

T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PAMAM DENDRİMERLERİN FLOTASYON DAVRANIŞLARININ
ENDÜSTRİYEL MİNERALLERDE ARAŞTIRILMASI

MUHAMMED ŞENER

DOKTORA TEZİ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEMMUZ 2019

Tezin Başlığı: PAMAM Dendrimerlerin Flotasyon Davranışlarının Endüstriyel Minerallerde Araştırılması

Tezi Hazırlayan: Muhammed ŞENER

Sınav Tarihi: 12/07/2019

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Maden Mühendisliği Ana Bilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı: **Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK**
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Bülent ALICI
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Musa ALPASLAN
Mersin Üniversitesi

Prof. Dr. Hüseyin VAPUR
Çukurova Üniversitesi

Doç. Dr. Didem EREN SARICI
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Halil İbrahim ADIGÜZEL
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduğum “**PAMAM DENDRİMERLERİN FLOTASYON DAVRANIŞLARININ ENDÜSTRİYEL MİNERALLERDE ARAŞTIRILMASI**” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Muhammed ŞENER

ÖZET

Doktora Tezi

PAMAM DENDRİMERLERİN FLOTASYON DAVRANIŞLARININ ENDÜSTRİYEL MİNERALLERDE ARAŞTIRILMASI

Muhammed Şener

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

96 + xii sayfa

2019

Danışman: Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK

Bu tez çalışmasında, flotasyon reaktifi sentezi ve bu reaktiflerin kullanım olanakları incelenmiştir. Hazırlanan PAMAM dendrimerlerin, optimum flotasyon davranışları, flotasyon test yöntemlerinden mikroflotasyon kullanılarak araştırılmıştır. Mikroflotasyon çalışmalarında sentezlenen dendrimerlerin flotasyon verimi, sık kullanılan ticari toplayıcıları ile karşılaştırılmıştır.

Flotasyon testlerinde Malatya yöresi endüstriyel cevherlerinden; Feldspat, Kuvars, Manyetit, Florit, Kalsit, Galen, Simitsonit ve Dolomit mineralleri kullanılmıştır. Örneklerin tamamı çeşitli yöntemler kullanılarak hem fiziksel hem de kimyasal olarak tanımlanmıştır. Sentezlenen PAMAM dendrimerlerin temin edilen saf doğal minerallerle flotasyon davranışlarını ortaya koymak için tam otomatik bir mikroflotasyon cihazı tasarlanmış ve üretilmiştir.

Elde edilen deney sonuçlarına göre, PAMAM dendrimerler saf doğal manyetiti pH 8’de %87,76 verimle yüzdürebilmiştir. Diğer cevherlerin PAMAM dendrimerler varlığında flotasyon verimleri ise şu şekildedir: Feldspat %35; Kuvars %40,19; Florit %40,13; Kalsit %37,21; Galen %42; Simitsonit %39,01 ve Dolomit %44,59.

Sonuç olarak, ikinci jenerasyon PAMAM dendrimerler saf doğal manyetiti, sık kullanılan ticari toplayıcının flotasyon verimine yakın bir oranda yüzdürebilmiştir. Böylelikle PAMAM dendrimerlerin flotasyon reaktifi olarak kullanılabileceği bilimsel olarak ortaya konmuştur.

ANAHTAR KELİMELE: Flotasyon, Mikroflotasyon, Toplayıcı, PAMAM

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

INVESTIGATION OF FLOTATION BEHAVIOUR OF PAMAM DENDRIMERS IN INDUSTRIAL MINERALS

Muhammed ŞENER

İnönü University

Faculty of Science

Department of Mining Engineering

96 + xii pages

2019

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK

In this thesis, flotation reagent synthesis and usage possibilities of these reagents were investigated. Prepared PAMAM dendrimers optimum flotation behavior was investigated by microflotation which is one of the flotation test methods. The flotation efficiency of the synthesized dendrimers were compared with widely used commercial collectors.

In flotation tests industrial ores of Malatya region; Feldspar, Quartz, Magnetite, Fluorite, Calcite, Galen, Simitsonite and Dolomite minerals were used. All samples were identified by physically and chemically using various methods. A fully automated microflotation device was designed and produced to demonstrate the flotation behavior of the synthesized PAMAM dendrimers with the pure natural minerals.

According to the obtained experiment results, it was possible to make the second generation PAMAM dendrimers float the pure natural magnetite with 87.76% flotation efficiency in pH 8. The flotation efficiencies of other ores in the presence of PAMAM dendrimers were as follows: Feldspar 35%; Quartz 40,19%; Fluoride 40.13%; Calcite 37.21%; Galen 42%; Simitsonite 39.01% and Dolomite 44.59%.

As a result, the pure natural magnetite was floated at a close rate to the flotation efficiency of common commercial collector with second generation PAMAM dendrimers. Thus, it has been scientifically determined that PAMAM dendrimers can be used as a flotation reagent.

KEY WORDS: Flotation, Microflotation, Collector, PAMAM

TEŞEKKÜR

Bu tezin konusunu öneren ve her aşamasında yardım, öneri ve desteklerini esirgemeyerek tez çalışmamı tamamlamamı sağlayan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK ve hocalarım Sayın Prof. Dr. Turgay SEÇKİN ile Sayın Doç. Dr. İsmail BENTLİ'ye

Tez kapsamında flotasyon reaktifi olarak kullanılan PAMAM dendrimerlerin sentezini gerçekleştiren hocalarım Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK ve Sayın Ar. Gör. Dr. Nilüfer KIVILCIM'a;

Tez çalışmalarımız sırasında yoğun olarak kullanılan mikroflotasyon cihazının tasarım ve üretim aşamalarındaki katkılarından dolayı hocam Sayın Prof. Dr. Bülent ALICI'ya;

Deneyisel çalışmalar için gerekli numunelerin teminini sağlayan hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet ÖNAL'a, MTA Malatya Bölge Müdürlüğü eski çalışanı Sayın Bayram TÜRKYILMAZ'a, ÇEVKUR Madencilik Yetkilisi Sayın Akif KURNAZ ve İçel Madencilik Yetkilisi Sayın İbrahim ALTUNTAŞ'a;

Mikroflotasyon deneyleri için gerekli kimyasal reaktifleri sağlayan CTYEC Industries Türkiye distribütörü LME Group yetkilisi Sayın Sevil KAYSUN'a;

Deneyisel çalışmalarımız sırasında Prof. Dr. Hikmet SAYILKAN İleri Malzemeler Araştırma ve Geliştirme Laboratuvarı'nın olanaklarından yararlanmamı sağlayan hocam Sayın Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU'na ve yüzey yükü ölçüm cihazının kullanımı hakkında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Öğr. Gör. Sayın Emrah AKGEYİK'e;

Temin edilen örneklerin karakterizasyonu için ihtiyaç duyduğumuz; ICP-ES/MS analizlerini yapan Boreau Veritas Laboratories Türkiye ofisi çalışanlarına, FT-IR analizlerini yapan üniversitemiz İBTAM çalışanı Sayın Ali ÖLÇEKÇİ'ye ve XRD analizlerini yapan Maden Yük. Mühendisi Sayın Ayşegül YÜCEL'e;

Ayrıca, bugüne kadar olduğu gibi, doktora eğitimim süresince de maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme teşekkür eder, bu çalışmanın ülkemize faydalı olmasını dilerim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1. Feldspat Minerali ve Genel Özellikleri	3
2.2. Kuvars Minerali ve Genel Özellikleri	6
2.3. Manyetit Minerali ve Genel Özellikleri	8
2.4. Florit Minerali ve Genel Özellikleri	9
2.5. Kalsit Minerali ve Genel Özellikleri	10
2.6. Galen Minerali ve Genel Özellikleri	11
2.7. Simitsonit Minerali ve Genel Özellikleri	12
2.8. Dolomit Minerali ve Genel Özellikleri	13
2.9. Dendrimerler	14
2.10. Flotasyon ve Mikroflotasyon	18
2.11. Karakterizasyon Yöntemleri	21
2.11.1. X-ışını difraksiyonu (XRD)	21
2.11.2. İnfrared spektroskopisi (IR)	23
2.11.3. Zeta potansiyel	24
2.11.4. Elektron Mikroskobu	26
2.12. Kaynak Özetleri	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM	35
3.1. Materyal	37
3.1.1. Orduzu riyoliti	37
3.1.2. Başören floriti	44
3.1.3. Görgü kurşun-çinko cevheri	48
3.2. Yöntem	53
3.2.1. Numune temini ve hazırlanması	54
3.2.2. Dendrimer sentez işlemleri	55
3.2.3. Zeta potansiyel ölçüm çalışmaları	57
3.2.4. Temas açısı ölçüm çalışmaları	58
3.2.5. Mikroflotasyon çalışmaları	60

3.2.6.	FT-IR alışmaları	62
4.	DENEYSEL BULGULAR VE TARTIşMA	63
4.1.	Feldspat-Kuvars-Manyetit Ayrımı	63
4.2.	Florit-Kalsit Ayrımı	73
4.3.	Galen-Simitsonit-Dolomit Ayrımı	75
4.4.	Saf metal tuzları ve ortak toplayıcıyla yapılan alışmalar	79
5.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER	82
5.1.	Sonuçlar	82
5.2.	neriler	83
6.	KAYNAKLAR	84



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ζ	Zeta potansiyeli
μm	Mikrometre
M	Molarite
PAMAM	Poli(amidoamin) dendrimer
Aerofloat242	Galen flotasyonunda kullanılan anyonik ticari toplayıcı
Aero704	Manyetit flotasyonunda kullanılan anyonik ticari toplayıcı
Aero845	Kalsit, Florit ve Dolomit flotasyonunda kullanılan anyonik ticari toplayıcı
Aero3000C	Feldspat ve Kuvars flotasyonunda kullanılan katyonik ticari toplayıcı
Aero3477	Simitsonit flotasyonunda kullanılan anyonik ticari toplayıcı
IR	İnfrared Spektroskopisi
XRD	X-ışını Difraksiyonu
ICP-ES/MS	Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
LOI	Kızdırma (Yanma) Kaybı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Çeşitli feldspat mineralleri; albit (a), mikroklin (b), ortoklaz (c), sanidin (d)..	3
Şekil 2.2. Çeşitli kuvars (SiO_2) mineralleri: ametist (a), saydam kuvars (b), dumanlı kuvars (c), gül kuvarsı (d).....	6
Şekil 2.3. Manyetit (Fe_3O_4) kristalleri	8
Şekil 2.4. Farklı renkli florit (CaF_2) kristalleri	9
Şekil 2.5. Çeşitli (CaCO_3) kalsit kristalleri	10
Şekil 2.6. Galen (PbS) kristalleri	11
Şekil 2.7. Simitsonit (ZnCO_3) kristalleri	12
Şekil 2.8. Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) kristalleri	13
Şekil 2.9. Dendrimer sentezi.....	14
Şekil 2.10. PAMAM dendrimerler	15
Şekil 3.1. Saf kristal örneklerinin temin edildiği bölgesel cevher yatakları	35
Şekil 3.2. Temas açısı ölçüm cihazı.....	36
Şekil 3.3. SEM/EDX analiz cihazı.....	36
Şekil 3.4 Orduzu riyoliti	37
Şekil 3.5. Saf feldspat mineraline ait XRD deseni	38
Şekil 3.6. Tez çalışmasında kullanılan feldspat örnekleri (a), bu örneklerle ait SEM görüntüleri ((b), (c)), örneklerin EDX analiz sonuçları ((d), (e))	40
Şekil 3.7. Saf kuvars mineraline ait XRD deseni	41
Şekil 3.8. Tez çalışmasında kullanılan kuvars örnekleri (a), bu örneklerle ait SEM görüntüleri ((b), (c)), örneklerin EDX analiz sonuçları ((d), (e))	42
Şekil 3.9. Saf manyetit mineraline ait XRD deseni	43
Şekil 3.10. Tez çalışmasında kullanılan manyetit örnekleri (a), bu örneklerle ait SEM görüntüleri ((b), (c)), örneklerin EDX analiz sonuçları ((d), (e))	44
Şekil 3.11. Saf florit mineraline ait XRD deseni	45
Şekil 3.12. Tez çalışmasında kullanılan florit örnekleri (a), bu örneklerle ait SEM görüntüleri ((b), (c)), örneklerin EDX analiz sonuçları ((d), (e))	46
Şekil 3.13. Saf kalsit mineraline ait XRD deseni	47
Şekil 3.14. Tez çalışmasında kullanılan kalsit örnekleri (a), bu örneklerle ait SEM görüntüleri ((b), (c)), örneklerin EDX analiz sonuçları (d)	47
Şekil 3.15. Saf galen mineraline ait XRD deseni	48

Şekil 3.16. Tez çalışmasında kullanılan galen örnekleri (a), bu örneklerle ait SEM görüntüleri ((b), (c)), örneklerin EDX analiz sonuçları ((d), (e))	49
Şekil 3.17. Saf simitsonit mineraline ait XRD deseni	50
Şekil 3.18. Tez çalışmasında kullanılan simitsonit örnekleri (a), bu örneklerle ait SEM görüntüleri ((b), (c)), örneklerin EDX analiz sonuçları ((d), (e))	51
Şekil 3.19. Saf dolomit mineraline ait XRD deseni.....	52
Şekil 3.20. Tez çalışmasında kullanılan dolomit örnekleri (a), bu örneklerle ait SEM görüntüleri ((b), (c)), örneklerin EDX analiz sonuçları ((d), (e))	53
Şekil 3.21. Tez çalışmasında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ve veri toplama yöntemleri	54
Şekil 3.22. Numune hazırlama akım şeması.....	55
Şekil 3.23. PAMAM dendrimer sentezi.....	56
Şekil 3.24. PAMAM dendrimer jenerasyonları	57
Şekil 3.25. Florit mineraline ait temas açısı.....	59
Şekil 3.26. Kalsit mineraline ait temas açısı	59
Şekil 3.27. Galen mineraline ait temas açısı	59
Şekil 3.28. Simitsonit mineraline ait temas açısı	60
Şekil 3.29. Dolomit mineraline ait temas açısı	60
Şekil 3.30. Elle kontrol edilen mikroflotasyon cihazı	61
Şekil 3.31. Otomatik kumanda edilebilir mikroflotasyon ünitesi.....	62
Şekil 4.1. Toplayıcı olmadan, Aero3000C ve PAMAM varlığında feldspat zeta potansiyelinin pH ile değişimi	63
Şekil 4.2. Toplayıcı olmadan, Aero3000C ve PAMAM varlığında kuvars zeta potansiyelinin pH ile değişimi	64
Şekil 4.3. Toplayıcı olmadan, Aero704 ve PAMAM varlığında manyetit zeta potansiyelinin pH ile değişimi	64
Şekil 4.4. Aero3000C ve PAMAM varlığında feldspat ve kuvars flotasyon veriminin pH ile değişimi.....	65
Şekil 4.5. Aero704 ve PAMAM varlığında manyetit flotasyon veriminin pH ile değişimi	66
Şekil 4.6. PAMAM kol	67
Şekil 4.7. pH'a bağlı PAMAM manyetit etkileşimi ((a) pH<5; (b) pH 6-9,5; (c) pH>10; M: Manyetit).....	68

Şekil 4.8. Aero704 ve PAMAM varlığında manyetit flotasyon veriminin toplayıcı miktarı ile değişimi (pH=8).....	69
Şekil 4.9. Feldspatın toplayıcısız (a), Aero3000C (c) ve PAMAM (e) varlığında FTIR spektrumu (Saf Aero3000C (b), Sentezlenen PAMAM (d), pH=8).....	70
Şekil 4.10. Kuvarsın toplayıcısız (a), Aero3000C (c) ve PAMAM (e) varlığında FTIR spektrumu (Saf Aero3000C (b), Sentezlenen PAMAM (d), pH=8).....	71
Şekil 4.11. Manyetitin toplayıcısız (a), Aero704 (c) ve PAMAM (e) varlığında FTIR spektrumu (Saf Aero704 (b), Sentezlenen PAMAM (d), pH=8).....	72
Şekil 4.12. Toplayıcı olmadan, Aero845 ve PAMAM varlığında florit zeta potansiyelinin pH ile değişimi.....	73
Şekil 4.13. Toplayıcı olmadan, Aero845 ve PAMAM varlığında kalsit zeta potansiyelinin pH ile değişimi.....	73
Şekil 4.14. Aero845 varlığında kalsit ve florit flotasyon veriminin pH ile değişimi	74
Şekil 4.15. PAMAM dendrimeler varlığında kalsit ve florit flotasyon veriminin pH ile değişimi.....	74
Şekil 4.16. Toplayıcı olmadan, Aerofloat242 ve PAMAM varlığında galen zeta potansiyelinin pH ile değişimi	75
Şekil 4.17. Toplayıcı olmadan, Aero3477 ve PAMAM varlığında simitsonit zeta potansiyelinin pH ile değişimi	76
Şekil 4.18. Toplayıcı olmadan, Aero845 ve PAMAM varlığında dolomit zeta potansiyelinin pH ile değişimi	76
Şekil 4.19. Aerofloat242 ve PAMAM varlığında galen flotasyon veriminin pH ile değişimi.....	77
Şekil 4.20. Aero3477 ve PAMAM varlığında simitsonit flotasyon veriminin pH ile değişimi.....	78
Şekil 4.21. Aero845 ve PAMAM varlığında dolomit flotasyon veriminin pH ile değişimi	78
Şekil 4.22. PAMAM varlığında demir nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), kurşun nitrat ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) ve çinko nitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) tuzlarının mikroflotasyon sonuçları	80
Şekil 4.23. Aero704 varlığında manyetit, galen ve simitsonit minerallerinin mikroflotasyon sonuçları	81

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Cam endüstrisinde feldspatta aranan kalite özellikleri	4
Çizelge 2.2. Seramik endüstrisinde K-feldspatta aranan kalite şartları	4
Çizelge 2.3. Feldspat üretiminde ilk sırada yer alan ülkeler	5
Çizelge 2.4. Flotasyon reaktiflerinin gelişimindeki önemli üç periyot.....	28
Çizelge 3.1. Saf feldspat (sanidin), kuvars ve manyetit minerallerine ait kimyasal analiz sonuçları.....	37
Çizelge 3.2. Saf florit mineraline ait kimyasal analiz sonuçları	44
Çizelge 3.3. Saf kalsit mineraline ait kimyasal analiz sonuçları	46
Çizelge 3.4. Saf galen mineraline ait kimyasal analiz sonuçları	48
Çizelge 3.5. Saf simitsonit mineraline ait kimyasal analiz sonuçları	50
Çizelge 3.6. Saf dolomit mineraline ait kimyasal analiz sonuçları.....	51
Çizelge 3.7. Mikroflotasyon test koşulları.....	61
Çizelge 4.1. Saf doğal minerallerin ve saf metal tuzlarının PAMAM dendrimerler varlığında flotasyon verimlerinin karşılaştırılması	79

1. GİRİŞ

Kimyasal maddeler madencilikte öğütme yardımcısı, flotasyon reaktifi vb. olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Bu kimyasalların kullanıldığı yöntemin başarısı açısından önemi büyüktür. Ancak, bu kimyasalların çoğu ithal edildiği için, tesislerin giderlerinde önemli bir yer kaplamaktadır. Bahsedilen giderlerin en aza indirilmesi, dolayısıyla endüstriyel mineral üretiminin ekonomik olarak devam ettirilebilmesi için başta kimyasal madde ithalatı olmak üzere maliyetlerin düşürülmesi (mümkünse yerli üretimin sağlanması), kalitesi ve tenörü yüksek konsantre elde edilmesi ön koşuldur. Bu koşulu sağlamanın en etkin yollarından biri ise, yüksek kaliteli ve yüksek tenörlü konsantre eldesinde kullanılan en önemli yöntemlerden flotasyon yönteminin parametrelerinin, bahsedilen amaca uygun şekilde değiştirilmesidir.

Söz konusu parametrelerden biri, flotasyonda kullanılacak toplayıcının türüdür. Tüketim miktarıyla birlikte fiyatıda belirleyeceğinden toplayıcının seçimi tesis işletme maliyeti açısından çok önemlidir. Tesislerin ekonomik üretim yapabilmeleri için, kullanacakları toplayıcı, düşük fiyatının yanında yüksek flotasyon verimine ve iyi bir seçiciliğe sahip olmalıdır. Bu özelliklere sahip toplayıcılara olan talep gün geçtikçe artmaktadır.

Hedef minerale özgü yeni, ucuz ve çevre dostu flotasyon reaktifi sentezleme çalışmaları son yıllarda artarak devam etmektedir. Madencilik faaliyetlerinin ülke ekonomisine önemli ölçüde katma değer sağlaması için, maden yataklarımız gelişen bu teknolojiye ayak uydurarak işletilmeli ve madencilik kimyasalları yerli kaynaklardan karşılanmalıdır. Böylece, metal kayıpları azaltılacak, buna bağlı olarak ülke ekonomisine sağlanan katma değer artacaktır.

Türkiye, endüstriyel hammadde yatakları bakımından oldukça zengindir. Kendi ihtiyacını karşılamının yanında birçok üründe önemli ölçüde ihracat potansiyeline sahiptir. Söz konusu yatakların aranması ve işletilmesinde yeterli iş gücüne sahip olan ülkemiz, teknolojik yetersizlik ve yüksek enerji maliyetleri sebebiyle diğer ülkelerle çok az rekabet edebilmektedir. Ülke rekabet gücünün artırılması için, madencilik başta olmak üzere, yeni teknoloji geliştirmeye yönelik Ar-Ge çalışmalarının artırılması gerekmektedir.

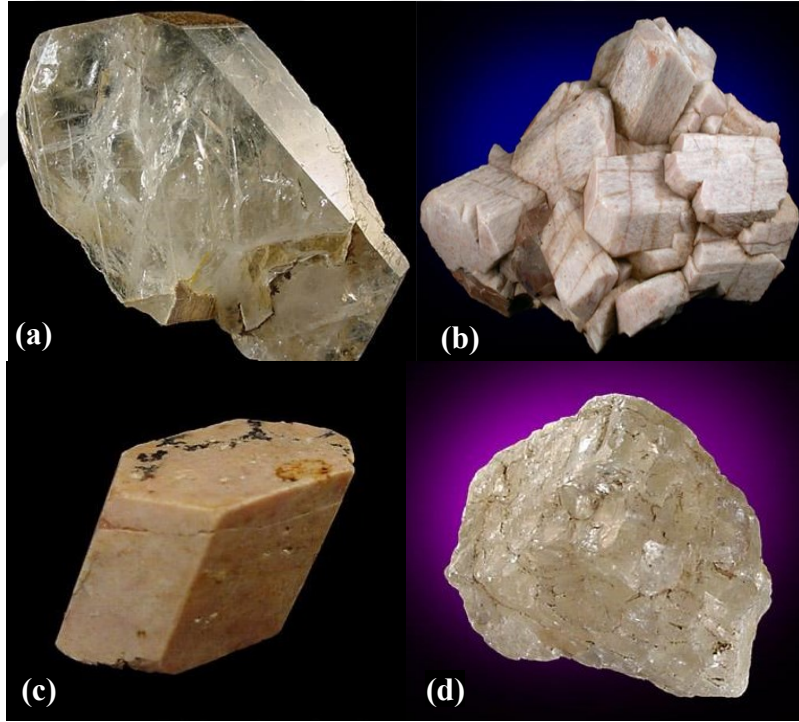
Birçok endüstri dalını ilgilendirdiği için kimyasal madde üretimine yönelik Ar-Ge çalışmaları büyük önem kazanmaktadır. Dünya genelinde üretilen kimyasalların yaklaşık %3,2'si madencilik faaliyetleri için kullanılmaktadır. Ekonomik açıdan bakıldığında, kimya sanayi son yıllarda genel ekonomik büyümeden daha hızlı büyümektedir. Küresel ekonomi 2000-2012 döneminde ortalama yıllık %6,98 büyürken, aynı dönemde kimya sanayi %9,29 olarak büyümüştür. Bu durumun temel sebebi, teknolojinin ilerlemesiyle birlikte gelişmiş kimyasal maddelere ihtiyacın artması ve böylece spesifik kimyasal maddelerin üretilmesidir. Gelişmiş teknolojik materyaller, kimya endüstrisinin başlıca hedefi olmuştur. Ar-Ge ve inovasyon çalışmaları sayesinde bahsedilen hedeflere ulaşılabilecektir. Ar-Ge ve inovasyon önümüzdeki süreçte kimya endüstrisinin en önemli rekabet gücünü oluşturacaktır. Enerji ve su kullanımını azaltan, daha az atık çıkaran böylece, enerji, su, hammadde gibi temel girdilerde tasarruf sağlanmasını sağlayan ürünler ve araştırmalar daha fazla önem kazanacaktır. Bu ürün ve araştırmaların ekonomik faydalarının yanında insan sağlığı ve çevre açısından da oldukça yararlı olacağı göz ardı edilmemelidir. Kimyasal maddelerin kullanımının azaltılmasını sağlamak için nano teknolojik ürünler; ürün çeşitliğinin artırılması ve özel amaçlara uygun kimyasalların geliştirilmesi için ise polimer kimyası ön plana çıkmaktadır.

Bahsedilen gerekçelerle, konusu flotasyon reaktifi sentezi ve bu reaktifin kullanım olanaklarının araştırılması olan bu tez çalışmasında; polimer kimyasının gelişimiyle ortaya çıkmış PAMAM dendrimerlerin endüstriyel minerallerin flotasyonunda toplayıcı olarak kullanılabilirliğini ortaya koymak için deneysel çalışmalar yapılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Feldspat Minerali ve Genel Özellikleri

Feldspatlar, sodyum (Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)), potasyum (Ortoklaz/Sanidin (KAlSi_3O_8)), kalsiyum (Anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)), nadiren de baryum, sezyum ve bu elementlerin izomorf bileşimlerini içeren alüminosilikat mineralleridir (Heyes vd., 2013). Feldspatların rengi gri, pembe veya beyazdır (Şekil 2.1). Yoğunluğu $2,5-2,8 \text{ gr/cm}^3$, sertliği 6-6,50, dilinimleri birbirine dik iki yönde mükemmeldir (Cornelius ve Hurlbut, 1982). Feldspatlar kimyasal olarak alkali feldspatlar ve plajiyoklazlar olarak ikiye ayrılır. Alkali feldspatlar ortoklaz, sanidin, sanidin, adularya ve anortoz ile temsil edilirken; plajiyoklaslar albit, aligoklas, andezin, labrador, bitovnit ve anortitten oluşmaktadır (Sarıöz ve Nuhoğlu, 1992). İşletilebilir feldspatların en önemli kaynağı pegmatitlerdir. Ayrıca, granitoyitler, alkali bileşimli sokulum kayalar ve kumlar feldspat için ekonomik olabilmektedir (Temur, 1998).



Şekil 2.1. Çeşitli feldspat mineralleri; albit (a), mikroklin (b), ortoklaz (c), sanidin (d) (Sofianides ve Harlow, 1991)

Feldspatlar genellikle cam ve seramik yapımında ve belli bir miktara kadar plastiklerde, emaye fritlerde, boya ve sırlarda, kaynak elektrotları ve kauçuk yapımında dolgu maddesi olarak kullanılan önemli bir hammaddedir (Akkal ve Ouldhamou, 2015). Örneğin, cam yapımında, feldspat içeriğindeki alümina, ürün sertliğini, dayanıklılığını ve kimyasal

korozyona karşı direnci artırır. Bu nedenle, cam endüstrisinde yüksek alümina içeriği ve alkali varlığına ihtiyaç vardır (çizelge 2.1) (Skorina ve Allamore, 2015).

Çizelge 2.1. Cam endüstrisinde feldspatta aranan kalite özellikleri (Zhang, 2013)

Mineral	Kimyasal içerik (%)				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
K-feldspat	≤ 70	≥ 18	≤ 0,2	≥ 2	≥ 11
Na-feldspat	63–70	16–20	< 0,3	≥ 8	≤ 1

Seramiklere gelince (elektrik izolatörleri, sofrta takımı, çömlek, fayans ve sıhhi ürün dahil), feldspattaki (CaO, K₂O ve Na₂O) toprak alkaliler, porselen üretmenin ilk aşamasında harç bileşeninde kullanılırlar. Böylece seramik üretiminde, sır ve emaye fabrikalarında yumuşama noktasında (1150-1350°C) cam faz formuna ergitmek amacıyla etki ederler (Pavlunenko, 2010).

Yüksek kaliteli Na’lu ve K’lu feldspatlar, kullanıldığı alanlar için en önemli ticari ürünlerdir. Hem Na’lu hem de K’lu feldspatlar seramik endüstrisinde kalitelerine göre değişik amaçlar için kullanılabilir (çizelge 2.2). Birçok seramik ve sır üreticisi Na-feldspatları K-feldspatlara tercih etmektedir. Çünkü Na-feldspatlar, vitrifikasyon derecesini belirleyen daha güçlü bir ergitici özellik sergilerler. Bununla birlikte, malzeme dayanıklılığı, seramik bünyedeki K-feldspat miktarları arttıkça gelişir.

Na-feldspatlar genellikle cam malzeme ürünleri, fiberglas, yarı-camsı yemek takımları, çanak-çömlek, yer ve duvar karosu, sıhhi tesisat armatürleri üretiminde kullanılırken; K-feldspatlar yüksek voltajlı elektrik porselenleri ve borosilikat cam/camsı porselen gibi sert camların üretiminde kullanılmaktadır (Vidyadhar vd., 2002).

Çizelge 2.2. Seramik endüstrisinde K-feldspatta aranan kalite şartları (Zhang, 2013)

Ürün cinsi	Kimyasal içerik (%)				
	K ₂ O + Na ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO + CaO
En Kaliteli Ürün	≥ 12	< 4	≤ 0,15	≥ 17	< 2
1.Kalite Ürün	≥ 11	< 4	≤ 0,2	≥ 17	< 2
2.Kalite Ürün	≥ 11	—	≤ 0,5	≥ 17	< 2

Dünya feldspat üretiminin %60’ı seramik, %35’i cam sanayinde, %5’i kaynak elektrotu, kauçuk, plastik ve boya sanayilerinde dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. Dünya

feldspat kaynağı olarak granitler, metagranitler, gnayslar, pegmatitler, nefelinli siyenitler ve feldspatik kumlar görülmektedir. Bu kaynakların bolluğu nedeniyle dünya feldspat rezervlerini rakamsal değerlerle ifade etmek mümkün değildir. Literatürde de bu kaynaklardan bahsedilmekte ancak kesin rakamlar verilememektedir (Anonim, 2010)).

Amerika Birleşik Devletleri Jeoloji Araştırmaları Kurumunun Şubat 2019'da yayınlanan raporuna göre dünya toplam feldspat rezervlerinin $2.620 \cdot 10^6$ ton olduğu bildirilmiştir. Türkiye $240 \cdot 10^6$ tonluk rezerv ile dünya feldspat rezervinin yaklaşık %1'ini oluşturmaktadır. Çizelge 2.3 önemli feldspat üreticisi ülkelerin 2017 ve 2018 yılı üretim miktarlarını ve bu ülkelerin tahmini rezervlerini göstermektedir.

Çizelge 2.3. Feldspat üretiminde ilk sırada yer alan ülkeler ($\cdot 10^3$ ton) (Tanner, 2019)

Ülke	Feldspat Üretimi		Rezerv
	2017	2018	
ABD	440	450	-
Brezilya	400	400	150.000
Çin	4.000	4.000	-
Çek Cumhuriyeti	460	460	23.000
Mısır	400	400	1.000.000
Hindistan	1.500	1.500	320.000
İran	1.000	100	630.000
İtalya	3.500	3.000	-
Kore Cumhuriyeti	600	600	240.000
Malezya	350	350	-
Polonya	500	500	16.000
İspanya	600	600	-
Tayland	1390	1.500	960
Türkiye	7.150	7.500	240.000
Diğer Ülkeler	2.400	2.500	-
Dünya Toplamı (yuvarlanmış)	24.700	25.000	-

Ülkemiz feldspat rezervleri konusunda kesin rakamlar vermek mümkün değildir. Bu konuda MTA Genel Müdürlüğü'nce yapılan değerlendirmelerde granit, nefelinli siyenit ve feldspatik kum rezervleri verilmektedir. MTA'nın resmi kayıtları, 2000 yılından öncesine aittir ve güncel durumu yansıtmamaktadır. Çine-Yatağan-Milas bölgesindeki büyük Na-feldspat rezervleri ve potansiyeli dışında, Uşak'ta da albit rezervleri mevcuttur. Sodyum (Na)-Potasyumlu(K) karışık feldspat rezervleri de Bilecik-Söğüt, Manisa-Demirci-Gördes ve Kırşehir Masifi'nde bulunmaktadır. Kırşehir Masifi ayrıca çok önemli bir potasyum feldspat potansiyeline sahiptir (Anonim, 2010).

2.2. Kuvars Minerali ve Genel Özellikleri

Kuvars, yer kabuğunun en yaygın minerallerinden biridir. Fakat teknolojik özelliklere sahip, özellikle saydam kuvarsların yayılımı oldukça sınırlıdır. Kimyasal formülü SiO_2 olan kuvarsın bileşiminde %46,7 Si ve %53,3 O vardır. En saf kuvars bile eser miktarda Li, Na, K, Al, Fe, Mn ve Ti bulundurur. Sertliği 7, yoğunluğu $2,7 \text{ gr/cm}^3$ 'tür. Kuvars ticari olarak renk, kristal boyu ve bulunuş şekillerine göre dağ kuvarısı, saydam kuvars, gül kuvarısı, dumanlı kuvars, mor kuvars (ametist) ve sarı kuvars (sitrin) gibi çeşitlere ayrılır (Şekil 2.2) (Temur,1998).



Şekil 2.2. Çeşitli kuvars (SiO_2) mineralleri: ametist (a), saydam kuvars (b), dumanlı kuvars (c), gül kuvarısı (d) (Sofianides ve Harlow, 1991)

Endüstride kullanılabilecek özelliklere sahip kristal kuvars yatakları; pegmatitler, hidrotermal damarlar ve plaserler olmak üzere üçe ayrılır. Pegmatitler; granit sokulumlarının kontağında, özellikle sanidin pegmatitlerin içinde büyük rezervli kristal kuvars yatakları bulunmaktadır. Hidrotermal damarlar; silikatlı kayaçların (kuvarsit, mikaşist, granit, vb.) içinde genellikle steril damarlar şeklinde dağ kuvarısı veya dumanlı kuvars olarak bulunurlar. Plaserler; işletme kolaylıkları bakımından bu tip kristal kuvars yataklarının ekonomik önemleri daha fazladır (Temur,1998).

Dağ kuvarısı, dumanlı kuvars, sitrin, ametist, kedi gözü, kaplan gözü, pembe kuvars, safir, agat gibi şeffaf veya renkli kuvarslar süs taşı olarak değerlendirilir. Başta agat olmak

üzere kuvarsların birçoğu saat, hassas terazi ve havan yapımında kullanılır. Kuvarsa yeterli basınç uygulandığı zaman bir elektrik şarjlı meydana getirir. Bunun tersine kuvars bir elektrik alanda bırakılırsa mekanik olarak deforme olur. Buna piezoelektrik özellik denir. Kuvars dışında piezoelektrik özelliğe sahip birçok mineral vardır. Fakat bunların diğer özellikleri kuvarsla aynı alanlarda kullanılmak için yetersiz kalmaktadır. Bundan dolayı kuvars, radyo dalgalarını titreşimlerinin yönlendirilmesinde ve radyo devrelerinde çok önemli bir kullanım alanına sahiptir. Ayrıca, gaz basınçlarını belirleyen cihazlarda, radarlarda, mikrofonde, televizyon parçalarında, saatlerde ve telefon santrallerinde yaygın biçimde kristal kuvars tüketilmektedir. Bu alanda homojen yapılı ve ikizlenme göstermeyen 3-4 cm boyundaki kuvars kristalleri tercih edilmektedir. Safılık ise %99,99 olmalıdır.

Kristal kuvars optik endüstrisinde, özellikle prizma ve mercek yapımında, kızılötesi ve morötesi ışınları geçirdiği için büyük bir tüketim alanı bulmuştur. Kuvars eritilerek sıcağa ve asitlere karşı dayanıklı laboratuvar gereçleri ve ultraviyole lambaları yapılır. Saf ve demir içeriği 20 ppm'den az olan kuvarslardan porselen ve fayans yapımında faydalanılır. Seramik sanayide kullanılan kuvarsta ise %97-98 SiO_2 , %0,25-0,50 Al_2O_3 , en fazla %0,25 Fe_2O_3 , %0,05-1 CaO ve %0,5-1 MgO bileşimi istenir. Kuvars doğrudan veya silisyum karpid elde edilerek aşındırıcı ve patlatıcı olarak değerlendirilir.

Günümüzde suni kristal kuvars üretilmekte ve birçok alanda tercih edilmektedir. Elektronik endüstrisinin gelişmesi ile kuvarsın önemi gittikçe artmakta ve bazı ülkelerde kuvars araştırma enstitülerinin kurulması yönünde çalışmalar yapılmaktadır.

Dünyada elektrik ve elektronik sanayide kullanılmaya uygun kalitede kuvars bulunan en büyük rezervli yataklar Brezilya'da bulunmaktadır. En iyi ametist yatakları da yine Brezilya'dadır. Ayrıca Namibya ve Madagaskar'da da iyi kalite kuvars yatakları bilinmektedir. Diğer kristal kuvars yatakları ise; Avusturya, Belçika, Lüksemburg, Güney Afrika Cumhuriyeti, İspanya ve Norveç'te yer almaktadır.

Türkiye'de bilinen kristal kuvars yatakları Mersinbeleni (Koçarlı-Aydın), Madran (Çine-Aydın), Foça (İzmir), Bayramiç (Çanakkale) ve Ezine (Çanakkale) yörelerinde yer almaktadır. Bunların toplam rezervi 45 milyon ton kadar olup, Türkiye kristal kuvars bakımından zengin değildir (Temur,1998).

2.3. Manyetit Minerali ve Genel Özellikleri

Kimyasal formülü Fe_3O_4 olan manyetitin kimyasal bileşimi %72,4 Fe ve %27,6 O'dır. Çizgi rengi siyah ve metalik parlaklıktadır (Şekil 2.3). Sertliği 5,6-6, yoğunluğu 4,9-5,2 gr/cm^3 'tür. Kuvvetli manyetik özelliğe sahiptir. Opak bir mineraldir. 580 °C'nin üzerinde manyetik özelliği kaybolur, soğursa tekrar bu özelliği kazanır. 1527 °C'de ergir. Üfleçte ergirmez.



Şekil 2.3. Manyetit (Fe_3O_4) kristalleri (Sofianides ve Harlow, 1991)

Manyetit kayaçların içinde serpilmiş olarak bulunur. Pegmatitler içinde görülür. Bazaltik camlar içinde kristallerine rastlanır. Benzeri olan götit, kromit gibi minerallerden kuvvetli manyetik özelliği ile ayrılır. Kırılma yüzeyi midyemsidir. Sıcak iklim koşullarında manyetitten hematit izomorfı meydana gelir, buna martitleşme denir. Martitleşme kısaca, manyetitin oksijen olarak hematite ($\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) dönüşmesidir.

En önemli demir cevheri olan manyetit, magmatik ve metamorfik kayaçlarda oldukça yaygın olarak bulunan bir oksit minarelidir. Tipik olarak birçok magmatik kayaçta tali olarak bulunur, fakat çoğunlukla magmatik segregasyonla zenginleşir. Kayacın ana bileşeni oluşturup büyük cevher yatağı meydana getirir. Manyetit oksidasyon koşullarına oldukça dayanıklı bir mineraldir. Dolayısıyla plaserlerde zenginleşebilir ve önemli demir yatakları oluşabilir.

Dünyada İsveç, Norveç, Romanya ve Rusya'da önemli manyetit yatakları bulunur. Ülkemizde ise; Sivas Kangal-Divriği, Erzincan Kemaliye-Ilıç, Balıkesir-Ayvalık, İçel-Anamur, Kayseri-Yahyalı, Kütahya-Simav ve Malatya-Hekimhan'da önemli manyetit yatakları vardır (Kurt, 1998).

2.4. Florit Minerali ve Genel Özellikleri

Florit CaF_2 bileşiminde, saydam veya yarı saydam, sarı, yeşil, mor, mavi, kırmızı, kahverengi veya renksiz bir mineraldir. Yeşil renkli olanlarına klorofon denir. Florit en fazla renk çeşidine sahip minerallerden biridir (Şekil 2.4). Sertliği 4, yoğunluğu $3,2 \text{ gr/cm}^3$ 'tür.



