

# Biosorpcijski potencijal inaktivne biomase gljive *Fomitopsis pinicola* za uklanjanje metilenskog modrila iz modelnih otopina

---

Katić, Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:232516>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom](#).

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-01**

REPOZITORIJ

PTFS

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar  
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology Osijek](#)



SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU  
**PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

**Marija Katić**

**Biosorpcijski potencijal inaktivne biomase gljive *Fomitopsis pinicola*  
za uklanjanje metilenskog modrila iz modelnih otopina**

Diplomski rad

Osijek, rujan 2020.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku  
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek  
Zavod za procesno inženjerstvo  
Katedra za bioprocesno inženjerstvo  
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

**Znanstveno područje:** Biotehničke znanosti  
**Znanstveno polje:** Biotehnologija  
**Nastavni predmet:** Procesi obradbe otpadnih voda  
**Tema rada** je prihvaćena na IX redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek održanoj 20. srpnja 2020. godine.  
**Mentor:** izv. prof. dr. sc. Natalija Velić  
**Pomoć pri izradi:** dr. sc. Indira Kosović

**BIOSORPCIJSKI POTENCIJAL INAKTIVNE BIOMASE GLJIVE *Fomitopsis pinicola* ZA UKLANJANJE METILENSKOG MODRILA IZ MODELNIH OTOPINA**

Marija Katić, 0113139800

**Sažetak:** Potencijal aktivne i inaktivne biomase različitih mikroorganizama kao adsorbensa (biosorbensa) za uklanjanje onečišćujućih tvari poput teških metala, sintetskih bojila, fenolnih spojeva, pesticida, intenzivno se istražuje. Ljekovite gljive predstavljaju izvor vrijednih biološki aktivnih spojeva, koje se ekstrahiraju iz plodišta gljiva odgovarajućim otapalima. Nakon ekstrakcije zaostaje inaktivna ekstrahirana biomasa gljive u obliku filtarskog kolača. Cilj rada bio je istražiti biosorpcijski potencijal ekstrahirane inaktivne biomase gljive *Fomitopsis pinicola* za uklanjanje sintetskog bojila metilenskog modrila iz modelnih vodenih otopina. Istražena je učinkovitost uklanjanja metilenskog modrila u ovisnosti o koncentraciji biosorbensa (0,4 g/L do 5 g/L), vremenu biosorpcije (1 min do 240 min), početnoj koncentraciji bojila (10 mg/L do 150 mg/L) te pH (4-10) vrijednosti modelnih otopina bojila. Postotak uklanjanja bojila povećavao se povećanjem masene koncentracije biosorbensa te produljenjem vremena kontakta između biosorbensa i adsorbata. Povećanje početne masene koncentracije bojila rezultiralo je smanjenjem postotka uklanjanja bojila, ali i povećanjem adsorpcijskog kapaciteta. Učinkovitost biosorpcije bila je najveća pri pH vrijednosti 10, dok je najmanja bila pri pH 4. Analiza eksperimentalno dobivenih podataka primjenom Freundlichova i Langmuirova ravnotežnog adsorpcijskog modela pokazala je kako oba modela dobro opisuju proces biosorpcije metilenskog modrila na inaktivnu biomasu *F. pinicola*. Rezultati ukazuju na veliki potencijal ekstrahirane inaktivne biomase ljekovite gljive *F. pinicola* za primjenu u remedijaciji otpadnih voda onečišćenih sintetskim bojilima.

**Ključne riječi:** biosorpcija, metilensko modrilo, *Fomitopsis pinicola*, inaktivna biomasa ljekovitih gljiva

**Rad sadrži:** 32 stranice  
10 slika  
1 tablicu  
28 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** Hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

- |                                      |               |
|--------------------------------------|---------------|
| 1. prof. dr. sc. Lidija Jakobek      | Predsjednik   |
| 2. izv. prof. dr. sc. Natalija Velić | član-mentor   |
| 3. prof. dr. sc. Hrvoje Pavlović     | član          |
| 4. dr. sc. Ivana Tomac, znan. sur.   | zamjena člana |

**Datum obrane:** 30. rujna 2020.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u** Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek  
Faculty of Food Technology Osijek  
Department of Process Engineering  
Subdepartment of Bioprocess Engineering  
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

**Scientific area:** Biotechnical sciences  
**Scientific field:** Biotechnology  
**Course title:** Wastewater Treatment Processes  
**Thesis subject** was approved by the Faculty Council of the Faculty of Food Technology Osijek at its session no. IX held on July 20, 2020  
**Mentor:** *Natalija Velić, PhD, associate prof.*  
**Technical assistance:** *Indira Kosović, PhD*

### BIOSORPTION POTENTIAL OF INACTIVE *Fomitopsis pinicola* MUSHROOM BIOMASS FOR THE REMOVAL OF METHYLENE BLUE FROM MODEL SOLUTIONS

*Marija Katić, 0113139800*

**Summary:** The potential of active and inactive biomass of various microorganisms as adsorbents (biosorbents) to remove pollutants such as heavy metals, synthetic dyes, phenolic compounds, and pesticides is being intensively studied. Medicinal mushrooms are a source of valuable biologically active compounds, which are extracted from the fruiting bodies of the mushrooms using suitable solvents. After extraction, the inactive extracted fungal biomass remains in the form of a filter cake. The aim of this study was to investigate the biosorption potential of the extracted inactive biomass of the fungus *Fomitopsis pinicola* for the removal of the synthetic dye methylene blue from aqueous model solutions. The effect of biosorbent concentration (0.4 g / L to 5 g / L), biosorption time (1 min to 240 min), initial dye concentration (10 mg / L to 150 mg / L), and pH values (4-10) of model dye solutions on the removal of methylene blue was studied. The percentage of dye removal increased as the mass concentration of the biosorbent increased and the contact time between the biosorbent and adsorbate increased. Increasing the initial mass concentration of the dye resulted in a decrease in the percentage of dye removal, but also increased the adsorption capacity. The biosorption efficiency was highest at a pH of 10, while it was lowest at a pH of 4. Analysis of the experimentally obtained data using the Freundlich and Langmuir equilibrium adsorption models showed that both models described well the process of methylene blue biosorption on inactive *F. pinicola* biomass. The results suggest that the extracted inactive biomass of the medicinal fungus *F. pinicola* has great potential for the remediation of wastewater contaminated with synthetic dyes.

**Key words:** biosorption, methylene blue, *Fomitopsis pinicola*, inactive medicinal mushrooms biomass  
**Thesis contains:** 32 pages  
10 figures  
1 table  
28 references

**Original in:** in Croatian  
**Defense committee:**

- |  |              |
|--|--------------|
| 1. <i>Lidija Jakobek PhD, full prof.</i>           | chair person |
| 2. <i>Natalija Velić, PhD, associate prof.</i>     | supervisor   |
| 3. <i>Hrvoje Pavlović, PhD, full prof</i>          | member       |
| 4. <i>dr. sc. Ivana Tomac, PhD, res. associate</i> | stand-in     |

**Defense date:** September 30, 2020

**Thesis is printed and electronic (pdf format) version is deposited in** Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

## Sadržaj

<b>1. Uvod .....</b>	<b>3</b>
<b>2. Teorijski dio .....</b>	<b>3</b>
2.1. Bojila .....	4
2.1.1. Metilensko modrilo .....	5
2.2. Sintetska bojila u okolišu .....	6
2.3. Metode za uklanjanje sintetskih bojila iz otpadnih voda.....	7
2.3.1. Biosorpcija .....	7
2.3.2. Inaktivna biomasa gljiva za uklanjanje sintetskih bojila .....	9
<b>3. Eksperimentalni dio .....</b>	<b>10</b>
3.1. Zadatak.....	12
3.2. Materijali i metode .....	12
3.2.1. Biosorbens .....	12
3.2.2. Kemikalije .....	13
3.2.3. Instrumenti .....	13
3.2.4. Priprava modelnih otopina bojila (adsorbata) .....	13
3.2.5. Šaržni adsorpcijski eksperimenti .....	13
3.2.6. Obrada rezultata.....	16
<b>4. Rezultati i rasprava .....</b>	<b>17</b>
4.1. Utjecaj koncentracije biosorbensa na biosorpciju metilenskog modrila na inaktivnu biomasu <i>F. pinicola</i> .....	18
4.2. Utjecaj vremena (kontakta između biosorbensa i adsorbata) na biosorpciju metilenskog modrila na inaktivnu biomasu <i>F. pinicola</i> .....	20
4.3. Utjecaj početne koncentracije bojila na biosorpciju metilenskog modrila na inaktivnu biomasu <i>F. pinicola</i> .....	21
4.4. Utjecaj pH modelne otopine bojila na biosorpciju metilenskog modrila na inaktivnu biomasu <i>F. pinicola</i> .....	23
4.5. Linearni ravnotežni adsorpcijski modeli .....	24
<b>5. Zaključci .....</b>	<b>27</b>
<b>6. Literatura .....</b>	<b>30</b>

# 1. Uvod

Sintetska bojila, koja imaju široku primjenu u velikom broju industrija, važna su skupina onečišćujućih tvari vodenih ekosustava. Njihova fizikalno-kemijska svojstva čine ih izrazito otpornima na svjetlost, toplinu te na mikrobiološku razgradnju, što dovodi do njihova nakupljanja u okolišu. S obzirom da se radi o spojevima koji pokazuju toksičan, mutagen i kancerogen učinak na vodene ekosustave, ali i na čovjeka (posredno putem hranidbenog lanca) (Eichlerová, 2005) važno je da se bojilo ukloni iz otpadnih voda prije ispuštanja u okoliš. Konvencionalne biološke metode koje se koriste u obradi otpadnih voda najčešće nisu dovoljno učinkovite u uklanjanju sintetskih bojila. Metode koje se koriste za uklanjanje bojila mogu biti fizikalne, kemijske i biološke. Pri tome se, najčešće, kao metoda za uklanjanje koristi adsorpcija. Ukoliko se konvencionalni adsorbensi zamijene s jeftinim adsorbensima biološkog podrijetla, govori se o biosorpciji. Inaktivna ekstrahirana biomasa ljekovitih gljiva primjer je takvog biosorbensa. U ovom radu cilj je bio istražiti biosorpcijski potencijal ekstrahirane inaktivne biomase gljive *Fomitopsis pinicola* za uklanjanje sintetskog bojila metilenskog modrila iz modelnih vodenih otopina.

