

KALSİT BİYOFLOTASYONUNDA DENİZ VE ŞEBEKE SUYUNUN KARŞILAŞTIRILMASI

Özkan VATANSEVER¹, Serhat ÖZDEMİR^{2*}, Pınar AYTAR ÇELİK^{2,3}, Ahmet ÇABUK^{1,2}, Derya ÖZ AKSOY⁴

¹Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Biyoloji Bölümü, 26040, Eskişehir, Türkiye

²Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Biyoteknoloji ve Biyogüvenlik Bölümü, 26040, Eskişehir, Türkiye

³Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Çevre Koruma ve Kontrol Programı, 26040, Eskişehir, Türkiye

⁴Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 26040, Eskişehir, Türkiye

Geliş Tarihi/Received Date: 14.10.2022 Kabul Tarihi/Accepted Date: 24.05.2023 DOI: 10.54365/adyumbd.1186993

ÖZET

Yerküredeki su kaynaklarının yaklaşık %97'si okyanuslarda, %2'si buzullardadır; dolayısıyla toplam su rezervinin sadece yaklaşık %0.5-0.8'i tatlı su kaynaklarını kapsamaktadır. Madencilik endüstrisinde cevherlerin flotasyon ile zenginleştirilmesi için yüksek tonajlarda tatlı su kullanılmaktadır. Dahası, madencilik faaliyetlerinin genellikle tatlı suya çok sınırlı erişimi olan kurak alanlarda olması da çözüm bekleyen bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Özetle, yeryüzünün belirli bölgelerindeki su talebi ve kıtlığı, madencilik endüstrisindeki flotasyon uygulamaları için deniz suyu kullanımını sürdürülebilir bir çözüm haline getirmektedir. Bu araştırma kapsamında, karbonatlı bir mineral olan kalsitin deniz suyu ile flotasyonunda toplayıcı olarak *Bacillus subtilis*'den elde edilen sürfaktinin ve klasik flotasyon reaktifi olan sodyum oleatın kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla flotasyon deneylerinde deniz suyu ve kontrol olarak şebeke suyu kullanılmıştır. Deneylerde şartlandırma süresi ve toplayıcı miktarı olmak üzere iki önemli parametrenin kalsit verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen veriler neticesinde deniz suyunun biyoflotasyon etkinliğini düşürdüğü gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Bacillus subtilis*, *Biyoflotasyon*, *Kalsit*, *Sürfaktin*, *Oleat*

COMPARISON OF SEA AND TAP WATER AT CALCITE BIOFLOTATION

ABSTRACT

Approximately 97% of the world's water resources are in the oceans and 2% glaciers, so only about 0.8-0.5% of total water reserve includes freshwater resources. High tonnages of fresh water are used to enrich the ores used in the mining industry through flotation. Furthermore, mining operations are typically located in arid areas with very limited access to fresh water, which is a problem that must be addressed. In summary, water demand and scarcity in certain regions of the earth make the use of seawater a sustainable solution for flotation applications in the mining industry. In this research, the usability of surfactin obtained from *Bacillus subtilis* and sodium oleate, a classical calcite flotation reagent as collect_ors in seawater flotation were investigated. In the experiments, sea water and tap water (control) were used and the effects of two critical parameters on the yield of calcite were tested: conditioning time and collector amount. The results showed that sea water reduced bioflotation efficiency more than classical calcite flotation.

Keywords: *Bacillus subtilis*, *Bioflotation*, *Calcite*, *Surfactin*, *Oleat*

e-posta¹ : mr_vatansever@hotmail.com ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9395-7818>

* e-posta² : srht.ozdemir.1@gmail.com ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9238-0658> (Sorumlu Yazar)

e-posta³ : pinaraytar@gmail.com ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9447-1668>

e-posta⁴ : acabuk@ogu.edu.tr ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4619-6948>

e-posta⁵ : deryaoz@gmail.com ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0604-3661>

1. Giriş

Dünyanın en büyük su rezervini okyanuslar temsil etmektedir. Yeryüzündeki suyun yaklaşık %96,5-97'si deniz suyudur, %1,7-2'si ise buzullarda ve buz örtüsünde hapsolmüştür. Tatlı su, toplam su kaynağının sadece %0,5-%0,8'ini oluşturmaktadır [1]. Nehirler ve yeraltı suları birçok kurak bölgede endişe verici bir hızla tükenmektedir. Diğer tüm sektörler gibi, madencilik ve özellikle flotasyon alanlarında, özellikle karbonatlı minerallerin flotasyonunda tatlı su kullanımı proses verimliliği açısından önemlidir. Ancak, flotasyon prosesinde ihtiyaç duyulan su miktarı düşünüldüğünde, sınırlı olan tatlı suyun kullanılması, flotasyon teknolojisinin sürdürülebilirliği açısından bir sorun haline gelmektedir. Geçmişte, pek çok araştırmacı flotasyon ayırma prosesini incelemiş ve birçok faktörün köpük flotasyonu üzerindeki etkisini rapor etmiştir, ancak deniz suyu flotasyonu hakkında çok az rapor bulunmaktadır [2]. Şili'deki zenginleştirme tesislerinde tatlı su ile yapılan flotasyon proseslerinin maliyetini düşürmek amacıyla deniz suyu kullanımı teşvik edilmektedir. Bu nedenle, Atacama Çölü'ndeki Sierra Gorda gibi sahalarda flotasyon ortamı olarak deniz suyu kullanılmaktadır [3]. Halofilik bakteriler, genellikle bakterilerin büyümesi için zararlı olan yüksek tuz konsantrasyonları gibi ekstrem koşullara uyum sağlamış bakterilerdir [4]. Bu özellikleri sayesinde deniz suyunun bol ve tatlı suyun kısıtlı olduğu bölgelerde daha çevre dostu bir süreç olan biyoflotasyon uygulamalarında kullanılmak üzere önemli bir potansiyele sahiptir. Örneğin beş farklı halofilik bakteri (*Halomonas boliviensis*, *Marinobacter* sp., *Halobacillus* sp., *Marinococcus* sp. ve *Halomonas* sp.) pirit-kalkopirit seçimli flotasyonunda pirit bastırıcısı olarak kullanılmıştır [5]. Son yıllarda yapılan deniz suyu ile doğal pH'ta yapılan flotasyon çalışmalarında, *At. Ferrooxidans*'ın molibdenit veya kalkopirit flotasyonunu etkilemeden pirit bastırıcısı olarak kullanılabilmesi gösterilmiştir [6,7]. Sonuç olarak, böyle bir uygulama sadece daha sürdürülebilir bir teknoloji olarak kalmayıp, aynı zamanda kurak (yeraltı su kaynağı sınırlı) ve denize yakın bölgelerdeki işletme koşullarını da iyileştirebilecektir. [8-10].

