

1. GİRİŞ

Teknoloji devrimi ile hızla artan hammadde talebi, fiziksel özellikleri ve kimyasal bileşimleri yönünden sorunlu olan yatakların cevher rezervi olarak değerlendirilmesine neden olmuştur. Bu nedenle bu tür sorunlu yatakların endüstriye kazandırılması yönünde birçok bilimsel çalışma gerçekleştirilmiş ve yeni yöntemler geliştirilmiştir.

Endüstrinin gereksinimi olan birçok metalin (Cu, Pb, Zn, vb.) en önemli kaynağı sülfürlü minerallerdir. Sülfürlü mineraller yarı-iletken özeliğe sahip olduğundan ve bu tür cevherler için temel zenginleştirme yöntemi flotasyon olduğundan dolayı son birkaç on yılda sülfürlü minerallerin flotasyonunun elektrokimyası üzerine yoğun çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalardan pülp pH değeri ile birlikte ortam potansiyelini de kontrol ederek belirli oranda seçimliliğin sağlanacağı gözlenmiştir. Fakat cevherin mineralojik bileşimine bağlı olarak ortamda gerçekleşen birçok karmaşık kimyasal ve elektrokimyasal tepkimeler nedeniyle halen sülfürlü cevher flotasyonunda sıkıntılar yaşanmaktadır. Günümüze kadar yapılan çalışmaların incelenmesi sonucunda çeşitli sülfürlü minerallerin farklı potansiyel değerlerinde toplayıcısız ve toplayıcı ortamda yüzebilme özelliğine sahip oldukları tespit edilmiştir (Camuzcu ve diğ., 2005; Ekmekçi ve Demirel, 1997; Gardner ve Woods, 1979; Güler ve diğ., 2006a,b, 2009a; Hıcıymaz ve diğ., 2004a,b; Kocabağ ve Smith, 1989; Mendiratta, 2000; Pang ve Chander, 1993; Şahbudak, 2009).

Birçok sülfürlü mineral benzer elektrokimyasal davranış ortaya koyduğundan dolayı karmaşık sülfürlü cevherlerin flotasyonunda seçimliliği sağlamak için farklı metal iyonları, organik polimerler ve metal iyonları-organik polimerlerin birlikte kullanımı üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır. Bu incelemeler sonucunda metal iyonlarının belirli koşullar altında seçimliliği etkilediği gözlenmiştir (Ceylan ve diğ., 2002; Chandra ve Gerson, 2009; Güler ve diğ., 2006b, 2009a; Hıcıymaz ve diğ., 2004b; Shen ve diğ., 2001; Sui ve diğ., 1997; Şahbudak, 2009; Zhang ve diğ. 1997; vb.). Organik polimerlerin, yapılarına ve kullanıldıkları ortamda bulunan mineral

özelliklerine bağı olarak, mineral yüzeyi oksidasyon ürünü olan metal-hidroksitlerle etkileşimi sonucu yüzeye soğuruldukları, farklı pH değerlerinde farklı metal hidroksitler oluştuğundan dolayı organik polimerlerin mineral yüzeyine soğurumunun seçimli olarak gerçekleşebileceği ortaya konulmuştur (Bıçak ve Ekmekçi, 2005; Bogusz ve diğ., 1997; Bulatovic, 1999; Liu ve Laskowski, 1989).

Karmaşık sülfürlü cevherlerin en önemli artık minerali pirittir. Birçok flotasyon devresinde seçimlilik sorununa neden olan pirit yer kabuğunda en çok bulunan sülfürlü mineraldir. Yarı-iletken özelliğe sahip olduğundan piritin seçimli ayrımı amacıyla toplayıcısız ve toplayıcılı ortamda birçok elektrokimyasal çalışma gerçekleştirilmiştir. Ayrıca son zamanlarda metal iyonları ve organik bastırıcıların pirit flotasyonuna etkisi de araştırılmış (Bıçak ve Ekmekçi, 2005; Bogusz ve diğ., 1997; Bulatovic, 1999; Camuzcu ve diğ., 2004, 2005; Ceylan ve diğ., 2002; Hicyilmaz, 2004b; Liu ve Laskowski, 1989), fakat farklı elektrokimyasal koşullarda pirit yüzeyinde metal iyonu-organik reaktif etkileşimi üzerine araştırma yapılmamıştır. Bu proje kapsamında farklı elektrokimyasal koşullarda, pirit yüzeyinde metal iyonu ve organik reaktif etkileşimi incelenmiş, pirit minerali yüzeyine organik reaktifin seçimli soğurumuna metal iyonu ve toplayıcının etkisi araştırılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Genel Bilgiler

Sülfürlü mineraller, çözünürlüklerinin nispeten düşük olmasına rağmen yarı iletken özelliklerinden dolayı pülp ortamında eylemsiz değildir. Sülfürlü minerallerinin sulu ortamdaki davranışı, oksit minerallerde olduğu gibi sadece pülp pH değerine bağlı olmayıp, yarı-iletken özelliklerinden dolayı elektrokimyasal koşullara da bağlıdır. Çünkü yarı-iletken özelliklerinden dolayı elektrokimyasal olarak aktif bir ortamda elektron kaynağı veya alıcısı işlevi görebilirler. Bu nedenle seçimliliği sağlamak amacıyla sülfürlü minerallerin elektrokimyası üzerin yoğun çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Fuerstenau, 1980; Güler, 2005; Güler ve diğ., 2004; Kocabağ ve diğ., 1990; Şahbudak, 2009; Woods, 1984; vb.). Sülfürlü mineraller oksijenli ortamda oksitlenerek S^{-2} , S^0 , SO_4^{-2} ve metal iyonları veya ortam pH değerine bağlı olarak metal oksitler/sülfoksitleri oluştururlar (Ekmekçi, 1995; Smart, 1991). Sülfür minerallerinin kristal kimyaları ve mineral/su ara yüzeyindeki kuvvetlerin niteliği üzerine yapılan inceleme sonucunda, bu minerallerin, oksijensiz eylemsiz ortamda su-ıslanırılıklarının çok düşük olduğu, hidrofobik olmasalar bile, yağ-ıslanır olabildikleri ileri sürülmüştür (Kocabağ ve diğ., 1990).

2.2 Toplayıcısız Flotasyon

Sülfürlü minerallerin yarı-iletken özelliklerinden dolayı, pülp potansiyelini kontrol ederek mineral yüzeyinde oluşan bileşiklerin kontrolü de mümkündür. Bu nedenle belirli pülp potansiyeli değerlerinde farklı minerallerin yüzeyi, ıslanmaz hale getirilerek toplayıcısız flotasyonu gerçekleştirilebilir (Ceylan ve diğ., 2002; Ekmekçi ve Demirel, 1997; Güler ve diğ., 2006a,b, 2009a; Heyes ve Trahar, 1977; Trahar, 1984; Yoon, 1981; vb.). Yoon (1981) kalkopiritin kuvvetli indirgeyici bir kimyasal olan Na_2S ile toplayıcısız olarak yüzdüğünü belirtmesine karşın, diğer araştırmacıların çoğu sülfürlü minerallerin toplayıcısız flotasyonunun sadece orta yükseltgen ortamlarda gerçekleştiğini belirtmektedir (Ahn ve Gebhardt, 1991;

Ekmekçi ve Demirel, 1997; Gardner ve Woods, 1979; Güler ve diğ., 2006a,b, 2009a; Hayes ve Ralston, 1988; Heyes ve Trahar, 1977; Şahbudak, 2009; Trahar, 1984). Sülfürlü minerallerin toplayıcısız flotasyonu üzerine yapılan çalışmalarda, mineral yüzeyinde metal polisülfür ve elementer kükürt (Gardner ve Woods, 1979; Peters, 1977) ve metal eksikliği olan sülfür (Buckley ve Woods, 1984) oluşumu sonucu flotasyonun mümkün olabileceği önerilmiştir.

Pülp potansiyelini kimyasal reaktiflerle kontrol ederek piritin toplayıcısız flotasyonunu araştıran Heyes ve Trahar (1984), çalıştıkları potansiyel bölgesinde piritin yüzebilme özelliği olmadığını ortaya koymuşlardır. Fakat Na_2S ile sülfürleyip havalandırdıkları zaman piriti yüzebilir hale getirmişlerdir. Yüzebilirliğin nedeni olarak, HS^- iyonlarının oksitlenmesi ile oluşan elementer kükürt gösterilmiştir. Richardson ve Walker (1985) toplayıcısız ortamda yaptıkları pirit flotasyonu çalışmaları sonucunda, potansiyelin artışı ile yüksek verimlerle pirit kazanımının gerçekleştirilebileceğini belirlemişlerdir. Camuzcu ve diğ (2004, 2005) ise orta-yükseltgen potansiyellerde piritin yüzdürülebileceğini ortaya koymuşlardır. Ekmekçi (1995), pH 11'de toplayıcısız ortamda +300-100 mV arasında pirit flotasyonu üzerine çalışılmış ve aşırı alkali ortamda piritin toplayıcısız flotasyon özelliği olmadığı göstermiştir. Güler ve diğ. (2006b), farklı elektrokimyasal koşullarda piritin ıslanabilirlik ve flotasyon davranışlarını inceledikleri çalışma sonucunda alkali ortamda hafif yükseltgen potansiyel değerlerinde yüksek temas açısı elde etmelerine rağmen flotasyon deneyleri sonucunda verimde ciddi bir artış olmadığını gözlemişlerdir.

2.3 Toplayıcılı Flotasyon

Sülfürlü minerallerin flotasyonunda genel olarak tiyol tipi toplayıcılar kullanılmaktadır. Tiyol tipi toplayıcılarla sülfürlü cevherlerin yüzdürülme mekanizmaları üzerine yapılan yoğun çalışmalar sonucunda tiyol toplayıcıların mineral yüzeyine soğurumu için aşağıda verilen tepkimeler önerilmiştir (Camuzcu ve

diğ., 2004, 2005; Fuerstenau, 1980; Güler, 2005; Güler ve diğ., 2005, 2006a,b; Klimpel, 1999; Woods, 1984; vb.):

- Tiyol iyonunun (Th^-) yük transferi ile mineral yüzeyine kimyasal olarak soğurulması;



- Tiyol iyonunun ditiyolata (Th_2) yükseltgenmesi;



- Metal tiyolatın oluşması;



Sülfürlü mineralin hidrofobik özellik kazanarak yüzmesine neden olan bileşik mineralin durum potansiyeline bağlı olarak soğurulmuş tiyol (Th_{ads}), metal-tiyolat (MTh_2) veya ditiyolat (Th_2) olabilir. Eğer tiyol çözeltisi içinde bulunan mineralin durum potansiyeli ditiyolat oluşum potansiyelinden yüksek ise toplayıcı reaktif yüzeye ditiyolat oluşturarak soğurulur ve mineralin yüzmesini sağlar (Güler, 2005; Güler ve diğ., 2006a,b, 2009a; Majima ve Takeda, 1968). Sülfür minerallerinin flotasyonunda yaygın olarak kullanılan toplayıcılar ksantat ve ditiyofosfatlardır. Son yıllarda pirit ve sfalerite karşı seçici olmasından dolayı ditiyofosfin türü toplayıcılar ile laboratuvar çalışmaları yoğunluk kazanmış ve bu sürecin doğal sonucu olarak endüstriyel uygulaması hızla artmıştır. Ditiyofosfin (DTPI), ksantatlar gibi kuvvetli ve ditiyofosfatlar gibi özellikle piritte karşı seçici bir toplayıcıdır (Güler, 2005; Güler ve diğ., 2005, 2006a,b; Klimpel, 1999; Pecina-Treviño, 2003).

Gorken ve diğ. (1992) DTPI ile kalkopirit flotasyonunu çalışmışlar, orta yükseltgen potansiyelde Cu-Zn-Ag-Fe karmaşık cevherinden kalkopiriti seçimli olarak kazanmışlardır. Hıçyılmaz ve diğ (2004a) elektrokimyasal mekanizmalardan

ziyade kimyasal mekanizmalarla DTPI'in pirit yüzeyinde soğrularak özellikle orta yükseltgen potansiyel değerlerinde temas açısını artırdığını belirlemişlerdir. Güler ve diğ (2004) DTPI-kalkopirit etkileşimini incelemişler ve mineral yüzeyinde metal tiyolat ve ditiyolat oluştuğunu belirlemişlerdir. Diğer taraftan pirit-DTPI etkileşiminin zayıf olduğu, yüzeye soğrulan toplayıcı bileşiğinin soğrulmuş molekül (DTPI^o) veya dimer ((DTPI)₂) olabileceği ortaya konulmuştur (Güler, 2005). Camuzcu ve diğ (2005) Fe⁺² ve Fe⁺³ iyonları ve DTPI'in pirit flotasyonuna etkisini kimyasal olarak kontrol edilen elektrokimyasal koşullarda incelemişler ve DTPI'in orta yükseltgen potansiyelde verimde önemli artışa neden olduğunu ve Fe-iyonlarının canlandırıcı etki gösterdiklerini belirlemişlerdir.

2.4 Metal İyonlarının Etkisi

Karmaşık sülfürlü cevherlerin en önemli safsızlığı pirittir. Sülfürlü mineraller benzer elektrokimyasal özellikler ortaya koyması nedeniyle karmaşık sülfürlü cevherlerin flotasyonunda seçimlilik sorunu yaşanmaktadır. Bu sorunu çözmek amacıyla son zamanlarda metal iyonlarının pirit yüzebilirliğine etkisi üzerine birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Sülfürlü cevherlerin flotasyonunda metal iyonu farklı kaynaklardan gelebilir: metal iyonu, sisteme kontrollü olarak eklenebildiği gibi devreden su, cevherin çözünürlüğü yüksek mineral içeriği, sülfürlü minerallerin oksidasyonu veya öğütücü ortamdan da gelebilir. Flotasyon sisteminde kontrolsüz olarak bulunan metal iyonu, yüzdürülmesi istenilen minerali bastırabildiği gibi artıktaki atılması gereken piriti de canlandırarak seçimliliği ve flotasyonu etkileyebilmektedir (Kristall ve diğ., 1994; Shen ve diğ.,1998; Zhang ve diğ., 1997). Canlandırma olayının mineral yüzeyinde metal tiyolat bileşiği oluşumu ile ve/veya metal iyonunun katalitik etkisi ile mineral yüzeyinin ditiyolat ile kaplanması sonucu gerçekleştiği ortaya konulmuştur (Camuzcu ve diğ., 2004,2005; Güler ve diğ., 2009a; Zhang ve diğ., 1997).

Bakır iyonu uzun yıllardır sfaleriti canlandırmak amacıyla kullanılmaktadır. Bununla birlikte pirotin ve piriti de canlandırmak için kullanılabilir (Gebhardt

ve Richardson, 1987; Hicyilmaz ve diğ., 2004b; Şahbudak, 2009; Weisner ve Gerson, 2000a,b). Dolayısıyla pirit içeren sfalerit cevheri flotasyonunda canlandırıcı olarak kullanılan Cu^{+2} iyonlarının piriti de canlandırarak seçimliliği düşürme olasılığı vardır. Kontrolsüz bir şekilde canlandırılarak konsantreye geçen pirit oranı cevher sfalerit tenörünün düşüşü ile artar. Ayrıca metal iyonlarının pirit flotasyonuna etkisi üzerine yapılan çalışmalar, belirli flotasyon koşullarında sfalerit için canlandırıcı olarak kullanılabilirliği belirlenen ferrus (Fe^{+2}) iyonunun piriti de canlandığı, Pb^{+2} ve Ca^{+2} iyonlarının da piriti üzerinde canlandırıcı etki gösterdiğini ortaya koymuştur (Chandra ve Gerson, 2009; Güler ve diğ., 2006b, 2009a; Miller ve diğ., 2006; Pecina ve diğ., 2006; Zhang ve diğ., 1997).

Flotasyon pülpüne sodyum sülfid ilavesi ile bakır iyonları ile canlandırılmış sfaleritin hafif alkali ortamda piritten seçici olarak ayrılması sağlanır. Ayrıca sodyum bisülfid, metabisülfid veya kükürt dioksit gibi benzer sülfoksi bileşikler de pirit için bastırıcı olarak kullanılabilir (Grano ve diğ., 1997a,b; Houot ve Duhamet, 1992; Shen ve diğ., 2001; Yamamoto, 1980).

2.5 Organik Reaktiflerin Etkisi

Flotasyon işleminde kullanılan organik bastırıcılar üç ana grupta sınıflandırılır: poliglikol eterler, polisakkaritler ve polifenoller (Lovell, 1982). Doğal polisakkaritlerin polimer zincirinde bulunan tek polar grup hidroksil gruplarıdır (Laskowski ve Liu, 1999). Hidroksil grupları polimere hidrofilik özellik kazandırmakta ve dolayısıyla bastırıcı olarak kullanılabilir.

Organik bastırıcıların flotasyonda kullanımı, seçimli olmadıklarının düşünülmesinden dolayı sınırlı kalmıştır. Ancak, son yıllarda yapılan araştırmalar, polisakkarit türü organik reaktiflerin, seçimli bastırıcı olarak kullanılabileceklerini ve hatta sülfürlü minerallerin seçimli flotasyonunda kullanılan inorganik bastırıcıların yerini alabileceklerini ortaya koymuştur (Liu ve diğ., 2000). Fakat sülfürlü minerallerle polisakkaritler arasındaki etkileşim mekanizmasının tam

aydınlatılamamış olması nedeniyle organik bastırıcıların flotasyon devrelerine uygulanması pek yaygınlaşmamıştır (Bıcak ve diğ., 2007; Şahbudak, 2009).

Organik polimerler yapılarına ve kullanıldıkları ortamda bulunan minerallerin yüzey özelliklerine bağlı olarak farklı mekanizmalarla yüzeye soğurulurlar. Polisakkaritlerin soğurum mekanizmalarını açıklamak amacıyla ortaya konan en önemli kuramlar; hidrojen bağları (Afenya, 1982; Balajee ve Iwasaki, 1969), hidrofobik etkileşim (Wie ve Fuerstenau, 1974) ve kimyasal kompleks oluşumu kuramlarıdır (Raju ve diğ., 1997; Somasundaran, 1969; Weissenborn ve diğ., 1995): Polisakkaritlerin flotasyonda kullanımı ile ilgili genel kaygı öncelikle hidrojen bağları ile mineral yüzeyine soğuruldukları düşünüldüğünden seçimli olmadıkları ve işlevlerinin önceden tahmin edilmediği şeklindeydi. Ancak son yıllarda polisakkaritlerin soğurulma mekanizması üzerine yapılan çalışmalar, mekanizmanın hidrojen bağlarından çok daha karmaşık olduğunu göstermektedir. Polisakkaritlerin mineral yüzeyindeki metal hidroksitlerle etkileşimleri sayesinde soğuruldukları belirlenmiştir (Laskowski ve Liu, 1999). 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 (Şahbudak, 2009).

2.6 Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri (Cyclic Voltammetry-CV), elektrokimyasal teknikler içinde, sülfürlü minerallerin elektrokimyası üzerine yapılan çalışmalarda en çok tercih edilen yöntemdir. CV, karıştırılmayan bir çözeltideki bir durgun elektrodun akım cevabının üçgen dalga şekilli potansiyel ile uyarılması ile ölçülmesi esasına dayanır. Bu yöntem genellikle bir bileşiğin, bir biyolojik malzemenin veya bir elektrot yüzeyinin elektrokimyasal çalışmasında ilk uygulanan yöntemdir (Bott, 1999; Güler ve diğ., 2009b; Kounaves, 1997). CV testinde anodik taramada gerçekleşen anodik tepime sonucu akım pozitif yönde artarken, katodik yönde

gerçekleştirilen taramada ise katodik tepkime akımı negatif yönde artırır. CV deneyi sonucunda veriler kaydedilerek potansiyel-akım spektrumları (voltamogram) elde edilir. Voltamogramlarda elde edilen anodik ve katodik piklerin büyüklükleri tepkimeye giren madde miktarı hakkında bilgi verir.

Dönüşümlü voltametri yönteminde deneyler üçlü elektrot sistemli elektrokimyasal hücrelerde gerçekleştirilmektedir. Üç elektrottan birisi zamanla potansiyeli değiştirilen gösterge (indikatör) elektrot veya çalışma elektrodudur. İndikatör elektrot olarak, civa, platin, altın, paladyum, karbon elektrot (grafit, karbon pasta elektrot, camı karbon) gibi elektrotlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Sülfürlü minerallerin elektrokimyasal davranışının belirlenmesinde mineral kristali çalışma elektrodu olarak kullanılır. Elektrot sistemindeki ikinci elektrot, potansiyeli deney süresince sabit kalan referans elektrottur. Genellikle Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrot referans elektrot olarak kullanılır. Elektrot sistemindeki üçüncü elektrot ise karşıt veya yardımcı elektrottur. Karşıt elektrot olarak ise genellikle Pt tel kullanılır (Ekmekçi, 1995; Güler ve diğ., 2009b).

CV tekniğinde potansiyel, zamanla doğrusal olarak değiştirilir. Potansiyelin zamanla değişme hızına tarama hızı adı verilir. Tarama hızı uygulamada birkaç mV/s'den birkaç yüz V/s ye kadar değiştirilebilir. Tarama hızı malzemenin redoks davranışının belirlenmesinde önemli değişkenlerden biridir. Tarama hızı ile anodik ve katodik pikler arası mesafe ile pik yüksekliklerinin değişimi incelendiğinde adsorpsiyon, difüzyon ve heterojen elektrot reaksiyonunu takip eden kimyasal reaksiyonlarla ilgili bilgi edinilebilir (Bott, 1999; Ekmekçi, 1995; Güler ve diğ., 2009b; Kounaves, 1997).

2.7 FTIR Spektroskopisi

Sülfürlü minerallerin elektrokimyasal davranışının ortaya konulmasında potansiyostatik yöntemler geniş uygulama alanı bulmuştur (Güler ve diğ., 2004, 2005; Hicyilmaz ve diğ., 2004a,b; Şahbudak, 2009). Bu yöntemler, mineral

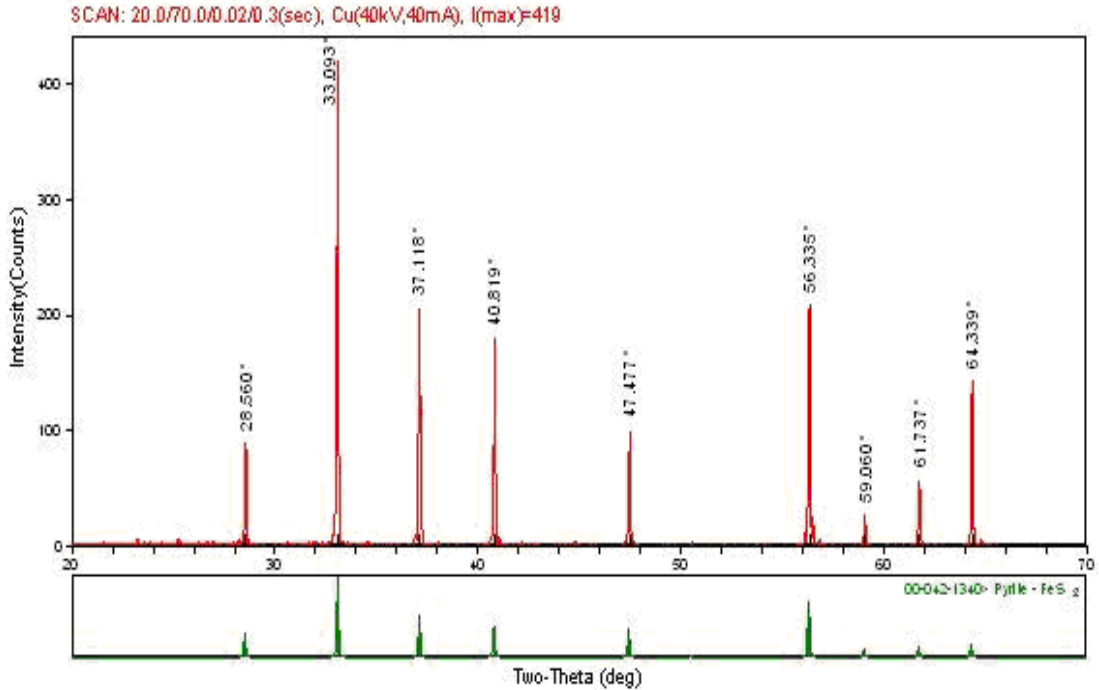
yüzeyinin redoks davranışını aydınlatmakla birlikte yüzeyde oluşan bileşiğin türü hakkında bilgi vermemektedir. Bu nedenle, cevher zenginleştirme alanında gerçekleştirilen araştırmalarda, FTIR spektroskopi yöntemi, mineral yüzeyinde oluşan tepkime ürünlerinin karakterizasyonunda geniş uygulama imkânı bulmuştur (Giesekke, 1983; Güler, 2005; Güler ve diğ., 2004; Marabini ve diğ., 1993). Bu yöntemde yüzey bileşenlerinin atomları arasındaki titreşimin neden olduğu pikler $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında kaydedilerek FTIR spektrumları elde edilir.

Bir malzemeyi oluşturan veya bir malzeme yüzeyine soğurulmuş olan yüzey aktif maddelerin atomları arasındaki bağların titreşim frekansı parmak izi gibi birbirinden farklı olduğundan dolayı elde edilen spektrumlar her madde için farklılık gösterir (Termes ve Richardson, 1986). Fakat mineral yüzeyinde soğurum yoğunluğu düşük olduğunda ayırt edici piklerin de şiddeti düşük olur. Bu durum yüzeyde oluşan bileşiklerin tanımlanmasını güçleştirir. Dolayısıyla tanımlayıcı piklerin ayırt edilememesi durumunda bu yöntem yeteri kadar hassas sonuç vermeyebilir (Giesekke, 1983; Güler, 2005; Marabini ve diğ., 1993; Şahbudak, 2009).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.2 Malzeme

Deneylerde kullanılan pirit örneği Artvin-Murgul bakır cevheri yatağından alınmıştır. Örneğin yapılan kimyasal analizi ve metal mikroskobu incelemeleri, pirit kristalinin yüksek saflıkta (> % 98) olduğunu ortaya koymuş ve en önemli safsızlığın kuvars olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, pirit örneğinin analizi XRD yöntemiyle de yapılmıştır (Şekil 1). Bu amaçla Bruker D8Advance model toz difraksiyonu cihazı kullanılmıştır. Analiz, 20°-70° derece aralığında, 0.02 adım boyutu, 0.3 saniye bekleme süresi ve 1.54 Angström dalga boyunda Cu-K alfa radyasyon ışıması kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örneğin analizi sonucunda X-ışınları cihazının %2'lik hata payı da göz önüne alınarak saf FeS₂ (%98'den daha yüksek saflıkta) tozu olduğu belirlenmiştir.



Şekil 1. Pirit örneğinin difraktogramı

Cevher yatağından toplanan pirit kristalleri, öğütme ortamından gelebilecek olası metal iyonu geçişini önlemek için seramik değirmende öğütülmüştür. Öğütülen

ürün eleme işlemine tabi tutularak -212+75 boyut aralığındaki kısım ayrılmıştır. Öğütülen örnek, oksidasyonunu önlemek amacıyla kapalı kaplarda azot atmosferinde saklanmıştır.

