



Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA  
BUCUREȘTI

Facultatea de Ingineria Sistemelor Biotehnice  
Școala Doctorală Ingineria Sistemelor Biotehnice  
Domeniul Ingineria Mediului

# TEZĂ DE DOCTORAT

## FITOREMEDIEREA APLICATĂ ÎN EPURAREA APELOR

Coordonator științific:

Prof. habil. dr. ing. Cristina-Ileana Covaliu-Mierlă

Doctorand:

Diaconu Loredana Ioana

București, 2023

# FITOREMEDIEREA APLICATĂ ÎN EPURAREA APELOR

## CUPRINS

	REZUMAT	TEZA
<b>CUVÂNT ÎNAINTE</b>	6	6
<b>LISTA FIGURILOR</b>		8
<b>LISTA TABELELOR</b>		13
<b>ABREVIERI</b>		15
<b>CAPITOLUL 1. OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT. IMPORTANȚA TEMEI.</b>	7	17
<b>1.1. Obiectivele tezei de doctorat</b>	7	17
<b>1.2.Importanța temei</b>	7	17
<b>CAPITOLUL 2. STUDIUL DE LITERATURĂ PRIVIND EPURAREA APELOR CE CONȚIN METALE GRELE</b>	8	20
<b>2.1. Introducere</b>		20
<b>2.2. Metale grele</b>	8	21
<b>2.3. Sursele de poluare a apelor cu metale grele</b>	8	22
<b>2.4. Efectele nocive ale metalelor grele asupra sănătății umane</b>		23
<b>2.5. Metode de îndepărtare a metalelor grele din apele uzate</b>	9	25
2.5.1. Adsorbția	9	25
2.5.2. Filtrare și separare pe bază de membrană	9	28
2.5.2.1. Ultrafiltrarea	9	28
2.5.2.2. Nanofiltrarea	10	29
2.5.2.3. Microfiltrarea	10	29
2.5.2.4. Osmoza inversă	10	29
2.5.2.5. Osmoza directă	11	30
2.5.2.6. Electrodializa		30
2.5.2.7. Alte metode bazate pe membrane		30
2.5.3. Separare utilizând substanțe chimice	11	31
2.5.3.1.Precipitarea	11	31

2.5.3.2. Coagularea și flocularea	11	32
2.5.3.3. Flotația	11	33
2.5.4. Separare utilizând metode electrochimice	11	33
2.5.4.1. Tratament electrochimic	12	33
2.5.4.2. Tratamentul prin schimb ionic	12	35
2.5.5. Separare bazată pe fotocataliză	12	36
<b>CAPITOLUL 3. EPURAREA APELOR PRIN FITOREMEDIERE</b>	12	37
3.1. Fitoextracția	13	37
3.2. Fitofiltrarea	13	38
3.3. Fitostabilizarea	13	38
3.4. Fitovolatilizarea	13	39
3.5. Fitodegradarea	14	40
3.6. Rizodegradarea	14	40
3.7. Fitodesalinizarea	14	40
<b>3.8. Mecanisme de fitoremediere prin utilizarea plantelor acvatice acumulative</b>	15	43
3.8.1. Absorbția, adsorbția și efluxul metalelor de către plante	15	43
3.8.2. Bioconcentrarea, translocarea și distribuția metalelor	15	43
3.8.3. Fitotoxicitatea metalelor grele în plante	16	46
<b>3.9. Mecanisme vegetale pentru toleranță la metale grele și detoxifiere</b>	16	47
3.9.1. Familia ZIP	16	47
3.9.2. Familia NRAMP	17	48
3.9.3. Proteinele HMA	17	48
3.9.4. Proteinele CDF	18	49
<b>3.10. Factorii eficienți ai mecanismelor de absorbție</b>	19	51
3.10.1. Speciile de plante	19	52
3.10.2. Proprietățile mediului	19	52
3.10.3. Zona de rădăcini	19	53

3.10.4. Absorbția vegetativă	19	53
3.10.5. Adăugarea de agent chelator	20	53
CONCLUZII	20	53
<b>CAPITOLUL 4. METODOLOGIA CERCETĂRII EXPERIMENTALE</b>	20	56
<b>CAPITOLUL 5. CERCETĂRI EXPERIMENTALE</b>	21	57
<b>5.1. Utilizarea plantei Typha angustifolia pentru epurarea apelor</b>	21	57
5.1.1. Parte teoretică	21	57
5.1.2. Parte experimentală	22	64
5.1.2.1. Utilizarea plantei Typha angustifolia în vederea îndepărtării ionilor de plumb din apele uzate	23	67
5.1.2.2. Utilizarea plantei Typha angustifolia în vederea îndepărtării ionilor de cupru din apele uzate	26	71
5.1.2.3. Utilizarea plantei Typha angustifolia în vederea îndepărtării ionilor de nichel din apele uzate	29	<b>77</b>
5.1.2.4. Utilizarea plantei Typha angustifolia în vederea îndepărtării ionilor de mangan din apele uzate	32	83
5.1.2.5. Utilizarea plantei Typha angustifolia pentru eliminarea simultană a ionilor de cupru și nichel din apele reziduale	36	89
5.1.3. Concluzii	36	93
<b>5.2. Alge utilizate pentru epurarea apelor</b>	38	93
5.2.1. Parte teoretică	38	93
5.2.2. Parte experimentală	39	97
5.2.2.1. Utilizarea algelor în vederea îndepărtării ionilor de cupru din apele uzate	41	100
5.2.2.2. Utilizarea algelor în vederea îndepărtării ionilor de mangan din apele uzate	42	102
5.2.2.3. Utilizarea algelor în vederea îndepărtării ionilor de plumb din apele uzate	45	107
5.2.2.4. Utilizarea algelor în vederea îndepărtării ionilor de nichel din apele uzate	47	112
5.2.2.5. Utilizarea algelor pentru eliminarea simultană a ionilor de cupru și mangan din apele reziduale	50	112

5.2.3. Concluzii	53	
<b>CAPITOLUL 6. CONTRIBUȚIILE ORIGINALE DIN CADRUL TEZEI DE DOCTORAT. CONCLUZIILE FINALE. PERSPECTIVE</b>	54	123
<b>6.1. Contribuțiile originale din cadrul tezei de doctorat</b>	54	123
<b>6.2. Concluziile finale</b>	54	123
<b>6.3. Perspective</b>	56	125
<b>LISTĂ DE PUBLICAȚII</b>	57	126
<b>PREZENTĂRI LA CONFERINȚE INTERNAȚIONALE</b>	58	127
<b>BIBLIOGRAFIE</b>	59	128

## CUVÂNT ÎNAINTE

Teza de doctorat intitulată *“Fitoremedierea aplicată în epurarea apelor”* are ca obiectiv biosorbția poluanților din apele uzate utilizând planta *Typha angustifolia* și algele *Sargassum fusiforme* și *Enteromorpha prolifera*.

Teza de doctorat este structurată în 6 capitole, dezvoltate în 145 de pagini, conține 85 de figuri și grafice, 19 tabele, precum și o bibliografie alcătuită din 343 referințe.

Teza de doctorat prezintă o sinteză a cercetărilor teoretice și experimentale efectuate de autoare cu aplicarea plantelor și algelor în domeniul epurării apelor industriale.

În capitolul I al tezei de doctorat intitulat “Obiectivele tezei de doctorat. Importanța temei” sunt prezentate obiectivele propuse și, totodată, realizate pe baza cercetărilor experimentale și importanța temei alese pentru a o dezvolta în prezenta teză de doctorat din cadrul stagiului doctoral.

Capitolul II al tezei de doctorat intitulat „Studiul de literatură privind epurarea apelor ce conțin metale grele” are în componență 5 subcapitole și prezintă stadiul actual al cercetărilor științifice cu privire la epurarea apelor ce conțin metale grele. Acest capitol are la bază un studiu complex al literaturii de specialitate cu privire la metodele de îndepărtare a ionilor de metale grele din apele uzate și la aplicarea fitoremedierii în domeniul epurării apelor. Aceste subcapitole aduc în atenție problema crucială de mediu cu privire la apele poluate cu metale grele, tipurile de metale grele prezente în ape uzate, sursele de proveniență a acestora, metodele convenționale cum ar fi: adsorbția, tratamente chimice, electrice și fotocatalitice utilizate în îndepărtarea metalelor grele, precum și efectele pe care metalele grele le au asupra organismului uman și asupra mediului.

Capitolul III al tezei de doctorat intitulat “Epurarea apelor prin fitoremediere” include tehnicile de fitoremediere ce constau în fitoextracția (sau fitoacumularea), fitofiltrarea, fitostabilizarea, fitovolatilizarea și fitodegradarea.

Capitolul IV intitulat „Metodologia cercetării experimentale” detaliază modalitatea prin care s-au realizat cercetările experimentale prezentate în teza de doctorat.

În capitolul V, “Cercetări experimentale”, al tezei de doctorat am inclus cercetările experimentale realizate pe parcursul stagiului doctoral. Sunt detaliate rezultatele cercetărilor în scopul biosorbției ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  și  $\text{Mn}^{2+}$  din apele uzate testând planta *Typha angustifolia* și algele *Sargassum fusiforme* și *Enteromorpha prolifera*.

În capitolul VI sunt prezentate contribuțiile proprii realizate în teza de doctorat și concluziile generale ale acesteia, prin aplicarea fitoremedierii în scopul epurării apelor, precum și perspectivele viitoare, și este intitulat: “Contribuțiile originale din cadrul tezei de doctorat. Concluziile finale. Perspective”.

Lista de articole publicate, conferințele la care doctoranda a participat, precum și referințele consultate pentru construirea tezei de doctorat sunt prezentate la finalul tezei.

Datele experimentale obținute în urma cercetărilor efectuate au fost utilizate pentru publicarea articolelor în jurnale naționale și internaționale. Cel mai important articol dintre acestea a fost publicat în jurnalul *Biology* cu factor de impact 5.168.

# CAPITOLUL 1. OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT. IMPORTANȚA TEMEI.

## 1.1. Obiectivele tezei de doctorat

Deoarece îndepărtarea metalelor grele din apele uzate prin metode convenționale se realizează cu randament scăzut de epurare conducând la poluarea mediului înconjurător, s-a ales ca direcție de cercetare în cazul tezei de doctorat găsirea unei alternative neconvenționale eficiente, fitoremedierea, realizată cu ajutorul plantelor și algelor.

Pentru susținerea acestui scop al tezei de doctorat s-au realizat următoarele obiective:

- I) Studiul capacității plantelor (*Typha angustifolia*) de a îndepărta ionii de metale grele (Cu, Pb, Ni, Mn) din apele uzate;
- II) Studiul capacității algelor (*Sargassum fusiforme* și *Enteromorpha prolifera*) de a îndepărta ionii de metale grele (Cu, Pb, Ni, Mn) din apele uzate;

Obiectivul principal al tezei de doctorat este reprezentat de epurarea apelor prin procesul de fitoremediere utilizând planta *Typha angustifolia* și algele *Sargassum fusiforme*, *Enteromorpha prolifera*. Se urmărește reducerea nivelului de poluare din ape și îmbunătățirea calității apei, într-un mod ecologic și sustenabil.

## 1.2. Importanța temei

Sursele industriale de la care provin apele uzate pun în libertate mai multe timpuri de poluanți. Industriile de la care provin apele uzate ce se deversează în râuri sau lacuri sunt: industria vopselelor (Fig. 1.1. (a)), îngrășămintelor (Fig. 1.1. (b)), siderurgică (Fig. 1.1. (c)), mineritului (Fig. 1.1. (d)), textilă (Fig. 1.1. (e)), pielăriei (Fig. 1.1. (f)) etc.

În cazul ingerării, metalele grele prezintă efecte nocive asupra sănătății umane și determină apariția unor boli precum: boala Wilson – intoxicație cu cupru (Figura 1.2. (a)), linia Burton – intoxicație cu plumb (Figura 1.2. (b)), diverse alergii – intoxicație cu nichel (Figura 1.2. (c)), intoxicație cu crom (Figura 1.2. (d)) tulburare neurodegenerativă – intoxicație cu mangan (Figura 1.2. (e)), boala roz/Acrodynia – intoxicație cu mercur (Figura 1.2. (f)), keratoză – intoxicație cu arsen (Figura 1.2. (g)), boala Itai-itai – intoxicație cu cadmiu (Figura 1.2. (h)).



**Fig. 1.1.** Sursele de ape uzate ce provin din diferite industrii: (a) industria vopselelor, (b) îngrășămintelor, (c) siderurgică, (d) mineritului, (e) textilă, (f) pielăriei [1].



**Fig. 1.2.** Afectarea sănătății umane în urma ingerării metalelor grele: (a) boala Wilson, (b) linia Burton, (c) și (d) diverse alergii, (e) tulburare neurodegenerativă, (f) boala roz/Acrodynia, (g) keratoză, (h) boala Itai-itai [1].

Epurarea apelor este foarte importantă deoarece sănătatea umană și mediul înconjurător trebuie protejate. Epurarea apei se referă la procesul de eliminare a poluanților din apa uzată pentru a preveni poluarea mediului și inclusiv sănătatea umană. În contextul economiei circulare, epurarea apelor influențează pozitiv următoarele direcții: sănătatea umană, protejarea mediului, aprovizionarea cu apă, protejarea economiei, conformitatea cu reglementările.

Utilizarea plantelor pentru epurarea apelor este o metodă naturală și eficientă. Acest proces este cunoscut sub numele de fitoremediere și implică utilizarea plantelor pentru a reține și metaboliza substanțele toxice și poluante din apa uzată. Câteva motive pentru care utilizarea plantelor pentru epurarea apelor este importantă sunt: metodă naturală și ecologică, reducerea costurilor, eliminarea poluanților din apă.

## **CAPITOLUL 2. STUDIUL DE LITERATURĂ PRIVIND EPURAREA APELOR CE CONȚIN METALE GRELE**

### **2.1. Introducere**

Apa poluată cu metale grele reprezintă o problemă majoră de mediu în lume. Fie că aceste metale grele se găsesc în râuri, cursuri de apă, iazuri sau șanțuri, ele afectează sănătatea umană. Fitoremedierea a fost considerată tehnologia rentabilă și ecologică pentru îndepărtarea metalelor grele din mediul înconjurător, cum ar fi solul, suprafețele de suprafață apă, inclusiv apele subterane [10, 12].

### **2.2. Metale grele**

În ceea ce privește rolul lor în sistemele biologice, metalele grele sunt clasificate ca fiind esențiale și neesențiale. Metalele grele esențiale sunt cele care sunt necesare organismelor vii în cantități infime pentru funcțiile fiziologice și biochimice vitale. Exemple de metale grele esențiale sunt Fe, Mn, Cu, Zn și Ni [28, 29]. Metalele grele neesențiale sunt cele care nu sunt necesare organismelor vii pentru nicio funcție fiziologică și biochimică. Exemple de metale grele neesențiale sunt Cd, Pb, As, Hg și Cr [30 - 36]. Concentrațiile de metale grele care depășesc limitele de prag au efecte negative asupra sănătății, deoarece interferează cu funcționarea normală a sistemelor vii.

### **2.3. Sursele de poluare a apelor cu metale grele**

În prezent, poluarea mediului cu metale grele reprezintă o preocupare majoră la nivel mondial. Acest lucru este cauzat de industrializarea rapidă, în special topirea și placarea metalelor, fabricarea bateriilor, activitățile miniere, rafinarea petrolului, tăbăcăriile, fabricarea



de vopsele, pesticide, industriile de tipărire și fotografică. Din cauza faptului că nu au fost epurate sau au fost epurate parțial înainte de a fi evacuate în mediul înconjurător, în apele reziduale industriale sunt detectați ioni ai metalelor grele comune, în special Zn, Hg, Cu, Cd, Pb și Cr [46].

