



Removal of copper (Cu²⁺) from aqueous solutions by using *Quercus robur* (Common Oak) extract with biosorption

Mine YÜCEL*¹

¹ İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34469
İstanbul, Turkey

Abstract

The objective of this study was to investigate the biosorption of Cu(II) ions from liquid solutions by using extracts of Handle Oak (*Quercus robur* ssp. *robur*) bark. The results of the study showed that the initial biosorbent amount was effective on the amount of biosorption of Cu(II) ions and the adsorption rate was increased, depending on the increase in biosorbent amount. Adsorbate dose and duration was found effective on the amount of biosorption. The amount of adsorbed Cu(II) ions was significantly increased with the increased adsorbate amount and duration (p ≤ 5). The maximum biosorption efficiency was found as 67.14%.

Key words: copper, oak, *Quercus*, biosorption, adsorption

----- * -----

Bakırın (Cu²⁺) sıvı çözeltilerden *Quercus robur* (Saplı Meşe) ekstraktları ile biyosorpsiyonu

Özet

Bu çalışmada, sıvı çözeltilerden Saplı Meşe (*Quercus robur* ssp. *robur*) kabuklarından elde edilen ekstrakt kullanılarak bakır iyonlarının biyosorpsiyonu amaçlanmıştır. Yapılan çalışmalar sonunda başlangıç biyosorbent miktarının, Cu(II) iyonu biyosorpsiyon miktarı üzerine etkili olduğu ve biyosorbent miktarının artışına bağlı olarak adsorpsiyon oranının arttığı belirlenmiştir. Biyosorpsiyon miktarı üzerinde, adsorbat dozu ve sürenin etkili olduğu belirlenmiştir. Adsorbat miktarı ve süre arttıkça adsorplanan Cu(II) iyonu miktarının da anlamlı şekilde artış gösterdiği tespit edilmiştir (p ≤ 5). En yüksek biyosorpsiyon verimi %67,14 olarak bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: bakır, meşe, *Quercus*, biyosorpsiyon, adsorpsiyon

1. Giriş

Bakır (Cu²⁺) gümüşten sonra en iyi iletken metal olup, başta elektrik enerjisi iletim ve dağıtım hatlarında olmak üzere, inşaat, ulaşım ve boya sanayii ile kuyumculuk gibi alanlarda da kullanılmaktadır (Petrucci et al., 2008). Bakır başta mantarlar olmak üzere birçok mikroorganizma için öldürücü etkiye sahip olması nedeniyle, CuSO₄ formunda fungusit olarak kullanılmaktadır. Bakır, çeşitli piro, hidro ve elektrometalurjik metotların kullanılmasıyla cevherlerinden saf olarak üretilmektedir (Napier-Munn, and Wills, 2011). Hayvanlarda Cu zehirlenmesi sonucu kansızlık, adale gelişmemesi, gelişme geriliği, doğurganlıkta azalma ve ölümler görüldüğü bildirilmektedir (Boşgelmez vd., 2001). Ağız yoluyla alındığında akut zehirlenme insanlarda, LDLo, 100 mg/kg' olmakla birlikte 600 mg/kg' a kadar emilim olduğunda dahi tedavisi mümkündür (Kartal vd., 2004). WHO'nun izin verilen bakır sınır değeri 1 mg/L düzeyindedir (Anonim, 1986).

Quercus robur ssp. *robur* (Saplı Meşe); Türkiye, Avrupa, Kafkaslar ve Kuzey Afrika'da doğal olarak yetişen, kışın yaprağını döken 40 metreye kadar boylanabilen; derin çatlaklı ve gri kabuklu; geniş ve dağınık tepeli bir ağaç olup, odunu mobilyacılıkta, gemi yapımında, kabuğu sepi maddesi elde edilmesinde kullanılır (Yücel, 2012).