Şekil 2.4. Farklı renkli florit (CaF_2) kristalleri (Sofianides ve Harlow, 1991)

Florit baritle hemen hemen aynı oluşum şartlarını ortaya çıkar ve yatak meydana getirir fakat, barit kadar yaygın değildir. Ekonomik florit yatakları hidrotermal, sedimanter veya lateral-segregasyon süreçleri ile oluşmuşlardır. Ayrıca, düşük tenörlü yatakların yüzey alterasyonları ile zenginleşerek ekonomik boyutlara ulaşması mümkündür. Asidik veya alkali bileşimli sokulum kayaçlarının özellikle kireçtaşları ile olan kontaklarında ve skarn zonlarında hidrotermal florit yatakları oluşmaktadır. Birkaç istisna dışında sedimanter kökenli ekonomik florit yatağı bulunmamaktadır. Sedimanter yatakların tenörü işletilemeyecek kadar düşüktür. Lateral-segregasyon florit yatakları ise, çatlak ve boşluklarda dolaşan formasyon sularının özellikle kireçtaşlarının içinde oluşturdukları yataklardır.

Florit in en önemli kullanım alanlarından biri çelik metalürjisidir. Bu alanda kullanılacak floritin CaF_2 tenörü %85'in üzerinde olmalıdır. Çelik üretimi sırasında demir cevherine katılarak ergimeyi kolaylaştırır, akıcılığı artırır ve kükürt, fosfat gibi bileşiklerin artık içinde kalmasını sağlar. Ayrıca altın, gümüş, bakır ve kurşun cevherlerinin eritilmesinde de kullanılmaktadır. Floritin diğer önemli kullanım alanı da hidroflorik asit (HF) üretimidir. Bu asitten de sentetik kriyolit ve hidroliz katotu olarak kullanılan alüminyum florür yapılmaktadır. Yüksek oktanlı benzin imalatında, camların dağlanmasında ve florokarbon bileşiklerinin üretilmesinde hidroflorik asit tüketilmektedir. Ayrıca plastik üretiminde, haşere ilaçlarında ve dondurucularda hidroflorik asitten faydalanmaktadır. Kimyasal sanayiinde kullanılacak floritin CaF_2 tenörü %98'in üzerinde olmalıdır. Bunların dışında florit alüminyum endüstrisinde, gıda sanayiinde, askeri amaçlarla,

emaye, çimento, opak cam, renkli cam, bazı özel camlar, optik malzeme, süs eşyaları yapımı ve seramikçilikte kullanılmaktadır.

Florit stratejik hammaddeler grubuna girdiğinden dünya rezervleri hakkında sağlıklı bilgi yoktur. Bilinen rezervlerin yaklaşık üçte biri Kazakistan ve Özbekistan'dadır. Türkiye florit ihtiyacını kendi üretimi ile karşılayamayan ülkelerinden biridir. Bundan dolayı florit ithal etmek durumundadır. Türkiye'nin en büyük florit tüketicileri Karabük, Karadeniz Ereğlisi ve İskenderun demir-çelik fabrikalarıdır. Cam ve emaye yapımında kullanılan florit ise yurtiçi üretimden karşılanmaktadır. Kaman ve Çiçekdağı (Kırşehir), Şefaati ve Yerköy (Yozgat), Keban (Elazığ), Tavşanlı ve Gediz (Kütahya), Feke (Adana), Malatya, Kızılcaören (Eskişehir), Yıldızeli ve Divriği (Sivas) yörelerinde florit yatakları bulunmaktadır (Temur, 1998).

2.5. Kalsit Minerali ve Genel Özellikleri

Kimyasal formülü CaCO_3 olan kalsit, romboedrik sistemde kristalleşen bir mineraldir. Saf haldeyken beyazdır. Gri, sarı ve pembe olanları vardır (Şekil 2.5). Sertliği 3, yoğunluğu $2,5\text{-}2,8 \text{ gr/cm}^3$ 'tür. Seyreltik asitte bile kolay çözünür. Kırılgan olduğundan kolay öğütülür. 900°C sıcaklıkta CaO ve CO_2 bileşenlerine ayrılır. Yüksek basınç altında 1300°C sıcaklıkta ergir.



Şekil 2.5. Çeşitli (CaCO_3) kalsit kristalleri (Sofianides ve Harlow, 1991)

Kalsitin en önemli kaynaklarından biri yer altı suları ile oluşan damar şekilli kalsit yığılımlarıdır. Bunların saflığı yeterli ancak rezervleri çok sınırlıdır. Kristal kalsitin diğer önemli kaynağı karbonatitlerdir. Karbonatit, nefelin siyenitlerde birincil kalsitin hakim duruma gelmesiyle ortaya çıkmaktadır. Hidrotermal damarlarda da ekonomik boyutta kristal kalsit yataklanmaları bulunabilmektedir.

Mikronize olarak ($\leq 100\mu\text{m}$) öğütülmüş kristal kalsit kağıt, cam, yem, boya, plastik, lastik ve benzeri sektörlerde tüketilmektedir. Özellikle yüksek beyazlık istenen kağıt ve boya yapımının en önemli hammaddesidir. Boya sektöründe kullanılan kalsitin $20 \mu\text{m}$

altında, plastik sektöründe kullanılan kalsitin ise 0,1-20 µm arasında olması istenir. Kırılmış-öğütülmüş kalsit 2-3 cm boyutunda ayarlanmış tanelerden meydana gelmektedir. Bu tür kalsit, inşaatlarda ve asfalt dolgularında kullanılmaktadır.

Hindistan, Meksika, Filipinler, İspanya, İtalya, Fransa, Arjantin, Almanya, Pakistan ve Amerika Birleşik Devletleri en önemli üretici ülkelerdir. Türkiye kristal kalsit yatakları bakımından oldukça zengin olmasına rağmen üretim sadece Ege ve Marmara bölgelerinde yapılmaktadır. Kaman (Kırşehir), Kastamonu, Seyitgazi (Eskişehir), Bursa, Yatağan (Muğla) ve Bor (Niğde) civarlarında önemli kalsit yataklarının olduğu bilinmektedir (Temur, 1998).

2.6. Galen Minerali ve Genel Özellikleri

Kimyasal formülü PbS olan Galenin, kimyasal bileşimi %86,6 Pb ve %13,4 S şeklindedir. İçinde karışım halinde sık sık bizmut, antimon, arsenik, Ag, Zn ve diğer bazı elementler (uranyum, selenyum v.b.) bulunur. Kübik sistemde kristallenir. Rengi kurşun grisi, çizgi rengi ise siyahtır. Taze yüzeylerinde çok güzel metalik parlaklığı sahiptir (Şekil 2.6). Yoğunluğu 7,8 gr/cm³ ve sertliği 2,5'tir. Kırılgan, dövülebilir, opak bir mineraldir. Elektriği çok zayıf ilettiğinden iyi bir dedektör özelliğe sahiptir. Kolaylıkla bu özelliği ile tanınır. Bazı yataklarda Ag fazlalığı dolayısıyla simlikurşun olarak da bilinir.



Şekil 2.6. Galen (PbS) kristalleri (Sofianides ve Harlow, 1991)

Galenin oluşumu düşük-orta ve yüksek sıcaklıkta olabilir. Tabiatta çok sık ortaya çıkar. Genellikle hidrotermal yataklarda bulunur. Hidrotermal yataklarda galen çoğunlukla gümüş ve çinkoblend mineralleri ile birlikte bulunur. Volkanik yataklarda da az da olsa galenit, sfalerit ve pirit mineralleri ile rastlanır. Yüksek sıcaklık galeni, pegmatit, kalksilikat kayalar, kireçtaşı ve diğer sedimanterler içinde damarlarda oluşur.

Hemen hemen bütün kurşun ihtiyacı bu mineralden karşılanır. Kurşun oksitlenerek çeşitli boya yapımında, metalurji sanayiinde, çeşitli alaşımlarda, akü, seramik sanayiinde, levha, boru yapımında ve radyoaktif metaller çevresinde koruyucu kılıf olarak kullanılır.

İspanya, Almanya, İngiltere, Avustralya, Yunanistan ve ABD’de önemli galen yatakları bulunmaktadır. Türkiye’de ise; Adana Tufanbeyli, Bitlis Hizan, Elazığ Keban, Artvin Peronit-Meydancık, Giresun Tirebolu, Balıkesir Balya-Altınoluk-Dursunbey, Yozgat Akdağmadeni, Çanakkale Yenice, Niğde Ulukışla-Çamardı, Sivas ve Handeresi’nde görülür (Kurt, 1998).

2.7. Simitsonit Minerali ve Genel Özellikleri

Kimyasal formülü $ZnCO_3$ ’tür. Trigonal sistemde kristallenir. Renksiz veya sarımsı kahve, gri, yeşil, mavimsi, portakal sarısı renkli simitsonite rastlanabilmektedir (Şekil 2.7). Sertliğe 5 yoğunluğu $4,3-4,5 \text{ gr/cm}^3$ ’tür. Kristalleri çok küçüktür. Genellikle doğada böbreksi, gözenekli, sarkıtsı, kabuksu taneli, ışınal, topraksı oluşumlar halinde bulunur. Fosil dolguları biçiminde de gözlenir. Gevrek olan mineral, cam veya sedef parlaklığı gösterir. Saydam ve mattır. Zn’nin yerini çok miktarda Mn ve Fe daha az miktarda Ca ve Mg alabilir. Kum, kil ve limonit ile karışarak kirli mineral topluluğu oluşturulabilir. Üfleçte ergimez. Az ısıtılmış asitlerde kolayca çözünen önemli bir çinko mineralidir. Sfaleritin ayrışması ile oluşur. Kalsit, dolomit ve sfalerit ile birlikte gözlenen simitsonit minerallerine galmay adı verilir. Kireçtaşlarında çinko çökelleri ile birlikte bulunur. Sfalerit, galen, serusit, kalsit ve limonitle birlikte bulunur. Asıl kullanım alanı çinko eldesidir (Kurt, 1998).



Şekil 2.7. Simitsonit ($ZnCO_3$) kristalleri (Sofianides ve Harlow, 1991)

2.8. Dolomit Minerali ve Genel Özellikleri

Kimyasal formülü $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, kimyasal bileşimi ise %30,4 CaO, %21,7 MgO ve %40,8 CO_2 'dir. Trigonal sistemde kristallenir. Renksiz ve kirli sarı, kahve ve siyah renkli olabilir (Şekil 2.8). Sertliği 3,5-4, yoğunluğu $2,85\text{-}2,95 \text{ gr/cm}^3$ 'tür. Kalsit kristaline kafes olarak benzer fakat kalsitin zıttına doğada romboeder şeklinde bulunur. Doğada taneli çubuksu ufalanabilir dolomitlere rastlanır. Gevrek olan bu mineral cam parlaklığı gösterir ve ışığı geçirir. Midye kabuğu gibi kırılır. Saf dolomitte $\text{CaCO}_3\text{:MgCO}_3$ oranı 1:1'dir. Yalnızca sıcak asitlerden etkilenir. Kayaç halindeki dolomit, daha şekerimsi taneli, gözenekli ve hücremsi dokusuyla kalsitten ayrılır.



Şekil 2.8. Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) kristalleri (Sofianides ve Harlow, 1991)

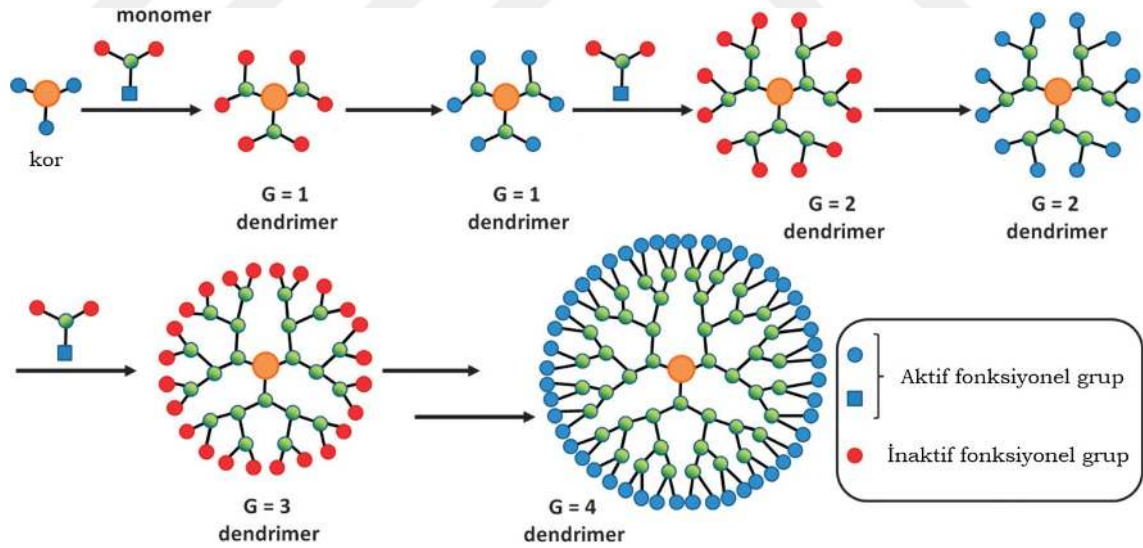
Dolomit, metamorfik ve hidrotermal metasomatik yataklarda önemli miktarda oluşur ayrıca sedimanter ortamların tipik bir minarelidir. Dolomite gang minerali olarak sık rastlanır. Dolomit kayaları ve dolomitik kireçtaşları veya kireçtaşlarından metasomatik yolla oluşmuş dolomitler çok geniş bölgeleri kaplayabilirler. Günümüzde dolomitik sedimanların oluşumu, çok sayıdaki tuzlu göllerde veya deniz girişiminin olduğu yerlerde gözlenir. İyi kristalleşmiş dolomit, hidrotermal damarlarda kurşun, çinko ve bakır cevherleri ve florit, kalsit, siderit ve kuvars ile birlikte bulunur. Dolomit tipik olarak serpantinitle ve talk içeren kayaçlarda magnezitle birlikte altere ultrabazik kayaçlarda gözlenir.

Dolomit değişik endüstri dallarında, metalurji, inşaat (yapı ve süslemede, özel çimento imalinde), kimya sanayiinde (magnezyum tuzları üretiminde ve şeker üretiminde), metalik magnezyum eldesinde ve transformatörlere astar hazırlanmasında, demir-çelik sanayiinde, sinter, yüksek fırınlarda refrakter malzeme ve cüruf arıtıcı madde olarak, boya, beyazlatıcı vb. alanlarda kullanılır.

Dünyada en önemli dolomit kristalleri İtalya'dadır. Türkiye'de ise; İzmir Torbalı-Çeşme-Karaburun-Cumaovası, Gümüşhane Sipela deresi, Gebze-Kocaeli, Zonguldak-Alaplı, Bartın-Kurucaşile, Muğla-Fethiye, Malatya-Hekimhan, Çankırı Eskipazar, Konya Yunak, İçel Gülnar ve Aydıncık, Balıkesir Marmara Adası, Kırklareli Kafçaz Dereköy'de dolomit yatakları bulunmaktadır (Kurt, 1998).

2.9. Dendrimerler

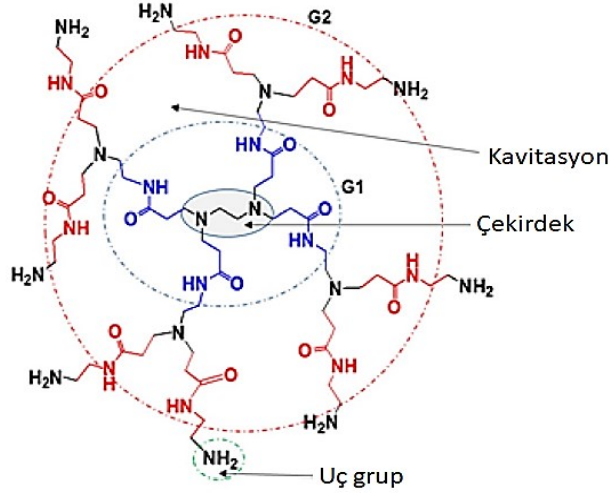
Dendrimer kelimesi, “ağaç” ve “bölüm” anlamına gelen Yunanca “Dendron ve Meros” kelimesinden türemiştir (Agrawal ve Kulkarni, 2015). Polimer teknolojisindeki gelişmelerin bir ürünü olarak ortaya çıkmış olan dendrimerler doğrusal, çapraz bağlı ve dallanmış polimerlerden sonra dendritik polimerler olarak bilinen dördüncü en önemli polimer sınıfı olarak tanımlanmaktadır (Dykes, 2001; Hawker, 1990). Dendrimerlerin yapısı Şekil 2.9'da görüldüğü gibi çekirdek (kor), iç kabuk (jenerasyonlar) ve dış kabuk (işlevsel grup)'tan oluşmaktadır. Sentezleri merkezi bir çekirdekten (kor) başlar ve yavaş yavaş yan dallar eklenir (jenerasyon). Dendrimerlerin çeşitliliği fonksiyonel gruplarla sağlanmaktadır (Tomalia, 2005). Dallanma birimleri ise dendrimerlerin tekrarlı bir şekilde büyümesini sağlamaktadır (Tomalia, 2016).



Şekil 2.9. Dendrimer sentezi (Kawa ve Frechet, 1998)

Dendrimerler düzenli, dallanmış, farklı fonksiyonel terminal grupları, daha yüksek yoğunluk, sentetik esneklik ve daha düşük viskozite gibi benzersiz özelliklere sahip olan küresel bir makromolekül olarak tanımlanabilir (Augustus vd., 2017). Bu eşsiz fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle, dendritik polimerler, kataliz, ilaç salınımları, elektronik

ve kanser tedavisi alanlarında çok sayıda olası uygulamaya sahiptir (Liu vd., 2015; Sorşak vd., 2015; Sk vd., 2015). Dendrimerler arasında en fazla araştırma düşük toksisite, ucuzluk ve erişilebilirlik gibi özellikleri nedeniyle PAMAM (poli(amidoamin)) dendrimerler (Şekil 2.10) üzerine yapılmıştır (Kavosi vd., 2015; Zhu vd., 2016; Labieniec ve Watala, 2015).



Şekil 2.10. PAMAM dendrimerler (Ilunga, 2019)

Dendrimerlerin sentezi için seçilen kor, başlatıcı olarak rol almaktadır. Dendrimerlerdeki bu başlatıcı, dendrimerin boyutlarının ve şeklinin düzenlenmesinde yardımcı olan çok işlevli bir unsurdur. Çekirdeğin özel fonksiyonel grupları, son dendritik mimaride önemli bir etkiye sahiptir. Dendrimerler, çekirdeğin yapısına bağlı olarak genellikle 3 veya 4 kol üzerinden büyüebilmektedir. Tercih edilen uygulamaya göre, dendrimerler için çekirdek olarak hidrofilik/hidrofobik alanlar ve şelatlayıcı birimler seçilebilir. Böylece, çekirdek seçimi dendrimer sentezinde önemli bir rol oynar.

“Jenerasyon (kuşak, nesil sayısı)” kelimesi, dendrimer'in çekirdeğinden, uç fonksiyonel grupları arasındaki dallanma olarak büyüyen homojen tabakalara verilen addır. Dendrimerlerde "nesil sayısı, jenerasyon" terimi, içten dışa doğru dendrimerin yüzeyine kadar olan dallanma noktasıdır. Merkezden uca kadar üç odak noktası tutan dendrimer, 3. nesil dendrimerler olarak adlandırılır ve genel kısaltması G-3 dendrimer şeklinde verilmektedir. Sıklıkla dendrimerlerin çekirdek kısmı, G-0 olarak sembolize edilen “sıfır” nesline karşılık gelir.

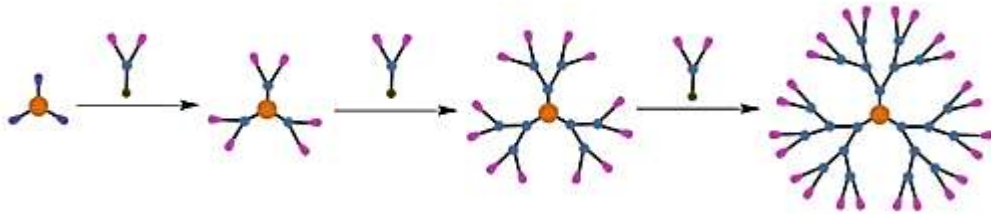
Son gruplar, moleküler yüzeyi oluşturan atomlar veya atom grupları olarak adlandırılır. Bu gruplar dendrimerlerin terminal veya yüzey grubu olarak da adlandırılır. Dendritik

zincir uçları, karışabilirlik, yüksek çözünürlük ve yüksek reaktivite gibi molekülün fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirler.

Dendrimerler, mükemmel bir adaptasyon kabiliyetine sahip, aşırı dallanmış moleküllerdir. Örneğin, yapı, şekil, sentez ve diğer birçok faktör açısından geleneksel lineer polimerlerden farklıdırlar; dendrimerler, sıkıştırılamayan kompakt ve küresel bir yapıya sahipken, doğrusal polimerler, kompakt, sıkıştırılabilir ve düzensiz bir yapıya sahiptir. Dendrimerlerin şekli ve boyutu, lineer polimerlerin aksine nano ölçeklidir ve şekil, çevresel etkilerden bağımsız olarak sabit kalır. Bu durum dendrimerlerin biyomedikal alanda kontrollü ilaç dağıtımında başarılı olması için gereken hayati önemdedir (Klajnert ve Bryszeswka, 2001; Singh vd., 2014).

Dendrimer sentezi için bilinen başlıca beş yöntem vardır: (a) ıraksak (divergent, içten dışa) yöntem; (b) yakınsak (convergent, dıştan içe) yöntem; (c) çifte üstel büyüme; (d) hipercore ve dallanmış monomer büyümesi ve (e) klik kimyası. Dendrimerin üretim yönteminin seçimi, hedef uygulamaya bağlı olarak değişmektedir. Sentez sırasında, dendrimerin boyut ve molekül kütlesi, polimerler sentezinden farklı olarak kontrol edilebilmektedir (Carlmark vd., 2009).

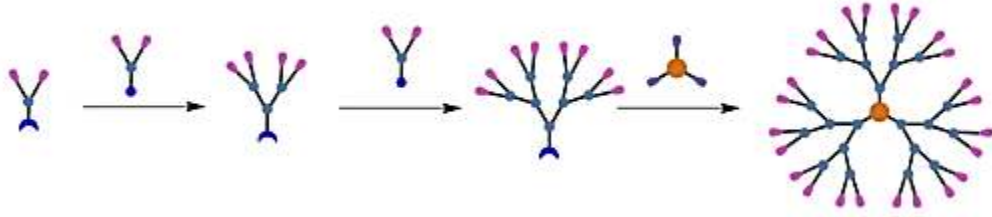
İraksak ve yakınsak dendrimer sentezi en yaygın kullanılan sentez yöntemleridir. İraksak yöntemde (Şekil 2.11) bir merkezden başlayarak dışa doğru teker teker monomerlerin eklenmesiyle dendrimer jenerasyonları büyür. Bu yöntemde sentez esnasında yüksek jenerasyonda dendrimerlerin üretilmesine olanak sağlanırken her bir jenerasyon sentezi iki aşamalı gerçekleştirildiğinden istenmeyen yan ürünlerin oluşmasına neden olmaktadır.



Şekil 2.11. İraksak (divergent, içten dışa) dendrimer sentezi (Lyu vd., 2019)

Yakınsak yöntemde (Şekil 2.12) ise, dendrimer sentezi uç grupların sentezlenmesi ile başlar ve içe doğru devam eder. İraksak yöntemle göre daha az sayıda yan ürün oluşur.

Yakınsak yöntemin dendrimerin yapısal kontrolü ve saflaştırma kolaylığı sağlaması iraksak yönteme göre avantaj sağlamaktadır.



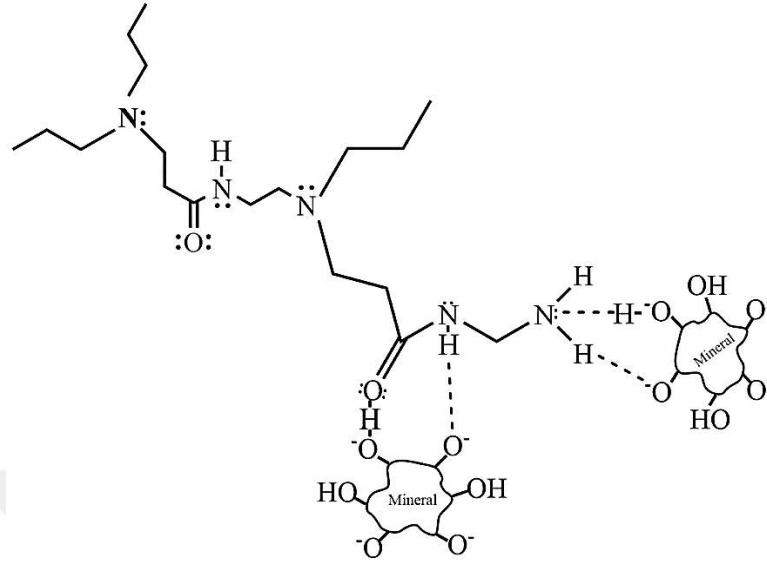
Şekil 2.12. Yakınsak (convergent, dıştan içe) dendrimer sentezi (Lyu vd., 2019)

Amin uç gruplara, amit gruplarına ve yüksek spesifik yüzey alanına sahip olan poli (amido amin) (PAMAM) dendrimerler, metal iyonlarıyla kompleks oluşturmak için en iyi seçeneklerden biridir (Valdés vd., 2016). PAMAM dendrimerlerin NH_2 veya COOH fonksiyonel uç grupları ağır metal iyonlarına karşı büyük bir affinite gösterir (Ilaiyaraja vd., 2013). Bu affinite PAMAM dendrimerlerin amin grupları ile metal iyonlarının iki kutuplu bağlantı yapmasını sağlar (Wu vd., 2016).

Bilindiği gibi, flotasyonda kullanılan kollektörlerinin büyük bir çoğunluğu şelat oluşturan bileşiklerdir. Bu organik bileşiklerin metal iyonlarına karşı seçiciliği ise oldukça yüksektir. Bir bileşik metalle şelat oluşturabilmek için uygun işlevsel gruba sahip olmalıdır (Somasundaran ve Nagaraj, 1984). Flotasyon kimyasallarının araştırılmasında, metallerle şelat oluşturan organik reaktiflerin seçiciliklerinin ve etkinliklerinin çok iyi olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle, kollektör kimyası üzerine yapılan çoğu çalışmada şelat oluşturmak için gerekli iki tane elektron verici atoma sahip işlevsel grup içeren reaktiflerden yararlanılmıştır (Raghavan S. ve Fuerstenau D.W., 1975, Natarajan R. ve Fuerstenau D.W., 1983).

Şelat tipi kollektör N, O, S ve P gibi, merkezi bir metale bağlanan bir atom, iyon veya molekül (ligant) içerir yapıda olmalıdır. Bu işlevsel gruplar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar olabilir. Bazik bir grup, metal ile etkileşebilmek için yalın bir çift elektron taşımalıdır. İşlevsel grubu bazik olan önemli yapılar şunlardır: **$-\text{NH}_2$ (amin)**, $=\text{NH}$ (imin), $-\text{N}=(\text{heterohalka azotu})$, $\text{C}=\text{O}$ (karbonil), $-\text{O}-$ (eter), $=\text{N}-\text{OH}$ (oksim), $-\text{OH}$ (alifatik alkol), $-\text{S}-$ (tiyoeter). İşlevsel grubu asidik olan gruplar şunlardır: $-\text{COOH}$ (karboksilik), $-\text{SO}_3\text{H}$ (sülfonik), $-\text{PO}(\text{OH})_2$ (fosfirik), **$-\text{OH}$ (enol)**, $=\text{N}-\text{OH}$ (oksim) ve $-\text{SH}$ (tiyoenolik) (Fuerstenau vd., 2000).

Bahsedilen gerekçelerle, sentezlenen PAMAM dendrimerlerin seçilen hedef minerallerle etkileşimi Şekil 2.13'te gösterildiği gibi planlanmıştır.



Şekil 2.13. Sentezlenen dendrimerler ve hedef minerallerle planlanan etkileşimi

2.10. Flotasyon ve Mikroflotasyon

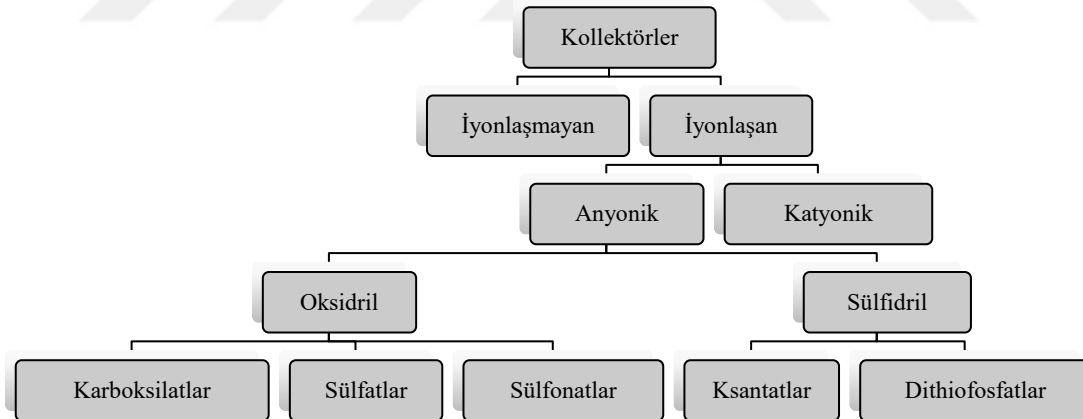
Minerallerin çeşitli yüzey özelliklerinden yararlanarak bazılarının yüzdürülmesi bazı minerallerin ise bastırılması ile zenginleştirilmesi işlemi flotasyon olarak tanımlanır. Flotasyon, son yüz yılda mineral endüstrisi başta olmak üzere çeşitli endüstrilerin faydalandığı bir teknik haline gelmiştir. Bu durum toplayıcılar, canlandırıcılar, köpürtücüler vb. gibi flotasyon reaktiflerinin gelişimini mümkün kılmış, buna paralel olarak bahsedilen reaktiflere olan ihtiyacı da artırmıştır.

Flotasyon tekniğiyle kurşun (Pb), bakır (Cu) ve çinko (Zn) içeren karmaşık mineraller çeşitli reaktifler kullanılarak birbirinden ayrılabilir. Bileşimleri ve yüzey özellikleri bakımından benzer olan diğer mineraller (oksitler, silikatlar vb.) kompleks minerallerde olduğu gibi uygun flotasyon kimyasalları kullanılarak birbirinden ayrılmaktadır. Flotasyon, mineral endüstrisi dışında; şarap-bira imalathanelerinde, tereyağı ve peynir fabrikalarında, mandıralarda ve kanalizasyon tesislerinde katı maddelerin giderilmesinde kullanılmaktadır. Madencilik dışında flotasyon genellikle yağ ve kirletici maddelerin giderilmesi için bir araç olarak kullanılır. Kullanıldığı diğer alanlar ise; geri dönüştürülmüş kâğıttan mürekkebin uzaklaştırılması, mezbahane ve kereste suyu atıklarının işlenmesi, şeker öğütme ve rafine etme, yün temizleme, bitkisel yağ ve margarin üretimi, boya üretimi ve kâğıt işleme alanlarıdır (Fuerstenau vd., 2007).

Reaktiflerin modern sınıflandırması flotasyondaki etkisi dikkate alınarak yapılmaktadır. Flotasyon kimyasalları bu açıdan; toplayıcılar, köpürtücüler, düzenleyiciler ve bastırıcılar olarak dörde ayrılmaktadır. Tez kapsamında toplayıcı olarak kullanılan flotasyon kimyasalı sentezlendiğinden, ilerleyen kısımda toplayıcılarla ilgili bilgiler verilmiştir.

Toplayıcılar, kimyasal bileşim ve fonksiyon bakımından farklılık gösteren oldukça büyük bir organik bileşik grubudur. Kollektörün temel amacı, pülp içerisinde belirli bir mineral yüzeyi (hedef mineral) üzerinde hidrofobik bir tabaka oluşturmak ve böylece su sevmez hale getirilen parçacıkların hava kabarcıklarına tutunarak pülp yüzeyinde toplanmasını sağlamaktır.

Toplayıcılar suda çözünme yeteneğine göre, farklı gruplara ayrılırlar (Şekil 2.14). İyonlaşabilen toplayıcılar heteropolar organik moleküllerden oluşur. Elde edilen yüke bağlı olarak toplayıcı, bir katyon veya anyon karakterini üstlenir. Anyonik toplayıcılar okshidril ve sülfhidril toplayıcılar olarak ikiye ayrılır. Katyonik toplayıcılar, hidrokarbon radikalinin protonize edildiği kimyasal bileşiklerdir. İyonlaşmayan toplayıcılar da iki gruba ayrılır. Birinci grubun üyeleri iki değerli kükürt içeren reaktiflerdir. İkinci grup polar olmayan hidrokarbon yağları içerir.

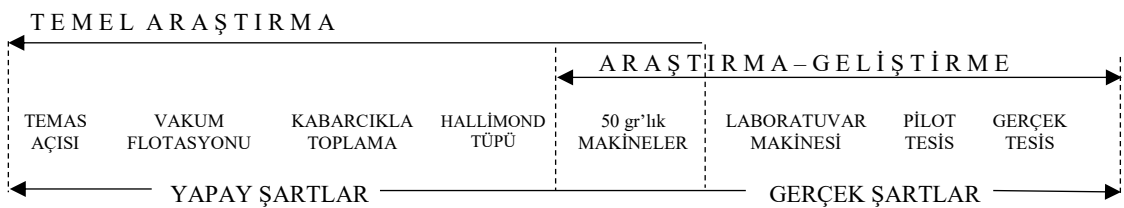


Şekil 2.14. Flotasyonda kullanılan toplayıcıların sınıflandırılması (Crozier, 1992)

Oksihidril toplayıcılar temel olarak, silikatların, karbonatlı-oksitli minerallerin ve sülfü grubu içeren minerallerin yüzdürülmesi için kullanılır. Karboksilatlar, gang minerallerine karşı seçiciliğinin düşük olmasına rağmen, endüstriyel uygulamada en yaygın şekilde kullanılan oksidril kolektörlerdir. Bu toplayıcıların seçiciliği büyük ölçüde, pülp hazırlama yöntemine, pH'a ve bastırıcıların kullanımına bağlıdır. Bu grubun tipik üyeleri, oleik asit, sodyum oleat, sentetik yağ asitleri, ve bazı oksitlenmiş petrol türevleridir. Alkil

sülfatlar, içinde bir hidrojen atomunun bir hidrokarbon radikali ile değiştirildiği sülfürik asit türevleridir. Kalan hidrojen doğrudan karbon radikaline bağlarsa, bu kolektörlere sülfositler ve bunların tuzlarına sülfonatlar denir. Karbon radikalinin bir oksijen köprüsü ile kükürt ile bağlanmasıyla alkil sülfat oluşur. Sodyum alkil sülfatlar genellikle flotasyon reaktifi olarak kullanılır. Sülfhidril kolektörlere tiyol adı verilir. Eğer sülfhidrid, hidrokarbon zincirinin bir parçası olan karbon atomuna bağlı ise, tiyol genellikle merkaptan olarak adlandırılır. Ksantatlar, oksitli ve sülfürlü mineral flotasyonu için en önemli kolektörlerdir. İki oksijen atomunun kükürt ile değiştirildiği ve bir alkil grubunun bir hidrojen atomunun yerine geçtiği bir karbonik asit ürünüdürler. Ditiyofosfatlar, sülfür cevheri flotasyonu için nispeten yeni toplayıcılar. Alkil ve aril ditiyofosforik asitler ve bunların alkali tuzları ditiyofosfat olarak adlandırılır ve bunlar sülfür toplayıcıları olarak yaygın şekilde kullanılır (Bulatovic, 2007).

Saf ve temiz numuneler üzerinde gerçekleştirilen flotasyon test yöntemleri temas açısı, vakum flotasyonu, kabarcıkla toplama, Hallimond tüpü ve bunun modifiye edilmiş hali olan mikroflotasyon hücresinde uygulanmaktadır (Laskowski, 2001; Hummer vd., 1993). Şekil 2.15’de flotasyon test yöntemlerinin akım şeması gösterilmiştir. Laboratuvar ölçekli flotasyon çalışmalarında, minerallerin flotasyon kabiliyetinin saptanması, ideal flotasyon şartlarının sağlanması ve korozyonun önlenmesi amacıyla cam mikroflotasyon hücresinden (Şekil 2.16) sıkça yararlanılmaktadır (Chudacek vd., 1991; Farrokhrouz vd., 2009; Wills vd., 2005)



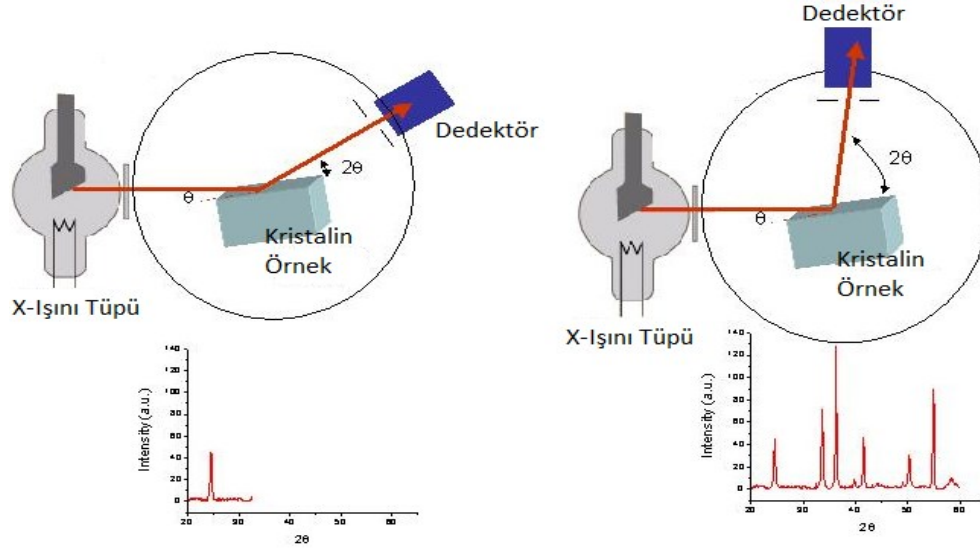
Şekil 2.15. Flotasyon test yöntemleri (Kaya, 1998)

kazandırılan bu elektron demeti bir anota çarptığında, elektronlar anot malzemenin elektron kabuklarına girerler. Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın olan K kabuğundaki bir elektrona çarparak onu yerinden çıkartırsa, bir elektron kaybeden atom oldukça kararsız bir duruma geçer. K kabuğunda boş kalan elektronun yeri enerji seviyesi yüksek olan bir kabuktaki, örneğin L kabuğundaki bir elektron ile doldurulur. Yani, L kabuğundaki bir elektron, K kabuğunda boş bulunan yere atlar. Elektronun iki konumu (K ve L kabukları) arasındaki enerji farkı bir elektromanyetik dalga veya X-ışını fotonu olarak yayınlanır.

X-ışını difraksiyonu, basit bir ifade ile kristal yapılı bir malzeme üzerine gönderilen X-ışınlarının kristalin atom düzlemlerine çarparak yansımaları olayıdır. Ancak, buradaki yansıma ışığın bir ayna yüzeyinden yansımaları olayından çok farklıdır. Difraksiyon olayında, gelen X-ışınları malzeme yüzeyinin altındaki atom düzlemlerine ulaşır, yani difraksiyon yüzeysel bir olay değildir. Diğer taraftan; gelen X-ışınları malzemelerin atomlarına çarptığında, her doğrultuda saçılırlar. Çünkü, difraksiyon esasında X-ışınları ile atomlar arasında meydana gelen yeni bir etkileşim değil, bir saçılma olayıdır. Saçılan X-ışınları aynı faz içerisinde değillerse birbirini iptal ederler ve sonuçta difraksiyon olayı gerçekleşmez. Gelen X-ışını demeti kristal düzleme herhangi bir açı altında çarparsa difraksiyon gerçekleşmeyebilir. Çünkü, düzlemlerden yansıyan x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları farklı olduğundan, söz konusu ışınlar arasında faz farkı oluşur ve bu ışınlar birbirlerini iptal ederler.