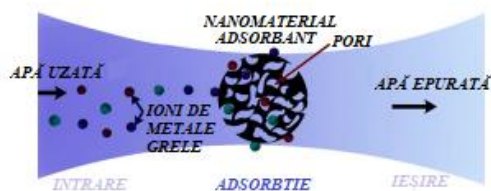
## 2.5. Metode de îndepărtare a metalelor grele din apele uzate

Studiile recente s-au axat pe o anumită metodă de îndepărtare a ionilor de metale grele, cum ar fi electrocoagularea (EC), adsorbția cu ajutorul adsorbantilor sintetici și naturali, procesele avansate de oxidare, membranele etc. Aceste studii s-au oprit asupra avantajelor și dezavantajelor unei metode specifice pentru epurarea apelor, inclusiv pentru eliminarea metalelor grele. Este esențial să se aleagă cea mai bună metodă luând în considerare randamentul de epurare, substanțele chimice adăugate, concentrația inițială a ionilor de metale grele din ape, valoarea optimă a pH-ului și a alte condiții de operare [37].

Metodele de epurare sunt clasificate în metode bazate pe adsorbție, membrane, tratamente chimice, electrice și fotocatalitice. Cercetările din literatura de specialitate sunt selectate pe baza disponibilității condițiilor de funcționare și a performanțelor parametrilor de funcționare și operare pentru fiecare metodă [37].

### 2.5.1. Adsorbția

Mecanismul de adsorbție este definit de proprietățile fizico-chimice ale adsorbantului și ale metalelor grele, precum și de condițiile de operare (de exemplu, temperatura, cantitatea de material adsorbant, valoarea pH-ului, timpul de adsorbție și concentrația inițială a ionilor metalici). În general, ionii de metale grele pot fi adsorbiți pe suprafața adsorbantului, așa cum se arată în Fig. 2. Au fost dezvoltate diferite tipuri de nanomateriale adsorbante pentru epurarea apelor uzate, după cum urmează : adsorbanti pe bază de carbon, adsorbanti pe bază de chitosan, minerale, adsorbanti magnetici, biosorbanti .



**Fig. 2.1.** Procesul de adsorbție.

### 2.5.2. Filtrare și separare pe bază de membrană

În timp, progresul tehnologic în dezvoltarea membranelor a dus la o creștere a utilizării membranelor pentru filtrarea și extragerea ionilor de metale grele din apele reziduale [98].

#### 2.5.2.1. Ultrafiltrarea

Ultrafiltrarea (UF) este utilizată la o presiune de operare transmembranară scăzută. Deoarece porii membranei UF pot fi mai mari decât ionii de metale grele, aditivii pot fi legați de ionii de metal pentru a mări dimensiunea ionilor de metal. Prin urmare, ultrafiltrarea îmbunătățită cu micelle (MEUF) și ultrafiltrarea îmbunătățită cu polimeri (PEUF) sunt propuse [37].

#### 2.5.2.2. Nanofiltrarea

Nanofiltrarea (NF) este utilizată pentru a concentra constituenții a căror greutate moleculară este  $>1000$  Da și pentru a elimina soluții cu dimensiuni de  $0,0005-0,007$   $\mu\text{m}$  și cu greutatea moleculară  $>200$  Da [107]. Astfel, intervalul de funcționare al NF se situează între procesele UF și osmoza inversă (RO) [102]. Membranele NF sunt compuse din compozite polimerice de straturi subțiri cu straturi multiple de grupe chimice încărcate negativ. Membranele NF conținând  $\text{CeO}_2/\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  și PES au fost sintetizate prin inversiune de fază și utilizate pentru a extrage  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  și acid humic din apele reziduale și au atins o eficiență de extracție între 94 și 98% [108].

#### 2.5.2.3. Microfiltrarea

Microfiltrarea (MF) utilizează o membrană microporoasă pentru a îndepărta particule de dimensiuni micronice (bacterii, viruși, protozoare, poluanți etc.) dintr-un solvent/fluid/soluție. Procesul MF este, de asemenea, un proces de membrană cu presiune scăzută, ai cărui pori de membrană sunt în intervalul  $0,1-10$   $\mu\text{m}$ . Unele dintre membranele MF sunt fabricate din silice, ceramică, zirconiu, PVC, polisulfonă, PTFE, polipropilenă, PVDF, poliamide, policarbonat, acetat de celuloză, esteri de celuloză sau materiale compozite.. Cu toate acestea, aplicarea sistemului MF poate fi găsită în eliminarea particulelor din apa de clătire în industria semiconductorilor, sterilizarea berii și a vinului, clarificarea altor sucuri și cidru și epurarea apelor [107]. În funcție de modul de aplicare, procesul MF este disponibil în două configurații principale: cu flux încrucișat și fără ieșire [37].

#### 2.5.2.4. Osmoza inversă

RO este un proces de separare bazat pe presiune care utilizează o membrană semipermeabilă (dimensiunea porilor de  $0,5-1,5$  nm) pentru a permite doar trecerea moleculelor mici. Procesul RO inversează procesul normal de osmoză prin aplicarea unei presiuni ( $20-70$  bar)  $>$ presiunea osmotică a soluției de alimentare. Dimensiunea moleculară a soluțiilor blocați este de obicei în intervalul  $0,00025-0,003$   $\mu\text{m}$ . Procesul RO ar putea extrage 95-99% din sărurile anorganice și substanțele organice încărcate. Procesul de separare prin RO a fost utilizat pentru a extrage ionii de metale grele, inclusiv  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$  din apele uzate de galvanizare, cu o eficiență de eliminare de  $>98,7562$ .

#### 2.5.2.5. Osmoza directă

Osmoza directă (FO) este un proces de osmoză care necesită o membrană pentru a echilibra selectivitatea și fluxul de apă permeată [98]. În FO, o membrană semipermeabilă separă o soluție de alimentare de soluția de extracție. Procesul FO este, de asemenea, ecologic, ușor de curățat și cu un grad redus de murdărire; prin urmare, este utilizat pe scară largă în epurarea apelor [110].

#### 2.5.2.4. Electrodializa

Electrodializa (ED) este utilizată pentru a separa ionii în detrimentul diferenței de potențial electric. ED utilizează o serie de membrane schimbătoare de cationi (CEM) și de membrane schimbătoare de anioni (AEM), dispuse alternativ în paralel [98]. În procesul ED, anionii trec prin AEM, în timp ce cationii trec prin CEM. Într-un astfel de caz, fluxul tratat (diluat) este produs de jumătate din canalele stivei ED, în timp ce fluxul concentrat este expulzat din cealaltă jumătate. ED oferă o recuperare ridicată a apei, fără schimbare de fază, fără reacții sau implicare chimică [112] și poate funcționa pe o gamă largă de valori de pH.

Cu toate acestea, ED prezintă, de asemenea, un grad ridicat de murdărire a membranelor, un cost ridicat al membranelor și o cerere de potențial electric [37].

#### 2.5.2.5. Alte metode bazate pe membrane

Separare cu membrană și membrana lichidă este, de asemenea, utilizată pentru epurarea apelor. Separarea cu membrană există în patru configurații: separarea cu membrană prin contact direct, cu spațiu de aer, cu gaz de baleiaj și în vid. S-a raportat că procesul de separare cu membrană realizează o eliminare de peste 96% a  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  și  $\text{Fe}^{2+}$  [113] și de peste 99% pentru  $\text{As}^{3+}$  și  $\text{As}^{5+}$  [114].

Pe de altă parte, membrana lichidă este alcătuită dintr-o fază lichidă sau o fază organică în strat subțire, care acționează ca o barieră între două faze apoase. Membrana sub formă lichidă pe suport a atins o eficiență de eliminare de 89% pentru  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$  [116].

#### 2.5.3. Separare utilizând substanțe chimice

Metodele chimice de eliminare a metalelor grele din apele reziduale sunt utilizate de timpuriu. În această secțiune, vor fi discutate metodele pe bază de substanțe chimice, inclusiv precipitarea, coagularea-flocularea și flotația.

##### 2.5.3.1. Precipitarea

Precipitarea chimică (așa-numita precipitare prin coagulare) este utilizată pe scară largă în industrie și este considerată una dintre cele mai eficiente metode. Aceasta schimbă forma ionilor metalici dizolvați în particule solide pentru a facilita sedimentarea acestora. Reactivul precipită ionii metalici prin modificarea pH-ului, a potențialului electro-oxidant sau prin coprecipitare [117]. Este urmată, de obicei, de îndepărtarea sedimentelor [37].

##### 2.5.3.2. Coagularea și flocularea

Coagularea reprezintă destabilizarea coloizilor prin neutralizarea forțelor care îi țin despărțiți, în timp ce flocularea reprezintă aglomerarea particulelor destabilizate [130]. Flocularea leagă particulele formând aglomerări mari cu ajutorul unui floculant, cum ar fi clorura de polialuminiu (PAC), sulfatul poliferic (PFS), poliacrilamida (PAM) și alți floculanți macromoleculari [131].

Metalele grele tipice eliminate prin această metodă includ  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  și  $\text{Ni}^{2+}$ . Alte metale, cum ar fi  $\text{As}^{2+}$ ,  $\text{Se}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ , ar putea fi, de asemenea, eliminate eficient [37].

##### 2.5.3.3. Flotația

Flotația este utilizată pentru a elimina diferiți ioni metalici. Flotația cu aer dizolvat, flotația ionică și flotația prin precipitare au fost studiate pe larg .

În general, procesele de flotație au avantaje precum funcționarea rapidă, un proces compact și un cost moderat [37].

#### 2.5.4. Separare utilizând metode electrochimice

În această secțiune, sunt discutate diferite metode electrochimice (și anume, reducerea electrochimică (ER), electrocoagularea (EC), electroflotația (EF) și electrooxidarea (EO)), precum și metoda schimbului de ioni.

#### 2.5.4.1. Tratament electrochimic

Într-un sistem electrochimic, oxidarea se realizează la anod (partea pozitivă), unde electronii se transferă la catod (partea negativă), și unde are loc procesul de reducere.

În metoda ER, cunoscută și sub numele de electrodepunere și galvanizare, atomii sau moleculele vizate sunt depuse pe suprafața catodului. Catozii pe bază de carbon sau amestec de sulf cu diferite proporții în condiții acide sunt adecvați pentru eliminarea  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  și  $\text{Cu}^{2+}$  din apele reziduale [140]. Consumul de energie este o barieră care ar trebui rezolvată pentru a utiliza metoda în aplicații industriale.

În metoda EC, se folosesc în principal electrozi din oțel (fier) sau aluminiu, care sunt non-toxici și fiabili [142]. Mecanismul metodei EC este secvențial ca: dizolvarea cationilor metalului anodic, formarea de hidroxocomplecși (coagulanți, ecuația), stabilitatea agregatelor și separarea fazelor, precum și precipitarea și flotația.

Mecanismul EF se bazează în principal pe efectuarea electrolizei apei pe electrozi insolubili, în timp ce efectul de flotație este introdus pentru a facilita procesul de epurare [146]. Prin urmare, hibridizarea între EF, membrană și EC a fost o abordare promițătoare pentru a îmbunătăți performanța generală a sistemului de eliminare a metalelor grele [150].

Mecanismul de eliminare a compușilor din apele uzate cu ajutorul EO este direct și indirect. Mecanismul direct este simplu. Performanța oxidării indirecte prin clor depinde de concentrația de NaCl și este independentă de intensitatea curentului [151]. Poluanții schimbă electroni direct cu suprafața anodului, iar stratul polimeric se formează pe suprafața anodului, ceea ce duce la dezactivarea electrodului și la degradarea eficienței

Materialele anodice foarte eficiente sunt costisitoare. Prin urmare, există o nevoie urgentă de a găsi materiale anodice eficiente cu eficiență ridicată în soluții diluate [37].

#### 2.5.4.2. Tratamentul prin schimb ionic

Metoda schimbului de ioni este o reacție chimică reversibilă utilizată pentru a înlocui ionii metalici nedorți cu ioni inofensivi și ecologici [153]. Un ion de metal greu este eliminat dintr-o soluție de apă uzată prin atașarea acestuia la o particulă solidă imobilă, ca o înlocuire cu cationul particulei solide. Metoda de schimb ionic poate elimina ionii de metale grele țintă (unii sau toți), cum ar fi  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{4+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  și  $\text{Zn}^{2+}$  din apele reziduale [153].

#### 2.5.5. Separare bazată pe fotocataliză

Procesul fotocatalitic a fost raportat ca fiind un proces simplu de epurare a apelor care utilizează lumina și semiconductori, cum ar fi dioxidul de titan ( $\text{TiO}_2$ ) [5]. În acest proces sunt parcurse trei etape-cheie: fotogenerarea purtătorilor încărcăți, separarea și difuzarea purtătorilor încărcăți către suprafața fotocatalizatorului și reacția redox pe suprafața fotocatalizatorului [157]. Efluenții de ape reziduale reale de spălare a solului au fost epurați cu ajutorul unui proces fotocatalitic solar dual în aer liber cu un colector cu plăci plate pentru îndepărtarea a 93,50 %  $\text{Cu}^{2+}$ , 99,60 %  $\text{Fe}^{3+}$  și 99,40 %  $\text{Zn}^{2+}$  [158].

### CAPITOLUL 3. EPURAREA APELOR PRIN FITOREMEDIERE

Fitoremedierea este o soluție ecologică la problema poluării cu metale grele. Fitoremedierea se referă, în principiu, la utilizarea plantelor și a microorganismelor asociate din sol pentru a reduce concentrațiile sau efectele toxice ale poluanților din mediul înconjurător [164]. Aceasta poate fi utilizată pentru eliminarea metalelor grele, precum și a poluanților organici (cum ar fi hidrocarburile aromatice polinucleare, bifenilii policlorurați și pesticidele). Termenul "fitoremediere" este o combinație de două cuvinte: grecescul phyto

(care înseamnă plantă) și latinescul *remedium* (care înseamnă a corecta sau a înlătura un rău). Plantele verzi au o capacitate enormă de a absorbi poluanții din mediul înconjurător și de a realiza detoxifierea acestora prin diverse mecanisme [72].

Abordările de fitoremediere implică diferite tehnologii bazate pe plante cu moduri de acțiune și mecanisme diferite [201]. Figura 3.5. prezintă o reprezentare schematică a mecanismului de fitoremediere.

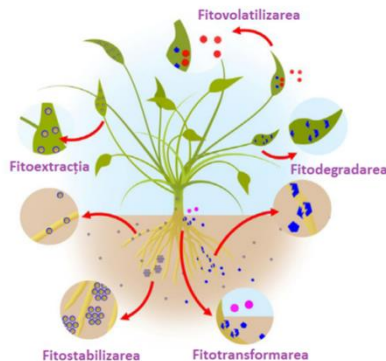


Fig. 3.5. Reprezentarea schematică a abordărilor de fitoremediere.

### 3.1. Fitoextracția

Fitoextracția (Fig. 3.1.) (cunoscută și sub denumirea de fitoacumulare, fitoabsorbție sau fitosecreție) reprezintă absorbția poluanților din sol sau apă de către rădăcinile plantelor și translocarea acestora în biomasa supraterană, adică în lăstari, și acumularea lor în aceasta [178 – 180]. Translocarea metalelor în lăstari este un proces biochimic crucial și este de dorit într-o fitoextracție eficientă, deoarece recoltarea biomasei rădăcinilor nu este, în general, fezabilă [181, 182].

### 3.2. Fitofiltrarea

Fitofiltrarea reprezintă eliminarea poluanților din apele de suprafață sau apele reziduale poluate prin intermediul plantelor [183]. Fitofiltrarea poate fi de tip rizofiltrare (utilizarea rădăcinilor plantelor), blastofiltrare (utilizarea răsadurilor) sau caulofiltrare (utilizarea lăstarilor extirpați din plante; latină *caulis* = lăstar) [184]. În cazul fitofiltrării, poluanții sunt absorbiți sau adsorbiți și, astfel, deplasarea lor către apele subterane este minimizată [72].

### 3.3. Fitostabilizarea

Fitostabilizarea (Fig. 3.2.) sau fitoimmobilizarea reprezintă utilizarea anumitor plante pentru stabilizarea poluanților din solurile poluate [185]. Această tehnică este utilizată pentru a reduce mobilitatea și biodisponibilitatea poluanților în mediul înconjurător, împiedicând astfel migrarea lor în apele subterane sau intrarea lor în lanțul alimentar [186]. Plantele pot imobiliza metalele grele din soluri prin biosorbție de către rădăcini, prin precipitare, prin complexare sau prin reducerea valenței metalelor în rizosferă [52, 179, 187, 188]. Cu toate acestea, fitostabilizarea nu este o soluție permanentă, deoarece metalele grele rămân în sol; doar deplasarea lor este limitată.