Hidrometalurjik yöntemler, sıvı kimyasallar kullanılmak suretiyle uygulanan ekstraktif metalurji yöntemlerinden biri olup, liç ve çöktürme prosesleri ile değerli metaller doğrudan cevherden veya ikincil ürünlerden

* Corresponding author / Haberleşmeden sorumlu yazar: Tel.: +902122853381; Fax.: +902122853427; E-mail: mineyucel2@gmail.com

ayrılarak, zenginleştirilmesi veya geri kazanılması esasına dayanır. Böylece, ham materyalde bulunan istenmeyen bileşenler liç edilerek ortamdaki uzaklaştırılır, geri kalan katı daha ileri yöntemler kullanılarak değerli metallerin kazanımı sağlanmış olur ve tüm bu süreçlerde yüksek miktarlarda su kullanmak gerekir (Momodo and Anyakora, 2010). Kullanılan bu sular, kullanılan kimyasal çözücüler, askıda katı maddeleri ve düşük düzeyde çözülmüş metal iyonlarını içeren kirletilmiş sulardır. Bu kirli suların alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce mutlak surette çok iyi arıtılmaları gerekir. Yapılan bazı çalışmalarda bitkisel ekstraktlar kullanılarak bakırın sıvı çözeltilerden geri kazanımının mümkün olduğu bildirilmiştir (Periasamy and Namasivayam, 1996; Değirmen vd. 2012).

Bu çalışmada cevher işleyen hidrometalurjik işletmelerden çıkan düşük konsantrasyonlu liç çözeltileri ve metal iyonları içeren sıvı çözeltilerden Saplı Meşe (*Quercus robur* ssp. *robur*) kabuklarından elde edilen ekstraktlar kullanılarak, bakırın zenginleştirilmesi ve geri kazanılması amaçlanmaktadır. Ayrıca bu çalışmada bakır bakımından kirlenmiş sıvıların tamamen doğal ve çevre dostu biyolojik prosesler yardımıyla temizlenmesi hedeflenmiştir.

2. Materyal ve yöntem

Bu çalışmada meşe kabuklarından elde edilen ekstraktlar araştırma materyali olarak seçilmiştir. Kullanılacak yöntemler ise; biyosorbentin hazırlanması, adsorbat hazırlanması, biyosorpsiyon deneylerinin yapılması ve bulguların yorumlanması olmak üzere dört ana başlık altında toplanmıştır.

2.1. Biyosorbentin hazırlanması

Quercus robur ssp. *robur* kabukları steril kağıt torbalara konarak laboratuvara getirilmiş, distile su ile yıkandıktan sonra kurutma kağıtları üzerinde hava kurusu haline getirilmiştir (Şekil 1). Daha sonra inkibatörde 40°C de 48 saat tutularak tamamen kurutulmuştur. Kurutulan meşe kabukları değirmende öğütüldükten sonra gözenek açıklığı 2 mm olan elekten geçirilerek standart büyüklükte parçacıklar haline getirilmiştir.



Şekil 1. Soylulmuş ve öğütülmüş Meşe (*Quercus robur*) kabukları

Ekstrasyon için 10 gram öğütülmüş materyal 100 mililitre distile su içine konarak + 25°C de 12 saat bekletildikten sonra Whatman filtreden (Cat. No. 1001-110) geçirilerek katı partiküllerden tamamen ayrılmış bitki ekstraktı elde edilmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. Meşe (*Quercus robur*) kabuklarından elde edilen sulu bitki ekstraktı

Elde edilen ekstrakt oda sıcaklığında 1032 g'de santrifüj edildikten sonra, Rotary evaporator'de filtrat konsantre edilerek liyofilize hale getirilmiştir (Şekil 3). Deneyler için kullanılmak üzere ışık geçirmeyen koyu renkli cam şişelerde, +4°C de buzdolabı ortamında saklanmıştır.



Şekil 3. Meşe (*Quercus robur*) sulu kabuk ekstraktının liyofilize edilmiş hali

2.2. Adsorbat hazırlanması

Adsorpsiyon testleri için ticari olarak temin edilebilen $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ metal iyon tuzları alınmıştır. İyonize su ($4\text{H}_2\text{O}$) ile her bir metal iyonunun 50 mg/L, 75mg/L ve 100 mg/L stok çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan stok çözelti deneylerde kullanılmak üzere +4°C de steril ortamda muhafaza edilmiştir.