X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı (θ) olarak bilinen belli bir açıyla çarpması durumunda ise, yansıyan ışınlar tarafından alınan yol dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olacağından, ışınlar aynı faza sahip olur. Difraksiyon veya kırınım uğrayan, yani atom düzlemlerden yansıyan X-ışınlarının aynı fazda olması durumunda difraksiyon deseni oluşur. Difraksiyon deseni elde etmek için; X-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı (θ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık (d) ve gelen X-ışınlarının dalga boyu (λ) arasında Bragg yansıması $\lambda < 2d$ bağıntısının bulunması, yapıcı girişim olayı için ise ardışık düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkının dalga boyunun tam katları olması gerekir: $2d\sin\theta = n\lambda$. Bu, Bragg yasasıdır.

X-ışını difraksiyonu elde etmek için difraktometre (Şekil 2.17) veya Debye-Scherrer yöntemleri uygulanır. Difraktometre yönteminde parça biçiminde, Debye-Scherrer yönteminde ise toz halindeki örnekler kullanılır (Savaşkan, 1999).



Şekil 2.17. X-ışınları difraktometresinin şematik gösterimi

2.11.2. İnfrared spektroskopisi (IR)

Spektroskopi, çeşitli tipte ışınların madde ile etkileşimini inceleyen bilim dalı için kullanılan genel bir terimdir. Spektroskopik tekniklerden biri olan kızılötesi “Infrared (IR)” spektroskopi tekniği 1800’lü yıllarda İngiliz gökbilimci William Herschel ’in elektromanyetik spektrumda IR bölgeyi keşfetmesi ile gelişmeye başlamıştır. Bunu takip eden yıllar içinde bu teknik astronomi, mühendislik, kimya gibi alanlarda uygulanmaya başlamıştır (Uçar, 1995).

Bu yöntemin temeli, molekül içi bağlar üzerine düşürülen kızılötesi ışınların, bağların titreşim ve dönme hareketleri ile soğurulmasına dayanır. Matematiksel Fourier dönüşümü yöntemi ile IR spektroskopisinin birleştirilmesiyle oluşan FT-IR tekniği ise, çeşitli molekül veya atomları karakterize etmek için kullanılabilecek hızlı, güvenilir, hassas ve ucuz bir tekniktir.

Moleküllerin atomları arasındaki simetriklik ve bağın kuvveti bir bütün olarak o molekülün infrared spektrumunun hangi frekansta olduğunu belirler. Bu her molekül için karakteristiktir.

İnfrared spektroskopisi, adsorpsiyon çalışmalarında kimyasal yapıların ve bağ yapılarının belirlenmesinde kullanılır. Saf katı malzemenin spektrumuna göre adsorpsiyon işleminden sonraki spektrumda bazı yeniliklerin oluşması veya piklerin hiç değişmeden olduğu gibi kalması ya da bazı piklerin tamamen yok olması adsorpsiyonun tipi hakkında bilgi verir.

Katı/Sıvı ara yüzeyine kollektörlerin seçimli adsorpsiyonu etkili ayırma için birincil olarak gereklidir. Mineraller üzerine reaktiflerin adsorpsiyonu yüzeyde veya elektriksel çift tabakada iyon değişimi ile kovalent bağ, kolombik etkileşimler gibi kuvvetler yardımıyla olur. Hidrofobik çekim ve Van der Walls çekimi, yüzeyde benzer bölgeler ile yüzey aktif etkileşimine neden olur.

Her durumda yukarıdaki kuvvetlerden biri veya birkaçı adsorpsiyon için sorumludur. Bu kuvvetler sonucunda fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki tip adsorpsiyondan söz edilir.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki fark kesin değildir. Birçok durumda ara adsorpsiyon karakterleri oluşabilir. Bunlar kovalent, kısmi-iyonik kısmi-kovalent ve kısmi-Van der Walls bağlarına benzeyebilir. Elektron paylaşması, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırmada kullanılır. Elektron transferinin olup olmadığı infrared spektroskopik tekniklerle belirlenebilir (Uçar, 1995).

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorban ile adsorblanan madde arasındaki bağın Van der Walls tipi olduğu kabul edilir. Ancak Van der Walls kuvvetlerinden başka fiziksel adsorpsiyona, elektrostatik çekim ve hidrofobik ilişkilerden doğan kuvvetler de neden olabilir.

Fiziksel adsorpsiyonda adsorbe olan madde ile yüzey arasında herhangi bir elektron alış-verişi yoktur ve adsorpsiyon hızı yüksektir. Bu adsorpsiyonda, adsorban ve adsorblanan spektrumları yeni bir band göstermez.

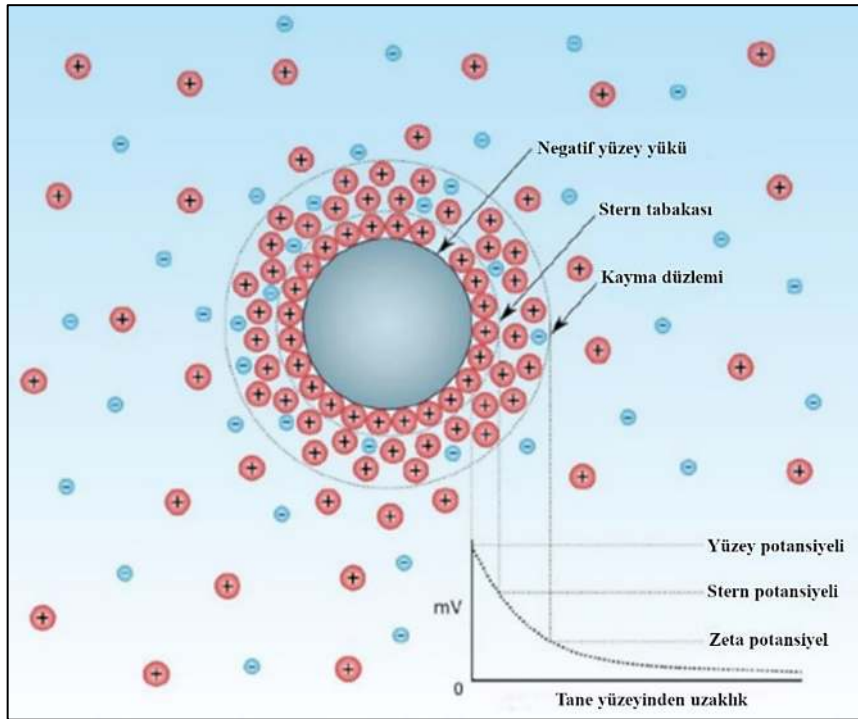
Kimyasal adsorpsiyon ise, atomik kuvvetlerden dolayı oluşmaktadır. Adsorban ile adsorbe olan madde arasında elektron alışverişi olduğundan yeni bir madde oluşur. Bu reaksiyon tersinir değildir ve adsorpsiyon hızı yavaştır. Kimyasal adsorpsiyonda infrared spectrumu tamamen değişir ve bazı pikler kaybolurken, bazı yeni pikler oluşabilir (Uçar, 1995).

2.11.3. Zeta potansiyel

Mineral taneleri su gibi polar bir ortam ile temas ettirildiğinde su içinde başka iyonlar bulunmasa bile katı maddeden suya geçen iyonlar ve suyu meydana getiren H^+ ve OH^- iyonları sebebiyle mineral yüzeyi pozitif veya negatif işaretli bir elektrik şarjı kazanır ve onu çevreleyen su muhtelif iyonlar ihtiva eden bir çözelti durumunu alır.

Bu durumda, coulomb kanuna göre mineral yüzeyi ile zıt işaretli iyonlar mineral yüzeyi tarafından çekilir. Böylece çözelti içindeki iyonların bazılarının konsantrasyonu katı yüzey civarında artar, bazılarınınki de azalır. Ara yüzeylerde bazı iyonların konsantrasyonunun artmasına adsorpsiyon denir. Mineral yüzeyinde adsorbe olan iyonların konsantrasyonu, yüzeyden uzaklaştıkça azalır ve neticede çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir. Katı-çözelti ara yüzeyindeki elektrokinetik durum H. V. Helmholtz, G. Gouy ve O. Stern tarafından incelenmiştir.

Günümüzde Stern tarafından geliştirilen ve Helmholtz ve Gouy-Chapman modellerinin birleşimi olan elektriksel çift tabaka modeli kullanılmaktadır. Stern elektriksel çift tabaka modeline göre, katı yüzeyine hemen bir molekül kalınlığı mesafede Stern tabakası adı verilen hayli bir düzlem düşünülür (Şekil 2.18). Burada bulunan zıt işaretli iyonlar yüzey potansiyelini lineer olarak azaltırlar. Bunun dışında dağılmış iyonları bulunduran tabaka bulunur. Burada potansiyel azalışı lineer değildir, daha uzun mesafede azalarak sıfıra düşer. Yani iyon konsantrasyonu yüzeyden uzaklaştıkça azalarak çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir. Katı yüzeyindeki elektrik yükü Stern düzlemindeki elektrik yüküdür. Katı yüzeyinin ölçülebilen potansiyeli ise elektrokinetik potansiyel yani zeta potansiyel olarak adlandırılır (Atak, 1982).



Şekil 2.18. Stern'e göre elektriksel çift tabaka modeli (Pate ve Safier, 2016)

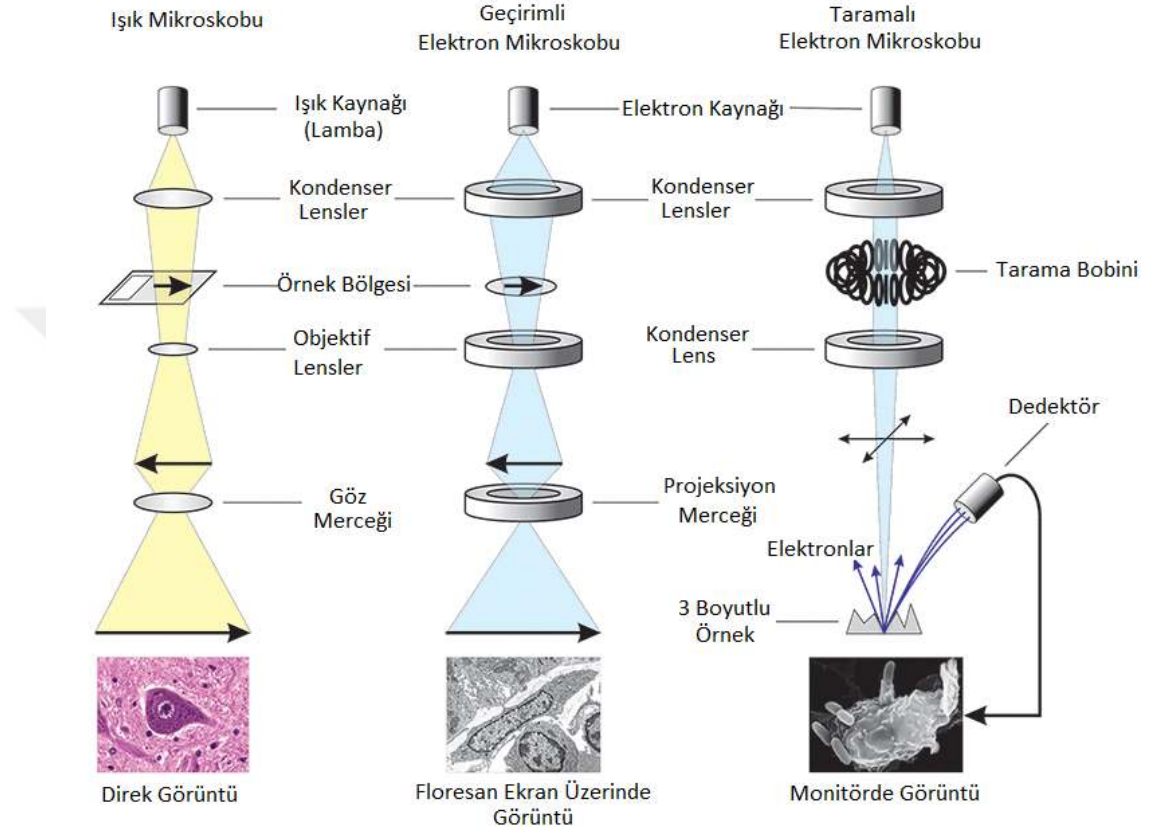
2.11.4. Elektron Mikroskobu

Mikroskop, çıplak gözle görülemeyecek kadar küçük cisimlerin birkaç çeşit mercek yardımıyla büyütülerek görüntüsünün incelenmesini sağlayan bir alettir. Yeterli ışık verildiğinde, insan gözü, herhangi bir ek mercek yardımı olmadan, 0,2 mm aralıklarla iki noktayı ayırt edebilir. Bu mesafeye gözün çözme gücü veya çözünürlüğü denir. Bu mesafeyi büyötmek ve gözün 0,2 mm'den daha yakın noktaların görünmesini sağlamak için bir mercek veya mercek düzeneği (mikroskop) kullanılır. Modern bir ışık mikroskobu yaklaşık olarak 1000X maksimum büyötmeye sahiptir. En gelişmiş bir ışık mikroskobu, görünür ışık demeti içerisinde dalga boyu en küçük olan, mavi veya mor ışığı kullansa bile ancak yaklaşık 100 nm'lik bir çözömleme yapabilirken; elektronun dalga boyu ışığinkinden 100.000 defa daha küçük olduğundan bir elektron mikroskobu 0,1 nm'lik bir çözömleme yapabilir. Bu da 1.000.000 defadan daha fazla bir büyötmek gücü demektir. Mikroskobun çözömleme gücü, sadece merceklerin sayısı ve kalitesiyle değil aynı zamanda aydınlatma için kullanılan ışığın dalga boyu ile de ilgilidir. Teorik olarak bir kaynak bir objeyi kendi dalga boyunun yarısı boyutunda çözömbilmektedir. Elektronlar görönen ışıktan çok daha küçük dalga boyuna sahip olduklarından daha yüksek çözömlölük sağlamaktadırlar. Çözömlölük iki nesneyi birbirinden ayırt etme yeteneğidir (Ögel ve Bor, 1998).

Elektron mikroskobu optik mikroskoplarla benzer ilkeyle çalışır (Şekil 2.19). Ancak, burada farklı olarak ışık yerine elektron demetleri kullanılır ve bu demetler cam mercekler tarafından değil elektromagnetik mercekler (mıknatıslar) tarafından odaklanır. Elektron mikroskoplarının en önemli avantajı çok iyi çözömlölük sağlaması ve optik mikroskoplardan çok daha fazla büyötebilme özelliğine sahip olmasıdır. Elektron mikroskopları taramalı (Scanning) ve geçirimli (Transmission) olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) yüzey analizi ve karakterizasyonu çalışmalarında son derece faydalı ve yaygın bir yöntemdir (Cullity, 1978).

Herhangi bir örneğın yüzeyi hakkında bilgi edinilmek istendiğinde SEM kullanılabilir. Hatta elektronlar örneğe çarptığında örnekten X-ışınları yayıldığından, uygun bir dedektör yardımıyla kantitatif analiz bile yapılabilir. Birçok örnek, sadece yüzey parlatma ve temizleme işlemine tabi tutulur. Ancak su gibi buharlaşıcı bileşen içeren örnekler önce vakumda kurutulmalı ve çok iyi iletken olmayan malzemelerin yüzeyi altın veya karbon gibi iletken bir madde ile kaplanmalıdır. Altın çok ince kaplandığından ve çok iyi ikincil

elektronlar ürettiğinden iyi bir görüntü oluşmasını sağlar. Altın veya daha ucuz yöntem olan karbon kaplama örnek üzerine gelen elektron demeti ile örneğin elektriksel kontağının sağlanması, dolayısıyla tarama işlemi sırasında ekranda görüntünün (örnek yüzeyinin elektronlarla haritasının çıkarılma işleminin) elde edilmesi için kullanılır (Kittel, 1986).



Şekil 2.19. Işık (LM), geçirimli (TEM) ve taramalı (SEM) elektron mikroskobunun karşılaştırmalı şematik gösterimi (İnkson, 2016)

2.12. Kaynak Özetleri

PAMAM dendrimerlerinin çevresel uygulaması ilk olarak Diallo vd. (1999), tarafından bakır iyonlarının sudan uzaklaştırılması ile başlamıştır.

Xu ve Zhao (2005), metal iyonlarının topraktan uzaklaştırılması için PAMAM dendrimerlerin kullanıldığını bildirmiştir.

Maleki vd. (2016), endüstriyel atıklardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında PAMAM dendrimerleri kullanmıştır.

Song vd. (2017a) global çevre kirliliğinin azaltılması için etanolden üretilen yakıtlardan gümüş ve civa iyonlarının uzaklaştırılmasında PAMAM dendrimerlerin kullanımını önermiştir.

Yine Song vd. (2017b), etanol temelli yakıtlardan kobaltın uzaklaştırılması için silika jel destekli PAMAM dendrimerleri önermiştir.

Ebrahimi vd. (2018), sulu çözeltilerden nikel ve kurşun iyonlarının uzaklaştırılması için PAMAM dendrimerlerden yararlanmıştır.

Reaktifler flotasyon işleminin en önemli parçasıdır. Flotasyon sürecinin gelişiminde ana gelişmeler genellikle flotasyon reaktifleri üzerine olmuştur. Flotasyon reaktiflerinin tarihsel gelişimi, genel olarak flotasyon tekniğinin ilerleyişini yansıtmaktadır. Bu nedenle, flotasyon reaktiflerinin önemli gelişim periyotları çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.4. Flotasyon reaktiflerinin gelişimindeki önemli üç periyot. (Nagaraj, 2003)

1920 ve öncesi Yağlar, oleik asit, sabunlar, CuSO_4, SO_2, kireç, soda külü, kresilik asitler, alifatik alkoller, aldehitler, ketonlar, esterler, çam yağları
1921-1950 arası: Keşif ve Genişleme (diğer endüstrilerde geliştirilen kimyasalların kullanımı; örneğin, kauçuk, tekstil, tabaklama) - Toplayıcılar: Şelatlayıcı ajanlar, ditiyokarbamat, ditiyofosfat, yağ asitleri / aminler, guanidinler, hidroksamat, imidazolinler, merkaptanlar, merkaptobenzotiyazol, petrol sülfonatları, primer aminler, sülfosüksinatlar, tiyokarbanilit, trithiokarbonatlar, ksanat, ksantojen format - Düzenleyiciler: Dekstrin, boyalar, lignin, polifosfat, sodyum siyanür, sodyum silikat, sodyum sülfür, nişasta, tanen, çinko sülfat
1951-günümüz: Akılcı, Hedeflenmiş Tasarım (flotasyon uygulamalarında hedefli kullanım için tasarlanmış veya geliştirilmiş ürünler) - Topayıcılar: Alkoksikarbonil tiyonokarbamat, alkoksikarbonil tiyoüre, alil tiyonokarbamatlar, dialkil tiyonokarbamatlar, ditiyofosfinat, hidroksamat, monotiyofosfat, monotiyofosfinat, fosfonik asitler, sülfosüksinamatlar, ksantat esterleri - Köpürtücüler: Polipropilen glikoller ve eterler, trietoksibütan - Düzenleyiciler: Sentetik fonksiyonel polimerik düzenleyiciler, modifiye edilmiş polisakaritler, karboksimetilselüloz, guar, poliakrilatlar, çinko siyanür

Endüstriyel minerallerin ilk kez sentezlenen dağıtıcı, canlandırıcı, bastırıcı ve toplayıcılarla flotasyon olanaklarının geliştirilmesi, son yıllarda araştırmacıların oldukça ilgisini çekmektedir. Literatürde yer alan çalışmalar içerisinde araştırmacıların kendi

olanaklarıyla sentezlediği ve toplayıcı reaktif olarak kullanılan kimyasalları içeren çalışmalar aşağıda belirtilmiştir.

Liu vd. (2019d), sentezledikleri toplayıcıyı DNET (N, N-dilauroyl ethylenediamine sodium dipropionate), olarak adlandırmış ve bu toplayıcının hemimorfitin kuvarstan flotasyonla ayırımında etkili bir toplayıcı olduğunu belirtmişlerdir.

Lu vd. (2019), sentezledikleri toplayıcıyı NBOIT (N-Butoxycarbonyl-O-Isobutyl Thiocarbamate), olarak adlandırmış ve bu toplayıcının arsenopirit içeren karmaşık cevherlerden kalkopiritin flotasyonla ayırımında kullanılabileceğini vurgulamışlardır.

Gao vd. (2019), PG (Propyl gallate) olarak adlandırdıkları toplayıcının floritin kalsitten flotasyonla ayırımında kullanılabileceğini bildirmişlerdir.

Huang vd. (2019a), sentezledikleri toplayıcıyı BDBD (N, N0-bis(dodecyldimethyl)-1,4-butane diammonium dibromide) olarak adlandırmış ve bu toplayıcının fosfat gübresinden fosfat eldesinde, fosfat flotasyonunda geleneksel olarak kullanılan dodesilamin hidrokloritten daha verimli ve çevre dostu olduğunu vurgulamışlardır.

Duan vd. (2019), ND (N-Dodecylethylenediamine), olarak adlandırdıkları toplayıcının kuvars flotasyonunda dodesilaminden daha üstün bir toplayıcı olduğunu belirtmişlerdir.

Liu vd. (2019a), sentezledikleri oktil hidroksamik asidin piroklor flotasyonunda -38 mikron boyutundaki taneler için sodyum oleattan daha yüksek performans sergilediğini bildirmişlerdir.

Huang vd. (2019b), sentezledikleri gemini yüzeyaktif maddenin silvit flotasyonunda geleneksel olarak kullanılan monomerik kollektörlerden daha yüksek toplama kapasitesi ve seçiliğe sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Li vd. (2019), TBSA (tert-butylsalicylaldoxime) olarak adlandırdıkları toplayıcının malahit flotasyonunda kullanılabileceğini vurgulamışlardır.

Nan vd. (2019), α -BLA (α -Bromolauric acid) olarak adlandırdıkları toplayıcının florapatitin hematitten flotasyonla ayırımında kullanılabileceğini bildirmişlerdir.

Cao vd. (2019), C16Gly (N-hexadecanoylglycine) olarak adlandırdıkları toplayıcının florapatitin dolomitten flotasyonla ayırımında kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Huang vd. (2019c), HpTT (5-heptyl-1,2,4-triazole-3-thione) olarak adlandırdıkları toplayıcının, malahitin kuvars ve kalsitten flotasyonla ayırımında oktilhidroksamikası'ten daha iyi seçiciliğe sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Liu vd. (2019b), DIPA (N-dodecyl-isopropanolamine) olarak adlandırdıkları toplayıcının, magnezit cevherleri için geniş bir pH aralığında etkili bir toplayıcı olduğunu vurgulamışlardır.

Huang vd. (2018a), sentezledikleri toplayıcıyı HpODT (5-Heptyl-1,3,4-oxadiazole-2-thione) olarak adlandırmış ve bu toplayıcının kalkopirit flotasyonunda SIBX (sodium isobutyl xanthate) ve SHX'ten (sodium hexyl xanthate) daha üstün bir toplayıcı olduğunu bildirmişlerdir.

Liu vd. (2018a), sentezledikleri toplayıcıyı N23 (bis(2-hydroxy-3-chloropropyl) dodecylamine) olarak adlandırmış ve N23'ün kuvars ve hematit için toplayıcılık özelliğinin DDA-CH₃COOH'den daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir.

Liu vd. (2018b), sentezledikleri toplayıcıyı HABTC(S-[(2-hydroxyamino)-2-oxoethyl]-N, N-dibutyldithiocarbamate) olarak adlandırmış ve bu toplayıcının malahitin kalsit veya kuvarstan ayırımında mükemmel bir toplayıcı olduğunu vurgulamışlardır.

Patra vd. (2018) ise, sentezledikleri poliamin türü katyonik toplayıcının demir cevheri şamlarındaki silika ve alümina miktarını azalttığını bildirmişlerdir.

Abdalla vd. (2018), sentezledikleri hardal sabununun şellit flotasyonunda kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Zhao vd. (2018), DNET (N, N'-dilauroyl ethylenediamine dipropionate) olarak adlandırdıkları toplayıcının, simitsonitin kuvarstan flotasyonla ayırımında güçlü bir toplayıcı olduğunu belirtmişlerdir.

Meng vd. (2018), sentezledikleri benzilhidroksamikası'tin kurşun iyonlarıyla aktifleştirilmiş ilmenit flotasyonunda kullanılabileceğini vurgulamışlardır.

Huang vd. (2018b), HpSDT (5-heptyl-1,3,4-thiadiazole-2-thione), PSDT (5-phenyl-1,3,4-thiadiazole-2-thione) ve HPhSDT (5-(2-hydroxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole-2-thione) olarak adlandırdıkları toplayıcıların malahit flotasyon performanslarını HpSDT > PSDT > HPhSDT olarak bildirmişlerdir.

Luo vd. (2018), LDEA (2-((2-(decyloxy)ethyl) amino)lauric acid) olarak adlandırdıkları toplayıcının kuvars için üstün bir toplayıcı performansı sergilediğini belirtmişlerdir.

Yu vd. (2018), BADM (benzyl aminopropyl dimethoxymethylsilane) olarak adlandırdıkları toplayıcının silikat minerallerinin manyetitten ters flotasyonla ayırımında kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Brezáni vd. (2017), BDDAB ((1,4-bis(dodecyl-N, N-dimethylammoniumbromide) butane) olarak adlandırdıkları toplayıcının magnezit cevherlerinin ters flotasyonunda yaygın olarak kullanılan DA(primary dodecylamine) ve DDA(tertiary dimethyldodecylamine)'dan daha üstün bir toplayıcı olduğunu bildirmişlerdir.

Qiu vd. (2017), iPOPECTU (N-isopropoxypropyl-N'-ethoxycarbonyl thiourea) olarak adlandırdıkları toplayıcının yüksek tuz içeren ortamda piritin, kalkopirit ve molibdenen flotasyonla ayırımında kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Deng vd. (2017), sentezledikleri katyonik organik yüzeyaktif maddenin simitsonit flotasyonunda kullanılabileceğini vurgulamışlardır.

Yin vd. (2017), AHS (acetic acid-[(hydrazinylthioxomethyl)thio]-sodium) olarak adlandırdıkları toplayıcının molibdenin galenden flotasyon yardımıyla ayırımında kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Liu vd. (2017a), NHPA (N, N-Bis(2-hydroxypropyl)laurylamine) olarak adlandırdıkları toplayıcının kuvars flotasyonunda güçlü bir toplayıcı olduğunu bildirmişlerdir.

Xiao vd. (2017), BOPHPDT (N-butoxypropyl-S-[2-(hydroxyimino) propyl] dithiocarbamate ester) olarak adlandırdıkları toplayıcının bakır minerallerinin flotasyonunda üstün bir performans sergilediğini belirtmişlerdir.

Deng vd. (2016a) ise sentezledikleri toplayıcıyı AHA-10 (2-amino-6-decanamidohehexanoic acid) olarak adlandırmış ve bu toplayıcının alüminosilikat içeren boksit minerallerinden diyasporun flotasyonla ayrılmasında üstün bir toplayıcılık özelliği sergilediğini vurgulamışlardır.

He vd. (2016), sentezledikleri toplayıcıyı DECHTU (N, N-diethyl-N'-cyclohexylthiourea) olarak adlandırmış ve bu toplayıcının adsorbe edildiği kalkopirit tanelerinin iyi hidrofobik özellik sergilediğini belirtmişlerdir.

Liu vd. (2016), NDIA (N-dodecyl-isopropanolamine) olarak adlandırdıkları toplayıcının kuvarsın hematitten flotasyonla ayırımında iyi bir toplayıcı olduğunu belirtmişlerdir.

Deng vd. (2016b) tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise, araştırmacılar tarafından sentezlenen dört farklı alkilamit türü yüzeyaktif maddenin de şelitin kalsitten flotasyon yoluyla ayrılmasında toplayıcı reaktif olarak kullanılabileceği vurgulamışlardır.

Ma vd. (2016) ise, sentezledikleri karbamat bileşiğinin galenin flotasyonunda yaygın olarak kullanılan sülfid türü yüzeyaktif maddelerden daha güçlü/üstün bir toplayıcı olduğunu bildirmişlerdir.

Qu vd. (2016) ise, sentezledikleri toplayıcıyı HATT (3-Hexyl-4-Amino-1,2,4-Triazole-5-Thione) olarak adlandırmış ve bu toplayıcının kalkopirit flotasyonunda kusursuz bir kollektör olduğunu vurgulamıştır.

Zhou vd. (2015a), rodokrozit flotasyonunda sentezledikleri dört farklı hidroksamik asit türü toplayıcıyı kullanmış ve en yüksek flotasyon veriminin linoleat hidroksamik asitten (LHA) elde edildiğini belirtmiştir.

Zhou vd. (2015b), LHA (linoleate hydroxamic acid) olarak adlandırdıkları toplayıcının manganez cevherleri için mükemmel bir selektiviteye sahip olmasının yanı sıra geleneksel olarak kullanılan oleik asitten daha iyi bir toplayıcı olduğunu bildirmişlerdir.

Deng vd. (2015a) tarafından yapılan bir çalışmada, alüminosilikat içeren boksit minerallerinden diyasporun flotasyon yöntemiyle ayrılmasında, sentezlenen dekanamit türü toplayıcının flotasyon reaktifi olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.

Deng vd. (2015b) tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise, sentezlenen oktanamit türü kollektörün volframit flotasyonu için yaygın olarak kullanılan hidroksamik asit türevlerinden daha güçlü/üstün bir toplayıcı olduğu vurgulanmıştır.

Xu vd. (2015) sentezledikleri hegzanoik hidroksamik asidin ilmenitin flotasyonunda, izooktil hidroksamik asit ve oktil hidroksamik asitten daha güçlü bir toplayıcı olduğunu belirtmiştir.

Luo vd. (2015) ise sentezledikleri bromodekanoik asidin kuvars flotasyonunda etkili bir kollektör olduğu sonucuna varmıştır.

Karlkvist vd. (2015), sentezledikleri alkil dikarboksilat türü toplayıcıların kalsit ve apatit flotasyonunda kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Yi vd. (2015), sentezledikleri bio-flotasyon ajanının düşük dozaj ve daha az maliyet gibi avantajları nedeniyle kömür flotasyonunda dizelin yerini alabileceğini belirtmişlerdir.

Huang vd. (2014a), EBAB (ethane-1,2-bis(dimethyl-dodecyl-ammonium bromide)) olarak adlandırdıkları yüzeyaktif maddenin, demir cevherlerinin ters katyonik flotasyonunda geleneksel olarak kullanılan dodesilamonyumklorid'den daha güçlü bir toplayıcı olduğunu bildirmişlerdir.

Huang vd. (2014b) sentezledikleri gemini yüzeyaktif maddelerin alüminosilikat minerallerinin flotasyonunda yaygın olarak kullanılan monomerik kollektörlerden daha güçlü/üstün bir toplayıcı olduğunu belirtilmiştir.

Xu vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada ise, araştırmacılar tarafından sentezlenen oksim türü toplayıcının malahit ve kalkopirit gibi bakır cevherlerinin flotasyonunda bütül ksantata kıyasla daha yüksek bakır (Cu) kazanımı sağladığı belirtilmiştir.

Huang vd. (2013), sentezledikleri gemini katyonik yüzeyaktif maddelerin kaolinit, pirofillit ve illit flotasyonunda güçlü bir toplayıcı olduğunu bildirmişlerdir.

Wei vd. (2013) sentezledikleri ve EMBI (1-ethyl-2-mercapto-benzimidazole), PMBI (1-propyl-2-mercapto-benzimidazole) ve BMBI (1-benze-2-mercapto-benzimidazole) olarak adlandırdıkları kimyasalların galenin piritten flotasyon yöntemiyle ayrılmasında toplayıcı olarak kullanılabilişliğini araştırmış, bu kimyasalların her üçünün de galen flotasyonunda kollektör olarak kullanılabileceğini, ancak en iyi flotasyon yeteneğinin BMBI tarafından gösterildiğini vurgulamışlardır.

Weng vd. (2013) sentezledikleri amonyum sürfaktanın demir cevheri flotasyonunda dodesilamin kloritten daha güçlü bir toplayıcı olduğu sonucuna varmıştır.

Jiang vd. (2012) sentezledikleri propiyonik asitlerin diyaspor flotasyonundaki performanslarını kıyaslamış ve undekanoik asitin tridekanoik asitten bunun da pentadekanoik asitten daha güçlü toplayıcı olduğunu belirtmiştir.

Jiang vd. (2011), HCDA ((4,4-bis(hydroxycarbamoyl) dodecanoic acid) olarak adlandırdıkları toplayıcının diyasporun alüminasilikattan flotasyonla ayırımında geleneksel olarak kullanıla oleattan daha iyi bir toplayıcı olduğunu bildirmişlerdir.

Liu vd. (2011), PN (N, N-dipropyl dodecyl amine) olarak adlandırdıkları toplayıcısının kaolinit ve diyaspor için flotasyon verimini karşılaştırmış sonuç olarak, kaolinit için çok daha yüksek verim elde edildiğini belirlemiştir.

Leung vd. (2011) ise, sentezledikleri akrilamit ve vinil pirolidonun kopolimerinin talk flotasyonunda kullanılabilir bir toplayıcı olduğunu belirtmişlerdir.

Yu-ren vd. (2010) ise, sentezledikleri ve CMCA (2-carboxyl-6-methylcyclohexane carboxamic acid), CDHA (2-carboxymethyl-decyl-4-yl hydroxamic acid) ve CTHA (2-carboxymethyl-tetradecen-4-yl hydroxamic acid) olarak adlandırdıkları kimyasalların diyaspor, kaolinit ve illit minerallerinin flotasyonunda toplayıcı olarak kullanılabilirliğini araştırmış ve CTHA'nın diyaspor flotasyonunda sentezledikleri diğer toplayıcılara göre en iyi performansı sergilediğini belirtmişlerdir.

Liu vd. (2009), ND (N-dodecylethylenediamine) olarak adlandırdıkları toplayıcının kuvars için güçlü toplayıcılık özelliğinin olduğunu ayrıca, bu toplayıcının oksitli minerallerin flotasyonunda dodesil aminden daha üstün olduğunu bildirmişlerdir.

Guan vd. (2009), SAG6 (hexylguanidine sulfate), SAG8 (octylguanidine sulfate) ve SAG10 (decylguanidine sulfate) olarak adlandırdıkları toplayıcıların alümina silikat minerallerine karşı flotasyon verimini kıyaslamış ve kullandıkları minerallerin yüzdürülebilirliğini pirofillit>kaolinit>illit olarak sıralamışlardır.

Natarajan ve Nirdosh (2006), sentezledikleri N-aryl-C-alkyl, N-aryl-C-aryl, N-aryl-C-aralkyl ve hidroksamik asitlerin sfalerit flotasyonunda kollektör olarak kullanılabilirliğini araştırmış, en iyi sfalerit kazanımının N-hydrocinnamoyl-Nphenylhydroxylamine (HCNPHA) varlığında elde edildiğini vurgulamıştır.

Barbaro vd. (1997), B-ATP-K (potassium salt of 5-n-butoxy-2-aminothiophenolpotassium) olarak adlandırdıkları toplayıcının krizokol mineralleri için etkili bir toplayıcı olduğunu bildirmişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

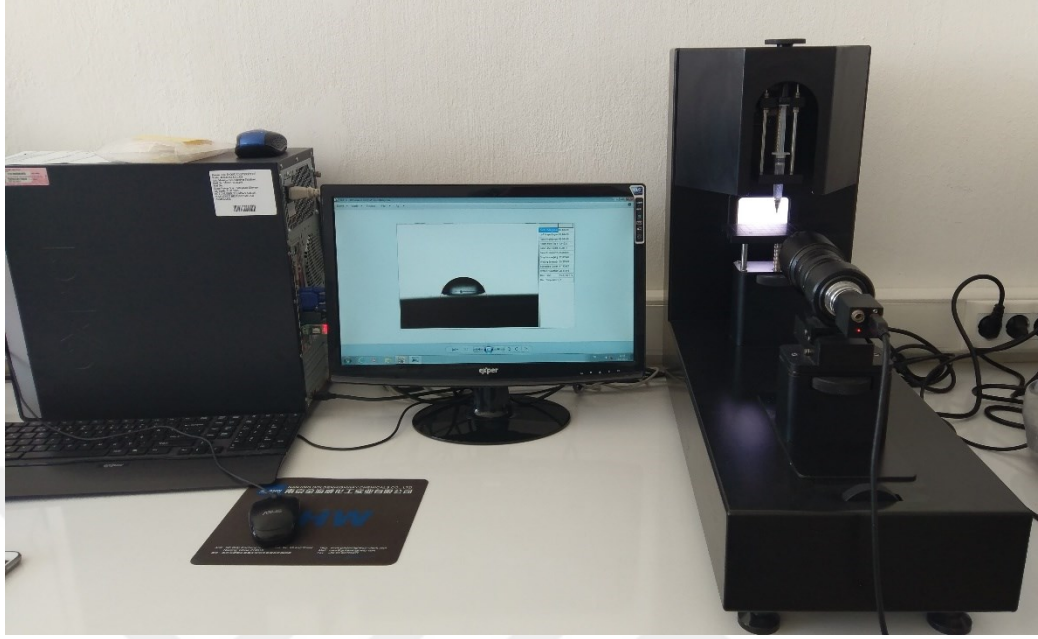
Bu tez çalışmasının başlıca malzemeleri, flotasyon işlemlerinde toplayıcı olarak kullanılmak üzere sentezlenen PAMAM dendrimerler ile bu kollektörlerin kullanılabilirliğinin araştırıldığı ve Şekil 3.1’de coğrafi konumları gösterilen bölgesel (Malatya ve yöresi) endüstriyel cevher yataklarından seçilen saf doğal kristallerdir.



Şekil 3.1. Saf kristal örneklerinin temin edildiği bölgesel cevher yatakları

Dendrimer sentez çalışmaları, İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Saf doğal mineral kristalleri, üretim yapan firmalardan gerekli izin belgeleri düzenlenerek temin edilmiştir. Ticari toplayıcılar global şirketin yetkili distribütörü aracılığıyla temin edilmiştir. Dendrimer sentez işlemlerinde kullanılan etilen diamin, metil akrilat, pH ayarlamada kullanılan HCl, NaOH ve dendrimerlerin mineral yüzdürme verimini kıyaslama amacıyla kullanılan metal tuzları ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) analitik derecede saflığa sahiptir. Saf kristal örneklerinin kimyasal analizi (ICP-ES/MS) Bureau Veritas Mineral Laboratories (Kanada) tarafından gerçekleştirilmiştir. Temas açısı ölçümleri SEO marka Phoenix model cihaz (Şekil 3.2) kullanılarak, FT-IR analizleri PerkinElemer marka Spectrum One model cihaz kullanılarak, Zetapotansiyel ölçümleri Malvern marka Zetasizer Nano-ZS model cihaz kullanılarak, XRD ölçümleri Rigaku marka MiniFlex 300/600 model cihaz kullanılarak, SEM analizleri Leo marka Evo 40 model cihaz kullanılarak (Şekil 3.3) 20kV elektron hızlandırma voltajı altında topografik görüntüler ikincil elektron detektörüyle,

EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis) analizleri ve haritalama ise EDX dedektörü ile, pH ölçümleri ise Hanna marka HI2002-01 model cihaz kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.2. Temas açısı ölçüm cihazı



Şekil 3.3. SEM/EDX analiz cihazı

3.1. Materyal

3.1.1. Orduzu riyoliti

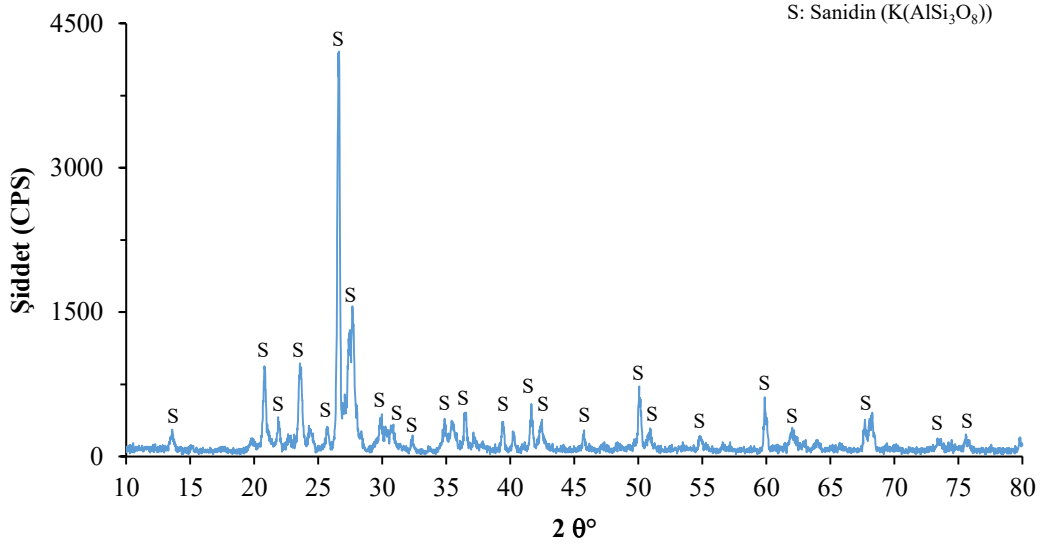
Riyolit cevheri (Şekil 3.4) Malatya-Orduzu bölgesinden temin edilmiştir (Şekil 3.1). Saf feldspat (sanidin), kuvars ve manyetit mineralleri ise, bu cevher içerisinde elle seçilerek elde edilmiştir (Önal, 2008). Çizelge 3.1 saf feldspat (sanidin), kuvars ve manyetit minerallerine ait kimyasal analiz sonuçlarını içermektedir. Bu sonuçlara göre, feldspat (sanidin) örneği %71,36 SiO₂, %14,71 Al₂O₃, %3,84 K₂O, kuvars örneği %98,79 SiO₂, manyetit örneği ise %93,24 Fe₂O₃ içermektedir. XRD analiz sonuçlarına göre (Şekil 3.5), elle seçilen feldspat (sanidin) örneklerinde yabancı kristallere ait herhangi bir pike rastlanmamıştır.