Flotasyonda kullanılan ve yüzey gerilimini düşürücü özelliğe sahip olan biyoreaktifler "biyosümfektanlar" olarak adlandırılmaktadır [11,12]. Çeşitli mikroorganizmalar tarafından üretilen doğal yüzey aktif maddelerden birisi de sümfaktin olarak literatürde yerini almıştır [13]. *Bacillus subtilis* tarafından üretilen ve siklik yapıda bir lipopeptid olan sümfaktin, literatürdeki en güçlü yüzey aktif maddelerden birisi olarak tanımlanmıştır. Sümfaktin, 20 mM gibi oldukça düşük bir konsantrasyonda bile suyun yüzey gerilimini 72 N/m'den 27 N/m'ye kadar düşürmektedir [14,15]. Bu özelliği ile köpürtücü olarak kullanılabilmesi bilinen "sümfaktin" in, literatürde iyi bir karbonat toplayıcısı olarak kullanılabilirliğine ilişkin raporlar da bulunmaktadır [16,17].

Bu çalışmada, *Bacillus subtilis*'den ekstrakte edilen ve daha önce tatlı suda etkinliği gösterilmiş olan "sümfaktin" in, kalsit mineralinin deniz suyu ile yapılan flotasyonunda toplayıcı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Ayrıca, deniz suyu ile elde edilen biyoflotasyon verilerinin daha iyi yorumlanabilmesi için, klasik karbonat flotasyonunda toplayıcı olarak kullanılan oleat ile de deneysel çalışmalar tekrarlanmış ve her iki (biyo ve klasik) flotasyon sonuçları karşılaştırılmalı olarak değerlendirilmiştir.

2. Materyal ve Metod

2.1. Materyal

2.1.1. Çalışmada Kullanılan Cevher Numunesi

Çalışmada kullanılan kalsit numunesinin element analizi X-ışını floresan spektrometresi (XRF Panalytical Zetium, Malvern Panalytical Inc., UK) ile, mineralojik analizi X-ışını difraksiyonu (XRD Panalytical Empyrean, Malvern Panalytical Inc., UK) ile Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarlarında (ESOGÜ ARUM) yapılmıştır. XRF ve XRD analiz sonuçlarına göre numune %54,471 oranında CaO ve yaklaşık %97,27 oranında CaCO₃ içermektedir [16]. İçerdiği Fe₂O₃

(%0,048) ve SiO₂ (%0,131) gibi safsızlık oranlarının çok düşük olması sebebiyle numune, olduğu hali ile saf kalsit numunesi gibi değerlendirilmiştir. Kalsit numunesi seramik kavanoz tipi bilyeli değirmende kapalı devre kontrollü kuru öğütme ile -0,106 mm boyutuna indirilmiş ve numune bölme kurallarına uygun olarak her deney için gerekli miktarlara bölünmüştür. Flotasyon deneylerinin tamamı laboratuvar tipi mekanik karıştırılmalı Denver flotasyon makinası ile ESOGÜ Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca zeta potansiyel ölçümü için temsili numune alınarak -0,010 mm boyutuna indirilmiştir.

2.1.2. Biyosülfektan Üretiminde Kullanılan Mikroorganizma ve Sarf Malzemeleri

Bu çalışmada, biyosülfektan üretimi için *Bacillus subtilis* (kayıt numarası: MN728539) olarak adlandırılan Gram pozitif bir bakteri kullanılmıştır. Bakteri üretimi ve biyosülfektan ekstraksiyon sürecinde Broth besi ortamı olarak, NH₄Cl, KH₂PO₄, K₂HPO₄, KCl, NaCl, maya özütü, CaCl₂.2H₂O, ZnSO₄.7H₂O, MnSO₄.H₂O, MgSO₄.7H₂O, glikoz (karbon kaynağı), HCl, NaOH ve H₂SO₄ kullanılmıştır. Tüm besiyerleri ve kimyasallar analitik saflıkta temin edilmiştir.

Ayrıca üretilen biyosülfektanın sülfaktin olduğunu doğrulamak için analitik saflıkta Sigma Aldrich “sülfaktin” numunesi kullanılmıştır.