2.3. Biyosorpsiyon deneylerinin yapılması

Biyosorpsiyon deneyleri için 100 mL'lik erlenmeyerler alınmış, içlerine 50 mg/L, 75mg/L ve 100 mg/L CuCl_2 numunesi içeren 50 mL solüsyon konmuş, sonra bunlara 1 mg, 2 mg ve 3 mg liyofilize meşe ekstraktı ilave edildikten sonra (pH=7), 120 dakika boyunca, 25°C de, 75 rpm'de mekanik bir karıştırıcıyla çalkalanmış ve daha sonra Whatman filtre ile süzülüş, başlangıçtaki ve süzüntüdeki kalıntı metal iyonu Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi (Perkin Elmer Anlayışa 100) kullanılarak analiz edilmiştir. Deneyler üçer tekrarlı yapılmıştır. Adsorplanan bakır oranı $q_e = (\text{Co} - \text{Ce})V/m$ formülü ile (Periasamy and Namasivayam, 1996); adsorpsiyon izotermelerinin uygunluğu için Langmuir adsorpsiyon izotermi ($1/q_e = K/q^{\text{max}}(1/\text{Ce}) + 1/q^{\text{max}}$) esas alınmıştır (Aman et al., 2008). Ayrıca verilerin yorumlanmasında SPSS 20 (Statistical Package for the Social Sciences) ve Microsoft Excel paket programları kullanılmıştır.

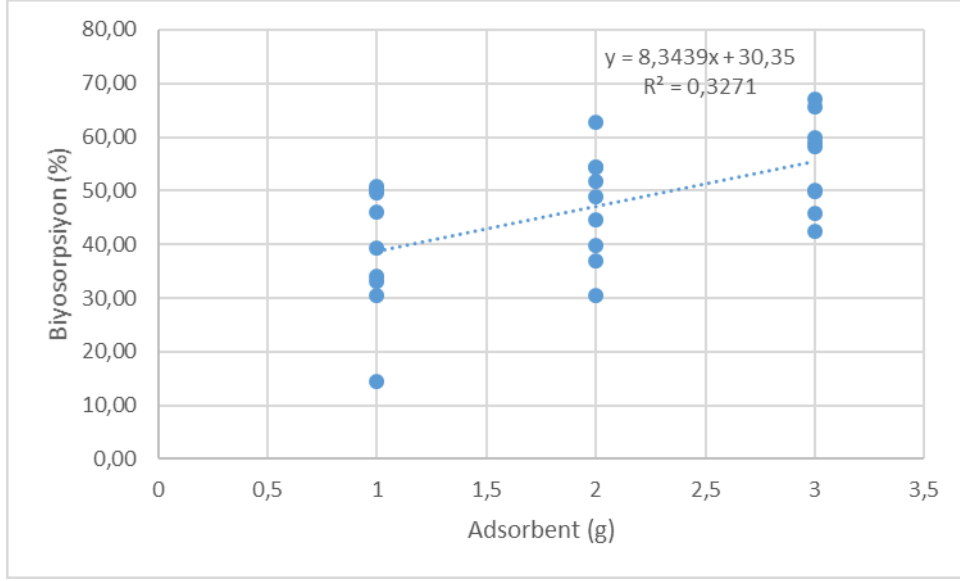
3. Bulgular

Metal iyonları içeren sıvı çözeltilerden Meşe (*Quercus robur*) kabuklarından elde edilen ekstrakt kullanılarak, bakırın zenginleştirilmesi ve geri kazanılması amaçlanan bu çalışmada, belirlenen amaçlar doğrultusunda elde edilen bulgular aşağıda verilmiştir.

3.1. Başlangıç biyosorbent miktarının Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine etkisi

Sıvı çözeltilerde bulunan Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla yapılan deneyler sonunda optimum biyosorbent miktarı belirlenmeye çalışılmıştır. Biyosorbent miktarının adsorpsiyon üzerindeki etkisinin belirlenmesinde meşe kabuğundan elde edilen ve 1, 2, 3 mg L^{-1} oranlarında meşe ekstraktları kullanılmıştır.