### 3.4. Fitovolatilizarea

Fitovolatilizarea (Fig. 3.3.) reprezintă absorbția poluanților din sol de către plante, transformarea lor în formă volatilă și eliberarea ulterioară în atmosferă. Această tehnică poate fi utilizată pentru poluanții organici și pentru unele metale grele, cum ar fi Hg și Se. Cu toate

acestea, utilizarea sa este limitată de faptul că nu elimină complet poluantul; doar că acesta este transferat dintr-un segment (sol) în altul (atmosfera) de unde poate fi redepus. Fitovolatilizarea este cea mai controversată dintre tehnologiile de fitoremediere [80].

### 3.5. Fitodegradarea

Fitodegradarea (Fig. 3.4.) este degradarea poluanților organici de către plante cu ajutorul unor enzime, cum ar fi dehalogenaza și oxigenaza; nu depinde de microorganismele rizosferice [191]. Plantele pot acumula xenobiotice organice din mediile poluate și le pot detoxifia prin activitățile lor metabolice. Din acest punct de vedere, plantele verzi pot fi considerate "ficatul verde" al biosferei. Recent, oamenii de știință și-au manifestat interesul pentru studierea fitodegradării diferiților poluanți organici, inclusiv a erbicidelor și insecticidelor sintetice.

### 3.6. Rizodegradarea

Rizodegradarea se referă la descompunerea poluanților organici din sol de către microorganismele din rizosferă [183]. Principalul motiv pentru degradarea sporită a poluanților în rizosferă este probabil creșterea numărului și a activităților metabolice ale microorganismelor. Pe lângă secreția de substraturi organice pentru a facilita creșterea și activitatea microorganismelor rizosferice, plantele eliberează și anumite enzime capabile să degradeze poluanții organici din soluri [194, 195].

### 3.7. Fitodesalinizarea

Fitodesalinizarea este o tehnică recent raportată și emergentă [196]. Fitodesalinizarea se referă la utilizarea plantelor halofile pentru îndepărtarea sărurilor din solurile afectate de sare, pentru a le permite să susțină creșterea normală a plantelor [197, 198]. Conform unei estimări, două halofite, *Suaeda maritima* și *Sesuvium portulacastrum*, ar putea elimina 504 și, respectiv, 474 kg de clorură de sodiu de pe 1 ha de sol salin într-o perioadă de 4 luni.

Fitoremedierea utilizează plantele acvatice și/sau terestre pentru a elimina metalele grele prin procese de biosorbție și bioacumulare dependentă de metabolism, în rădăcini, tulpini, lăstarii și frunze [204]. Mulți cercetători au descoperit că plantele plutitoare ca Jacintul de apă (*Echhornia crassipes*) (Fig. 3.6. (a)) a demonstrat capacitatea de a acumula multe metale grele, cum ar fi As, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn [208], salata de apă (*Pistia stratiotes*) (Fig. 3.6. (b)), lintița de apă (*Lemna minor*) (Fig. 3.6. (c)), mușchiul plutitor (*Salvania cucullata*) (Fig. 3.6. (d)) din apele uzate.



**Fig. 3.6.** Specii de plante tolerante la metale grele: (a) Jacintul de apă (*Echhornia crassipes*), (b) Salata de apă (*Pistia stratiotes*), (c) Lintița de apă (*Lemna minor*), (d) Mușchiul plutitor (*Salvania cucullata*) [1].

### 3.8. Mecanisme de fitoremediere prin utilizarea plantelor acvatice acumulative

În general, acumularea de metale grele în plante implică absorbția metalelor în țesutul vegetal și eliberarea metalelor absorbite înapoi în mediul extern. În ecosistemele acvatice, are loc adsorbția metalelor grele pe sedimente. Plantele care plutesc liber preiau metale din apă prin rădăcinile lor. În ciuda absorbției, metalele ar putea fi eliberate înapoi în mediul acvatic și în sol din țesutul vegetal. În afară de aceasta, metalele ar putea fi eliberate în aer sub formă gazoasă de pe suprafața frunzelor [213].

#### 3.8.1. Absorbția, adsorbția și efluxul metalelor de către plante

Plantele biosorbante pot supraviețui fără a fi afectate de un număr mare de metale reținute în țesuturile lor aeriene datorită capacității lor de a biodegrada și biotransforma metalele în forme netoxice. În schimb, există plante care limitează absorbția metalelor în biomasa lor vegetală datorită prezenței unor bariere [215]. Cu toate acestea, o excepție o constituie hiperacumulatorii, care pot absorbi și tolera concentrații de mii de ppm de metale în țesuturile lor. Motivul pentru aceasta este că hiperacumulatorii posedă mai multe mecanisme de detoxifiere pentru a preveni toxicitatea metalelor, cum ar fi stocarea metalelor în vacuole, chelarea metalelor și efluxul de metale [216].

S-a demonstrat că există două mecanisme diferite de absorbție a metalelor grele în plante, și anume absorbția rădăcinilor și absorbția foliară [217]. În ceea ce privește absorbția rădăcinilor, rădăcinile plantelor absorb metale grele în apoplast în timp ce absorb apă. La rândul său, aceasta devine un mijloc de transport pentru ca metalele grele să se deplaseze în peretele celular din mediul extern prin difuzie sau flux de masă, unde are loc absorbția în mod activ. Concentrația totală a absorbției de metale ar putea fi legată de anionii din peretele celular, transportată apoplastic și în celule [215]. Distribuția metalelor absorbite între aceste trei locații se bazează pe tipurile de metale, speciile și genotipul plantelor [213].

Deoarece jacinturile de apă au sisteme radiculare dense și fibroase, bacteriile aerobe sunt bine stabilite în aceste medii acvatice. Aceste bacterii adună nutrienții și poluanții anorganici care servesc drept hrană pentru hrănirea plantelor [217]. În afară de absorbția la nivelul rădăcinilor, în plante ar putea avea loc și absorbția foliară, unde absorbția pasivă a metalelor grele are loc prin celulele stomatelor și fisurile cuticulelor de pe frunzele plantelor [218]. O densitate mare a celulelor stomatelor stimulează o capacitate mai mare de absorbție a ionilor, deoarece cea mai mare parte a procesului de absorbție este inițiat în ectoderma .

La macrofitele acvatice, mecanismul obișnuit de transport al metalelor este rizofiltrarea, în care metalul este imobilizat și acumulat în rădăcinile plantei [219]. Rădăcinile exsudă în cadrul rizosferei, permițând adsorbția metalelor pe suprafețele rădăcinilor plantei [213].

#### 3.8.2. Bioconcentrarea, translocarea și distribuția metalelor

Cei doi parametri importanți pentru evaluarea reținerii metalelor grele de către plantele acvatice sunt factorul de concentrare (CF) și factorul de bioconcentrare (BCF). CF este un indicator care evaluează acumularea totală de metale de către plante prin absorbție și adsorbție, în timp ce BCF este un indice care ține cont de absorbția metalelor de către plante din mediul extern [220]. Valorile BCF mai mari de 1000 sunt considerate în mod obișnuit ca fiind un semn al unui mare potențial de fitoremediere [221].

În plus, s-a constatat că majoritatea metalelor tind să se lege de pereții celulari în timpul transportului lor [215]. Constatările au arătat că a existat o absorbție de aproximativ 75-90% a metalelor de către rădăcinile plantelor, în timp ce doar 10-25% au fost translocate ulterior în lăstari. De exemplu, distribuția Cd a fost mai mică în părțile superioare ale

plantelor, urmând ordinea descrescătoare: rădăcini fibroase dense > rădăcini de depozitare > tulpini > frunze. S-a constatat, de asemenea, că în rădăcinile salatei de apă s-a acumulat mai mult Pb decât în frunze [222]. În plus, o acumulare mai mare de Pb în rădăcinile de jacint de apă decât în tulpini și frunze a fost raportată [223].

Factorul de translocare (TF) este raportul dintre concentrația de ioni metalici acumulată în lăstarul plantei și cea din rădăcina plantei. În mod ideal, o plantă hiperacumulatoare ar trebui să aibă o valoare TF mai mare de unu [221]. O valoare TF mai mare de unu indică faptul că metalele grele absorbite de plante au fost translocate în mod eficient în părțile aeriene ale plantei [225]. În schimb, o valoare TF mai mică de unu implică faptul că metalele grele tind să se acumuleze și să se depoziteze în rădăcinile plantei.

Un alt studiu a raportat distribuția metalelor în lăstarii și rădăcinile plantelor, indicată prin raportul rădăcină/lăstar (R/S). Raportul R/S implică concentrația de metal acumulată în rădăcina plantei în raport cu lăstarii. Pentru exemplificare, aproximativ 80% din Cr, Cu, Fe și Ni s-au acumulat în rădăcina plantelor cu un raport R/S egal sau mai mare de 6, în timp ce Fe are un raport R/S mai mare de 17 [214]. Concret, rădăcinile plantelor sunt destinația finală a metalelor absorbite, deoarece rădăcinile pot concentra o cantitate mai mare de ioni metalici decât lăstarii acestora.

### 3.8.3. Fitotoxicitatea metalelor grele în plante

Au fost observate efecte nedorite asupra creșterii și dezvoltării plantelor din cauza acumulării de metale toxice în rădăcini, tulpini și frunze. Metalele bioactive pot fi clasificate în două grupe: metale active redox și metale nereactive redox. Metalele active redox, cum ar fi Cr, Cu, Mn și Fe, ar putea perturba în mod direct homeostazia celulelor vegetale, ar putea rupe firele de ADN, defragmenta proteinele sau membranele celulare, distruge pigmentii de fotosinteză și provoacă moartea celulelor. În mod opus, metalele nereactive redox ar putea impune stresul oxidativ asupra plantelor [227].

De exemplu, s-a raportat că expunerea jacintului de apă (Fig. 3.6. (a)) la ioni de Cr în concentrații de 10,0 și 20,0 mg/L ar putea duce la îngălbenirea frunzelor plantelor, cloroză și exfolierea rădăcinilor [219]. În plus, s-a constatat că, conținutul de clorofilă, proteine și zahăr din plante se reduce odată cu creșterea concentrației de metal și a timpului de expunere. Aceștia au constatat, de asemenea, că Cr a demonstrat un grad mai mare de toxicitate a metalului în comparație cu Zn.

## 3.9. Mecanisme vegetale pentru toleranță la metale grele și detoxifiere

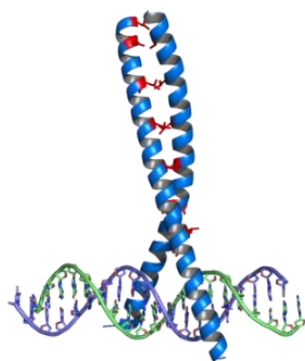
Componente relevante ale rețelelor homeostatice pentru detoxificarea metalelor includ transportatori de ioni, metalo-chaperons și liganzi care acționează împreună pentru a asigura absorbția metalelor, transportul către diferite tipuri de celule și livrarea în interiorul celulelor. Proteinele de membrană pot transporta diferite metale prin membranele celulare jucând un rol central în fiecare etapă a afluxului-efluxului, translocarea de la rădăcini la lăstari. Funcția mai multor transportatori este importul, transportul, mobilizarea și exportul de metale esențiale în membrana vacuolei, tonoplast sau plicul cloroplastului [230-232].

### 3.9.1. Familia ZIP

Familia ZIP conține proteine similare ZRT-IRT, transportatoare de  $Zn^{2+}$  (Fig. 3.7.) și este implicată în mai multe procese homeostatice, inclusiv absorbția și translocalizarea de la rădăcină la lăstari [233, 234].

Proteinele transportoare de zinc sunt proteine de transport membranar din familia purtătorului de solut care controlează transportul membranar al zincului și reglează concentrațiile sale intracelulare și citoplasmice [235].

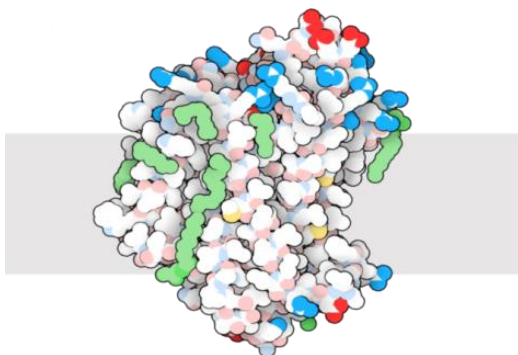




**Fig. 3.7.** Proteine ZIP [236].

### 3.9.2. Familia NRAMP

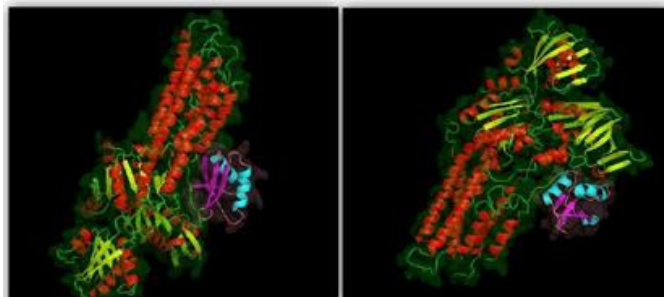
Proteinele macrofage asociate rezistenței naturale (NRAMP, Fig. 3.8.) cunoscute și sub numele de transportori de ioni metalici ( $Mn^{2+}$ ) sunt o familie de proteine de transport a metalelor găsite în toate domeniile vieții [237]. Acestea transportă o varietate de metale de tranziție, cum ar fi cadmiul sau manganul, utilizând un mecanism alternativ de acces caracteristic transportorilor secundari [238].



**Fig. 3.8.** Familia NRAMP de proteine [236].

### 3.9.3. Proteinele HMA

Proteinele HMA, cuprind un număr relativ mare de proteine de transport a metalelor grelesunt prezentate în Fig. 3.9. Acestea contribuie la pomparea cationilor din citoplasmă prin hidroliza ATP [241].



**Fig. 3.9.** Proteine HMA [241].

a) HMA1 se situează în plicul cloroplast (plastide, organite fotosintetizatoare) având rol important în detoxificarea  $Zn^{2+}$  în exces [240];

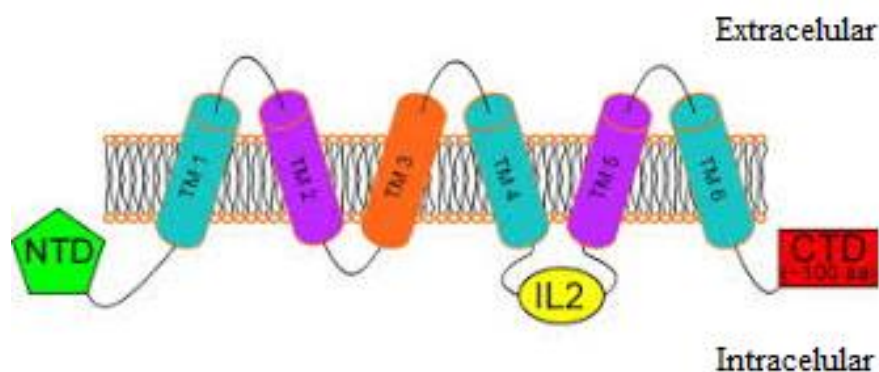
b) HMA3 este implicat în detoxifierea  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  și  $Pb^{2+}$  prin captarea lor în vacuole;

c) HMA4, un transportator de membrană plasmatică, joacă un rol în eliminarea  $Zn^{2+}$  din citoplasmă și încărcarea/descărcarea xilemului (este unul dintre cele două țesuturi transportatoare de la plantele vasculare, celălalt fiind floemul [242, 243].