## **2. Teorijski dio**



## 2.1. Bojila

Sintetska bojila su velika skupina onečišćujućih tvari vodenih ekosustava. Imaju široku primjenu u velikom broju industrija, a posebice u industriji tekstila, papira, plastike, kozmetike, ali i u prehrambenoj industriji.

Tijekom povijesti bojila su pronašla razne primjene u građevini, umjetnosti te proizvodnji tekstila. Za pripremu bojila prirodnog podrijetla koristili su se razni plodovi, listovi, cvjetovi i korijenje biljaka. O prvoj primjeni bojila u povijesti dokazi su slikovni zapisi u špiljama od prije 30 000 godina u drevnim civilizacijama Indije, Mezopotamije, Grčke, Kine i Egipta.

Postoji više različitih podjela bojila: prema izvoru, kemijskoj strukturi, topljivosti, primjeni. itd. Osnovna podjela bojila je na prirodna i sintetska. Prirodna se dobivaju izolacijom iz biljnih ili životinjskih materijala i danas su vrlo malo u primjeni, jer su po karakteristikama važnim za bojenje slabijih karakteristika u odnosu na sintetska bojila. William Henry Perkin 1865. godine otkriva prvo sintetsko bojilo mauvein, plavo – ljubičaste boje. Za razliku od prirodnih bojila, sintetska bojila su jeftinija i jednostavnija za proizvodnju i primjenu i zbog toga nakon pojave sintetskih bojila dolazi do pada upotrebe prirodnih bojila. (Singh i Bharati, 2014). Razlikujemo boje (i lakove) koji se u tankom sloju nanose na materijal i bojila koja ulaze u materijal, tvore s njim kemijsku vezu, vežu se fizikalno (privlačnim silama) ili unutar materijala tvore netopljive spojeve.

Zajedničko svojstvo svih bojila je nezasićenost veza u molekuli bojila. Sve obojene tvari moraju sadržavati barem jednu atomsku skupinu koja rezultira bojom - kromofornu (karbonilna ( $-C=O$ ), etilenska ( $-C=C-$ ), nitrozo-skupina ( $-N=O$ ), azo-skupina ( $-N=N-$ )), koja je uobičajeno povezana s aromatskim jezgrama. Kromogen je spoj koji uvođenjem kromofora postaje obojen, a uporabna svojstva u smislu bojila dobiva uvođenjem auksokromne skupine, koja omogućuje vezanje kromogena za materijal. Prema kemijskoj građi kromoforne skupine razlikuju se azo-bojila, kojih ima najviše, zatim nitro-bojila, indigoidna, antrakinonska, azinska, oksazinska, stilbenska, sumporna i dr. (<https://www.enciklopedija.hr>).

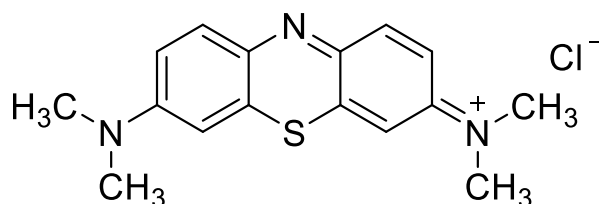
Komercijalno dostupnih sintetskih bojila ima više od 10000 koji se svakodnevno koriste u različitim industrijskim procesima (Gürses i sur., 2016). Sintetska bojila odlikuju se velikom postojanošću na svjetlost, toplinu, oksidaciju te razgradnju pomoću mikroorganizama, što je

razlog njihove bioakumulacije u okolišu. Sintetska bojila, većinom, su organske prirode i aromatske strukture (benzenski i/ili naftalenski tip) (Gudelj i sur., 2011) te se ubrajaju u skupinu ksenobiotičkih spojeva koji se teško razgrađuju u okolišu (Yu i Wen, 2005).

### 2. 1.1. Metilensko modrilo

Metilensko modrilo je naziv za 3,7-bis(dimetilamino)-fenotiazin-5-ijev klorid (slika 1.). To je zelenomodra kristalna tvar metalnog sjaja. Najvažniji je predstavnik bazičnih tijazinskih bojila. Upotrebljava se kao bojilo za papir, rjeđe i za pamuk, lan, konoplju i kožu, u mikroskopiji za bojanje bakterija te u medicini kao antiseptik. Lako se reducira u bezbojan oblik pa kao akceptor vodika i kemijski indikator služi u istraživanju bioloških redoks – reakcija (Zorc i Pavić, 2017). Metilensko modrilo se smatra kao uobičajena onečišćujuća tvar u otpadnim vodama tekstilne industrije. (Zorc i Pavić, 2017). Metilensko modrilo se u manjim koncentracijama primjenjuje u medicini, odnosno kao terapija nekih bolesti, ali akutna izloženost kod ljudi može uzrokovati ubrzan rad srca, povraćanje, šok, žuticu, nekrozu tkiva i sl. (Kumar i Kumaran, 2005). Prvi ga je sintetizirao Heinrich Caro 1876. godine. Od tada se koristi kao lijek, bojilo i indikator.. Metilensko modrilo se nalazi na listi esencijalnih lijekova Svjetske zdravstvene organizacije u skupini antidota i ostalih tvari koje se koriste kod trovanja. Metilensko modrilo je prvi potpuno sintetski spoj koji se koristio kao lijek. Paul Guttman i Paul Erlich uveli su ga u terapiju malarije još 1891. godine. Do tada se kao antimalarik koristio kinin, koji se izolirao iz kore južnoameričke biljke kininovca, što je znatno ograničavalo opskrbu lijekom. Upravo je otkriće da jedna u potpunosti sintetska tvar djeluje protiv malarije omogućilo bolje provođenje antimalarijske terapije. Danas se intenzivno proučava mogući utjecaj metilenskog modrila na razvoj Alzheimerove bolesti. Metilensko modrilo se može upotrijebiti kao antidot kod trovanja cijanidima, ugljikovim monoksidom, nitratima i nitritima, ali se u tu svhu više ne upotrebljava. Upravo zbog reduktivnih svojstava koristi se u terapiji methemoglobinemije uzrokovane nekim lijekovima ili toksinima. U biologiji se metilensko modrilo upotrebljava nekoliko različitih postupaka za bojanje nukleinskih kiselina. Koristi se i kao indikator preživljavanja stanica u testovima *in vitro*: žive stanice se ne oboje jer se u njima metilensko modrilo reducira u bezbojnu formu, a mrtve stanice ostaju obojene. Metilensko modrilo koristi se kao redoks indikator u analitičkoj kemiji: oksidirana forma metilenskog modrila je plava, a reducirana forma bezbojna. Metilensko modrilo ima i komercijalnu primjenu. Koristi se u akvarijima za

tretman i prevenciju infekcija gljivicama i bakterijama te u tekstilnoj industriji kao boja za tkanine (Zorc i Pavić, 2017).



**Slika 1.** Strukturna formula metilenskog modrila

## 2.2. Sintetska bojila u okolišu

Otpadne vode iz tekstilne, kozmetičke, papirne, prehrambene i drugih industrija onečišćene su bojilima. Tako primjerice tekstilna industrija troši velike količine vode, kemikalija i bojila. Otprilike 10-15% bojila koja se primjenjuju u postupku bojenja završava u otpadnim vodama te ispuštene u okoliš uzrokuju njegovo onečišćenje (Castro i sur., 2017). Pri tome se u tekstilnoj industriji najčešće koriste azo- bojila, koja su izuzetno otporna na mikrobiološku i kemijsku obradu (Patel, 2016). Tekstilna bojila i njihovi metaboliti često imaju toksični, mutageni i kancerogeni učinak na vrste u vodenim ekosustavima te ih je stoga potrebno ukloniti iz otpadnih voda, prije ispuštanja u okoliš (Patel, 2016; Castro i sur., 2017).