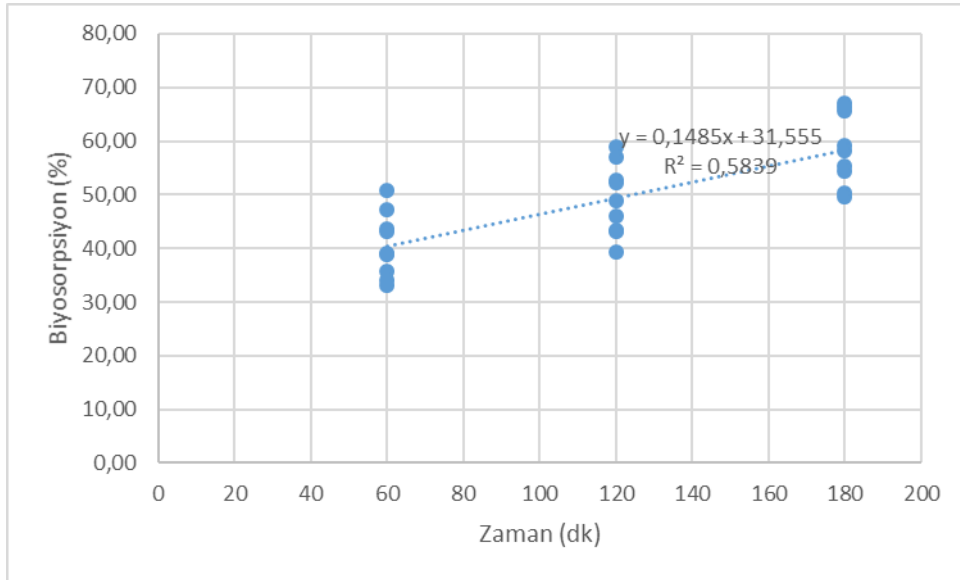
Yapılan çalışmalar sonunda başlangıç biyosorbent miktarının ($m=1, 2, 3$ g) Cu(II) iyonu biyosorpsiyonu üzerine etkili olduğu; biyosorbent miktarının artmasına bağlı olarak adsorpsiyon oranının arttığı belirlenmiştir (Şekil 4). Belirlenen maksimum adsorpsiyon yüzdesi 3g biyosorbent kullanılan deney serisinde %67,14 olarak bulunmuştur.



Şekil 4. Başlangıç biyosorbent miktarının Cu(II) iyonu biyosorpsiyonu üzerine etkisi ($C_0=50,75,100 \text{ mg L}^{-1}$; $T=25^\circ\text{C}$; $t=60, 120, 180 \text{ dk}$; $m=1, 2, 3 \text{ g}$)

3.2. Başlangıç süresinin Cu(II) iyonlarının biyosorpsiyonu üzerine etkisi

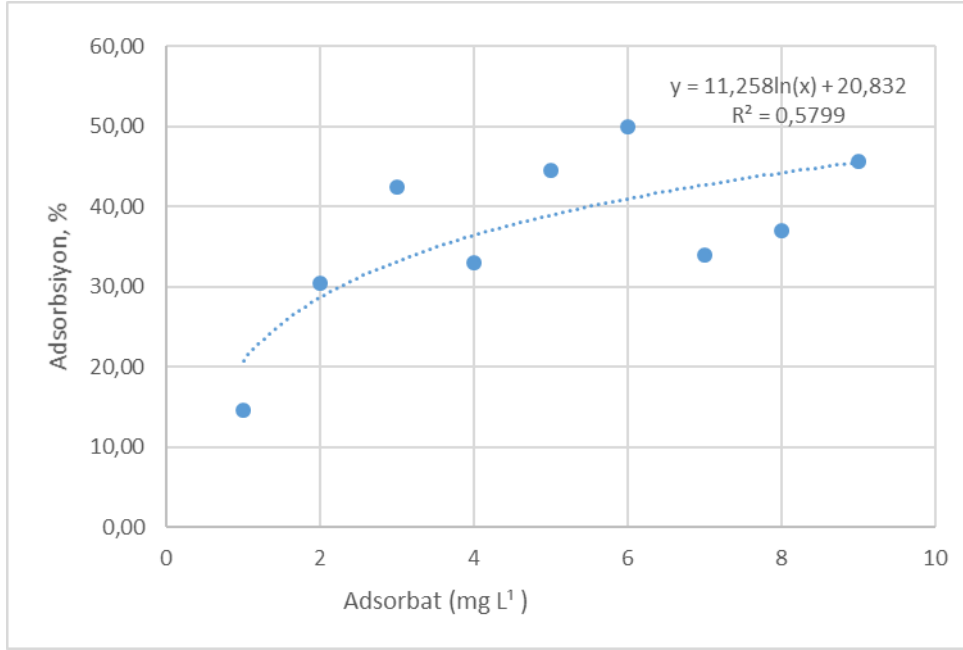
Cu(II) iyonlarının meşe kabuğu tarafından adsorpsiyonu üzerinde etkisini belirlemek amacıyla 60, 120, 180 dakikalık zaman periyotları uygulanmıştır. Adsorpsiyon; 60 dakikada %50, 120 dakikada %58,95 i geçmiş 180 dakikada ise %67,14 düzeyinde olmuştur. Yapılan çalışmalar sonunda biyosorpsiyon oranı; biyosorbent miktarı ve zamana bağlı olarak artış gösterdiği ve bu artışın istatistiksel olarak $p \leq 5$ düzeyinde anlamlı olduğu belirlenmiştir (Şekil 5). Bu sonuçlara göre süreye bağlı olarak adsorplanan bakır miktarında artış olduğu süre arttıkça adsorpsiyon miktarının da arttığı görülmektedir.