#### 3.9.4. Proteinele CDF

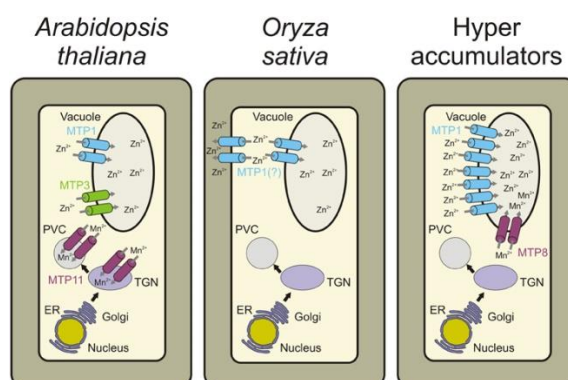
Familia CDF (agent de difuzare cationi), un alt grup de transportatori care reglează strâns homeostazia metalică, asigură aprovizionarea adecvată cu metal a țesuturilor. Membrii acesteia sunt implicați în translocarea metalelor spre compartimente interne și spațiu extracelular [231].

Pe baza analizei filogenetice timpurii, familia CDF a fost împărțită în trei grupe majore în funcție de specificitatea ionilor metalici: transportatoare de  $Mn^{2+}$ , transportatoare de  $Fe^{2+} / Zn^{2+}$ ; transportatoare de  $Zn^{2+}$  și alți ioni metalici, dar nu  $Fe^{2+}$  sau  $Mn^{2+}$  [245].



**Fig. 3.10.** Proteine CDF [245].

Mai multe MTP (proteine cu toleranță metalică) au fost descrise într-o varietate de specii de plante. Reprezentarea schematică a unei celule și rolurile diferite ale MTP în homeostazia celulară a metalelor la fiecare specie de plantă sunt reprezentate în Fig. 3.11.



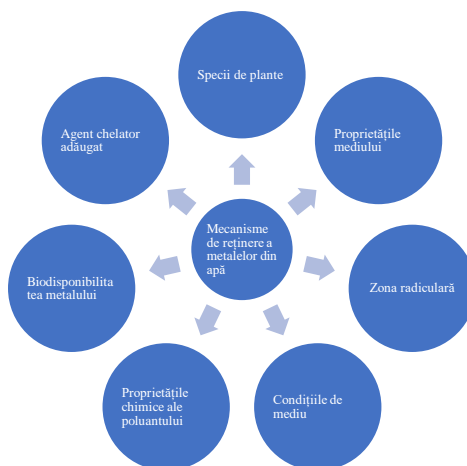
**Fig. 3.11.** Reprezentarea schematică a unei celule și rolurile diferite ale MTP în homeostazia celulară a metalelor la fiecare specie de plantă [241].

- În *Arabidopsis thaliana* (găscarita), MTP1 (în întreaga plantă) și MTP3 (epiderma radacinii) sunt transportori vacuolari de Zn;

- În *Oryza sativa* (orez), MTP1 este descris ca un transportor al  $Zn^{2+}$  în membrana plasmatică a celulei epidermice a cepei sau localizat în tonoplast atunci când se găsește în drojdie și arabidopsis [248].

### 3.10. Factorii eficienței ai mecanismelor de absorbție

Există mai mulți factori care influențează absorbția metalelor grele. Speciile de plante, proprietățile mediului, zona radiculară, absorbția vegetativă, adăugarea de agent chelator sunt prezentați ca factori ai mecanismelor de absorbție [182, 255]. Aceștia sunt prezentați schematic în Figura 3.12.



**Fig. 3.12.** Factori care influențează absorbția metalelor grele.

#### 3.10.1. Speciile de plante

Succesul fitoremedierii depinde de proprietățile speciilor de plante selectate. Mai multe plante comune, hiperacumulatoare care se aplică pentru fitoremediere sunt *Typha latifolia* [256], *Echhornia crassipe* [209, 257], *Pistia stratiotes* [258], *Scirpus tabernaemontani* [259], *Arabis paniculata Franch* [260].

#### 3.10.2. Proprietățile mediului

Proprietățile mediului sunt foarte importante pentru absorbția metalelor grele de către plante, în special pH-ul, adaosul de chelatori, îngrășăminte. pH-ul, de exemplu, solul care conține materie organică și fosfor afectează cantitatea de absorbție de Pb de către plante. În plus, adăugarea de îngrășăminte ajută plantele să se adapteze în noul mediu pe care îl folosesc pentru fitoremediere [60].

#### 3.10.3. Zona de rădăcini

Zona rădăcinilor prezintă un interes deosebit în fitoremediere. Aceasta poate absorbi poluanții din sol sau apă și îi metabolizează în interiorul țesutului vegetal. Acest proces se numește translocție. Poluanții din rădăcină sunt translocați în alte părți ale plantelor prin membrana plasmatică [256, 261].

#### 3.10.4. Absorbția vegetativă

Condițiile de mediu afectează absorbția vegetativă a plantelor. Absorbția metalelor grele depinde de biodisponibilitatea metalelor grele din apele reziduale, precum și de interacțiunea altor elemente și substanțe din apă.

### 3.10.5. Adăugarea de agent chelator

Prin adăugarea agentului chelator, micronutrienții determină plantele să absoarbă mai rapid metalele grele și, de asemenea, au perioade de remediere mai puțin costisitoare. S-a constatat că EDTA a fost utilizat pentru cultivarea plantelor timp de 2 săptămâni. Plantele ar putea să își îmbunătățească translocarea metalelor grele în țesuturile plantelor, precum și performanța generală de fitoextracție.

## CONCLUZII

Selectarea celei mai potrivite tehnici de eliminare a ionilor de metale grele din apele uzate depinde de mulți factori cheie, inclusiv costul operației, concentrația inițială a ionilor metalici, impactul asupra mediului, valorile pH-ului, substanțele chimice adăugate, eficiența eliminării și fezabilitatea economică. Aceste metode se clasifică în procese de adsorbție (utilizând diferiți adsorbanti, de exemplu, pe bază de carbon, compuși de carbon, minerale, magnetici, biosorbanti), procese cu membrană (de ex, ultrafiltrare, nanofiltrare, microfiltrare, osmoză inversă, osmoză directă și electroodializă), procese chimice (adică precipitare chimică, coagulare-floculare și flotație), procese electrice (adică tratamente electrochimice (reducere, EC, EF și oxidare avansată) și schimb de ioni) și fotocataliză.

Fitoremedierea este o tehnologie prietenoasă cu mediul și responsabilă din punct de vedere ecologic, cu o bună acceptare publică. Este o tehnologie relativ recentă și se află în principal în stadiul de cercetare. Cercetarea sa este de natură extrem de interdisciplinară și necesită cunoștințe de bază în chimia solului, biologia plantelor, ecologie și microbiologia solului, precum și în ingineria mediului. Din fericire, studiile și cercetările interdisciplinare sunt apreciate și foarte încurajate în comunitățile științifice cu vederi largi din întreaga lume și se speră pe deplin că integrarea disciplinelor științifice va fi extrem de fructuoasă. Sunt în curs de desfășurare cercetări pentru a selecta plantele native pentru fitoremedierea metalelor grele vizate și pentru a evalua efectul diferiților parametri asupra eficienței fitoremedierii. În plus, se efectuează cercetări pentru modificarea genetică a unor plante adecvate pentru o mai bună fitoremediere a metalelor grele și a altor xenobiotice.

## CAPITOLUL 4. METODOLOGIA CERCETĂRII EXPERIMENTALE

Cercetările experimentale realizate și prezentate în această teză de doctorat au fost dezvoltate prin următoarele etape:

- Utilizarea plantei (*Typha angustifolia*) pentru procesul de adsorbție a ionilor de cupru, mangan, nichel și plumb din apele uzate;
- Utilizarea algelor (*Sargassum fusiforme* și *Enteromorpha prolifera*) pentru procesul de adsorbție a ionilor de cupru, mangan, nichel și plumb din apele uzate;

La baza tezei de doctorat se află studiarea literaturii de specialitate care mi-a furnizat toate informațiile necesare aplicării fitoremedierii pentru epurarea apelor care conțin ioni de metale grele.

În cadrul cercetărilor experimentale realizate s-a avut în vedere influența numărului de plante utilizate, concentrațiilor ionilor de metale grele și a timpului de epurare necesar pentru epurarea apelor.

Metodologia cercetării, planul de lucru al experimentelor, dar și experimentele științifice în sine au fost realizate la Școala Doctorală Ingineria Sistemelor Biotehnice din cadrul Universității POLITEHNICA din București.

## CAPITOLUL 5. CERCETĂRI EXPERIMENTALE

### 5.1. Utilizarea plantei *Typha angustifolia* pentru epurarea apelor

Pentru cercetările experimentale prezentate în acest capitol s-a studiat planta *Typha angustifolia* (Fig. 5.1.) care prezintă următoarele componente: rădăcini, rizom (tulpină subterană), tulpină, frunze lanceolate înguste, flori feminine și masculine (spice).

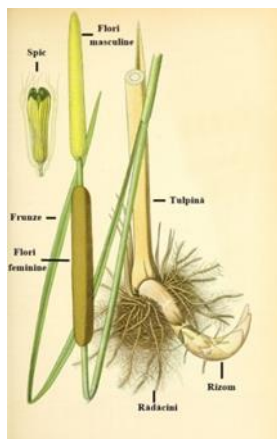


Fig. 5.1. Planta *Typha angustifolia* [1].

Cercetările prezentate în acest capitol constau în testarea plantei *Typha angustifolia* în fitoremedierea apelor uzate având în compoziție metalele grele: cupru, mangan, nichel și plumb.

#### 5.1.1. Parte teoretică

*Typha* sunt macrofite monocotiledonate emergente, înrădăcinate, cu o distribuție vastă [263], cuprinzând 49 de specii și hibrizi înregistrați. *Typha* cresc într-o varietate de habitate acvatice și semiacvatice, inclusiv zone umede, maluri de lacuri, margini de iazuri, estuare de coastă, șanțuri de pe marginea drumurilor și canale de drenaj și de irigații agricole [263, 264]. *Typha* are 208 intrări în baza de date ECOTOX (<https://cfpub.epa.gov/ecotox/>) din februarie 2021, ceea ce indică faptul că a fost utilizată cu succes în testele de toxicitate pentru a genera date pentru evaluarea riscurilor [267].

Semințele de *Typha* (Fig. 5.2.) pot prezenta o variabilitate intraspecifică în ceea ce privește rata de germinare. Într-un studiu s-au polenizat manual inflorescențele și au rezultat rate medii de germinare a semințelor după șapte zile de 86% la *T. angustifolia*, 66% la *T. latifolia* și 78% la *T. glauca* [288].



Fig. 5.2. Semințe de papură [1].

Odată germinați, lăstarii din semințele de *T. latifolia* prezintă o variație mai mică a lungimii lor în comparație cu rădăcinile radiclelor în termen de 4-7 zile de la introducerea semințelor curățate în apă [296, 297].

Pentru a evalua efectele poluanților asupra macrofitelor, au fost utilizați o varietate de parametri morfologici și fiziologici, cel mai frecvenți fiind creșterea (de exemplu, lungimea și numărul de lăstari sau rădăcini), biomasa (de exemplu, greutatea proaspătă sau uscată deasupra sau sub pământ) și conținutul de pigmenți (de exemplu, clorofila sau carotenoidele) [299].

### 5.1.2. Parte experimentală

Cercetările experimentale realizate folosind plante *Typha angustifolia*, au la bază utilizarea unui sistem de epurare (Fig. 5.3.) format din următoarele componente: (1) recipient, (2) apă uzată, (3) planta *Typha angustifolia*, (4) stativ, (5) agitator mecanic.

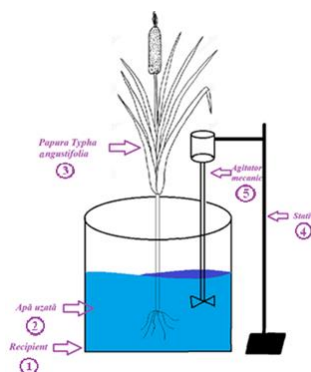


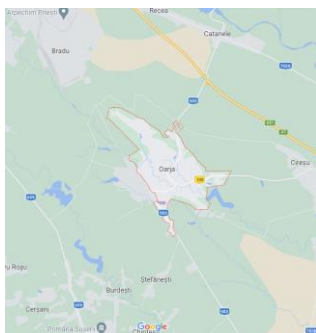
Fig. 5.3. Sistem de epurare compus din: (1) recipient, (2) apă uzată, (3) planta *Typha angustifolia*, (4) stativ, (5) agitator mecanic.

În timpul efectuării experimentelor, s-a analizat perioada de timp clar stabilită (0-10 ore), concentrația ionilor de metale grele din apele uzate, calculându-se pentru fiecare analiză valoarea standard de epurare. S-a studiat influența parametrilor operaționali asupra eficienței procesului de epurare.

Recoltarea plantelor de *Typha angustifolia* (papura cu frunza îngustă) (Fig. 5.4, 5.5), s-a realizat cu ajutorul unui hârleț/cazma, din șanțurile de scurgere ale apei situate pe parcelele de teren arabil ale Comunei Oarja, Județul Argeș (Fig. 5.6.).



Fig. 5.4. Recoltarea plantelor de *Typha angustifolia* din comuna Oarja.



**Fig. 5.5.** Comuna Oarja, Jud. Argeș [1].

Exemplarele de papură folosite în cercetare, au avut toate părțile componente: rădăcină, rizom (repent, târâtor, gros, noduros), tulpină simplă, neramificată, cu o înălțime de 2.10 m, grosime 2 cm, cilindrică, verticală, plină cu măduvă), de obicei prevăzută cu frunze (lungi late de 2 cm, liniare, cărnoase, vaginate), dispuse biseriat. Florile unisexuate, situate la vârful tulpinii, sunt grupate într-un spic mascul (în vârf) și spic femel (la bază).

Pentru a observa cantitatea necesară de plante pentru îndepărtarea ionilor metalici din ape, în cercetările experimentale din cadrul tezei de doctorat am utilizat 1, 3 și 5 plante *Typha angustifolia*.

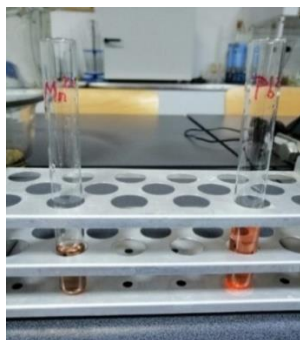
Probele de apă uzată prelevate au fost pregătite în prealabil (Fig. 5.7.) și concentrațiile ionilor metalici au fost determinate cu ajutorul fotometrului PhotoLab S12. Concentrațiile obținute au fost utilizate pentru a determina eficiențele de epurare, utilizând următoarea formulă de calcul:

$$\eta(\%) = \frac{c_i - c_f}{c_i} * 100 \quad (14)$$

unde:  $\eta$  reprezintă eficiența de epurare [%];

$c_i$  reprezintă concentrația inițială a ionilor metalici [mg/L];

$c_f$  reprezintă concentrația finală a ionilor metalici [mg/L].

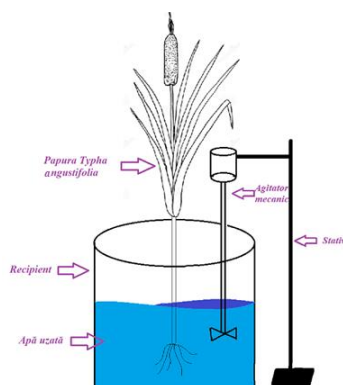


**Fig. 5.6.** Pregătirea probelor pentru măsurarea concentrațiilor de  $Pb^{2+}$  și  $Mn^{2+}$ .

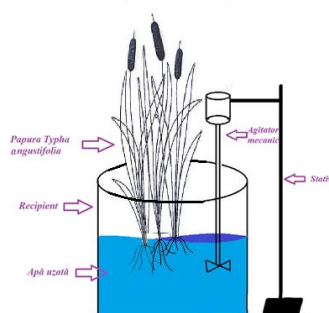
5.1.2.1. Utilizarea plantei *Typha angustifolia* în vederea îndepărtării ionilor de plumb din apele uzate

Am folosit 1, 3 și respectiv 5 tulpini de *Typha angustifolia* pentru a îndepărta o concentrație de 0.65 mg/L  $Pb(II)$  dintr-un volum de apă uzată de 2 L. Timpul necesar de epurare a fost de 6 ore. S-a studiat influența numărului de tulpini de *Typha angustifolia* asupra randamentului în procesul de epurare al apei. Pentru o eficiență ridicată, am omogenizat apa uzată pe tot parcursul experimentului folosind un agitator mecanic, după cum se observă în

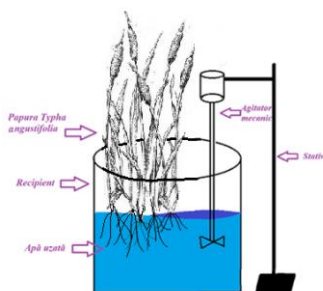
figurile 5.8., 5.9. și 5.10. S-au prelevat probe la 4, 6 și 8 ore de la începutul experimentelor folosind 1 (Fig. 5.11.), 3 (Fig. 5.12.) și 5 plante de *Typha angustifolia* (Fig. 5.13).