Pirit yüzeyinde organik reaktif soğurumuna metal iyonu (Cu^{+2} , Pb^{+2} , Fe^{+2}) ve tiyol tipi toplayıcının (Na-diisobutil ditiyofosfin) etkisini belirlemek amacıyla dönüşümlü voltametri (CV), kesikli flotasyon ve FTIR spektroskopi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar laboratuvar ortamında hazırlanan tampon çözeltiler (pH 4.67, pH 9.20, pH 11.00) ile gerçekleştirilmiştir. Tampon çözeltiler analitik saflıkta kimyasal maddeler kullanılarak hazırlanmıştır (Çizelge 1). Elektrokimyasal olarak eylemsiz deney ortamı sağlamak amacıyla hazırlanan tampon çözeltiden 15 dakika süreyle yüksek saflıkta azot gazı ($> \% 99.998 \text{ N}_2$) geçirilerek çözelti oksijen derişimi >7 ppm'den 1 ppm'in altına düşürülmüştür. Tampon çözeltinin oksijen derişimi, YSI-5100 marka oksimetre kullanılarak ölçülmüştür.

Çizelge 1. Deneysel çalışmalarda kullanılan tampon çözeltilerin kimyasal bileşimi

pH	Bileşen
4.67	0.5 M CH_3COOH + 0.5 M CH_3COONa
9.20	0.05 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
11.00	0.025 M NaHCO_3 + 0.023 M NaOH

Deneysel çalışmalarda, toplayıcı reaktif olarak Cytec firmasına ait ticari adı AEROPHINE 3418 olan %50 oranında seyreltilmiş olarak pazarlanan Na-diisobutil ditiyofosfin (DTPI) kullanılmıştır. Toplayıcı dozajı, CV ve FTIR deneylerinde 10^{-4} M, flotasyon deneylerinde 50 g/t uygulanmıştır. Flotasyon deneylerinde köpük dayanımını artırmak amacıyla 100 g/t Dowfroth-250 kullanılmış.

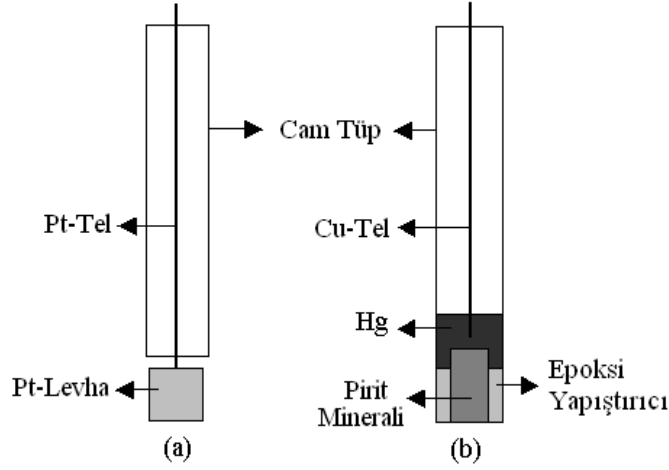
Proje kapsamında, düzenleyici reaktif olarak, metal iyonları (Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Fe^{+2}) ve organik bastırıcıların (kubraho, dekstrin ve albumin) pirit ile etkileşimi incelenmiştir. Metal iyonlarını test etmek amacıyla, analitik saflıkta $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{FeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bileşikleri kullanılmıştır. Metal iyonlarının piritin elektrokimyasal davranışına etkisini belirlemek amacıyla CV testleri farklı metal

konsantrasyonlarında (0 M, 10^{-5} M, 10^{-4} M, 10^{-3} M, 10^{-2} M) gerçekleştirilmiştir. Metal iyon konsantrasyonu flotasyon testlerinde 250 g/t uygulanırken, FTIR testleri için 10^{-4} M kullanılmıştır. Organik reaktiflerin piritin elektrokimyasal davranışına etkisini belirlemek için de farklı dozajlar (50 ppm, 100 ppm, 250 ppm, 500 ppm, 1000 ppm) denenmiştir. Flotasyon deneylerinde 50 g/t ve FTIR çalışmasında 500 ppm organik reaktif kullanılmıştır.

3.2 Dönüşümlü Voltametri Deney Düzenegi

Dönüşümlü voltametri (Cyclic Voltammetry – CV) deneyleri, Gamry PCI-750 marka potansiyostat/galvanostat cihazı ve aynı firmaya ait CV yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerde camdan yapılmış üç elektrot (referans, karşıt ve çalışma elektrotları) sistemli elektrokimyasal hücre kullanılmıştır (Güler ve diğ., 2004). Referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot kullanılmıştır. Proje kapsamında doymuş kalomel elektrot (SCE) ölçeği cinsinden elde edilen potansiyel değerleri, 245 mV eklenerek standart hidrojen elektrot (SHE) ölçeğine dönüştürülmüştür. Karşıt elektrot, 1 cm² Pt-levha ve Pt-tel kullanılarak yapılmıştır (Şekil 2.a). Pt-levha ve Pt-tel, Ag kaynağı ile birbirine bağlanmıştır. Karşıt elektrot ve elektrokimyasal hücre, deney artıklarından ve yüzey oksidasyon ürünlerinden seyreltik kromik asitle kullanılarak temizlenmiştir. Ayrıca Pt-levha üzeri, belirli aralıklarla ateş ile ve mekanik yollarla da temizlenmiştir.

Çalışma elektrodu pirit kristalinden hazırlanmıştır. Pirit kristali, öncelikle çeşitli boyutlarda su zımparası ile dikdörtgenler prizması şekline getirilmiştir. Daha sonra, şekillendirilen mineral örneği, elektrokimyasal olarak eylemsiz sıvı epoksi yapıştırıcı ile 6 mm iç çapa sahip bir cam boru içerisine sabitlenmiştir (Şekil 2.b). İletkenliği sağlamak için, cam boru içerisine bir miktar Hg eklenerek Cu-tel ile çalışma elektrodu potansiyostada bağlanmıştır. Her deney öncesinde, pirit çalışma elektrodu yüzeyi, öncelikle 800 numara Si-C zımpara kâğıdı ile temizlenmiş ve daha sonra 1 µm elmas pasta ile parlatılmıştır. Saf su ile yüzeyi yıkanan elektrot, hızlı bir şekilde hücreye yerleştirilerek aşırı oksitlenmesi önlenmiştir.



Şekil 2. a) Pt-karşıt elektrot, b) Pirit çalışma elektrodu (Güler ve diğ., 2004)

3.3 Flotasyon Deney Düzenegi

Pirit yüzebilirliğine tiyol toplayıcı, organik reaktif ve metal iyonlarının etkisini belirlemek amacıyla kesikli flotasyon deneyleri yapılmıştır. Flotasyon deneylerinde Denver kendiliğinden havalandırılmalı tip laboratuvar flotasyon makinesi kullanılmıştır. Pülp ortamına kontrolsüz metal iyonu karışımını önlemek amacıyla, flotasyon makinesinin pülp içine giren yaklaşık 10 cm uzunluğundaki pervane kısmında derlin plastik kullanılmıştır. Ayrıca metal hücre kullanmamak için 750 ml efektif iç hacimli pleksi cam hücre tasarlanarak flotasyon deneyi süresince pülpün, elektrokimyasal ortamı etkileyebilecek metal aksam ile teması önlenmiştir.

Çalışma elektrodu olarak kullanmak ve piriti istenilen potansiyel değerinde polarize etmek amacıyla flotasyon hücresinin içerisine yaklaşık 1.5 m platin tel döşenmiştir. Hücre köpük alma kısmının arkasında bir köşeden hücreye Pt-tel daldırılarak karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Diğer köşeye de kalomel referans elektrot yerleştirilmiştir. Bu üç elektrot potansiyostada bağlanarak sistem kurulmuştur. Polarizasyon işlemini gerçekleştirmek amacıyla Gamry firmasının geliştirdiği kronoamperometri yazılımı kullanılmıştır.

Tasarlanan elektrokimyasal flotasyon hücresi ve flotasyon makinesinin pervane kısmı kapalı bir kap içerisine yerleştirilerek atmosferik oksijene karşı sistem yalıtılmıştır. Bu kapalı kabın ön kısmına yerleştirilen bir küreyici aracılığı ile kabın atmosfer yalıtımını bozmaksızın köpük alınmıştır. Tasarlanan bu sistem içerisinde kalabilecek oksijeni uzaklaştırmak amacıyla sistemden sürekli azot gazı geçirilmiştir. Flotasyon deneyi öncesinde her bir reaktif için 10 dakika polarizasyon süresi uygulanmıştır. Şartlandırma süreci sonunda hücreye köpürtücü eklenerek kısa bir süre karıştırma sonrasında 5 dakika süreyle köpük alınmıştır. Deneylerde 1100 devir/dakika karıştırma hızı uygulanmıştır. Flotasyon deneylerinde 50 gram pirit örneği (pülp katı oranı: %6.67) kullanılmıştır.

3.4 FTIR Spektroskopisi Deney Düzenegi

FTIR çalışması ile flotasyon deneyleri eşzamanlı yapılmıştır. Flotasyon deneyleri sonunda, elde edilen konsantreden küçük bir parça alınarak agat havanda spektroskopik KBr tuzu ile karıştırılmış ve öğütülmüştür. Oluşturulan bu karışımdaki pirit oranı yaklaşık %2-3 olacak şekilde agat havana KBr eklenmiştir. Havanda yoğun bir şekilde öğütülmüş bu karışımdan yaklaşık 100 mg alınarak pelet kitine yerleştirilmiş ve yaklaşık 7 ton basınç altında 5 dakika süreyle bekletilerek 13 mm çapında pelet yapılmıştır. Kullanılan karışım miktarı ve karışımdaki pirit oranı, oluşturulan peletin yeteri kadar ışığı geçirmesine izin verecek kalınlıkta ve şeffaflıkta olmasını sağlayacak şekilde ayarlanmıştır. FTIR spektrumları Shimadzu 3800 FTIR spektrofotometre kullanılarak elde edilmiştir. Spektrumlar, $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında, 4 cm^{-1} ayırma gücü ve 30 tarama sayısı uygulanarak elde edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

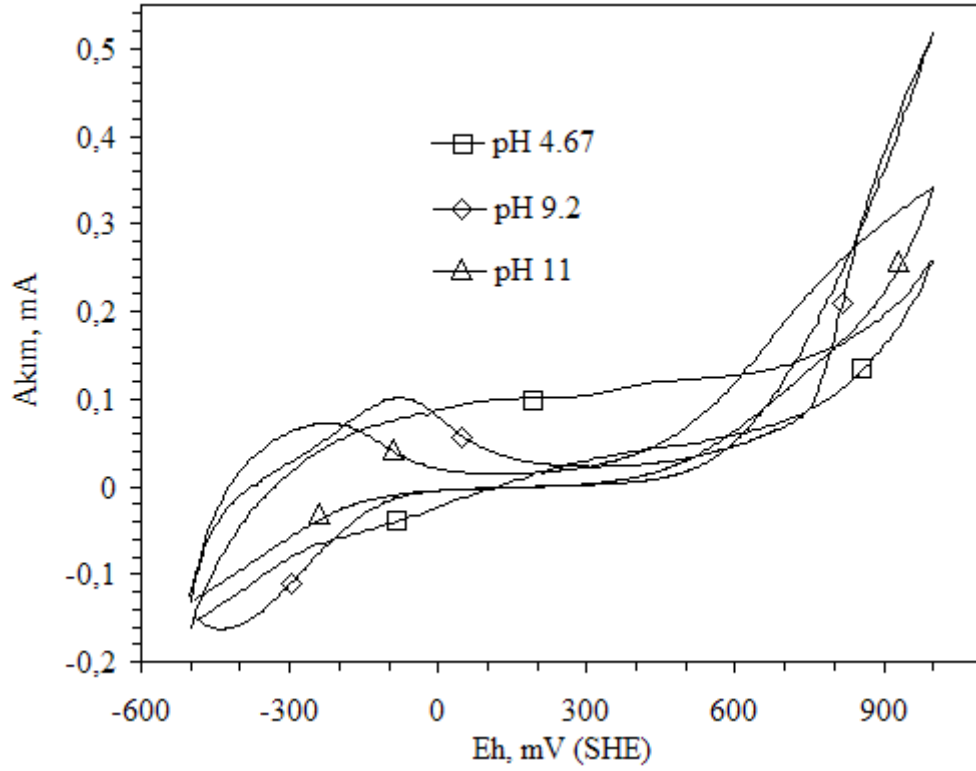
4.1 Dönüşümlü Voltametri Çalışması

Piritin, farklı pH değerlerinde elektrokimyasal davranışına farklı değişkenlerin (değişik konsantrasyonlarda toplayıcı, metal iyonu ve organik bastırıcı) etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda değişik tarama hızlarında akım potansiyel diyagramları çizilmiştir. Ancak aynı pH değerinde ve farklı tarama hızlarında çekilen voltamogramlarda oluşan anodik ve katodik piklerin oluşum potansiyellerinde herhangi bir değişiklik gözlenmemiş, sadece redoks piklerin akım şiddeti tarama hızının artışı ile artmıştır. Bu da aynı pH değerinde değişik tarama hızlarında oluşan anodik ve katodik tepkimelerde herhangi bir değişimin olmadığını ancak tepkimede oluşan kimyasal madde miktarının değiştiğini göstermektedir (Güler ve diğ., 2004, 2009a). Dolayısıyla burada sadece 50 mV/s tarama hızında elde edilen voltamogramlar verilmiştir.

Piritin, asit ve alkali ortamda farklı pH değerlerinde elde edilen voltamogramları Şekil 3'de verilmiştir. İncelenen potansiyel aralığında anodik bölgede iki, katodik bölgede ise bir pik oluşmuştur. Anodik taramada asit ortamda (pH 4.67) yaklaşık 300 mV'ta başlayan pik, pH 9.2'de -100 mV'ta ve pH 11'de -220 mV'ta en yüksek akım şiddetine ulaşmıştır. Aynı bölgeden temin edilen pirit kristali ile nötr pH'da (pH 6.97) yapılan farklı bir çalışmada, belirtilen oksidasyon piki 60 mV civarında elde edilmiştir (Şahbudak, 2009). Yükseltgenme piki, katodik taramada nispeten daha şiddetli bir indirgenme pikine neden olmuştur. Bu indirgenme piki asit pH'da yaklaşık 300 mV'ta başlarken, pH 9.2 ve pH 11'de sırasıyla 0 mV ve -100 mV'ta başlamıştır.

Anodik bölgede düşük potansiyelde oluşan yükseltgenme pikinin, piritin ilk oksidasyon tepkimelerine ve Fe^{+2}/Fe^{+3} redoks çiftine ait olduğu tahmin edilmiştir (tepkime 4-8). Pirit oksidasyonu sonucu mineral yüzeyinde kararlı olmayan hidrofobik karakterli elementer kükürt de oluşur (Chander ve Briceno, 1987;

Hicyilmaz ve diğ., 2004a,b; Janetski ve diğ., 1977; Kocabağ ve Güler, 2007; Pang ve Chander, 1993; Tao ve diğ., 2003).



Şekil 3. Farklı pH değerlerinde elde edilmiş pirit voltamogramları ($v=50$ mV/s)



$$\text{Eh} = 0.340 + 0.0296 \log[\text{Fe}^{+2}]$$



$$\text{Eh} = 0.771 + 0.0592 \log\left(\frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]}\right)$$



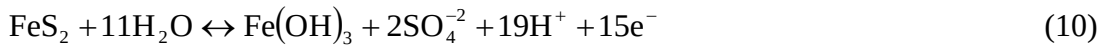
$$\text{Eh} = -0.56 - 0.0592 \log[\text{OH}^-]$$

Pirit yüzeyinin anodik oksidasyonu sonucu açığa çıkan elementer kükürdün, yüksek potansiyellerde kararlı olmamasından dolayı, potansiyelin artışıyla tepkime 9'a göre sülfata dönüştüğü tahmin edilmiştir. Fakat bu tepkime kinetiği yavaş ilerleyen bir süreç olduğundan, sülfat oluşumunun bir ara fazda gerçekleştiği düşünülmektedir (Ekmekçi, 1995; Latimer 1952; Peters, 1977; Pourbaix, 1966).



$$Eh = 0.357 + 0.0099 \log[SO_4^{2-}] - 0.0798pH$$

Katodik taramada gerçekleşen indirgenme piki ise, (8) numaralı tepkimeye göre ferrus hidroksit oluşumunu göstermektedir. Katodik pikin boyutunun anodik pike göre incelenen bütün pH değerlerinde büyük olması, anodik pikinin yükseltgenme ürünlerinin indirgenmesi dışında gerçekleşen farklı indirgenme tepkimelerinin, katodik pikin akım şiddetini artırdığını göstermektedir. Yani bu artış, muhtemelen daha yüksek potansiyelde oluşan ikinci anodik pik yükseltgenme ürünlerinin indirgenmesinden de kaynaklanmaktadır. Yüksek potansiyelde gerçekleşen ve potansiyelin artışı ile akım şiddeti hızla artan ikinci anodik pikin, piritin sülfat ve ferik hidroksit oluşumunu gösterdiği tahmin edilmiştir (tepkime 10) (Janetski ve diğ., 1977; Liu ve diğ., 2008; Tao ve diğ., 2003).



$$E = 0.412 - 0.0749pH + 0.0078 \log[SO_4^{2-}]$$

Katodik pikin, ilk anodik pike göre daha yüksek şiddette gerçekleşmesi, muhtemelen anodik taramada bir ara fazda oluşan elementer kükürdün, tepkime 11'in ters yönde ilerlemesi sonucu HS^- 'e indirgenmesindendir (Latimer, 1952; Peters, 1977). Anodik taramada tepkime 11'in gerçekleşmesi sonucu, tekrar elementer kükürt oluşur.

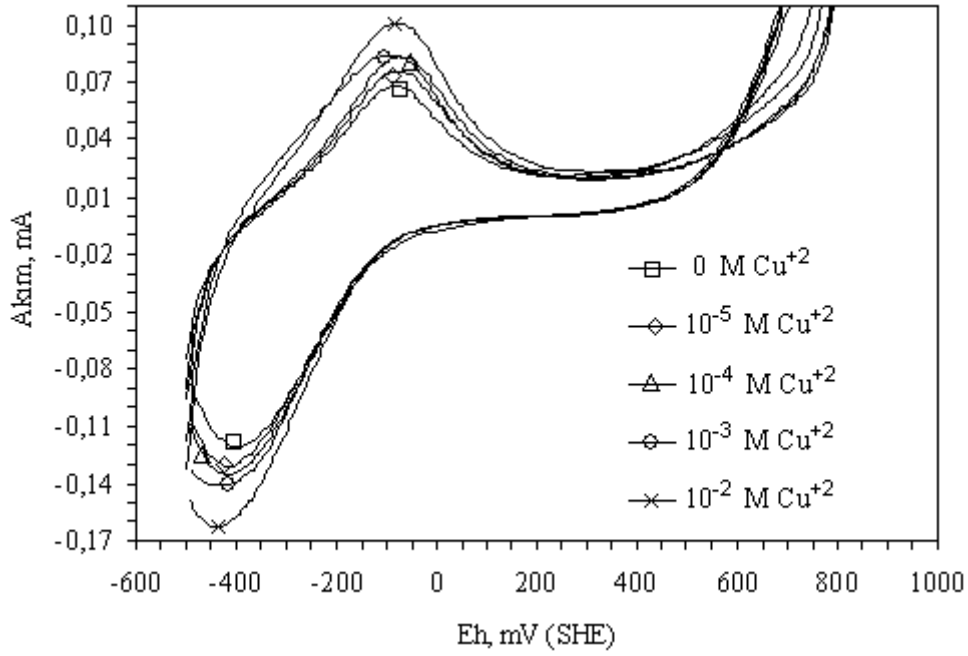


$$Eh = -0.06 - 0.0296pH - 0.0296 \log[HS^-]$$

Flotasyon p lp nde bulunan metal iyonları pirit verimini ciddi oranda etkiler; flotasyon koşullarına bağlı olarak bazı metal iyonları canlandırıcı, bazıları ise bastırıcı özellik gösterebilir (Camuzcu ve diğ., 2004, 2005; Chandra ve Gerson, 2009; Laajalehto ve diğ., 1999). Bu nedenle karmaşık sülfürlü cevherlerin flotasyonunda kontrolsüz bir şekilde çözünüp pülp ortamında bulunması muhtemel ve/veya seçimliliği kontrol amacıyla kontrollü olarak eklenebilecek Cu^{+2} , Fe^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının piritin elektrokimyasal davranışına etkisi pH 9.2 tampon çözeltisinde incelenmiştir.

Farklı kuprik iyon (Cu^{+2}) konsantrasyonlarında elde edilen pirit voltamogramları  ekil 4’de verilmiştir. Kuprik iyonu ilavesi pirit voltamogramında yeni bir pik oluşumuna neden olmazken, yaklaşık -100 mV’ta oluşan anodik pikin  iddeti Cu^{+2} iyon ilavesi ile hafif bir şekilde artmıştır. Benzer durum yaklaşık -450 mV’ta en yüksek akım şiddetine ulaşan katodik pikte de gözlenmiştir. Yaklaşık 400 mV’ta ba layan ikinci anodik pikin yapısında ise önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Metal iyon ilavesi ile akım şiddetinde meydana gelen artış, Cu^{+2} iyonunun pirit yüzeyinde adsorplandığını ve muhtemelen Cu-minerali gibi davranan yüzeyde gerçekleşen redoks tepkimelerinin oluşum potansiyelinin $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ redoks çiftinin oluşum potansiyeli ile örtüştüğünü gösterir (Güler ve diğ., 2005, 2009b; Laajalehto ve diğ., 1999).

Bakır iyonunun pirit yüzeyinde soğurumu, sfaleritin Cu^{+2} ile canlandırılmasında olduğu gibi iyon değişimi ile gerçekleşmemektedir. Çünkü pirit yüzeyinden çözeltiye geçen demir iyonları ile mineral yüzeyine soğurulan bakır iyonlarının oranının 1:1 olmadığı yapılan araştırmalar ile ortaya konulmuştur (Chandra ve Gerson, 2009; Laajalehto ve diğ., 1999; Weisener ve Gerson, 2000a,b). Cu^{+2} , pirit yüzeyinde kuprik hidroksit oluşturarak adsorplanır ve sülfid (S_2^{-2}) ile tepkimeye girerek sülfidin, S_2^{-1} ’e veya polis lfide’e (S_n^{-2}) yükseltgenmesi ile Cu(I)S ’e indirgenir (He ve diğ., 2005).

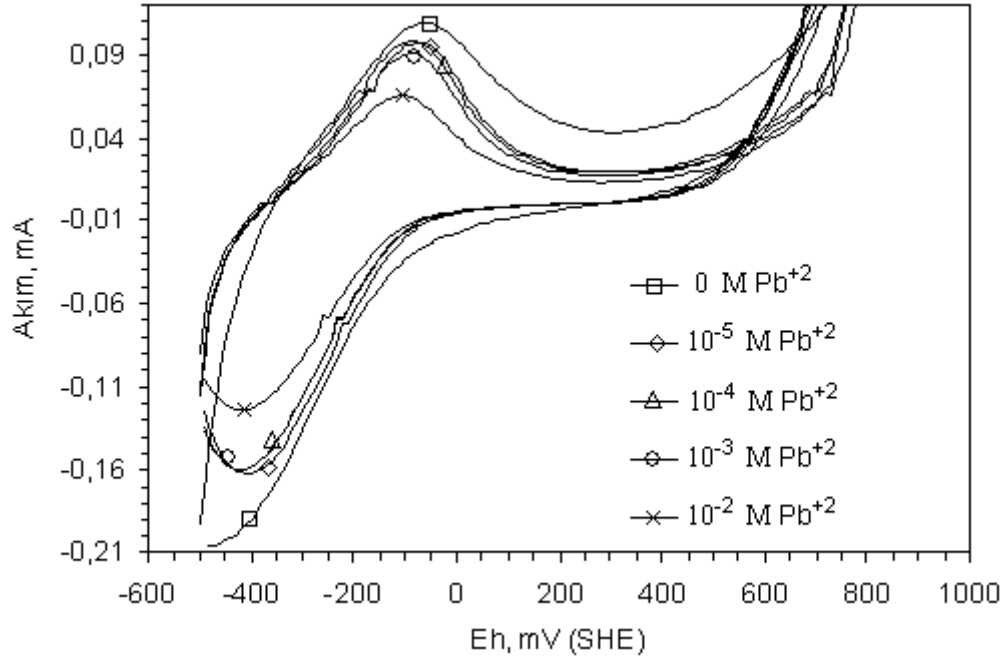


Şekil 4. Cu^{+2} iyonunun piritin elektrokimyasal davranışına etkisi (pH 9.2; $v = 50$ mV/s)

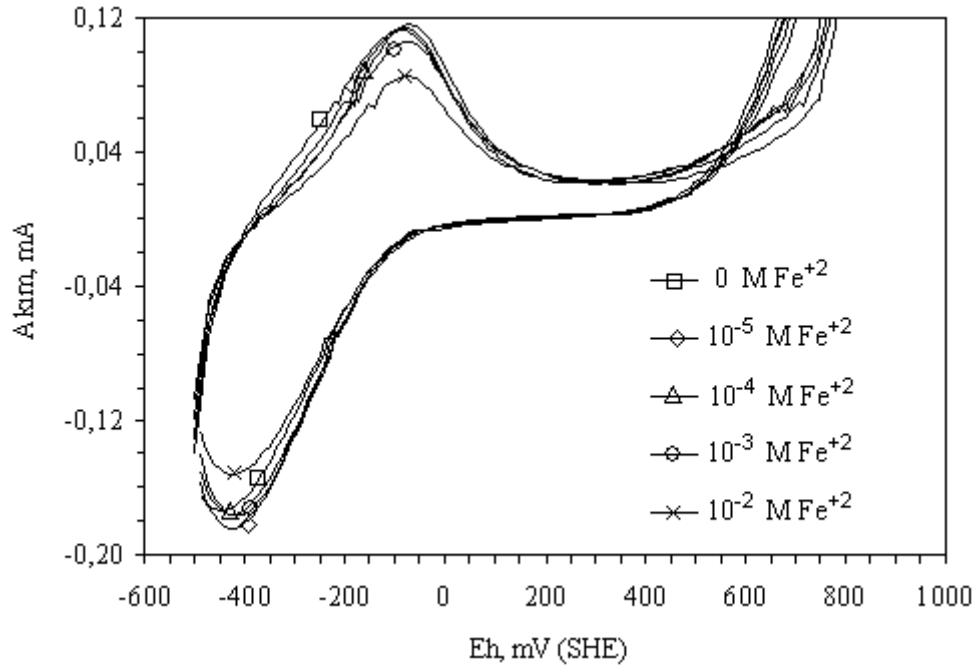
Şekil 5’de piritin farklı Pb^{+2} iyon konsantrasyonlarında elde edilmiş voltamogramları görülmektedir. Pb^{+2} iyon konsantrasyonundaki artış ile sadece redoks piklerin şiddeti düşmüş, fakat yeni pik oluşumu gözlenmemiştir. Akım şiddetindeki düşüş 10^{-3} M Pb^{+2} konsantrasyonuna kadar sınırlı kalırken, 10^{-2} M Pb^{+2} ilavesi ile elektrot yüzeyinin pasifleşmesi ciddi düzeyde gerçekleşmiştir. Elektrokimyasal bulgular pirit ile Pb^{+2} iyonu etkileşiminin zayıf olduğunu ve kurşun iyonunun pirit üzerinde bastırıcı etkisi olduğunu ortaya koymuştur (Laajalehto ve diğ., 1999). Diğer taraftan, Peng ve arkadaşları (2003) ise flotasyon ile pirit-galen ayırımı konusunda yaptıkları çalışmada galvanik etkileşimden dolayı Pb oksidasyon ürünlerinin piriti canlandırdığını belirtmiştir.