2.1.3. Flotasyon Reaktifleri

Flotasyonda biyotoplayıcı olarak ESOGÜ Biyoteknoloji laboratuvarlarında üretilen ve bir biyosülfektan olan “sülfaktin” kullanılmıştır. Kontrol deneylerinde ise toplayıcı olarak analitik saflıktaki sodyum oleat kullanılmıştır.

2.2. Metod

Çalışmalara, sülfaktin adsorbsiyonunun bir göstergesi olarak saf numunede ve toplayıcı adsorbe edilmiş numunelerde zeta potansiyel ölçümleri yapılarak başlanmıştır.

Flotasyon deneyleri, etkisi incelenecek parametrelerin belirlenmesinin ardından;

-Deniz suyu ve tatlı su ile yapılan biyoflotasyon deneyleri,

-Deniz suyu ve tatlı su ile yapılan oleatlı klasik kalsit flotasyonu deneyleri, olmak üzere toplam 4 seri olarak gerçekleştirilmiştir.

2.2.1. Biyosülfektan Üretimi ve Ekstraksiyonu

Bakteri kültürü, gece boyunca nütrient broth besi ortamında inkübe edilmiştir. Bu kültürden biyosülfektan üretimi amacı ile hazırlanan mineral tuz ortamının 1 litresinde 15 g NH₄Cl, 4,3 g KH₂PO₄, 3,4 g K₂HPO₄, 1,1 g KCl, 1,1 g NaCl, 0,5 g maya özütü, 0,24 g CaCl₂.2H₂O, 0,29 g ZnSO₄.7H₂O, 0,17 g MnSO₄.H₂O, 0,5 g MgSO₄.7H₂O bulunmaktadır. Bu ortama karbon kaynağı olarak 20 g glikoz eklenmiştir. Bakteri kültürü 35°C ve 150 rpm’de 72 saat inkübe edilmiş ve 110°C’de 25 dk otoklav sterilizasyonu gerçekleştirilmiştir. İnkübasyonun ardından biyokütle 10000 rpm’de 15 dk santrifüj edilerek uzaklaştırılmıştır. Süpernatanttan biyosülfektanın ekstraksiyonu için 2 M HCl eklenerek pH 2’ye ayarlanmıştır [18]. Elde edilen karışım 10000 rpm’de 10 dk santrifüj edilerek toplanmış ve çözücü olarak etil asetat ilave edilmiştir. Karışım 10 dk boyunca vorteks yapılarak 10000 rpm’de 5 dk santrifüj edilmiştir. Elde edilen biyosülfektan vakum konsantratör ile yoğunlaştırılmıştır [19]. Deneylerin pH’ı, analitik dereceli NaOH ve H₂SO₄ kullanılarak ayarlanmıştır. Sülfaktin ve oleat köpürtme özelliklerine sahip olduğundan flotasyon deneylerinde köpürtücü ilavesi yapılmamıştır [20]. Sülfaktin çözücüsü olarak analitik saflıkta etil asetat kullanılmıştır.

2.2.2. *Biyosüpfektan Analizleri*

Laboratuvarda üretilip saflaştırılan biyosüpfektanın fonksiyonel grup yapısı ile standart süpfektinin (Sigma-Aldrich) fonksiyonel grup yapısının karşılaştırılması amacıyla her iki malzemenin FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum Two FTIR spektrometresi ile, oda sıcaklığında 650-4000 cm^{-1} aralığında, ATR (Zayıflatılmış toplam yansıma) ünitesi kullanılarak elde edilmiştir [16]. Bu çalışmadan elde edilen veriler, laboratuvar ortamında üretilen biyosüpfektanın FT-IR spektrumunun ve NMR profilinin referans süpfektin pikleri ile örtüşüğünü göstermiştir. Böylece üretilen biyoreaktifin “süpfektin” olduğu doğrulanmış ve biyoflotasyon deneylerinde karbonat/kalsit toplayıcısı olarak kullanılmıştır [16].

2.2.3. *Zeta Potansiyel Analizleri*

Reaktif adsorbsiyonunu göstermek amacı ile gerçekleştirilen zeta potansiyel ölçümlerinin tümü, flotasyon pH'ı olarak seçilen pH 9'da gerçekleştirilmiştir. Zeta potansiyel ölçümleri -0,010 mm'ye öğütülmüş numune ile ve Malvern Zeta Sizer Nano Series Nano-2S cihazında yapılmıştır. Zeta potansiyel ölçümleri; şebeke suyu ve deniz suyunda iki ayrı set halinde şartlandırmalar yapılarak, yüzeye reaktif adsorbe edilmemiş, süpfektin adsorbsiyonu ve oleat adsorbsiyonu sonrası olmak üzere 3 farklı şekilde toplam altı set halinde gerçekleştirilmiştir. Süpfektin ve sodyum oleatın konsantrasyonları 0,1 mM olacak şekilde her iki reaktif için de eşit tutulmuştur. Zeta potansiyel ölçümleri numuneler 0,0015 M KCl çözeltisi ile süspansiyon haline getirilerek yapılmıştır.

2.2.4. *Flotasyon Deneyleri*

Daha önce de belirtildiği gibi, bu çalışma kapsamında, deniz suyunun kalsit biyoflotasyonuna etkisi araştırılmıştır. Etkisi incelenecek parametrelerin belirlenmesinde, Çelik ve arkadaşları tarafından yayınlanmış ve şebeke suyu ile yapılmış önceki çalışmalardan yararlanılmıştır [16]. Bu çalışmada pH 8'in altında ve pH 10'un üzerinde flotasyon veriminin düştüğü ve en uygun pH'ın hem biyoflotasyon ve hem de klasik kalsit flotasyonu için 9-9,5 arasında olduğu gösterilmiştir. Bu nedenle, flotasyon deneylerinin tamamı pH 9,3'te yapılmıştır. Katı oranı %30'da sabit tutulmuş, süpfektin/etil asetat oranı 1/12,5 olacak şekilde hazırlanmıştır.