**Fig. 5.7.** Descrierea sistemului de epurare din cadrul tezei conținând o tulpină de *Typha angustifolia* pentru îndepărtarea ionilor metalici din apa uzată.



**Fig. 5.8.** Descrierea sistemului de epurare din cadrul tezei conținând trei tulpini de *Typha angustifolia* pentru îndepărtarea ionilor metalici din apa uzată.

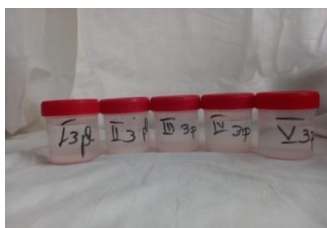


**Fig. 5.9.** Descrierea sistemului de epurare din cadrul tezei conținând cinci tulpini de *Typha angustifolia* pentru îndepărtarea ionilor metalici din apa uzată.



**Fig. 5.10.** Probe prelevate în timpul utilizării plantei *Typha angustifolia* în studiul efectuat pe apă uzată ce conține ioni de  $Pb^{2+}$ .



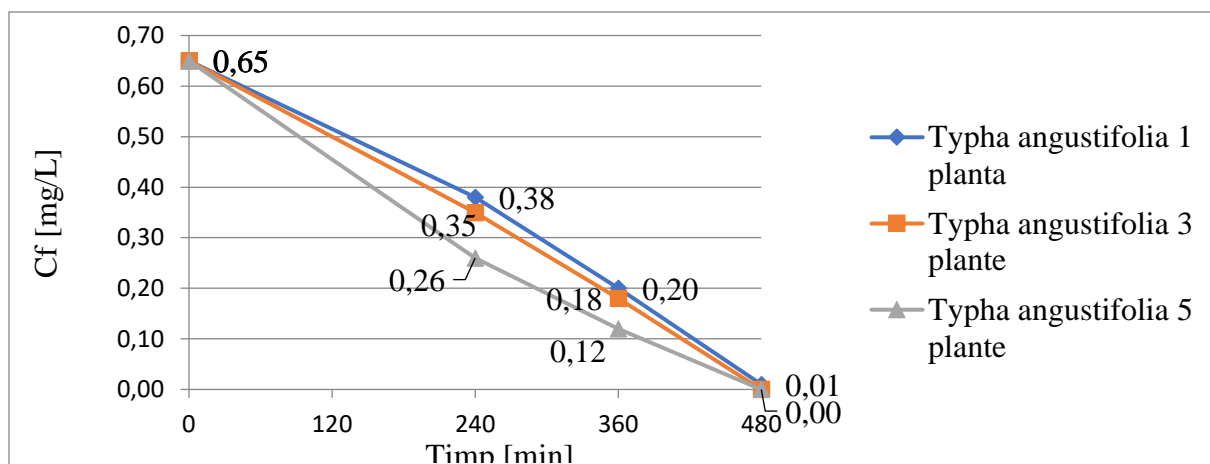


**Fig. 5.11.** Probe prelevate în timpul utilizării a trei plante *Typha angustifolia* în studiul efectuat pe apă uzată ce conține ioni de  $Pb^{2+}$ .



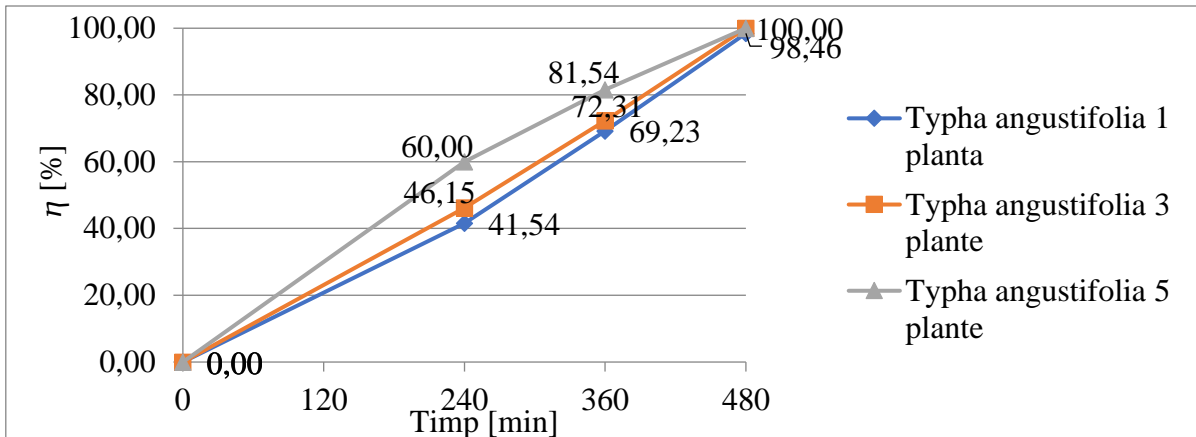
**Fig. 5.12.** Probe prelevate în timpul utilizării a cinci plante *Typha angustifolia* în studiul efectuat pe apă uzată ce conține ioni de  $Pb^{2+}$ .

. În fig. 5.13. sunt reprezentate grafic concentrațiile ionilor de plumb determinate în raport cu timpul de contact, iar în fig. 5.14. sunt reprezentate grafic eficiențele de epurare calculate în raport cu timpul de contact, utilizând 1, 3 și 5 plante de *Typha angustifolia*.



**Fig. 5.13.** Variația ionilor de Pb (II) din apa uzată în timp, în sistemul de epurare ce conține *Typha angustifolia*, pentru  $C_i = 0.65\text{mg/L}$ .

În figura 5.13. se observă că concentrațiile ionilor de plumb din apele uzate au ajuns la valori de 0.01 mg/L folosind 1 plantă de *Typha angustifolia* și 0.00 mg/L folosind 3 și 5 plante de *Typha angustifolia*. Concentrațiile au scăzut treptat până la îndepărtarea epurarea completă a apelor. În momentul în care am utilizat 5 plante de *Typha angustifolia* concentrația de ioni de plumb din apa uzată a scăzut mai rapid decât în cazul utilizării unei singure plante sau a celor 3 plante de *Typha angustifolia*.



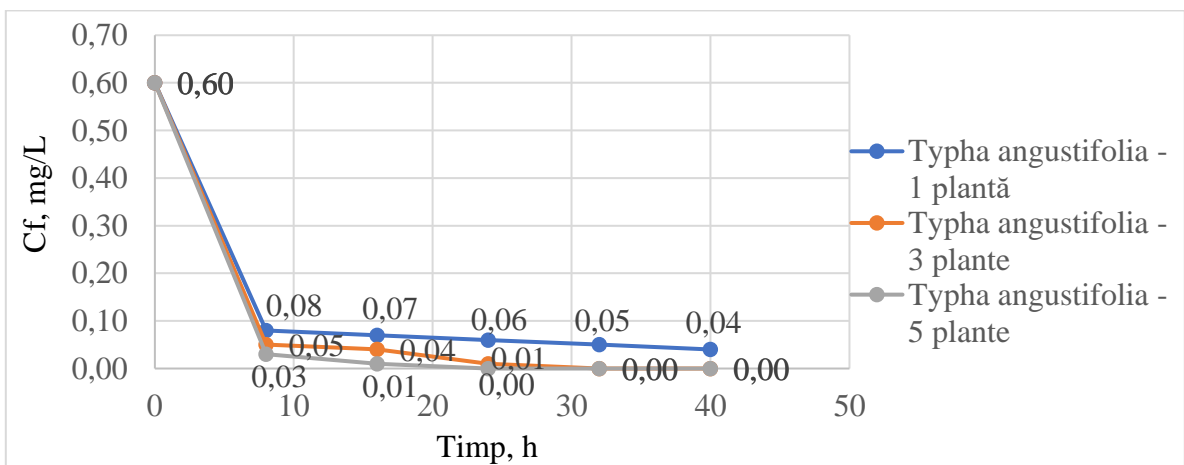
**Fig. 5.14.** Variația randamentului de epurare în timp pentru apa uzată ce conține ionii de Pb (II),  $C_i = 0,65 \text{ mg/L}$ .

În fig. 5.14. se constată că folosind 3 și 5 plante de *Typha angustifolia* s-au obținut randamente de 100% pentru îndepărtarea ionilor de plumb din apele uzate. Chiar și când s-a utilizat o singură plantă de *Typha angustifolia*, randamentul de epurare a fost ridicat și anume 98,46%. Se observă că procesul de epurare este mai rapid folosind 5 plante. Luând în considerare aceste rezultate putem afirma că plantele de *Typha angustifolia* sunt foarte eficiente pentru îndepărtarea ionilor de plumb din apele uzate.

5.1.2.2. Utilizarea plantei *Typha angustifolia* în vederea îndepărtării ionilor de cupru din apele uzate

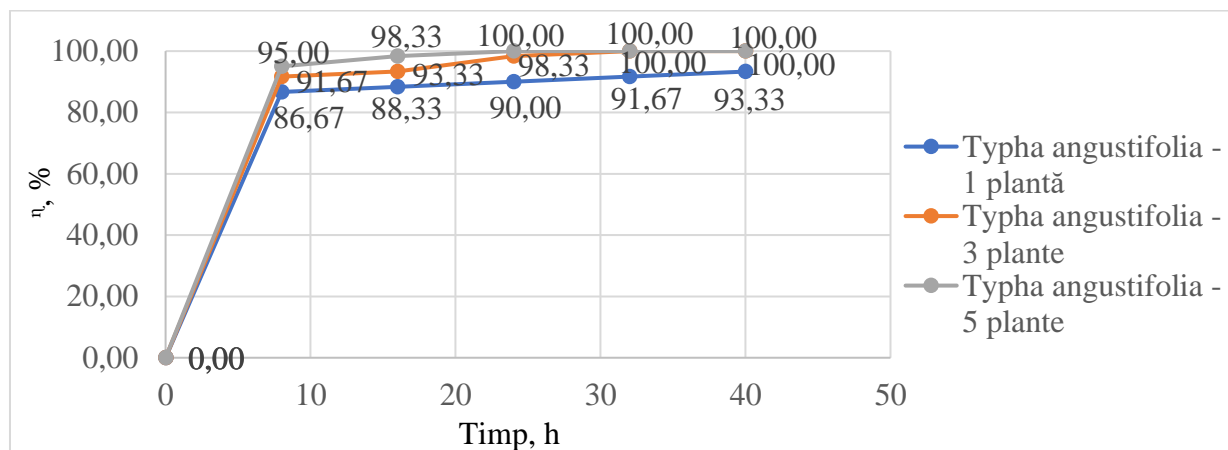
În cadrul acestor experimente am testat o tulpină, 3 tulpini și 5 tulpini de *Typha angustifolia* pentru a îndepărta din apele uzate concentrațiile de cupru de 0,60; 1,10 și 2,00 mg/L. Timpul maxim de contact a fost de 40 de ore și am prelevat probe din 8 în 8 ore. Omogenizarea apelor uzate în contact cu plantele a fost realizată cu agitatorul mecanic. Experimentele s-au realizat la temperatura camerei.

În figurile 5.15., 5.17., 5.19. sunt reprezentate graficele ce indică variația concentrațiilor ionilor de cupru din apele uzate în funcție de timpul necesar de epurare, pornind de la concentrațiile inițiale de ioni de cupru de 0,60; 1,10 și 2,00 mg/L. Totodată, în figurile 5.16., 5.18., 5.20. sunt reprezentate grafic eficiențele de epurare înregistrate în timpul experimentelor utilizând 1, 3 și 5 plante de *Typha angustifolia*.



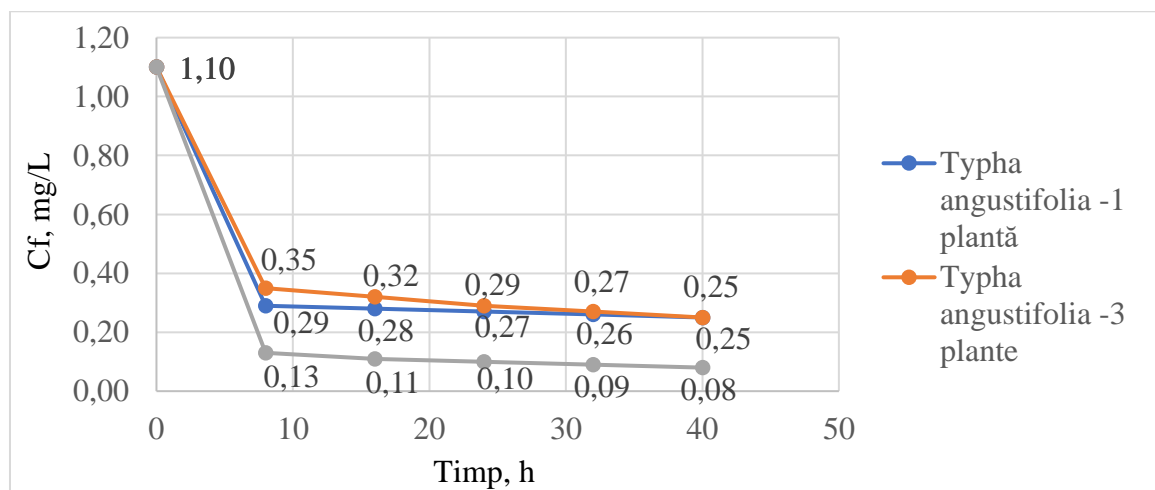
**Fig. 5.1.5.** Variația ionilor de Cu (II) din apa uzată în timp, în sistemul de epurare ce conține *Typha angustifolia*, pentru  $C_i = 0,60 \text{ mg/L}$ .

În figura 5.15. se observă că 5 plante de *Typha angustifolia* au îndepărtat complet ionii de cupru în concentrație de 0,60 mg/L din apele uzate, chiar după 24 de ore de timp de contact. De asemenea, 3 plante de *Typha angustifolia* au eliminat în totalitate ionii de cupru din ape, dar după un timp de epurare de 32 de ore. Folosind o singură plantă de *Typha angustifolia* s-a ajuns la o concentrație minimă de 0,04 mg/L care nu a mai putut fi îndepărtată.



**Fig. 5.1.6.** Variația randamentului de epurare în timp pentru apa uzată, ce conține ioni de Cu (II),  $C_i = 0,60$  mg/L.

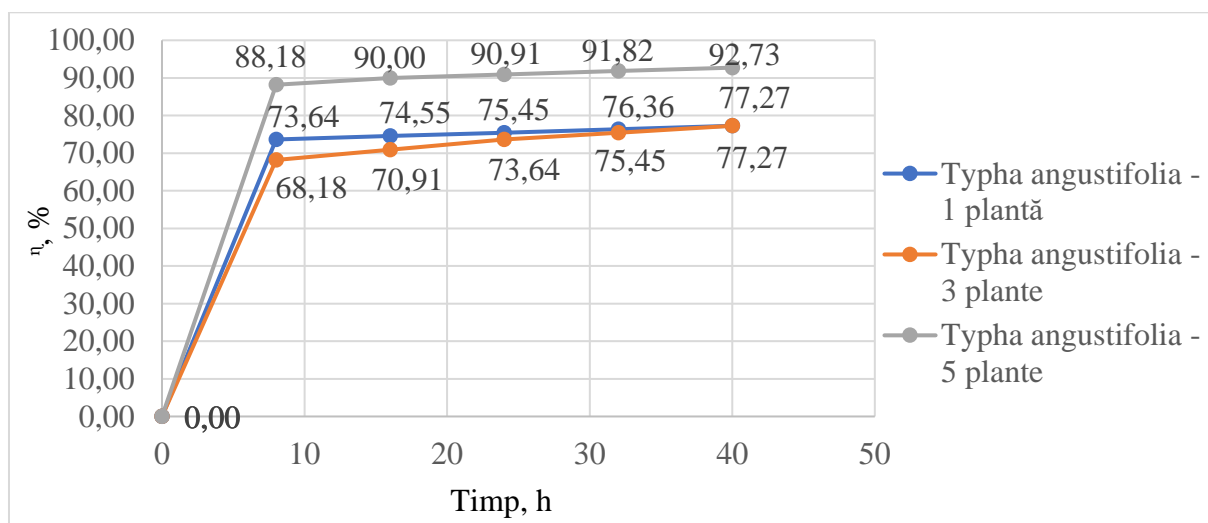
Conform calculelor realizate luând în considerare valorile concentrațiilor ionilor de cupru din ape din timpul procesului de epurare utilizând *Typha angustifolia*, s-au obținut randamente de epurare de 93,33 % utilizând 1 plantă și 100,00 % utilizând 3 și 5 plante de *Typha angustifolia*. Se observă în figura 5.16. că procesul de epurare a fost rapid în primele 8 ore, iar apoi valorile randamentelor au crescut constant până la randamente maxime de epurare.