Fe^{+2} iyonunun piritin elektrokimyasal davranışına etkisi Şekil 6’da verilmiştir. Fe^{+2} ilavesi yeni pik oluşumuna veya var olan redoks piklerde ciddi bir değişime neden olmamıştır. Yüksek konsantrasyonda, muhtemelen oluşan ferik oksihidroksitlerin pasif bir yüzeye neden olmasından dolayı piklerin şiddetinde hafif bir düşüş gözlenmiştir. Akım şiddetindeki düşüşün en yüksek ferrus iyon konsantrasyonunda (10^{-2} M) daha fazla gerçekleşmesi tersinmez ferrik-

oksihidroksitlerin nispeten kararlı hale geldiğini göstermektedir (Güler, 2005; Hiçyılmaz ve diğ., 2004a; Janetski ve diğ., 1977).

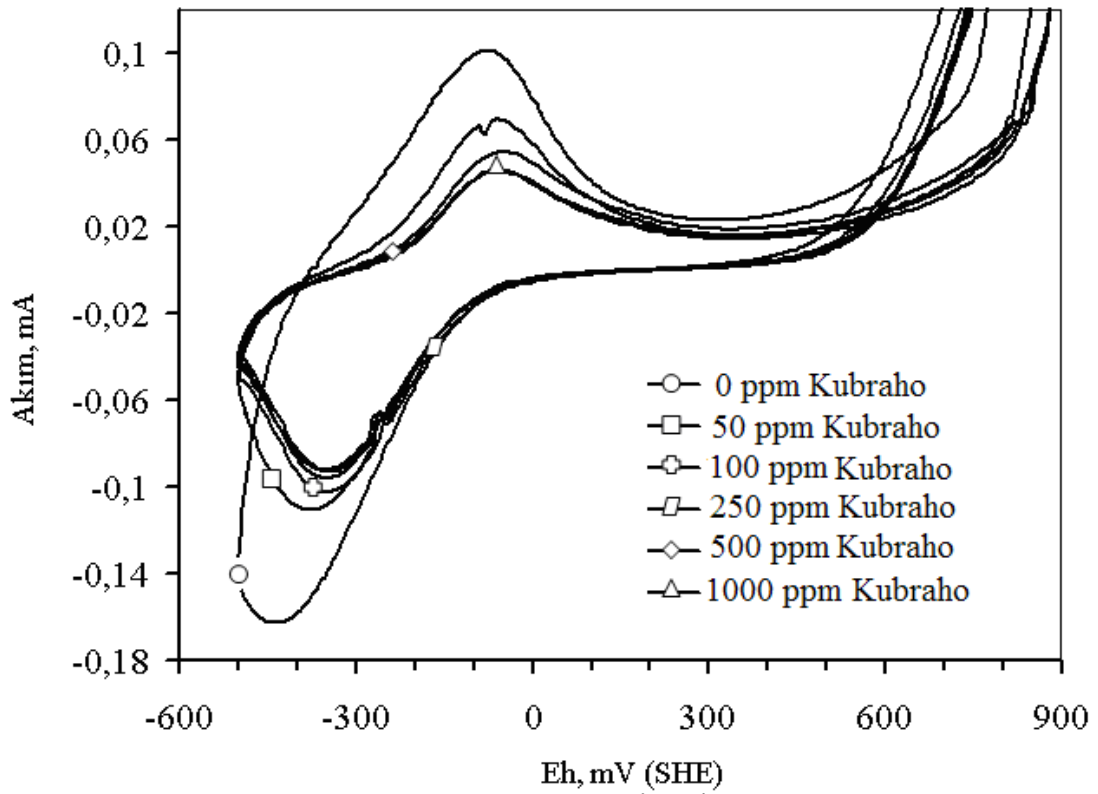


Şekil 5. Pb^{+2} iyonunun piritin elektrokimyasal davranışına etkisi (pH 9.2; $v = 50$ mV/s)

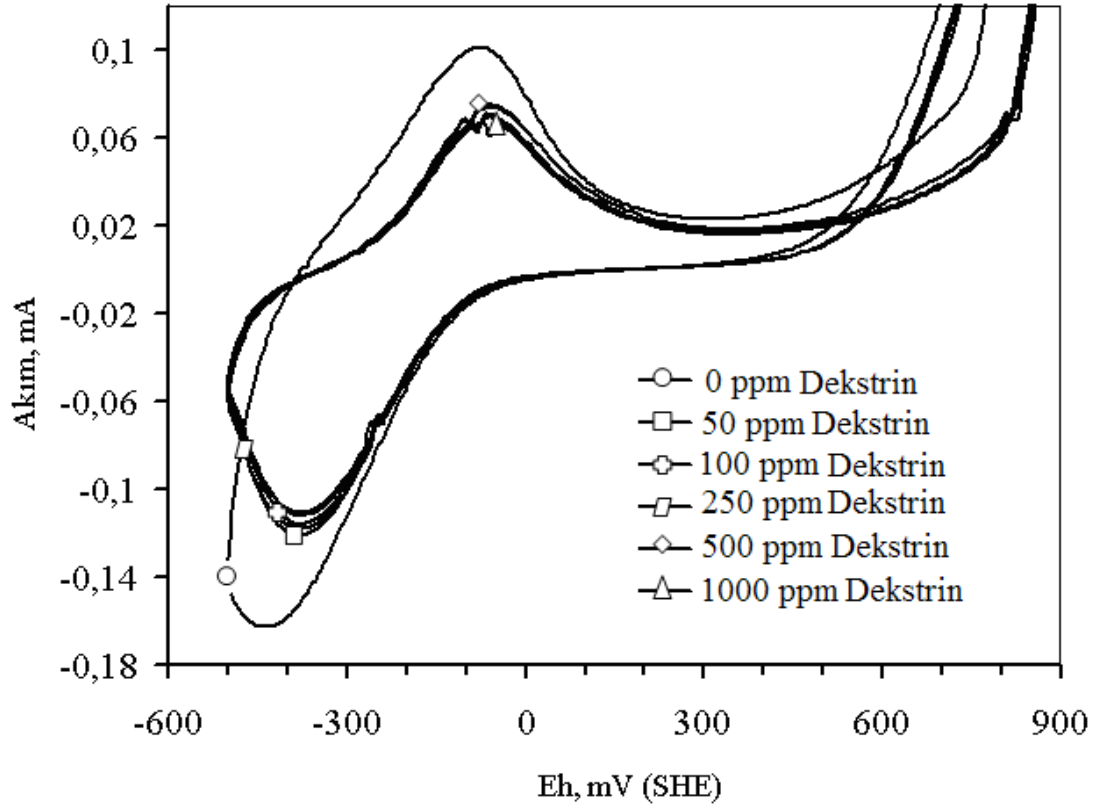


Şekil 6. Fe^{+2} iyonunun piritin elektrokimyasal davranışına etkisi (pH 9.2; $v = 50$ mV/s)

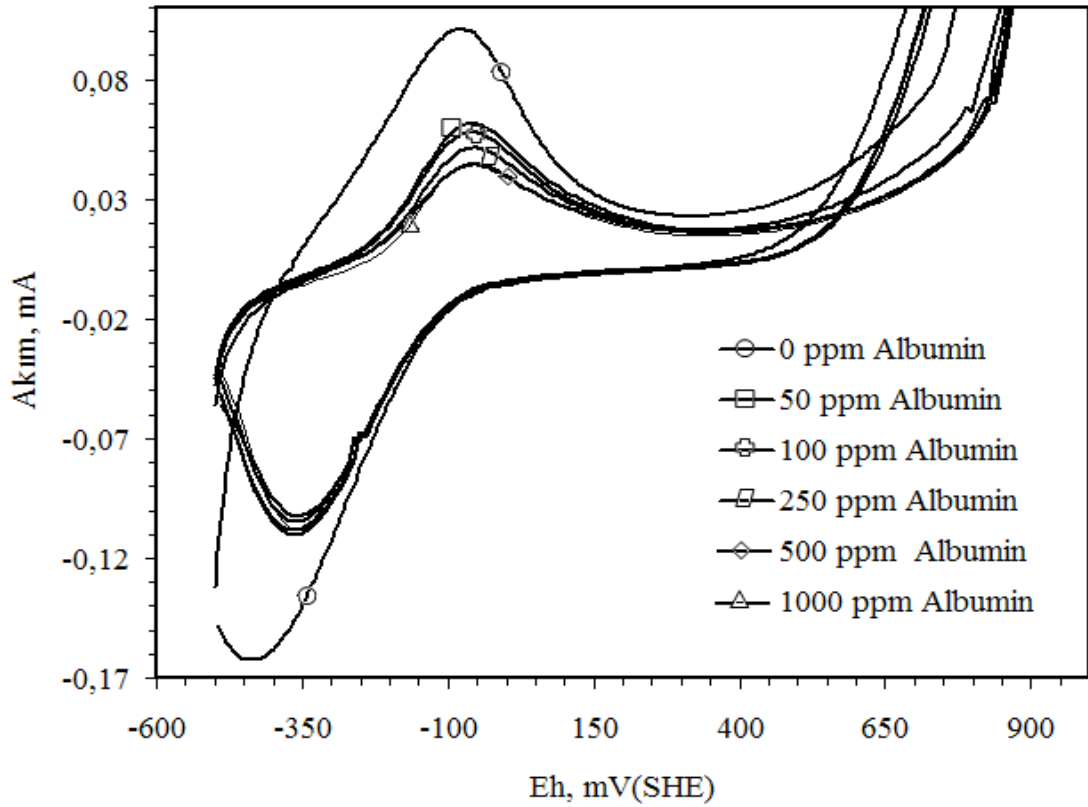
Bastırıcıların miktarlarının pirit yüzeyine etkisi pH 9,2 tampon çözeltisinde farklı konsantrasyonlarda (0 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 250 ppm, 500 ppm, 1000 ppm) incelenmiş ve 50 mV/s tarama hızında elde edilen voltamogramlar Şekil 7-9'da verilmiştir. Bastırıcıların konsantrasyonlarının artışı ile $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ redoks çiftine ait olduğu düşünülen redoks piklerinin akım şiddeti düşmüş, yeni pik oluşumu gözlenmemiştir. Bastırıcılar, belirli oranda elektron transferini engelleyerek pasif yüzeye neden olmuşlardır. Yeni pik oluşumunun gözlenmemesi kullanılan bastırıcı reaktiflerin pirit yüzeyine elektrokimyasal mekanizmalardan ziyade kimyasal olarak soğurulduğunu göstermektedir. Metal iyonu ile bastırıcı organik reaktif arasındaki etkileşim sonucu mineral yüzeyi bastırıcı ile kaplanmış ve yüzey oksidasyonu sınırlandırılmıştır (Liu ve Laskowski, 1989).



Şekil 7. Kubrahonun piritin elektrokimyasal davranışına etkisi (pH 9.2; $v = 50 \text{ mV/s}$)



Şekil 8. Dekstrinin piritin elektrokimyasal davranışına etkisi (pH 9.2; $v = 50$ mV/s)



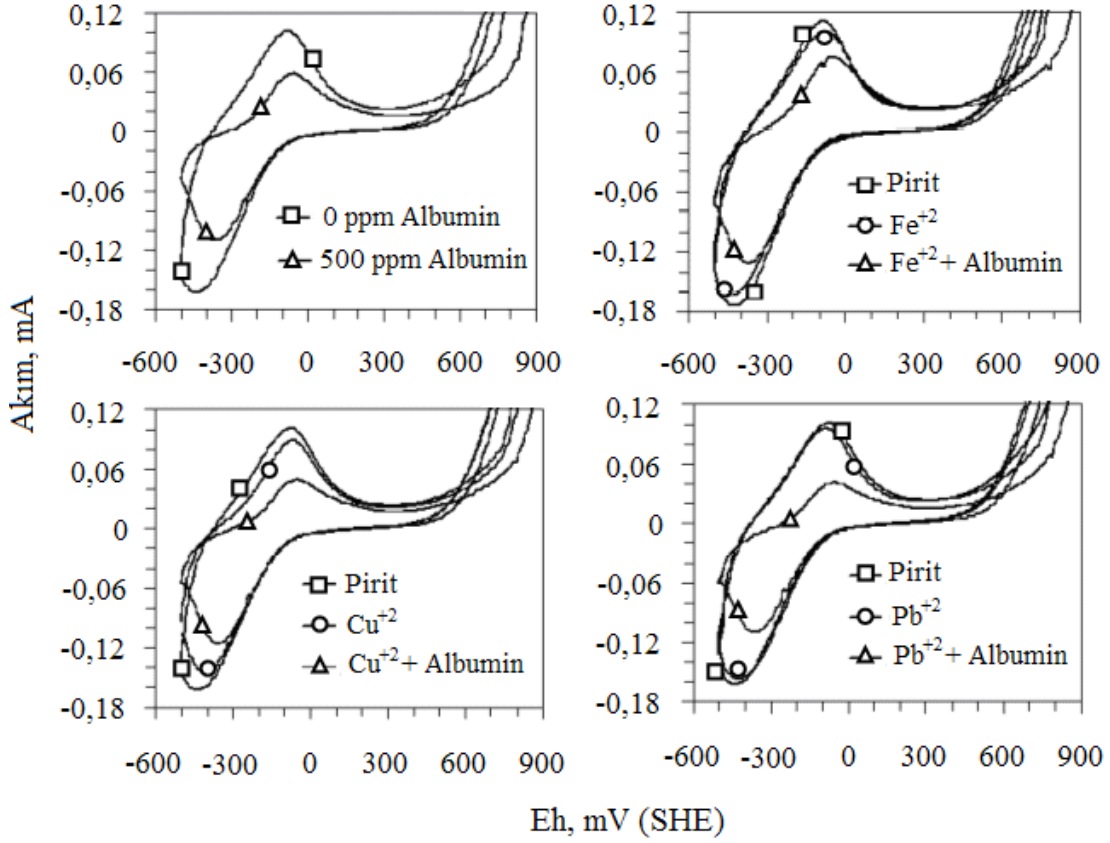
Şekil 9. Albuminin piritin elektrokimyasal davranışına etkisi (pH 9.2; $v = 50$ mV/s)

Şekil 7-9'da da görüleceği gibi organik reaktifler 50 mV/s tarama hızında pirit voltamogramında yeni bir elektrokimyasal süreci gösteren pike neden olmamış, sadece organik reaktiflerin konsantrasyonunun artışı ile var olan redoks piklerin şiddeti düşmüştür. Organik reaktiflerin neden olabileceği olası elektrokimyasal tepkimelerin kinetiği nedeniyle, 50 mV/s tarama hızında redoks piklerinin oluşamayabileceği düşünülerek, 500 ppm organik reaktif konsantrasyonunda pirit voltamogramı daha düşük ve daha yüksek birkaç tarama hızında da elde edilmiştir. Tarama hızındaki değişimin farklı elektrokimyasal sürece neden olmamasından dolayı çekilen voltamogramları burada sunulmamıştır. Farklı tarama hızlarında pH 9,2 de çizilen bu voltamogramlarda oluşan anodik ve katodik piklerin oluşum potansiyellerinde herhangi bir değişiklik gözlenmemiş, sadece var olan redoks piklerin akım şiddeti tarama hızının artışı ile artmıştır. Bu da aynı pH değerinde değişik tarama hızlarında oluşan anodik ve katodik tepkimelerde herhangi bir değişimin olmadığını ancak tepkimede oluşan kimyasal madde miktarının değiştiğini göstermektedir.

Albumin, dekstrin ve kubraho ile farklı tarama hızı ve konsantrasyonda yapılan elektrokimyasal çalışmaların farklı bir redoks pikine neden olmamasından dolayı metal iyonu-organik reaktif etkileşiminde sadece albumin ile çalışılmıştır. Fe^{+2} , Cu^{+2} ve Pb^{+2} iyonları ve albuminin birlikte ve ayrı ayrı piritin elektrokimyasal davranışına etkisini belirlemek amacıyla elde edilen voltamogramlar Şekil 10'da verilmiştir.

Metal iyonları ve albumin pirit yüzeyinde farklı bir elektrokimyasal sürece neden olmamıştır. Sadece akım şiddetini düşürmüşlerdir. Metal iyonlarının piritin redoks davranışına etkisi, albumin+metal iyonu ile elde edilen voltamogramlarla karşılaştırıldığında sınırlı düzeyde kalmıştır. Cu^{+2} ve Pb^{+2} iyonları ile albumin varlığında elde edilen voltamogramlardaki redoks piklerinin akım şiddeti, Fe^{+2} +albumin ile elde edilen piklerle karşılaştırıldığında düşük kalmış, bu iki metalin varlığında organik reaktif önemli oranda elektron taşınımını engellemiştir. Şekil 10'dan elde edilen elektrokimyasal bulgular, deneysel süreçte oluşan Cu^{+2} -albumin

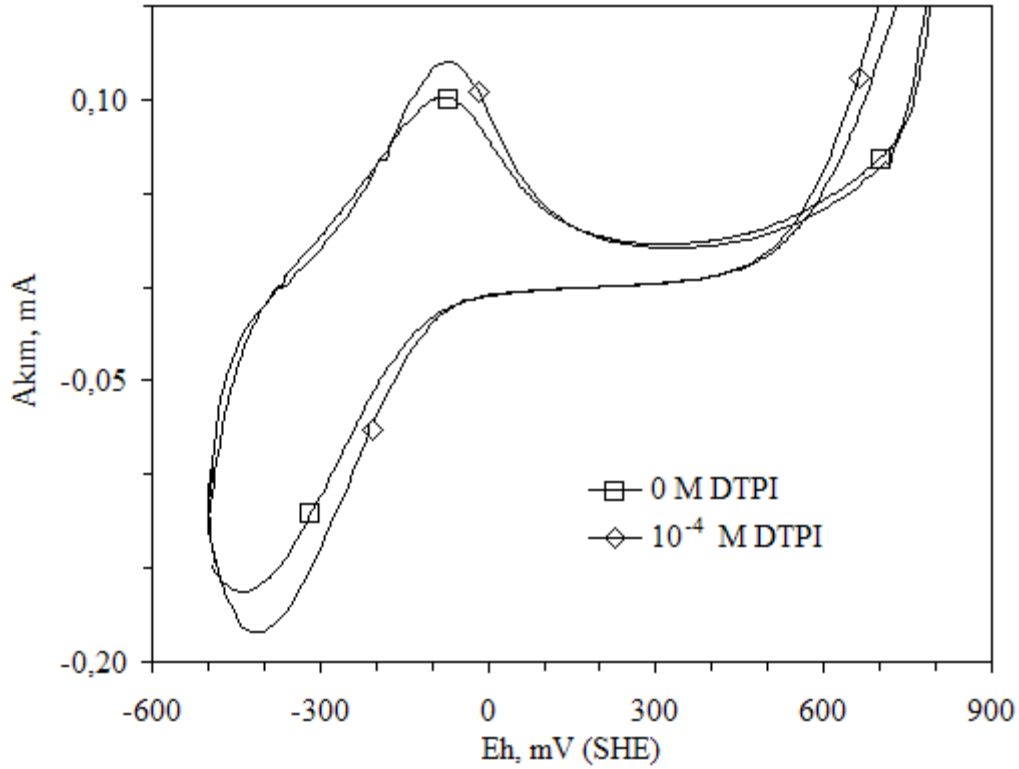
ve Pb^{+2} -albumin karmaşık bileşenlerinin pirit yüzeyini daha aktif bir şekilde kapladığını göstermektedir (Güler ve diğ., 2009b).



Şekil 10. Albumin-pirit etkileşimine metal iyonlarının etkisi (10^{-4} M Pb^{+2} , 10^{-4} M Fe^{+2} , 10^{-4} M Cu^{+2} , 500 ppm albumin)

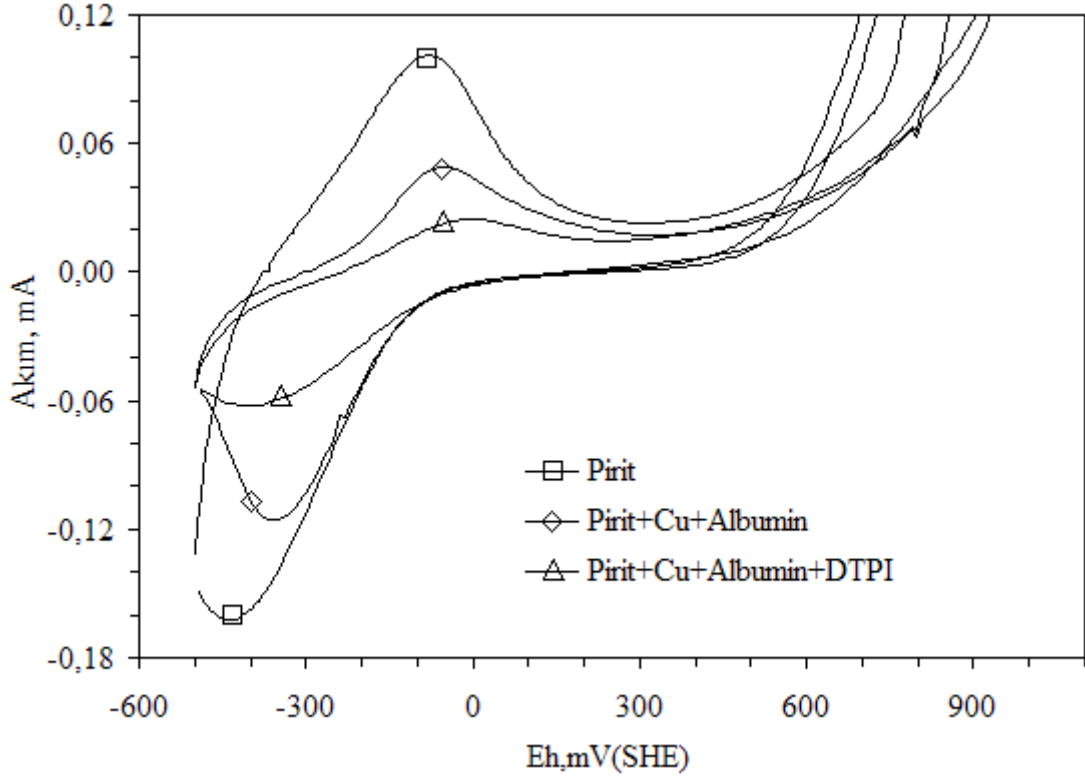
Ksantatlar kadar kuvvetli toplayıcı özelliğe sahip olması ve özellikle Fe-sülfürlere karşı ditiyofosfatlar kadar seçici olmasından dolayı Cytec Co firmasına ait fosfin türü A-3418 sodyum disiobutil ditiyofosfin (DTPI), toplayıcı olarak tercih edilmiş (Klimpel, 1999) ve proje kapsamında incelenmiştir. Pirit-DTPI etkileşimini belirlemek amacıyla hafif alkali ortamda (pH 9.2) elde edilen potansiyel-akım diyagramları Şekil 11’de verilmiştir. Toplayıcısız ortam ile karşılaştırıldığında oluşan anodik ve katodik piklerin şiddetinde, DTPI ilavesi ile hafif artış gerçekleştiği gözlenmiştir. Bununla birlikte yeni pik oluşumu gözlenmemiştir. DTPI-pirit sistemi üzerine yapılan önceki çalışmalar, DTPI’in pirit yüzeyine ditiyofosfin radikali ($DTPI^{\circ}$) ve dimer ($DTPI_2$) şeklinde adsorplandığını göstermiştir (Güler, 2005; Hicyilmaz ve diğ., 2004a,b). DTPI’in Fe-sülfür bileşiklerine karşı seçici olması ve

ferrus-ferrik hidroksit redoks çiftine ait olduğu düşünülen redoks piklerinin şiddetli bir şekilde gerçekleşmesi sonucu DTPI-pirit etkileşimi gösterir pik/pikler voltamogramlarda ayırt edilememiştir.



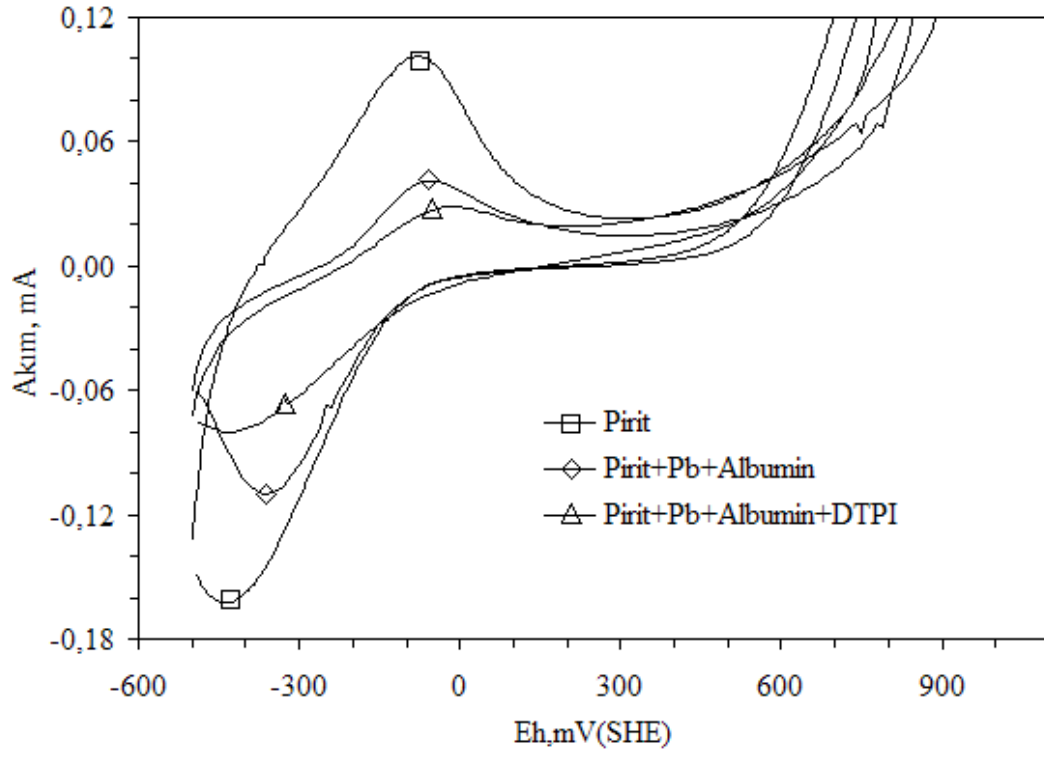
Şekil 11. Alkali ortamda ditiyofosfinin piritin elektrokimyasal davranışına etkisi (pH 9.2; 10⁻⁴ M DTPI; $\nu = 50$ mV/s)

Pirit-albumin etkileşimine DTPI ve metal iyonlarının (Cu^{+2} , Pb^{+2} , Fe^{+2}) etkisini belirlemek amacıyla yapılan dönüşümlü voltametri deneyi sonuçları Şekil 12-14'de verilmiştir. Pirit-albumin sistemine ilave edilen her üç metal de elektron transferini belirli oranda engelleyerek nispeten pasif yüzeye neden olmuştur. Yaklaşık -400 mV'ta en yüksek akım şiddetine ulaşan katodik pikin akım şiddeti üç durumda da hemen hemen aynı oranda azalmıştır. Yaklaşık -100 mV'ta en yüksek akım şiddetine ulaşan anodik pikin şiddeti ise Fe^{+2} ilavesi durumunda hafif düşerken, Cu^{+2} ve Pb^{+2} ilavesi durumunda daha küçük yükseltgenme pikleri oluşmuştur.