Kako je navedeno, ispuštanjem neobrađenih ili nedovoljno obrađenih obojenih otpadnih voda u okoliš, dolazi do onečišćenja vodenih ekosustava industrijskim otpadnim vodama, što predstavlja veliki problem zbog izravnog utjecaja na ekološku ravnotežu i posljedično na ljudsko zdravlje (Patel, 2016). Sintetska bojila prisutna u okolišu i u malim koncentracijama mogu utjecati na kemijski sastav i svojstva vode u okolišu (Ejder-Korucu i sur., 2015) te mogu imati jak toksični učinak na vodene organizme i ljudsko zdravlje posredno putem prehrambenog lanca (Derco i Vrana, 2018). Bojila mogu imati akutni ili kronični utjecaj na izloženi organizam ovisno o koncentraciji i vremenu izlaganja (Srivastava i sur., 2004). Zbog svoje stabilnosti neka bojila u okolišu mogu opstati duži vremenski period (Gurses i sur., 2016).

## 2.3. Metode za uklanjanje sintetskih bojila iz otpadnih voda

Metode za uklanjanje sintetskih bojila iz otpadnih voda mogu se podijeliti na fizikalne, kemijske i biološke.

*Fizikalne metode* su, uglavnom, vrlo učinkovite, odnosno postiže se dobro uklanjanje bojila uz vrlo niske troškove. Od fizikalnih metoda najčešće se za uklanjanje bojila primjenjuju adsorpcija, ionska izmjena, filtracija i membranska filtracija (Ejder-Korucu i sur., 2015).

Najčešće korištene *kemijske metode* su koagulacija i flokulacija s filtracijom ili flotacijom, precipitacija-flokulacija s Fe, Al ili Ca hidroksidima, elektrokemijski procesi poput elektroflotacije i elektrokoagulacije te oksidacija s oksidirajućim sredstvima (Ejder-Korucu i sur., 2015). Nedostatak navedenih metoda je visoka cijena zbog velike potrošnje električne energije i kemijskih reagenasa, kao i moguća naknadna kontaminacija vode.

*Biološke metode* omogućuju provođenje procesa čišćenja na samom mjestu kontaminacije, manje su štetne za okoliš te su troškovi provedbe značajno niži nego kod ostalih metoda (Vijayaraghavan i Yun, 2008). Biološke metode uključuju primjenu različitih mikroorganizama za uklanjanje bojila različitim mehanizmima poput biorazgradnje, bioakumulacije, ali i biosorpcije. U te svrhe korištene su aerobne i anaerobne bakterije, alge i veliki broj gljiva. Od bioloških metoda, biosorpcija je pokazala veliki potencijal za primjenu u procesima obrade otpadnih voda.

### 2.3.1. Biosorpcija

Koncept "biosorpcije" višedimenzionalan je i razvijao se kroz nekoliko desetljeća. Poteškoće s definiranjem pojma "biosorpcija" povezane su kako s postojanjem više mehanizama koji su uključeni u sam proces, tako i s vrstom materijala koji se koriste kao biosorbensi, čimbenicima okoliša i prisutnosti ili odsutnosti metaboličkih procesa u slučaju živih organizama (Gadd, 2009). Izraz "biosorpcija" rabili su različiti autori za različite procese/mehanizme koji uključuju (bio)apsorpciju, bioakumulaciju i (bio)adsorpciju na živu ili inaktivnu mikrobnu biomasu ili druge biološke materijale (npr. lignocelulozne materijale), izmjenu iona, itd. Općenito, izraz „sorpcija“ uključuje i apsorpciju i adsorpciju. Apsorpcija je u kemijskom smislu proces upijanja tvari (npr. otapanje plinova u tekućinama). Adsorpcija je proces u kojemu se čestice plina,

tekućine ili otopljenih krutina (atomi, molekule i ioni) kemijski ili fizički vežu za površinu druge molekule, tj. na dvodimenzionalnu površinu. Mnogi istraživači smatraju biosorpciju podkategorijom adsorpcije, gdje je sorbent materijal biološkog podrijetla. Adsorpcija je najčešći mehanizam uključen u "tradicionalne" tehnologije uklanjanja različitih onečišćujućih tvari, ali ako mehanizam nije u potpunosti jasan, „sorpcija“ je preferirani pojam i može se koristiti za opisivanje bilo kojeg sustava u kojem sorbat (npr. atom, molekula, ion) stupa u interakciju sa sorbentom (tj. čvrstom površinom) što rezultira njegovim nakupljanjem na sorbentu.

Većina istraživanja biosorpcije još uvijek se koncentriraju na metale i srodne elemente te nekoliko autora to su naglasili u svojoj definiciji biosorpcije (Gadd, 2009). Međutim, istraživanje i primjena biosorpcije proširena su na uklanjanje i drugih sorbata, poput bojila, visoko vrijednih bjelanjčevina, steroida, lijekova itd. (Michalak i sur., 2013).

Nešto drugačija dimenzija pojma "biosorpcija" odnosi se na pasivne naspram aktivnih procesa. Prepoznaju se tri preklapajuće razine definicija u ovoj dimenziji: (i) uska definicija kada se biosorpcija definira kao pasivan, metabolički neovisan proces; (ii) šira definicija koja uključuje i pasivne i aktivne procese u slučaju žive biomase i često se naziva bioakumulacijom i (iii) biosorpcija kao osnovna generalizacija koja pokriva sve aspekte interakcija bilo kojeg sorbata s biološkom materijalom. Većina istraživača biosorpciju je definirala kao pasivni i metabolički neovisan postupak, npr. pasivno uklanjanje metala mikrobnom biomasom (Gadd, 2009.). Može se provesti bilo inaktivnom biomasom ili dijelovima stanica i tkiva, međutim isti proces mogu provoditi i žive stanice, kao prvi, brzi korak uklanjanja adsorbata, nakon kojeg često slijedi sporiji i složeniji mehanizam bioakumulacije (npr. metala) ili biodegradacije (u slučaju npr. bojila). Ovi se mehanizmi mogu preklapati dovodeći do dodatne zabune u uporabi terminologije.

Biološki materijali, općenito, imaju afinitet prema anorganskim i organskim onečišćujućim tvarima. U potrazi za visoko učinkovitim i jeftinim biosorbentima i novim mogućnostima za kontrolu onečišćenja, uporabu i recikliranje elemenata, velik broj mikroorganizama, kao i biljna biomasa i materijali životinjskog podrijetla, istraživani su kao biosorbenti.

Adsorpcijski kapacitet bioloških materijala, uvelike ovisi o vrsti materijala, pripremi/obradi ili modifikaciji te eksperimentalnim uvjetima. Trenutno je glavni izazov kako odabrati najperspektivniji materijal iz velikog broja lako dostupnih i jeftinih bioloških materijala. Kako

bi se biosorbens smatrao lako dostupnim i isplativim trebao bi biti: (i) industrijski otpad, koji bi mogao biti dostupan besplatno ili po niskoj cijeni; (ii) dostupan u prirodi u velikim količinama i (iii) lako se uzgajati u svrhu biosorpcije). Općenito, jeftinim biosorbensom smatra se materijal koji zahtjeva malo obrade, u prirodi je prisutan u velikim količinama, ili je nusproizvod ili otpadni materijal iz neke industrije (Bailey i sur., 1999).

### 2.3.2. Inaktivna biomasa gljiva za uklanjanje sintetskih bojila

Gljive su eukariotski, nefotosintetički organizmi koji, zajedno s bakterijama, sudjeluju u razgradnji organskih tvari u okolišu. To su kemoorganotrofi, a prema načinu iskorištavanja organske tvari, gljive dijelimo na saprofite i parazite (Lisjak, 1984). Kao izvor ugljika, energije i elektrona koriste organske kemijske spojeve. Većina gljiva su saprofiti, odnosno hranjive tvari pribavljaju od mrtve organske tvari, ali postoje i vrste koje su paraziti te simbionti. Gljive su organizmi od vitalnog značenja za život na Zemlji. One u tlu komuniciraju s različitim organizmima putem micelija, uspostavljajući simbiozu ili se pak s njima natječu u resursima. U tu svrhu gljive sintetiziraju velik broj metabolita – biološki aktivnih spojeva, koji im omogućuju da prežive u neprestanoj borbi s drugim organizmima. Konzumiranjem gljiva ovi spojevi mogu izazvati različite fiziološke reakcije u našem tijelu, što dovodi do trovanja ili, s druge strane, do korisnih učinaka na ljudsko zdravlje. Stoga pojedine vrste gljiva mogu pokazati širok spektar aktivnosti i pomoći kod raznih bolesti pa se nazivaju ljekovitim. Ljekovite gljive odavno su prepoznate u istočnoazijskim kulturama gdje se na temelju empirijskih dokaza svrstavaju na sami vrh njihove tradicionalne medicine. Posljednjih desetljeća ovo se znanje proširilo na zapadni svijet, a terapijska svojstva različitih vrsta gljiva dokazana su znanstvenim istraživanjima. Kako bi se iz plodišta ljekovitih gljiva ekstrahirali biološki aktivni spojevi, potrebno je provesti ekstrakciju različitim otapalima, pri čemu nakon ekstrakcije zaostaje filtracijska pogača. Filtracijska pogača može se primijeniti kao jeftini biosorbens za uklanjanje bojila iz modelnih otopina. U ovom radu korištena je inaktivna ekstrahirana biomasa gljive *F. pinicola*. Biosorpcija nije jedina metoda kojom se pomoću gljiva mogu iz vode ukloniti sintetska bojila. Naime, gljive truležnice imaju sposobnost sinteze enzima za razgradnju koji uzrokuju truljenje drveta uslijed razgradnje drvnih polimera (celuloze, hemiceluloze i lignina). Gljive truležnice imaju važnu ulogu u procesu kruženja tvari u prirodi i sposobnost razgradnje drvene biomase do jednostavnih produkata: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O i minerala. Enzimi koji sudjeluju u tom procesu

odgovorni su i za biološku razgradnju sintetskih bojila, stoga se gljive truležnice koriste u remedijaciji obojenih otpadnih voda.