**Fig. 5.1.7.** Variația ionilor de Cu (II) din apa uzată în timp, în sistemul de epurare ce conține *Typha angustifolia*, pentru  $C_i = 1,10$  mg/L.

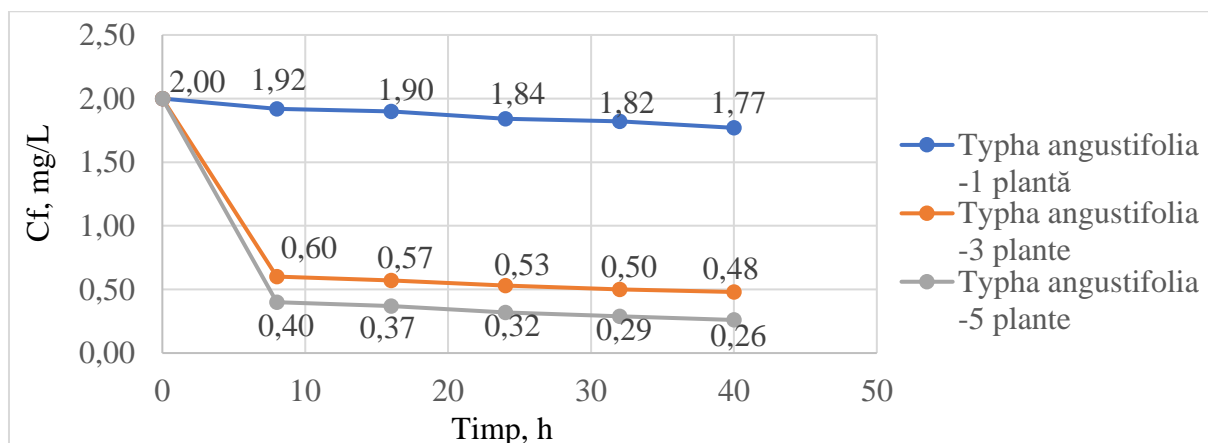
Concentrația de ioni de cupru de 1,10 mg/L nu a mai fost îndepărtată în totalitate din apele uzate utilizând plantele de *Typha angustifolia*, ci numai o concentrație de 0,85 mg/L din concentrația inițială în momentul în care s-au utilizat 1 sau 3 plante și 1,02 mg/L din

concentrația inițială când s-au utilizat 5 plante. Concentrațiile finale de ioni de cupru din apele uzate au ajuns la valorile de 0,25 și respectiv 0,08 mg/L (figura 5.17.).



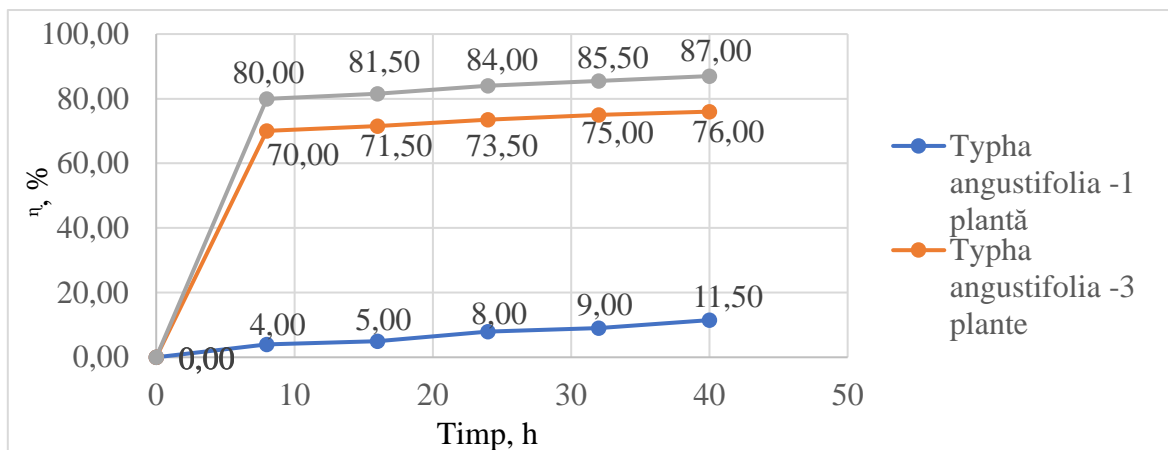
**Fig. 5.18.** Variația randamentului de epurare în timp pentru apa uzată, ce conține ioni de Cu (II),  $C_i = 1,10$  mg/L.

În figura 5.18. se observă că, pentru îndepărtarea unei concentrații inițiale de ioni de cupru de 1,10 mg/L, eficiențele de epurare au crescut rapid în primele 8 ore de timp de contact ajungând la valori de 68,18; 73,64 și 88,18 % utilizând 1, 3 și 5 plante de *Typha angustifolia*. Totuși, până la finalul experimentului, randamentele nu au ajuns la procente de 100,00%. Cel mai mare randament de epurare obținut în cadrul acestui experiment a fost de 92,73%.



**Fig. 5.19.** Variația ionilor de Cu (II) din apa uzată în timp, în sistemul de epurare ce conține *Typha angustifolia*, pentru  $C_i = 2,00$  mg/L.

Mărind concentrația inițială de ioni de cupru la valoarea de 2,00 mg/L procesul nu a mai fost atât de eficient în cazul utilizării unei singure plante de *Typha angustifolia*. Concentrația ionilor de cupru a scăzut constant și a ajuns doar până la concentrația finală de 1,77 mg/L. Se observă că, în cazul utilizării a 3 și 5 plante, concentrațiile finale au ajuns la valori de 0,48 și 0,26 mg/L (figura 5.19.).



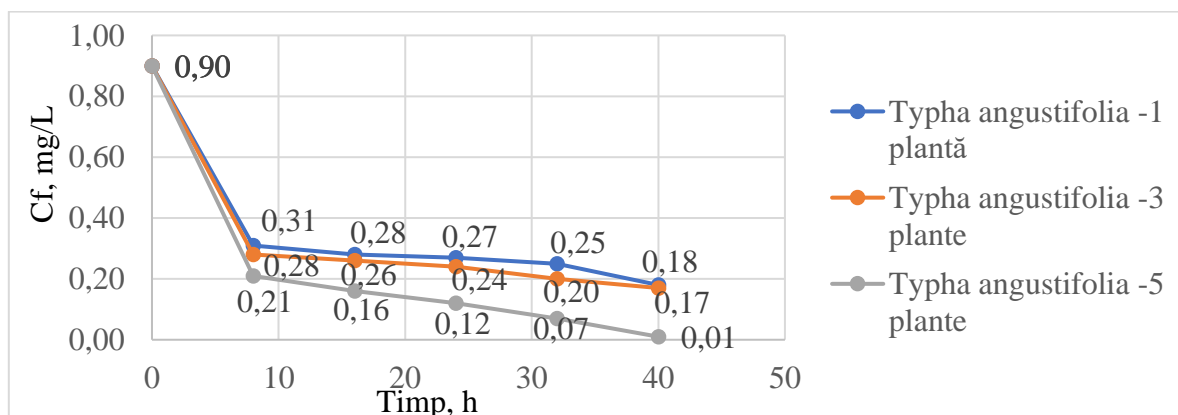
**Fig. 5.20.** Variația randamentului de epurare în timp pentru apa uzată, ce conține ioni de Cu (II),  $C_i = 2,00$  mg/L.

Conform calculelor realizate luând în considerare valorile concentrațiilor ionilor de cupru din ape din timpul procesului de epurare utilizând *Typha angustifolia*, s-au obținut randamente de epurare de 11,50; 76,00 și 87,00 % utilizând 1, 3 și 5 plante în cazul unei concentrații inițiale de ioni de cupru de 2,00 mg/L. Se observă în figura 5.20. că procesul de epurare a fost rapid în primele 8 ore utilizând 3 și 5 plante.

5.1.2.3. Utilizarea plantei *Typha angustifolia* în vederea îndepărtării ionilor de nichel din apele uzate

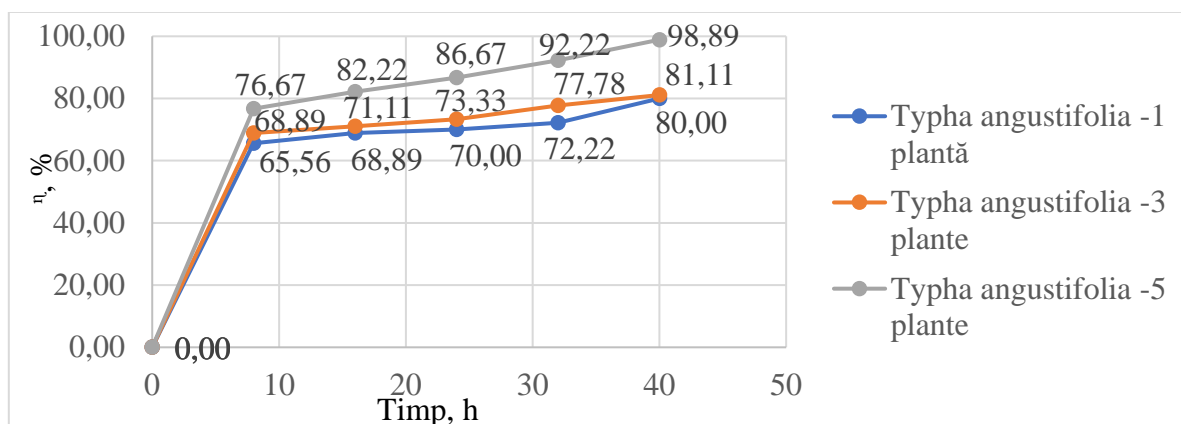
Concentrațiile de ioni de nichel studiate în aceste experimente au fost de 0,90; 1,35 și 2,56 mg/L și am utilizat 1, 3 și 5 tulpini de *Typha angustifolia* în procesul de epurare a apelor. În tabelul 5.4. au fost încadrate rezultatele acestor cercetări experimentale. Probele au fost prelevate la 8, 16, 24, 32 și 40 de ore de timp de contact.

În figurile 5.21., 5.23., 5.25. sunt reprezentate graficele ce indică variația concentrațiilor ionilor de nichel din apele uzate în funcție de timpul necesar de epurare, pornind de la concentrațiile inițiale de ioni de nichel de 0,90; 1,35 și 2,56 mg/L. Totodată, în figurile 5.24., 5.24., 5.26. sunt reprezentate grafic randamentele de epurare înregistrate în timpul experimentelor utilizând 1, 3 și 5 plante de *Typha angustifolia*.



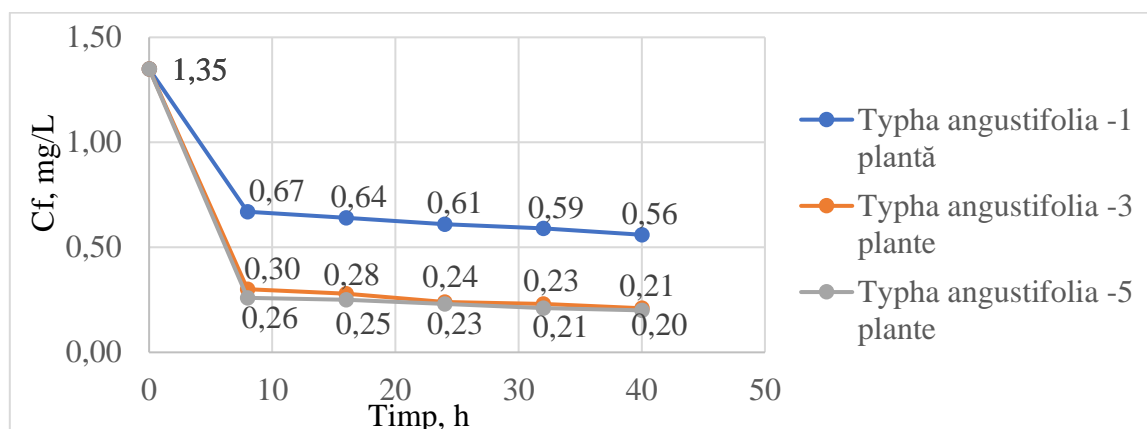
**Fig. 5.21.** Variația ionilor de Ni (II) din apa uzată în timp, în sistemul de epurare ce conține *Typha angustifolia*, pentru  $C_i = 0,90$  mg/L.

În figura 5.21. se observă că 5 plante de *Typha angustifolia* au îndepărtat aproape complet ionii de nichel în concentrație de 0,90 mg/L din apele uzate în 40 de ore de timp de contact. Folosind 3 plante și o singură plantă de *Typha angustifolia* s-a ajuns la o concentrațiile de echilibru de 0,17 și 0,18 mg/L.



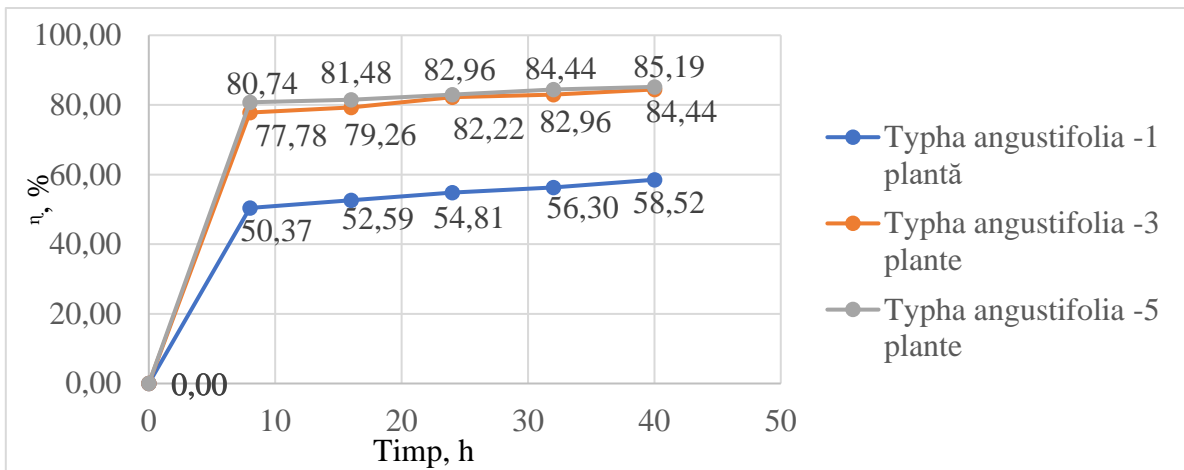
**Fig. 5.22.** Variația randamentului de epurare în timp pentru apa uzată, ce conține ioni de Ni (II),  $C_i = 0,90$  mg/L.

Conform calculelor realizate luând în considerare valorile concentrațiilor ionilor de nichel din ape din timpul procesului de epurare utilizând *Typha angustifolia*, s-au obținut randamente de epurare de 80,00; 81,11 și 98,89 % utilizând 1, 3 și 5 plante de *Typha angustifolia*. Se observă în figura 5.23. că procesul de epurare a fost rapid în primele 8 ore ajungând la randamente de 65,56; 68,89 și 76,67 %, iar apoi valorile randamentelor au crescut constant.