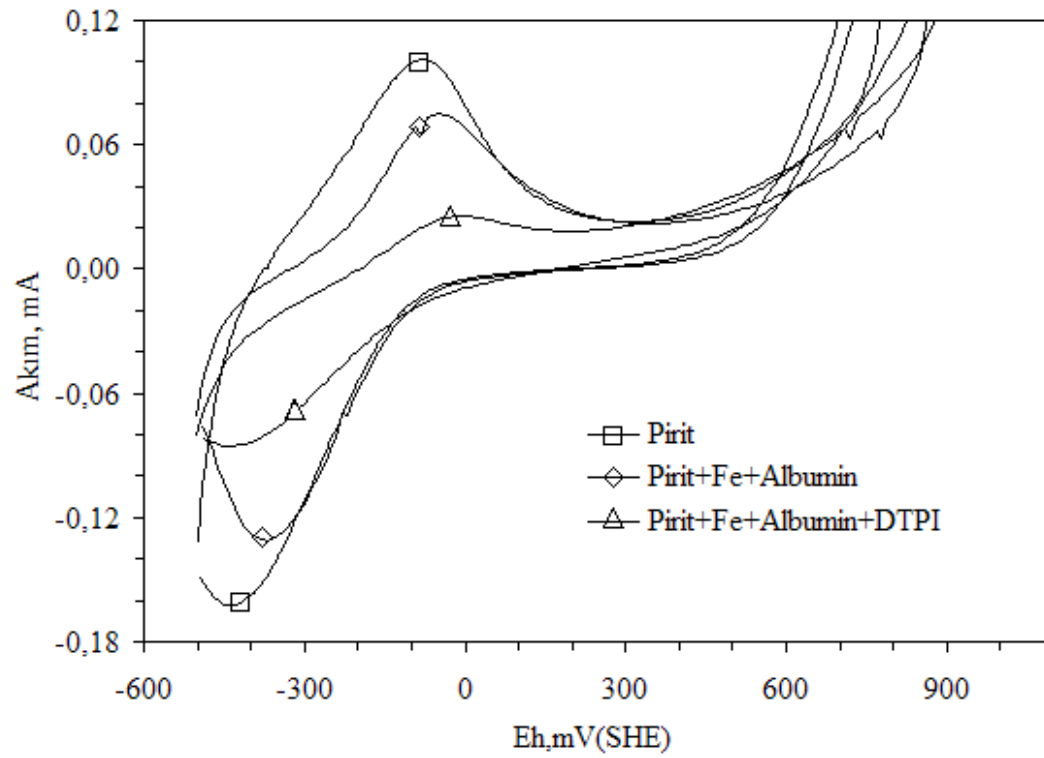


Şekil 12. Cu^{+2} , albumin ve DTPI'nin piritin elektrokimyasal davranışına etkisi (pH 9.2; $v = 50 \text{ mV/s}$)

DTPI ilavesi özellikle katodik pikin şiddetini önemli oranda düşürerek pirit elektrot yüzeyini pasifleştirmiştir. Metal iyonu, albumin ve DTPI ilavesi durumunda pirit redoks piklerinin şiddetinin önemli oranda düşmesi, bu bileşenlerin nispeten tersinmez süreçler sonucunda yüzeye soğrulduğunu göstermektedir. Elektrokimyasal olarak en pasif durumunun toplayıcı ortamda gerçekleşmesi, metal iyonu ve albuminin, DTPI ile kompleks bileşikler oluşturarak elektron transferinin engellediğini ortaya koymaktadır (Güler 2005, 2009a; Pecina ve diğ., 2006; Pecina-Treviño ve diğ., 2003).



Şekil 13. Pb^{+2} , albumin ve DTPI'nin piritin elektrokimyasal davranışına etkisi (pH 9.2; $v = 50 \text{ mV/s}$)

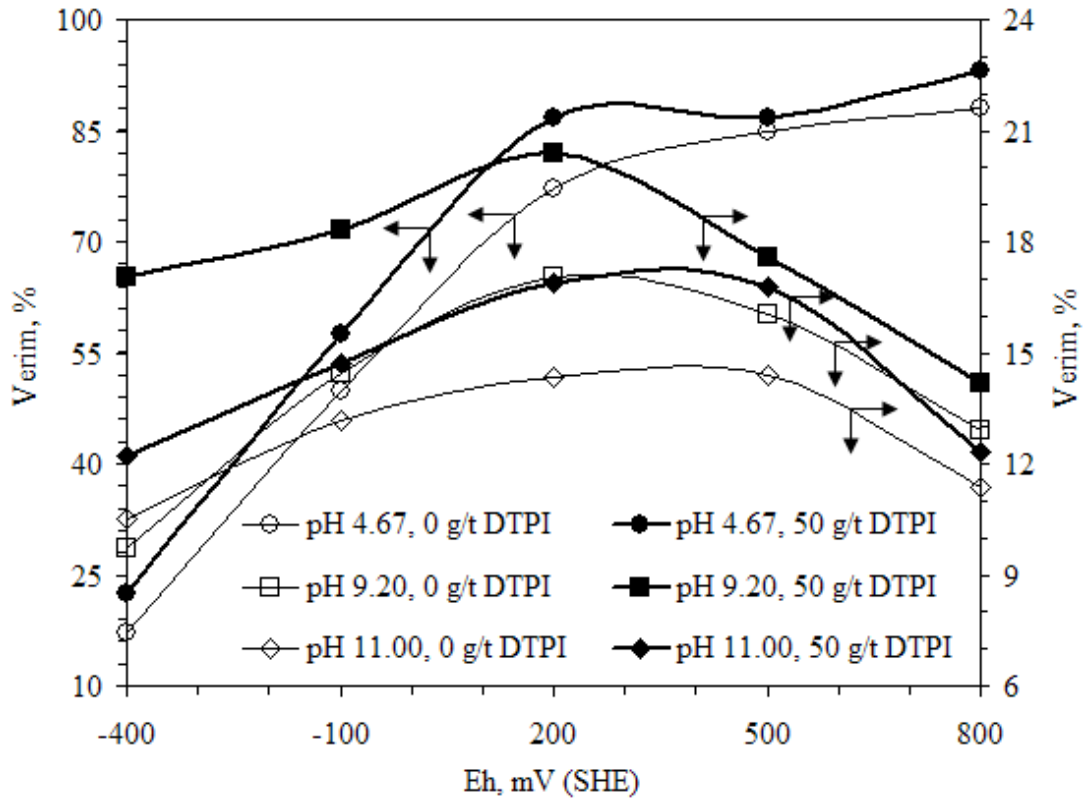


Şekil 14. Fe^{+2} , albumin ve DTPI'nin piritin elektrokimyasal davranışına etkisi (pH 9.2; $v = 50 \text{ mV/s}$)

4.2 Flotasyon Çalışması

Flotasyon çalışmaları hafif asit ve alkali ortamda, tampon çözelti (Çizelge 1) kullanılarak yapılmıştır. Flotasyon testleri, farklı deney koşullarında pirit örneğini, saf azot ile oksijeni giderilmiş ortamda -400 mV, -100 mV, 200 mV, 500 mV ve 800 mV'ta şartlandırarak gerçekleştirilmiştir.

Toplayıcısız ve toplayıcılı (50 g/t DTPI) ortamda elde edilen flotasyon deneyi sonuçları Şekil 15'de verilmiştir. Genel olarak pirit verimi 200 mV'a kadar artmış, daha yüksek potansiyellerde önemli değişim olmamıştır. En iyi sonuçlar hafif asit pH'da elde edilirken, alkali ortamda pirit yüzebilirliği çok düşük düzeyde kalmıştır. Aynı bölgeden alınan örnekler ile nötr pH'da (pH 6.97) gerçekleştirilen flotasyon deneylerinden, pH 4.67'de elde edilen değerlerden hafif düşük (indirgen potansiyellerde yaklaşık %2-5, orta yükseltgen potansiyellerde yaklaşık % 10-15 düşük) olmakla birlikte nispeten yüksek verim değerleri elde edilmiştir (Şahbudak, 2009).



Şekil 15. Pülp potansiyeli ve ortam pH değerinin pirit flotasyonuna etkisi

Toplayıcısız ortamda asit pH'da pirit verimi -400 mV'ta yaklaşık %17 iken 200 mV'ta %75'in üzerine çıkmıştır. Alkali ortamda ise bu değer yaklaşık %9-11'den ancak %14-17'ye çıkmıştır. Hafif asit ortamda orta-yükseltgen potansiyel değerlerinde elde edilen yüksek verim değerleri nispeten metalce fakir, elementer kükürtçe zengin yüzeyden kaynaklanmaktadır. Alkali pH'da toplayıcısız ortamda elde edilen sonuçlar ise pirit yüzeyinin aşırı oksidasyonu sonucu hidrofilik bileşenlerle kaplandığını göstermektedir. pH değerinin artışı ile birlikte piriti yüzeyi kararlı hidrofilik karakterli Fe-hidroksitlerle kaplanmaktadır (Ekmekçi ve Demirel, 1997; Hicyilmaz ve diğ., 2004a; Güler, 2005; Kocabağ ve Güler, 2007; Kocabağ ve diğ., 1990; Mendiratta, 2000).

DTPI ilavesi, pirit veriminde dikkate değer bir artışa neden olmamıştır: hafif asit koşullarda DTPI ilavesi ile gerçekleşen verimdeki artış %5-10 olurken alkali ortamda bu değer çok düşük düzeylerde (%2-5) kalmıştır. DTPI'in Fe-sülfürlere karşı seçici davranışı flotasyon verimlerinden de açığa çıkmıştır. Verimdeki hafif artışın, indirgen potansiyellerde muhtemelen tepkime 12'ye göre yüzeye soğurulan toplayıcı radikalinden (DTPI^o), yükseltgen potansiyel değerlerinde ise tepkime (12)-(15)'e göre tiyolat (DTPI₂) oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir (Camuzcu ve diğ., 2005; Güler, 2005; Hicyilmaz ve diğ., 2004a; Klimpel, 1999).

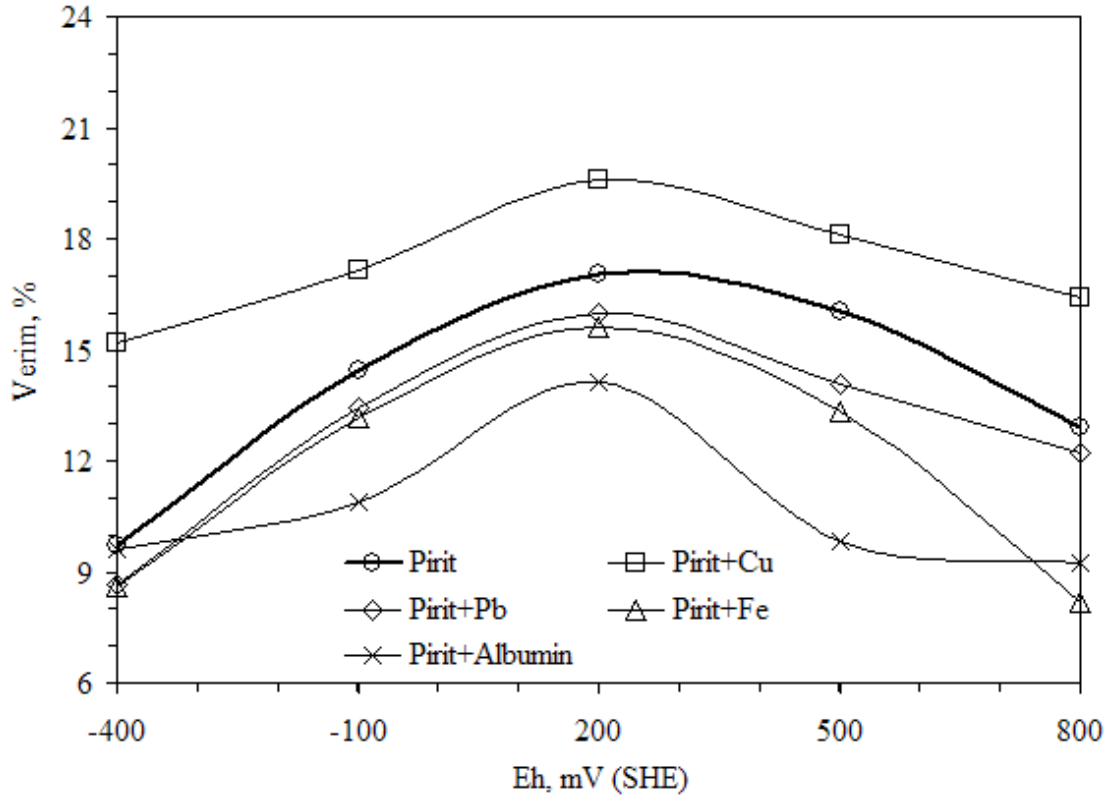


Elde edilen flotasyon sonuçları, yapılan önceki çalışmalarla paralellik göstermektedir (Camuzcu ve diğ., 2004, 2005; Hicyilmaz ve diğ., 2004a; Kocabağ ve Güler, 2007): pH değerinin artışı ile birlikte verim hızla düşmüştür. Buna rağmen hafif alkali ortamda DTPI ilavesi ile birlikte flotasyon verimi orta yükseltgen

potansiyelerde %20'ye kadar çıkmıştır. Sülfürlü minerallerin benzer elektrokimyasal davranış sergilemesi ve dolayısıyla seçimlilik sorunu nedeniyle birçok endüstriyel flotasyon uygulaması hafif yükseltgen pH'da veya daha bazik koşullarda gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle proje kapsamında, pH 9.2'de elde edilen yüksek verim değerlerinin metal iyonu ve albumin ilavesiyle düşürülüp düşürülemeyeceği araştırılmıştır.

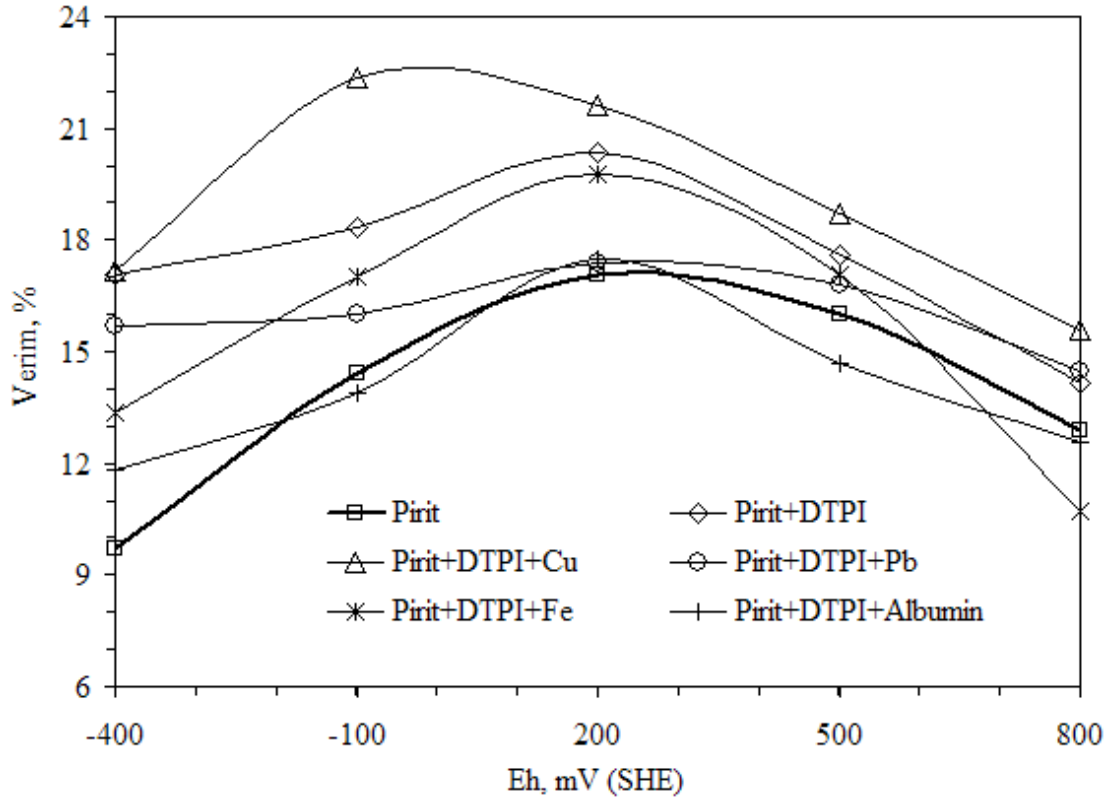
Toplayıcısız ve toplayıcı ortamda pirit flotasyonuna, albumin ve metal iyonlarının ayrı ayrı etkisini belirlemek amacıyla, farklı potansiyelerde gerçekleştirilen deneylerin sonuçları Şekil 16-17'de verilmiştir. Araştırılan bütün koşullarda, ortam potansiyelinin artışı ile birlikte 200 mV'a kadar verim bir miktar artmış, daha yüksek potansiyel değerlerinde ise flotasyon veriminde tekrar düşüş gerçekleşmiştir. Piritin toplayıcısız ortamda potansiyelin artışıyla birlikte elde edilen yüksek verim değerleri, tepkime (4)'e göre piritin oksidasyonu sonucu mineral yüzeyinde S⁰ oluşmasından kaynaklanmaktadır. Düşük potansiyel değerlerinde pirit kazanım veriminde gözlenen düşük değerler ise elementer kükürdün HS⁻'e indirgenmesi (tepkime (11)) ve yüzeyde oluşan hidrofilik bileşenler ile ilişkilendirilmiştir (Camuzcu ve diğ., 2004; Chander ve Briceno, 1987; Fuerstenau ve diğ., 1968; Hicyilmaz ve diğ., 2004a).

DTPI ilavesi, pirit veriminde, özellikle indirgen ve orta yükseltgen potansiyelerde verimi artırmıştır (Şekil 17). Toplayıcısız ortam (Şekil 16) ile karşılaştırıldığında DTPI'in hidrofobik etkisi yükseltgen potansiyelerde azalmıştır: Potansiyelin artışı ile birlikte mineral yüzeyini kararlı bir şekilde kaplayan hidrofilik karakterli ferrik oksihidroksitler DTPI'in hidrofobik etkisini sınırlamışlardır. Düşük potansiyelerde toplayıcı molekülü tepkime (12)'ye göre yüksüz bir şekilde soğurularak verimi iyileştirirken, potansiyelin artışı ile muhtemelen dimer oluşumu (tepkime (12)-(15)) sonucu, toplayıcısız ortama göre verimde hafif artış olmuştur (Camuzcu ve diğ., 2005; Güler, 2005; Hicyilmaz ve diğ., 2004a; Klimpel, 1999).



Şekil 16. Metal iyonları ve albuminin toplayıcısız ortamda pirit flotasyonuna etkisi (pH 9.2; 250 g/t metal iyonu; 50 g/t albumin)

Metal iyonu ilavesi, pirit flotasyonunda farklı davranışlar ortaya çıkarmıştır (Şekil 16-17): Cu^{+2} ilavesi ile verim artarken, Pb^{+2} ve Fe^{+2} iyonlarının ilavesi ile flotasyon veriminde hafif düşüş gerçekleşmiştir. Bu durum metal iyonlarının standart oluşum potansiyelleri ile açıklanabilir: Yüksek standart oluşum potansiyeline sahip Cu^{+2} (+337 mV) nispeten yükseltgen potansiyellerde hidrofilik metal hidroksitler oluştururken, Pb^{+2} (-126 mV) ve Fe^{+2} (-447 mV) daha düşük potansiyel değerlerinde metal hidroksitler şeklinde çökelmektedirler. Metal iyonu ilavesi ile elde edilen verim değerleri arasındaki fark nispeten düşük olmakla birlikte standart oluşum potansiyelleri ile büyük oranda paralellik göstermektedir. Cu^{+2} ilavesi ile birlikte verimde hafif artış olması, pirit yüzeyinin bakır-sülfür minerali gibi davranması ve yüzeyde hidrofobik karakterli CuS ve S^0 oluşmasından kaynaklanmaktadır (Chandra ve Gerson, 2009; Güler ve diğ., 2004; Hicyilmaz ve diğ., 2004b; Laajalehto ve diğ., 1999; Weisener ve Gerson, 2000a,b). Pb^{+2} ve Fe^{+2} ilavesi durumunda pirit veriminde gözlenen hafif düşüş ise mineral yüzeyinin hidrofilik karakterli metal hidroksitlerle kaplanması ile ilişkilendirilmiştir (Chernyshova ve diğ., 2003, 2004).



Şekil 17. Metal iyonları ve albuminin toplayıcılı ortamda pirit flotasyonuna etkisi (pH 9.2; 250 g/t metal iyonu; 50 g/t albumin; 50 g/t DTPI)

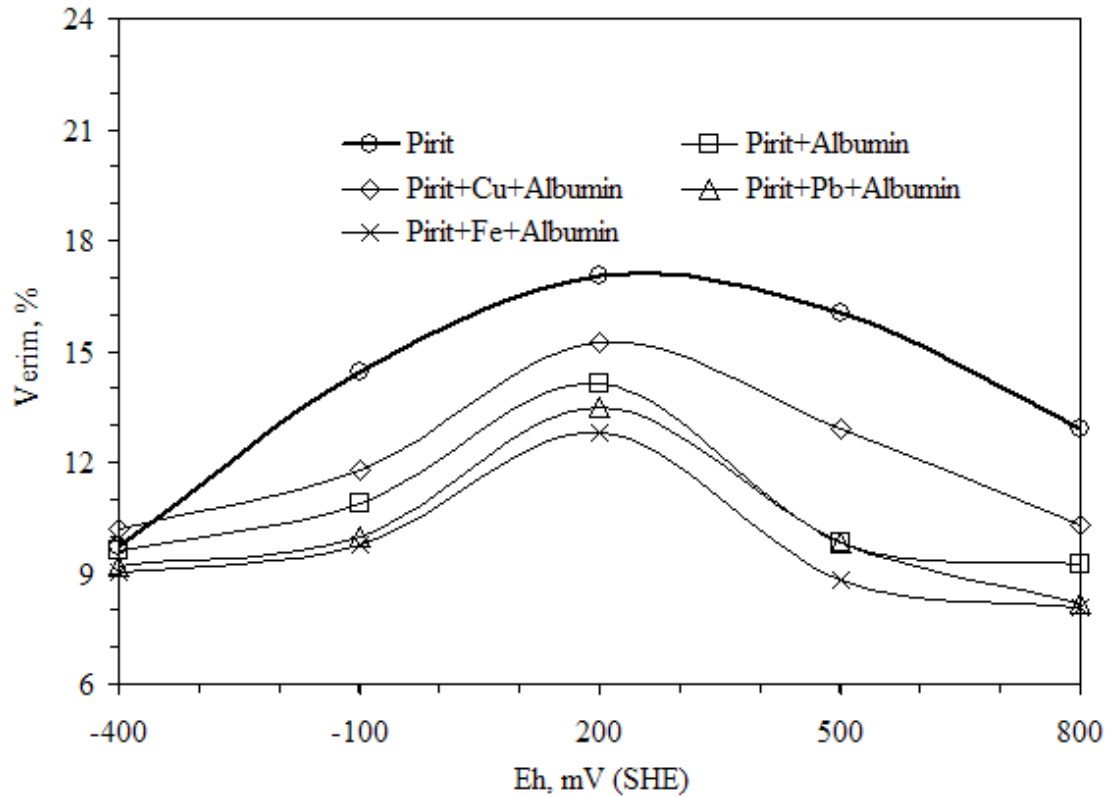
Albuminin hafif alkali ortamda piritin toplayıcısız flotasyonuna etkisini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen deneylerin sonuçları Şekil 16'da verilmiştir. Albumin ilavesi pirit verimini ciddi oranda düşürmüştür. Orta yükseltgen potansiyelerde mineral yüzeyinde oluşan hidrofobik karakterli bileşenler albuminin etkisini sınırlamışlardır: Potansiyelin artışı ile, muhtemelen pirit yüzeyi oksidasyonu sonucu oluşan hidrofobik karakterli elementer kükürt (S^0) nedeniyle verimde hafif bir artış gerçekleşmiştir. İndirgen potansiyel değerlerinde verim daha fazla düşmüştür. Bu düşüş albuminden ziyade, hidrofilik karakterli pirit oksidasyon ürünlerinden kaynaklanmıştır. Albumin-pirit etkileşimini ortaya koymak amacıyla çekilen voltamogramda, organik bastırıcının piritin elektrokimyasal davranışına önemli bir etkisi gözlenmemiştir (Şekil 9). Albuminin pirit yüzeyini pasifleştirmesi ve elektron transferini belirli oranda engellemesi, pirit yüzeyinde albumin soğurumunun elektrokimyasal mekanizmalardan ziyade kimyasal ve/veya fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleştiğini göstermektedir.

Potansiyostatik olarak kontrol edilen elektrokimyasal koşullarda DTPI (50 g/t) ile yapılan pirit flotasyonu deneyi sonuçları ve toplayıcı ortamda metal iyonları ve albuminin pirit verimine etkisi Şekil 17’de verilmiştir. Toplayıcısız ortamda olduğu gibi, potansiyelin artışı ile verim orta-yükseltgen potansiyele kadar artmış, daha yüksek potansiyel değerlerinde verimde düşüş gözlenmiştir. DTPI, incelenen potansiyel aralığında, toplayıcısız ortam ile karşılaştırıldığında bütün değerlerde pirit kazanım verimini artırmış, fakat bu artış yükseltgen potansiyellerde sınırlı düzeyde kalmıştır. Düşük potansiyel değerlerinde pirit verimini artıran bileşiğin mineral yüzeyine soğrulan toplayıcı radikali (DTPI^o) olduğu, yüksek potansiyellerde ise yüzeyde oluşan hidrofobik karakterli dimerin (DTPI₂) verimi artırdığı düşünülmüştür (Güler, 2005; Hicyilmaz ve diğ., 2004a,b).