Şekil 5. Başlangıç süresinin ($t=60, 120, 180 \text{ dakika}$) Cu(II) iyonlarının biyosorpsiyonu üzerine etkisi ($C_0=50, 75, 100 \text{ mg L}^{-1}$; $T=25^\circ\text{C}$; $m=1, 2, 3 \text{ g}$)

3.3. Başlangıç adsorbat dozlarının Cu(II) iyonlarının biyosorpsiyonu üzerine etkisi

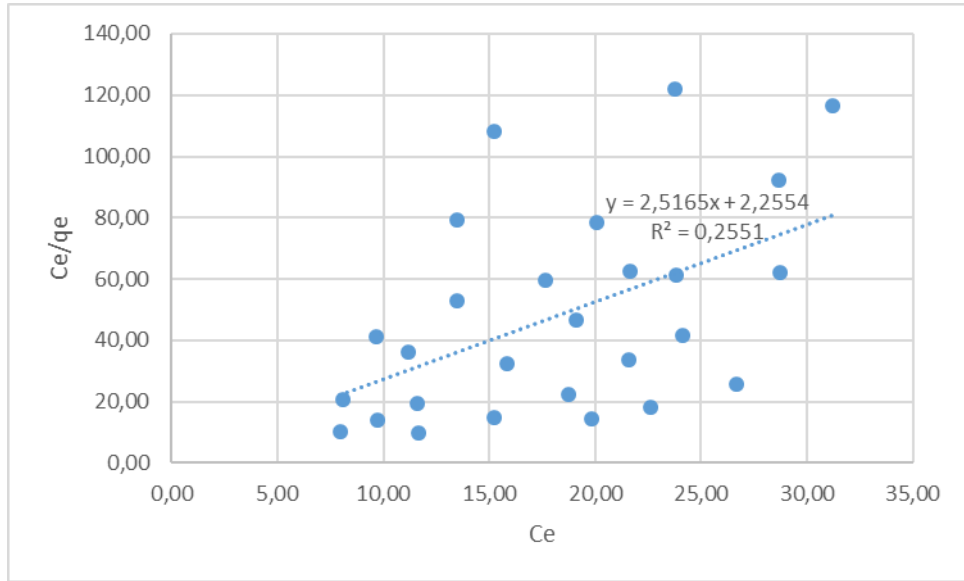
Absorbat dozlarının biyosorpsiyon üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla 50, 75, 100 mg L^{-1} dozlarda Cu(II) çözeltisi hazırlanmıştır. Yapılan çalışmalar sonunda adsorbat dozu ile adsorplanan Cu(II) iyonu arasında yakın bir ilişki bulunmuştur. Buna göre çözeltilde bulunan Cu (II) arttıkça biyosorpsiyon oranı da artmaktadır (Şekil 6).



Şekil 6. Başlangıç adsorbat dozuna ($C_0=50, 75, 100 \text{ mg L}^{-1}$) bağlı olarak adsorplanan Cu(II) yüzdesi

3.4. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Farklı başlangıç adsorbat dozları ($C_0=50, 75, 100 \text{ mg L}^{-1}$), biyosorbent miktarı ($m=1, 2, 3 \text{ g}$) ve zamana ($t=60, 120, 180 \text{ dakika}$) bağlı olarak elde edilen ortalama değerlere göre elde edilen Langmuir izotermi Şekil 8'de verilmiştir. Langmuir izotermine göre R^2 0,255 olarak belirlenmiştir.