Şekil 3.4 Orduzu riyoliti

Çizelge 3.1. Saf feldspat (sanidin), kuvars ve manyetit minerallerine ait kimyasal analiz sonuçları

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	MnO (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	LOI (%)
Feldspat	71,36	14,71	1,43	0,47	1,46	3,04	3,84	0,12	0,07	0,04	<0,002	3,3
Kuvars	98,79	0,52	0,04	0,03	0,01	0,01	0,13	0,04	0,02	<0,01	<0,002	-
Manyetit	3,58	0,33	93,24	1,99	1,17	0,26	0,02	0,11	<0,01	0,07	0,004	-



Şekil 3.5. Saf feldspat mineraline ait XRD deseni

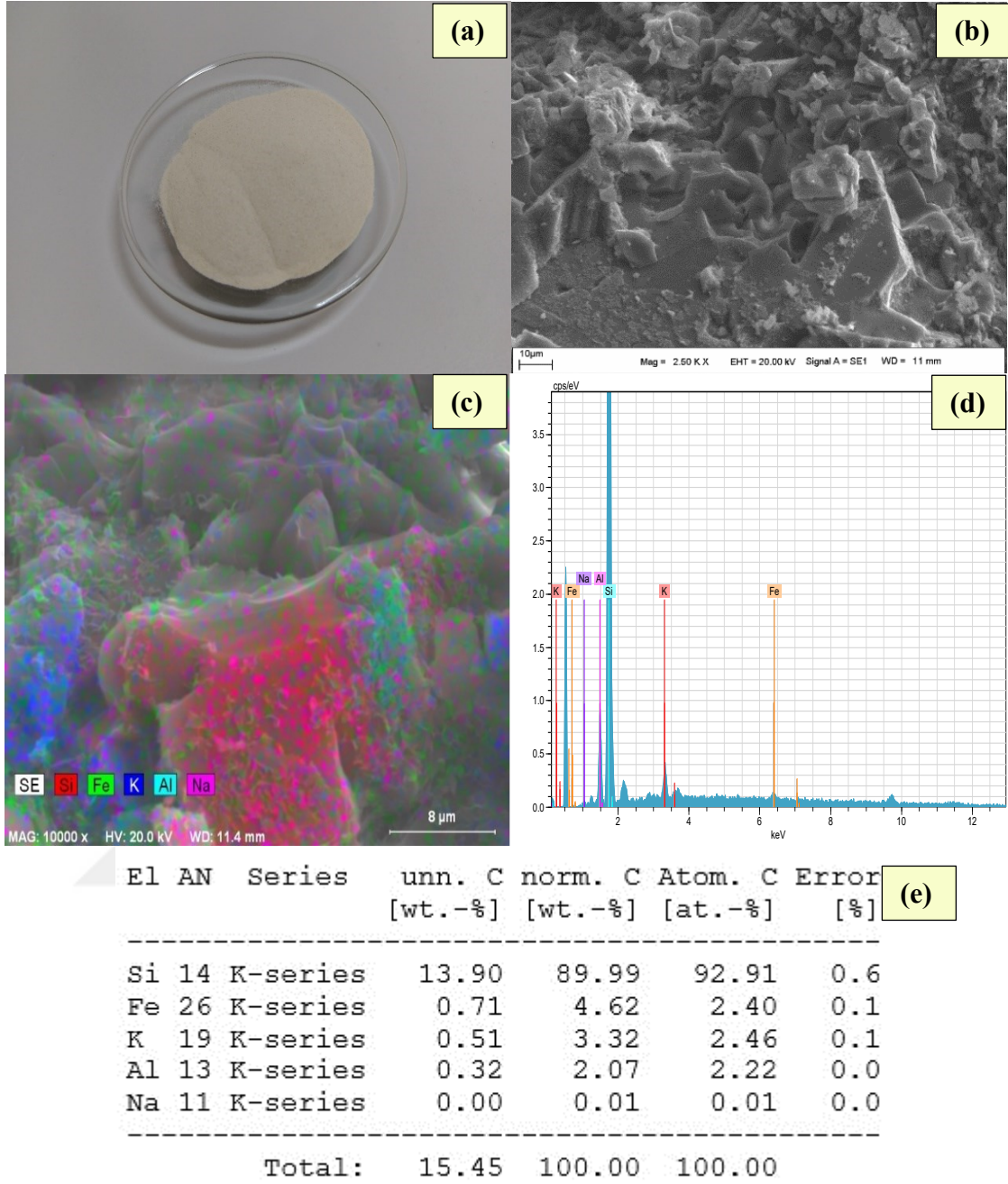
Malzeme biliminde ve minerolojide yüzey karakterizasyonu ve analizi son derece önemlidir. Taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) malzeme yüzeyinden topografik görüntü yanında, malzemeyi oluşturan bileşenlerin türleri, miktarları ve dağılımı hakkında da bilgi edinilebilmektedir.

Tez çalışmasına kullanılan cevherlerin yapısal ve kimyasal tanımlanması XRD ve kimyasal analiz yöntemleriyle, minerali oluşturan elementlerin dağılımı, saflık kontrolü ve kristal görünüşleri ise SEM ile yapılmıştır. Örnek yüzeylerine 20 kV'ta hızlandırılmış elektronlar gönderilerek mineral yüzeyinden yansıyan ikincil elektronların yardımıyla yüzeylerin topografik yapıları ve yüzeyden yansıyan X-ışınları sayesinde EDX dedektörü kullanılarak cevherlerin element içerikleri, oranları ve dağılımları belirlenmiş ve görüntüler üzerinde haritalanmıştır. Şekil 3.6 b'de feldspat cevherinin topografik yapısı, c'de element içerikleri ve dağılımı, d'de ise cevherdeki elementlerin miktarları verilmektedir.

Yüzeyden yansıyan ikincil elektronların miktarı yüzeyin topografyasına bağlıdır. Yüksek yerlerden daha fazla elektron yansırken çukur yerlerden daha az ikincil elektron yansımaktadır. Bu nedenle örnek yüzeyinde bir kontrast farkı meydana gelmekte ve buna bağlı olarak da üç boyutlu görüntü oluşmaktadır. İletken olmayan yüzeyler elektron bombardımanı esnasında negatif yüklenmekte ve görüntü elde edilememektedir. İletken olmayan örneklerin üzeri iletken olan altın, platin veya karbon ile kaplandığında yüzey iletken bir özellik kazanmakta ve yüzeyden yansıyan ikincil elektronlar sayesinde üç

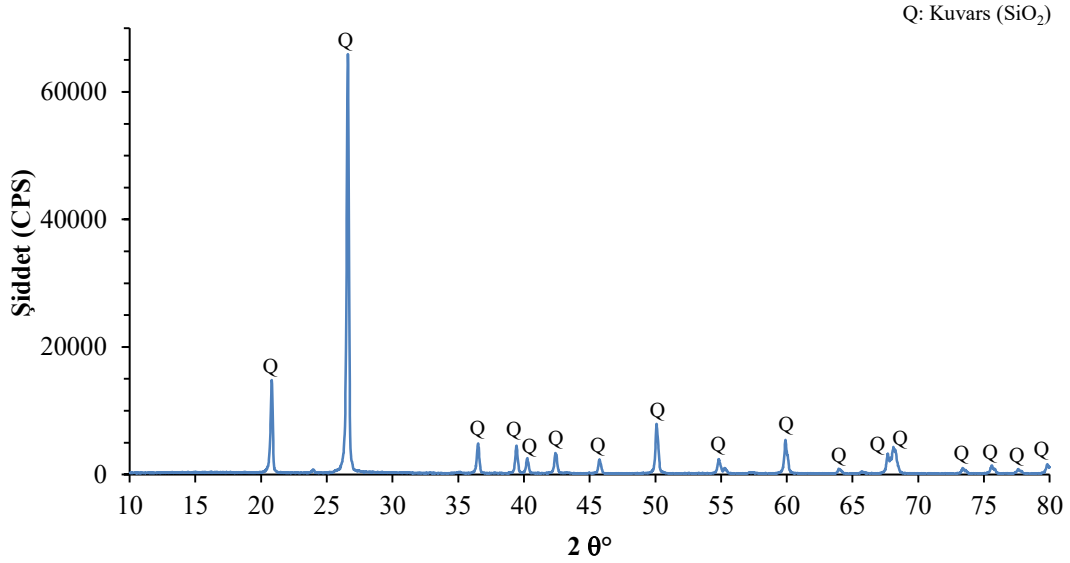
boyutlu topografik görüntüler elde edilebilmektedir. Çalışmada kullanılan mineraller iletken olmadıklarından yüzeyleri altın ile kaplanmış ve topografik görüntüleri elde edilebilmiştir. Altın en iyi ikincil elektron oluşturan elementtir. Çukur yerlerden yansıyan ikincil elektronların sayısı yüksek yerlere nazaran daha az olduğundan yüzey topografyasının düz olmadığı ve yükselti farkının fazla olduğu bölgelerde çukur yerlerden element haritalaması yapılamamaktadır. Şekil 3.6 c’de görülen haritalama çalışmasında çukur bölgelerin renklenmemesinin nedeni bu bölgelerden yeterli X ışınları yansımamış olmasıdır.

SEM’de EDX dedektörü kullanılarak yapılan haritalama işlemi, malzeme yüzeyinde yer alan elementlere özgü yansıyan X-ışınlarının yapay olarak renklendirilmesi ile yapılmaktadır. Renkler cihazın ayarına bağlı olarak ilk minerali kırmızı, ikincisini yeşil, üçüncüsünü mavi vb. olacak şekilde renklendirmektedir. Renkler minerale özgü olmayıp cihazın programından kaynaklanmaktadır. Görüntü üzerindeki beyaz kare içerisindeki SE simgesi ise arka plandaki görüntünün ikincil elektronlardan elde edilen topografik görüntü olduğunu ifade etmektedir. Bütün bu bilgilere dayanarak feldspat örneğinde element dağılımının potasyum açısından homojen olmadığını söyleyebiliriz. Skalada verilen her bir minerale özgü rengin örnek üzerinde net olarak görülmemesinin sebebi, mineral dağılımının homojen olmasından dolayı renklerin girişim yapmasından kaynaklanmaktadır.



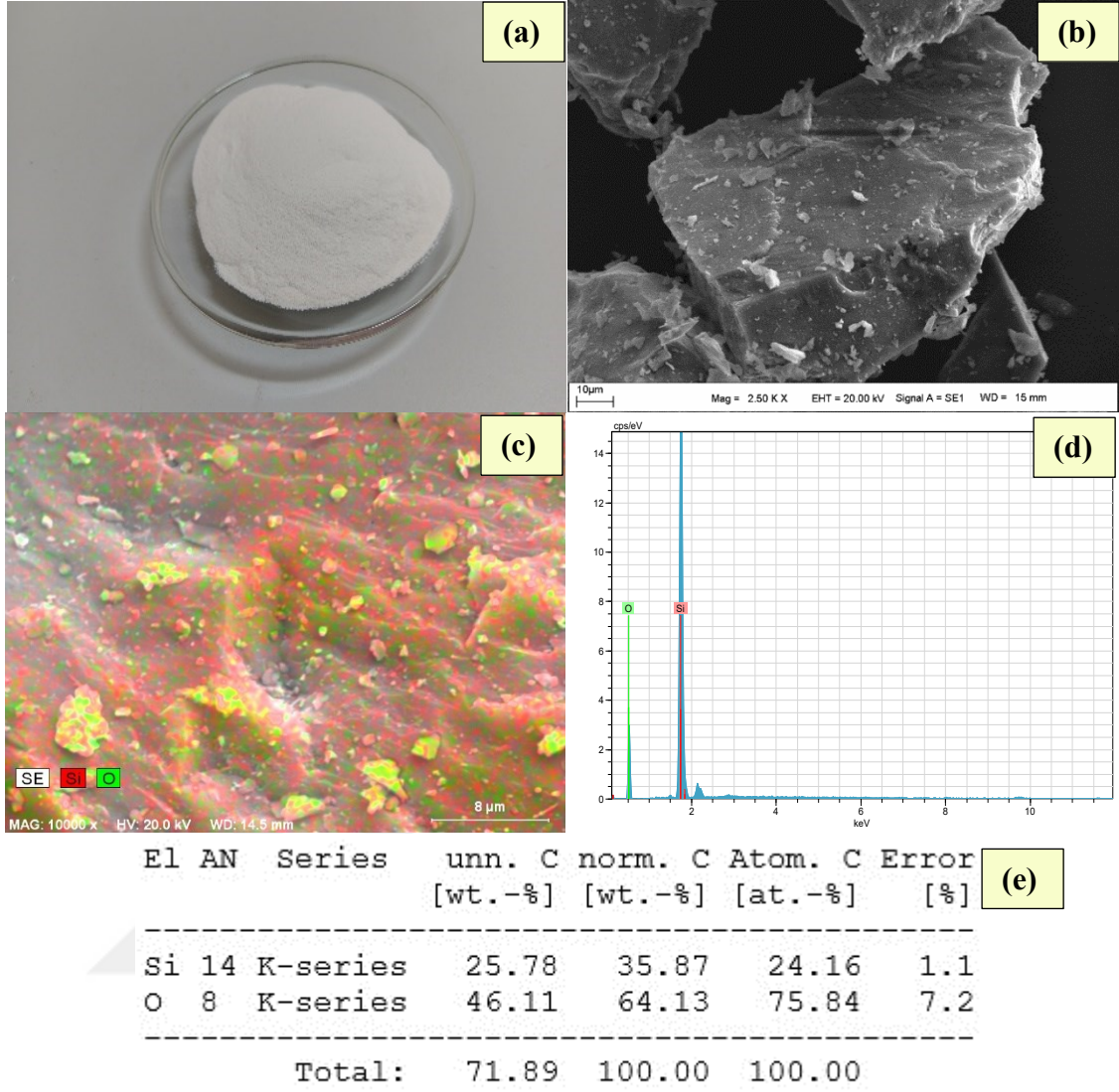
Şekil 3.6. Tez çalışmasında kullanılan feldspat örnekleri (a), bu örneklerle ait SEM görüntüleri ((b), (c)), örneklerin EDX analiz sonuçları ((d), (e))

Şekil 3.7 kuvars örneklerine ait XRD analiz sonuçlarını içermektedir. Bu sonuçlara göre riyolit cevheri içerisinde mikroskop yardımıyla elle seçilen kuvars (SiO_2) örneklerinde yabancı kristallere ait herhangi bir pike rastlanmamıştır.



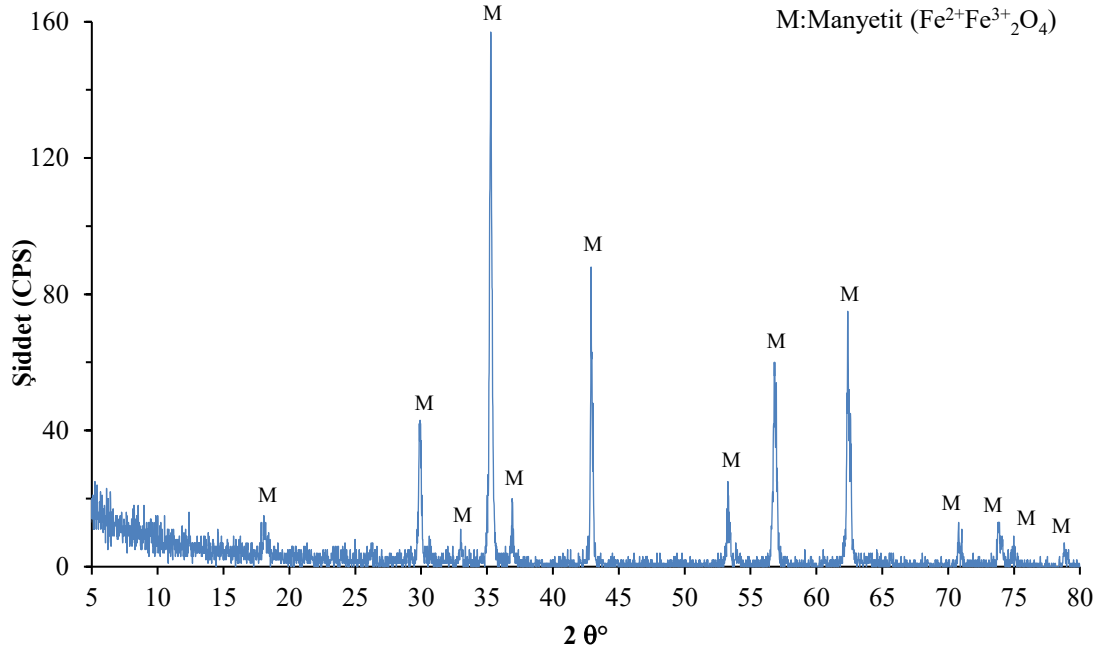
Şekil 3.7. Saf kuvars mineraline ait XRD deseni

Şekil 3.8’de kuvars mineraline ait SEM/EDX analiz sonuçları yer almaktadır. Şekil 3.8 c’de silisyuma ait kırmızı renklendirme ve oksijene ait yeşil renklendirmenin üst üste çakışması sonucu sarı renk meydana gelmiş görüntü alınan tüm yüzeyin sarı olmasına sebep olmuştur. Bazı bölgelerin yeşil görünmesi element dağılımının heterojen olmasından değil daha önce de belirtildiği gibi yükseltinin fazla olduğu yerlerden çukurlara nazaran daha fazla elektron saçılımı olmasından kaynaklanmaktadır. Kuvars a ait XRD, element analizi, EDX analizi ve haritalama çalışmalarından görüldüğü gibi çalışmada kullanılan kuvars son derece saftır.



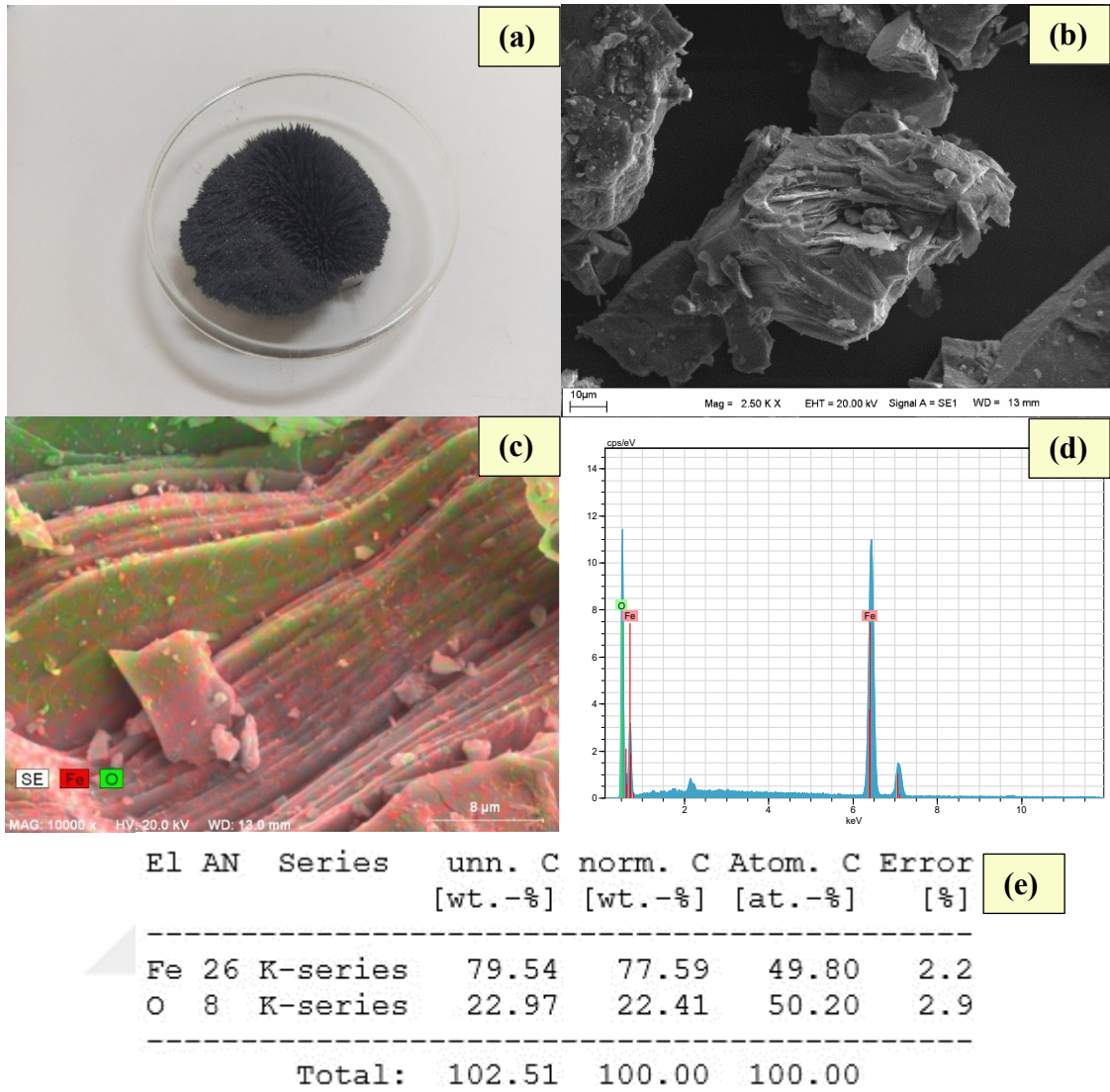
Şekil 3.8. Tez çalışmasında kullanılan kuvars örnekleri (a), bu örneklerle ait SEM görüntüleri ((b), (c)), örneklerin EDX analiz sonuçları ((d), (e))

Şekil 3.9 manyetit örneklerine ait XRD analiz sonuçlarını içermektedir. Bu sonuçlara göre riolit cevheri içerisinde mikroskop ve güçlü mıknatıslar yardımıyla elle seçilen manyetit ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) örneklerinde yabancı kristallere ait herhangi bir pike rastlanmamıştır.



Şekil 3.9. Saf manyetit mineraline ait XRD deseni

Şekil 3.10'da tez kapsamında kullanılan manyetite ait fotoğraf, SEM fotoğrafı, haritalama ve EDX analiz sonuçları yer almaktadır. Tüm bu fotoğraflardan da anlaşılacağı üzere kullanılan manyetit son derece saf olup kristal yapısı açıkça görülmektedir. Şekil 3.10 c'de görülen haritalama fotoğrafında renklerin homojen olmayışı yüzey topografyasının çok engebeli ve yüksek yerler ile çukur yerler arasındaki yükselti farkının fazla olmasından kaynaklanmaktadır.



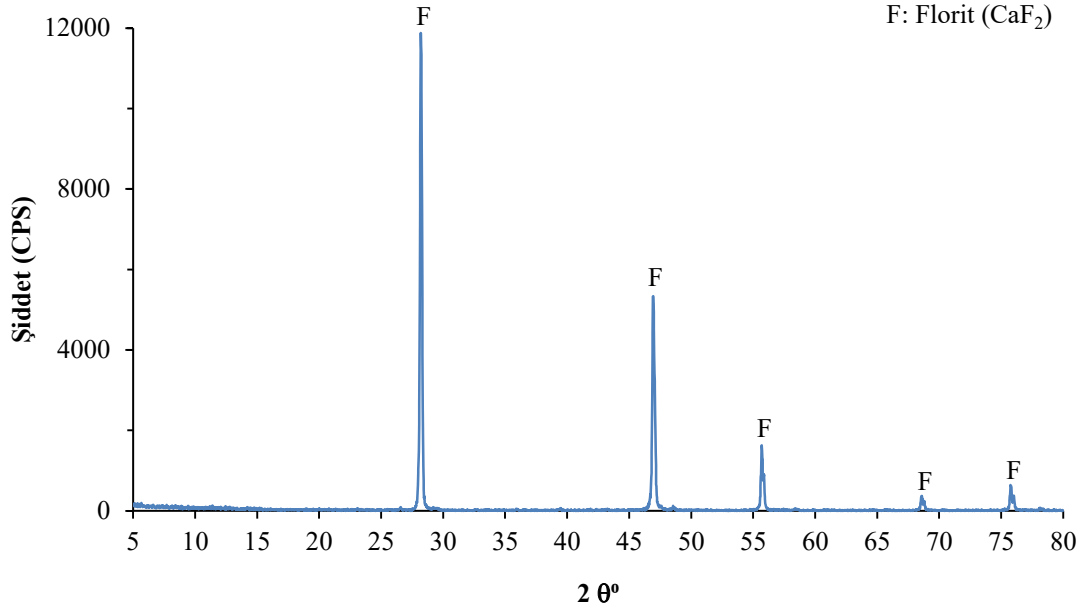
Şekil 3.10. Tez çalışmasında kullanılan manyetit örnekleri (a), bu örneklerle ait SEM görüntüleri ((b), (c)), örneklerin EDX analiz sonuçları ((d), (e))

3.1.2. Başören floriti

Florit cevheri Malatya-Kuluncak-Başören bölgesinden temin edilmiştir (Şekil 3.1). Saf florit ve kalsit mineralleri ise bu cevher içerisinde elle seçilerek elde edilmiştir. Çizelge 3.2 saf florit mineraline ait kimyasal analiz sonuçlarını, Şekil 3.11 ise XRD desenlerini içermektedir. XRD analiz sonuçlarına göre; elle seçilen florit (CaF_2) örneklerinde yabancı kristallere ait herhangi bir pike rastlanmamıştır. Kimyasal analiz sonuçlarına göre, florit örneği %72,50 CaO içermektedir.

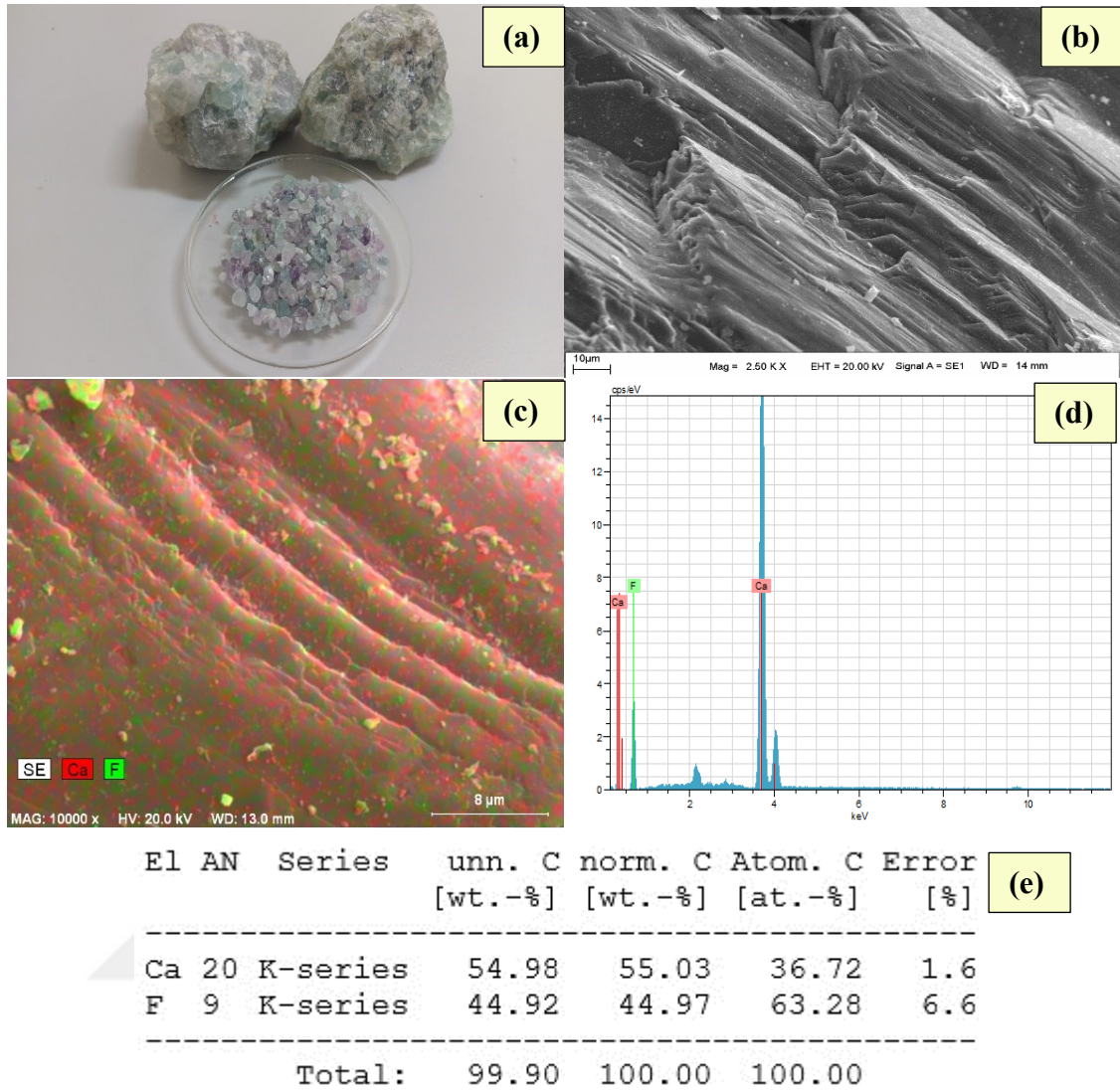
Çizelge 3.2. Saf florit mineraline ait kimyasal analiz sonuçları

SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	MnO (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	LOI (%)
0,07	0,09	<0,04	<0,01	72,50	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,002	0,7



Şekil 3.11. Saf florit mineraline ait XRD deseni

Şekil 3.12 a’da çalışmada kullanılan florit mineralinin fotoğrafı, b’de SEM görüntüsü, c’de element dağılımını gösteren haritalama ve d ve e’de ise EDX analiz sonuçları yer almaktadır. Floritin kristal yapısı, element dağılımı, EDX, XRD ve element analiz sonuçlarından görüldüğü üzere son derece saftır. Şekil 3.12 c’de görülen SEM haritalama fotoğrafındaki yer yer farklı renk dağılımı mineral içerisindeki elementlerin dağılımının homojen olmamasından değil, yüzey topografyasının engebeli olmasından kaynaklanmaktadır.

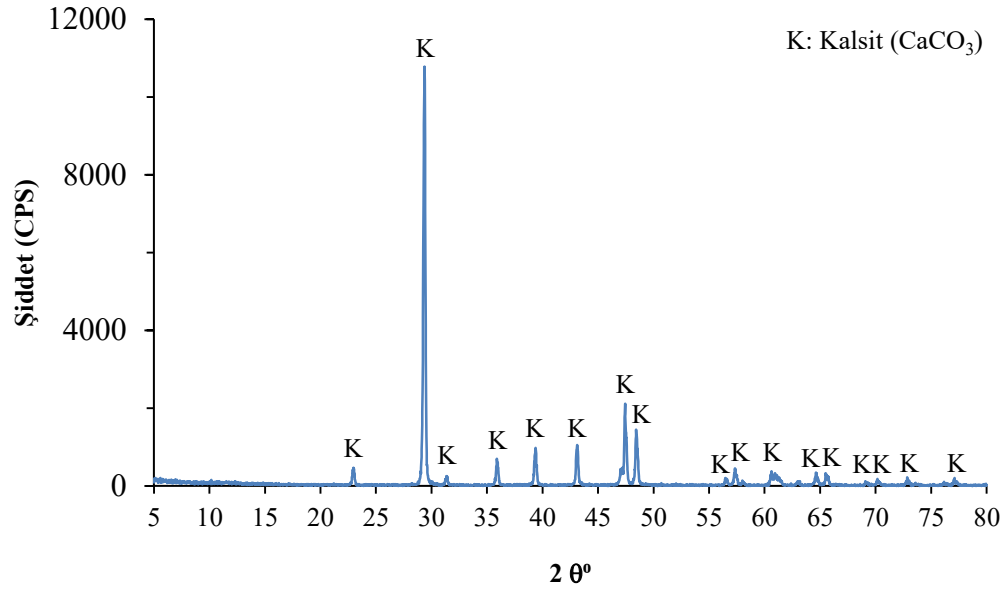


Şekil 3.12. Tez çalışmasında kullanılan florit örnekleri (a), bu örneklerle ait SEM görüntüleri ((b), (c)), örneklerin EDX analiz sonuçları ((d), (e))

Çizelge 3.3 saf kalsit (CaCO_3) mineraline ait kimyasal analiz sonuçlarını, Şekil 3.13 bu örneklerle ait XRD desenlerini içermektedir. XRD analiz sonuçlarına göre; elle seçilen kalsit (CaCO_3) örneklerinde yabancı kristallere ait herhangi bir pike rastlanmamıştır. Kimyasal analiz sonuçlarına göre, %43,4 kızdırma kaybına sahip olan kalsit örneği %55,90 CaO içermektedir.

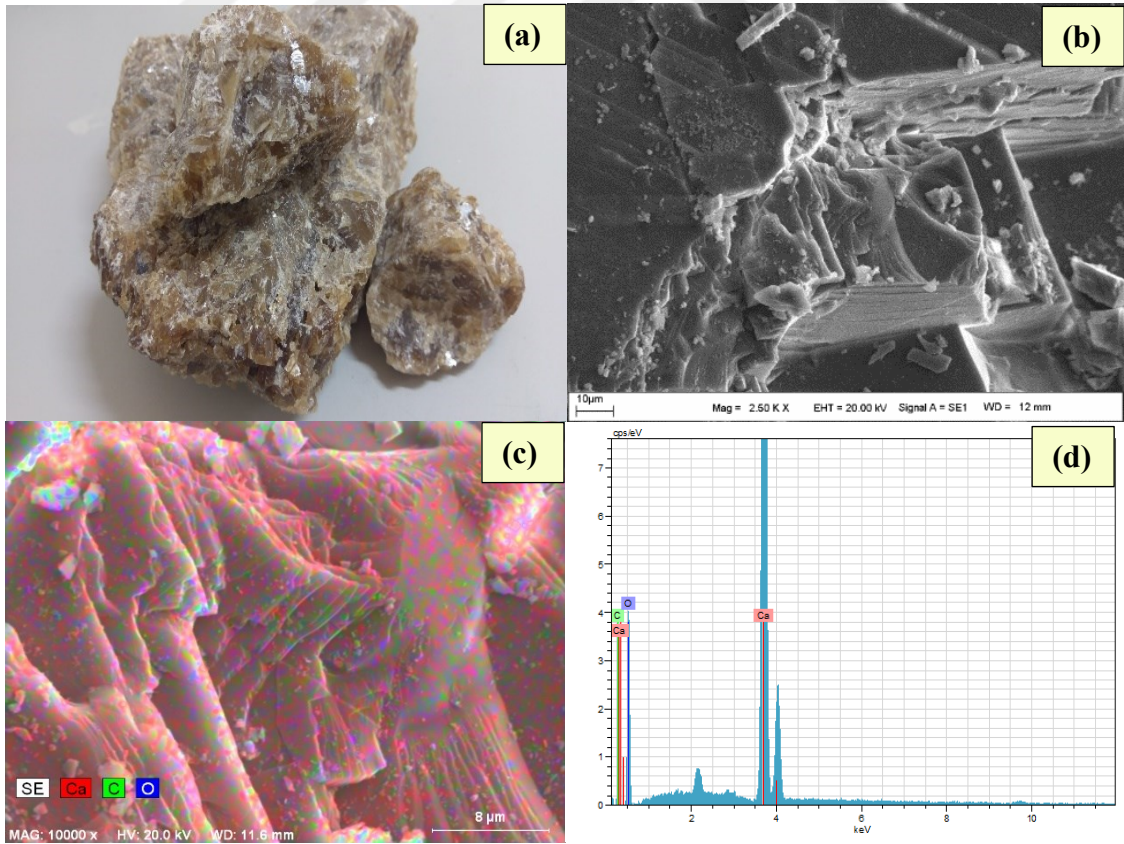
Çizelge 3.3. Saf kalsit mineraline ait kimyasal analiz sonuçları

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	LOI
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
0,39	0,25	<0,04	0,09	55,90	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,002	43,4



Şekil 3.13. Saf kalsit mineraline ait XRD deseni

Şekil 3.14'te tez çalışmasında kullanılan kalsit (CaCO_3) mineraline ait fotoğraf ve SEM/EDX analiz sonuçları yer almaktadır. SEM, XRD ve element analizi verilerinden elde edilen sonuçlardan görüleceği üzere mineral son derece saf ve kristalin yapıdadır.



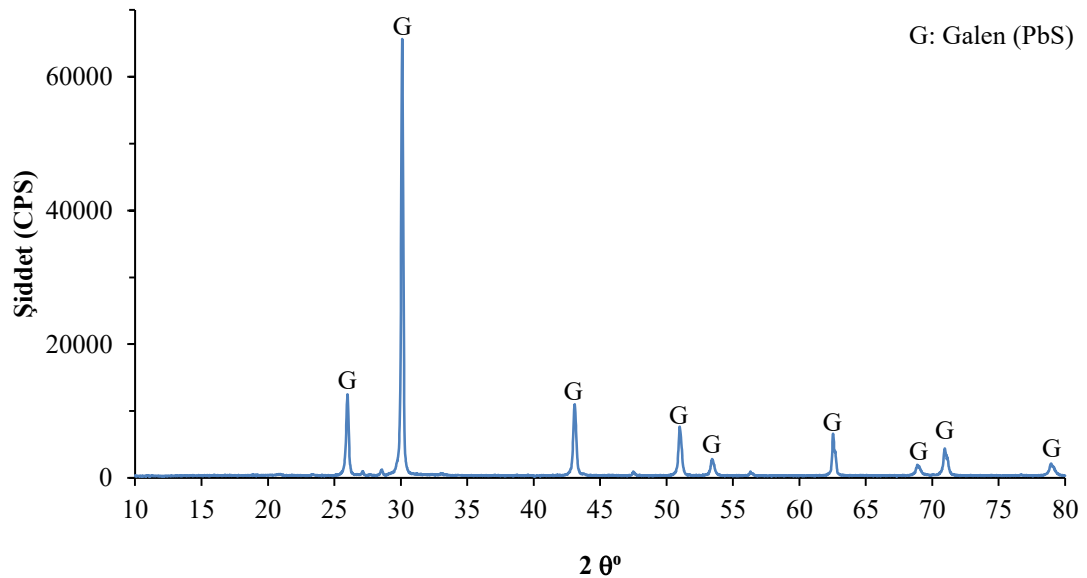
Şekil 3.14. Tez çalışmasında kullanılan kalsit örnekleri (a), bu örnekler için SEM görüntüleri ((b), (c)), örneklerin EDX analiz sonuçları (d)

3.1.3. Görgü kurşun-çinko cevheri

Kurşun-Çinko cevheri Malatya-Yeşilyurt-Görgü bölgesinden temin edilmiştir (Şekil 3.1). Saf galen, simitsonit ve dolomit mineralleri ise kurşun-çinko cevherlerinden elle seçilerek elde edilmiştir. Çizelge 3.4 saf galen (PbS) mineraline ait kimyasal analiz sonuçlarını, Şekil 3.15 bu örneklerle ait XRD desenlerini içermektedir. XRD analiz sonuçlarına göre; elle seçilen galen (PbS) örneklerinde yabancı kristallere ait herhangi bir pike rastlanmamıştır. Kimyasal analiz sonuçlarına göre, galen örneği %25'ten fazla kurşun (Pb) içermektedir.