Toplayıcı ortamda metal iyonlarının pirit verimine etkisi (Şekil 17), toplayıcısız ortamda (Şekil 16) elde edilen sonuçlarla benzerlik ortaya koymuştur: Cu⁺² canlandırıcı etki gösterirken, Pb⁺² ve Fe⁺² pirit verimini düşürmüştür. Cu⁺² iyonu, DTPI ilavesi ile pirit veriminde dikkate değer bir artışa neden olmuştur. Cu aktivasyonu ile sülfürlü Cu minerali gibi davranan yüzeye, DTPI’in seçici yaklaşması verimdeki bu iyileşmeye neden olmuştur. DTPI’in, Pb-sülfüre de seçici yaklaşmasından dolayı karmaşık sülfürlü cevherlerin flotasyonunda galenin, pirit ve sfaleritten yüksek verimli bir şekilde ayrılarak kazanılmasında tercih edilen bir toplayıcıdır (Gorken ve diğ., 1992; Hicyilmaz ve diğ., 2004a,b; Kim, 1995; Nagaraj ve Avotins, 1988). Fakat bu davranış Pb⁺² ile şartlandırılmış piritin flotasyonunda gözlenememiştir. Toplayıcısız ortamda elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında, (Şekil 16-17) Pb⁺² ilavesi ile bütün potansiyel değerlerinde verim artmıştır. Bununla birlikte Pb⁺² ilavesi, toplayıcı ortamda özellikle indirgen ve orta yükseltgen potansiyellerde verimi belirli oranda düşürmüştür. Elde edilen sonuçlar, Pb⁺² ile etkileşime tabi tutulan pirit minerali yüzeyinin Pb-sülfür gibi davranmadığını göstermektedir. Düşük verim değerleri, pirit yüzeyinin hidrofobik bileşenlerden ziyade nispeten tersinmez bir şekilde oluşan Pb- ve Fe-oksihidroksitlerle kaplı olduğuna işaret etmektedir. Standart oluşum potansiyeli düşük olan Pb’un da, toplayıcı ortamda, hidrofilik bileşikler oluşturarak pirit yüzeyini kaplayarak verimi düşürdüğü düşünülmektedir. Fe⁺² ilavesi durumunda da düşük verim değerleri elde

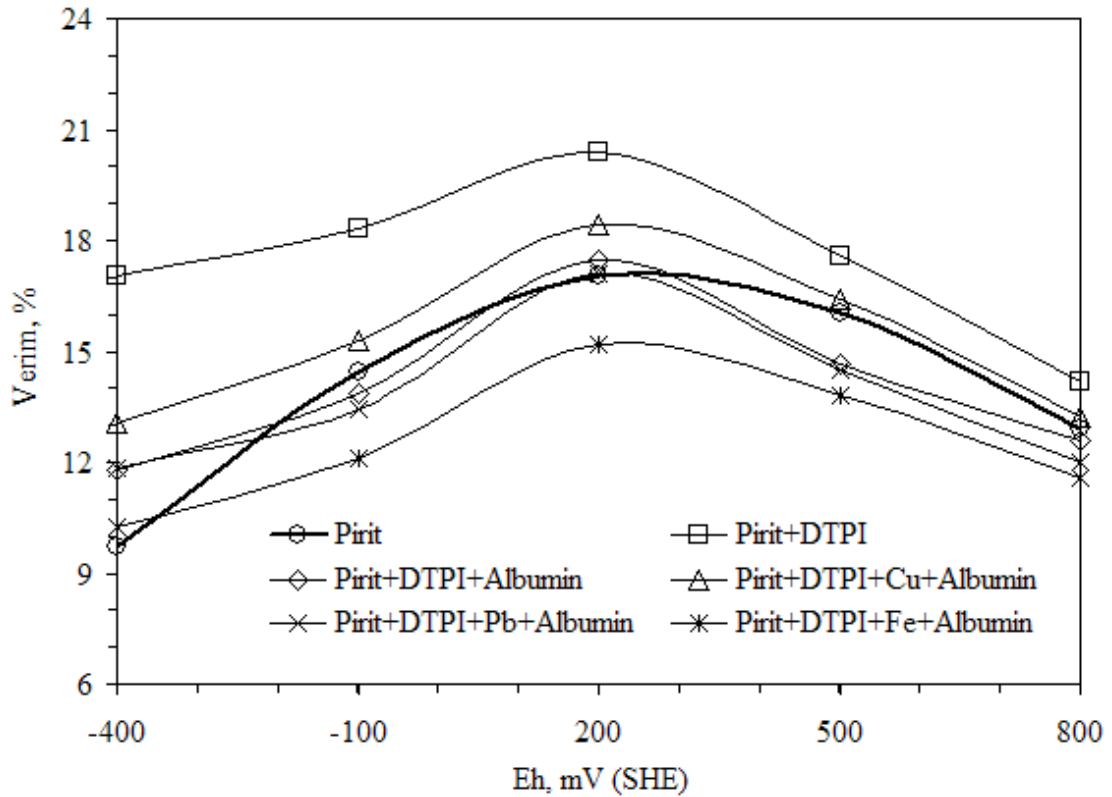
edilmiştir. Toplayıcı ortamda dahi Fe^{+2} ilavesi ile düşük verim değerlerinin elde edilmesi, DTPI'nin pirit karşı seçici olduğunu göstermektedir (Gorken ve diğ., 1992; Güler, 2005; Hicyılmaz ve diğ., 2004a,b; Nagaraj ve Avotins, 1988). Fe^{+2} iyonu DTPI ile hidrofobik karakterli bileşikler oluşturarak yüzebilirliği artırmak yerine, hidrofilik bileşikler oluşturarak pirit yüzeyine çökelmiş ve belirli oranda verimi düşürmüştür. Bu düşüş orta yükseltgen potansiyellerde sınırlı kalmış, daha yüksek potansiyellerde hidrofilik karakterli kararlı ferrik-oksihidroksit oluşumundan dolayı daha fazla olmuştur.

Toplayıcısız ve toplayıcı ortamda metal iyonlarının pirit yüzeyinde albumin soğurumuna ve dolayısıyla pirit yüzebilirliğine etkisini aydınlatmak amacıyla gerçekleştirilen atmosfer kontrollü kesikli flotasyon deneyi sonuçları Şekil 18-19'da verilmiştir.



Şekil 18. Toplayıcısız ortamda albumin ve metal iyonlarının birlikte pirit flotasyonuna etkisi (pH 9.2; 50 g/t albumin; 250 g/t metal iyonu)

Albumin her koşulda piritin yüzebilirliğini düşürmüştür. İndirgen ve yükseltgen potansiyellerde en düşük değerler elde edilirken, yüzey hidrofobik bileşenlerden dolayı orta-yükseltgen potansiyellerde verim nispeten yüksek çıkmıştır. DTPI ilavesi, albumin varlığından dolayı verimde ciddi bir artışa neden olmamıştır. Toplayıcısız ve toplayıcı ortamda canlandırıcı etki gösteren Cu^{+2} iyonu ilavesiyle bile piritin hidrofobik özelliği albumin ilavesi ile azalmıştır. Fakat bütün bu değişiklikler, verimin zaten düşük değerlerde olmasından dolayı %3-5 oranında kalmıştır. En düşük verim değerleri Fe^{+2} iyonunun albumin ile birlikte kullanılmasıyla elde edilmiştir. Bütün koşullarda hemen hemen aynı oranda gerçekleşen verimdeki düşüş, potansiyelin artışı ile daha kararlı hale gelen metal hidroksitlerin albumin soğurumunu belirleyen tek koşul olmadığını, daha farklı metal bileşiklerinin de organik reaktif soğurumunu etkilediğini göstermektedir.

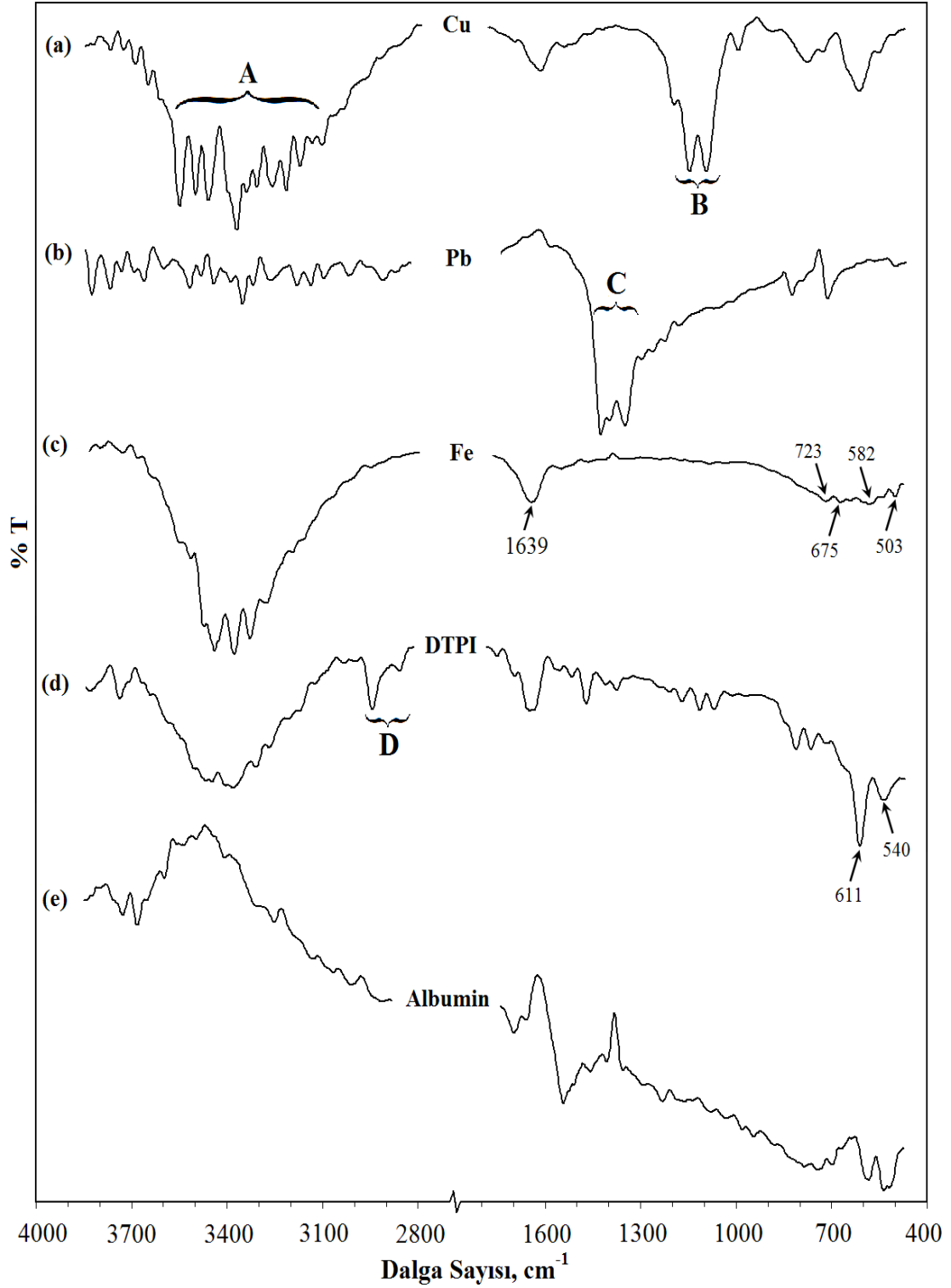


Şekil 19. Toplayıcı ortamda albumin ve metal iyonlarının birlikte pirit flotasyonuna etkisi (pH 9.2; 50 g/t DTPI; 50 g/t albumin; 250 g/t metal iyonu)

4.3 FTIR Spektroskopi Çalışması

Pirit-albumin etkileşimine, DTPI ve metal iyonlarının etkisini belirlemek ve mineral yüzeyinde meydana gelen tepkimeleri aydınlatmak amacıyla hafif alkali ortamda (pH 9.2), toplayıcısız ve toplayıcılı ortamda pirit örneği polarize edilerek FTIR spektrumları çekilmiştir. Farklı deney koşullarında polarize edilen pirit örnekleri ile elde edilen FTIR spektrumlarında gözlenen pikleri tanımlayabilmek amacıyla kullanılan flotasyon reaktiflerinin (Cu^{+2} , Pb^{+2} , Fe^{+2} , DTPI, albumin) spektrumları Şekil 20’de verilmiştir (Şahbudak, 2009).

Bakır ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) spektrumunda (Şekil 20.a) 3551, 3500, 3462, 3371, 3215, 1624, 1201, 1151, 1099, 997, 788, 622 cm^{-1} dalga sayılarında kuvvetli IR pikleri açığa çıkmıştır. 3600-3200 cm^{-1} aralığında (A bölgesi) elde edilen ve birçok kuvvetli pikten oluşan geniş ve büyük hacimli pik yapısı temel olarak sudan kaynaklanmaktadır (Lasagabaster ve diğ., 2006; Pejov ve diğ., 1997; Sá ve Anderson, 2008; Shen ve diğ., 2006). Özellikle 1200-1000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında çatal şeklinde oluşan şiddetli pik yapısı (B bölgesi), deneylerde kullanılan kuprik sülfatın en önemli tanımlayıcı pikleridir (Bozzini ve diğ., 2008). Fakat sülfat iyonunun 1115 cm^{-1} , ve 979 cm^{-1} ’de oluşması beklenen en önemli pikleri çatal pik yapısı içinde açık bir şekilde ayırt edilememiştir. Bununla birlikte hafif bir eğim şeklinde oluşması beklenen 1044 cm^{-1} ’deki SO_4^{-2} piki tespit edilmiştir (Roonasi ve Holmgren, 2009). Mathew ve diğ. (2008), laboratuvar ortamında elde ettikleri sentetik bakır sülfid tozunu XRD ve FTIR spektroskopi yöntemleri ile karakterize etmişlerdir. Yapılan çalışmada sunulan FTIR spektrumundaki 1500-500 cm^{-1} dalga sayısı aralığında çizilen pik yapısı, bu proje kapsamında kullanılan referans Cu-spektrumundaki (Şahbudak, 2009) pik yapısı ile birebir örtüşmektedir. Sülfat iyonunun da yakın değerlerde pik vermesi, spektrumu çekilen bileşiğin sadece kuprik sülfat olmadığı, muhtemelen pelet yapım aşamasında Cu_xS oluştuğunu göstermektedir (Bozzini ve diğ., 2008; Roonasi ve Holmgren, 2009).



Şekil 20. Referans FTIR spektrumları: a) Cu ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), b) Pb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), c) Fe ($\text{FeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), d) DTPI (Na-diisobutil ditiyofosfinat), e) albumin (Şahbudak, 2009)

Şekil 20.b’de referans olarak kullanılan Pb^{+2} ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) iyonunun FTIR spektrumu verilmiştir (Şahbudak, 2009). 4000-3000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında

oluşan piklerin sudan kaynaklandığı düşünülmektedir (Lasagabaster ve diğ., 2006; Pejov ve diğ., 1997; Sá ve Anderson, 2008; Shen ve diğ., 2006). Bununla birlikte belirtilen aralıkta oluşan O-H bağ titreşimlerinin neden olduğu FTIR pikleri, suya ilaveten kurşun-hidroksitlerin varlığını da gösterebilir (Chernyshova, 2003, 2004). Pb^{+2} iyonu, özellikle $1600-1200\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında kuvvetli olmak üzere birçok FTIR piki oluşturmuştur: 1429, 1404, 1354, 1303, 1267, 1226, 807, 717, 505 cm^{-1} . Kullanılan kurşun bileşiğinin anyonunun- $(NO_3)^-$ FTIR pikleri, $1600-1200\text{ cm}^{-1}$ aralığında (C bölgesi) şiddetli bir şekilde açığa çıkmıştır (Pakula ve diğ., 2007; Sá ve Anderson, 2008; Wang ve diğ., 2007).

Fe^{+2} ($FeCl_2 \cdot 7H_2O$) iyonu spektrumunda (Şekil 20.c) su pikleri $4000-3000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında daha belirgin ve güçlü bir şekilde gözlenmiştir. Ayrıca 1639 cm^{-1} 'de tespit edilen kuvvetli pik de suya atfedilmiştir (Lasagabaster ve diğ., 2006; Pejov ve diğ., 1997; Sá ve Anderson, 2008; Shen ve diğ., 2006). Bileşiğin neden olduğu IR pikleri $1000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında oluşmuştur: 723, 675, 582, 503 cm^{-1} . Belirtilen bölgede açığa çıkan pik yapısı Fe-klorürlere ilave olarak Fe-oksihidroksitlerin varlığını da göstermektedir (Amar ve diğ., 2008; Chernyshova, 2003, 2004; Murphy ve Strongin, 2009; Wen ve diğ., 2006)

Proje kapsamında tiyol tipi toplayıcı olarak incelenen Aero-3418A sodyum diisobutil ditiyofosfinin (DTPI) çekilen IR spektrumu Şekil 20.d'de verilmiştir. Spektrumda 3836, 3743, 3456, 3392, 3321, 3278, 2956, 2873, 1639, 1463, 1371, 1168, 1110, 1066, 811, 765, 611, 540 cm^{-1} dalga sayılarında FTIR pikleri tespit edilmiştir. Deneyisel çalışmalarda kullanılan toplayıcının, üretici firma tarafından yaklaşık %50 oranında sulandırılarak piyasaya sürüldüğü yukarıda belirtilmişti. Dolayısıyla $4000-3000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gözlenen büyük boyutlu ve yayvan pik yapısı ve 1639 cm^{-1} bandındaki IR piki, suyun O-H bağ titreşimini göstermektedir (Balın, 2007; Caldeira ve diğ., 2003; Lasagabaster ve diğ., 2006; Shen ve diğ., 2006). DTPI pikleri $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ ve $1600-400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığından elde edilmiştir. CH_3 , CH_2 ve CH simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinin neden olduğu IR pikleri $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında (D bölgesi) açığa çıkmıştır. $1600-700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığından oluşan pikler de P-

CH₂, CH₃, CH₂, CH ve CCC titreşiminden kaynaklanmaktadır (Colthup ve diğ., 1975; Güler ve diğ., 2004; Hope ve diğ., 2003a,b; Leppinen, 1991; Maege ve diğ., 1998; Nakanishi ve Solomon, 1977; Pouchert, 1981). DTPI monomerinin ayırt edici piki P=S ve P-S pikleridir. Spektrumda 611 cm⁻¹'de oluşan kuvvetli pik P=S bağına atfedilirken, 540 cm⁻¹ dalga sayısında daha düşük şiddette oluşan pik ise P-S bağ titreşiminden kaynaklanmaktadır (Colthup ve diğ., 1990; Güler ve diğ., 2004; Hope ve diğ., 2003a).

Metal iyonu ve DTPI'in albumin soğurumuna etkisini ortaya koymak amacıyla FTIR spektroskopi çalışması gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında Merck firmasının ürünü olan 32467 katalog numaralı ve >%98 saflıktaki yumurta albumini (ovalbumin) kullanılmıştır. Kullanılan albumin kolaylıkla soğuk suda çözünebilir özelliktedir ve 45000 g/mol molekül ağırlığına sahiptir (Merck, 2009). Referans olarak çekilen albumin spektrumu Şekil 20.e'de verilmiştir (Şahbudak, 2009). Spektrumda tespit edilen pikler şunlardır: 3855, 3732, 3683, 3602, 3413, 3255, 3136, 3016, 2914, 2864, 1703, 1660, 1544, 1458, 1409, 1359, 1236, 744, 702, 590, 540, 518. Albuminin kimyasal bileşimi farklılık göstermekle birlikte, belirli sınırlar içinde karbon (%50-55 C), hidrojen (%6.9-7.3 H), azot (%15-19 N), kükürt (%0.3-2.4 S) ve oksijen (%19-24 O) içermektedir (Encyclopædia Britannica, 2009). Dolayısıyla spektrumda elde edilen pikler de bu elementlerin oluşturduğu çeşitli bağlardan kaynaklanmaktadır. 4000-3000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında oluşan yayvan ve geniş pik yapısı, suyun O-H bağ titreşimine atfedilmiştir (Balın, 2007; Caldeira ve diğ., 2003; Lasagabaster ve diğ., 2006; Shen ve diğ., 2006). Albuminin kimyasal yapısını oluşturan CH₃, CH₂ ve CH bağları, 3000-2800 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında zayıf pikler oluşturmuştur. Ayrıca C=O ve C-O bağlarına ait FTIR pikleri 1700 cm⁻¹ civarında ve 1500-1100 cm⁻¹ bant aralığında elde edilmiştir (Balın, 2007; Goormaghtigh ve diğ., 2006; Gosselin ve diğ., 2009; Ngarize ve diğ., 2005). Albuminin en önemli tanımlayıcı pikleri 1660 cm⁻¹ bandında gözlenen amid-I ve 1544 cm⁻¹ dalga sayısında oluşan amid-II pikleridir. Amid I titreşimi, temel olarak C=O gerilme titreşiminden kaynaklanmakla birlikte CN, CCN ve NH bağlarının da düşük düzeyde katkısı vardır. NH ve CO bağları Amid II bandını oluşturmaktadır. Bu FTIR pikinin oluşumunu belirli bir oranda CO, CC ve NC bağları da

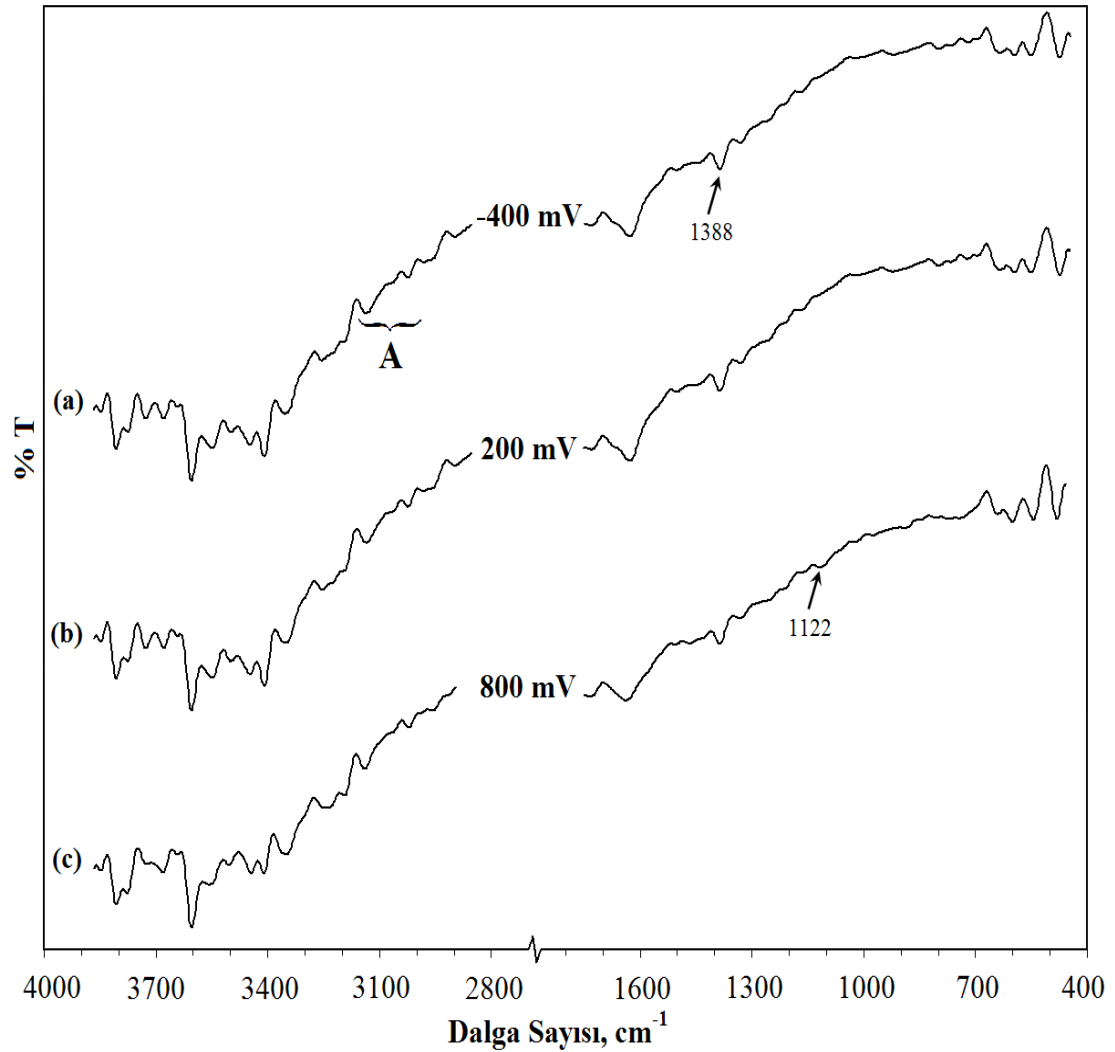
etkilemektedir (Barth, 2007; Goormaghtigh ve diğ., 2006; Gosselin ve diğ., 2009; Ngarize ve diğ., 2005; Park ve diğ., 1998; Ricci ve diğ., 2007). 600-400 cm^{-1} dalga sayısında oluşan nispeten kuvvetli pikler ise disülfid yapısını göstermektedir (Ngarize ve diğ., 2005).

Pirit minerali, pH 9.2’de farklı potansiyel değerlerinde (-400 mV, 200 mV, 800 mV) polarize edilerek 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında spektrumları elde edilmiştir (Şekil 21). İndirgen potansiyelde (-400 mV) şartlandırılmış piritin FTIR spektrumunda 3809, 3782, 3732, 3683, 3608, 3556, 3452, 3413, 3352, 3263, 3199, 3139, 3028, 1639, 1506, 1388, 1338, 1265, 1170, 1020, 923, 800, 765, 721, 696, 636, 596, 553 ve 474 cm^{-1} dalga sayısında IR pikleri elde edilmiştir. Hafif yükseltgen (200 mV) ve yükseltgen (800 mV) potansiyellerde polarize edilmiş piritin FTIR spektrumunda da benzer pikler, belirtilen IR bantlarında oluşmuştur. 800 mV’ta polarize edilen pirit spektrumunda 1122 cm^{-1} ’de ferrik sülfata ait olduğu düşünülen yeni bir pik belirgin hale gelmiştir (Caldeira ve diğ., 2003; de Donato ve diğ., 1999). Ayrıca polarizasyon potansiyelinin artışı ile piklerinin şiddetinde hafif bir artış gözlenmiştir.

Spektrumlardaki 3800-3200 cm^{-1} dalga sayısı aralığında oluşan piklerin, piritin karakteristik pikleri olduğu düşünülmektedir (Chernyshova, 2003, 2004). Belirtilen dalga sayısı aralığında piritin oksidasyon ürünü olan Fe-oksihidroksitin ve ferrihidritin (hidrate ferrik-oksihidroksit) OH-gerilme titreşim pikleri oluşur (Caldeira ve diğ., 2003; de Donato ve diğ., 1999). Bununla birlikte sıvı su ile su buharının O-H bağ titreşiminden kaynaklanan IR pikleri de aynı bölgede açığa çıkar (Balın, 2007; Caldeira ve diğ., 2003; Lasagabaster ve diğ., 2006; Shen ve diğ., 2006). Spektrumda 1639 cm^{-1} dalga sayısında gerçekleşen kuvvetli ve yayvan su piki de, 3800-3200 cm^{-1} IR bandı aralığında oluşan piklerin sadece metal oksihidroksitlerden kaynaklanamayacağını göstermektedir.