Etkisi incelenecek parametrelerin seçimi için, deniz suyu ve tatlı su ile yapılan ön klasik flotasyon deneyleri ile şartlandırma süresinin etkisi araştırılmıştır.

Ön deney sonuçlarının, klasik flotasyonda şartlandırma süresinin etkili olduğunu göstermesi üzerine, flotasyon çalışmalarında etkisi incelenecek ilk parametre olarak şartlandırma süresi seçilmiştir. İkinci parametre olarak da flotasyon verimi üzerinde etkisi en yüksek parametre olduğu bilinen toplayıcı miktarı seçilmiştir.

Deniz suyunun etkisinin belirlenebilmesi için biyoflotasyon deneyleri aynı koşullarda hem deniz suyu hem de tatlı su ile olmak üzere iki set halinde gerçekleştirilmiştir. Son olarak hem deniz hem de tatlı su ile oleatla klasik kalsit flotasyonu yapılmıştır. Böylece deniz suyunun etkisinin klasik flotasyon ve biyoflotasyon açısından karşılaştırmalı olarak değerlendirilebilmesi amaçlanmıştır. Flotasyon deney parametreleri Çizelge 1'de verilmiştir.

3. **Bulgular**

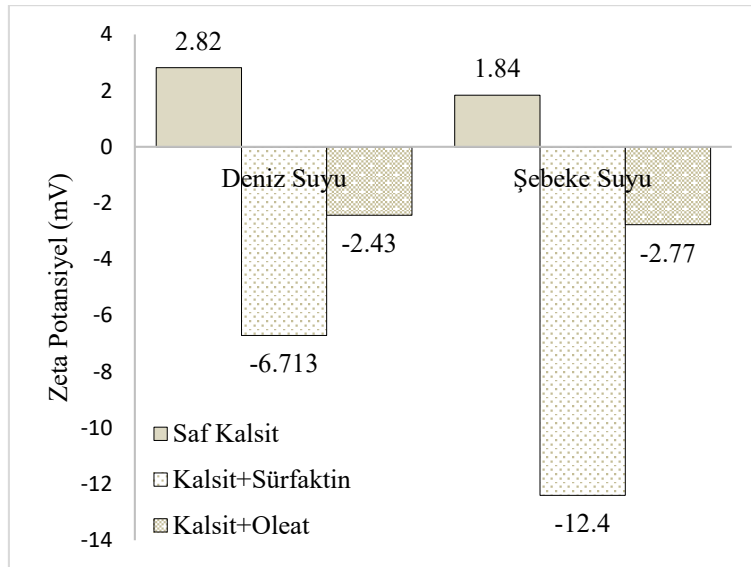
3.1. *Zeta Potansiyel Analizi Sonuçları*

pH 9'da -0,010 mm boyutundaki toplayıcı adsorbsiyonuna tabi tutulmamış (saf kalsit) ve yüzeyine toplayıcı (süpfektin ve oleat) adsorbsiyonu gerçekleştirilmiş kalsit numuneleri üzerinde yapılan zeta potansiyel ölçümleri Şekil 1'de verilmiştir. Bu bölümden sonra yüzeye toplayıcı adsorbsiyonu

yapılmamış kalsit numunesinden “saf kalsit” olarak bahsedilecektir. Şekil 1’den de görüldüğü gibi şebeke suyu ile pH 9’da saf kalsit +1,84 mV’luk bir zeta potansiyel değerine sahiptir. Sürfaktin adsorbsiyonundan sonra bu değer -12,4 mV; oleat adsorbsiyonundan sonra ise -2,77 mV’a düşmüştür. Bu değişimler her iki reaktifin de kalsit yüzeyine adsorbe olduğunu göstermektedir. İki reaktifle elde edilen sonuçlar arasındaki fark sürfaktinin moleküler yapısında daha fazla negatif yük barındırması ile açıklanabilir. Diğer taraftan deniz suyunda saf kalsit numunesinin zeta potansiyeli +2,82 mV iken; sürfaktin adsorbsiyonu ile -6,71 mV’a; oleat adsorbsiyonu ile -2,43 mV’a düşmüştür. Deniz suyundaki zeta potansiyellerdeki düşme şebeke suyuna göre daha az olmuştur. Bu da deniz suyundaki “+” yüklü iyonların zeta potansiyel üzerinde etkili olduğunu göstermektedir. Sürfaktinde zeta potansiyel daha güçlü negatif yük gösterdiği için deniz suyundaki katyonların etkisinin daha fazla olduğu düşünülmüştür.

Çizelge 1. Flotasyon Deneyleri Koşulları

<i>Parametre</i>	<i>Birim</i>	<i>Tip/Miktar</i>
<i>Ortam</i>		<i>Deniz suyu, Şebeke Suyu</i>
<i>Katı Oranı</i>	%	30
<i>pH</i>	-	9,3
<i>Toplayıcı Cinsi</i>	-	<i>Sürfaktin Oleat</i>
<i>Toplayıcı Miktarı Sürfaktin Oleat</i>	<i>g/t</i>	<i>100; 200; 300; 600 1000; 2000; 3000; 4000</i>
<i>Şartlandırma Süresi</i>	<i>dk</i>	<i>5; 10; 15; 20</i>
<i>Köpük Alma Süresi</i>	<i>sn</i>	150



Şekil 1. Sürfaktin ve oleat adsorbsiyonu sonrası kalsit zeta potansiyel değerleri (pH 9).