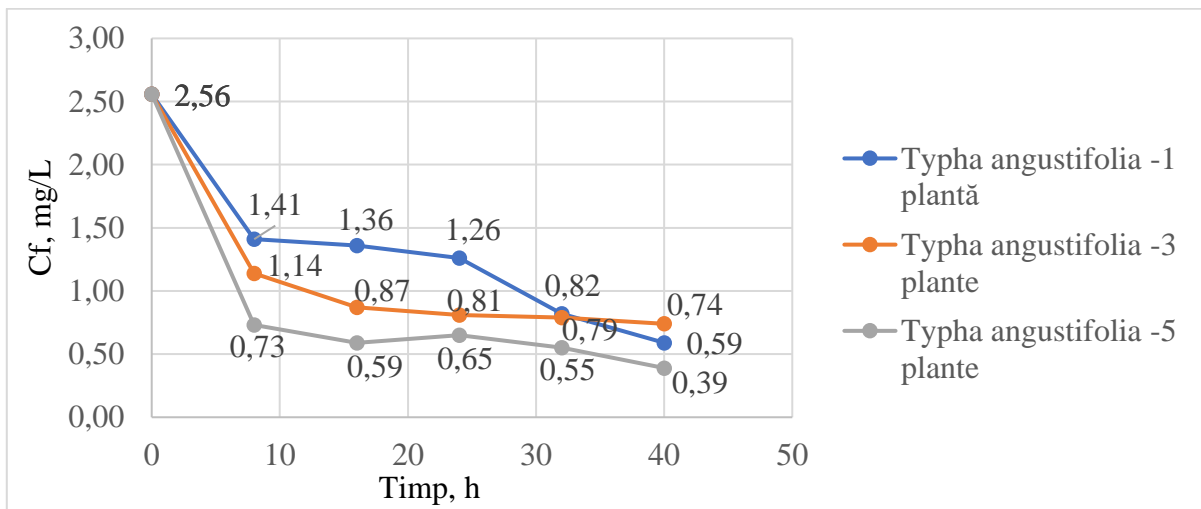
**Fig. 5.23.** Variația ionilor de Ni (II) din apa uzată în timp, în sistemul de epurare ce conține *Typha angustifolia*, pentru  $C_i = 1,35$  mg/L..

Concentrația ionilor de nichel de 1,35 mg/L nu a fost îndepărtată în totalitate din apele uzate utilizând plantele de *Typha angustifolia*, ci numai concentrații de 1,15; 1,14 și 0,79 mg/L din concentrația inițială în momentul în care s-au utilizat 1, 3 și 5 plante. Concentrațiile finale de ioni de nichel din apele uzate au ajuns la valorile de 0,20; 0,21 și respectiv 0,56 mg/L (figura 5.23.).



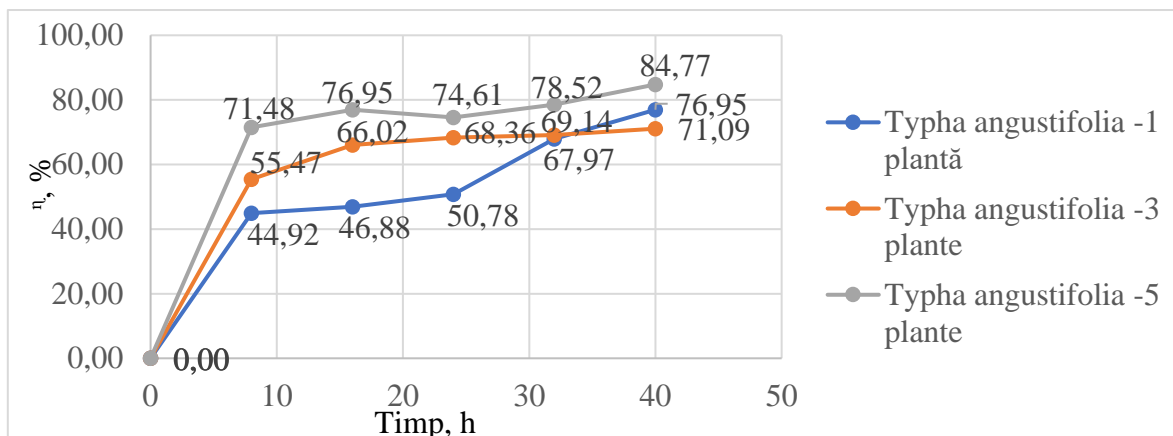
**Fig. 5.24.** Variația randamentului de epurare în timp pentru apa uzată, ce conține ioni de Ni (II),  $C_i = 1,35$  mg/L.

În figura 5.24. se observă că, pentru îndepărtarea unei concentrații inițiale de ioni de nichel de 1,35 mg/L, eficiențele de epurare au crescut rapid în primele 8 ore de timp de contact ajungând la valori de 50,37; 77,78 și 80,74 % utilizând 1, 3 și 5 plante de *Typha angustifolia*. Totuși, până la finalul experimentului, randamentele nu au ajuns la procente de 100,00%. Cel mai mare randament de epurare obținută în cadrul acestui experiment a fost de 85,19%.



**Fig. 5.25.** Variația ionilor de Ni (II) din apa uzată în timp, în sistemul de epurare ce conține *Typha angustifolia*, pentru  $C_i = 2,56$  mg/L.

Mărind concentrația inițială de ioni de nichel la valoarea de 2,56 mg/L s-au obținut concentrații finale de 0,39; 0,59 și 0,74 mg/L folosind 1, 3 și 5 plante de *Typha angustifolia*. (figura 5.25.).

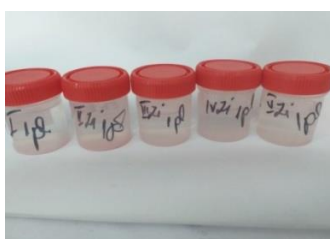


**Fig. 5.26.** Variația randamentului de epurare în timp pentru apa uzată, ce conține ioni de Ni (II),  $C_i = 2,56$  mg/L.

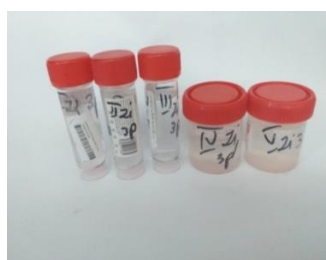
Conform calculelor realizate luând în considerare valorile concentrațiilor ionilor de nichel din ape din timpul procesului de epurare utilizând *Typha angustifolia*, s-au obținut randamente de epurare de 76,95%; 71,09% și 84,77 % utilizând 1, 3 și 5 plante în cazul unei concentrații inițiale de ioni de cupru de 2,56 mg/L (figura 5.26.).

5.1.2.4. Utilizarea plantei *Typha angustifolia* în vederea îndepărtării ionilor de mangan din apele uzate

Pentru aceste experimente s-a utilizat un volum de apă uzată de 2.5 l ,având concentrațiile inițiale de ioni de mangan de 2,00; 1,74 și 1,64 mg/L. S-a testat capacitatea unei tulpini și a 3 tulpini de *Typha angustifolia*, pentru a îndepărta din apele uzate concentrațiile de mangan de 2,00 și 1,74 mg/L și 5 tulpini de *Typha angustifolia* pentru a îndepărta din apele uzate concentrația de mangan de 1,64 mg/L. Timpul maxim de contact a fost de 40 de ore și am prelevat probe din 8 în 8 ore (Fig. 5.27., 5.28., 5.29.). Omogenizarea apelor uzate în contact cu plantele a fost realizată cu sistemul de agitare mecanic.

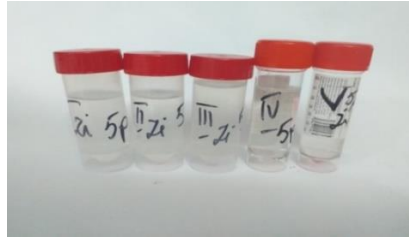


**Fig. 5.27.** Probe prelevate în cazul utilizării plantei *Typha angustifolia* în studiul efectuat pe apă uzată ce conține ioni de  $Mn^{2+}$ .



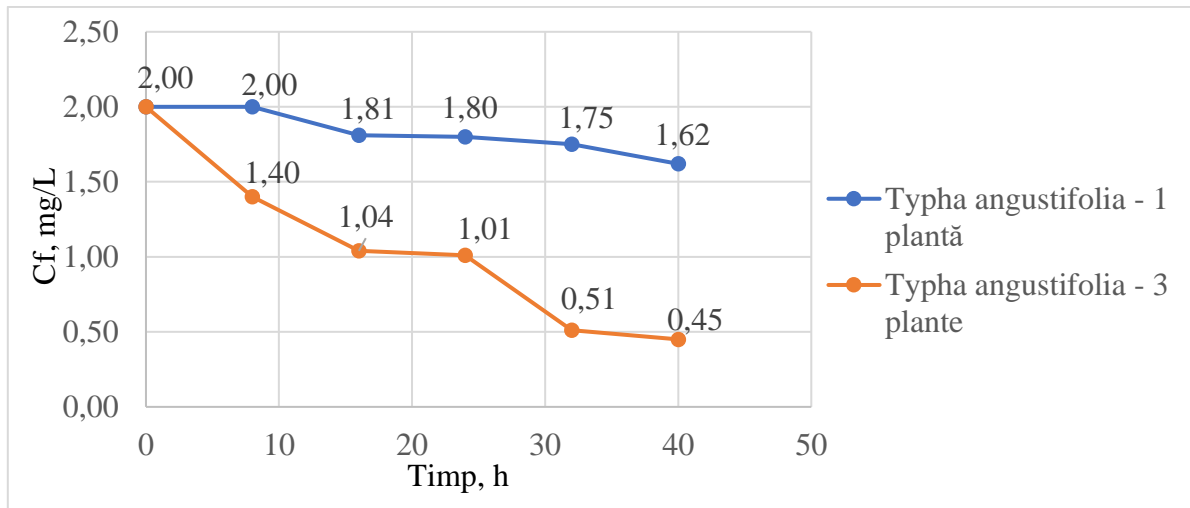
**Fig. 5.28.** Probe prelevate în cazul utilizării a trei plante *Typha angustifolia* în studiul efectuat pe apă uzată ce conține ioni de  $Mn^{2+}$ .





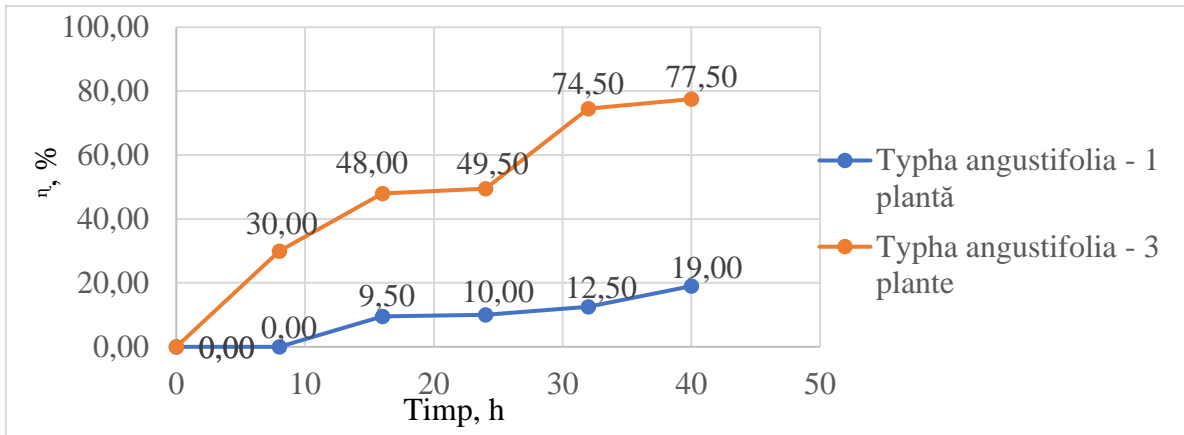
**Fig. 5.29.** Probe prelevate în cazul utilizării a cinci plante *Typha angustifolia* în studiul efectuat pe apă uzată ce conține ioni de  $Mn^{2+}$ .

În figurile 5.30., 5.32., 5.34. sunt reprezentate grafic concentrațiile ionilor de mangan determinate în raport cu timpul de contact în cazul îndepărtării concentrațiilor inițiale de ioni de mangan de 2,00; 1,74 și 1,64 mg/L, iar în figurile 5.31., 5.33., 5.35. sunt reprezentate grafic randamentele de epurare calculate în raport cu timpul de contact în cazul îndepărtării concentrațiilor inițiale de ioni de mangan de 2,00; 1,74 și 1,64 mg/L, utilizând 1, 3 plante de *Typha angustifolia*. pentru primele două concentrații inițiale de ioni de mangan și 5 plante pentru cea de-a treia concentrație inițială de ioni de mangan, 1,64 mg/L.



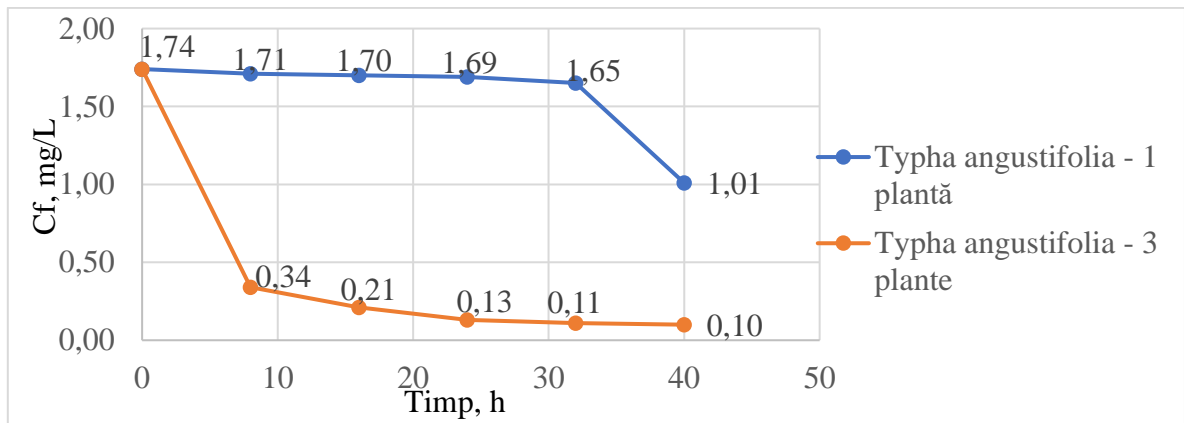
**Fig. 5.30.** Variația ionilor de Mn (II) din apa uzată în timp, în sistemul de epurare ce conține *Typha angustifolia*, pentru  $C_i = 2$  mg/L.

În figura 5.31. se observă că nu este suficientă utilizarea unei singure plante de *Typha angustifolia* pentru a îndepărta o concentrație de mangan de 2,00 mg/L din apa uzată, concentrația la echilibru fiind de numai 1,62 mg/L Mn (II). Utilizând un număr de 3 plante de *Typha angustifolia* concentrația ionilor de mangan din apa uzată a început să scadă rapid până la concentrația finală de 0,45 mg/L. Mai mult decât atât, după 8 ore de contact, 3 plante de *Typha angustifolia* au îndepărtat mai multă concentrație de ioni de mangan decât s-a îndepărtat după 40 de ore de contact cu o singură plantă de *Typha angustifolia*.