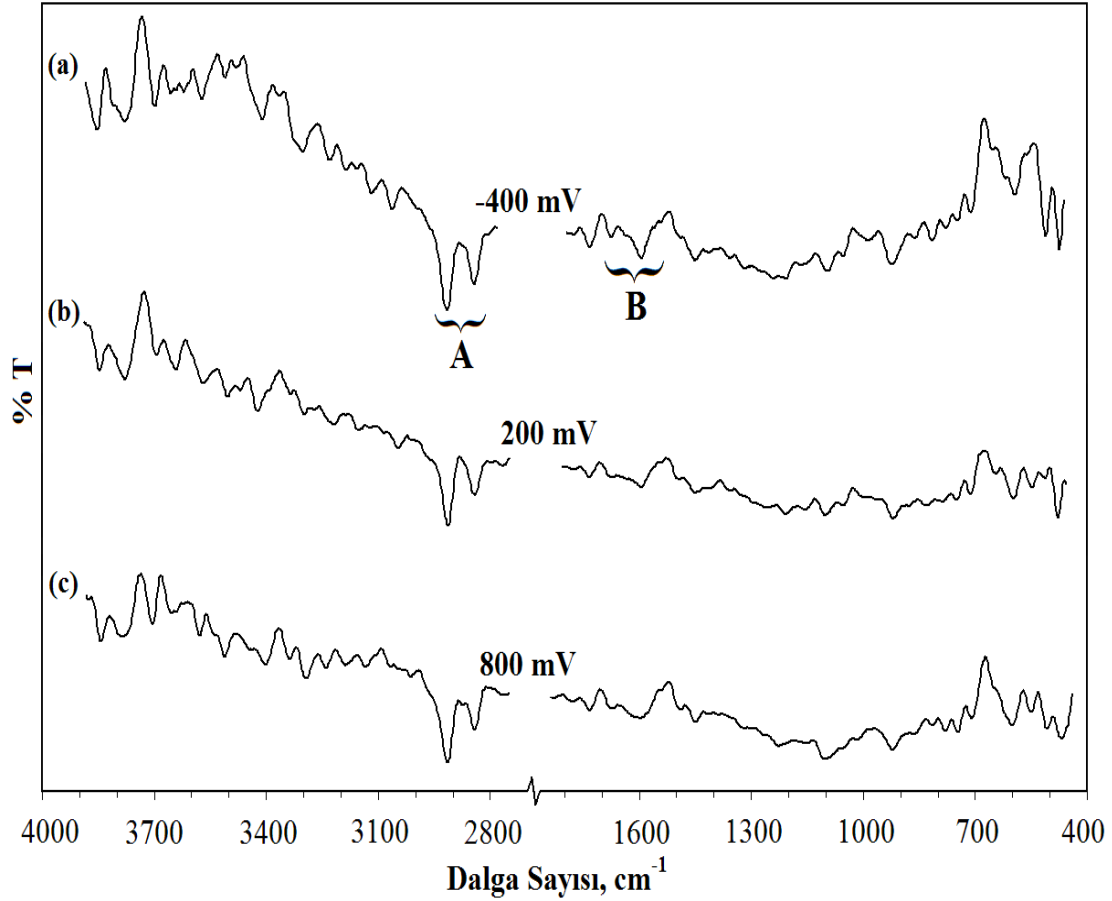
Hidrate ferrik-hidroksitin, 3150-3000 cm^{-1} (A bölgesi) ve 1388 cm^{-1} ’de oluşan karakteristik pikleri de FTIR spektrumlarında tespit edilmiştir (Chernyshova, 2003, 2004; Liu ve diğ., 2007; Rath ve diğ., 2000). Ferrik bileşiğinin ayırt edici piki

olan 1388 cm^{-1} pikinin şiddeti incelenen potansiyellerde hemen hemen aynı kalmıştır. İndirgen potansiyelde hafif alkali ortamda nispeten ferrus bileşiklerinin baskın olması beklenirken sadece ferrik bileşiklerine ait piklerin oluşması muhtemelen FTIR peletinin atmosfere açık ortamda gerçekleştirilmesinden kaynaklanmıştır. Ayrıca $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında oluşan pikler, disülfid ve Fe-oksihidroksitleri göstermektedir (Caldeira ve diğ., 2003; Gadsden, 1975; Liu ve diğ., 2007; Ngarize ve diğ., 2005; Rath ve diğ., 2000). Elde edilen bu bulgular, pirit yüzeyinin, polarizasyon sonucu önemli oranda Fe-oksihidroksitlerle kaplandığını ortaya koymuştur.



Şekil 21. Farklı potansiyellerde polarize edilmiş piritin FTIR spektrumları

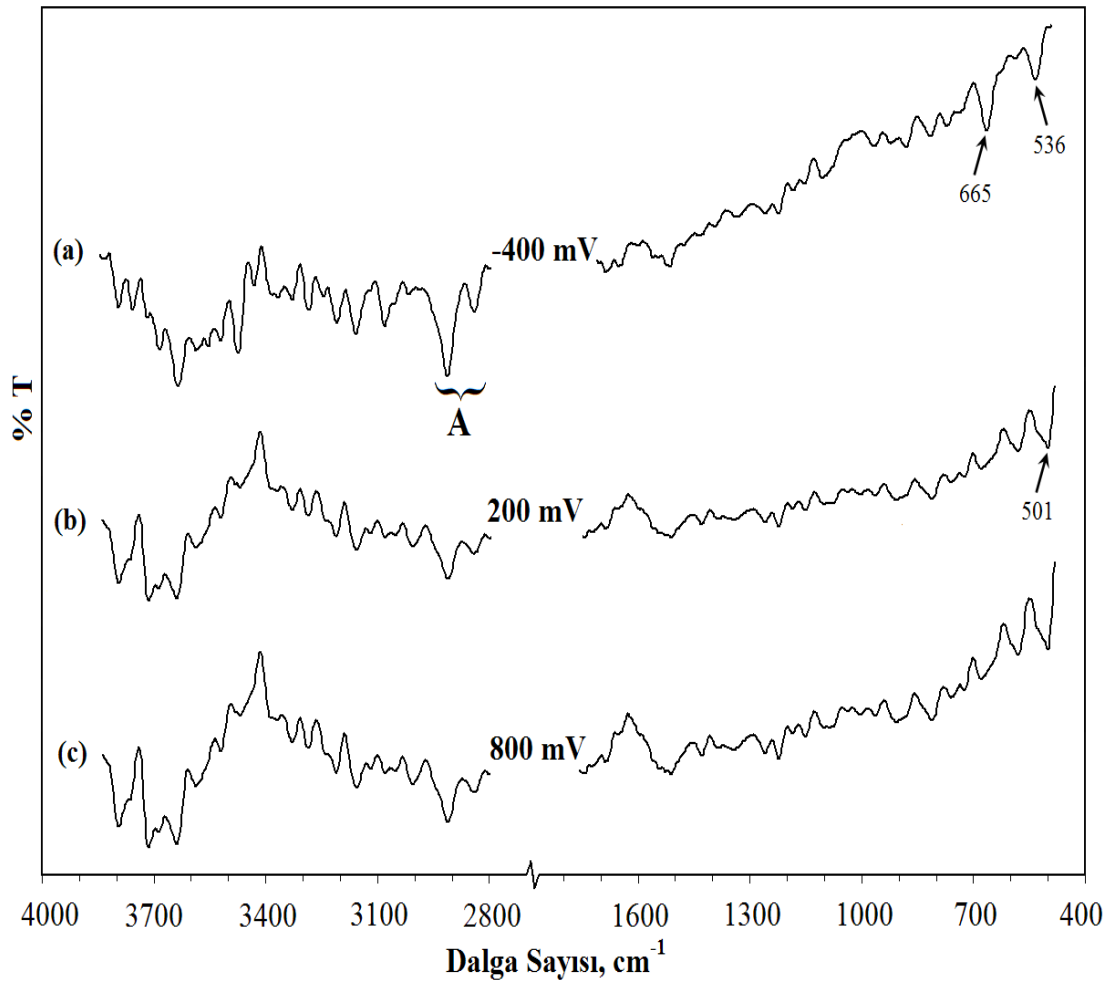
Polarizasyon potansiyelinin pirit yüzeyinde albumin soğurumuna etkisini açıklamak amacıyla çekilen FTIR spektrumları Şekil 22’de verilmiştir. Özellikle sıvı su ve su buharından kaynaklanan birçok pik, elde edilen spektrumların 4000-3000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında açığa çıkmıştır. Suyun 1630 cm^{-1} bandı civarında oluşan geniş pikinin nispeten düşük şiddette oluşması, 4000-3000 cm^{-1} arasındaki piklerin sadece sudan kaynaklanmadığını göstermektedir. Bu bölgede albuminin önemli bir piki olmadığından oluşan yapı Fe-oksihidroksitleri de göstermektedir. CH_3 , CH_2 ve CH bağlarının 3000-2800 cm^{-1} dalga sayısı aralığında (A bölgesi) oluşturduğu şiddetli pikler yüzeyde albumin soğurumunu göstermektedir (Colthup ve diğ., 1975; Güler ve diğ., 2004; Pouchert, 1981). Bununla birlikte 1700-1500 cm^{-1} aralığında (B bölgesi) amid-I ve amid-II piklerinin, referans albumin spektrumu (Şekil 20.e) ile karşılaştırıldığında, zayıf bir şekilde oluşması ve 1300-700 cm^{-1} bandında yeni piklerin oluşması, albuminin yüzeyle kimyasal bağ yaparak soğurulduğunu göstermektedir (Barth, 2007; Goormaghtigh ve diğ., 2006; Gosselin ve diğ., 2009; Park ve diğ., 1998; Ricci ve diğ., 2007). 700-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında özellikle sülfür bağlarının neden olduğu FTIR pikleri indirgen potansiyelde polarize edilmiş pirit spektrumunda (Şekil 22.a) şiddetli bir şekilde oluşurken, daha yüksek potansiyellerde şartlandırılan pirit spektrumlarında (Şekil 22.b-c) nispeten zayıf bir şekilde oluşmuştur. Ayrıca Şekil 22.b-c’de 700-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında oluşan pik yapısı Şekil 22.a’dan önemli oranda farklılaşmıştır. Bu farklılığın temel nedeni polarizasyon potansiyeli ile yüzey oksidasyonu sonucu oluşan bileşenlerin aynı olmamasıdır. İndirgen potansiyellerde ferrus bileşenlerinin nispeten kararlı olması yükseltgen potansiyellerde albuminin muhtemelen ferrik-oksihidroksitleri ile etkileşim sonucu soğurulduğunu göstermektedir.



Şekil 22. Farklı potansiyellerde albumin ile polarize edilmiş piritin FTIR spektrumları

Pirit yüzeyinde DTPI soğurumu mekanizmasını aydınlatmak amacıyla pirit örneği DTPI ile indirgen (-400 mV), hafif yükseltgen (200 mV) ve yükseltgen (800 mV) potansiyellerde polarize edilerek FTIR spektrumları elde edilmiştir (Şekil 23). Her üç spektrumda da 4000-3000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında, bir kısmının gürültüden kaynaklandığı düşünülen çok sayıda pik oluşmuştur. Bu pik yapısı, yukarıda da belirtildiği gibi, suyun O-H bağ titreşimlerinden ve Fe-oksihidroksitlerden kaynaklanmaktadır (Caldeira ve diğ., 2003; Chernyshova, 2003, 2004; Liu ve diğ., 2007; Rath ve diğ., 2000). DTPI'in CH_3 , CH_2 ve CH bağ titreşimlerinin oluşturduğu IR pikleri 3000-2800 cm^{-1} dalga sayısı (A bölgesi) aralığından gözlenmiştir (Colthup ve diğ., 1975; Güler ve diğ., 2004; Hope ve diğ., 2003a,b; Leppinen, 1991; Maege ve diğ., 1998; Nakanishi ve Solomon, 1977; Pouchert, 1981). Bu pikler indirgen potansiyelde nispeten kuvvetli bir şekilde oluşurken, hafif yükseltgen ve yükseltgen potansiyellerde düşük şiddette açığa

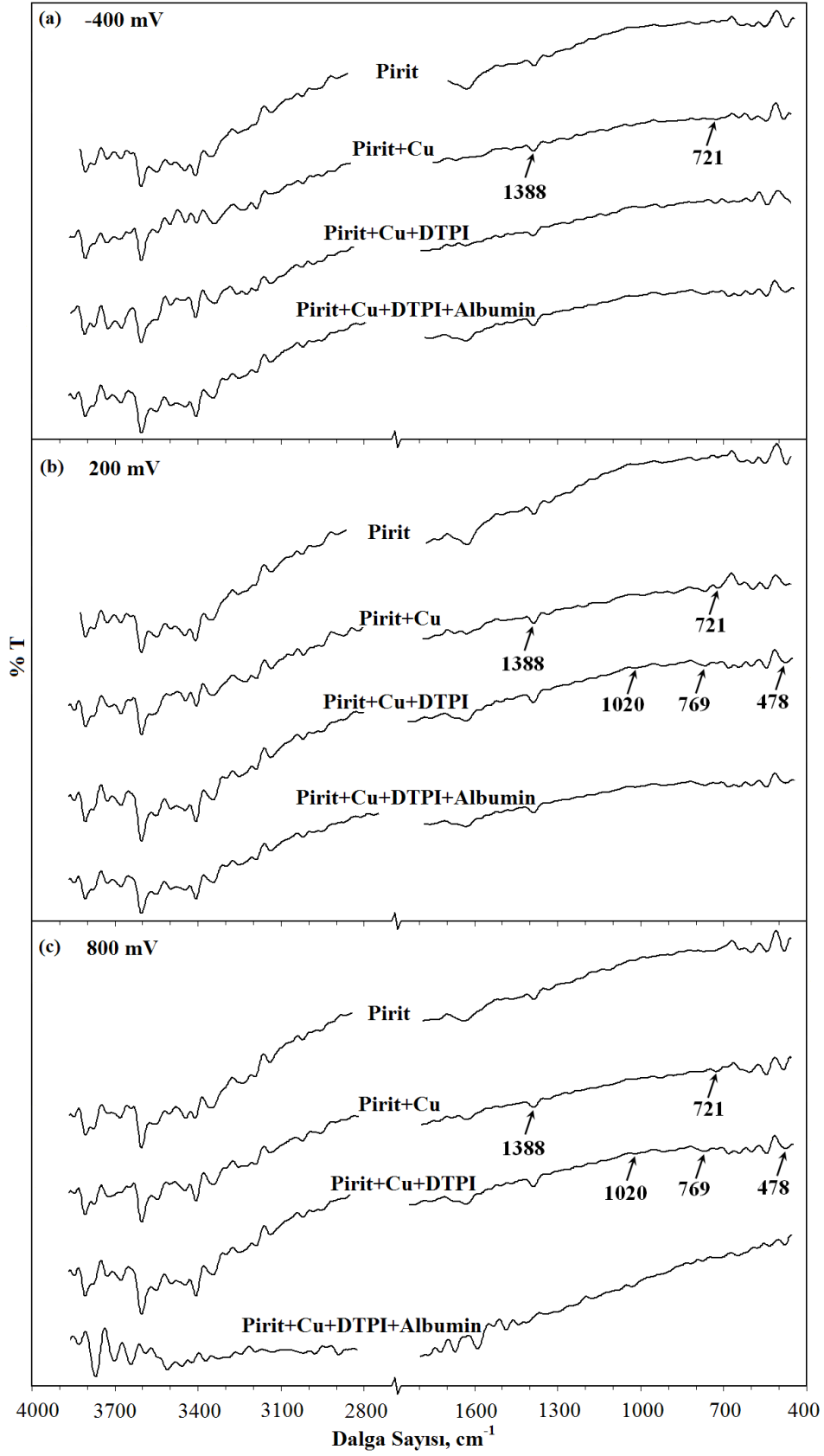
çıkmiştir. Pik yapısındaki benzer farklılaşma fosfor-sülfür ve sülfür-sülfür bağlarını gösteren 700-400 cm^{-1} bölgesinde de vardır. Üç koşulda da P=S piki zayıf bir şekilde oluşmuştur. İndirgen potansiyelde 536 cm^{-1} bandında P-S pikinin nispeten şiddetli bir şekilde oluşması, mineral yüzeyine DTPI'nin radikal ($\text{DTPI}^\bullet$) formunda soğurulduğunu göstermektedir. Ayrıca 665 cm^{-1} dalga sayısında kuvvetli bir şekilde oluşan FTIR piki, yüzeyde oluşan toplayıcı bileşiğinin sadece radikal olamayacağını, ayrıca karmaşık metal-tiyol bileşiklerinin de oluşmuş olabileceğini göstermektedir. İndirgen potansiyellerde Fe^{+2} iyonu kararlı olduğundan, oluşan bileşik muhtemelen ferrus-DTPI karmaşık bileşiği olabilir (Fuerstenau, 1980; Fuerstenau ve diğ., 1968, 1971; Janetski ve diğ., 1977; Jiang ve diğ., 1998).



Şekil 23. Farklı potansiyellerde DTPI ile polarize edilmiş piritin FTIR spektrumları

Hafif yükseltgen (200 mV) ve yükseltgen (800 mV) potansiyellerde, metal-tiyol karmaşık bileşiğine ait olduğu düşünülen pikin zayıf bir şekilde de olsa gözlenmesi metal-DTPI karmaşık bileşiğinin yükseltgen potansiyellerde de oluştuğunu ortaya koymaktadır. Pirit yüzeyinde, yükseltgen potansiyellerde kararlı faz ferrik-oksihidroksitler olduğundan dolayı, bu IR pikinin aynı zamanda ferrik-DTPI karmaşık bileşiklerine de ait olabileceği düşünülmektedir. Şekil 22.b-c'deki spektrumlarda 501 cm^{-1} dalga sayısında tespit edilen kuvvetli pik, dimer ((DTPI)₂) oluşumunu gösteren S-S bağ titreşimine atfedilmiştir (Colthup ve diğ., 1975; Güler, 2005; Güler ve diğ., 2004; Hope ve diğ., 2003a). Metal-tiyol pikine nazaran yüzeyde daha kuvvetli oluşan baskın toplayıcı bileşiğinin Fe-hidroksi-DTPI bileşiklerinden ziyade (DTPI)₂ olduğunu göstermektedir (Fuerstenau, 1980; Fuerstenau ve diğ., 1968, 1971; Janetski ve diğ., 1977; Jiang ve diğ., 1998).

Şekil 24'de, -400 mV, 200 mV ve 800 mV'ta Cu^{+2} iyonunun pirit yüzeyinde DTPI ve albumin soğurumuna etkisini belirlemek amacıyla pirit örneğinin, farklı koşullarda şartlandırılmasından sonra çekilen FTIR spektrumları verilmiştir. Şekilde verilen tüm spektrumlarda $4000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında bir kısmının gürültüden kaynaklandığı düşünülen bezer pik yapısı elde edilmiştir. Bu pik yapısı temel olarak suyun O-H bağ titreşimi ile ilişkilendirilmiştir (Lasagabaster ve diğ., 2006; Pejov ve diğ., 1997; Sá ve Anderson, 2008; Shen ve diğ., 2006). Diğer taraftan 1388 cm^{-1} dalga sayısında oluşan ve hemen hemen tüm spektrumlarda tespit edilen ferrik hidroksit piki, O-H bağ titreşimi sonucu yüksek dalga sayısında oluşan piklerin aynı zamanda ferrik bileşiklerine de ait olduğunu göstermektedir (Caldeira ve diğ., 2003; Chernyshova, 2003, 2004; de Donato ve diğ., 1999).



Şekil 24. Farklı potansiyelerde Cu^{+2} , DTPI ve albumin ile polarize edilmiş piritin FTIR spektrumları

Cu^{+2} aktivasyonunun etkisi, polarizasyon potansiyelinin değiştirilmesine rağmen ayırt edilebilir şekilde açığa çıkmamıştır (Şekil 24). Fe-bileşiklerine ait IR bantları nedeniyle Cu-aktivasyonu sonucu yüzeyde oluşan bakır bileşiklerine ait FTIR pikleri tespit edilememiştir. Sadece, pirit spektrumlarında da oluşan 721 cm^{-1} bandındaki pik, yükseltgen potansiyellerde Cu^{+2} ilavesi ile birlikte daha kuvvetli bir şekilde gözlenmiştir. Cu-aktivasyonu sonucu mineral yüzeyi ile etkileşim imkânı bulabilen Cu-iyonları ile pirit yüzeyi kalkopirit gibi davranır (Laajalehto ve diğ., 1999; Leppinen ve diğ., 1998; Voigt ve diğ., 1994). Alkali ortamda Cu-aktivasyonu sonucu yüzeyde oluşan Cu- ve Fe-hidroksitler, Cu iyonlarının doğrudan pirit yüzeyi ile temasını engelleyerek kalkopirit benzeri yapının oluşumunu sınırlandırır (Laajalehto ve diğ., 1999). Bu nedenle saf piritin spektrumunda elde edilen IR piklerinin önemli bir kısmı, Cu^{+2} iyonu ile şartlandırılmış pirit spektrumunda da ayırt edilebilecek kadar kuvvetli bir şekilde oluşmuştur. Farklı potansiyellerde bakır ile şartlandırılmış pirit yüzeyinde, pülp pH değerinden dolayı Fe-oksihidroksitlerin baskın olması ve kalkopirit benzeri yapının zayıf bir şekilde oluşması flotasyon sonuçlarına da yansımıştır (Şekil 16-17): Cu^{+2} iyonu ilavesi ile orta yükseltgen potansiyel değerlerinde pirit yüzeyinde zayıf bir şekilde oluşan hidrofobik karakterli bakır sülfürler flotasyon verimini hafif bir şekilde artırmıştır (Bozzini ve diğ., 2008; Güler ve diğ., 2006a; Hicyilmaz ve diğ., 2004a,b; Kocabağ ve Güler, 2007; Roonasi ve Holmgren, 2009).

Cu ile etkileşime tabi tutulmuş pirit yüzeyinde DTPI soğurum mekanizmasını aydınlatmak amacıyla -400 mV, 200 mV ve 800 mV'ta şartlandırılmış pirit örneğinin çekilen FTIR spektrumu Şekil 24'de verilmiştir. Pirit karakteristik pikleri bu spektrumlarda da elde edilmiştir. P-CH₂, CH₃, CH₂, CH ve CCC bağ titreşimlerinin neden olduğu $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ ve $1600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralıklarındaki FTIR piklerinin zayıf bir şekilde de olsa oluşması ditiyofosfinin pirit yüzeyine soğrulduğunu göstermektedir (Colthup ve diğ., 1975; Güler ve diğ., 2004; Hope ve diğ., 2003a,b; Leppinen, 1991; Maege ve diğ., 1998; Nakanishi ve Solomon, 1977; Pouchert, 1981). İndirgen potansiyelde (-400 mV) polarize edilmiş pirit mineralinin spektrumu, yükseltgen potansiyellerde (200 mV, 800 mV) polarize edilmiş spektrumlardan hafif farklılıklar ortaya koymuştur. İndirgen potansiyelde oluşmayan

1020 cm⁻¹, 769 cm⁻¹ ve 478 cm⁻¹ pikleri yükseltgen potansiyelde açığa çıkmıştır. Ayrıca yaklaşık 727 cm⁻¹'de tespit edilen IR pikinin şiddeti polarizasyon potansiyelinin artışı ile azalırken, 700-500 cm⁻¹ bandı arasında gözlenen FTIR pikleri daha yüksek şiddetle oluşmuştur. Spektrumlarda gözlenen bu farklılık, yükseltgen potansiyellerde bakır ile şartlandırılmış pirit yüzeyinde DTPI soğurumunun (16) ve (17) numaralı tepkimelere göre gerçekleştiğini göstermektedir. İndirgen potansiyelde polarize edilmiş spektrumda zayıf bir şekilde de olsa tespit edilen DTPI pikleri, toplayıcının pirit yüzeyine soğurulduğunu ve muhtemel yüzey bileşiğinin toplayıcı radikali (DTPI°) olduğunu göstermektedir (Güler, 2005; Güler ve diğ., 2004; Hıçyılmaz ve diğ., 2004a,b). Toplayıcının canlandırılmış pirit yüzeyinde soğurumu sonucu oluşan hidrofobik karakterli CuDTPI+(DTPI)₂ bileşikler flotasyon verimini hafif bir şekilde artırmıştır (Şekil 17).