3.2. Flotasyon Deneyleri Sonuçları

Sistemantik deneylerin sonuçları, incelenen parametrelere göre verilmiştir. Her parametrede biyoflotasyon ve klasik flotasyon sonuçları ayrı ayrı, ortamın deniz suyu ve şebeke suyu olmasını da içerecek şekilde tablo halinde verilmiştir. Parametre değerlendirmesinin son aşamasında, o parametreye ait tüm sonuçlar, karşılaştırma yapılabilmesi için, grafiksel olarak gösterilmiştir.

3.2.1. Şartlandırma Süresinin Etkisi

Şartlandırma süresinin etkisi araştırılırken biyoflotasyonda sürfaktin miktarı 100 g/t, klasik flotasyonda toplayıcı oleat miktarı 1400 g/t olarak alınmıştır. Biyoflotasyon sonuçları Çizelge 2’de ve klasik flotasyon sonuçları Çizelge 3’te verilmiştir. Deneysel sonuçlar toplu halde Şekil 2’de görülmektedir.

Çizelge 2. Biyoflotasyonda şartlandırma süresinin etkisi

Süre (dk)	Verim (%)		Fark (%)
	Deniz suyu	Şebeke Suyu	
5	32,28	42,15	23,42
10	33,12	41,96	21,07
15	32,83	41,28	20,47
20	32,61	41,75	21,89

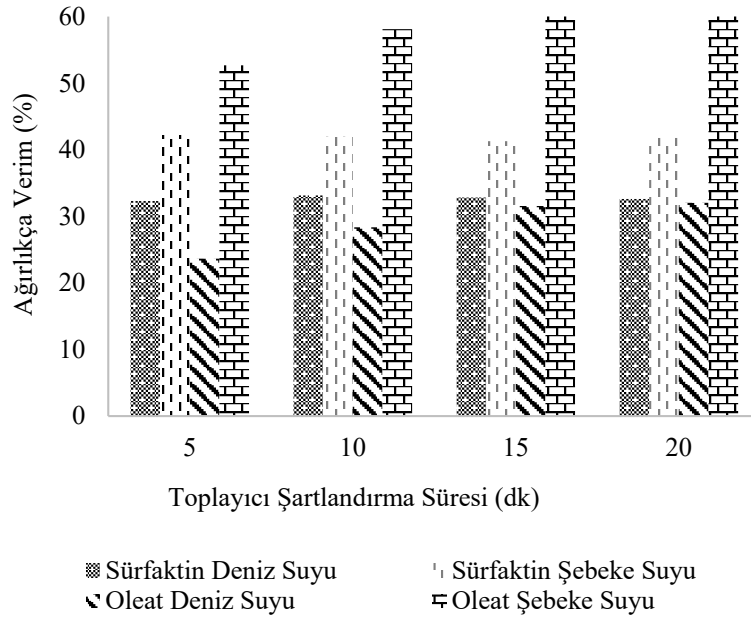
Çizelge 3. Klasik flotasyonda şartlandırma süresinin etkisi

Süre (dk)	Verim (%)		Fark (%)
	Deniz suyu	Şebeke Suyu	
5	23,63	52,68	55,14
10	28,35	58,11	51,21
15	31,55	63,77	50,53
20	32,03	64,95	50,69

Sonuçlar incelendiğinde, sürfaktinin deniz suyu veya şebeke suyu farketmeksizin, şartlandırma süresinden etkilenmediği; buna karşılık oleat ile yapılan klasik flotasyonda her iki ortam için de (deniz suyu ve şebeke suyu) ağırlıkça verimin şartlandırma süresine bağlı olarak değiştiği oldukça dikkat çekicidir. Diğer önemli bir veri ise, şebeke suyuna göre verim kaybı biyoflotasyonda %25’in altında kalırken bu değer oleatla yapılan klasik flotasyonda %50’lerin üzerinde gerçekleşmiştir. Bu veriler ışığında şartlandırma süreleri biyoflotasyonda 5 dk ve klasik flotasyonda 15 dk olarak seçilmiştir.

3.2.2. Toplayıcı Miktarının Etkisi

Toplayıcı miktarının etkisi araştırılırken, ilk seri deneylerden elde edilen şartlandırma süreleri baz alınmıştır. Biyoflotasyon sonuçları Tablo 4’te ve klasik flotasyon sonuçları Tablo 5’te verilmiştir. Deneysel sonuçlar ayrıca toplu halde Şekil 3’te görülmektedir.