*F. pinicola* je drvenasta gljiva koja se pretežito nalazi u crnogoričnim šumama u umjerenim regijama diljem Europe i Azije. Naširoko se koristi u medicinske svrhe, posebno u tradicionalnoj kineskoj i korejskoj medicini. Poznata je kao gljiva smeđe truleži koju karakterizira bipolarnost te prisutnost fenol – oksidaze. Može narasti do promjera od 40 cm. Sjajnog je izgleda a može biti crveno – smeđe ili svjetlije boje ovisno o dobi uzorka (Pravica, 2018).



**Slika 2** Ljekovita gljiva *Fomitopsis pinicola* (Pravica, 2018)

### **3. Eksperimentalni dio**



### 3.1. Zadatak

Zadatak rada bio je istražiti biosorpcijski potencijal ekstrahirane inaktivne biomase gljive *Fomitopsis pinicola* za uklanjanje sintetskog bojila metilenskog modrila iz modelnih vodenih otopina. Istražena je učinkovitost uklanjanja metilenskog modrila u ovisnosti o koncentraciji biosorbensa, vremenu biosorpcije, početnoj koncentraciji bojila te pH vrijednosti modelnih otopina bojila.

### 3.2. Materijali i metode

#### 3.2.1. Biosorbens

Kao biosorbens u ovom radu korištena je inaktivna biomasa gljive *Fomitopsis pinicola* zaostala nakon ekstrakcije biološki aktivnih spojeva iz osušenog i samljevenog plodišta gljive. Plodište gljive (iz privatne zbirke Institute for Applied Mycology and Biotechnology, Celje, Slovenija) osušeno je i samljeveno na veličinu čestica manju od 1,5 mm. 100 g samljevenog plodišta macerirano je u etanolu pri 20 °C u trajanju od 12 h. Sadržaj je nakon toga homogeniziran i profiltriran preko vakuum nuč-filtra. Zaostala filtracijska pogača isprana je s 20 L etanola, osušena, izvagana i stavljena u 10 L destilirane vode. Nakon toga sadržaj je homogeniziran i autoklaviran (121 °C, 1 bar). Nakon autoklaviranja, provedena je filtracija korištenjem filter papira sa staklenim vlaknima (veličine pora 100 µm). Zaostala filtracijska pogača osušena je i ponovo samljevena na laboratorijskom mlinu za korištenje u ovom istraživanju (slika 2.)



**Slika 2.** Inaktivna biomasa gljive *F. pinicola* nakon filtracije (A) i nakon mljevenje filtracijske pogače.

### 3.2.2. Kemikalije

U radu su korištene sljedeće kemikalije:

- metilensko modrilo (Kemika d.d., Zagreb, Hrvatska)
- otopina NaOH 0,01 mol/L
- otopina HCl 0,01 mol/L

### 3.2.3. Instrumenti

U radu su korišteni sljedeći instrumenti:

- analitička vaga, AW 220 M, Shimadzu
- laboratorijski mlin, IKA Labortechnik
- termostatska tresilica, Polyttest 20, BioblockScientific
- laboratorijska centrifuga, mini G, IKA mini
- spektrofotometar, Specord 200, Analytic Jena
- laboratorijski pH metar Seven Easy, MettlerToledo
- magnetska termostatska miješalica, MR 3001, Heidolph

### 3.2.4. Priprava modelnih otopina bojila (adsorbata)

Temeljna standardna otopina bojila pripravljena je otapanjem 150 mg metilenskog modrila u litri ultračiste vode, kako bi se pripravila otopina masene koncentracije 150 mg/L. Modelne otopine bojila masenih koncentracija 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100 mg/L pripravljene su razrjeđivanjem temeljne standardne otopine ultračistom vodom.

### 3.2.5. Šaržni adsorpcijski eksperimenti

Postupak šaržne adsorpcije korišten je za istraživanje adsorpcijskih svojstava inaktivne biomase gljive *F. pinicola*. U Erlenmeyerove tikvice od 100 mL dodana je određena masa inaktivne biomase gljive (slika 3.) te 50 mL otopine bojila poznatih početnih masenih koncentracija. Tikvice su stavljene u termostatiranu tresilicu na temperaturu 25 °C pri brzini miješanja od 150 okr/min i vremenu od 150 min, kako bi se osiguralo postizanje ravnotežnog

stanja (osim za istraživanje utjecaja početne koncentracije biosorbensa te utjecaja vremena biosorpcije). Po završetku procesa biosorpcije, tikvice su izvađene iz tresilice te je biosorbens odvojen od otopine adsorbata filtriranjem kroz filter papir. Filtrat je zatim centrifugiran na 6000 okr/min tijekom 5 minuta. Nakon centrifugiranja mjerene su apsorbancije filtrata na valnoj duljini od 665 nm. Koncentracija metilenskog modrila nakon biosorpcije određena je korištenjem kalibracijske krivulje ( $y = 0,1967 \cdot x - 0,108$ )



**Slika 3.** Biosorbens u Erlenmeyerovim tikvicama, pripremljen za provođenje šaržnih adsorpcijskih eksperimenata.

Postotak uklanjanja bojila izračunat je korištenjem sljedećeg izraza:

$$\% \text{ uklanjanja bojila} = \frac{(\gamma_0 - \gamma)}{\gamma_0} \cdot 100$$

gdje su  $\gamma_0$  i  $\gamma$  početna i konačna masena koncentracija bojila (mg/L).

Količina bojila koja je adsorbirana po jedinici mase biosorbensa u stanju ravnoteže (adsorpcijski kapacitet) izračunata je kako slijedi:

$$q_e = \frac{(\gamma_0 - \gamma_e)}{m} \cdot V$$

gdje je  $q_e$  ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g),  $\gamma_0$  i  $\gamma_e$  početna i ravnotežna masena koncentracija bojila (mg/L),  $m$  je masa biosorbensa (g), a  $V$  volumen otopine bojila (L).

Šaržni adsorpcijski eksperimenti provedeni su u dva ponavljanja te su rezultati su izraženi kao srednja vrijednost.

**Utjecaj masene koncentracije biosorbensa.** Utjecaj koncentracije biosorbensa na uklanjanje bojila ispitan je za koncentraciju biosorbensa u rasponu od 0,4 g/L do 5 g/L. Ostali eksperimentalni uvjeti bili su kako slijedi:  $\gamma_{\text{bojila}} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $t = 24 \text{ h}$  (1440 min),  $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , brzina miješanja 150 okr/min.

**Utjecaj vremena biosorpcije (kontakta između biosorbensa i adsorbata).** Utjecaj vremena adsorpcije na proces adsorpcije ispitan je u vremenskim intervalima od  $t = 1, 5, 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240$  minuta. Ostali eksperimentalni uvjeti bili su kako slijedi:  $\gamma_{\text{bojila}} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $\gamma_{\text{biosorbensa}} = 0,5 \text{ g/L}$ ,  $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , brzina miješanja 150 okr/min.

**Utjecaj početne koncentracije bojila.** Utjecaj početne koncentracije bojila na proces adsorpcije ispitan je pri početnim masenim koncentracijama bojila od 10 mg/L do 150 mg/L, pri čemu su ostali eksperimentalni uvjeti bili:  $\gamma_{\text{biosorbensa}} = 0,5 \text{ g/L}$ ,  $t = 150 \text{ min}$ ,  $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , brzina miješanja 150 okr/min.

**Utjecaj pH modelne otopine bojila.** Utjecaj pH vrijednosti modelne otopine bojila na adsorpciju ispitan je u rasponu vrijednosti pH od 4 do 10. Ostali eksperimentalni uvjeti bili su kako slijedi:  $\gamma_{\text{bojila}} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $\gamma_{\text{biosorbensa}} = 0,5 \text{ g/L}$ ,  $t = 150 \text{ min}$ ,  $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , brzina miješanja 150 okr/min. pH vrijednost modelnih otopina bojila podešavana je pomoću 0,01 mol/L otopine NaOH i 0,01 mol/L otopine HCl.

### Ravnotežne adsorpcijske izoterme

**Langmuir.** Model se temelji na pretpostavci da sva aktivna mjesta imaju isti afinitet za adsorbat te je adsorpcija ograničena na formiranje monomolekularnog sloja adsorbata i molekule ne djeluju međusobno jedna na drugu (Faust i Aly, 1987.).