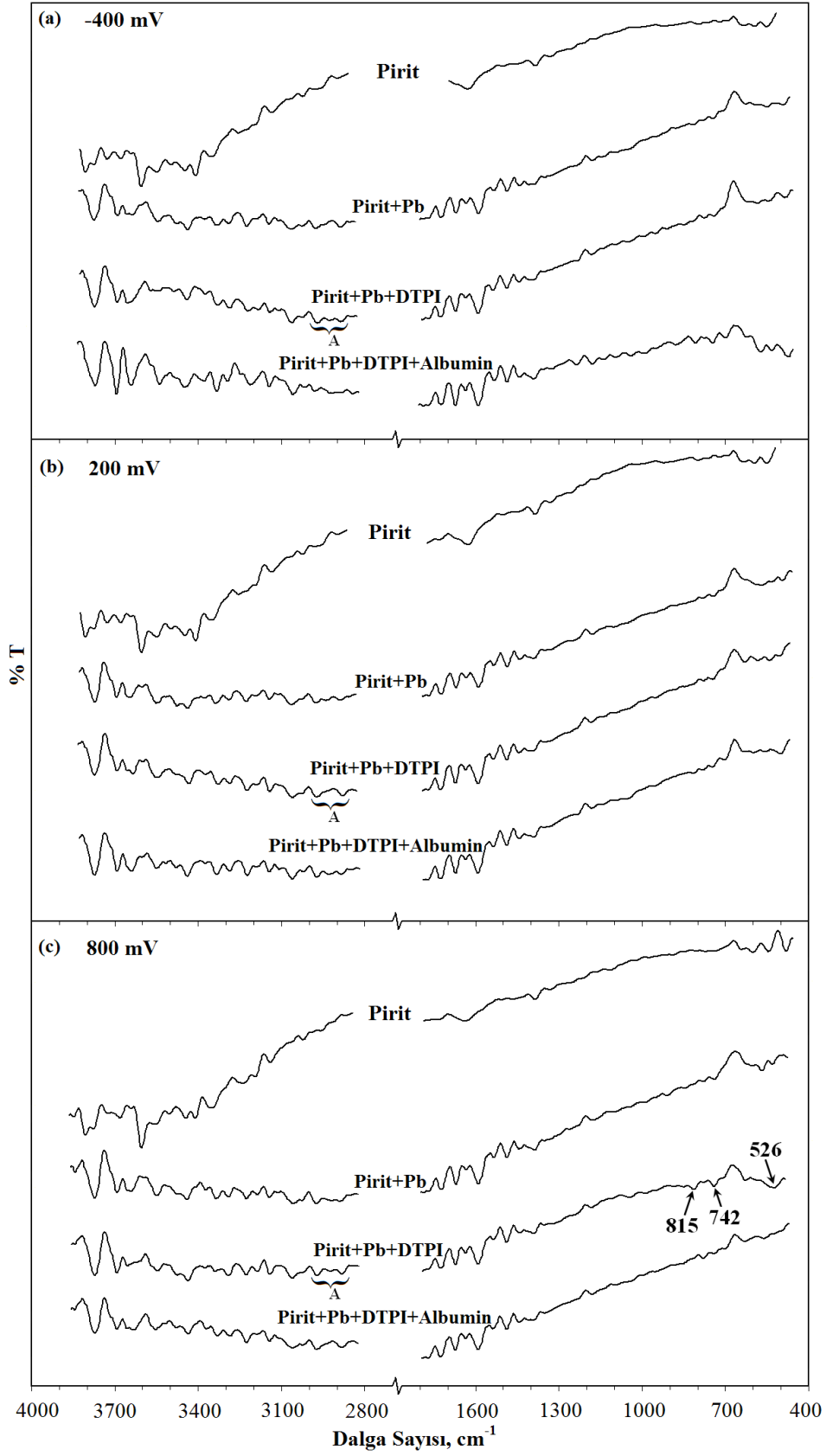


Bakır iyonu ve fosfinin pirit-albumin etkileşimine etkisini belirlemek amacıyla, indirgen ve yükseltgen potansiyellerde pirit örneği polarize edilerek FTIR spektrumları çekilmiştir (Şekil 24). İndirgen ve hafif yükseltgen potansiyellerde çekilen spektrumlar benzer eğilim ortaya koymakla birlikte, 800 mV'ta çekilen spektrumda tamamen farklı FTIR pik yapısı elde edilmiştir: Piritin, albumin, DTPI ve Cu⁺² ile -400 mV ve 200 mV'ta polarizasyonu sonrasında çekilen spektrumunun 1050-450 cm⁻¹ bandı arasındaki pik yapısı, DTPI ve Cu⁺² ile polarize edilmiş spektrumdaki pik yapısı ile hemen hemen örtüşmektedir. 800 mV'ta polarize edilmiş piritin spektrumunda 960 cm⁻¹, 817 cm⁻¹ ve 707 cm⁻¹ dalga sayılarında yeni zayıf pikler oluşmuştur. Elde edilen spektrumlar, indirgen ve orta yükseltgen potansiyellerde bakır aktivasyonu sonucu mineral yüzeyinde bakır-toplayıcı bileşiklerinin (CuDTPI, (DTPI)₂) oluştuğunu, albumin etkisinin sınırlı düzeyde kaldığını işaret etmiştir. Yüksek potansiyelde polarize edilmiş piritin spektrumundaki farklılık ve zayıf bir şekilde de olsa oluşan yeni pikler ise potansiyelin artışı ile yüzeyde daha kararlı hale gelen metal hidroksitler ile kimyasal etkileşim sonucu

albumin soğurumunun arttığını göstermektedir (Laskowski ve Liu, 1999). Bununla birlikte albuminin önemli tanımlayıcı pikleri olan amid I ve amid II bantları zayıf bir şekilde oluşmuştur.

Pirit-Pb etkileşim mekanizmasını aydınlatmak amacıyla farklı potansiyellerde polarize edilen pirit örneğinin FTIR spektrumları elde edilmiştir (Şekil 25). Bütün spektrumlarda, 4000-3000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında çoğunluğu düşük şiddette birçok pik oluşmuştur. Gözlenen bu yapı pirit spektrumuna nispeten benzemektedir. Bu bölgede su ve/veya metal hidroksitlerin O-H bağ titreşimi sonucu FTIR pikleri oluşmaktadır (Balın, 2007; Caldeira ve diğ., 2003; Chernyshova, 2003, 2004; Lasagabaster ve diğ., 2006; Pejov ve diğ., 1997; Sá ve Anderson, 2008; Shen ve diğ., 2006). Oluşması muhtemel metal hidroksitler, Fe- bileşikleri olabileceği gibi Pb-oksihidroksitler de olabilir.

Pb^{+2} iyonu ile indirgen ve yükseltgen potansiyellerde polarize edilmiş pirit spektrumlarının 1800-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında oluşan yapısı pirit spektrumundan oldukça farklıdır. Belirtilen bölgede indirgen potansiyelde tespit edilen nispeten kuvvetli pikler 1724, 1668, 1637, 1589, 1537, 1488, 1444, 1388, 1186, 1145, 1089, 1051, 946, 879, 815, 781, 746, 713, 628, 590, 549 ve 491 cm^{-1} dalga sayısındadır. Polarizasyon potansiyelinin artışı ile özellikle 600-450 cm^{-1} bandı aralığında piklerin şiddeti artmıştır. Pirit ile Pb^{+2} iyonu etkileşimi sonucu mineral yüzeyinde zayıf bir şekilde kurşun hidroksit (1388 cm^{-1}) ve kurşun sülfat (1089 cm^{-1} , 1051 cm^{-1}) oluşmuştur (Chernyshova ve Andreev, 1997; de Donato, 1999). Fakat yüzeyde yoğun bir şekilde bulunan bileşenler, yukarıda yapılan spektrum değerlendirmelerinde de belirtildiği gibi piritin oksidasyon ürünü olan Fe(III)-oksihidroksitler, hidrate Fe(II)- ve Fe(III)-hidroksitler, Fe-sülfidler, sülfatlar ve sulfoksi bileşiklerdir (Caldeira ve diğ., 2003; Chandra ve Gerson, 2009; Chernyshova, 2003, 2004; de Donato, 1999; Hug, 1997; Murphy ve Strongin, 2009; Rath ve diğ., 2000).



Şekil 25. Farklı potansiyelerde Pb^{+2} , DTPI ve albumin ile polarize edilmiş piritin FTIR spektrumları

Pirit yüzeyinin Pb-aktivasyonu, Cu-aktivasyonuna benzer mekanizma ile gerçekleşir: iyon değişiminden ziyade kurşun iyonu pirit yüzeyine soğrularak yüzeyde Pb-oksihidroksitleri oluşturur. Yüzeye soğrulan kurşunun, bakır ile karşılaştırılamayacak kadar düşük oranda olmasından dolayı spektrumda tespit edilen Pb-bileşiklerine ait IR pikleri zayıf bir şekilde gerçekleşmiş, Fe-bileşiklerine ait pikler daha iyi ayırt edilebilir şekilde oluşmuştur (Laajalehto ve diğ., 1999). Pirit örneğinin Pb^{+2} iyonu ile şartlandırması sonucu oluşan hidrofilik karakterli yukarıda belirtilen kurşun bileşikleri verimi belirli oranda düşürmüşleridir.

Farklı potansiyellerde kurşun iyonu ile şartlandırılmış piritin DTPI ile etkileşimini gösteren IR spektrumları Şekil 25’de verilmiştir. Çok sayıda ve düşük şiddette muhtemelen cihaz hassasiyetinden kaynaklanan pikler oluşmuştur. Spektrumlarda metal oksihidroksitlerin oluşumunu gösteren piklerin ayırt edilebilir şekilde açığa çıkmasına rağmen, DTPI’in hidrokarbon zincirine ait pikler de, özellikle $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ bandı arasında (A bölgesi) olmak üzere, nispeten belirgin bir şekilde oluşmuştur. İndirgen ve hafif yükseltgen potansiyellerde polarize edilmiş örneklerin spektrumları benzer pik yapısı göstermişlerdir. Potansiyelin artışı ile piklerin şiddeti hafif artmıştır. Fakat önemli farklılık 800 mV ’ta oluşmuştur: 815 cm^{-1} , 742 cm^{-1} ve 526 cm^{-1} dalga sayılarında kuvvetli pikler açığa çıkmıştır. Açığa çıkan piklerin pirit yüzeyinde oluşan Pb-DTPI bileşiklerine ait olduğu düşünülmektedir. Ayrıca $700-400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında oluşan pik yapısı yüzeyde ditiyolat oluştuğunu da göstermektedir (Güler, 2005; Güler ve diğ., 2004; Pecina ve diğ., 2006). DTPI/(DTPI)₂ redoks çiftinin potansiyeli yüksek olduğundan (Güler, 2005; Hicyilmaz ve diğ., 2004a) indirgen ve orta yükseltgen potansiyelde Pb ile şartlandırılmış pirit yüzeyinde dimer oluşumu beklenmemektedir. Bu spektrumlarda gözlenen DTPI pikleri, yüzeyde soğrulan önemli toplayıcı bileşiklerinin metal tuzları ve DTPI° olduğunu göstermektedir.

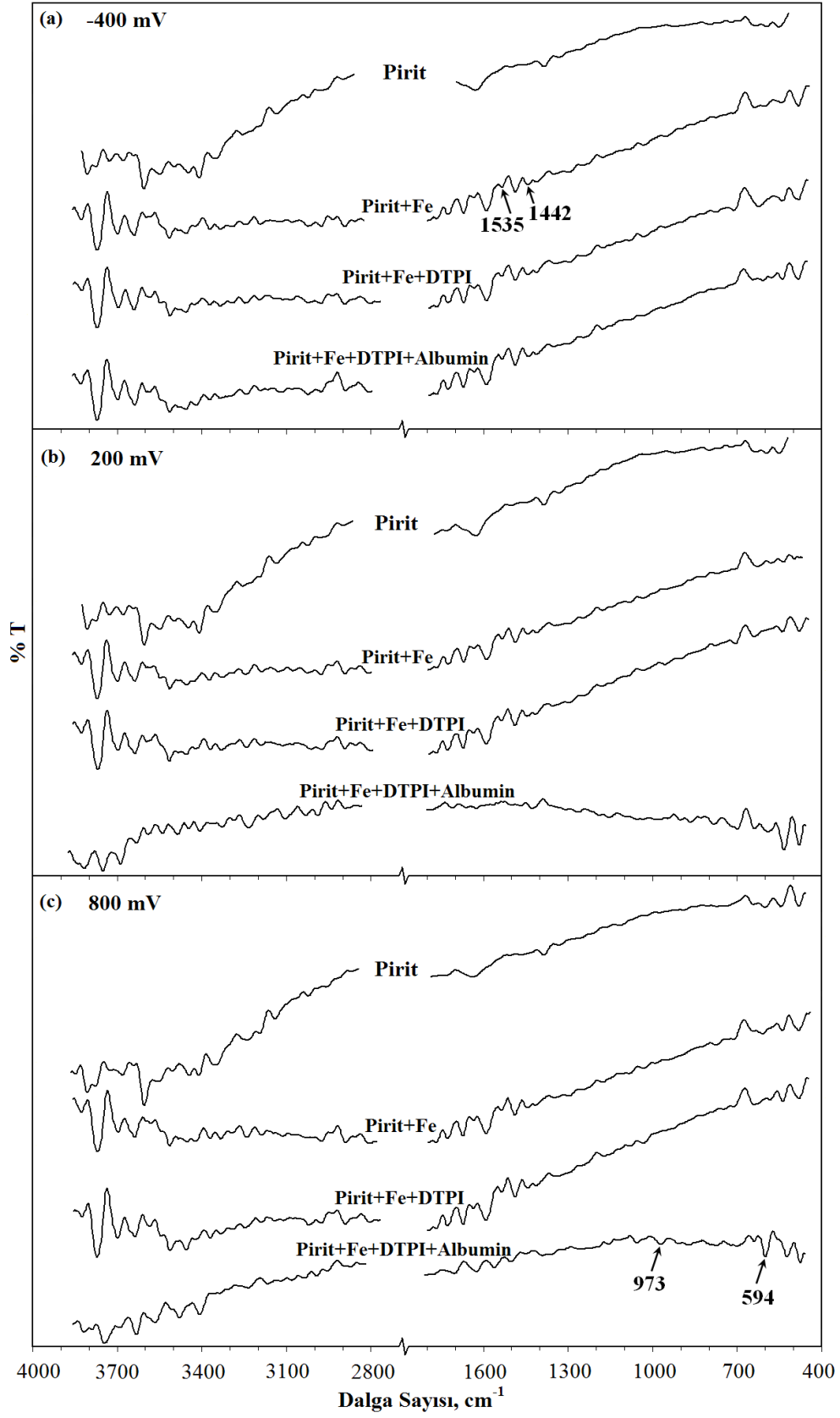
Kurşun ve albumin ile etkileşime tabi tutulmuş pirit yüzeyine DTPI soğurumunu açıklamak amacıyla, farklı potansiyellerde polarize edilmiş pirit örneklerinin FTIR spektrumları çizilmiştir (Şekil 25). İndirgen potansiyelde şartlandırılmış piritin spektrumunda albumin piklerinden daha çok su, metal-

oksihidroksit ve DTPI pikleri daha belirgin bir şekilde oluşmuştur. $1700-1400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında su, Fe-oksihidroksit ve DTPI pikleri, albumin piklerinden daha şiddetli bir şekilde oluşmuştur. Bununla birlikte 200 mV ve 800 mV'ta şartlandırılmış piritin spektrumunda bu pikler daha zayıf bir şekilde oluşmuştur. Yükseltgen potansiyellerde bazı pikler kaybolmuş ($474, 536, 808, 879, 989\text{ cm}^{-1}$), var olan piklerin şiddeti düşmüş ($624, 700, 746\text{ cm}^{-1}$) ve yeni zayıf pikler ($501, 561\text{ cm}^{-1}$) oluşmuştur. Pb-DTPI tuzuna ve diğer tiyol bileşiklerine ait piklerin şiddetinin düşmesi ve yeni piklerin oluşması, yüzeye metal-oksihidroksit şeklinde soğrulan Pb^{+2} iyonlarının albumin ile karmaşık bileşikler oluşturarak yüzeyi kapladığını göstermektedir. Albumin kullanılması durumunda gözlenen flotasyon verimindeki düşüş bu bulguyla açıklanabilir: Pb^{+2} iyonu hidrofobik bileşik ($\text{Pb}(\text{DTPI})_2$) oluşturmak yerine, albumin ile bağ kurarak yüzeye toplayıcı soğurumunu sınırlandırmıştır.

Ortam potansiyelinin pirit ile Fe^{+2} iyonu, DTPI ve albumin etkileşimi üzerinde rolünü belirlemek amacıyla çekilen FTIR spektrumları Şekil 26'da verilmiştir. Bütün potansiyellerde yüksek dalga sayılarında ($4000-3000\text{ cm}^{-1}$) ferrihidrit ve Fe-oksihidroksitin OH-gerilme titreşim pikleri açığa çıkmıştır (Caldeira ve diğ., 2003; Chernyshova, 2003, 2004; de Donato, 1999). Bu pikler aynı zamanda sıvı su ile su buharının O-H bağ titreşiminden de kaynaklanmış olabilir. 1630 cm^{-1} civarında oluşan pik yapısı bu bulguyu desteklemektedir (Balın, 2007; Caldeira ve diğ., 2003; Lasagabaster ve diğ., 2006; Shen ve diğ., 2006). $1600-400$ dalga sayısı aralığında oluşan sülfatlar, polisülfidler ve Fe-oksihidroksitlerin neden olduğu FTIR piklerinin (Caldeira ve diğ., 2003; Chernyshova, 2003, 2004; Gadsden, 1975; Liu ve diğ., 2007; Murphy ve Strongin, 2009; Rath ve diğ., 2000) pirit spektrumu ile karşılaştırıldığında daha kuvvetli bir şekilde oluşması, ferrus iyonunun mineral yüzeyine soğrulduğunu ve yüzeyin ferrik bileşenlerce kaplandığını göstermektedir. Ayrıca 1535 cm^{-1} ve 1442 cm^{-1} dalga sayılarında zayıf karbonat pikleri elde edilmiştir (Caldeira ve diğ., 2003). Piritin yapılan analizleri sonucunda yapısında karbonat safsızlığının bulunmaması, bu piklerin muhtemelen pelet yapım aşamasında piritin atmosferik CO_2 ile etkileşiminden kaynaklandığını göstermektedir. Yüzeyi kaplayan bu ferrik bileşenlerin hidrofilik karakterde olmasından dolayı, ferrus iyonu

ile polarize edilmiş piritin flotasyon verimi incelenen potansiyel aralığında düşmüştür.

Farklı potansiyellerde DTPI'in Fe^{+2} iyonu ile şartlandırılmış pirit yüzeyi ile etkileşim mekanizmasını aydınlatmak amacıyla çekilen spektrumlar da Şekil 26'da verilmiştir. Pirit yüzeyinin oksidasyonu sonucu oluşan ferrihidrit ve Fe-oksihidroksitin FTIR pikleri $4000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında belirgin bir şekilde açığa çıkmıştır. Yukarıda da belirtildiği gibi bu piklerin oluşumuna belirli oranda su da neden olabilir. DTPI'in CH_3 , CH_2 ve CH bağ titreşim piklerinin $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ aralığında nispeten zayıf bir şekilde oluşması ditiyofosfin bileşiklerinin pirit yüzeyine düşük oranda soğrulduğunu ve Fe-oksihidroksitlerin mineral yüzeyini kapladığını göstermektedir. Ayrıca $1600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde de pirit oksidasyon pikleri, düşük şiddette de olsa oluşmuştur. Galen ve kalkopirit ile yapılan önceki çalışmalar DTPI'in sülfür minerali üzerine soğurumunun genel olarak metal-tuzlu oluşumu (tepkime (16)-(17)) yoluyla gerçekleştiğini ortaya koymuştur (Güler, 2005; Güler ve diğ., 2004, 2006; Pecina ve diğ., 2006). Ayrıca fosfinin pirit yüzeyine DTPI radikali (DTPI°) şekilde adsorplanabileceği de yapılan DRIFT spektroskopi çalışmalarından tespit edilmiştir (Güler, 2005). DTPI'in ayırt edici pikleri olan fosfor-kükürt bağlarına ait olan piklere ilave olarak, spektrumda $700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında oluşan yeni piklerin, Fe(III)-oksihidroksi-DTPI karmaşık bileşiklerine ait olduğu düşünülmektedir (Camuzcu ve diğ., 2005; Güler, 2005; Pecina-Treviño ve diğ., 2003).



Şekil 26. Farklı potansiyellerde Fe⁺², DTPI ve albumin ile polarize edilmiş piritin FTIR spektrumları

Fe^{+2} iyonu ve DTPI'in pirit yüzeyinde albumin soğurumuna etkisi, farklı potansiyellerde belirtilen reaktiflerle polarize edilmiş pirit örneğinin çekilen FTIR spektrumları ile incelenmiştir (Şekil 26). Albumin, indirgen potansiyelde, Fe^{+2} ve DTPI ile polarize edilmiş pirit spektrumu ile karşılaştırıldığında spektrumda önemli bir farklılaşmaya neden olmamış, fakat albumin soğurumunu gösteren önemli tanımlayıcı pikleri (amid-I ve amid-II pikleri) $1700\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında oluşmuştur. Yükseltgen potansiyellerde ise hem var olan piklerin şiddetinde artış gözlenmiş hem de yeni pik oluşmuştur. Bu farklılaşma özellikle $1800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı arasında ortaya çıkmıştır. Belirtilen bölgede 200 mV'ta polarize edilmiş pirit spektrumunda tespit edilen pikler 1708, 1656, 1623, 1581, 1562, 1496, 1465, 1425, 1353, 1305, 1265, 1189, 1151, 1093, 1056, 973, 943, 902, 865, 783, 700, 640, 594, 536 ve 480 cm^{-1} dalga sayılarından. 800 mV'ta polarize edilmiş piritin 973 cm^{-1} ve 594 cm^{-1} piklerinin şiddetinde önemli artış gerçekleşmiştir. Özellikle yükseltgen potansiyellerde (200 mV, 800 mV) oluşan birçok pik, DTPI ve Fe-bileşikleri ile de ilişkilendirilememiştir. Pirit yüzeyinde polarizasyon sonucu yoğun bir şekilde oluşan Fe(III)-oksidhidroksitlerin albumin ile etkileşimi sonucu organik bastırıcının belirli oranda yüzeyi kapladığı ve bu FTIR piklerin oluşumuna neden olduğu düşünülmektedir. Toplayıcı ortamda, albumin flotasyon verimini önemli oranda düşürürken, aynı ortama Fe^{+2} iyonunun albumin ile birlikte eklenmesi verimde dramatik bir düşüşe neden olmuştur. Yani Fe^{+2} iyonu ilavesi pirit yüzeyinde albumin soğurumunu olumlu yönde etkilemiştir. DTPI'in Fe-sülfürlere karşı seçici olmasının (Klimpel, 1999) albumin soğurumunu artırdığı ve sinerjik etki gösterdiği düşünülmektedir.

5. SONUÇLAR

Proje kapsamında, pirit yüzeyine tiyol toplayıcı (Na-diisobutil ditiyofosfin), metal iyonu (Cu^{+2} , Pb^{+2} , Fe^{+2}) ve organik bastırıcı reaktiflerin (kubraho, dekstrin, albumin) soğurumu dönüşümlü voltametri (CV), kesikli flotasyon ve FTIR spektroskopi yöntemleri ile farklı elektrokimyasal koşullarda ve pH değerlerinde incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalardan aşağıda belirtilen sonuçlar çıkarılmıştır:

- 1- Farklı konsantrasyonlarda toplayıcı, metal iyonu ve organik bastırıcı bulunan ortamlarda pirit yüzeyinde oluşan redoks bileşiklerinin tepkime kinetiğini belirlemek amacıyla değişik tarama hızlarında yapılan CV testleri sonucunda, voltamogramda anodik ve katodik bölgelerde redoks pikleri oluşturan tepkimelerin türlerinin değişmediği, ancak tepkime sonucu oluşan kimyasal madde miktarının değiştiği tespit edilmiştir.
- 2- Pirit yüzeyinin, oksidasyonu sonucu ferrus (Fe^{+2}) iyonu ve elementer kükürt açığa çıkmaktadır. Orta yükseltgen potansiyellerde Fe^{+2} iyonu duraylı olmadığından mineral yüzeyinde Fe(III)-oksihidroksitler oluşmaktadır. CV deneyleri oluşan ferrik bileşiklerinin tam olarak tersinir olmadığını ortaya koymuştur.
- 3- CV testleri metal iyonları (Cu^{+2} , Pb^{+2} , Fe^{+2}) ile pirit arasındaki etkileşimin elektrokimyasal karakterli olduğunu ortaya koymuştur. Cu^{+2} ve Pb^{+2} iyonları iyon değişiminden ziyade kimyasal mekanizmalarla pirit yüzeyine soğrularak metal-sülfürler ve metal-oksihidroksitler oluşturmaktadır. Fe^{+2} iyonu mineral yüzeyinde nispeten tersinmez ferrik oksihidroksitler oluşturarak belirli oranda pirit yüzeyini pasifleştirmiştir.

- 4- Bastırıcı organik reaktifler (kubraho, dekstrin, albumin), voltamogramlarda pik akım şiddetini düşürerek belirli oranda elektron transferini engellemiş ve pasif yüzeye neden olmuştur. Ortamdaki organik reaktif konsantrasyonunun pasiflik üzerindeki etkisi sınırlı düzeyde kalmıştır.
- 5- Farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar, organik reaktifler ile pirit arasındaki etkileşimin elektrokimyasal karakterli olmadığını ortaya koymuştur. Araştırılan üç organik reaktifin de benzer davranış ortaya koyması nedeniyle projenin diğer kısımlarında sadece albumin incelenmiştir.
- 6- Pirit yüzeyinde albumin soğurumuna metal iyonlarının etkisini belirlemek amacıyla çizilen voltamogramlar, Cu^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının albumin adsorpsiyonunu artırarak önemli oranda elektron transferini engellediğini ortaya koren, Fe^{+2} iyonun ile albumin kullanımı durumunda yüzey pasifleşmesi sınırlı düzeyde kalmıştır.
- 7- DTPI, pirit voltamogramında oluşan anodik ve katodik piklerin akım şiddetlerinde hafif değişikliğe neden olmuştur. Sınırlı düzeyde kalan bu etkileşim, DTPI'nin Fe-sülfürlere karşı seçici yaklaşımı ve dimer oluşum potansiyelinin yüksek olması ile açıklanmıştır.
- 8- Toplayıcı ortamda pirit-albumin etkileşimine metal iyonlarının etkisini belirlemek amacıyla yapılan CV çalışması, toplayıcısız ortama göre elektron taşınımının daha fazla engellendiğini göstermiş ve bu durum metal iyonu ve albuminin, DTPI ile karmaşık bileşikler oluşturarak nispeten tersinmez süreçler sonucunda mineral yüzeyine soğrulması ile açıklanmıştır.
- 9- Piritin farklı pH değerinde yapılan flotasyon testleri, alkalinitedeki artış ile birlikte pirit yüzeyinin kararlı hidrofilik karakterli Fe-

oksihidroksitlerle kaplanması sonucu verimin hızla düştüğünü ortaya koymuştur. En yüksek verim değerlerine orta-yükseltgen potansiyel değerlerinde ulaşılmıştır.

- 10- Sülfürlü karmaşık cevherlerin flotasyonu alkali ortamda gerçekleştirildiğinden dolayı DTPI, metal iyonu ve albuminin pirit flotasyonuna etkisi pH 9.2'de incelenmiştir. Deneyler, alkali pH'da metal iyonlarının etkisinin sınırlı kaldığını ortaya koymuştur. Özellikle orta yükseltgen potansiyellerde Cu^{+2} iyonu, yüzeyde oluşturduğu hidrofobik karakterli CuS ve pirit oksidasyon ürünü olan S^0 nedeniyle zayıf bir canlandırıcı etki göstermiştir. Bakıra göre daha düşük standart oluşum potansiyeline sahip olan Pb^{+2} ve Fe^{+2} iyonları metal-oksihidroksitler şeklinde mineral yüzeyinde çökerek verimde hafif düşüşe neden olmuştur.
- 11- Yükseltgen potansiyellerde, albumin pirit veriminde ciddi düşüşlere neden olmuştur. Yükseltgen potansiyellerdeki düşüşün daha fazla olması, elektrokimyasal mekanizmalardan ziyade albumin ile Fe-oksihidroksitlerin sinerjik etkisinden kaynaklanmıştır. Metal iyonu ilavesi pirit veriminde sınırlı düzeyde etkili olmuştur: Cu^{+2} iyonu, albuminin bastırıcı etkisini azaltırken, Pb^{+2} ve Fe^{+2} iyonları albumin soğurumunu artırarak bastırıcı etkisini artırmış ve verimi metalsiz ortama oranla daha fazla düşürmüşlerdir.
- 12- DTPI, indirgen ve orta yükseltgen potansiyellerde, muhtemelen tiyol radikali (DTPI^0) şeklinde soğurularak verimde dikkate değer iyileşmeye neden olmuştur. Yüksek potansiyel değerlerinde DTPI'in pirit verimine etkisinin azalması ferrik-oksihidroksitlerin hidrofilik etkisinden kaynaklanmıştır.
- 13- Toplayıcı ortamda, Cu^{+2} iyonu muhtemelen Cu-DTPI bileşikleri oluşumu nedeniyle verimi yükseltmiştir.