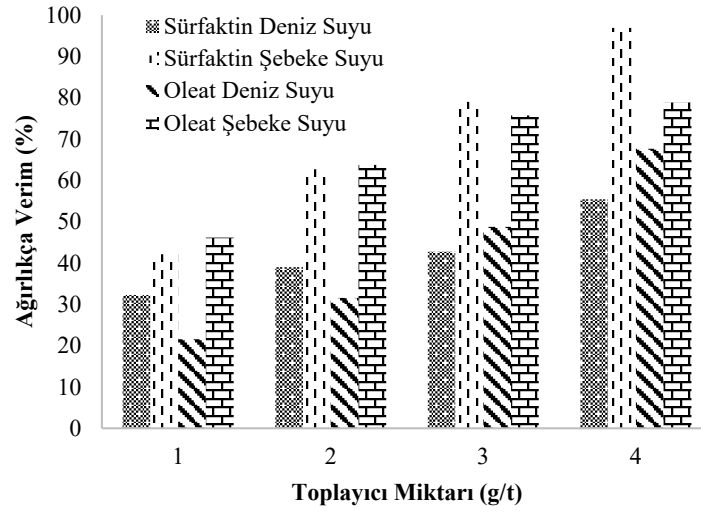
Şekil 2. Şartlandırma süresinin ağırlıkça verime etkisi.

Çizelge 4. Biyoflotasyonda toplayıcı miktarının etkisi

Miktar (g/t)	Verim (%)		Fark (%)
	Deniz suyu	Şebeke Suyu	
100	32,28	42,15	23,42
200	39,01	62,70	37,78
300	42,75	79,03	45,91
600	55,42	96,95	42,84

Çizelge 5. Klasik flotasyonda toplayıcı miktarının etkisi

Miktar (g/t)	Verim (%)		Fark (%)
	Deniz suyu	Şebeke Suyu	
800	21,55	46,17	53,32
1400	31,55	63,77	50,52
2000	48,77	75,74	35,60
3000	67,67	78,88	14,21
4000	75,88	81,15	6,49



Şekil 3. Toplayıcı miktarının ağırlıkça verime etkisi.

Biyoflotasyonda, hem şebeke suyu hem de deniz suyu kullanılan deneylerde 600 g/t'a kadar toplayıcı miktarındaki artışa paralel verim artışları gözlenmiştir. 600 g/t toplayıcı miktarında şebeke suyu ile yapılan flotasyonda %95'in üzerinde bir verim elde edilmiştir. Deniz suyuna geçildiğinde ise, toplayıcı miktarının artışı ile verimde çok küçük artışlar gözlenmiş ve kullanılan en yüksek toplayıcı miktarı olan 600g/t sürfaktinde %55,4'lük bir verim elde edilmiştir. Bu da şebeke suyundan deniz suyuna geçişte yaklaşık %42,8'lik bir verim düşüşü anlamına gelmektedir. Ancak, deniz suyu ile yapılan flotasyondaki eğilim, daha yüksek sürfaktin miktarında verim artışının sağlanabileceği yönündedir.

Klasik flotasyonda ise toplayıcı miktarının artışı 2000 g/t'a kadar verimde artışa yol açmış ve 2000 g/t'da yaklaşık %76'lık verime ulaşılmıştır. Daha yüksek toplayıcı miktarları ise verimde çok küçük bir artış sağlamış ve 4000 g/t'da maksimum %81'lik verim elde edilmiştir. Diğer bir deyişle, toplayıcı miktarının iki kata çıkması verimi %76'dan %81'e çıkararak yaklaşık %5'lik bir artış sağlamıştır. Deniz suyu ile yapılan flotasyonda da toplayıcı miktarındaki artışın verimdeki artışa etkisi azalma eğilimindedir. Dolayısıyla her iki ortam için de daha da yüksek toplayıcı miktarlarında verimde artış beklenmemektedir. Literatüre göre de oleatın ortalama 1500-2000 g/t değerinde kullanıldığı bilinmektedir. Bu değerlerin üzerinde misel oluşumu nedeniyle oleat miktarındaki artış verimde artışa yol açmamaktadır [21].

Biyoflotasyonda en yüksek toplayıcı miktarı olan 600 g/t'da şebeke suyunda elde edilen verim %96,95 iken bu değer deniz suyunda %55,42'ye düşmektedir. Ancak toplayıcı miktarının artırılması ile deniz suyunda verimde artış eğilimi vardır.

Deniz suyu flotasyonunda toplayıcı tüketimi-verim ilişkileri incelendiğinde; klasik flotasyonda, kabul edilebilir toplayıcı miktarı olan 2000 g/t'da %48,77 verim elde edilmiştir. Sürfaktin tüketimi açısından; 300 g/t'da %42,75 ve 600 g/t'da %55,42 verim elde edilmiştir. Yaklaşık 450 g/t toplayıcı ile %48'lik verim elde edilebileceği söylenebilir. Bu da aynı verim değeri için ¼'den az toplayıcı tüketimine karşılık gelmektedir. Deniz suyunda en yüksek verim 4000 g/t'da %75,88 olarak gerçekleşmiştir. Ancak, bu değerler, gerek laboratuvar ve gerekse endüstriyel ölçekte uygulanan miktarların çok üzerindedir.

4. Değerlendirme ve Sonuçlar

Bu çalışma kapsamında karbonatlı bir mineral olan kalsit mineralinin biyoflotasyonunda deniz suyunun kullanılabilirliğinin araştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla deniz suyu ve kontrol olarak

şebeke suyu kullanılarak kalsit minerali üzerinde biyoflotasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bir ileri kontrol olarak da biyoflotasyon deneylerine eşdeğer klasik kalsit flotasyon deneyleri yapılmıştır.

Şebeke suyu ile yapılan biyoflotasyonda, 600 g/t sürfaktin miktarı ile verim değeri %96'nın üzerine çıkarken; 4000 g/t oleat kullanımında bu değer %81'lerde kalmıştır. Daha fazla oleat toplayıcı kullanımı verimi iyileştirmemektedir.