Linearni oblik Langmuirove jednadžbe je kako slijedi:

$$\frac{\gamma_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \cdot \gamma_e + \frac{1}{K_L \cdot q_m}$$

gdje je:

$q_e$  – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

$q_m$  – maksimalni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

$\gamma_e$  – ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari (mg/L)

$K_L$  – Langmuirova konstanta (L/mg)

**Freundlich.** Model opisuje adsorpciju na heterogenoj površini, odnosno za opisivanje adsorpcije u višemolekularnom sloju gdje postoji međudjelovanje molekula adsorbata (Namasivayam i Sangeetha, 2005.).

Linerani oblik ove Freundlichove jednadžbe glasi:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln \gamma_e$$

gdje je:

$q_e$  – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

$\gamma_e$  – ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari (mg/L)

$n$  – parametar koji se odnosi na jačinu adsorpcije

$K_F$  – Freundlichova konstanta (mg/g)(mg/L)<sup>-1/n</sup>

### 3.2.6. Obrada rezultata

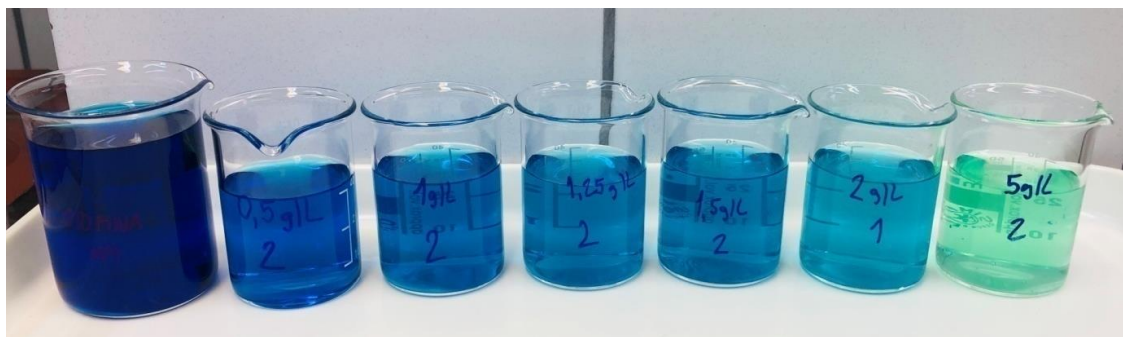
Za statističku obradu rezultata korišteni je program Microsoft Excel 2013 (Microsoft Excel 2013, Redmond, Washington, SAD).

## **4. Rezultati i rasprava**

#### 4.1. Utjecaj koncentracije biosorbensa na biosorpciju metilenskog modrila na inaktivnu biomasu *F. pinicola*

Često se kao prvi korak u istraživanju adsorpcijskih karakteristika nekog adsorbensa određuje optimalna koncentracija adsorbensa koja će biti korištena u daljnjim eksperimentima. Koncentracija adsorbensa utječe na površinu adsorbensa dostupnu za vezivanje adsorbata, odnosno na broj adsorpcijskih mjesta te stoga koncentracija adsorbensa značajno utječe na proces adsorpcije. U ovom istraživanju provedeni su eksperimenti pri masenoj koncentraciji biosorbensa od 0,4 g/L do 5 g/L, početnoj koncentraciji metilenskog modrila od 50 mg/L te vremenu od 24 h. Dobiveni rezultati prikazani su na slikama 4. i 5.

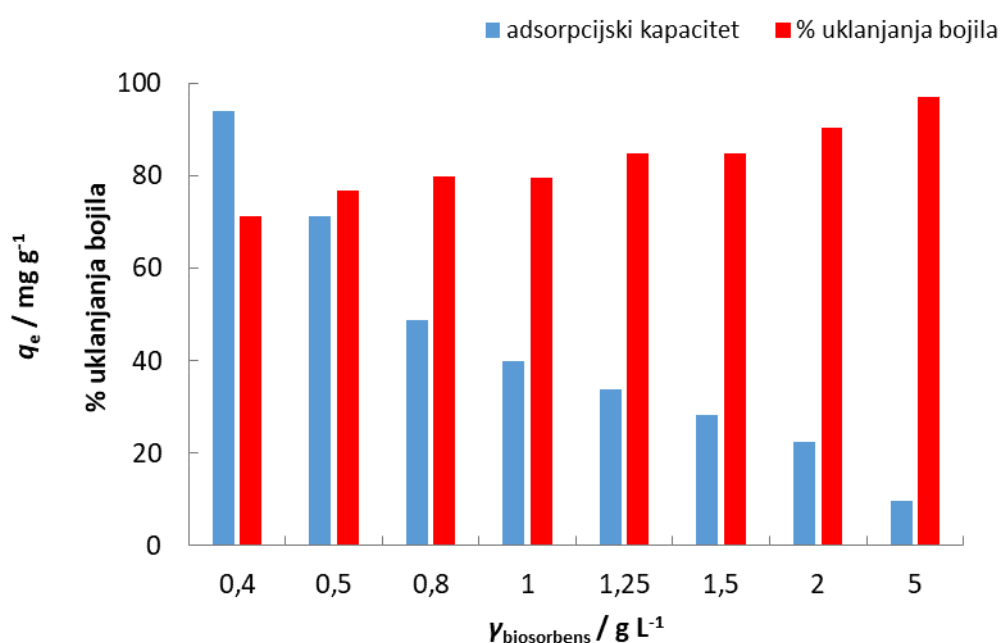
Slika 4. prikazuje smanjenje intenziteta obojenja modelne otopine metilenskog modrila masene koncentracije 50 mg/L nakon 24 h kontakta s biosorbensom prisutnim u različitim koncentracijama. Vidljivo je kako se povećanjem koncentracije biosorbensa smanjuje intenzitet obojenja, kao posljedica povećanja postotka uklanjanja bojila.



**Slika 4.** Modelna otopina metilenskog modrila masene koncentracije 50 mg/L te modelne otopine nakon procesa biosorpcije (slijeva na desno: modelna otopina, otopine s koncentracijama biosorbensa od 0,5 g/L do 5 g/L).

Iz slike 5. je vidljivo kako je povećanje koncentracije biosorbensa rezultiralo smanjenjem adsorpcijskog kapaciteta, ali i istovremenim povećanjem postotka uklanjanja bojila. Najveći adsorpcijski kapacitet za metilensko modrilo iznosio je 93,99 mg/g za najmanju koncentraciju biosorbensa od 0,4 g/L, dok je najmanji iznosio 9,72 mg/g za najveću koncentraciju

biosorbensa od 5 g/L. Povećanjem koncentracije adsorbensa dolazi do povećanja površine dostupne za vezivanje iste količine adsorbata, pri čemu se manja količina adsorbata adsorbira po jedinici mase adsorbensa, što se ogleda u smanjenju adsorpcijskog kapaciteta (Kukić, 2016). Postotak uklanjanja metilenskog modrila povećava se povećanjem koncentracije biosorbensa, pri čemu je najveći postotak uklanjanja od 97,17% postignut pri najvećoj ispitanoj koncentraciji biosorbensa, dok je najmanji postotak uklanjanja bojila od 71,25% postignut pri najmanjoj koncentraciji biosorbensa.



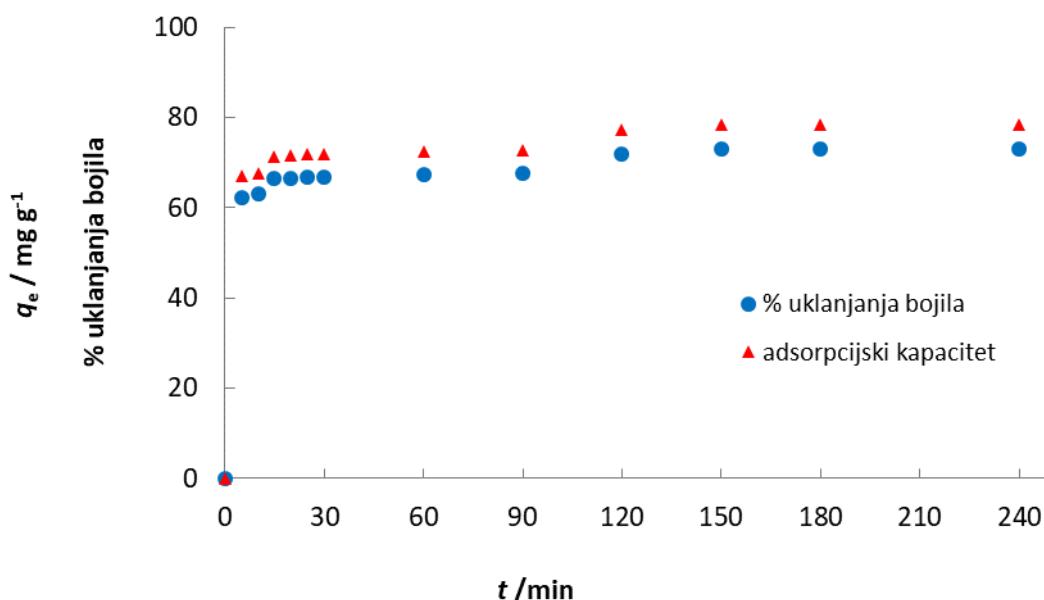
**Slika 5.** Utjecaj koncentracije biosorbensa na biosorpciju metilenskog modrila na inaktivnu biomasu *F. pinicola* ( $\gamma_{\text{bojilo}} = 50 \text{ mg/L}$ ;  $t = 24 \text{ h}$ ;  $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $v = 150 \text{ okr/min}$ ).