- 14- FTIR sonuçlarının, Pb^{+2} ilavesi durumunda toplayıcı iyonunun DTPI^o ve metal tuzu oluşturarak soğurulduğunu ortaya koymasına rağmen, muhtemelen yüzeyde daha etkin olan metal-oksihidroksitlerden dolayı, toplayıcı ortamda Pb^{+2} ilavesi indirgen ve orta yükseltgen potansiyelde verimde düşüşe neden olmuştur.
- 15- Toplayıcı ortamda kontrol reaktifi olarak Fe^{+2} iyonu kullanıldığında özellikle indirgen ve nispeten yükseltgen potansiyellerde verimde ciddi düşüşler gerçekleşmiştir. Bu durum, Fe-bileşiklerine karşı ditiyofosfinin seçici olduğunu göstermektedir. Orta yükseltgen potansiyellerde Fe^{+2} iyonu etkisinin sınırlı düzeyde kalması, yüzey oksidasyon ürünü olan hidrofilik karakterli elementer kükürttten dolayıdır.
- 16- Toplayıcı ortamda Pb^{+2} ve Fe^{+2} iyonları albuminin hidrofilik özelliğini iyileştirerek verimde düşüşe neden olmuştur. Bakırın piriti canlandırıcı özelliğinden dolayı, Cu^{+2} ilavesi durumunda albuminin hidrofilik etkisi sınırlı düzeyde kalmıştır. Toplayıcı ortamda albumin ilavesi ile verimin bütün potansiyellerde belirli oranda düşmesi, metal hidroksitlere ilave olarak farklı metal bileşiklerinin de albumin soğurumunu etkileyeceğini göstermektedir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Afenya, P.M., 1982. Adsorption of xanthate and starch on synthetic graphite, International Journal of Mineral Processing, V.9, pp.303-319.

Ahn, J.H., Gebhardt, J.E., 1991. Effect of Grinding media-chalcopyrite interaction on the self-induced flotation of chalcopyrite, International Journal of Mineral Processing, V.33, pp.243-262.

Amar, H., Benzakour, J., Derja, A., Villemin, D., Moreau, B., Braisaz, T., Tounsi, A., 2008. Synergistic corrosion inhibition study of Armco iron in sodium chloride by piperidin-1-yl-phosphonic acid-Zn²⁺ system, Corrosion Science, V.50, pp.124-130.

Balajee, S. R., Iwasaki, I., 1969. Adsorption mechanism of starches in flotation and flocculation of iron ores, Transaction AIME, V.244, pp.401-406.

Balın, T., 2007. Ganoderma Lucidum (Reishi veya Ling-Chi) Mantarının Subkritik Su ile Ekstraksiyonu ve Bileşenlerinin Tanımlanması, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana.

Barth, A., 2007. Review: Infrared spectroscopy of proteins, Biochimica et Biophysica Acta, V.1767, pp.1073-1101.

Bıçak, Ö., Ekmekçi, Z., 2005. Polisakkaritlerin flotasyonda bastırıcı olarak kullanımı ve soğurum mekanizmaları, Madencilik, V.44, pp.19-31.

Bicak, Ö., Ekmekci, Z., Bradshaw, D.J., Haris, P.J., 2007. Adsorption of guar gum and CMC on pyrite, Minerals Engineering, V.20, pp.996-1002.

Bogusz, E., Brienne, S.R., Butler, I. Rao, S.R., Finch, J.A., 1997. Metal ions and dextrin adsorption on pyrite, Minerals Engineering, V.10, pp.441-445.

Bott, A.W., 1999. Characterisation of chemical reactions coupled to electron transfer reactions using cyclic voltammetry, *Current Separations*, Vol. 18, No. 1, pp. 9-16.

Bozzini, B., D'Urzo, L., Huo, S.-J., Cai, W.-B., 2008. ATR FTIR study of levellers for Cu electrodeposition from acidic sulphate solution, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, V.86, pp.41-50.

Buckley, A.N., Woods, R., 1984. An x-ray photoelectron spectroscopic investigation of the oxidation of galena, *Applied Surface Sciences*, V.17, pp. 401-414.

Bulatovic, S.M., 1999. Use of organic polymers in the flotation of polymetallic ores: a review, *Minerals Engineering*, V.12, pp.341-354.

Caldeira, C.L., Ciminelli, V.S.T., Dias, A., Osseo-Asare, K., 2003. Pyrite oxidation in alkaline solutions: nature of the product layer, *International Journal of Mineral Processing*, V.72, pp.373–386.

Camuzcu, T., Akdemir, Ü., Güler, T., 2004. Hydrophobicity and electrochemical behaviour of pyrite in the presence of xanthate and Fe^{+2} in alkaline condition, 10th International Mineral Processing Symposium, Çeşme, İzmir, pp.333-340.

Camuzcu, T., Akdemir, Ü., Güler, T., 2005. Role of Fe(II) and Fe(III) ions on the floatability of pyrite by dithiophosphinate, 11th Balkan Mineral Processing Congress, pp. 244-249, Albania.

Ceylan, H., Hiçyılmaz, C., Güler, T., 2002. Collectorless flotation of lead and zinc sulphide from Dereköy ore deposit, *Physicochemical Problems Mineral Processing*, V.36, pp.197-208.

Chander, S., Briceno, A., 1987. Kinetics of pyrite oxidation, *Minerals and Metallurgical Processing*, V.4, pp.171-176.

Chandra, A.P., Gerson, A.R., 2009. A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite and pyrite, *Advances in Colloid and Interface Science* V.145, pp.97–110.

Chernyshova, I.V., 2003. An in situ FTIR study of galena and pyrite oxidation in aqueous solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, V.558, pp.83-98.

Chernyshova, I.V., 2004. Pyrite oxidation mechanism in aqueous solutions: an in situ FTIR study, *Russian Journal of Electrochemistry*, V.40, pp.69-77.

Chernyshova, I.V., Andreev, S.I., 1997. Spectroscopic study of galena surface oxidation in aqueous solutions, I. Identification of surface species by XPS and ATR/FTIR spectroscopy, *Applied Surface Science*, V.108, pp.225-236

Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E., 1975. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Academic Press, New York.

de Donato, Ph., Kongolo, M., Barres, O., Yvon, J., Enderlé, F., Bouquet, E., Alnot, M., Cases, J.M., 1999. Chemical surface modifications of sulphide minerals after comminution, *Powder Technology*, V.105. pp.141-148.

Ekmekçi, Z., 1995. Toplayıcısız Kalkopirit-Pirit Flotasyonunda Galvanik Etkileşimin Rolü, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.

Ekmekçi, Z., Demirel, H., 1997. Effect of galvanic interaction on collectorless flotation behaviour of chalcopyrite and pyrite, *International Journal of Mineral Processing*, V.52, pp.31-48.

Encyclopædia Britannica, 2009. http://en.wikisource.org/wiki/1911_Encyclop%C3%A6dia_Britannica/Albumin

Fuerstenau, M.C., 1980. Thiol Collector Adsorption Processes, US Bureau of Mines Information Circular, 8818, pp.7-23.

Fuerstenau, M.C., Huiatt, J.L., Kuhn, M.C., 1971. Dithiophosphate vs. xanthate flotation of chalcocite and pyrite, *Transaction SME/AIME*, V.250, pp.227-231.

Fuerstenau, M.C., Kuhn, M.C., Elgillani, D.A., 1968. The role of dixanthogen in xanthate flotation of pyrite, *SME Transaction*, pp.148-156.

Gardner, J.R., Woods, R., 1979. An Electrochemical Investigation of the Natural Flotability of Chalcopyrite, *International Journal of Mineral Processing*, V.6, pp. 1-16.

Gadsden, J.A., 1975. *Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds*, Butterworth & Co. (Publishers) Ltd., London.

Gebhart, J.E., Richardson, P.E., 1987. Differential flotation of a chalcocite-pyrite particle bed by electrochemical control, *Minerals and Metallurgical Processing*, V.4, pp.140-145.

Giesekke, E.W., 1983. A Review of spectroscopic techniques applied to the study of interactions between minerals and reagents in flotation systems, *International Journal of Mineral Processing*, V.11, pp.19-56.

Goormaghtigh, E., Ruyschaert, J.-M., Raussens, V., 2006. Evaluation of the information content in infrared spectra for protein secondary structure determination, *Biophysical Journal*, V.90, pp.2946–2957.

Gorken, A., Nagaraj, D.R., Riccio, P., 1992. The influence of pulp redox potentials and modifiers in the flotation separation of complex sulfide ores with dithiophosphinates, *Proceedings of. International Symposium on Electrochemistry in*

Mineral and Metal Processing III, Woods, R., Richardson, P.E. (Eds.), The Electrochemical Society, Inc., Pennington, pp.95-107.

Gosselin, E., Gorez, M., Voué, M., Denis, O., Conti, J., Popovic, N., Van Cauwenberge, A., Noel, E., De Coninck, J., 2009. Fourier transform infrared immunosensors for model hapten molecules, *Biosensors and Bioelectronics*, V.24, pp.2554-2558.

Grano, S.R., Sollaart, M., Skinner, W., Prestidge, C.A., Ralston, J., 1997a. Surface modifications in the chalcopyrite-sulphite ion system. I. Collectorless flotation, XPS and dissolution study, *International Journal of Mineral Processing*, V.50, pp.1-26.

Grano, S.R., Cnossen, H., Skinner, W., Prestidge, C.A. and Ralston, J., 1997b. Surface modifications in the chalcopyrite-sulphite ion system II: Dithiophosphate collector adsorption study, *International Journal of Mineral Processing*, V.50, pp.27-45.

Güler, T., 2005. Dithiophosphate-pyrite interaction: Voltammetry and DRIFT spectroscopy investigations at oxidising potentials, *Journal of Colloid and Interface Science*, V.288, pp.319-324.

Güler, T., Akdemir, Ü., Camuzcu, T., 2006b. Electrochemical Investigation of Pyrite Floatability and Hydrophobicity with Dithiophosphate and Fe-Ions, 23rd International Mineral Processing Congress, 3-8 September, İstanbul, pp.616-619.

Güler, T., Çetinkaya, S., Akdemir, Ü., Doğan, T., Kocabağ, D., 2009a. Effect of Fe-ions on pyrite-xanthate interaction in chemically manipulated electrochemical conditions, *International Journal of Natural and Engineering Sciences*, V.3(3), pp.1-7.

Güler, T., Hiçyılmaz, C., Gökağaç, G., Ekmekçi, Z., 2004. Voltammetric and DRIFT spectroscopy investigation in dithiophosphinate-chalcopyrite system, *Journal of Colloid and Interface Science*, V.279, pp.46-54.

Güler, T., Hiçyılmaz, C., Gökağaç, G., Ekmekçi, Z., 2006a. Adsorption of dithiophosphate and dithiophosphinate on chalcopyrite, *Minerals Engineering*, V.19, pp.62-71.

Güler, T., Hiçyılmaz, C., Gökağaç, G., Ekmekçi, Z., 2009b. Redox behavior of chalcopyrite, *International Journal of Natural and Engineering Sciences*, V.3(1), pp.76-82.

Hayes, R.A., Ralston, J., 1988. The collectorless flotation and separation of sulphide minerals by Eh control, *International Journal of Mineral Processing*, V.23, pp.55-84.

He, S., Fornasiero, D., Skinner, W., 2005. Correlation between copper-activated pyrite flotation and surface species: Effect of pulp oxidation potential, *Minerals Engineering*, V.18, pp.1208-1213.

Heyes, G.W., Trahar, W.J., 1977. The natural flotability of chalcopyrite, *International Journal of Mineral Processing*, V.4, pp.317-344.

Heyes, G.W., Trahar, W.J., 1984, The flotation of pyrite and pyrrhotite in the absence of conventional collectors, *Proceed of International Symposium on Electrochemistry in Mineral and Metal Processing*, P.E. Richardson, S.Srinivason, R.Woods (Eds.), Industrial Electrolytic Division/Energy Tech.Group *Proced.*, Vol:84-10, Electrochem. Soc.Inc. pp.219-232.

Hicyilmaz, C., Altun, N.E., Ekmekci, Z., Gokagac, G., 2004a. Pyrite-DTPI interaction as a function of pulp potential and pH, *Colloids and Surfaces A*, V.233, pp.11-24.

Hicyilmaz, C., Altun, N.E., Ekmekci, Z., Gokagac, G., 2004b. Quantifying hydrophobicity of pyrite after copper activation and DTPI addition under electrochemically controlled conditions, *Minerals Engineering*, V.17, pp.879-890.

Hope, G.A., Woods, R., Boyd, S., Watling, K., 2003a. A spectrochemical investigation of the interaction of diisobutyldithiophosphate with copper, silver and gold surfaces: I. Raman and NMR spectra of diisobutyldithiophosphate compounds, *Colloids and Surfaces A*, V.214, pp.77-85.

Hope, G.A., Woods, R., Watling, K., 2003b. A spectrochemical investigation of the interaction of diisobutyldithiophosphate with copper, silver and gold surfaces: II. Electrochemistry and Raman spectroscopy, *Colloids and Surfaces A*, V.214, pp.87-97.

Houot, R., Duhamet, D., 1992. The use of sodium sulphite to improve the flotation selectivity between chalcopyrite and galena in a complex sulphide ore, *Minerals Engineering*, V.5, pp.343-355.

Hug, S., 1997. In situ fourier transform infrared measurements of sulfate adsorption on hematite in aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, V.188, pp.415–422.

Janetski, N.D., Woodburn, S.I., Woods, R., 1977. An electrochemical investigation of pyrite flotation and depression, *International Journal of Mineral Processing*, V.4, pp.227-239.

Jiang, C.L., Wang, X.H., Parekh, B.K., Leonard, J.W., 1998. The surface and solution chemistry of pyrite flotation with xanthate in the presence of iron ions, *Colloids and Surfaces A*, V.136, pp.51-62.

Kim, D.S., 1995. Studies on the interaction of alkyl thiophosphate with precious metals, *Bulletin of Korean Chemical Society*, V.16, pp.321-325.

Klimpel, R.R., 1999. A Review of sulfide mineral collector practice, *Advances in Flotation Technique*, Parekh, B.K., Miller, J.D. (Eds.), *Proceedings of a Symposium Held at the Annual SME Meeting, Denver, Colorado, USA*, pp.115-127.

Kocabağ, D., T. Güler, 2007. Two-liquid flotation of sulphides: An electrochemical approach, *Minerals Engineering*, V.20, pp.1246-1254.

Kocabağ, D., Kelsall, G.H., Shergold, H.L., 1990. Natural oleophilicity/hydrophobicity of sulphide minerals, II Pyrite. *International Journal of Mineral Processing* 29, 211–219.

Kocabağ, D., Smith, M., 1989. Kalkopiritin kollektörsüz flotasyonunun iki sivi flotasyonu ile incelenmesi: Öğütme ortamı ve pH'nın etkisi, *Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 11. Kongresi*, TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayını, Ankara, pp.433-447.

Kounaves, P.S., 1997. Voltammetric Techniques, *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Settle, F.A. (Ed.), Prentice Hall, Virginia, pp. 709-725.

Kristall, Z., Grano, S.R., Reynolds, K., Smart, R.StC., Ralston, J., 1994. An investigation of sphalerite flotation in the Murchison zinc concentrator, *Proceedings of the Fifth Mill Operators' Conference*, Australian Institute of Mining and Metallurgy, pp.171-180.

Laajalehto, K., Leppinen, J., Kartio, I., Laiho, T., 1999. XPS and FTIR studies of the influence of electrode potential on activation of pyrite by copper or lead, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V.154, pp.193-199.

Lasagabaster, A., Abad, M.J., Barral, L., Ares, A., 2006. FTIR study on the nature of water sorbed in polypropylene (PP)/ethylene alcohol vinyl (EVOH) films, *European Polymer Journal*, V.42, pp.1321-1332.

Laskowski, J.S., Liu, Q., 1999. Adsorption of polysaccharides onto sulfides and their use in sulfide flotation. *Polymers in Mineral Processing*, Laskowski, J.S. (Ed.), CIM, pp.71-89.

Latimer, W.M., 1952. *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*. Prentice Hall, Inc., New York.

Leppinen, J., 1991. FTIR and flotation investigations of adsorption of diethyldithiophosphate on sulfide minerals. *Research Report-Technical Research Centre of Finland*, vol. 726. 23 pp.

Leppinen, J.O., Hintikka, V.V., Kalapudas, R.P., 1998. Effect of electrochemical control on selective flotation of copper and zinc from complex ores, *Minerals Engineering*, V.11, pp.39-51.

Liu, A., Wen, N., Wu, W., 2007. Mechanism of separating pyrite and dolomite by flotation, *Journal of University of Science and Technology Beijing*, V.14, pp.291-296.

Liu, Q., Laskowski, J.S., 1989. The role of metal hydroxides at mineral surfaces in dextrin adsorption, II. Chalcopyrite-galena separations in the presence of dextrin, *International Journal of Mineral Processing*, V.27, pp.147-155.

Liu, Q., Zhang, Y., Laskowski, J.S., 2000. The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: An acid/base interaction, *International Journal of Mineral Processing*, V.60, pp.229-245.

Liu, R., Wolfe, A.L., Dzombak, D.A., Horwitz, C.P., Stewart, B.W., Capo, R.C., 2008. Electrochemical study of hydrothermal and sedimentary pyrite dissolution, *Applied Geochemistry*, V.23, pp. 2724-2734.

Lovell, V.M., 1982. Industrial flotation reagents, Principles of Flotation, King R.P. (E.d.), South African Institute of Mining and Metallurgy.

Maegel, I., Jaenhne, E., Henke, A., Adler, H.-J.P., Bram, C., Jung, C., Stratmann, M., 1998. Self-assembling adhesion promoters for corrosion resistant metal polymer interfaces, Progress in Organic Coating, V.34, pp.1-12.

Majima, H., Takeda, M., 1968. Electrochemical studies of the xanthate dixantogen system on pyrite, Transactions AIME, V.241, pp.431-436.

Marabini, A.M., Contini, G. and Cozza, C., 1993. "Surface spectroscopic techniques applied to the study of mineral processing", International Journal of Mineral Processing, V.38, pp.1-20.

Mathew, S.K., Rajesh, N.P., Ichimura, M., Udayalakshmi, 2008. Preparation and characterization of copper sulfide particles by photochemical method, Materials Letters, V.62, pp.591-593.

Mendiratta, N.K., 2000. Kinetic Studies of Sulfide Mineral Oxidation and Xanthate Adsorption, Virginia Polytechnic Institute, Ph.D. Thesis.

Merck, 2009. http://www.merck-chemicals.com/albumin-chicken-egg-5x-crystalline/EMD_BIO-32467/p_jBWb.s1LX0QAAAEWc9UfVhTl?attachments=MSDS

Miller, J.D., Kappes, R., Simmons, G.L., LeVier, K.M.. 2006. Pyrite activation in amyl xanthate flotation with nitrogen, Minerals Engineering, V.19, pp.659-665.

Murphy, R., Strongin, D.R., 2009. Surface reactivity of pyrite and related sulfides, Surface Science Reports, V.64, pp.1-45.

Nagaraj, D.R., Avotnis, P.V., 1988. Developments of new sulfide and precious metals collectors, Proceedings of the II International Mineral Processing Symposium, Aytekin, Y. (Ed.), İzmir, Turkey, pp.399-410.

Nakanishi, K., Solomon, P.H., 1977. Infrared Absorption Spectroscopy. Holden-Day, San Francisco.

Ngarize, S., Adams, A., Howell, N., 2005. A comparative study of heat and high pressure induced gels of whey and egg albumen proteins and their binary mixtures, Food Hydrocolloids, V.19, pp.984–996.

Pakuła, M., Walczyk, M., Biniak, S., Świątkowski, A., 2007. Electrochemical and FTIR studies of the mutual influence of lead(II) or iron(III) and phenol on their adsorption from aqueous acid solution by modified activated carbons, Chemosphere, V.69, pp.209–219.

Pang, J. and Chander, S., 1993. Properties of surface films on chalcopyrite and pyrite and their influences in flotation, XVIII. International Mineral Processing Congress, Sidney, pp.669-677.

Park, H.Y., Song, I.H., Kim, J.H., Kim, W.S., 1998. Preparation of thermally denatured albumin gel and its pH-sensitive swelling, International Journal of Pharmaceutics, V.175, pp.231-236.

Pecina, E.T., Uribe, A., Nava, F., Finch, J.A., 2006. The role of copper and lead in the activation of pyrite in xanthate and non-xanthate systems, Minerals Engineering, V.19, pp.172-179.

Pecina-Treviño, E.T., Uribe-Salas, A., Nava-Alonso, F., Pérez-Garibay, R., 2003. On the sodium-diisobutyl dithiophosphinate (Aerophine 3418A) interaction with activated and unactivated galena and pyrite, International. Journal of Mineral Processing, V.71, pp.201-217.

Pejov, L., Jovanovski, G., Grupče, O., Šoptrajanov, B., 1997. The influence of inherent pseudo Jahn-Teller instability on the stretching vibrations of water molecules in the isomorphous metal(II) saccharinate hexahydrates, *Journal of Molecular Structure*, V.410-411, pp.365-369.

Peng, Y., Grano, S., Fornasiero, D., Ralston, J., 2003. Control of grinding conditions in the flotation of galena and its separation from pyrite, *International Journal of Mineral Processing*, V.70, pp.67-82.

Peters, E., 1977. Electrochemistry of sulphide minerals, *Trends in Electro-Chemistry*, Bockris, J.O'M., Rand, D.A.J. and Welch, B.J. (Eds.), Plenum Press, New York, pp.167-290.

Pouchert, C.J., 1981. *The Aldrich Library of Infrared Spectra*. Aldrich Chemical Company, Wisconsin.

Pourbaix, M., 1966. *Atlas of Electrochemical Equilibria*, Pergamon Press, London.

Raju, G.B., Holmgren, A., Forsling, W., 1997. Adsorption of dextrin at mineral water interface, *Journal Colloid Interface Science*, V.193, pp.215-222.

Rath, R.K., Subrahmanian, S., Pradeep, T., 2000. Surface chemical studies on pyrite in the presence of polysaccharide-based flotation depressants, *Journal of Colloid and Interface Science*, V.229, pp.82-91.

Ricci, C., Bloxham, S., Kazarian, S.G., 2007. ATR-FTIR imaging of albumen photographic prints, *Journal of Cultural Heritage*, V.8, pp.387-395.

Richardson, P.E., Walker, G.W., 1985. The flotation of chalcocite, bornite, chalcopyrite and pyrite in an electrochemical flotation cell, *Proceedings XVth International Mineral Processing Congress*, V.2, pp.198-210.

Roonasi, P., Holmgren, A., 2009. An ATR-FTIR study of sulphate sorption on magnetite; rate of adsorption, surface speciation, and effect of calcium ions, *Journal of Colloids and Interface Science*, V.333, pp.27-32.

Sá, J., Anderson, J.A., 2008. FTIR study of aqueous nitrate reduction over Pd/TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, V.77, pp.409-417.

Shen, W.Z., Fornasiero, D., Ralston, J., 1998. Effect of collectors, conditioning pH and gases in the separation of sphalerite from pyrite, *Minerals Engineering*, V.11, pp.145-158.

Shen, W.Z., Fornasiero, D., Ralston, J., 2001. Flotation of sphalerite and pyrite in the presence of sodium sulfite, *International Journal of Mineral Processing*, V.63, pp.17-28.

Shen, Y., Wang, H., Zhong, W., Wu, P., 2006. Two-dimensional ATR-FTIR spectroscopic study on the water diffusion behavior in polyimide/silica nanocomposite, *Chinese Journal of Chemical Physics*, V.19, pp.481-484.

Smart, R.St.C., 1991. Surface layers in base metal sulphide flotation, *Mineral Engineering*, V.4, pp.891-909.

Somasundaran, P., 1969. Adsorption of starch and oleate and interaction between them on calcite in aqueous solutions, *Journal of Colloid Interface Science*, V.31, pp.557-565.

Sui, C.C., Brienne, S.H.R., Xu, Z., Finch, J.A., 1997. Xanthate adsorption on Pb-contaminated pyrite, *International Journal of Mineral Processing*, V.49, pp.207-221.

Şahbudak, 2009. Bazı Organik Reaktiflerin ve Metal İyonlarının Pirit Yüzeyinde Ditiyofosfin Adsorpsiyonuna Etkisinin Farklı Elektrokimyasal Koşullarda İncelenmesi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.

Tao, D.P., Richardson, P.E., Luttrell, G.H., Yoon, R.-H., 2003. Electrochemical studies of pyrite oxidation and reduction using freshly-fractured electrodes and rotating ring-disc electrodes, *Electrochimica Acta*, V.48, pp.3615-3623.

Termes, S.C., Richardson, P.E., 1986. Application of FT-IR spectroscopy for in situ studies of sphalerite with aqueous solutions of potassium ethylxanthate and with diethyldixanthogen”, *International Journal of Mineral Processing*, V.18, pp.167-178.

Trahar, W.J., 1984. The influence of pulp potential in sulfide flotation, principles of mineral flotation, *The Wark Symposium*, M.H. Jones and J.T. Woodcock (Eds.), The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Victoria, Australia, pp.117-135.

Voigt, S., Szargan, R., Suoninen, E., 1994. Interaction of copper(II) ions with pyrite and its influence on ethyl xanthate adsorption, *Surface and Interface Analysis*, V.21, pp.526-536

Wang, H.H., Shan, X.Q., Wen, B., Owens, G., Fang, J., Zhang, S.Z., 2007. Effect of indole-3-acetic acid on lead accumulation in maize (*Zea mays* L.) seedlings and the relevant antioxidant response, *Environmental and Experimental Botany*, V.61, pp.246–253.

Weisener, C., Gerson, A., 2000a. An investigation of the Cu(II) adsorption mechanism on pyrite by ARXPS and SIMS, *Minerals Engineering*, V.13, pp.1329-1340.

Weisener, C., Gerson, A., 2000b. Cu(II) adsorption mechanism on pyrite: an XAFS and XPS study, *Surface and Interface Analysis*, V.30, pp.454-458.

Weissenborn, P.K., Warren, L.J., Dunn, J.G., 1995. Selective flocculation of ultrafine iron ore. Part 1: Mechanism of adsorption starch of onto hematite, *Colloids and Surfaces A*, V.99, pp.11-27.

Wen, Y.Z., Tong, S.P., Zheng, K.F., Wang, L.L., Lv, J.Z., Lin, J., 2006. Removal of terephthalic acid in alkalized wastewater by ferric chloride, *Journal of Hazardous Materials*, V.B138, pp.169–172.

Wie, J.M., Fuerstenau, D.W., 1974. The Effect of dextrin on surface properties and the flotation of molybdenite, *International Journal of Mineral Processing*, V.1, pp.17-32.

Woods, R., 1984. Electrochemistry of sulphide flotation, *Principles of Mineral Flotation*, The Wark Symposium, M.H. Jones and J.T. Woodcock (Eds.), The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Victoria, Australia, pp.91-115.

Yamamoto, T., 1980. Mechanism of pyrite depression by sulphite in the presence of sphalerite, *Complex Sulphide Ores*, The Institution of Mining and Metallurgy, pp.71-78.

Yoon, R.H., 1981. Collectorless flotation of chalcopyrite and sphalerite ores using sodium sulfide, *International Journal of Mineral Processing*, V.8, pp.31-48.

Zhang, Q., Xu, Z., Bozkurt, V., Finch, J.A., 1997. Pyrite flotation in the presence of metal ions and sphalerite, *International Journal of Mineral Processing*, V.52, pp.187-201.