Çizelge 3.4. Saf galen mineraline ait kimyasal analiz sonuçları

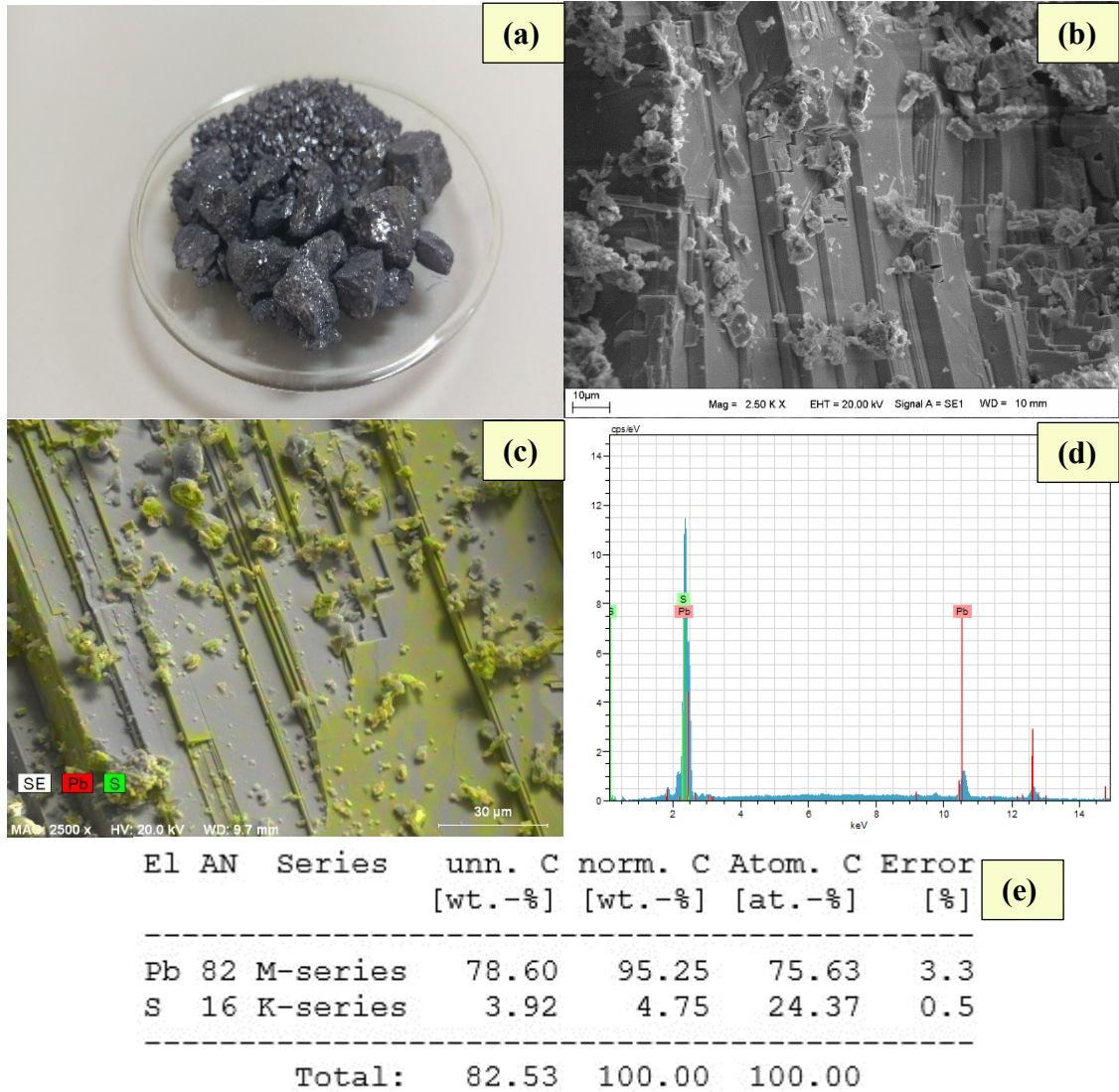
SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)
<0,01	<0,01	0,57	<0,01	0,02	<0,01	0,01	<0,01
P ₂ O ₅ (%)	MnO (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	Ba (%)	Cu (%)	Pb (%)	Zn (%)	LOI (%)
<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	>25,00	1,11	-



Şekil 3.15. Saf galen mineraline ait XRD deseni

Şekil 3.16'da tez çalışmasında kullanılan galen mineraline özgü fotoğraf ve SEM/EDX analiz sonuçları yer almaktadır. Şekil 3.16 c'de görülen SEM haritalama görüntüsünde, mineral yüzeyinde cihazın otomatik olarak verdiği element renklendirmesinden farklı

olarak sarı renk görülmektedir. Bunun nedeni renk skalasında kırmızı ile yeşil rengin karışımının sarı renk vermesidir. Diğer minerallerin renk dağılımından farklı olarak galen mineralindeki haritalama renginin homojen olması EDX analizinin yapıldığı yüzeyin düz olmasından kaynaklanmaktadır. Tüm yüzeyin homojen olarak renklenmemesinin nedeni yükselti farkına bağlı olarak yüksek bölgelerden daha fazla X-ışını yansımaları ve çukur yerlerden yansıyan X-ışınlarının cihazın duyarlık sınırı altında kalmasından kaynaklanmaktadır.

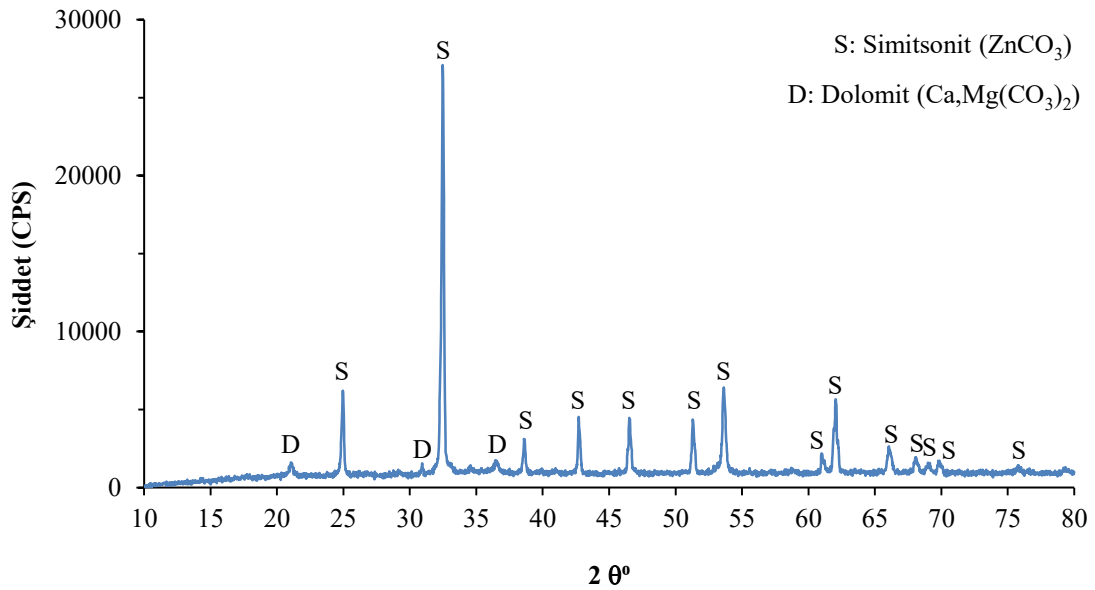


Şekil 3.16. Tez çalışmasında kullanılan galen örnekleri (a), bu örneklerle ait SEM görüntüleri ((b), (c)), örneklerin EDX analiz sonuçları ((d), (e))

Çizelge 3.5 saf simitsonit (ZnCO_3) mineraline ait kimyasal analiz sonuçlarını, Şekil 3.17 bu örneklerle ait XRD desenlerini içermektedir. XRD analiz sonuçlarına göre; elle seçilen simitsonit (ZnCO_3) örneklerinde az da olsa dolomit minerali tespit edilmiştir. Kimyasal analiz sonuçlarına göre simitsonit örneği %24'ten fazla çinko (Zn) içermektedir.

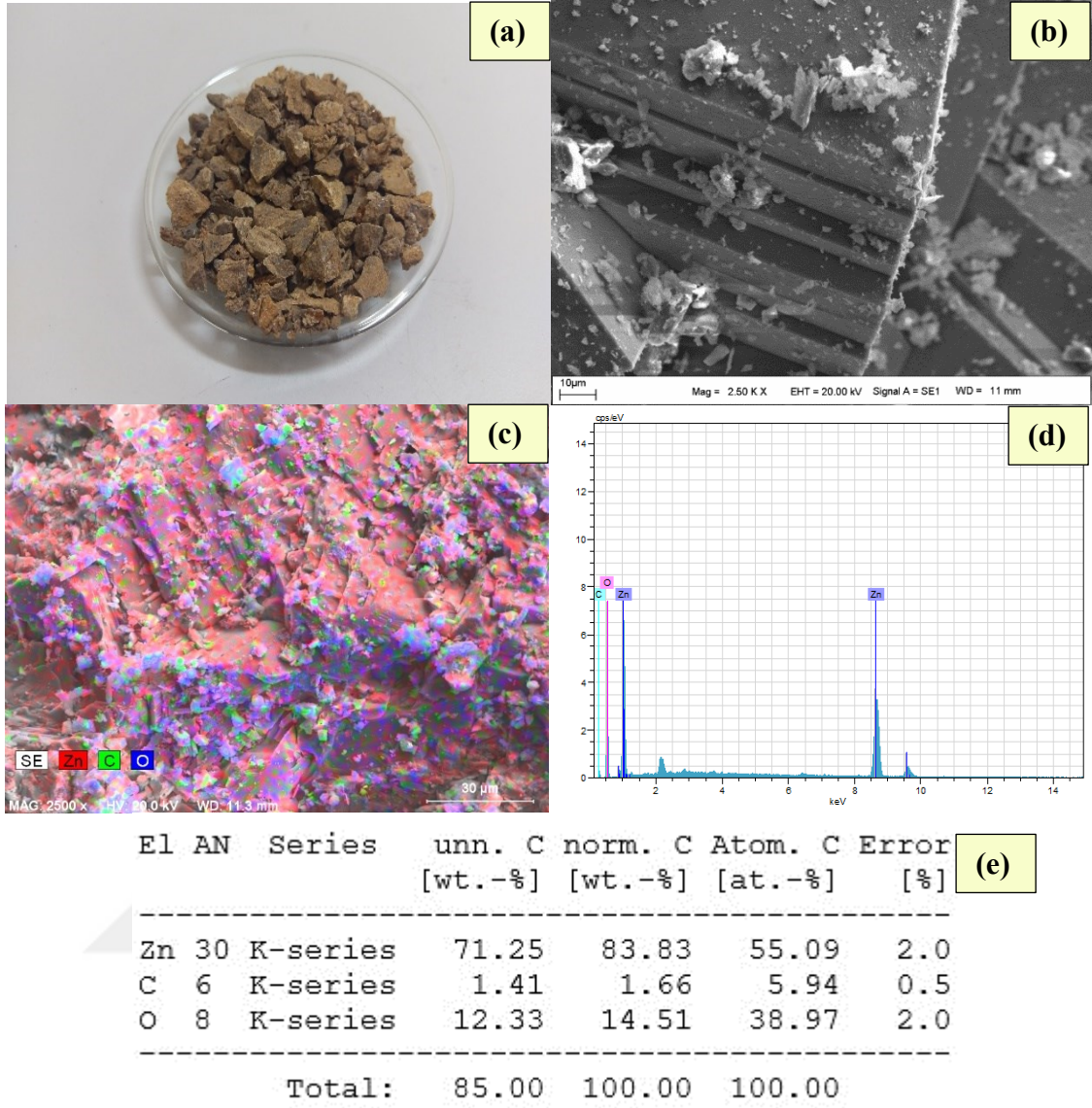
Çizelge 3.5. Saf simitsonit mineraline ait kimyasal analiz sonuçları

SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)
2,91	1,12	16,23	0,38	0,69	0,34	0,30	0,09
P ₂ O ₅ (%)	MnO (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	Ba (%)	Cu (%)	Pb (%)	Zn (%)	LOI (%)
0,12	0,30	<0,01	0,35	<0,01	2,35	>24	28,1



Şekil 3.17. Saf simitsonit mineraline ait XRD deseni

Şekil 3.18’de tez çalışmasında kullanılan simitsonit mineraline ait fotoğraf ve SEM/EDX analiz sonuçları yer almaktadır. Şekil 3.18 b’de mineralin kırılma sonucu düzgün kristal yapısı görülmektedir. Fotoğraf üzerinde görülen parlaklıklar, mineralin sert olmasından dolayı kırılma esnasında saçılan mineral parçalarının yüzeyde birikmesinden kaynaklanmaktadır. SEM’den elde edilen topografik görüntülerdeki kontrast farkının fazla olması, yüzeyin engebesinden ve keskin kenarlardan saçılan ikincil elektronların fazla olmasından dolayıdır. SEM fotoğrafındaki toz zerrecikleri gibi görülen parlaklıkları, safsızlık değil kırılma esnasındaki parçacıklardır. Bu parçacıklar Şekil 3.18 c’de görülen haritalama görüntüsünde de safsızlık gibi dursa da, renk dağılımındaki farklılık resim alınan bölgenin yüzey topografyasının düz olmamasından kaynaklanmaktadır. EDX, XRD ve element analizlerinden görüldüğü gibi simitsonit minerali son derece saftır.

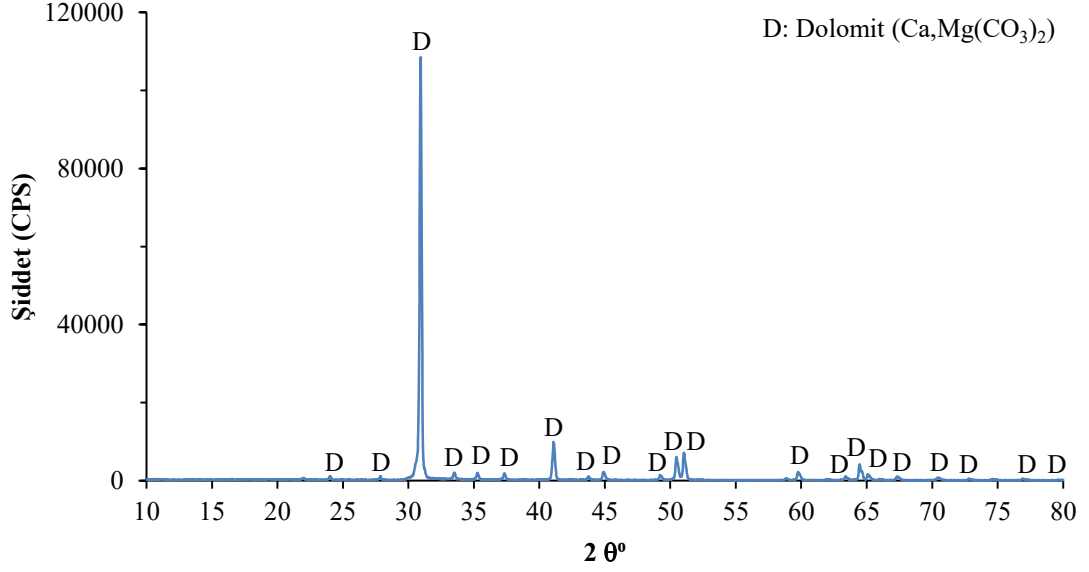


Şekil 3.18. Tez çalışmasında kullanılan simonit örnekleri (a), bu örnekler için SEM görüntüleri ((b), (c)), örneklerin EDX analiz sonuçları ((d), (e))

Çizelge 3.6 saf dolomit ($\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$) mineraline ait kimyasal analiz sonuçlarını, Şekil 3.19 bu örnekler için XRD desenlerini içermektedir. XRD analiz sonuçlarına göre; elde edilen dolomit ($\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$) örneklerinde yabancı kristallere ait herhangi bir pike rastlanmamıştır. Kimyasal analiz sonuçlarına göre dolomit örneğinin CaO ve MgO oranları sırasıyla %30,93 ve %21,49'dur.

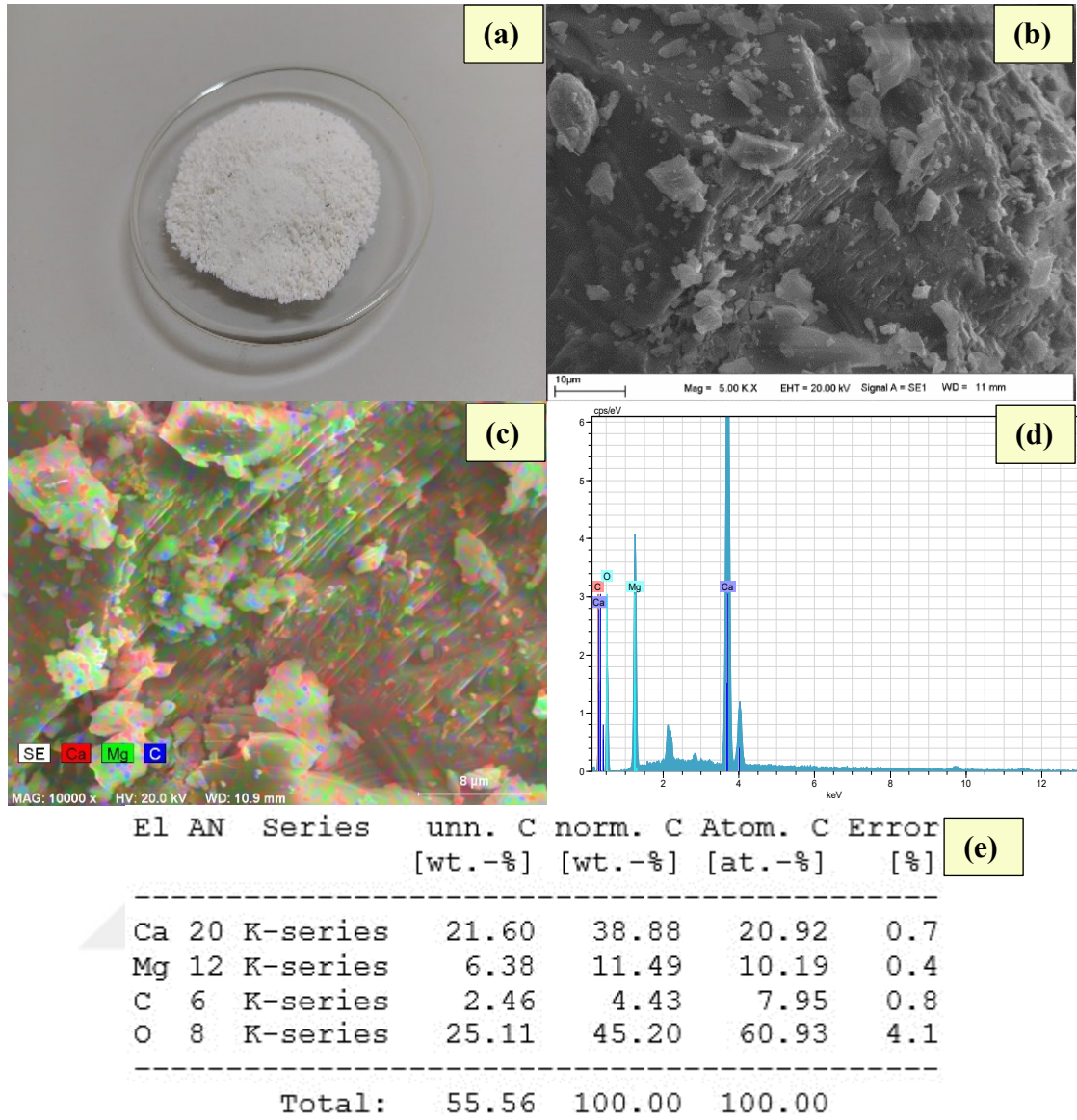
Çizelge 3.6. Saf dolomit mineraline ait kimyasal analiz sonuçları

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	LOI
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
0,02	<0,01	<0,04	21,49	30,93	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,002	47,2



Şekil 3.19. Saf dolomit mineraline ait XRD deseni

Şekil 3.20’de tez çalışmasında kullanılan dolomit ($\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$) mineraline ait fotoğraf ve SEM/EDX analiz sonuçları yer almaktadır. Tüm bu fotoğraflardan da anlaşılacağı üzere kullanılan dolomit son derece saf olup kristal yapısı açıkça görülmektedir. Şekil 3.20 b’de görülen parçacıklar, safsızlık değil kırılma esnasındaki oluşmuş parçacıklardır. Şekil 3.20 c’de görülen haritalama fotoğrafında renklerin homojen olmayışı yüzey topografyasının çok engebeli ve yüksek yerler ile çukur yerler arasındaki yükselti farkının fazla olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.20. Tez çalışmasında kullanılan dolomit örnekleri (a), bu örneklerle ait SEM görüntüleri ((b), (c)), örneklerin EDX analiz sonuçları ((d), (e))

3.2. Yöntem

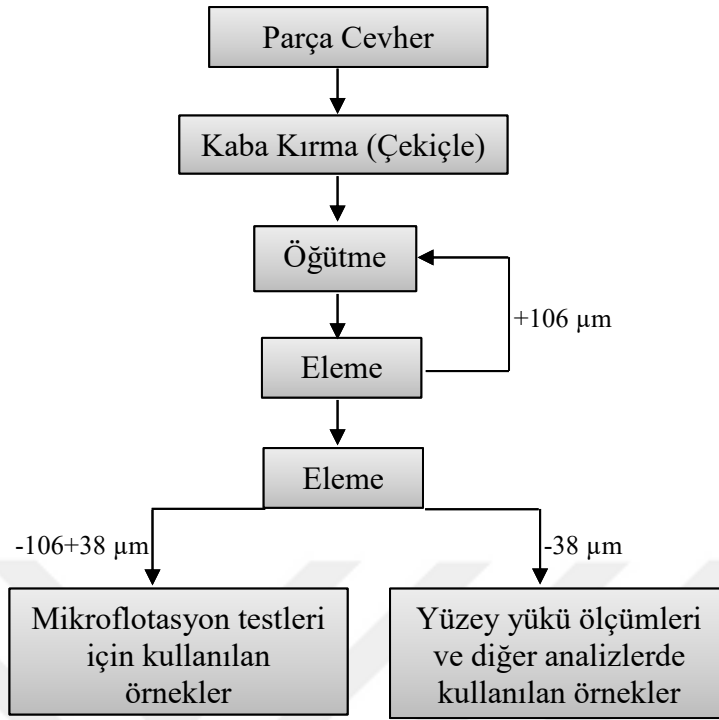
“PAMAM Dendrimerlerin Flotasyon Davranışlarının Endüstriyel Minerallerde Araştırılması” başlıklı bu tez çalışmasında; çeşitli sahalardan temin edilen saf doğal mineraller ve bazı saf metal tuzları, üretilen mikroflotasyon cihazıyla PAMAM dendrimerler kullanılarak yüzdürülmüştür. Flotasyon davranışlarının açıklanması için zeta potansiyel ölçümleri ve flotasyon verim hesaplamaları yapılmış, FT-IR analizlerinden yararlanılmıştır. Ayrıca, sentezlenen dendrimerlerin flotasyon performansını ortaya koymak için, sık kullanılan ticari toplayıcılarla kıyaslamaları yapılmıştır. Şekil 3.21 bahsedilen tüm çalışma aşamalarını ve bu aşamalarda kullanılan yöntemleri özetlemektedir.



Şekil 3.21. Tez çalışmasında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ve veri toplama yöntemleri

3.2.1. Numune temini ve hazırlanması

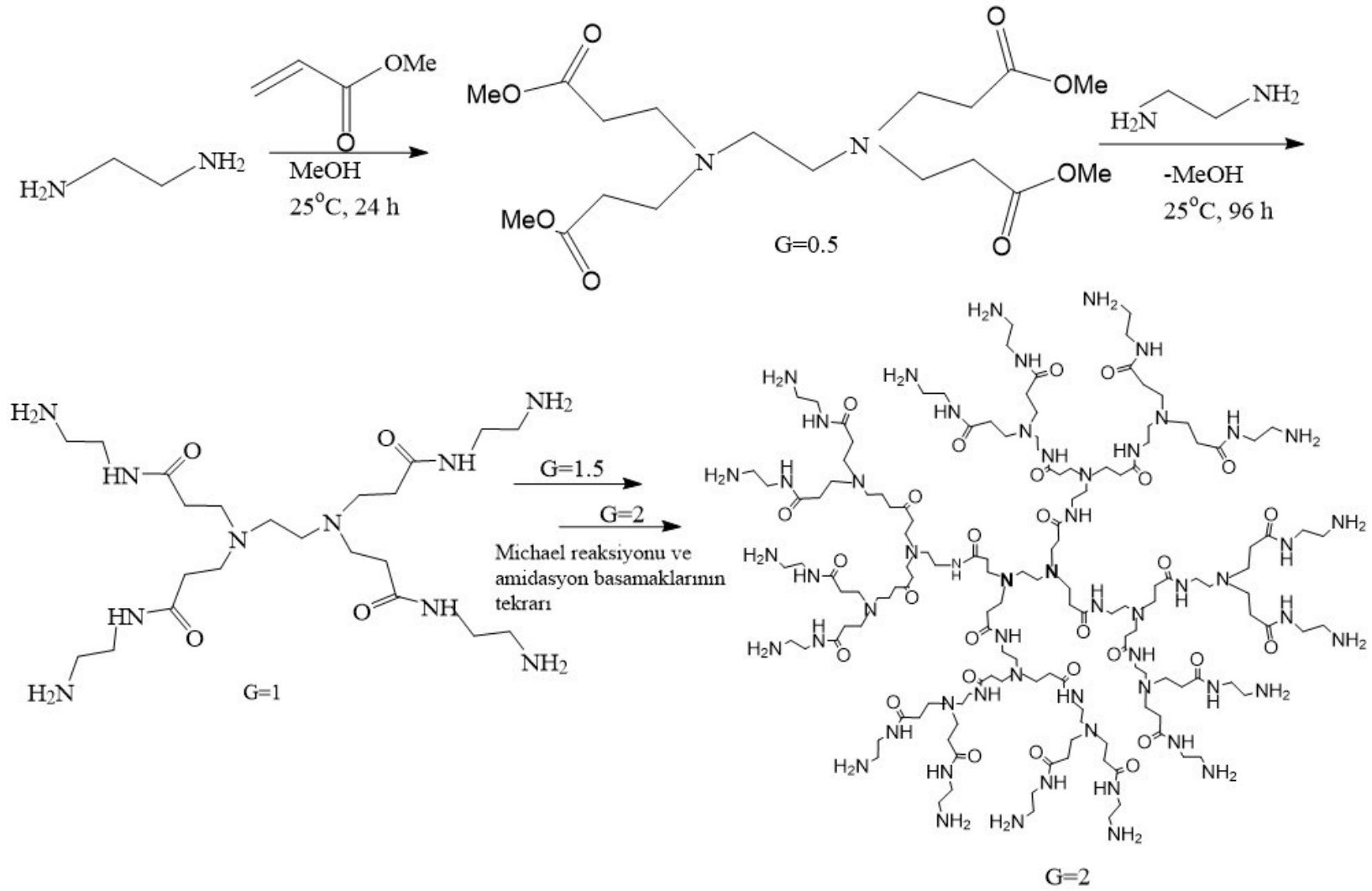
Ortalama parça boyu 20 cm olan cevher örnekleri özel alaşımlı çelikten üretilmiş çekiç yardımıyla kırılarak, öğütme için uygun boyuta getirilmiştir. Örneklerin saflığını korumak (öğütücü ortamın aşınmasıyla kirlenmenin en aza indirilebilmesi) ve verimi artırmak için öğütme işlemleri, seramik bilyalı değirmende yaş olarak gerçekleştirilmiştir. Belirli sürelerde çalıştırılan değirmen durdurularak cevher tozları, 106 mikronluk ve 38 mikronluk eleklerden elenmiştir. -106+38 μm arası ürün mikroflotasyon testlerinde, -38 μm ürün ise yüzey yükü ölçümleri ve diğer tanımlama yöntemlerinde kullanılmıştır. Elde edilen tozlar ağzı kapalı plastik kaplar içerisinde muhafaza edilmiştir. Örnekler ilgili deneylerden hemen önce öğütülerek yeni yüzeyler oluşturulmuş ve böylece toplayıcı adsorpsiyonu sağlanmıştır. Numune hazırlanması akım şeması ise Şekil 3.22’de verilmiştir.



Şekil 3.22. Numune hazırlama akım şeması

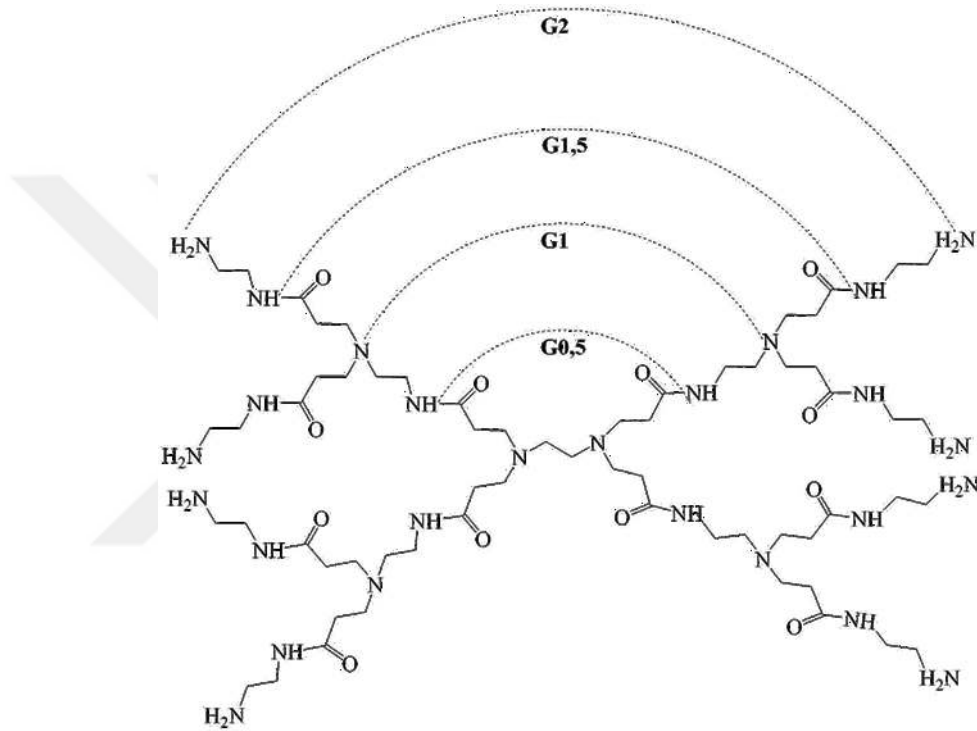
3.2.2. Dendrimer sentez işlemleri

Tez çalışmalarında kullanılan etilen diamin korlu PAMAM dendrimerler divergent yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentez, etilen daimin ile metil akrilat arasında ard arda gerçekleşen Michael katılması ve amidasyon reaksiyonuyla yapılmıştır (Şekil 3.23). Reaksiyon balonuna ilk aşamada molce 1:4 oranında etilen daimin ve metil akrilat konulmuş ve fraksiyonlu destilasyon sistemi oluşturulmuştur. Bu aşamada çözücü olarak metanol kullanılmıştır. Balon içeriği 24 saat oda sıcaklığında karıştırılmış sonra sıcaklık 70°C'ye çıkartılarak 5 saat boyunca reaksiyon ortamındaki metanol destilasyonla uzaklaştırılmıştır. Bu işlem tüm metanol uzaklaşınca kadar sürdürülmüştür. Böylece G0,5 jenerasyon dendrimer elde edilmiştir. Ardından reaksiyon kabına etilen diaminin molce ilk miktarının 4 katı konulmuş ve çözgen kullanılmadan oda sıcaklığında 96 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon balonu tekrar 70°C'ye kadar ısıtılarak bu defa amidasyon reaksiyonu sonucu olarak açığa çıkan metanol ortamdan uzaklaştırılmıştır. Bu işlem tüm metanol uzaklaştırılınca kadar 5 saat sürdürülmüştür. Böylece G1 jenerasyon PAMAM dendrimer elde edilmiştir. İşlem ard arda tekrarlanarak NH₂ fonksiyonel G2 jenerasyon PAMAM dendrimer sentezlenmiştir.



Şekil 3.23. PAMAM dendrimer sentezi

Tez çalışmalarında, dendrimer sentezi ikinci jenerasyona kadar sürdürülmüştür Şekil 3.24). Dendrimerlerin sentezi ve saflaştırılması her bir jenerasyonda daha da zorlaştığından maliyet/fayda prensibine göre 2. jenerasyon PAMAM dendrimerin yeterli olacağı kanaati ile hareket edilmiştir. 2. jenerasyon PAMAM dendrimerde aktif 16 NH_2 grubu bulunmaktadır. Bu da lineer yapıli olanlara göre 16 kat daha aktif olacağı anlamına gelmektedir. Ayrıca jenersayon sayısı arttıkça sterik engeller meydana gelmektedir.



Şekil 3.24. PAMAM dendrimer jenerasyonları

3.2.3. Zeta potansiyel ölçüm çalışmaları

Zeta potansiyel ölçümleri Malvern marka Nano-ZS model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sık kullanılan ticari toplayıcılar ve sentezlenen dendrimerler varlığında her bir mineral için ayrı ayrı kaydedilmiştir. Ölçüm için 1 gr cevher örneği 0,01 M KCl çözeltisine eklenmiştir. 5 dakika karıştırma işleminden sonra 15 dakika tanelerin çökmesi için beklenmiştir. Kolloidal taneler cam pipet aracılığı ile çözeltinin üst kısmından alınmış ve HCl ya da NaOH kullanılarak pH ayarlaması yapılmıştır. Her bir ölçüm 5'er kez tekrar edilmiş ve bu ölçümlerin ortalaması zetapotansiyel olarak kaydedilmiştir.

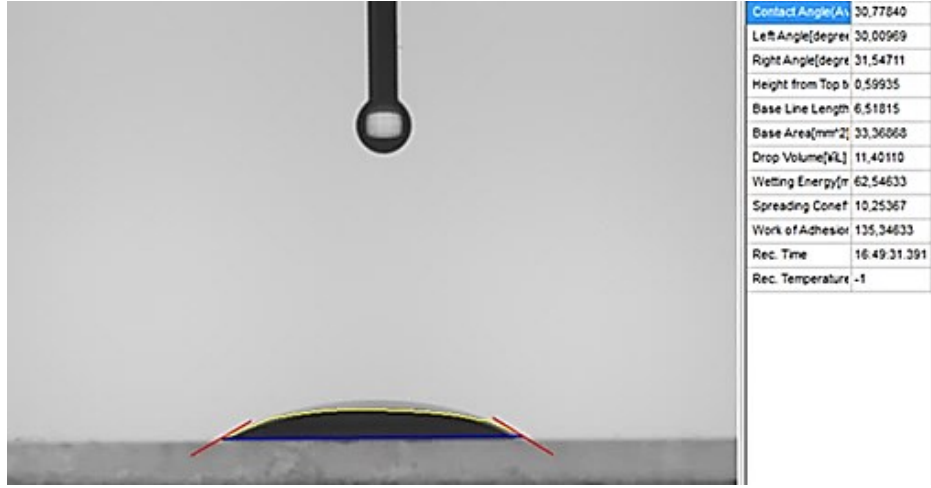
3.2.4. Temas açısı ölçüm çalışmaları

Temas açısı bir yüzeyin hidrofobik ya da hidrofilikliğı hakkında bilgi veren son derece önemli, ulaşılması kolay, basit ve kullanışlı bir yöntemdir. Bir mineralin temas açısı ne kadar büyükse o kadar hidrofobik demektir. Hidrofobikliğin yüksek olması ise mineralin ne kadar kolay yüzebilirliğinin bir ölçüsüdür.

Katı bir yüzey üzerindeki su damlasının yüzey ile yaptığı temas açısının değeri aynı zamanda katının yüzey enerjisinin büyüklüğü hakkında bilgi edinmemizi sağlar. Yüzey gerilimi (σ) sıvıların yüzeyindeki dengelenmemiş kuvvetlerden ve yüzey alanlarını küçültmek istemelerinden kaynaklanan bir olayken yüzey enerjisi (γ) yüzeydeki moleküllerin yığın yapıya göre dengelenmemiş kuvvetlere sahip olmasından dolayı sahip olduğu ekstra enerjiyi ifade eder. Hem yüzey gerilimi hem de yüzey enerjisinin birimi aynı (N/M) olmasına rağmen yüzey enerjisi skaler bir büyüklükken yüzey gerilimi ikinci dereceden bir tensördür. Sıvılar için yüzey gerilimi ve yüzey enerjisi aynı anlamda kullanılabilirken katılar için yüzey gerilimi terimi kullanılamaz. Yüzey gerilimi birçok yöntemle doğrudan ölçülebilirken yüzey enerjisi doğrudan ölçülemez. Yüzey enerjisi, katı yüzey üzerindeki sıvı damlasının yüzey ile yaptığı temas açısına bağlı olarak ölçülmekte olup bu amaçla kullanılacak evrensel bir sıvı ve yöntem henüz mevcut değildir. Dolayısıyla kullanılan yöntem ve sıvıya bağlı olarak temas açısı değişmektedir. Minerallerin temas açıları ise, ölçüm tekniklerine, numune hazırlama prosedürüne, pürüzlülüğe, orijine, bir numunenin yüzey yapısına ve pH'a bağlı olarak değişmektedir. En yaygın kullanılan sıvı saf su ve denklem ise modifiye Young's denklemidir.

$$\gamma_{\text{örnek}} = \gamma_{\text{su}} [(\cos\theta + 1)/2]^2$$

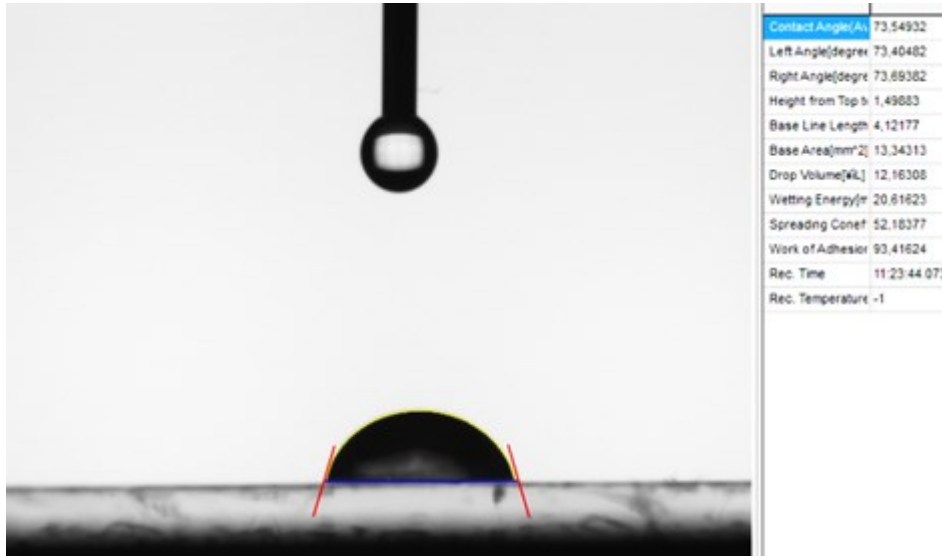
Tez kapsamında kullanılan minerallerden kayaç olarak elde edilebilenlerin (Florit, kalsit, galen, simitsonit ve dolomit) temas açıları herhangi bir işlem görmeden düz bir yüzey elde edilerek saf su ile ölçülmüştür (Şekil 3.25 - Şekil 3.29).