Za daljnja istraživanja odabrana je koncentracija biosorbensa od 0,5 g/L, jer se pri toj koncentraciji postiže i veliki adsorpcijski kapacitet, kao i veliki postotak uklanjanja bojila.



## 4.2. Utjecaj vremena (kontakta između biosorbensa i adsorbata) na biosorpciju metilenskog modrila na inaktivnu biomasu *F. pinicola*

Brza adsorpcija adsorbata iz tekuće faze te brzo uspostavljanje ravnotežnog stanja važne su karakteristike dobrog adsorbensa. Utjecaj vremena kontakta između biosorbensa i adsorbata na proces biosorpcije, odnosno na postotak uklanjanja metilenskog modrila iz modelnih otopina ispitan je u vremenskim intervalima od 1 min do 240 min te pri sljedećim uvjetima:  $\gamma_{\text{bojilo}} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $\gamma_{\text{biosorbens}} = 0,4 \text{ g/L}$ ,  $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\nu = 150 \text{ okr/min}$ . Rezultati su prikazani na slici 6. kao ovisnost postotka uklanjanja bojila i adsorpcijskog kapaciteta o vremenu biosorpcije.



**Slika 6.** Utjecaj vremena kontakta biosorbensa i adsorbata na biosorpciju metilenskog modrila na inaktivnu biomasu *F. pinicola* ( $\gamma_{\text{bojilo}} = 50 \text{ mg/L}$ ;  $\gamma_{\text{biosorbens}} = 0,5 \text{ g/L}$ ,  $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\nu = 150 \text{ okr/min}$ ).

Iz slike 6. vidljivo je kako je do postizanja ravnotežnog stanja došlo nakon 120 min. Daljnjim provođenjem eksperimenta do vremena od 1440 min (24 h) nije došlo do značajne promjene postotka uklanjanja metilenskog modrila, koji je iznosio 71,25%. Produljenjem vremena

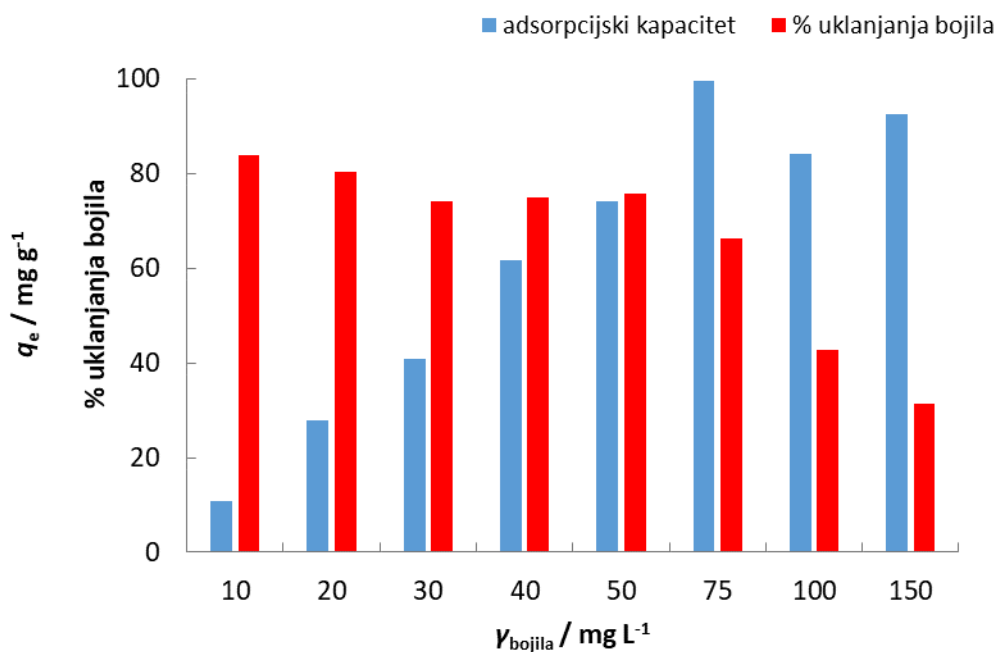
kontakta između biosorbensa i adsorbata dolazi do povećanja adsorpcijskog kapaciteta, kao i do povećanja postotka uklanjanja bojila.

Biosorpcija metilenskog modrila na inaktivnu biomasu *F. pinicola* je brz proces kojeg karakteriziraju dvije faze: početno brzo uklanjanje metilenskog modrila tijekom prvih 15 minuta provođenja eksperimenta (postotak uklanjanja metilenskog modrila veći od 65%) te druga faza kada se intenzitet uklanjanja metilenskog modrila smanjuje s vremenom do postizanja ravnotežnog stanja nakon 120 min eksperimenta. Wanyonyi i suradnici (2014.) ovo objašnjavaju pretpostavkom kako se brzo uklanjanje bojila u početnim fazama procesa biosorpcije može objasniti većim brojem slobodnih adsorpcijskih mjesta dostupnih adsorbatu za vezanje. S druge strane, u kasnijim fazama slobodnih je adsorpcijskih mjesta manje, što za posljedicu ima sporije uklanjanje bojila.

Za daljnje provođenje eksperimenata odabrano je vrijeme kontakta biosorbensa i adsorbata od 150 min.

### **4.3. Utjecaj početne koncentracije bojila na biosorpciju metilenskog modrila na inaktivnu biomasu *F. pinicola***

Ispitivanje utjecaja početne koncentracije bojila provedeno je pri početnim masenim koncentracijama bojila od 10 mg/L do 150 mg/L. Ostali eksperimentalni uvjeti bili su kako slijedi:  $\gamma_{\text{biosorbens}} = 0,4 \text{ g/L}$ ,  $t = 150 \text{ min}$ ,  $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , brzina miješanja  $v = 150 \text{ okr/min}$ . Rezultati su prikazani na slici 7.



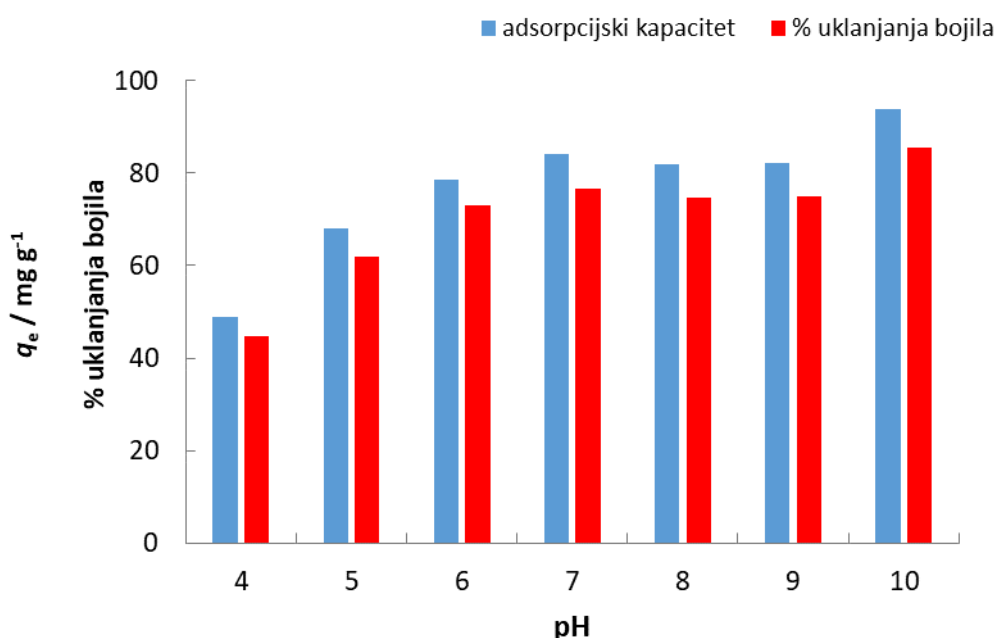
**Slika 7.** Utjecaj početne koncentracije bojila na biosorpciju metilenskog modrila na inaktivnu biomasu *F. pinicola* ( $\gamma_{\text{biosorbens}} = 0,5 \text{ g/L}$ ,  $t = 150 \text{ min}$ ,  $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $v = 150 \text{ okr/min}$ ).

