373.
- Laskowski, J. S., Liu, Q., 1999b; "Adsorption of Polysaccharides onto Sulfides and Their Use in Sulfide Flotation" *Polymers in Mineral Processing*, Laskowski, J. S. (Ed.), *MetSoc of CIM*, 71-89.
- Laskowski, J. S., Liu, Q., Zhang Y., 2000; "The Adsorption of Polysaccharides onto Mineral Surfaces: Acid-Base Interaction", *Int. Journal of Mineral Processing*, **60**, 229-245.
- Lovell, V. M., 1982; "Industrial Flotation Reagents", *Principles of Flotation*, King R. P. (Ed.), *South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg*, 73-892
- Nyamekye, G. A., Laskowski, J. S., Subramanian, S., 1993; "Polysaccharides - Emerging Non-toxic Modifiers for Differential Flotation of Sulphides" *Proc. 18th International Mineral Processing Congress, Sydney, May 23–28*, 593–600.
- Nyamekye, G. A., Laskowski, J. S., 1993a; "Adsorption and Electrokinetic Studies on the Dextrin–Sulphide Mineral Interactions", *J. Colloid Interface Sci.*, **157**, 160–167.
- Parks, G. A., 1965; "The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems", *Chem. Rev.*, **65**, 177–198.
- Raju, G. B., Holmgren, A., Forsling, W., 1997; "Adsorption of Dextrin at Mineral Water Interface", *J. Colloid Interface Sci.*, **193**, 215–222.
- Rath, R. K. and S. Subramanian, J. S. Laskowski; 1999, "Interaction of Guar Gum with Hydrophobic Solids", *Polymers in Mineral Processing*, Laskowski, J. S. (Ed.), *MetSoc of CIM*, 185-202.
- Robertson C., 2003; "Development of a Methodology to Decouple the Effects of Dispersion and Depression in Batch Flotation", *Yüksek Lisans Tezi, Cape Town Üniversitesi, Güney Afrika*.
- Schindler, P. W., Stumm, W., 1987; "The Surface Chemistry of Oxides, Hydroxides and Oxide Minerals", *Aquatic Surface Chemistry*, Stumm, W. (Ed.), *Wiley*, 83-110
- Shortridge, P. G., Harris P. J., Bradshaw D. J., Koopal L. K., 2000; "The Effect of Chemical Composition and Molecular Weight of Polysaccharide Depressants on the Flotation of Talc", *Int. J. Min. Process*, **59**, 215-224.
- Somasundaran, P., 1969; "Adsorption of Starch and Oleate and Interaction Between Them on Calcite in Aqueous Solutions", *Journal of Colloid Interface Sci.*, **31**, 557–565.
- Tomasik, P., Schilling, C. H., 1998; "Complexes of Starch with Inorganic Guests", Horton, D. (Ed.), *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, **53**, 263-345.
- Valdivieso, L. A., Cervantes, C. T., Song, S., Cabrera, R. A., Laskowski, J. S., 2004; "Dextrin as a Non-Toxic Depressant for Pyrite in Flotation with Xanthates as Collector", *Minerals Engineering (basimda)*.
- Weissenborn, P. K., Warren, L. J., Dunn, J. G., 1995; "Selective Flocculation of Ultrafine Iron Ore. 1: Mechanism of Adsorption of Starch onto Hematite", *Colloids Surf. A*, **99**, 11–27.
- Wie, J. M., Fuerstenau, D. W., 1974; "The Effect of Dextrin on Surface Properties and the Flotation of Molybdenite", *Int. J. Miner. Process.*, **1**, 17–32.