Şekil 3.25. Florit mineraline ait temas açısı



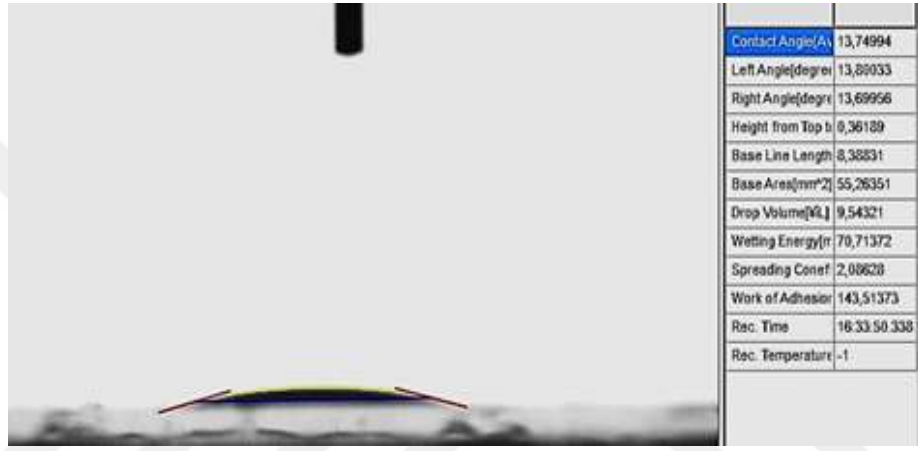
Şekil 3.26. Kalsit mineraline ait temas açısı



Şekil 3.27. Galen mineraline ait temas açısı



Şekil 3.28. Simitsonit mineraline ait temas açısı



Şekil 3.29. Dolomit mineraline ait temas açısı

3.2.5. Mikroflotasyon çalışmaları

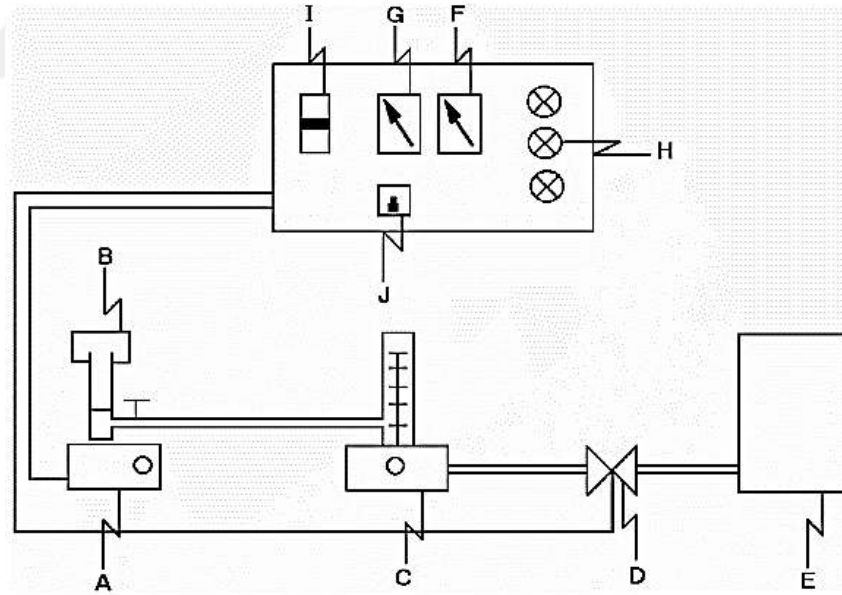
Mikroflotasyon çalışmaları 15 µm kalınlığında seramik friti olan 150 ml'lik silindirik cam flotasyon hücresinde gerçekleştirilmiştir. Flotasyon hücresi, operatör hatalarını en aza indirmek amacıyla gaz akışının ve karıştırma işleminin otomatik olarak kontrol edildiği ve tez çalışmaları için tasarlanıp üretilen tam-otomatik cihaza (Şekil 3.31) bağlanarak kullanılmıştır (Şener vd. 2018). Söz konusu cihaz Şekil 3.30'da yer alan manuel cihazın (Demir vd. 2001; Gulgonul vd. 2018) geliştirilmiş bir versiyonudur.

Mikroflotasyon çalışmalarında her bir deney için; 50 ml lik beher'e 1 gr örnek konulduktan sonra beher distile su ile 40 ml'ye tamamlanmış ve 800 dev/dak'da 3 dakikada karıştırılmıştır. Karıştırma devam ederken sisteme belirlenen miktarda toplayıcı eklenmiş ve daha sonra HCl ya da NaOH ile pH ayarlaması yapılmıştır. 3 dakikalık koşullandırma işleminden sonra elde edilen çözelti flotasyon hücresine alınmış ve üzeri distile su ile tamamlanmıştır. 2 dakika hücre içinde koşullandırma yapıldıktan sonra karıştırma devam ederken sisteme 1 dakika boyunca 0,1 lt/dak hızda N₂ gazı beslenmiştir.

1 dakika sonunda cihaz karıştırma işlemini ve gaz akışını otomatik olarak durdurmuştur. Yüzen ve batan kısımlar süzülüp kurutulduktan sonra tartılarak flotasyon verim hesaplamaları yapılmıştır. Mikroflotasyon test koşulları çizelge 3.7’de belirtilmiştir.

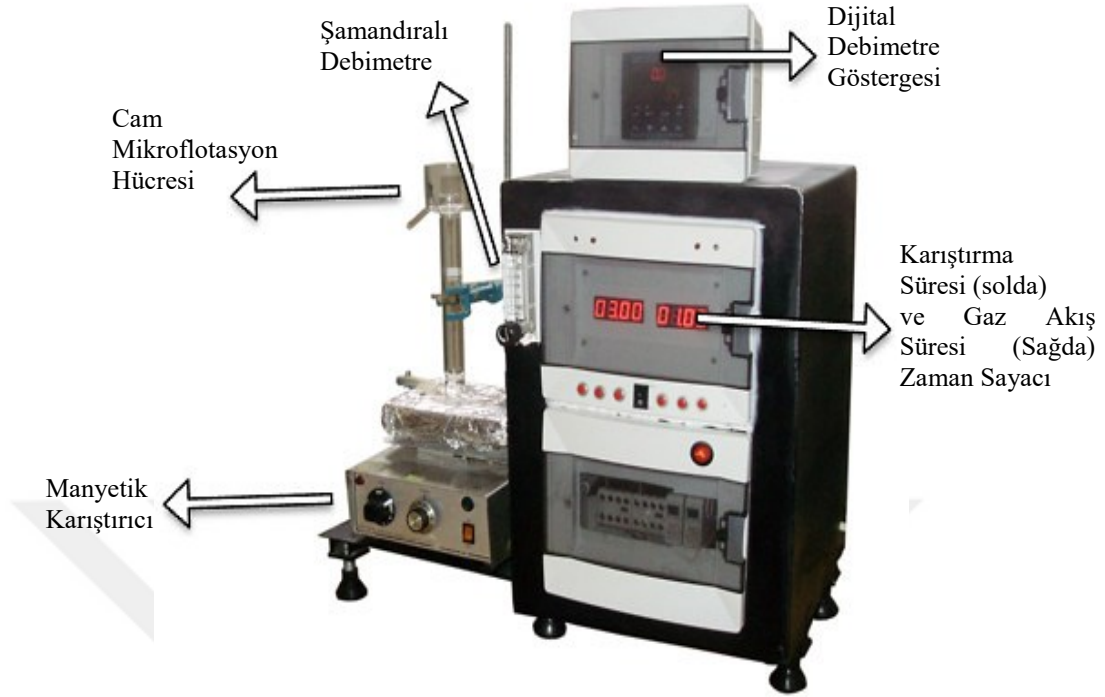
Çizelge 3.7. Mikroflotasyon test koşulları

<i>Saf Doğal Kristal Miktarı</i>	1 gr
<i>Hücre Dışı Koşullandırma Süresi</i>	3 dakika
<i>Hücre İçi Koşullandırma Süresi</i>	2 dakika
<i>Karıştırma+Gaz Akışı Süresi</i>	1 dakika
<i>Toplam Flotasyon Süresi</i>	3+3 dakika
<i>pH Ayarlayıcıları</i>	HCl ya da NaOH
<i>pH Değişim Aralığı</i>	2-12
<i>Gaz Akış Hızı (Sabit)</i>	0,1 litre/dakika, (inert ortam N₂ ile)



- | | |
|--------------------------------|-----------------------------------|
| A: Manyetik Karıştırıcı | F: Zaman Rölesi 1 |
| B: Flotasyon Hücresi | G: Zaman Rölesi 2 |
| C: Akış Ölçer | H: Işıklı Sinyal Lambaları |
| D: Akış Kontrol Valfi | I: Sigorta |
| E: Azot Tüpü | |

Şekil 3.30. Elle kontrol edilen mikroflotasyon cihazı



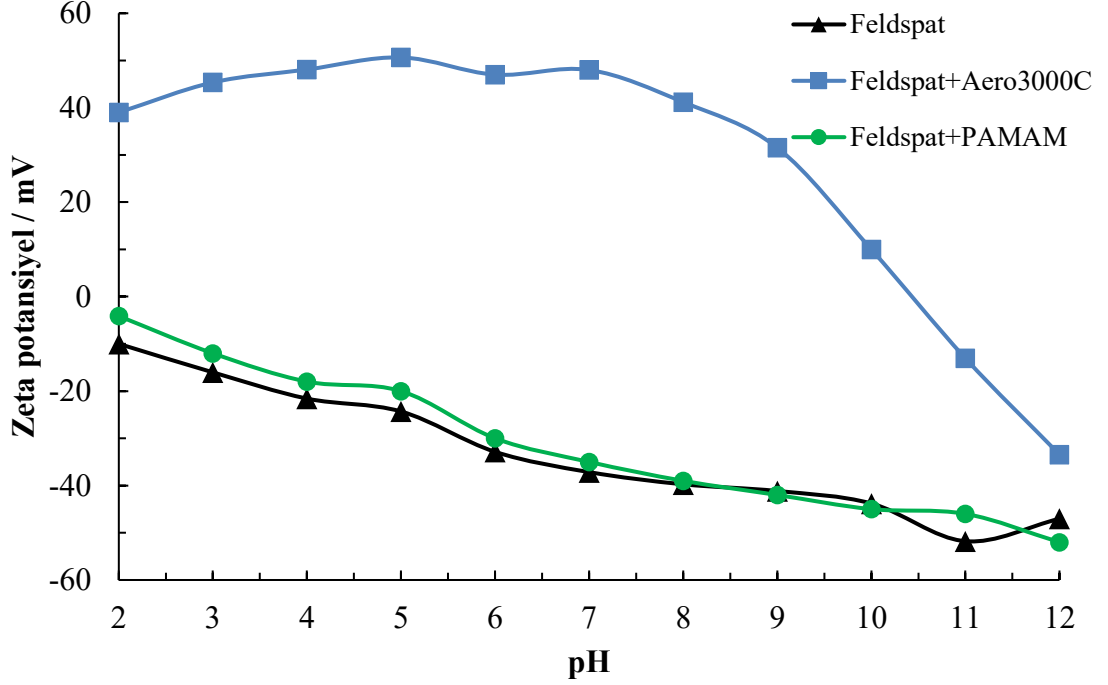
Şekil 3.31. Otomatik kumanda edilebilir mikroflotasyon ünitesi

3.2.6. FT-IR çalışmaları

Katı örneklerin infrared spektrumunu KBr ile peletlenerek, sıvı örneklerin ki ise ATR metoduyla kaydedilmiştir. Mikroflotasyon testleri ile yüzdürülen cevher örnekleri etüvde 25 °C'de 24 saat boyunca kurutulmuş ve elde edilen örnekler agat havanda tekrar öğütüldükten hemen sonra infrared analizleri yapılmıştır.

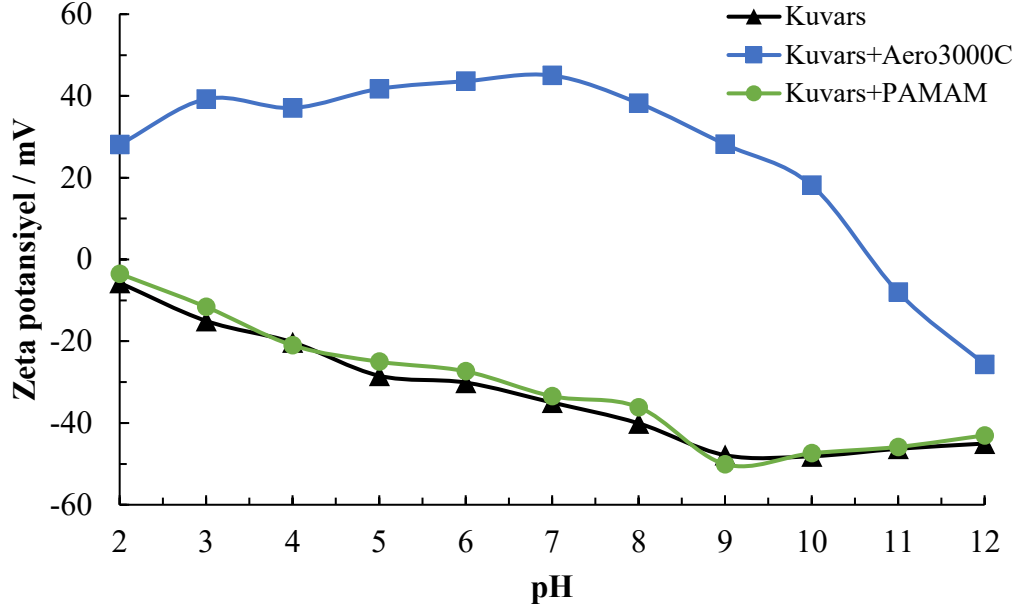
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Feldspat-Kuvars-Manyetit Ayrımı



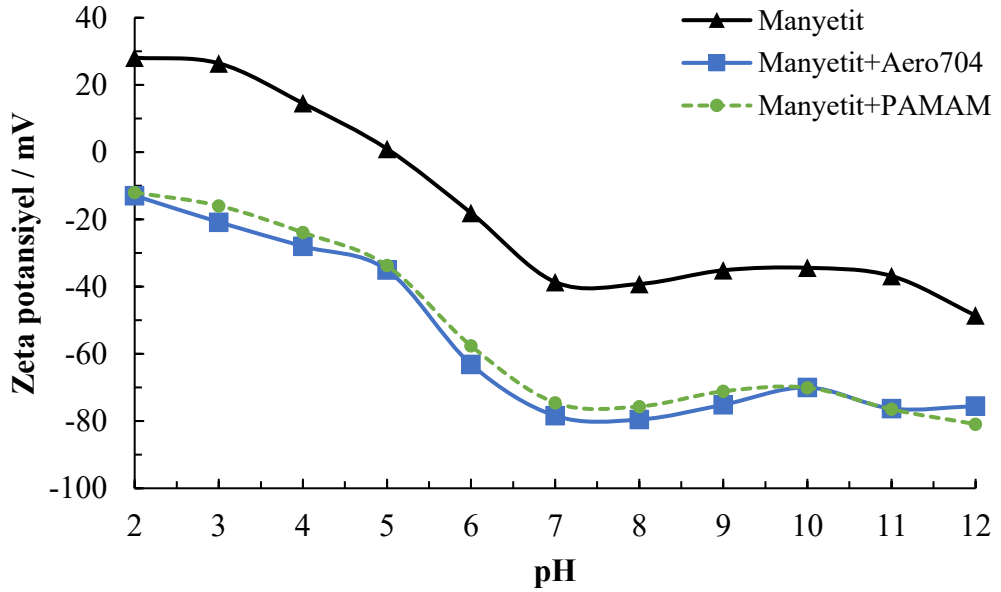
Şekil 4.1. Toplayıcı olmadan, Aero3000C ve PAMAM varlığında feldspat zeta potansiyelinin pH ile değişimi

Şekil 4.1, 300 gr/ton toplayıcı ve 0,01 M KCl varlığında feldspatın (KAlSi_3O_8) pH'a bağlı zeta potansiyel ölçüm sonuçlarını göstermektedir. Vidyadhar vd. 2007 tarafından yapılan çalışmada olduğu gibi, feldspat yüzey yükü tüm pH aralıklarında negatif olarak ölçülmüştür. PAMAM dendrimerler feldspat (KAlSi_3O_8) yüzey yükünde ihmal edilebilecek kadar az bir değişime sebep olmuştur. Amin türü katyonik ticari toplayıcı Aero3000C ise dendrimerlerin aksine, yine amin türü bir toplayıcının kullanıldığı Vidyadhar vd. 2007'de olduğu gibi pH 2-10 aralığında negatif olan feldspat elektrokinetik potansiyelini pozitifte çevirmiştir.



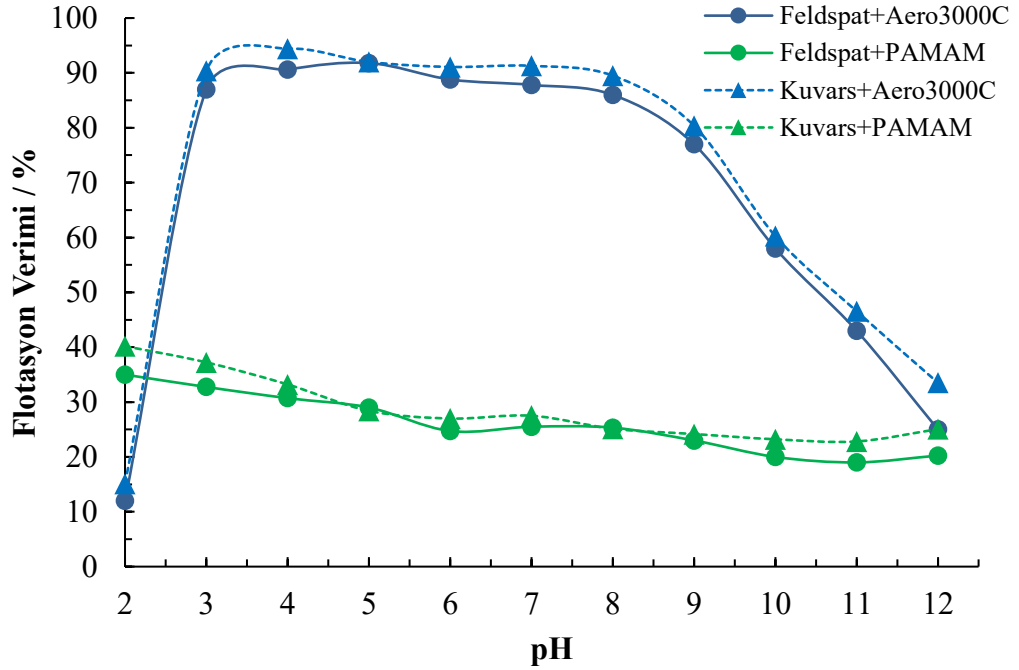
Şekil 4.2. Toplayıcı olmadan, Aero3000C ve PAMAM varlığında kuvars zeta potansiyelinin pH ile değişimi

Şekil 4.2, 300 gr/ton toplayıcı 0,01 M KCl varlığında kuvarsın (SiO_2) pH'a bağlı zeta potansiyel ölçüm sonuçlarını göstermektedir. Laitinen vd. 2016 ve Zhu vd. 2015 tarafından yapılan çalışmalarda olduğu gibi kuvars yüzey yükü tüm pH aralıklarında negatif olarak ölçülmüştür. PAMAM kuvars (SiO_2) yüzey yükünü çok az değiştirmiştir. Aero3000C ise, farklı bir katyonik toplayıcının kullanıldığı Wang vd. 2014'te olduğu gibi pH 2-10 aralığında negatif olan kuvars yüzey yükünü pozitifte çevirmiştir.



Şekil 4.3. Toplayıcı olmadan, Aero704 ve PAMAM varlığında manyetit zeta potansiyelinin pH ile değişimi

Şekil 4.3, 1200 gr/ton toplayıcı ve 0,01 M KCl varlığında manyetit ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) pH'a bağlı zeta potansiyel ölçüm sonuçlarını göstermektedir. Erdemoğlu vd. 2006 tarafından yapılan çalışmaya benzer şekilde manyetit yüzey yükü pH 2-5 aralığında pozitif, 5-12 aralığında ise negatif olarak ölçülmüştür. Manyetit ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) için sıfır yük noktası (iep) Weng vd. 2013 tarafından yapılan çalışmaya benzer şekilde 5,45 olarak belirlenmiştir. Bir yağ asidi türevi olan anyonik ticari toplayıcı Aero704, başka bir anyonik toplayıcının kullanıldığı Zhao vd. 2019'da olduğu gibi manyetit yüzey yükünü tüm aralıklarda negatife çevirmiştir. PAMAM'da manyetit ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) yüzey yüküne Aero704 ile benzer şekilde etki etmiş ve bu mineralin yüzey yükünü tüm pH aralıklarında negatife çevirmiştir.

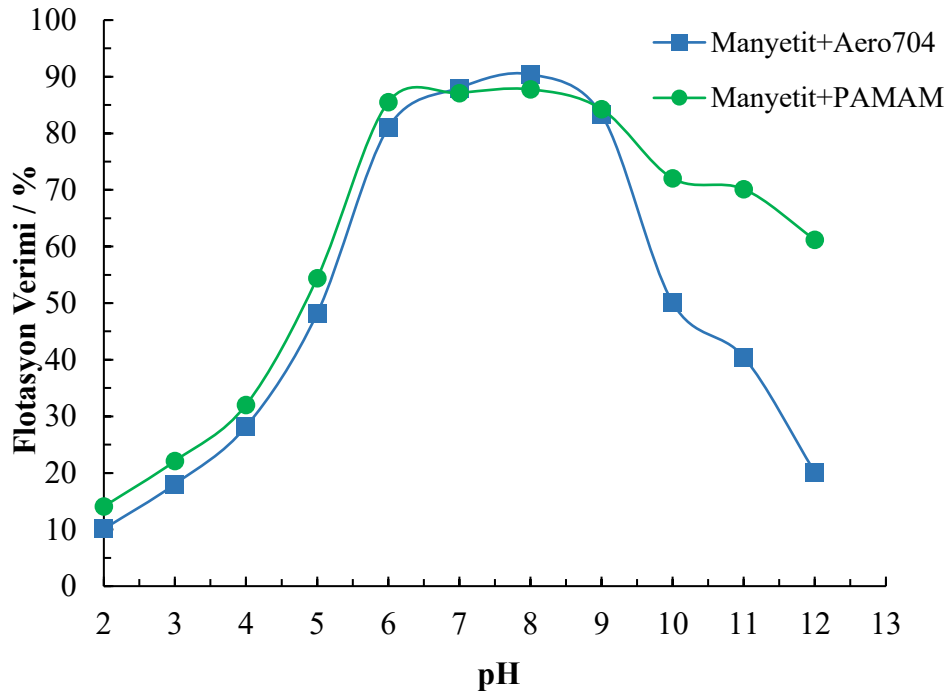


Şekil 4.4. Aero3000C ve PAMAM varlığında feldspat ve kuvars flotasyon veriminin pH ile değişimi

Şekil 4.4, 300 gr/ton toplayıcı varlığında feldspat ve kuvars flotasyon veriminin pH ile değişimini göstermektedir. Farklı bir katyonik toplayıcının kullanıldığı Vidyadhar vd. 2007 tarafından yapılan çalışmaya benzer şekilde Aero3000C ile feldspat pH 3-9 aralığında %80'in üzerinde verimle yüzdürülebilmektedir. PAMAM dendrimerler ile yapılan denemelerde ise, flotasyon verimi pH 2'den itibaren azalmaya başlamıştır. Feldspat Aero3000C ile pH 5'de %91,80 verimle yüzdürülebilirken; dendrimerlerde en yüksek verim %35 ile pH 2'de elde edilmiştir.

Kuvars ise, farklı bir katyonik toplayıcının kullanıldığı Li vd. 2017a tarafından yapılan çalışmaya benzer şekilde Aero3000C ile pH 3-9 aralığında %80'in üzerinde verimle yüzdürülebilmektedir. PAMAM dendrimerler ile yapılan denemelerde kuvars flotasyon verimi feldspatinkine benzer şekilde pH 2'den itibaren azalmaya başlamıştır. Kuvars Aero3000C ile pH 5'de %92 verimle yüzdürülebilirken; dendrimerlerde en yüksek verim %40,19 ile pH 2'de elde edilmiştir.

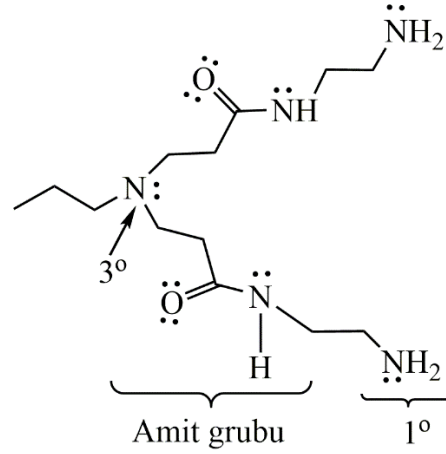
Sonuç olarak, feldspat ve kuvars mineralleri için Aero3000C güçlü, PAMAM dendrimerler ise zayıf toplayıcılık özelliği sergilemiştir.



Şekil 4.5. Aero704 ve PAMAM varlığında manyetit flotasyon veriminin pH ile değişimi

Şekil 4.5, 1200 gr/ton toplayıcı varlığında manyetit flotasyon veriminin pH ile değişimini göstermektedir. Aksay vd. 2009 tarafından yapılan çalışmaya benzer şekilde Aero704 ile manyetit pH 6-9 aralığında %80'in üzerinde verimle yüzdürülebilmektedir. pH'ın 2'den 8'e yükselmesiyle Aero 704'te verim %10,11'den %90,41'e; PAMAM'da %14,07'den %87,76'ya yükselmiştir. pH 9-12 aralığında PAMAM Aero704'den daha iyi performans sergilemiştir.

Sonuç olarak, PAMAM manyetit flotasyonunda pH 2-9 aralığında Aero 704'e benzer, pH 9-12 aralığında ise Aero 704'ten daha güçlü toplayıcılık özelliği sergilemiştir. Bu durum PAMAM dendrimerlerin 18 kolu ve her bir kolunda üç farklı grubun (1° amin, 3° amin ve amid grupları) bulunmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.6).

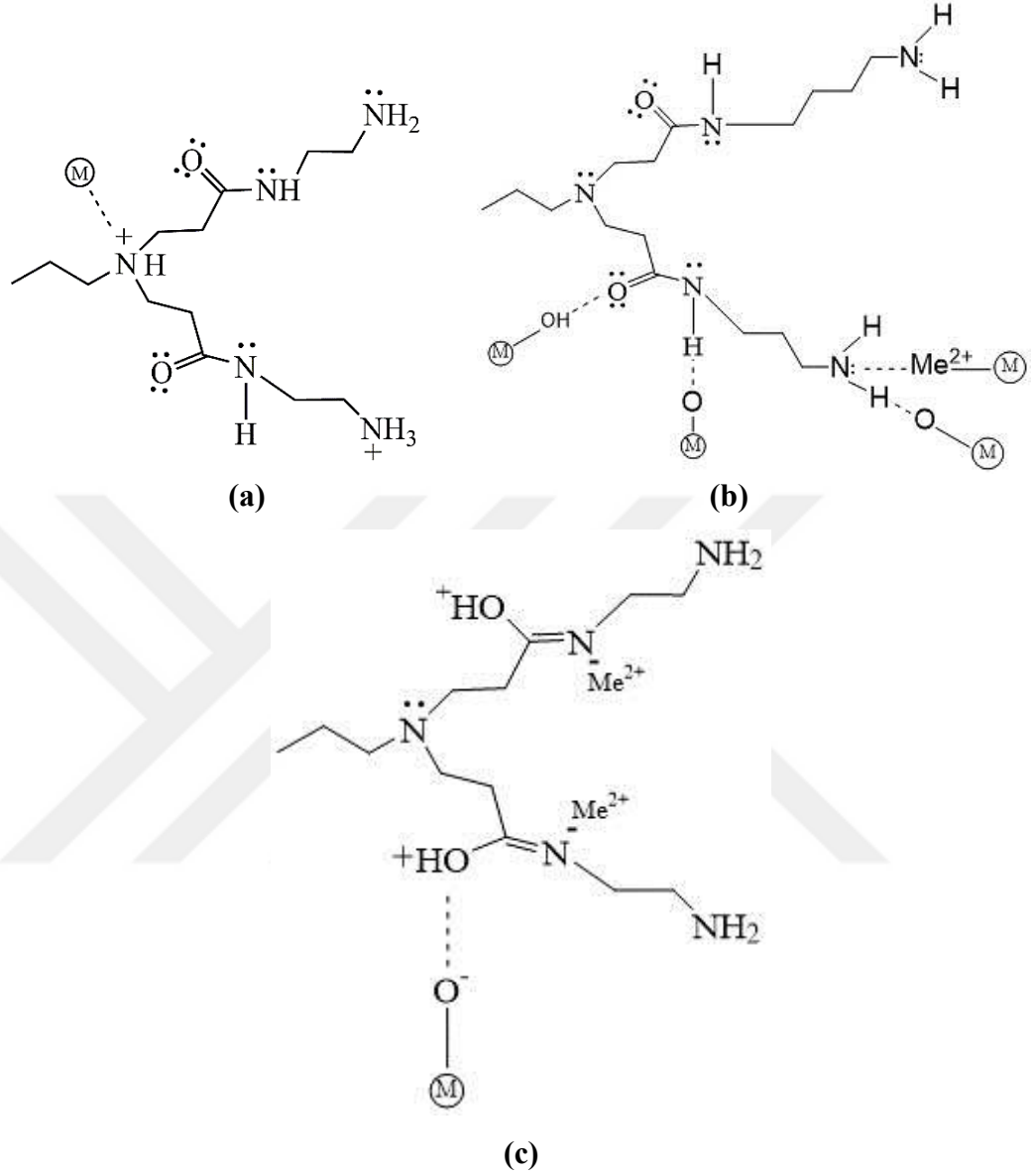


Şekil 4.6. PAMAM kol

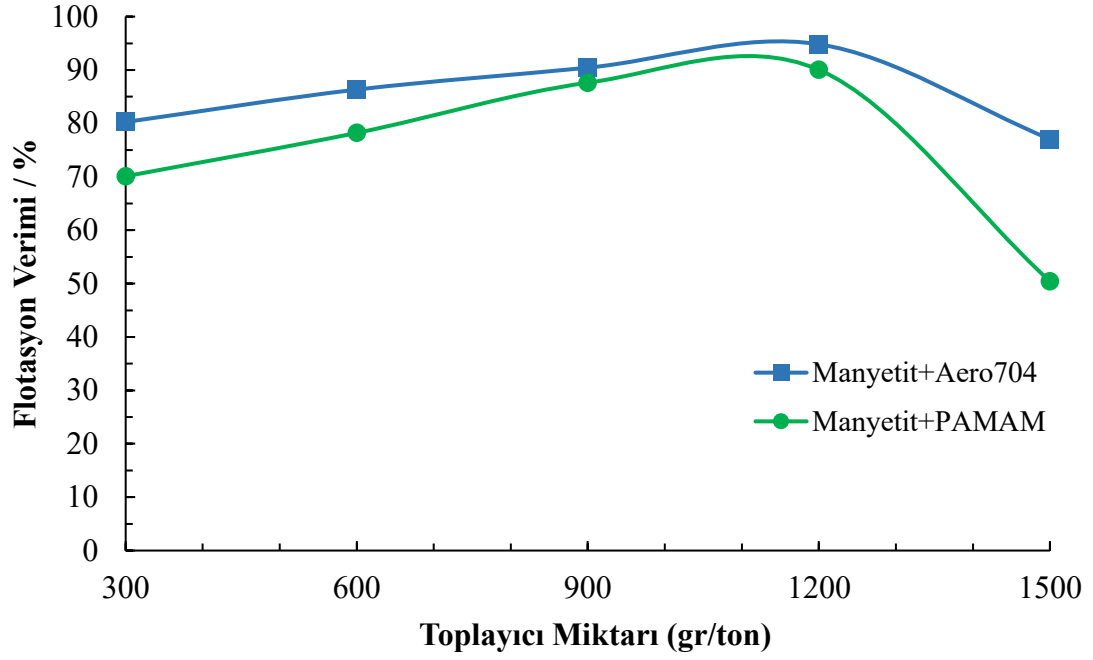
İkinci jenerasyon dendrimer içerisindeki amin gruplarının konjüge asitlerinin pKa değerleri 1° amin için ~9,5, 3° amin için ise ~5 civarındadır (Asandei vd., 2017). Amit gruplarının pKa değeri ~15 ve suyun pKa değeri ise 15,7 dir. Ticari toplayıcı Aero 704 kataloglarda uzun zincirli yağ asitlerinden oleik asit olarak verilmektedir. Karboksilik asit gruplarının pKa değeri ~4,8 olmasına rağmen karbon zincirinin uzunluğu arttıkça pKa değeri de artmaktadır (Salentinig vd., 2010). 18 karbonlu bir yağ asidi olan oleik asidin pKa değeri de ~9,85'dir (Kanicky ve Shah, 2002). pH'nın pKa değerinin altında olduğu durumlarda amin grupları protone olmakta ve katyonik özellik kazanmaktadır. Yüksek olduğu durumlarda ise deprotone olarak eksi yüklü hale gelmektedir. Bu durumlarda polar gruplar arasında iyonik itmeler meydana gelmektedir. pH'nın yaklaşık pKa'ya eşit olduğu durumlarda ise güçlü iyon dipol etkileşimleri meydana gelmektedir. Amit gruplarının pKa değerlerinin suyun pKa değerine yaklaşık olmasından dolayı amit grupları su içerisinde asit baz özelliğine sahip değildir.

Şekil 4.3'ten görüldüğü üzere pH ~9,5'a kadar ticari toplayıcı Aero 704 (oleik asit) ile PAMAM dendrimerlerin manyetit ile olan etkileşimleri benzer özellik göstermektedir. Bunun nedeni pKa değerlerinin birbirine yakın olmasından kaynaklanmaktadır. pH 9,5'un üzerinde Aero 704 toplayıcısının etkinliğini kaybetmesi ortamın pH'sının oleik asitin pKa değerinden daha yüksek olmasından dolayı oleik asit grupları deprotone olarak iyonik itme kuvvetlerinin toplayıcı-mineral arasındaki iyon dipol etkileşim kuvvetlerinin önüne geçmesidir. pH 9,5'un üzerinde PAMAM dendrimerlerin manyetit ile olan etkileşiminin oleik asitten daha fazla olması, dendrimer kollarında bulunan amid gruplarındaki azot atomuna bağlı hidrojenin, hidrojen bağı oluşturmada hidrojen verici ve karbonil grubundaki oksijeni ise hidrojen alıcı olarak davranması dolayısıyla amid

grupları ile mineral yüzeyindeki hidroksil grupları arasındaki hidrojen bağından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.7).

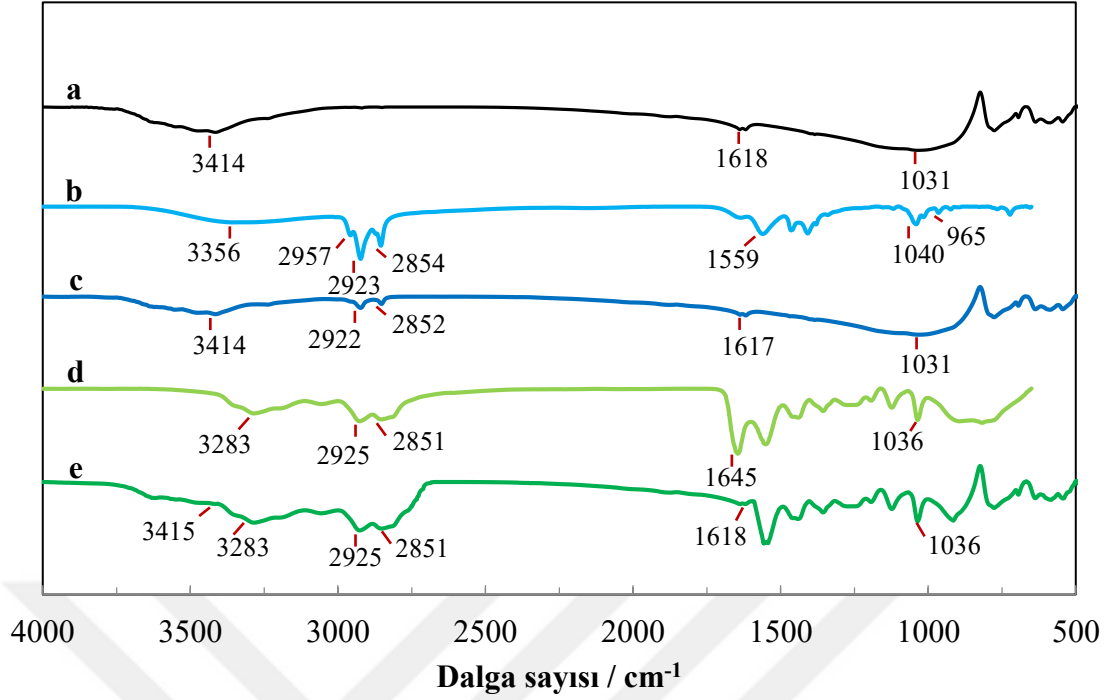


Şekil 4.7. pH'a bağlı PAMAM manyetit etkileşimi ((a) pH<5; (b) pH 6-9,5; (c) pH>10; M: Manyetit)



Şekil 4.8. Aero704 ve PAMAM varlığında manyetit flotasyon veriminin toplayıcı miktarı ile değişimi (pH=8)

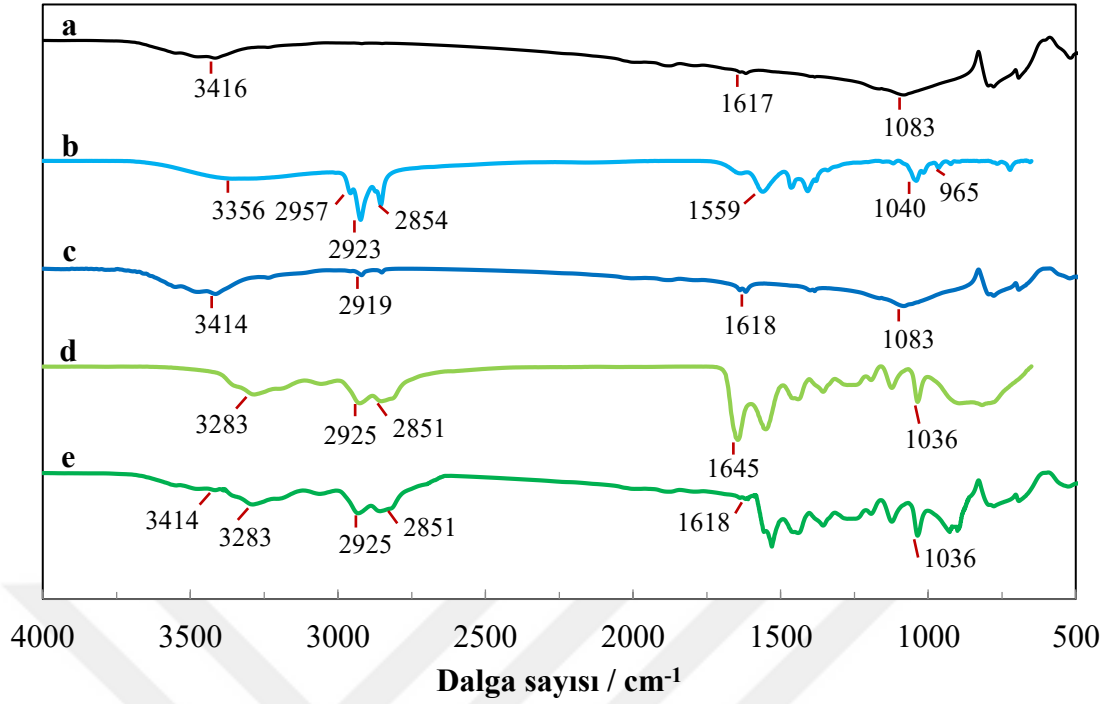
Şekil 4.8 toplayıcı miktarının manyetit flotasyon verimine etkisini göstermektedir. pH sabit tutularak (pH=8) yapılan deney sonuçları incelendiğinde; en yüksek verimin her iki toplayıcı için de 1200 gr/ton'da ölçüldüğü gözlenmiştir. Toplayıcı miktarının 300 gr/ton'dan 1200 gr/ton'a çıkarılmasıyla, Aero704'ün flotasyon veriminin %80,27'den %94,82'ye; PAMAM'ın flotasyon veriminin ise %70,10'dan %90,03'e çıktığı belirlenmiştir. Toplayıcı miktarı 1200 gr/ton'un üzerine çıkarıldığında ise, her iki toplayıcının manyetit yüzdürme performansı azalmaktadır. Ancak, 1500 gr/ton toplayıcı varlığında Aero704 %77,06 yüzdürme verimiyle PAMAM'ın %50,42 olan değerinden daha iyi performans sergilemiştir.