Iz dobivenih rezultata prikazanih na slici 7. vidljivo je kako je povećanjem početne masene koncentracije metilenskog modrila došlo do smanjenja postotka uklanjanja bojila. Najveći postotak uklanjanja bojila od 83,89% postignut pri najmanjoj početnoj koncentraciji bojila od 10 mg/L, dok je najmanji postotak uklanjanja bojila od 31,46% postignut pri početnoj koncentraciji bojila od 100 mg/L. Utjecaj početne koncentracije bojila na adsorpcijski kapacitet također je vidljiv iz slike 7. Za razliku od postotka uklanjanja bojila koji opada porastom početne koncentracije bojila, adsorpcijski kapacitet raste s porastom početne koncentracije bojila. Najveći adsorpcijski kapacitet od 99,56 mg/g postignut je za početnu koncentraciju bojila od 75 mg/L, dok je najmanji adsorpcijski kapacitet 10,77 mg/g postignut za najmanju koncentraciju modelne otopine bojila od 10 mg/L.

Navedeni rezultati ukazuju na zaključak kako je uklanjanje metilenskog modrila biosorpcijom na inaktivnu biomasu *F. pinicola* proces ovisan o koncentraciji adsorbata.

#### 4.4. Utjecaj pH modelne otopine bojila na biosorpciju metilenskog modrila na inaktivnu biomasu *F. pinicola*

Utjecaj pH vrijednosti modelne otopine bojila na biosorpciju metilenskog modrila na inaktivnu biomasu *F. pinicola* ispitan je za područje od 4 do 10. Ostali eksperimentalni uvjeti bili su kako slijedi:  $\gamma_{\text{bojilo}} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $\gamma_{\text{biosorbens}} = 0,4 \text{ g/L}$ ,  $t = 150 \text{ min}$ ,  $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , brzina miješanja  $v = 150 \text{ okr/min}$ . Dobiveni rezultati prikazani su na slici 8. kao ovisnost postotka uklanjanja metilenskog modrila i adsorpcijskog kapaciteta o pH modelne otopine bojila



**Slika 8.** Utjecaj pH modelne otopine bojila na biosorpciju metilenskog modrila na inaktivnu biomasu *F. pinicola* ( $\gamma_{\text{bojilo}} = 50 \text{ mg/L}$ ,  $\gamma_{\text{biosorbens}} = 0,5 \text{ g/L}$ ,  $t = 150 \text{ min}$ ,  $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $v = 150 \text{ okr/min}$ ).

Utjecaj pH na proces adsorpcije očituje se kroz promjene aktivnog mjesta adsorbensa ili promjene naboja samog bojila (Crini i sur., 2007.), što može imati značajan utjecaj na proces adsorpcije. Iz slike 8. vidljivo je kako s povećanjem pH vrijednosti otopine bojila došlo do povećanja adsorpcijskog kapaciteta te povećanja postotka uklanjanja bojila. Najmanji

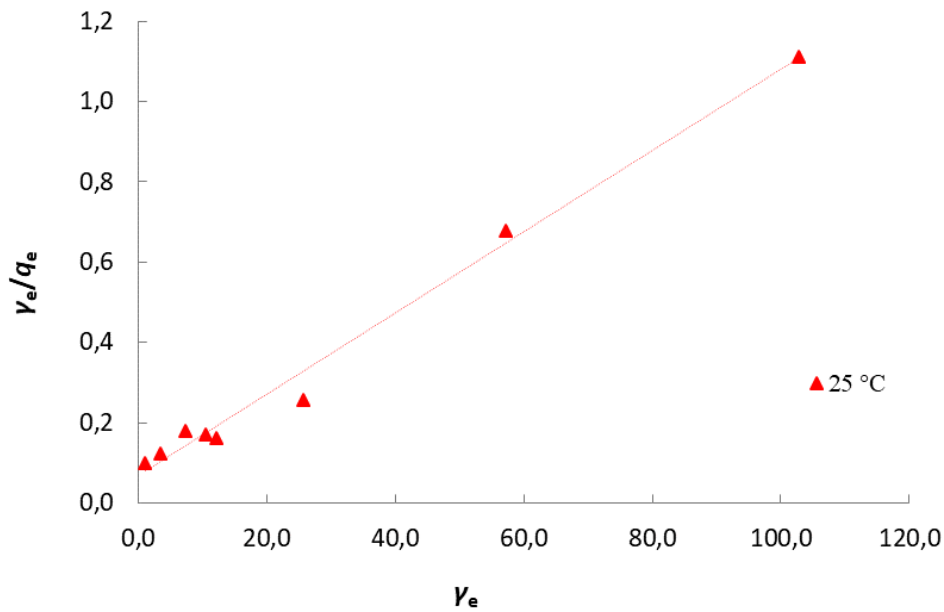
adsorpcijski kapacitet (49,98 mg/g) i najmanji postotak uklanjanja bojila (44,63%) postignuti su pri pH vrijednosti 4. Kationska bojila, poput metilenskog modrila, se pri manjim pH vrijednostima natječu za adsorpcijska mjesta s H<sup>+</sup> ionima, što ima negativan utjecaj na proces adsorpcije, odnosno kationska bojila učinkovitije se uklanjaju pri većim pH vrijednostima sustava u kojima se odvija adsorpcija (Chanzu i sur., 2019.). Najveći adsorpcijski kapacitet (93,83 mg/g) i najveći postotak uklanjanja bojila (85,50%) postignut je pri pH vrijednosti 10. U pH području od 7 do 9, promjena pH vrijednosti otopine nije imala značajan utjecaj na vrijednosti adsorpcijskih kapaciteta (od 81,98 mg/g do 84 mg/g) i postotke uklanjanja metilenskog modrila (od 74,71 % do 76,72 %).

#### **4.5. Linearni ravnotežni adsorpcijski modeli**

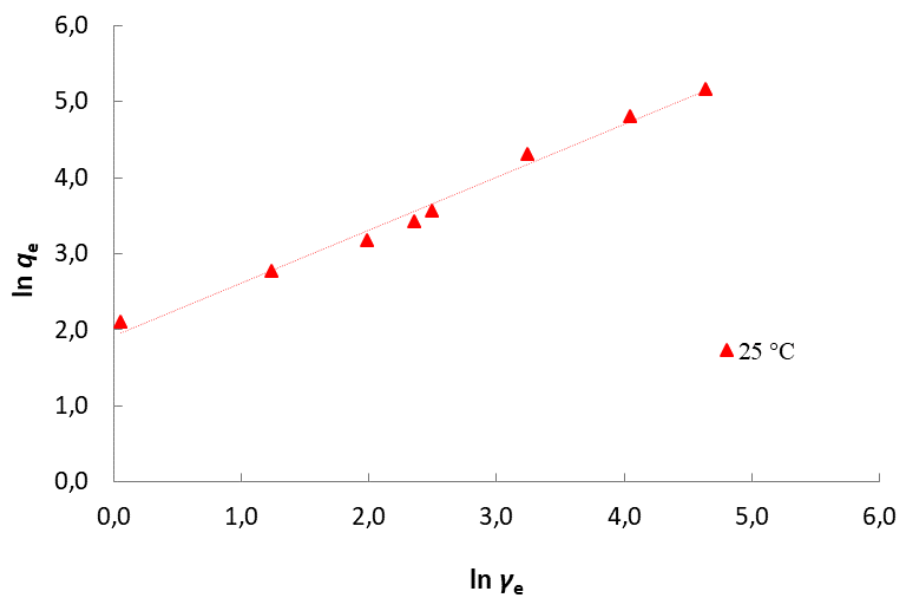
Linearni ravnotežni adsorpcijski modeli (Langmuir i Freundlich) korišteni su za analizu eksperimentalnih podataka dobivenih provođenjem šaržnih adsorpcijskih eksperimenata. Slike 9. i 10. prikazuju eksperimentalne podatke i računski dobivene krivulje adsorpcijskih izoterma pri temperaturi 25 °C. U tablici 1. dani su parametri Langmuirova i Freundlichova adsorpcijskog modela za biosorpciju metilenskog modrila na inaktivnu biomasu *F. pinicola*.

Razmatranjem i usporedbom vrijednosti koeficijenata korelacije vidljivo je kako oba modela dobro opisuju proces biosorpcije metilenskog modrila. Neznatno bolje slaganje s eksperimentalnim podacima pokazuje Langmuirov model. Bezdimenzionalni separacijski faktor pri primijenjenim eksperimentalnim uvjetima imao je vrijednost manju od 1, odnosno radi se o procesu adsorpcije koji je povoljan. Vrijednosti parametra  $n$  veće su od 1, ali manje od 2, što ukazuje na umjereno uspješan proces adsorpcije te na fizikalni proces.

Langmuirov model pretpostavlja formiranje monomolekularnog sloja na površini adsorbensa te homogenu površinu. Usporedbom maksimalnog adsorpcijskog kapaciteta dobivenog Langmuirovim modelom te eksperimentalno određenog, vidljivo je relativno dobro slaganje ovih vrijednosti. Bezdimenzionalni separacijski faktor ( $R_L$ ) pri primijenjenim eksperimentalnim uvjetima manji je od 1, što upućuje na povoljan proces biosorpcije.