Deniz suyu ile yapılan biyoflotasyonda verim düşüşü klasik flotasyona göre daha yüksek olmasına rağmen, kullanılan sürfaktin miktarı oleata göre çok daha azdır. Biyoflotasyonda yüksek verim değerlerinin elde edildiği sürfaktin miktarları, yakın verim değerleri için gereken oleat miktarlarının çok altında kalmaktadır. Yüksek miktarda sürfaktin kullanılması durumunda, deniz suyu ile yapılan biyoflotasyon deneylerinde daha yüksek verimler elde edilebileceği görülmektedir.

Laskowski ve arkadaşlarının 2019'da yayınladıkları çalışmada deniz suyu flotasyonunda verim değişikliğinin sebepleri ayrıntılı olarak incelenmiştir [8]. Bu çalışmada, ilk aşamada temel sistem olarak hidrofobik tanenin toplayıcısız flotasyonu ele alınmış ve elde edilen sonuçlara göre deniz suyundaki verim artışı; tuzlu suda tane yüzeyinin kabarcığa yapışmasını güçleştiren enerji bariyerinin düşmesine ve kabarcık boyutunun küçülmesine bağlanmıştır. Ancak toplayıcı ve köpürtücü kullanımı söz konusu olduğunda durum daha karmaşık hale gelmektedir.

İlk aşamada köpürtücü açısından sistem incelendiğinde, düşük köpürtücü miktarlarında (MIBC için yaklaşık 100 ppm'e kadar) tuzlu sudaki yüzey gerilimi tatlı sudan yüksek olmaktadır. Köpürtücü miktarı bu eşik değeri geçtiğinde tuzlu sudaki yüzey gerilimi hızlı bir şekilde düşmeye başlayarak tatlı suya göre çok daha küçük değerlere ulaştığı rapor edilmiştir.

Burada verilen çalışma incelendiğinde, kullanılan 1000-4000 g/t oleat (toplayıcı/köpürtücü) miktarının eşik değerin çok üzerinde olduğu ve dolayısıyla tuzlu suda çok daha düşük yüzey gerilimi değerlerinin elde edilmiş olabileceği düşünülmüştür. Dolayısıyla oleat flotasyonunda verim düşüşünün yüzey geriliminden kaynaklanmıyor olduğu sonucuna varılmıştır. Sürfaktin ile yapılan flotasyonda ise kullanılan düşük toplayıcı/köpürtücü konsantrasyonlarının eşik değerin altında kalması sebebi ile tuzlu suda daha yüksek yüzey gerilim değerleri vermiş olabileceği, dolayısıyla düşük verimde yüzey geriliminin de etkili olabileceğini düşünülmüştür.

Yine Laskowski vd. (2019) tarafından yayınlanmış çalışmada, kullanılan toplayıcı cinsi ve pH ayarlama gerekliliği verim düşüşünde diğer önemli etkenler olarak verilmiştir [8]. Burada, Mg^{+2} ve Ca^{+2} iyonlarının oleik asit gibi toplayıcılarla nötre yakın pH'larda bileşik oluşturarak reaktifin tane yüzeyine adsorblanmasını engellediği, böylece verim düşüşüne yol açtığı belirtilmektedir. pH arttıkça Mg^{+2} ve Ca^{+2} iyonlarının hidrolize uğrayarak mineral yüzeyine çöküp bastırıcı etki gösterdiği hem bu çalışmada ve hem de Yepsen vd. (2019) tarafından yayınlanmış çalışmada belirtilmiştir [22].

Burada verilen çalışma bu açıdan irdelendiğinde, pH 9'da çalışılmış olması, Mg^{+2} ve Ca^{+2} iyonlarının hidrolizi yerine COO^- fonksiyonel grubunu içeren her iki reaktifle de bileşik oluşturduğu ve verimin düşmesine de bu durumun yol açtığı sonucuna varılmıştır.

Dünyanın en büyük problemlerinden birinin tatlı su kaynaklarına erişimin kısıtlı olması düşünüldüğünde, deniz suyu ile yüksek miktarlarda sürfaktin kullanılarak yüksek verimlilikle flotasyon yapılması mümkün görünmektedir. Ayrıca sürfaktin için şartlandırma süresinin oleata göre çok daha kısa olması da, (ilk yatırım ve işletme maliyetleri açısından) biyoflotasyonun bir diğer avantajıdır. Tatlı su kıtlığı ve deşarj edilen suyun kalitesine ilişkin ortaya konabilecek katı düzenlemeler nedeniyle, yakın gelecekte daha fazla sayıda flotasyon tesisi yeraltı suyu, deniz suyu veya yüksek elektrolit konsantrasyonuna sahip geri dönüşüm suyu kullanmak zorunda kalacaktır. Bu açıdan bakıldığında bu çalışma deniz suyunun sürfaktin ile gerçekleştirilen kalsit biyoflotasyonundaki potansiyelini ortaya koyması bakımından literatüre katkı sağlamaktadır.

Bu çalışmanın devamı olarak reaktif maliyetleri, ilk yatırım ve işletme maliyetleri beraberinde seçimlilik değerleri açısından da iki reaktifin karşılaştırılması gerekmektedir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları herhangi bir kurum, kuruluş, kişi ile kişisel ve finansal çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedirler.