Şekil 4.9. Feldspatın toplayıcısız (a), Aero3000C (c) ve PAMAM (e) varlığında FTIR spektrumu (Saf Aero3000C (b), Sentezlenen PAMAM (d), pH=8)

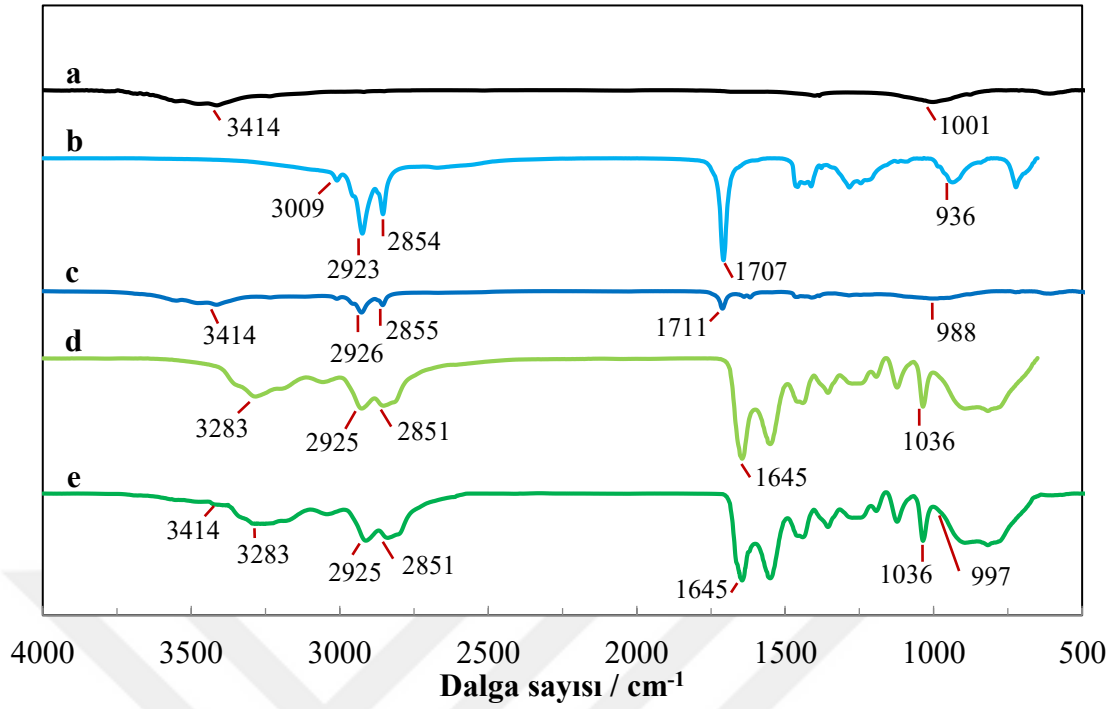
Dendrimierlerin manyetit yüzdürme mekanizmasının izahı için feldspat, kuvars ve manyetit örneklerinin FTIR spektrumları çekilmiş, manyetit üzerine PAMAM adsorpsiyon mekanizması açıklanmıştır.

Şekil 4.9 saf feldspatın, kullanılan toplayıcıların ve mikroflotasyon ile elde edilen feldspat örneklerinin FTIR analiz sonuçlarını göstermektedir. Şekildeki d (saf PAMAM) ve e (feldspat+PAMAM) FTIR piklerinden görüldüğü gibi PAMAM ile feldspat arasında kimyasal bir bağlanma meydana gelmemiştir. Şekil 4.1'deki zeta potansiyeli grafiklerinden de feldspat ile PAMAM arasında bir etkileşimin olmadığı açıkça görülmektedir.



Şekil 4.10. Kuvarsın toplayıcısız (a), Aero3000C (c) ve PAMAM (e) varlığında FTIR spektrumu (Saf Aero3000C (b), Sentezlenen PAMAM (d), pH=8)

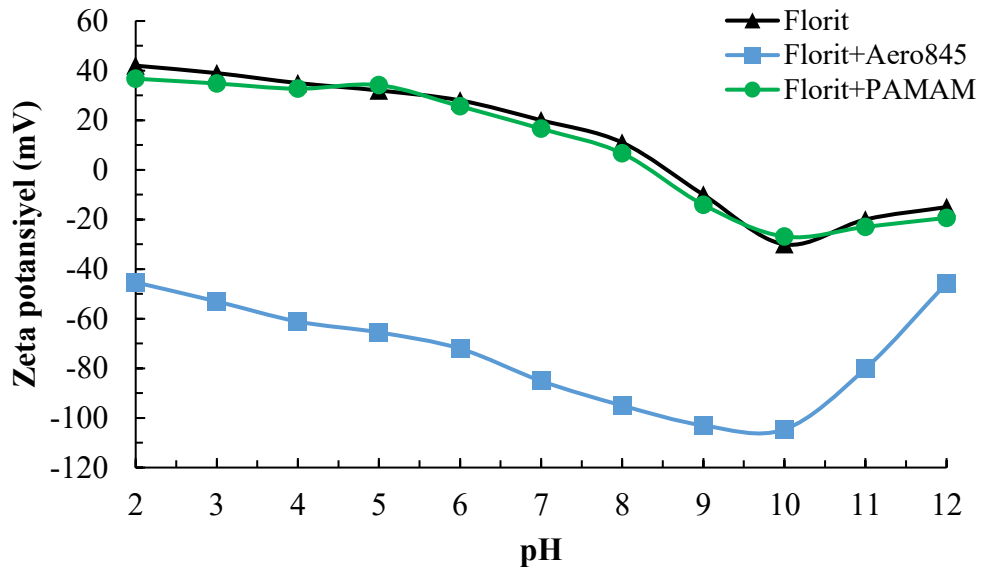
Şekil 4.10 saf kuvarsın, kullanılan toplayıcıların ve mikroflotasyon ile elde edilen kuvars örneklerinin FTIR analiz sonuçlarını göstermektedir. Şekil 4.10 (d) ve (e)'de görüldüğü gibi PAMAM'ın fonksiyonel gruplarına ait piklerde bir değişim yoktur. PAMAM kuvars arasında etkileşim olmadığının göstergesi olan bu durum zeta potsansiyel grafiğiyle de (Şekil 4.2) doğrulanmaktadır.



Şekil 4.11. Manyetitin toplayıcısız (a), Aero704 (c) ve PAMAM (e) varlığında FTIR spektrumu (Saf Aero704 (b), Sentezlenen PAMAM (d), pH=8)

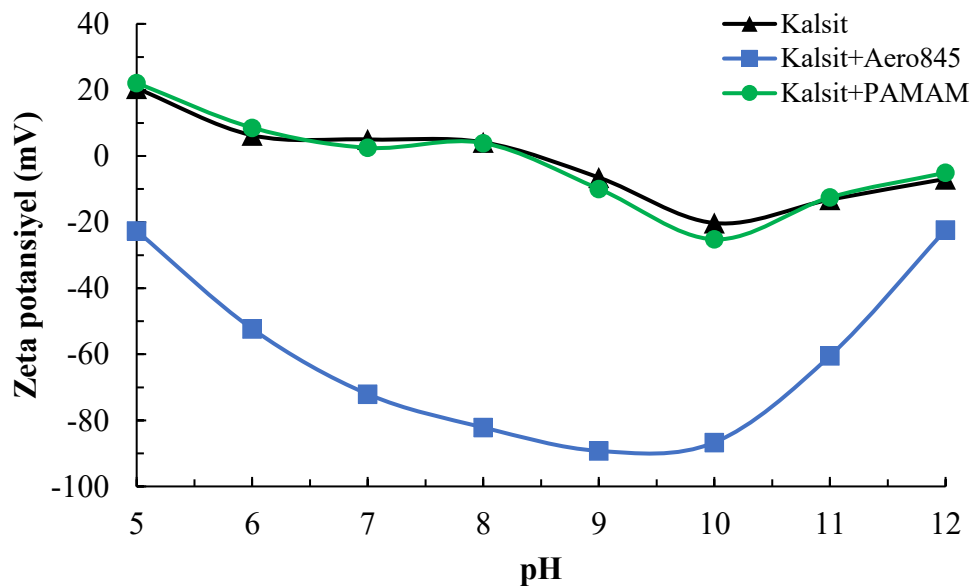
Şekil 4.11 saf manyetitin, kullanılan toplayıcıların ve mikroflotasyon ile elde edilen manyetit örneklerinin infrared analiz sonuçlarını göstermektedir. Manyetite ait FT-IR spektrumunda (a) 3414 cm^{-1} 'deki pikler mineralin yüzey hidroksillerine ait gerilme piklerine ve 1001 cm^{-1} 'deki pikler ise metal-oksijen bağlarına ait gerilme piklerini göstermektedir. (b) ve (d)'deki $2850\text{--}2930\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler ise sırasıyla oleik asit ve PAMAM dendrimerlerdeki $\text{-CH}_2\text{-}$ gerilme piklerini göstermektedir. (b)'deki 3009 ve 936 cm^{-1} 'deki pikler -OH grubunun düzlem dışı simetrik ve asimetrik gerilme piklerini 1707 cm^{-1} 'deki pik ise karbonil grubunun C=O gerilme piklerini göstermektedir. (c)'de oleik asitin hidroksil gruplarına ait 3009 ve 936 cm^{-1} 'deki piklerin olmayışı, (b)'deki karbonil pikinin 1707 cm^{-1} 'den 1711 'e kayması ve şiddetinin azalmış olması, ayrıca manyetite ait 3414 ve 1001 cm^{-1} 'deki piklerin (c)'de görülmesi manyetit ile Aero 704 (oleik asit)'in etkileşim içerisinde olduğunu açıkça göstermektedir. (e)'de ise PAMAM'ın NH_2 gruplarına ait 3283 cm^{-1} 'deki ve 1645 cm^{-1} 'deki karbonil piklerinin şiddetlerinin azalmış olması ve manyetite ait 3414 cm^{-1} 'deki hidroksil pikleri ve 1001 cm^{-1} 'deki metal oksijen bağlarına ait piklerin 997 cm^{-1} 'de görülmesi manyetit ile PAMAM arasında etkileşim olduğunu göstermektedir. Bu durum Şekil 4.3'teki zeta potansiyeli ve Şekil 4.5'teki flatasyon verimi sonuçları ile uyum içersindedir.

4.2. Florit-Kalsit Ayrımı



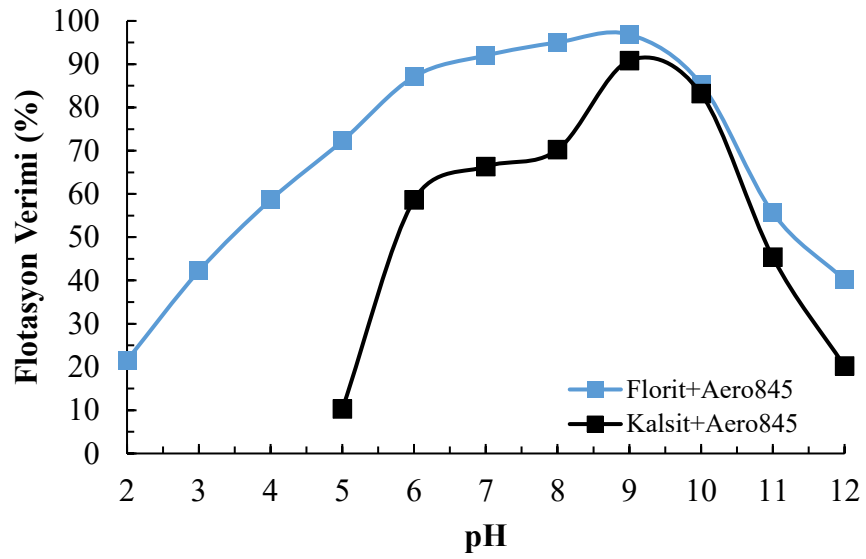
Şekil 4.12. Toplayıcı olmadan, Aero845 ve PAMAM varlığında florit zeta potansiyelinin pH ile değişimi

Şekil 4.12, 350 gr/ton toplayıcı ve 0,01 M KCl varlığında floritin (CaF_2) pH'a bağlı zeta potansiyel ölçüm sonuçlarını göstermektedir. Jiang vd. 2017 tarafından yapılan çalışmaya benzer şekilde florit (iep) 8,5 olarak ölçülmüştür. PAMAM dendrimerler florit (CaF_2) yüzey yüküne çok az etki etmiştir. Anyonik ticari toplayıcı Aero845 ise, yine anyonik bir toplayıcının kullanıldığı Zhang vd. 2018a'da olduğu gibi pH 2-12 aralığında florit (CaF_2) yüzey yükünü tamamen negatife çevirmiştir.

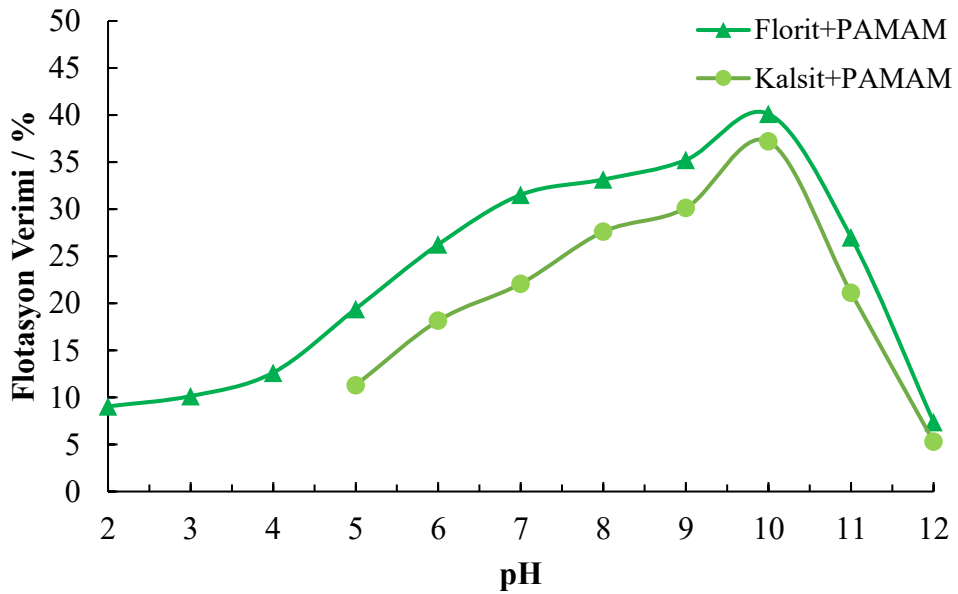


Şekil 4.13. Toplayıcı olmadan, Aero845 ve PAMAM varlığında kalsit zeta potansiyelinin pH ile değişimi

Şekil 4.13, 350 gr/ton toplayıcı ve 0,01 M KCl varlığında kalsitin (CaCO_3) pH'a bağlı zeta potansiyel ölçüm sonuçlarını göstermektedir. Kalsitin çözünmesi nedeniyle, pH 5'in altındaki asidik ortamda yüzey yükü belirlenememiştir. Gao vd. 2015 tarafından yapılan çalışmaya benzer şekilde kalsitin sıfır yük noktası (iep) 8,5 olarak ölçülmüştür. PAMAM dendrimerler kalsit (CaCO_3) yüzey yükünde ihmal edilebilecek kadar az bir değişime sebep olmuştur. Anyonik ticari toplayıcı Aero845 ise, yine anyonik bir toplayıcının kullanıldığı Zhang vd. 2018a'da olduğu gibi ölçülebilen tüm pH aralığında kalsit (CaCO_3) yüzey yükünü tamamen negatife çevirmiştir.



Şekil 4.14. Aero845 varlığında kalsit ve florit flotasyon veriminin pH ile değişimi

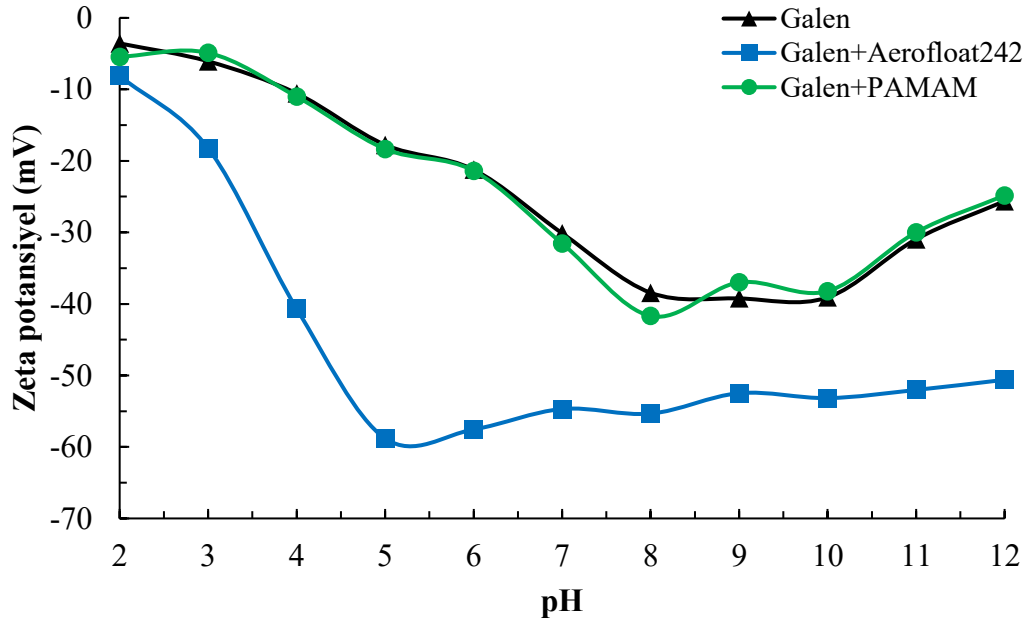


Şekil 4.15. PAMAM dendrimerler varlığında kalsit ve florit flotasyon veriminin pH ile değişimi

Şekil 4.14, Aero 845 varlığında florit ve kalsit flotasyon veriminin pH ile değişimini göstermektedir. Zhang vd. 2018a tarafından yapılan çalışmaya benzer şekilde anyonik toplayıcı Aero 845 ile florit ve kalsit pH 8-9 aralığında %80'in üzerinde verimle yüzdürülebilmektedir. Florit pH 9'da %96,87 verimle yüzdürülebilirken; kalsit ise yine pH 9'da %90,82 verimle yüzdürülebilmektedir. Şekil 4.15, PAMAM dendrimerler varlığında florit ve kalsitin flotasyon veriminin değişimini göstermektedir. PAMAM ile florit pH 10'da %40,13 verimle yüzdürülürken, kalsit pH 10'da %37,21 verimle yüzdürülebilmektedir.

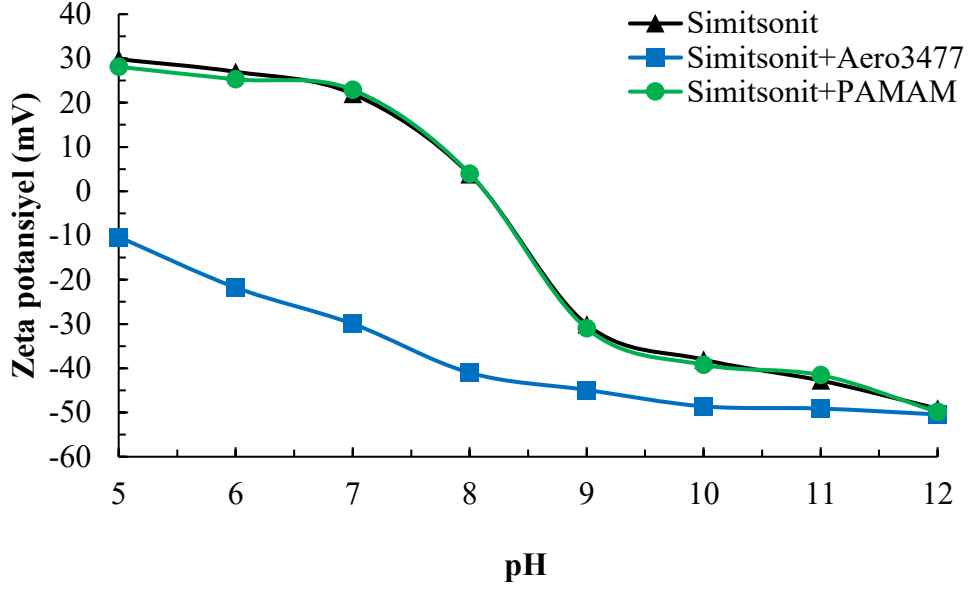
Sonuç olarak, florit ve kalsit mineralleri için Aero845 güçlü, PAMAM dendrimerler ise zayıf toplayıcılık özelliği göstermiştir.

4.3. Galen-Simitsonit-Dolomit Ayrımı



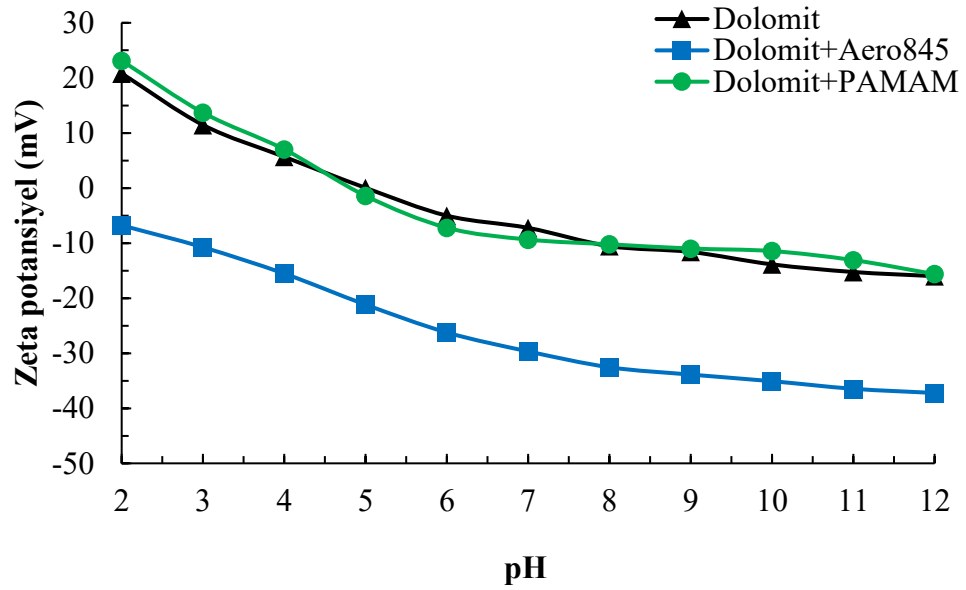
Şekil 4.16. Toplayıcı olmadan, Aerofloat242 ve PAMAM varlığında galen zeta potansiyelinin pH ile değişimi

Şekil 4.16, 50 gr/ton toplayıcı ve 0,01 M KCl varlığında galenin (PbS) pH'a bağlı zeta potansiyel ölçüm sonuçlarını göstermektedir. Li vd. 2017b tarafından yapılan çalışmaya benzer şekilde galen (PbS) yüzey yükü tüm pH aralıklarında negatif olarak ölçülmüştür. İkinci jenerasyon dendrimerler galen yüzey yükünü çok az değiştirmiştir. Anyonik ticari toplayıcı Aerofloat242 ise, başka bir anyonik toplayıcının kullanıldığı Li vd. 2017b'de olduğu gibi pH 2-11 aralığında negatif olan galen yüzey yükünü negatif yönde daha da artırmıştır.



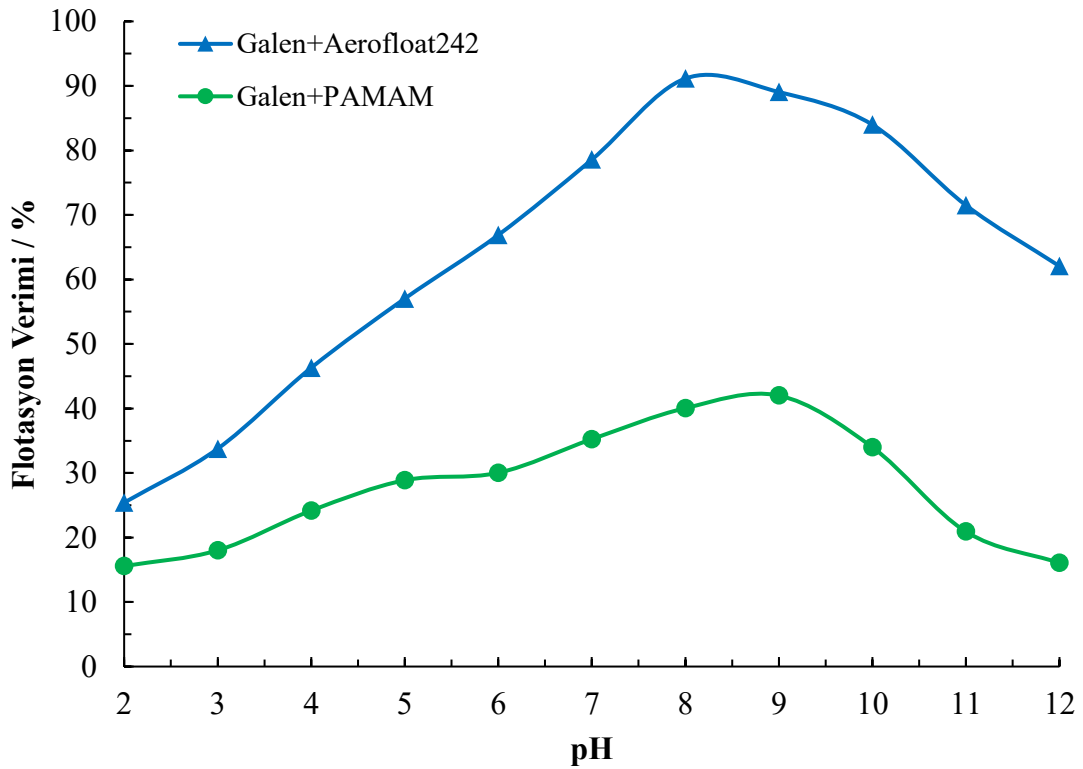
Şekil 4.17. Toplayıcı olmadan, Aero3477 ve PAMAM varlığında simitsonit zeta potansiyelinin pH ile değişimi

Şekil 4.17, 15 gr/ton toplayıcı ve 0,01 M KCl varlığında simitsonitin (ZnCO_3) pH'a bağlı zeta potansiyel ölçüm sonuçlarını göstermektedir. Simitsonitin çözünmesi nedeniyle, pH 5'in altındaki asidik ortamda yüzey yükü belirlenememiştir. Liu vd. 2019c tarafından yapılan çalışmaya benzer şekilde simitsonitin (ZnCO_3) sıfır yük noktası (iep) 8 olarak ölçülmüştür. İkinci jenerasyon dendrimerler simitsonit yüzey yüküne çok az etki etmiştir. Anyonik ticari toplayıcı Aero3477 ise, yine anyonik bir toplayıcının kullanıldığı Liu vd. 2019c'de olduğu gibi simitsonit (ZnCO_3) yüzey yükünü ölçülebilen tüm pH aralıklarında tamamen negatife çevirmiştir.



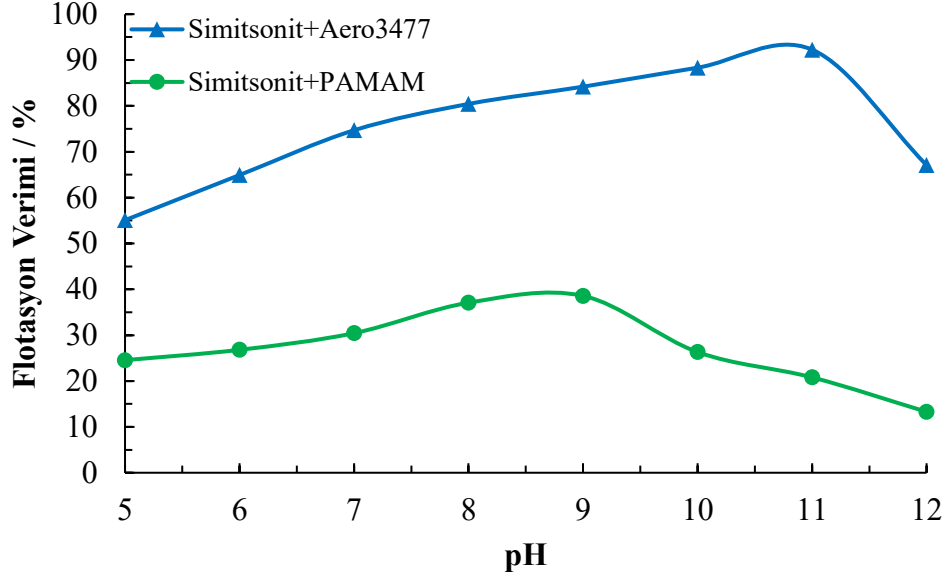
Şekil 4.18. Toplayıcı olmadan, Aero845 ve PAMAM varlığında dolomit zeta potansiyelinin pH ile değişimi

Şekil 4.18, 350 gr/ton toplayıcı ve 0,01 M KCl varlığında dolomitin ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) pH'a bağlı zeta potansiyel ölçüm sonuçlarını göstermektedir. Liu vd. 2017b tarafından yapılan çalışmaya benzer şekilde dolomitin sıfır yük noktası (iep) 5 olarak ölçülmüştür. İkinci jenerasyon PAMAM dendrimerler dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) yüzey yükünü çok az değiştirmiştir. Anyonik ticari toplayıcı Aero845 ise, yine anyonik bir toplayıcının kullanıldığı Espiritu vd. 2018'de olduğu gibi dolomit yüzey yükünü tüm pH aralıklarında tamamen negatife çevirmiştir.



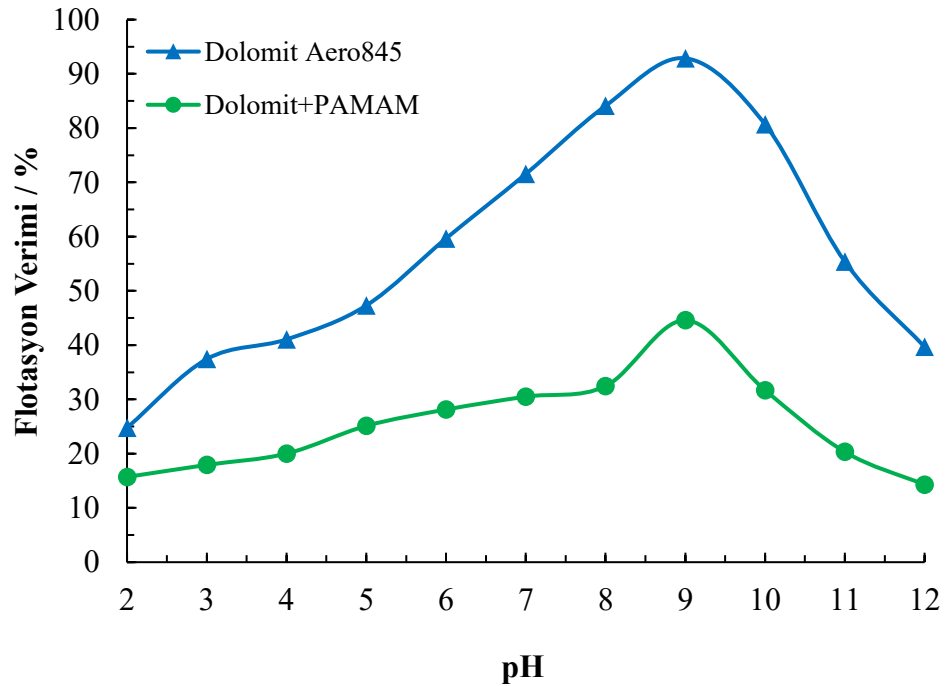
Şekil 4.19. Aerofloat242 ve PAMAM varlığında galen flotasyon veriminin pH ile değişimi

Şekil 4.19 galen (PbS) flotasyon veriminin pH ile değişimini göstermektedir. Yine anyonik bir toplayıcının kullanıldığı Li vd. 2017b tarafından yapılan çalışmaya benzer şekilde Aerofloat242 ile galen (PbS) flotasyonunda pH 8'de %91,14 verim elde edilmiştir. PAMAM ile pH 9'da %42 verimle yüzdürülebilmektedir. Sonuç olarak, galen minerali için Aerofloat242 güçlü, PAMAM dendrimerler ise zayıf toplayıcılık özelliği sergilemiştir.



Şekil 4.20. Aero3477 ve PAMAM varlığında simitsonit flotasyon veriminin pH ile değişimi

Şekil 4.20 simitsonit (ZnCO_3) flotasyon veriminin pH ile değişimini göstermektedir. Yine anyonik bir toplayıcının kullanıldığı Liu vd. 2019c tarafından yapılan çalışmaya benzer şekilde simitsonit (ZnCO_3) flotasyonunda Aero3477 ile pH 10-11 aralığında %88'in üzerinde verim elde edilmiştir. Simitsonit, Aero3477 ile pH 11'de %92,27 verimle yüzdürülürken; PAMAM ile pH 9'da %38,57 verimle yüzdürülebilmıştır. Sonuç olarak anyonik bir toplayıcı olan Aero3477, simitsonit flotasyonunda PAMAM dendrimelerden daha üstün bir performans sergilemiştir.



Şekil 4.21. Aero845 ve PAMAM varlığında dolomit flotasyon veriminin pH ile değişimi

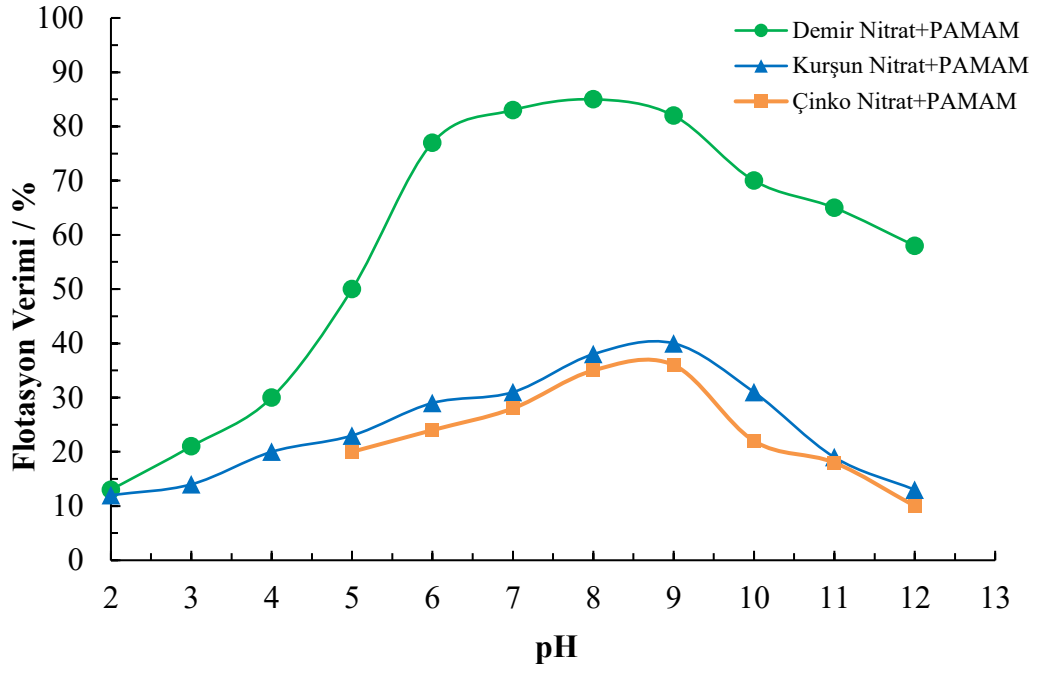
Şekil 4.21 dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) flotasyon veriminin pH ile değişimini göstermektedir. Yine anyonik bir toplayıcının kullanıldığı Zhang vd. 2018b tarafından yapılan çalışmaya benzer şekilde Aero845 ile dolomit pH 8-10 aralığında %80'in üzerinde verimle yüzdürülebilmektedir. Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) flotasyonunda, Aero845 ile pH 9'da %92,87 verim elde edilirken; PAMAM ile pH 9'da %44,02 verim elde edilmiştir. Sonuç olarak anyonik bir toplayıcı olan Aero845, dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) flotasyonunda PAMAM dendrimelerden daha üstün bir performans sergilemiştir.

4.4. Saf metal tuzları ve ortak toplayıcıyla yapılan çalışmalar

Saf doğal kristallerin dendrimerler varlığında flotasyonu elde edilen sonuçların kontrolünü sağlamak amacıyla, analitik derecede saflığa sahip metal tuzları yine dendrimerler varlığında yüzdürülmüştür (Şekil 4.22). Elde edilen sonuçlar manyetit, galen ve simitsonit mikroflotasyon sonuçlarını doğrular niteliktedir (çizelge 4.1).

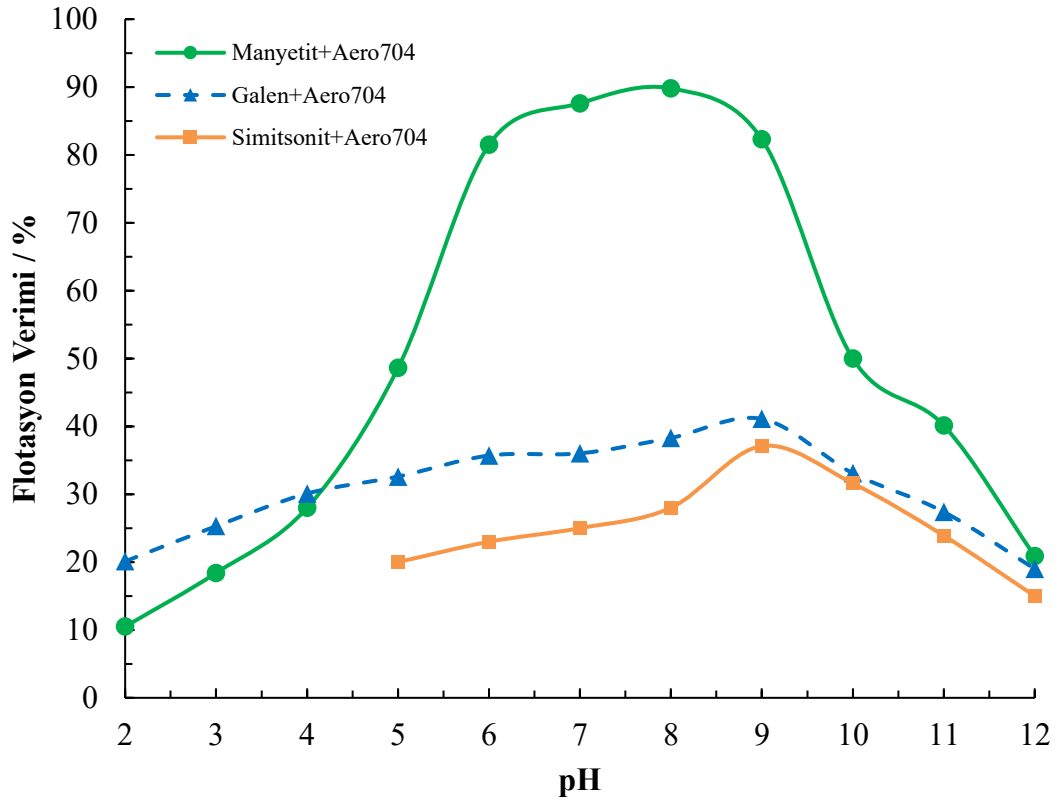
Çizelge 4.1. Saf doğal minerallerin ve saf metal tuzlarının PAMAM dendrimerler varlığında flotasyon verimlerinin karşılaştırılması

		Elde edilen en yüksek flotasyon verimi (%)	En yüksek flotasyon veriminin elde edildiği pH
Yüzdürülen Mineraller	Manyetit	87,76	8
	Galen	42	9
	Simitsonit	39,01	9
Yüzdürülen Metal Tuzları	Demir nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)	85,01	8
	Kurşun nitrat ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)	40,32	9
	Çinko nitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)	36,29	9



Şekil 4.22. PAMAM varlığında demir nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), kurşun nitrat ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) ve çinko nitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) tuzlarının mikroflotasyon sonuçları

Farklı ticari toplayıcılarla yüzdürülen manyetit, galen ve simitsonit mineralleri ortak ticari toplayıcının etkisinin gözlenmesi amacıyla Aero704 kullanılarak mikroflotasyon işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 4.23). Manyetit ile elde edilen sonuçlar bölüm 4.1’de elde edilen sonuçlar ile benzerlik göstermektedir (Şekil 4.5). Bölüm 4.3’te Aerofloat242 ile pH 8’de %91,14 verim ile yüzdürülen galen (Şekil 4.19), Aero704 ile yine pH 9’da %41,1; Aero3477 ile pH 11’de %92,27 verim ile yüzdürülen simitsonit (Şekil 4.20), Aero704 ile pH 9’da %37,1 verim ile yüzdürülebilmıştır.