Şekil 8. Langmuir izotermi ($C_0=50,75,100 \text{ mg L}^{-1}$; $t=60, 120, 180 \text{ dk}$; $m=1, 2, 3 \text{ g}$; $T=25^\circ\text{C}$)

4. Sonuçlar ve tartışma

Endüstriyel atık sularla kirlenmiş akarsu ve göllerin tarımsal amaçla kullanılması sonucu, topraklarda önemli düzeyde metal birikimi olduğu, bunun sonucu olarak başta tohum çimlenmesi olmak üzere bitkilerde büyüme ve gelişmesine olumsuz etkilerinin olduğu görülmektedir (Yücel ve Yücel, 2013). Son yıllarda düşük konsantrasyonlu metal iyonu içeren liç çözeltileri veya atık metal iyonları içeren sıvı çözeltilerden metallerin konsantre edilmesi ve geri kazanılmasında kabuk, yaprak veya tohum gibi çeşitli bitki organlarının kullanımına ilişkin bazı çalışmalar bulunmaktadır (Doğan vd., 2008). Örneğin Topal ve arkadaşları (2011) yaptıkları bir çalışmada limon kabuğunun

Cu(II) iyonlarının çöktürülmesinde etkin olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında, bitki, hayvan ve mikroorganizmalardan elde edilen çeşitli organik bileşikler kullanılarak fitofiltrasyon teknolojilerinin kullanılmasına yönelik araştırmalar yapılmaktadır (Yazıcı ve Devenci, 2009; Farooq et al., 2010). Örneğin bio-sorban olarak mikro organizmalar, bitkiler ve hayvanlardan elde edilmiş hammaddeler kullanarak, Cu(II), Cd(II), Pb(II), Cr(III), ve Ni(II) üzerine yapılan biosorpsiyon deneyleri sonucu bazı elementler çözeltilerden başarıyla uzaklaştırabilmiştir (Gupta and Rastogia, 2008; Chairgulprasert, et al., 2013). Mimoza taneni ve palamut meşesi taneni kullanılarak bakırın tutulmasına yönelik çalışmalar bulunmaktadır (Şengil ve Özacar, 2008; Şengil ve Özacar, 2009).

Farklı biyosorbent kullanılarak yapılan çalışmalarda örneğin; maya: 0,4-0,8 mg bakır/g ve bakteri: 9-270 mg bakır/g (Veglio et al., 1997); mantar: 4-112 mg bakır/g (Veglio et al., 1997, Bayramoğlu vd. 2003) ve alg: 42-87 mg bakır/g (Veglio et al., 1997, Antunes vd. 2003) olarak bildirilmiştir. Bu çalışmada ise meşe kabuğu: 1,37-27,46 mg bakır/g olarak bulunmuştur.

Yapılan çalışmalar sonunda biyosorpsiyon kapasitesi; kullanılan biyosorbent miktarı, adsorbat oranı ve zamana bağlı olarak artış gösterdiği belirlenmiştir. Kullanılan biyosorbent miktarı arttıkça ve uygulama süresi uzadıkça, adsorpsiyon oranında artmaktadır. Buna göre kullanılan meşe ekstraktı, uygulama süresi ve ortamda bulunan Cu(II) iyonu miktarı geri kazanılan bakır miktarı üzerinde etkili olmaktadır.

Cu(II) giderimi için en yüksek meşe kabuğu biyosorpsiyon oranı %67,14 olarak belirlenmiştir. Meşe kabukları kullanılarak sulu çözeltilerde bulunan Cu(II) giderimi için; en uygun biyosorbent dozu 2g; başlangıç bakır derişimi 75mg L⁻¹ bekleme süresi 180 dakika olarak bulunmuştur. Bu çalışma ile meşe kabuklarında elde edilecek ekstraktların Cu(II) iyonlarının sıvı çözeltilerden geri kazanımının mümkün olduğunu göstermiştir. Ancak yapılacak daha ayrıntılı çalışmalarla en ideal koşulların belirlenmesine ihtiyaç bulunmaktadır.

Sonuç olarak Meşe (*Quercus robur*) kabukları kullanılarak sıvı çözeltilerdeki bakırın geri kazanılmasında mevcut yöntemler yerine bitkisel materyal kullanılabilirliği belirlenmiştir. Böylece bir taraftan konvansiyonel yöntemlerle geri kazanım sırasında meydana gelen kirlilik unsurları taşıyan atıkların oluşumu önlenirken, diğer taraftan fonksiyonu olmayan meşe kabuklarının değerlendirilerek ekonomiye kazandırılabilirliği öngörülmektedir.

Teşekkür

Çalışmalar sırasındaki katkılarından dolayı Prof.Dr. Ersin Yücel ve Prof.Dr. Mahmut Ercan AÇMA'ya teşekkür ederim.