Kaynaklar

- [1] Greenlee LF, Lawler DF, Freeman BD, Marrotc B, Moulin P. Reverse osmosis desalination: water sources, technology, and today's challenges. *Water Research* 2009; 43(9): 2317–2348. Doi: 10.1016/j.watres.2009.03.010
- [2] Wang B., Peng Y. The effect of saline water on mineral flotation – A critical review. *Minerals Engineering* 2014; 66-68, 13–24. Doi: 10.1016/j.mineng.2014.04.017
- [3] Moreno PA, Aral H, Cuevas J, Monardes A, Adaro M, Norgate T, Bruckard W. The use of seawater as process water at Las Luces copper–molybdenum beneficiation plant in Taltal (Chile). *Minerals Engineering* 2011; 24(8): 852-858. Doi: 10.1016/j.mineng.2011.03.009
- [4] Oren A. Diversity of halophilic microorganisms: environments, phylogeny, physiology, and applications. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 2002; 28(1): 56-63. Doi: 10.1038/sj/jim/7000176
- [5] Consuegra GL, Kutschke S, Rudolph M, Pollmann K. Halophilic bacteria as potential pyrite biodepressants in Cu-Mo bioflotation. *Minerals Engineering* 2020; 145: 106062. Doi: 10.1016/j.mineng.2019.106062
- [6] San Martín F, Valles I, Kracht W, Vargas T, Aguilar C. Biodepression of Copper-Activated Pyrite with *Acidithiobacillus ferrooxidans* in Flotation with Fresh and Seawater. *Minerals* 2021; 11(10): 1039. Doi: 10.3390/min11101039
- [7] San Martín F, Kracht W, Vargas T. Biodepression of pyrite using *Acidithiobacillus ferrooxidans* in seawater. *Minerals Engineering* 2018; 117: 127–31. Doi: 10.1016/j.mineng.2017.11.005
- [8] Laskowski JS, Castro S, Gutierrez L. Flotation in Seawater. *Mining, Metallurgy and Exploration* 2019; 36: 89–98. Doi: 10.1007/s42461-018-0018-6
- [9] Haga K, Nishioka K, Altansukh B, Shibayama A. Floatability and bubble behavior in seawater flotation for the recovering copper mineral. *International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources* 2014; 20(1): 82-86. Doi: 10.5188/ijsmer.20.82
- [10] Castro S, and Laskowski JS. Froth flotation in saline water. *KONA Powder and Particle Journal* 2011; 29(29): 4-15. Doi: 10.14356/kona.2011005
- [11] Shah MUH, Sivapragasam M, Moniruzzaman M, Yusup SB. A comparison of recovery methods of rhamnolipids produced by *Pseudomonas aeruginosa*. *Procedia Engineering* 2016; 148: 494-500. Doi: 10.1016/j.proeng.2016.06.538
- [12] Aksoy DO, Ozdemir S, Celik PA, Koca S, Çabuk A, Koca H, Brito-Parada P. Fusion of the Microbial World into the Flotation Process, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 2022; 43(8): 1068-1082. Doi: 10.1080/08827508.2021.2023518
- [13] Arima K, Kakinuma A, Tamura G. Surfactin, a crystalline peptidolipid surfactant produced by *Bacillus subtilis*: Isolation, characterization and its inhibition of fibrin clot formation. *Biochemical and Biophysical Research Communications* 1968; 31(3): 488-494. Doi: 10.1016/0006-291X(68)90503-2
- [14] Chen W, Juang R, Wei Y. Applications of a lipopeptide biosurfactant, surfactin, produced by microorganisms. *Biochemical Engineering Journal* 2015; 103: 158–169. Doi: 10.1016/j.bej.2015.07.009
- [15] Liu X, Ren B, Gao H, Liu M, Dai H, Song F, Yu Z, Wang S, Hu J, Kokare CR, Zhang L. Optimization for the Production of Surfactin with a New Synergistic Antifungal Activity. *PLoS One*, 2012; 7(5): e34430. Doi: 10.1371/journal.pone.0034430
- [16] Celik PA, Cakmak H, Aksoy DO. Green bioflotation of calcite using surfactin as a collector. *Journal of Dispersion Science and Technology* 2021; 1–11. Doi: 10.1080/01932691.2021.1979999
- [17] Koca S, Aksoy D, Ozdemir S, Çelik PA, Çabuk A, Koca H. Surfactin as an alternative microbial collector to oleate in magnesite-quartz selective flotation. *Separation Science and Technology* 2022. Doi: 10.1080/01496395.2022.2118612
- [18] Moussa TAA, Mohamed MS, Samak N. Production and Characterization of Di-rhamnolipid Produced by *Pseudomonas aeruginosa* TMN. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 2014; 31(4): 867–880. Doi: 10.1590/0104-6632.20140314s00002473

- [19] Cakmak H, Güngörmedi G, Dikmen G, Çelik PA, Çabuk A. The True Methodology for Rhamnolipid: Various Solvents Affect Rhamnolipid Characteristics. *European Journal of Lipid Science and Technology* 2017; 119: 1700002. Doi: 10.1002/ejlt.201700002
- [20] Shaligram NS and Singhal RS. Surfactin—a Review on Biosynthesis, Fermentation, Purification and Applications. *Food Technology and Biotechnology* 2010; 48(2): 119–134.
- [21] Tamamushi BI, Shirai M, Tamaki K. A Study on the Micellar Solutions of Sodium Oleate and Elaidate. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 1958; 31(4): 467–472. Doi: 10.1246/bcsj.31.467
- [22] Yepsen R, Gutierrez L, Laskowski J. Flotation behavior of enargite in the process of flotation using seawater. *Minerals Engineering*. 2019; 142:105897. Doi:10.1016/j.mineng.2019.105897