Şekil 4.23. Aero704 varlığında manyetit, galen ve simitsonit minerallerinin mikroflotasyon sonuçları

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

PAMAM dendrimerlerin flotasyon davranışlarının ilk kez araştırıldığı bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- i. Malatya-Orduzu bölgesinden temin edilen riyolit cevheri içerisinde sanidin, kuvars ve manyetit mineralleri tespit edilmiştir.
- ii. Malatya-Yeşilyurt-Görgü bölgesinden temin edilen kurşun-çinko cevherinin; galen, simitsonit ve dolomit minerallerinden oluştuğu belirlenmiştir.
- iii. Malatya-Kuluncak-Başören bölgesinden temin edilen florit cevherinde yan kayaç olarak kalsit mineralleri belirlenmiştir.
- iv. Kullanılan her bir cevher için mikroflotasyon çalışmalarında kritik öneme sahip yüzey yükleri belirlenmiştir. Sıfır yük noktası (iep) manyetit için 5,45, kalsit için 8,5, florit için 8,5, simitsonit için 8 ve dolomit için 5 olarak ölçülmüştür.
- v. Kayaç olarak elde edilebilen minerallerin temas açısı belirlenmiştir. Florit temas açısı 30,77°, kalsit temas açısı 22,09°, galen temas açısı 73,54°, simitsonit temas açısı 14,66°, dolomit temas açısı ise 13,74° olarak ölçülmüştür.
- vi. Mikroflotasyon sonuçlarına göre, saf doğal manyetit minerali PAMAM kullanılarak pH 8’de %87,76 flotasyon verimi ile yüzdürülebilmıştır.
- vii. Araştırılan saf doğal minerallerden manyetit dışında PAMAM dendrimerlerin yüksek flotasyon verimiyle yüzdürdüğü mineral tespit edilememiştir. Diğer minerallerde PAMAM dendrimerle elde edilen en yüksek flotasyon verimleri şu şekildedir; Feldspatta pH 2’de %35; Kuvarsta pH 2’de %40,19; Floritte pH 10’da %40,13; Kalsitte pH 10’da %37,21; Galende pH 9’da %42; Simitsonitte pH 9’da %39,01 ve Dolomitte pH 9’da %44,59.
- viii. Manyetit flotasyonunda PAMAM, pH 9’dan önce ticari toplayıcı Aero704’e yakın, pH 9’dan sonra ise Aero 704’ten daha iyi bir performans sergilemiştir.
- ix. Sonuç olarak, doğal pH’da kullanılabilmesi, suda kolay çözünmesi, kokusuz olması ve daha az toksisiteye sahip olması gibi özellikleri göz önüne alınarak PAMAM dendrimerlerin manyetit flotasyonunda alternatif bir toplayıcı olduğu tespit edilmiştir.

5.2. Öneriler

Deneysel çalışmalar sırasında edinilen tecrübe ve yapılan gözlemlerle flotasyon ve flotasyon reaktifi sentezi konularını inceleyecek bilimsel araştırmalar için aşağıdaki öneriler sıralanabilir;

- i. Feldspatlar geleneksel olarak çok aşamalı flotasyon yoluyla safsızlıklarından ayrılır: İlk önce mika, ikinci aşamada ise, demir ve titanyum içeren renk verici mineraller yüzdürülür. Son aşamada ise, hidroflorik asit kullanılarak aktive edilen feldspatlar yüzdürülür. Endüstriyel flotasyonda, feldspat cevheri içeriğindeki renkli minerallerin uzaklaştırılması aşamasında PAMAM'ın reaktif olarak kullanımı araştırma konusu olarak önerilebilir.
- ii. Endüstri ihtiyacına yönelik olarak değerli minerallerin gangtan uzaklaştırılması için daha düşük maliyete ve daha az toksisiteye sahip toplayıcıların geliştirilmesi araştırma konusu olarak önerilebilir. Böylece, ülkemiz cevherlerinin zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılan flotasyon yönteminin önemli gider kalemlerinden olan toplayıcı ithalatına alternatif olacak yerli üretim çalışmalarına katkı/olanak sağlanabilecektir.
- iii. Tez kapsamında tasarlanan ve üretilen tam otomatik mikroflotasyon cihazı daha da geliştirilerek, laboratuvar ölçekli çalışmalar için standart bir ürün haline dönüştürülebilir.

6. KAYNAKLAR

- Abdalla, M. A. M., Peng, H., Younus, H. A., Wu, D., Abusin, L., Shao, H. (2018). Effect of synthesized mustard soap on the scheelite surface during flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **548**, 108–116.
- Agrawal, A., Kulkarni S. (2015). Dendrimers: A New Generation Carrier. *International Journal of Research and Development in Pharmacy and Life Sciences*, **Vol. 4, No. 5**, 1700-1712.
- Augustus, N. E., Allen, T. E., Nimibofa, A., Donbebe, W. (2017). Review of Synthesis, Characterization and Application of Functionalized Dendrimers. *American Journal of Polymer Science*, **Vol. 7, No. 1**, 8-14.
- Akkal, R., Ouldhamou, M. (2015). Comparative study of mineral processing applied to the local feldspar's assessment (pp: 1135–1143). *24th International Mining Congress of Turkey*, April 14-17, Antalya.
- Aksay, K. E., Akar, A., Kaya, E., Cocen, İ. (2009). Influence of Fatty Acid Based Collector on The Flotation of Heavy Minerals from Alkali Feldspar Ores. *Asian Journal of Chemistry* **21**, 2263-2269.
- Asandei, A., Ciuca, A., Apetrei, A., Schiopu, I., Mereuta, L., Seo, C. H., Park, Y., Luchian, T. (2017). Nanoscale Investigation of Generation 1 PAMAM Dendrimers Interaction with a Protein Nanopore. *Scientific Reports* **7**, 1-13.
- Atak, S. (1982). *Flotasyon İlkeleri ve Uygulaması (1. Basım)*. İTÜ Vakfı, İstanbul, 222 s.
- Barbaro, M., Herrera Urbina, R., Cozza, C., Fuerstenau, D., Marabini, A. (1997). Flotation of oxidized minerals of copper using a new synthetic chelating reagent as collector. *International Journal of Mineral Processing* **50**, 275–287.
- Brezáni, I., Škvarla, J., Sisol, M. (2017). Reverse froth flotation of magnesite ore by using (12-4-12) cationic gemini surfactant. *Minerals Engineering* **110**, 65–68.
- Bulatovic, M. S. (2007). Hand Book of Flotation Reagents, Chemistry, Theory and Practice: Flotation of Sulfide Ores. *Elsevier Science & Technology Books*, 446p.
- Cao, Q., Zou, H., Chen, X., Wen, S. (2019). Flotation selectivity of N-hexadecanoylglycine in the fluorapatite–dolomite system. *Minerals Engineering* **131**, 353–362.
- Carlmark, A., Hawker, C., Hult, A., Malkoch, M. (2009). New Methodologies in the Construction of Dendritic Materials. *Chemical Society Reviews*, **Vol. 38, No. 2**, 352-362.
- Chudacek, M. W., Fichera, M. A. (1991). The relationship between the test-tube flotability test and batch cell flotation, *Minerals Engineering*, **4 (1)**, 25-35.
- Cornelius, S., Hurlbut, JR. (1982). *Mineroloji Cilt 2*, İstanbul, 314 s.

- Crozier, R. D. (1992). *Flotation: Theory, Reagents and Ore Testing*. Elsevier Science & Technology Books, 343 p.
- Cullity, B. D. (1978). *Element Of X-RAY Diffraction*. Addison-Wesley Pub. Company, Inc. U.S.A., 555 p.
- Demir, C., Abramov, A. A., Çelik, M. S. (2001). Flotation separation of Na-feldspar from K-feldspar by monovalent salts. *Minerals Engineering* **14**, 733–740.
- Deng, R., Zuo, W., Ku, J., Yang, Z., Hu, Y. (2017). Synthesis of a cationic organic silicone surfactant and its application in the flotation of smithsonite. *International Journal of Mineral Processing* **167**, 113–121.
- Deng, L., Wang, S., Zhong, H., Liu, G. (2016a). A novel surfactant 2-amino-6-decanamidohehexanoic acid: Flotation performance and adsorption mechanism to diaspor. *Minerals Engineering* **93**, 16–23.
- Deng, L., Zhao, G., Zhong, H., Wang, S., Liu, G. (2016b). Investigation on the selectivity of N-((hydroxyamino)-alkyl) alkylamide surfactants for scheelite/calcite flotation separation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **33**, 131–141.
- Deng, L., Wang, S., Zhong, H., Liu, G. (2015a). N-(6-(hydroxyamino)-6-oxohexyl) decanamide collector: Flotation performance and adsorption mechanism to diaspor. *Applied Surface Science* **347**, 79–87.
- Deng, L., Zhong, H., Wang, S., Liu, G. (2015b). A novel surfactant N-(6-(hydroxyamino)-6-oxohexyl)octanamide: Synthesis and flotation mechanisms to wolframite. *Separation and Purification Technology* **145**, 8–16.
- Diallo, M. S., Balogh, L., Shafagati, A., Johnson, J. H., Goddard, W. A., Tomalia, D. A. (1999). Poly(amidoamine) Dendrimers: A New Class of High Capacity Chelating Agents for Cu(II) Ions. *Environ. Sci. Technol*, **33**, 820-824.
- Duan, H., Liu, W., Wang, X., Liu, W., Zhang, X. (2019). Effect of secondary amino on the adsorption of N-Dodecylethylenediamine on quartz surface: A molecular dynamics study. *Powder Technology* **351**, 46–53.
- Dykes, M. G. (2001). Dendrimers: A Review of their Appeal and Applications. *Journal of the Chemical Technology and Biotechnology*, **Vol. 76, No. 9**, 903-918.
- Ebrahimi, R., Hayati, B., Shahmoradi, B., Rezaee, R., Safari, M., Maleki, A., Yetilmezsoy, K. (2018). Adsorptive removal of nickel and lead ions from aqueous solutions by poly (amidoamine) (PAMAM) dendrimers (G4). *Environmental Technology & Innovation*, **12**, 261-272.
- Erdemoğlu, M., Sarıkaya, M. (2006). Effects of heavy metals and oxalate on the zeta potential of magnetite. *Journal of Colloid and Interface Science* **300**, 795–804.
- Espiritu, E. R. L., Naseri, S., Waters, K. E. (2018). Surface chemistry and flotation behavior of dolomite, monazite and bastnäsité in the presence of benzohydroxamate, sodium oleate and phosphoric acid ester collectors. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **546**, 254–265.

- Farrokhrouz, M., Haghi, H. (2009). The application of Hallimond tube for floatability study of pure Galena (pp: 89-96). *13th Conference on Environment and Mineral Processing*, June 4-6, Ostrava.
- Fuerstenau, D.W., Herrera-Urbina R., D.W., McGlashan. (2000). Studies On The Applicability Of Chelating Agents As Universal Collectors For Copper Minerals. *International Journal of Mineral Processing*. **58**, 15-33.
- Gao, J., Sun, W., Hu, Y., Wang, L., Liu, R., Gao, Z., Chen, P., Tang, H., Jiang, W., Lyu, F. (2019). Propyl gallate: A novel collector for flotation separation of fluorite from calcite. *Chemical Engineering Science* **193**, 255–263.
- Gao, Z., Bai, D., Sun, W., Cao, X., Hu, Y. (2015). Selective flotation of scheelite from calcite and fluorite using a collector mixture. *Minerals Engineering* **72**, 23–26.
- Guan, F., Zhong, H., Liu, G., Zhao, S., Xia, L. (2009). Flotation of aluminosilicate minerals using alkylguanidine collectors. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **19**, 228–234.
- Gulgonul, I., Çelik, M. S. (2018). Understanding the flotation separation of Na and K feldspars in the presence of KCl through ion exchange and ion adsorption. *Minerals Engineering* **129**, 41–46.
- He, Z., Liu, G., Yang, X., Liu, W. (2016). A novel surfactant, N,N-diethyl-N'-cyclohexylthiourea: Synthesis, flotation and adsorption on chalcopyrite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **37**, 107–114.
- Heyes, G.W., Allan, G.C., Bruckard, W.J., Sparrow, G.J. (2013). Review of flotation of feldspar. *Min. Proc. Ext. Met. Rev.* **121**, 72–78.
- Huang, Z., Cheng, C., Liu, Z., Zeng, H., Feng, B., Zhong, H., Luo, W., Hu, Y., Guo, Z., He, G., Fu, W. (2019a). Utilization of a new Gemini surfactant as the collector for the reverse froth flotation of phosphate ore in sustainable production of phosphate fertilizer. *Journal of Cleaner Production* **221**, 108–112.
- Huang, Z., Cheng, C., Zhong, H., Li, L., Guo, Z., Yu, X., He, G., Han, H., Deng, L., Fu, W. (2019b). Flotation of sylvite from potash ore by using the Gemini surfactant as a novel flotation collector. *Minerals Engineering* **132**, 22–26.
- Huang, Y., Niu, X., Liu, G., Liu, J. (2019c). Novel chelating surfactant 5-heptyl-1,2,4-triazole-3-thione: Its synthesis and flotation separation of malachite against quartz and calcite. *Minerals Engineering* **131**, 342–352.
- Huang, Y., Liu, G., Ma, L., Liu, J. (2018a). 5-Heptyl-1,3,4-oxadiazole-2-thione: Synthesis and flotation mechanism to chalcopyrite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **61**, 331–339.
- Huang, Y., Liu, G., Liu, J., Yang, X., Zhang, Z. (2018b). Thiadiazole-thione surfactants: Preparation, flotation performance and adsorption mechanism to malachite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **67**, 99–108.

- Huang, Z., Zhong, H., Wang, S., Xia, L., Zou, W., Liu, G. (2014a). Investigations on reverse cationic flotation of iron ore by using a Gemini surfactant: Ethane-1,2-bis(dimethyl-dodecyl-ammonium bromide). *Chemical Engineering Journal* **257**, 218–228.
- Huang, Z., Zhong, H., Wang, S., Xia, L., Zhao, G., Liu, G. (2014b). Gemini trisiloxane surfactant: Synthesis and flotation of aluminosilicate minerals. *Minerals Engineering* **56**, 145–154.
- Huang, Z., Zhong, H., Wang, S., Xia, L., Liu, G. (2013). Comparative studies on flotation of aluminosilicate minerals with Gemini cationic surfactants BDDA and EDDA. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **23**, 3055–3062.
- Humeres, E., Debacher, N. A., Wagner, T.M., Gonzalez, G. (1993). Modified Hallimond Tube for Flotation Kinetics Measurements. *Separation Science and Technology*. **28** (7), 1501-1507.
- Ilaiyaraja, P., Deb, A.K.S., Sivasubramanian, K., Ponraju, D., Venkatraman, B. (2013). Removal of thorium from aqueous solution by adsorption using PAMAM dendron-functionalized styrene divinyl benzene. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **297** (1), 59–69.
- Ilunga, A. K., Mejiboom, R. (2019). A Review of Dendrimer-Encapsulated Metal Nanocatalysts Applied in the Fine Chemical Transformations. *Catalysis Letters* **149**, 84–99.
- Inkson, J. B. (2016). 2 - Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization (pp:17-43). In: Gerhard, H.(Ed.), *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Woodhead Publishing.
- Jiang, W., Gao, Z., Ahmed Khoso, S., Gao, J., Sun, W., Pu, W., Hu, Y. (2017). Selective adsorption of benzhydroxamic acid on fluorite rendering selective separation of fluorite/calcite. *Applied Surface Science* **435**,
- Jiang, Y.-R., Li, X.-X., Feng, R., Chen, D., Li, J.-C. (2012). Novel alkyl bis(hydroxycarbamoyl) propionic acids for flotation separation of diasporite against aluminosilicate minerals. *Separation and Purification Technology* **87**, 135–141.
- Jiang, Y.-R., Li, W., Feng, R. (2011). Preparation and performance of 4-alkyl-4,4-bis(hydroxycarbamoyl) carboxylic acid for flotation separation of diasporite against aluminosilicates. *Minerals Engineering* **24**, 1571–1579.
- Kanicky, J. R., Shah, D. O. (2002). Effect of Degree, Type, and Position of Unsaturation on the pKa of Long-Chain Fatty Acids. *Journal of Colloid and Interface Science* **256**, 201–207.
- Karlkvist, T., Patra, A., Rao, K. H., Bordes, R., Holmberg, K. (2015). Flotation selectivity of novel alkyl dicarboxylate reagents for apatite–calcite separation. *Journal of Colloid and Interface Science* **445**, 40–47.
- Kavosi, B., Salimi, A., Hallaj, R., Moradi, F. (2015). Ultrasensitive electrochemical immunosensor for PSA biomarker detection in prostate cancer cells using gold

nanoparticles/PAMAM dendrimer loaded with enzyme linked aptamer as integrated triple signal amplification strategy. *Biosens. Bioelec.* **74**, 915–923.

Kawa M., Frechet J. M. J. (1998). *Chem. Mater.*, **10**, 286–296.

Kaya, M. (1998). *Flotasyon El Kitabı-I*. Osmangazi Üniversitesi, TEKAM Yayın No:TN98-002-MK, Eskişehir, 146 s.

Kilinc Aksay, E., Akarj, A., Kaya, E., Cöcen, I. (2009). Influence of Fatty Acid Based Collector on The Flotation of Heavy Minerals from Alkali Feldspar Ores. *Asian Journal of Chemistry* **21**, 2263–2269.

Kittel, C. (1986). Introduction To Solid State Physics. *John Wiley and Sons, Inc.* 6th Ed.

Klajnert, B., Bryszeswka, M. (2001). Dendrimers: Properties and Applications. *Acta Biochimica Polonica*, **Vol. 48**, **No. 1**, 199-208.

Kurt, H. (1998). *Maden Mühendisleri İçin Mineraloji ve Petrografi*, Konya, 237 s.

Labieniec-Watala, M., Watala, C. (2015). PAMAM dendrimers: destined for success or doomed to fail? Plain and modified PAMAM dendrimers in the context of biomedical applications. *J. Pharm. Sc.* **104**, 2–14.

Laitinen, O., Hartmann, R., Sirviö, J. A., Liimatainen, H., Rudolph, M., Ämmälä, A., Illikainen, M. (2016). Alkyl aminated nanocelluloses in selective flotation of aluminium oxide and quartz. *Chemical Engineering Science* **144**, 260–266.

Laskowski, J.S. (2001). *Coal Flotation and Fine Coal Utilization*. Elsevier, 384 p.

Leung, A., Wiltshire, J., Blencowe, A., Fu, Q., Solomon, D. H., Qiao, G. G. (2011). The effect of acrylamide-co-vinylpyrrolidinone copolymer on the depression of talc in mixed nickel mineral flotation. *Minerals Engineering* **24**, 449–454.

Li, L., Zhao, J., Xiao, Y., Huang, Z., Guo, Z., Li, F., Deng, L. (2019). Flotation performance and adsorption mechanism of malachite with tert-butylsalicylaldoxime. *Separation and Purification Technology* **210**, 843–849.

Li, X., Zhang, Q., Hou, B., Ye, J., Mao, S., Li, X. (2017a). Flotation separation of quartz from collophane using an amine collector and its adsorption mechanisms. *Powder Technology* **318**, 224–229.

Li, J., Song, K., Liu, D., Zhang, X., Lan, Z., Sun, Y., Wen, S. (2017b). Hydrolyzation and adsorption behaviors of SPH and SCT used as combined depressants in the selective flotation of galena from sphalerite. *Journal of Molecular Liquids* **231**, 485–490.

Liu, M., Li, H., Jiang, T., Liu, Q. (2019a). Flotation of coarse and fine pyrochlore using octyl hydroxamic acid and sodium oleate. *Minerals Engineering* **132**, 191–201.

Liu, W., Liu, W., Zhao, B., Zhao, L., Li, D., Fang, P., Liu, W. (2019b). Novel insights into the adsorption mechanism of the isopropanol amine collector on magnesite ore: A combined experimental and theoretical computational study. *Powder Technology* **343**, 366–374.

- Liu, C., Zhu, G., Song, S., Li, H. (2019c). Flotation separation of smithsonite from quartz using calcium lignosulphonate as a depressant and sodium oleate as a collector. *Minerals Engineering* **131**, 385–391.
- Liu, W., Zhao, L., Liu, W., Yang, T., Duan, H. (2019d). Synthesis and utilization of a gemini surfactant as a collector for the flotation of hemimorphite from quartz. *Minerals Engineering* **134**, 394–401.
- Liu, W., Liu, W., Dai, S., Wang, B. (2018a). Adsorption of bis(2-hydroxy-3-chloropropyl) dodecylamine on quartz surface and its implication on flotation. *Results in Physics* **9**, 1096–1101.
- Liu, S., Zhong, H., Liu, G., Xu, Z. (2018b). Cu(I)/Cu(II) mixed-valence surface complexes of S-[(2-hydroxyamino)-2-oxoethyl]-N,N-dibutyldithiocarbamate: Hydrophobic mechanism to malachite flotation. *Journal of Colloid and Interface Science* **512**, 701–712.
- Liu, W., Liu, W., Wei, D., Li, M., Zhao, Q., Xu, S. (2017a). Synthesis of N,N-Bis(2-hydroxypropyl)laurylamine and its flotation on quartz. *Chemical Engineering Journal* **309**, 63–69.
- Liu, X., Ruan, Y., Li, C., Cheng, R. (2017b). Effect and mechanism of phosphoric acid in the apatite/dolomite flotation system. *International Journal of Mineral Processing* **167**, 95–102.
- Liu, W., Liu, W., Wang, X., Wei, D., Wang, B. (2016). Utilization of novel surfactant N-dodecyl-isopropanolamine as collector for efficient separation of quartz from hematite. *Separation and Purification Technology* **162**, 188–194.
- Liu, Y., Tee, K., Chiu, G. (2015). Dendrimers in oral drug delivery application: current explorations, toxicity issues and strategies for improvement. *Cur. Pharma. Des.* **21**, 2629–2642.
- Liu, C., Hu, Y., Feng, A., Guo, Z., Cao, X. (2011). The behavior of N,N-dipropyl dodecyl amine as a collector in the flotation of kaolinite and diasporite. *Minerals Engineering* **24**, 737–740.
- Liu, W., Wei, D., Wang, B., Fang, P., Wang, X., Cui, B. (2009). A new collector used for flotation of oxide minerals. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **19**, 1326–1330.
- Lu, J., Tong, Z., Yuan, Z., Li, L. (2019). Investigation on flotation separation of chalcopyrite from arsenopyrite with a novel collector: N-Butoxycarbonyl-O-Isobutyl Thiocarbamate. *Minerals Engineering* **137**, 118–123.
- Luo, B., Zhu, Y., Sun, C., Li, Y., Han, Y. (2018). The flotation behavior and adsorption mechanisms of 2-((2-(decyloxy)ethyl)amino)lauric acid on quartz surface. *Minerals Engineering* **117**, 121–126.
- Luo, B., Zhu, Y., Sun, C., Li, Y., Han, Y. (2015). Flotation and adsorption of a new collector α -Bromodecanoic acid on quartz surface. *Minerals Engineering* **77**, 86–92.

- Lyu, Z., Ding, L., Huang, A.Y.-T., Kao, C.-L., Peng, L. (2019). Poly(amidoamine) dendrimers: covalent and supramolecular synthesis. *Materials Today Chemistry*, **13**, 34-48.
- Ma, X., Hu, Y., Zhong, H., Wang, S., Liu, G., Zhao, G. (2016). A novel surfactant S-benzoyl-N,N-diethyldithiocarbamate synthesis and its flotation performance to galena. *Applied Surface Science* **365**, 342–351.
- Maleki, A., Hayati, B., Najafi, F., Gharibi, F., Joo, W. S. (2016). Heavy metal adsorption from industrial wastewater by PAMAM/TiO₂ nanohybrid: Preparation, characterization and adsorption studies. *Journal of Molecular Liquids*, **224**, 95-104.
- Meng, Q., Yuan, Z., Yu, L., Xu, Y., Du, Y. (2018). Study on the activation mechanism of lead ions in the flotation of ilmenite using benzyl hydroxamic acid as collector. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **62**, 209–216.
- Nagaraj, D.R., (2003). Internal Training Materials. *Cytec Industries*.
- Nan, N., Zhu, Y., Han, Y. (2019). Flotation performance and mechanism of α -Bromolauric acid on separation of hematite and fluorapatite. *Minerals Engineering* **132**, 162–168.
- Natarajan, R., Nirdosh, I. (2006). New collectors for sphalerite flotation. *International Journal of Mineral Processing* **79**, 141–148.
- Natarajan, R., Fuerstenau, D.W. (1983). Adsorption and Flotation Behaviour of Manganese Dioxide in the Presence of Octylhydroxamate. *Int. J. Min. Process.* **11**, 139-153.
- Ögel, B., Bor, Ş. (1998). Elektron Mikroskopik Teknikleri. *ODTÜ Yaz Okulu Ders Notları*, Ankara.
- Önal, A. (2007). Mineral chemistry, crystallization conditions and magma mixing-mingling at Orduzu volcano (Malatya), Eastern Anatolia, Turkey. *Geol. J.*, **43**, 95-116.
- Pate, K., Safier, P. (2016). 12-Chemical metrology methods for CMP quality (pp: 299-325). In: Babu, S. (Ed.), *Advances in Chemical Mechanical Planarization (CMP)* Woodhead Publishing, Cambridge.
- Patra, A. S., Nulakani, N. V. R., Pavan Kumar, Y., Subramanian, V., Dash, J., Mukherjee, A. K. (2018). Design and synthesis of novel polyamine collector to recover iron values from iron ore slimes. *Powder Technology* **325**, 180–191.
- Pavlunenko, L.E. (2010). Feldspar Materials in Ukraine. *Glass. Ceram.* **67**, 216–219.
- Raghavan S., Fuerstenau D.W. (1975). The Adsorption of Aqueous Otylhydroxamate on Ferric Oxide. *J. Coll. Int. Sci.*, **50**, 319.
- Qiu, Z., Liu, G., Liu, Q., Zhong, H., Zhang, M. (2017). Separation of pyrite from chalcopyrite and molybdenite by using selective collector of N-isopropoxypropyl-N'-ethoxycarbonyl thiourea in high salinity water. *Minerals Engineering* **100**, 93–98.

- Qu, X., Xiao, J., Liu, G., Liu, S., Zhang, Z. (2016). Investigation on the flotation behavior and adsorption mechanism of 3-hexyl-4-amino-1,2,4-triazole-5-thione to chalcopryrite. *Minerals Engineering* **89**, 10–17.
- Sarıöz, K., Nuhoğlu, İ. (1992). *Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği*, Anadolu Üniversitesi Yayın No: 636, Eskişehir, 452 s.
- Salentinig, S., Sagalowicz, L., Glatter, O. (2010). Self-Assembled Structures and pKa Value of Oleic Acid in Systems of Biological Relevance. *Langmuir Article* **26 (14)**, 11670-11679.
- Savaşkan, T. (1999). *Malzeme Bilgisi ve Muayenesi*, Derya Kitabevi, Trabzon, 284 s.
- Singh, U., Dar, M. M., Hashmi, A. A. (2014). Dendrimers: Synthetic Strategies, Properties and Applications. *Oriental Journal of Chemistry*, **Vol. 30, No. 3**, 911-922.
- Sk, U.H., Kojima, C. (2015). Dendrimers for drug delivery of anticancer drugs (pp: 3-25). *Frontiers in Clinical Drug Research*. Vol. 2, Anti-Cancer Agents, Bentham eBooks, UK.
- Skorina, T., Allanore, A. (2015). Aqueous alteration of potassium-bearing aluminosilicate minerals: from mechanism to processing. *Green. Chem.* **17**, 2123–2136.
- Sofianides, S. A., Harlow, E. G. (1991). Gems and Crystals: From the American Museum of Natural History (Rocks, Minerals and Gemstones). *Simon & Schuster*, 208p.
- Somasundaran P., Nagaraj, D.R. (1984). Chemistry and Applications of Chelating Agents in Flotation and Flocculation, Reagents in the Mineral Industry. *Institute of Mining and Metallurgy*, 209-220.
- Song, X., Niu, Y., Qiu, Z., Zhang, Z., Zhou, Y., Zhao, J., Chen, H. (2017a). Adsorption of Hg(II) and Ag(I) from fuel ethanol by silica gel supported sulfur-containing PAMAM dendrimers: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Fuel*, **206**, 80-88.
- Song, X., Niu, Y., Zhang, P., Zhang, C., Zhang, Z., Zu, Y., Qu, R. (2017b). Removal of Co(II) from fuel ethanol by silica-gel supported PAMAM dendrimers: Combined experimental and theoretical study. *Fuel*, **199**, 91-101.
- Soršak, E., Valh, J.V., Urek, Š.K., Lobnik, A. (2015). Application of PAMAMdendrimers in optical sensing. *Analyst*. **140**, 976–989.
- Şener, M., Alici, B., Bağlioğlu, M., Bentli, İ. (2018). Determination of flotation properties of lignites with the desing of improved microflotation (pp: 1209-1214). *International Engineering and Naturel Sciences Conference*, 14-17 Nov., Diyarbakır.
- Tanner, O. A. (2019), Feldspar and Nepheline Syenite Statistics and Information. *U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries*, 58-59.
- Temur, S. (1998). *Endüstriyel Hammaddeler*, Selçuk Üniversitesi, Konya, 386 s.

- Tomalia, A. D. (2016). Special Issue: Functional Dendrimers. *Molecules*, **Vol. 21**, No. 8, 1035.
- Tomalia, A. D. (2005). Birth of New Macromolecular Architecture: Dendrimers as Quantized Building Blocks for Nanoscale Synthetic Polymer Chemistry. *Progress in Polymer Science* **Vol. 30**, No. 3-4, 294-324.
- Uçar A. (1995). *Fluorit Flotasyonuna Yüzey Özelliklerinin Etkisi*. Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- Valdés, O., Vergara, C., Nachtigall, F. M., Lopez-Cabaña, Z., Tapia, J., Santos, L.S. (2016). Pamam built-on-silicon wafers thin-layer extraction devices for selective metal contamination detection, *Tetrahedron Lett.* **57**, 2468-2473.
- Vidyadhar, A., Hanumantha Rao, K. (2007). Adsorption mechanism of mixed cationic/anionic collectors in feldspar-quartz flotation system. *Journal of Colloid and Interface Science* **306**, 195–204.
- Vidyadhar, A., Rao, K.H., Forssberg, K.S.E. (2002). Adsorption of N-tallow 1,3-propanediamine- dioleate collector on albite and quartz minerals, and selective flotation of albite from Greek Stefania feldspar ore. *J. Colloid Interface Sci.* **248**, 19-29.
- Wang, L., Sun, W., Hu, Y.-H., Xu, L.-H. (2014). Adsorption mechanism of mixed anionic/cationic collectors in Muscovite – Quartz flotation system. *Minerals Engineering* **64**, 44–50.
- Wei, Q., Xu, S., Xie, Q. (2013). Theoretical study of 2-mercaptobenzimidazole derivatives as chelating collectors in flotation separation of galena and pyrite. *International Journal of Mining Science and Technology* **23**, 619–623.
- Weng, X., Mei, G., Zhao, T., Zhu, Y. (2013). Utilization of novel ester-containing quaternary ammonium surfactant as cationic collector for iron ore flotation. *Separation and Purification Technology* **103**, 187–194.
- Wills, B. A., Naiper-Munn, T. (2005). *Wills' Mineral Processing Technology 7th Edition*, Elsevier, UK, 456 p.
- Wu, X., Luo, L., Chen, Z., Liang, K. (2016). Syntheses, characterization and adsorption properties for Pb²⁺ of silica-gel functionalized by dendrimer-like polyamidoamine and 5-sulfosalicylic acid. *Appl. Surf. Sci.* **364**, 86–95.
- Xiao, J., Liu, G., Zhong, H. (2017). The adsorption mechanism of N-butoxypropyl-S-[2-(hydroxyimino) propyl] dithiocarbamate ester to copper minerals flotation. *International Journal of Mineral Processing* **166**, 53–61.
- Xu, H., Zhong, H., Tang, Q., Wang, S., Zhao, G., Liu, G. (2015). A novel collector 2-ethyl-2-hexenoic hydroxamic acid: Flotation performance and adsorption mechanism to ilmenite. *Applied Surface Science* **353**, 882–889.

- Xu, H., Zhong, H., Wang, S., Niu, Y., Liu, G. (2014). Synthesis of 2-ethyl-2-hexenal oxime and its flotation performance for copper ore. *Minerals Engineering* **66–68**, 173–180.
- Xu, Y., Zhao, D. (2005). Removal of copper from contaminated soil by use of poly (amidoamine) dendrimers. *Environ. Sci. Technol.* **39** (7), 2369–2375.
- Yi, Q., Zhang, J., Zhang, X., Feng, J., Li, W. (2015). Synthesis of SO₄²⁻/Zr-SBA-15 catalyst for the transesterification of waste cooking oil as a bio-flotation agent in coal flotation. *Fuel* **143**, 390–398.
- Yin, Z., Sun, W., Hu, Y., Liu, R., Jiang, W., Zhang, C., Guan, Q., Zhang, C. (2017). Synthesis of acetic acid-[(hydrazinylthioxomethyl)thio]-sodium and its application on the flotation separation of molybdenite from galena. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **52**, 82–88.
- Yu, X., Wang, L., Liu, C., Hu, L., Wei, X., Huang, Z., He, G. (2018). Utilization of benzyl aminopropyl dimethoxymethylsilane as collector for the reverse flotation of silicate minerals from magnetite. *Minerals Engineering* **129**, 106–111.
- Yu-ren, J., Zhi-gang, Y., Yun-lai, Y., Xiao-hong, Z. (2010). Synthesis and collecting properties of novel carboxyl hydroxamic acids for diasporite and aluminosilicate minerals. *Minerals Engineering* **23**, 830–832.
- Zhang, C., Wei, S., Hu, Y., Tang, H., Gao, J., Yin, Z., Guan, Q. (2018a). Selective adsorption of tannic acid on calcite and implications for separation of fluorite minerals. *Journal of Colloid and Interface Science* **512**, 55–63.
- Zhang, H., Liu, W., Han, C., Wei, D. (2018b). Intensify dodecylamine adsorption on magnesite and dolomite surfaces by monohydric alcohols. *Applied Surface Science* **444**, 729–738.
- Zhang, L. (2013). Experimental research of mineral processing and purification on potassium feldspar from Liaoning province. *School of Resources and Environment Engineering*. Wuhan University of Technology, China.
- Zhao, X., Meng, Q., Yuan, Z., Zhang, Y., Li, L. (2019). Effect of sodium silicate on the magnetic separation of ilmenite from titanite by magnetite selective coating. *Powder Technology* **344**, 233–241.
- Zhao, L., Liu, W., Duan, H., Yang, T., Li, Z., Zhou, S. (2018). Sodium carbonate effects on the flotation separation of smithsonite from quartz using N,N'-dilauroyl ethylenediamine dipropionate as a collector. *Minerals Engineering* **126**, 1–8.
- Zhou, F., Yan, C., Wang, H., Sun, Q., Wang, Q., Alshameri, A. (2015a). Flotation behavior of four C18 hydroxamic acids as collectors of rhodochrosite. *Minerals Engineering* **78**, 15–20.
- Zhou, F., Chen, T., Yan, C., Liang, H., Chen, T., Li, D., Wang, Q. (2015b). The flotation of low-grade manganese ore using a novel linoleate hydroxamic acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **466**, 1–9.

- Zhu, H., Deng, H., Chen, C. (2015). Flotation separation of andalusite from quartz using sodium petroleum sulfonate as collector. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **25**, 1279–1285.
- Zhu, W., Zhang, Y., Hou, C., Pan, D., He, J., Zhu, H. (2016). Covalent immobilization of lipases on monodisperse magnetic microspheres modified with PAMAM-dendrimer. *J.Nanopart. Res.* **18**, 1–13.



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Muhammed ŞENER

Doğum Yeri ve Tarihi: Bursa, 1982

Adres: Bostanbaşı Mah. Barguzu Cad. No:55-1 LidyPark Konutları B Blok Kat:3
Daire:13 44915 Yeşilyurt/MALATYA

E-Posta: musener@gmail.com

Lisans: İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği, 2007

Yüksek Lisans: İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği
Anabilim Dalı, 2012

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

- 2017-2019** İnönü Üniversitesi FBA-2017-612 numaralı ve “*Malatya-Orduzu Bölgesi Feldspat Cevherlerinin Manyetik ve Gravite Yöntemleriyle Zenginleştirilmesi*” başlıklı normal araştırma projesi (Araştırmacı)
- 2011-2012** TÜBİTAK 111M028 numaralı ve “*Mekanik aktivasyonun jipsin ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) ısı davranışına etkisi*” başlıklı araştırma projesi (Bursiyer)
- 2011-2012** İnönü Üniversitesi 2011/108 numaralı ve “*Mekanik aktivasyonun jipsin ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) ısı davranışına etkisi*” başlıklı araştırma projesi (Araştırmacı)
- 2011-2012** Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği (TMÇB) “İz Bırakanlar Bursu”

Yayın Listesi:

- “Remove of Color Minerals from Malatya (Orduzu)-Turkey Feldspar Ores by Magnetic Separation”, International Journal of Scientific and Technological Research, Vol 4, No.9, 18-26. **2018**
- “Magnetic Separation of Color Minerals from Malatya-Turkey Feldspar Ores Used Tree Technique”, 16th International Mineral Processing Symposium, 23-25 Oct 2018, Antalya, 92-96. **2018**

- “Feldspar Enhancement Methods Without Flotation”, International Conference on Multidisciplinary Sciences (icomus) 15-16 Dec.Istanbul, **2018**
- “Determination of Flotation Properties of Lignites With The Desing of Improved Microflotation”, International Engineering and Naturel Sciences Conference 14-17 Nov., Diyarbakır, 1209-1214. **2018**
- “Mechanically Induced Changes On Crystal Structure And Thermal Behaviour Of Industrial Minerals: Case Studies For Colemanite, Pyrophyllite And Quartz”, The Journal of Ore Dressing, Cilt 33, Sayı 17. **2015**
- “Jipsin Isıl Davranışına Mekanik Aktivasyonun Etkisi”, Madencilik Dergisi, Cilt 53, Sayı 3-4, Sayfa 19-26. **2014**
- “Mechanically induced changes on crystal structure and thermal behaviour of industrial minerals: Case study for colemanite, pyrophyllite and quartz” 14th International Mineral Processing Symposium, Kuşadası, Aydın, **2014**
- “Investigation of dissolution characteristics of amorphous Furosemide prepared by ball milling technique”, International Multidiciplinary Symposium on Drug Research & Development, Antalya, **2013**
- “Yapay vollastonit (CaSiO_3) üretiminin mekanik aktivasyonu”, Türkiye 23. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi Kemer, Antalya, **2013**
- “Milling of Gypsum for Mechanical Activation”, International Mineral Processing Symposium, Bodrum, Muğla, **2012**
- “Intensive milling of Iron minerals for mechanical activation” 11th Particle Technology Forum, Loughborough University, England, **2012**

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Feldspat Flotasyonunda Yeni Bir Toplayıcı: PAMAM Dendrimer, *Flotasyon Araştırmalarında Yeni Ufuklar Çalıştayı*, Aralık 2018, İTÜ, İSTANBUL