Bu çalışma TÜBİTAK-BİDEB 2209/A, 2014-1 kapsamında “Bakırın (Cu²⁺) sıvı çözeltilerden *Quercus robur* (Saplı Meşe) ekstraktları ile biyosorpsiyonu “ adı ile (Sıra No. 297, Proje No. 1919B011400829) desteklenmeye değer bulunmuş olduğundan, TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Kaynaklar

- Antunes, WM, Luna AS, Henriques CA, Costa ACA. 2003. An evaluation of copper biosorption by a brown seaweed under optimized conditions. *Electronic Journal of Biotechnology*. 5, 3.
- Bayramoğlu, G., Bektap, S., Arıca, MY. 2003. Biosorption of heavy metal ions on immobilized white-rot fungus *Trametes versicolor*. *Journal Hazardous Materials*. B 101, 285-300.
- Aman, T., Kazi, A. A., Sabri, M. U., Bano, Q. 2008. Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper (II) from waste water/industrial effluent. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 63/1; 116-121.
- Anonim. 1986. Avrupa topluluğu konseyi, kanalizasyon atıklarının tarımda kullanılması halinde çevrenin ve özellikle toprağın korunması hakkında 12 Haziran 1986 tarihli Konsey Direktifi (86/278/EEC).
- Boşgelmez, A., Boşgelmez İ., Savaşçı S., Paslı N. 2001. Ekoloji-II Toprak. Başkent Klise Matbaacılık. Ankara.
- Chairgulprasert, V., Japakeya, A., Samaae, H. 2013. Phytoremediation of synthetic wastewater by adsorption of lead and zinc onto *Alpinia galanga* Willd, Songklanakarin. *J. Sci. Technol.*, 35/2: 227-233.
- Değirmen, G., Kılıç, M., Çepelioğullar, Ö., Pütün, A. E. (2012). Removal of copper (II) and cadmium (II) ions from aqueous solutions by biosorption onto pine cone. *Water science and technology*. 66/3, 564-572.
- Doğan, M., Abak, H., Alkan, M. 2008. Biosorption of methylene blue from aqueous solutions by hazelnut shells: Equilibrium, Parameters and Isotherms. *Water Air Soil Pollut* 192:141–153.
- Farooq U., Kozinski, J.A., Khan M.A., Athar, M., 2010. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature. *Bioresource Technology*. 101, 5043–5053.
- Gupta, V.K., Rastogia, A. 2008. Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species: Kinetics and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.* 152, 407–414.
- Kartal, G., Kahvecioğlu, Ö., Güven, A., Timur, S. 2004. Metallerin çevresel etkileri-II. *Metaller Dergisi*. 137, 46-51.
- Napier-Munn, T., Wills, B. A. 2011. Wills' mineral processing technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery. Butterworth-Heinemann.
- Periasamy, K., Namasivayam, C. 1996. Removal of copper(II) by adsorption onto peanut hull carbon from water and copper plating industry wastewater. *Chemosphere*. 32, 769-789.

- Petrucci, R. H., Harwood, W. S., Herring, F. G. 2008. (Çev.ed.) Uyar, T ve Aksoy, S. Genel kimya: ilkeler ve modern uygulamalar 2. Palme Yayıncılık. Ankara.
- Şengil, İ.A., Özacar, M. 2008. Biosorption of Cu (II) from aqueous solutions by mimosa tannin gel. *Journal of Hazardous Materials*. 157/2: 277-285.
- Şengil, İ.A., Özacar, M. 2009. Competitive biosorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions from aqueous solutions onto valonia tannin resin. *Journal of hazardous materials*. 166/2: 1488-1494.
- Topal, M., Işıl, E., Topal, A., Aslan, S. 2011. Limon kabuğu kullanarak sulu çözeltilerden Cu (II) giderimi. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*. 27/3: 265-270.
- Veglio F, Beolchini F. 1997. Removal of heavy metals by biosorption: A review. *Hydrometallurgy* 44/3: 301-306.
- Yazıcı, E.Y., Deveci, H., 2009. E-Atıklardan metallerin geri kazanımı. *Madencilik*. 48/3: 3-18.
- Yücel, E., 2012. Ağaçlar ve çalılar 1 (Trees and shrubs 1). Türmatsan. Eskişehir.
- Yücel, M., Yücel, E. 2013. On the ecotoxicological effects of heavy metal pollution of industrial origin determination of wheat varieties. *Biological Diversity and Conservation*. 6/3: 6-11.

(Received for publication 17 April 2015; The date of publication 15 August 2016)