**Slika 9.** Langmuirova adsorpcijska izoterma za biosorpciju metilenskog modrila na inaktivnu biomasu *F. pinicola* ( $\gamma_{\text{bojilo}} = 10 - 150 \text{ mg/L}$ ,  $\gamma_{\text{biosorbens}} = 0,5 \text{ g/L}$ ;  $t = 150 \text{ min}$ ;  $\nu = 150 \text{ okr/min}$ )



**Slika 10.** Freundlichova adsorpcijska izoterma za biosorpciju metilenskog modrila na inaktivnu biomasu *F. pinicola* ( $\gamma_{\text{bojilo}} = 10 - 150 \text{ mg/L}$ ,  $\gamma_{\text{biosorbens}} = 0,5 \text{ g/L}$ ;  $t = 150 \text{ min}$ ;  $\nu = 150 \text{ okr/min}$ )

**Tablica 1.** Parametri adsorpcijskih izoterma za biosorpciju metilenskog modrila na inaktivnu biomasu *F. pinicola* ( $\gamma_{\text{bojilo}} = 10 - 150 \text{ mg/L}$ ,  $\gamma_{\text{biosorbens}} = 0,5 \text{ g/L}$ ;  $\vartheta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 150 \text{ min}$ ;  $v = 150 \text{ okr/min}$ )

<b>Langmuir</b>	
$q_{m \text{ exp.}} / \text{mg g}^{-1}$	92,480
$q_{m \text{ cal.}} / \text{mg g}^{-1}$	99,010
$K_L / \text{dm}^3 \text{ mg}^{-1}$	0,146
$R_L$	0,044
$R^2$	0,990
<b>Freundlich</b>	
$K_F / (\text{mg/g} (\text{dm}^3/\text{mg})^{1/n})$	6,861
$n$	1,439
$R^2$	0,988

Freundlichov model je empirijski model koji opisuje adsorpciju na heterogenoj površini. Pri tome je  $K_F$  parametar koji se odnosi na kapacitet vezanja adsorbata. Adsorpcija je uspješna ukoliko je vrijednost  $n$  iznosi od 2 do 10, umjereno uspješna kada je  $n$  u rasponu od 1 do 2 i neuspješna, ako je vrijednost parametra  $n$  manja od 1 (Treybal, 1981.). Parametar  $n$  također upućuje na stupanj nelinearnosti između koncentracije otopine i adsorpcije: ukoliko je  $n = 1$ , adsorpcija je linearna, ukoliko je  $n < 1$ , adsorpcija je kemijski proces, a ukoliko je  $n > 1$ , adsorpcija je fizikalni proces (Desta, 2013.).

Za inaktivnu biomasu *F. pinicola* vrijednost parametra  $n$  iznosi 1,439, što ukazuje na umjereno uspješnu adsorpciju te kako se kako se radi o fizikalnom procesu.

## **5. Zaključci**



Na osnovu rezultata istraživanja provedenih u ovom radu, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Ispitivanje utjecaja koncentracije biosorbensa na uklanjanje metilenskog modrila pokazalo je kako se postotak uklanjanja bojila povećava s povećanjem koncentracije biosorbensa, ali istovremeno dolazi do smanjenja adsorpcijskog kapaciteta.
- Ispitivanje utjecaja vremena kontakta između biosorbensa i adsorbata pokazalo je kako je taj proces karakteriziran brzim uklanjanjem metilenskog modrila tijekom prvih 15 min. Postotak uklanjanja metilenskog modrila povećavao se s produljenjem vremena kontakta između biosorbensa i adsorbata, do postizanja ravnotežnog stanja nakon 150 min.
- Uklanjanje metilenskog modrila biosorpcijom na inaktivnu biomasu *F. pinicola* proces je ovisan o početnoj koncentraciji bojila, pri čemu povećanjem početne koncentracije bojila od 10 mg/L do 150 mg/L dolazi do povećanja adsorpcijskog kapaciteta od 10,77 mg/g do 99,56 mg/g.
- Veći adsorpcijski kapacitet i veći postotak uklanjanja metilenskog modrila biosorpcijom na inaktivnu biomasu *F. pinicola* postignuti su pri pH vrijednostima od 7 do 10.
- Iako oba primijenjena linearna ravnotežna modela dobro opisuju proces biosorpcije metilenskog modrila na inaktivnu biomasu *F. pinicola*, rezultati su nešto bolje opisani Langmuirovim ravnotežnim adsorpcijskim modelom, u odnosu na Freundlichov model.
- Rezultati dobiveni istraživanjem ukazuju na veliki potencijal ekstrahirane inaktivne biomase ljekovite gljive *F. pinicola* za primjenu u remedijaciji otpadnih voda onečišćenih sintetskim bojilima.

## **6. Literatura**

- Bailey SE, Olin TJ, Bricka RM, Adrian DD: A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33:2469–2479, 1999.
- Bhattacharyya KG, Sharma A: Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by *Azadirachta indica* (Neem) leaf powder. *Journal of Hazardous Materials*, 113(1-3):97-109, 2004.
- Castro KC, Cossolin AS, Reis CO, Morais EB: Biosorption of anionic textile dyes from aqueous solution by yeast slurry from brewery. *Brazilian Archives of Biology and Technology* 60, 2017.
- Crini G: Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technology*, 97 (9): 1061-85, 2006.
- Derco J i Vrana B: Introductory Chapter: Biosorption. *Intech Open*, 2018
- Desta MB: Batch Sorption Experiments: Langmuir and Freundlich Isotherm Studies for the Adsorption of Textile Metal Ions onto Teff Straw (*Eragrostis tef*) Agricultural Waste. *Journal of Thermodynamics*. Volume 2013, Article ID 375830, 2013.
- Duraković S, Duraković L: Mikologija u biotehnologiji, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, Kugler, Zagreb, 2003.
- Eichlerová I, Homolka L, Lisa L, Nerud F: Orange G and Remazol Brilliant Blue R decolorization by white rot fungi *Dichomitus squalens*, *Ischnoderma resinsum* and *Pleurotus calypttratus*. *Chemosphere*, 60:398-404, 2005.
- Ejder-Korucu M, Gürses A, Doğar Ç, Sharma SK, Açıkyıldız M: Removal of Organic Dyes from Industrial Effluents: An Over view of Physical and Biotechnological Applications. U: *Green Chemistry for Dyes Removal from Wastewater*, str. 1-34, Scrivener Publishing, USA, 2015.
- Faust S D. and Aly O. M.: Adsorption processes for water treatment. Guidford, Butterworth Scientific Ltd., 1987.
- Gudelj I, Hrenović J, Landeka Dragičević T, Delaš F, Šoljan V i Gudelj H: Azo boje, njihov utjecaj na okoliš i potencijal biotehnološke strategije za njihovu biorazgradnju i detoksifikaciju, *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*, 62:91-100, 2011.
- Gürses A, Açıkyıldız M, Güneş K, Gürses SM: *Dyes and Pigments*. Springer International Publishing, Švicarska, 2016.

Hamdaoui O, Chiha M: Removal of methylene blue from aqueous solutions by wheat bran. *Acta Chimica Slovenica* 54:407-418, 2007.

web1: <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=34163>

Křížová H: Natural dyes: their past, present, future and sustainability. In *Recent Developments in Fibrous Material Science*. O.P.S., Kanina, 2015.

Kukić D, i Sciban M: Technical cellulose as an adsorbent of copper and chromium ions. *Zaštita materijala*, 55(1):49-53, 2016.

Kumar KV, Kumaran A: Removal of Methylene Blue by Mango Seed Kernel Powder. *Biochemical Engineering Journal*, 27:83-93, 2005.

Lisjak Z: *Uzgoj gljiva*. ITD Gaudeamus, Slavonska Požega, 1984.

Namasivayam C i Sangeetha D: Removal and recovery of nitrate from water by ZnCl<sub>2</sub> activated carbon from coconut coir pith, an agricultural solid waste. *Indian Journal of Chemical Technology* 12(5):513-521, 2005.

Patel SJ: Review on Biosorption of Dyes by Fungi. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 5:1115-1118, 2016.

Pravica J: *Fomitopsis pinicola* – crvenoruba guba, 2018. (<http://nuta-ljekovite-gljive.hr/blog-crvenoruba-guba.html> )

Singh HB, Bharati KA: *Handbook of Natural Dyes and Pigments*. Woodhead Publishing India, Indija, 2014.

Srivastava S, Sinha R, Roy D: Toxicological Effects of Malachite Green. *Aquatic Toxicology*, 66:319-329, 2004.

Treybal RE: *Mass Transfer Operations*. McGraw-Hill, New York, USA, 1981.

Vijayaraghavan K, Yun YS: Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*, 26:266-291, 2008.

Wanyonyi, W. C., Onyari, J. M. and Shiundu, P. M. :Adsorption of congo red dye from aqueous solutions using roots of *Eichhornia crassipes*: Kinetic and equilibrium studies, *Energy Procedia*. 50, 862–869, 2014.

Yu Z, Wen X: Screening and indentification of yeast for decolorizing synthetic dyes in industrial wastewater. *International Biodeterioration and Biodegradation* 56:109-114, 2005.

Zorc B, Pavić K: Metilensko modrilo - lijek, bojilo, indikator. *Farmaceutski glasnik: glasilo Hrvatskog farmaceutskog društva*, 73: 9-108, 2017.