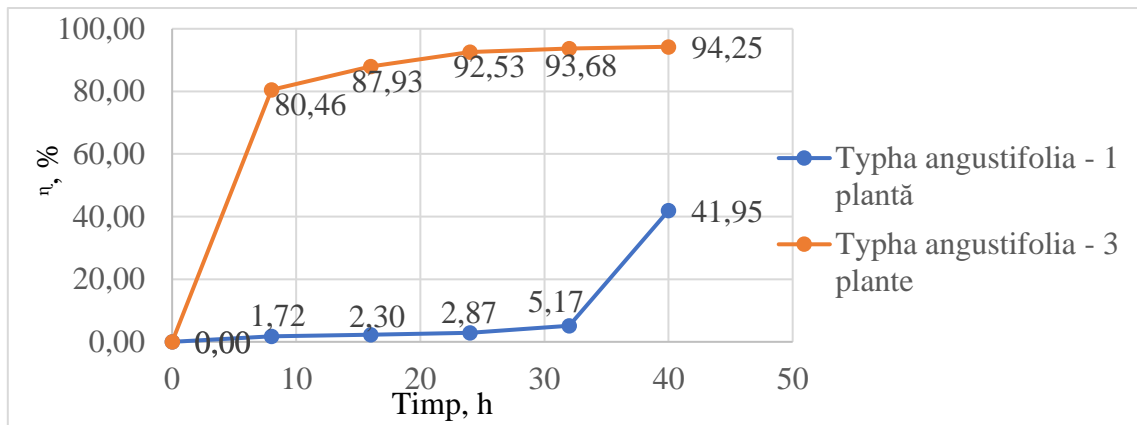
**Fig. 5.31.** Variația randamentului de epurare în timp pentru apa uzată, ce conține ioni de Mn (II),  $C_i = 2 \text{ mg/L}$ .

Capacitatea de reținere a ionilor de Mn(II) utilizând plante de *Typha angustifolia* crește odată cu creșterea timpului de contact (8, 16, 24, 32, 40 ore) a plantei cu apa uzată. Totuși, se observă că procesul de epurare este mai rapid folosind mai multe plante de *Typha angustifolia*. Randamentul obținut după 40 ore de contact a fost de 77,50%, așa cum se observă în graficul din figura 5.3.1.



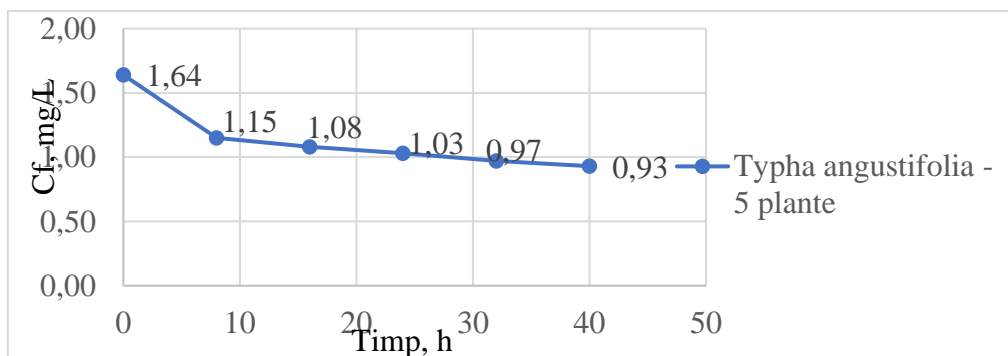
**Fig. 5.32.** Variația ionilor de Mn (II) din apa uzată în timp, în sistemul de epurare ce conține *Typha angustifolia*, pentru  $C_i = 1.74 \text{ mg/L}$ .

De asemenea, o singură plantă de *Typha angustifolia* nu a putut îndepărta o concentrație de 1,74 mg/L de ioni de mangan din apele uzate, concentrația la echilibru fiind de numai 1,01 mg/L Mn (II). Utilizând un număr de 3 plante de *Typha angustifolia* concentrația ionilor de mangan din apa uzată a început să scadă rapid până la concentrația finală de 0,10 mg/L. Mai mult decât atât, după 8 ore de contact, 3 plante de *Typha angustifolia* au îndepărtat mai multă concentrație de ioni de mangan (în 8 ore s-a ajuns la concentrația de 0,34 mg/L), decât s-a îndepărtat după 40 de ore de contact cu o singură plantă de *Typha angustifolia*, ajungând la concentrația finală de 1,01 mg/L (figura 5.32.).



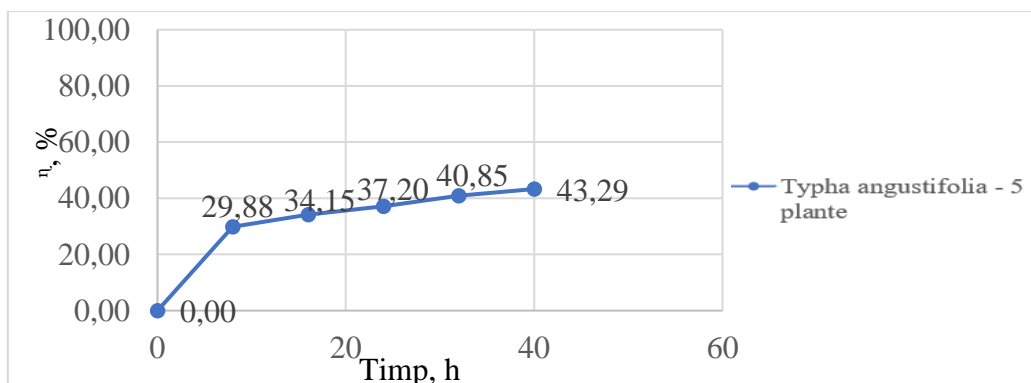
**Fig. 5.33.** Variația randamentului de epurare în timp pentru apa uzată ce conține ioni de Mn (II),  $C_i = 1.74$  mg/L.

În figura 5.33. se observă că procesul de epurare este mai rapid și mai eficient utilizând 3 plante de *Typha angustifolia*. Randamentul de epurare a ajuns la valoarea de 41,95 % atunci când s-a utilizat o plantă, iar când s-au utilizat 3 plante randamentul de epurare în 40 de ore de timp de contact a fost dublă, 94,25 %, pentru îndepărtarea ionilor de mangan din apele uzate.



**Fig. 5.34.** Variația ionilor de Mn (II) din apa uzată în timp, în sistemul de epurare ce conține *Typha angustifolia*, pentru  $C_i = 1.64$  mg/L.

În figura 5.34. se observă că scade constant concentrația ionilor de mangan din apele uzate utilizând 5 plante de *Typha angustifolia*, dar după 40 de ore de timp de contact concentrația finală a ajuns doar la 0,93 mg/L.



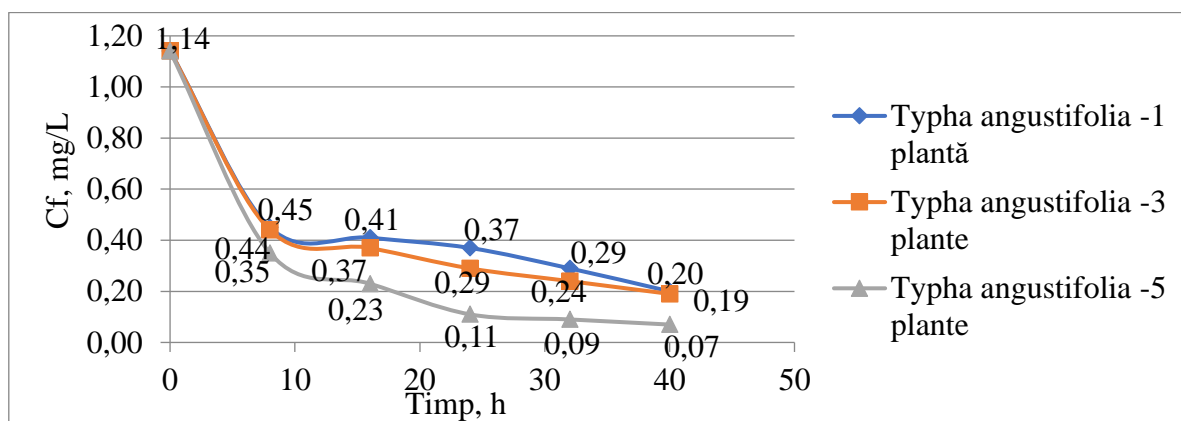
**Fig. 5.35.** Variația randamentului de epurare în timp pentru apa uzată ce conține ioni de Mn (II),  $C_i = 1.64$  mg/L.

Luând în considerare concentrațiile reprezentate grafic în figura 5.35. s-au calculat randamentele de epurare pe toată perioada experimentului. Se observă că randamentul de epurare a ajuns la o valoare de numai 43,29 % în momentul în care s-a încercat îndepărtarea din apa uzată a unei concentrații de 1,64 mg/L Mn(II) folosind 5 plante de *Typha angustifolia*. Comparativ cu experimentele anterioare, se observă că este o valoare destul de mică. Explicația ar putea fi că plantele diferă de la una la alta și este o mare posibilitate ca plantele folosite în acest experiment să fi fost deja încărcate cu alți ioni proveniți din mediul din care au fost prelevate aceste plante.

5.1.2.5. Utilizarea plantei *Typha angustifolia* pentru eliminarea simultană a ionilor de cupru și nichel din apele reziduale

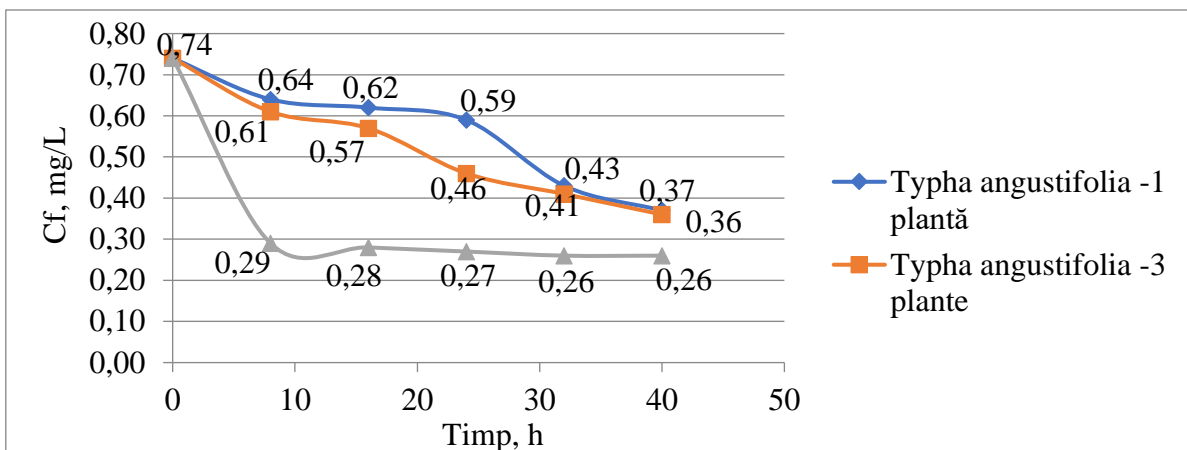
Pentru a observa numărul de plante necesar pentru a elimina ionii metalici din apă, în investigațiile experimentale au fost utilizate 1, 3 și 5 plante de *Typha angustifolia*. Concentrațiile inițiale ale ionilor de cupru și de nichel din apa uzată au fost de 1,14 și, respectiv, 0,74 mg/L.

Timpu maxim necesar pentru epurarea apelor uzate care conțin ioni de cupru și nichel a fost de 40 de ore. Variațiile concentrațiilor de ioni metalici și ale eficienței de epurare în funcție de timp sunt prezentate în figurile 5.36., 5.37. și, respectiv, în figurile 5.38., 5.39.



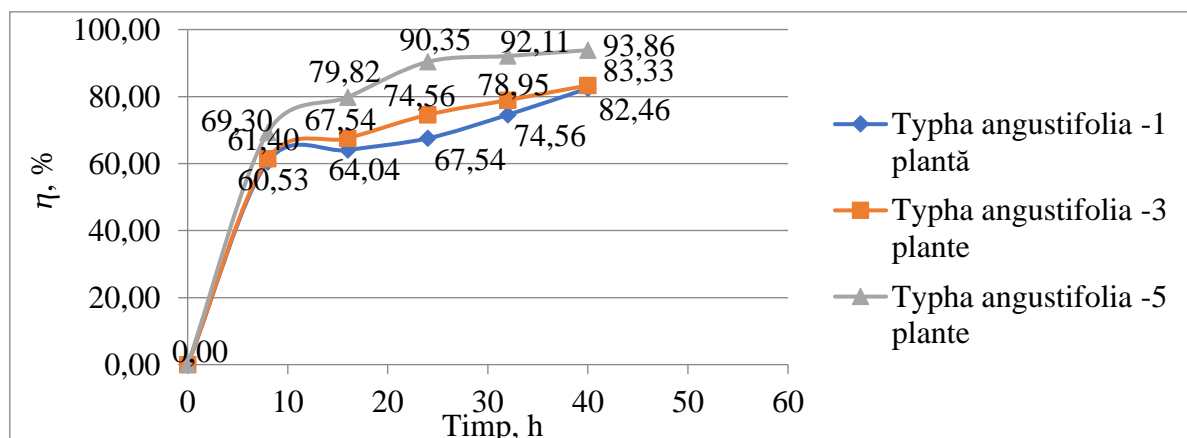
**Fig. 5.36.** Variația ionilor de Cu (II) din apa uzată în timp, în sistemul de epurare ce conține *Typha angustifolia*, pentru  $C_i = 1,14$  mg/L.

În cazul eliminării ionilor de cupru din apele reziduale cu ajutorul *Typha angustifolia*, se observă o scădere rapidă a concentrațiilor de ioni metalici în primele 8 ore de contact. Astfel, concentrațiile de ioni de cupru au atins concentrații de 0,45; 0,44 și 0,35 mg/L folosind 1, 3 și 5 plante *Typha angustifolia* în 480 de minute. Concentrațiile finale ale ionilor de cupru în apele reziduale au fost de 0,20; 0,19 și 0,07 folosind 1, 3 și 5 plante *Typha angustifolia* (Fig. 5.36.).



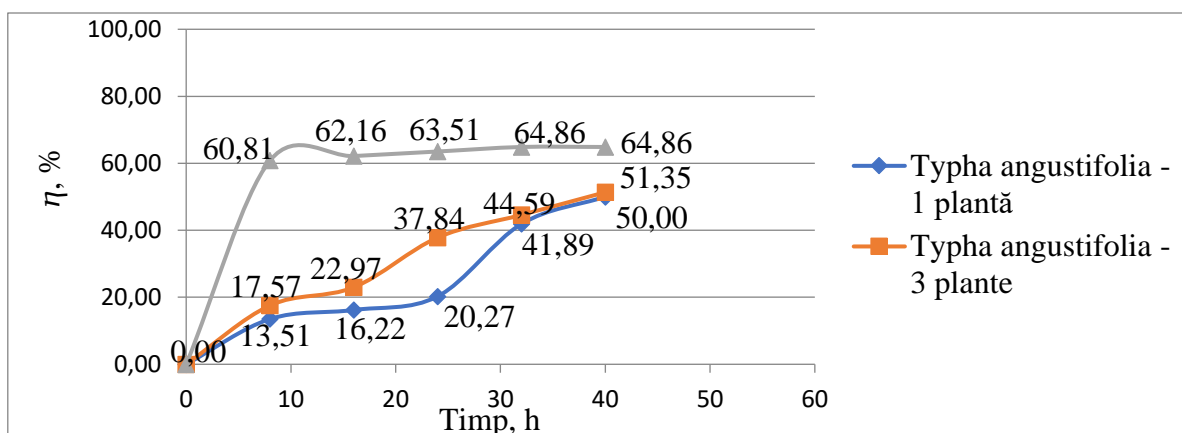
**Fig. 5.37.** Variația ionilor de Ni (II) din apa uzată în timp, în sistemul de epurare ce conține *Typha angustifolia*, pentru  $C_i = 0,74\text{mg/L}$ .

În cazul îndepărtării ionilor de nichel din apele uzate cu ajutorul plantei *Typha angustifolia*, se observă o scădere rapidă a concentrației de ioni metalici în primele 8 ore de timp de contact doar în cazul utilizării a cinci plante, concentrația ajungând la 0,29 mg/L. Apoi, concentrația ionilor de nichel s-a stabilizat, ajungând în final la o concentrație de 0,26 mg/L. Atunci când au fost utilizate una și trei plante *Typha angustifolia*, concentrațiile de ioni de nichel din apele reziduale au scăzut treptat până la concentrații de 0,37 și, respectiv, 0,36 mg/L pe o perioadă de 40 de ore (Fig. 5.37.).



**Fig. 5.38.** Variația randamentului de epurare în timp pentru apa uzată ce conține ioni de Cu (II),  $C_i = 1,14\text{ mg/L}$ .

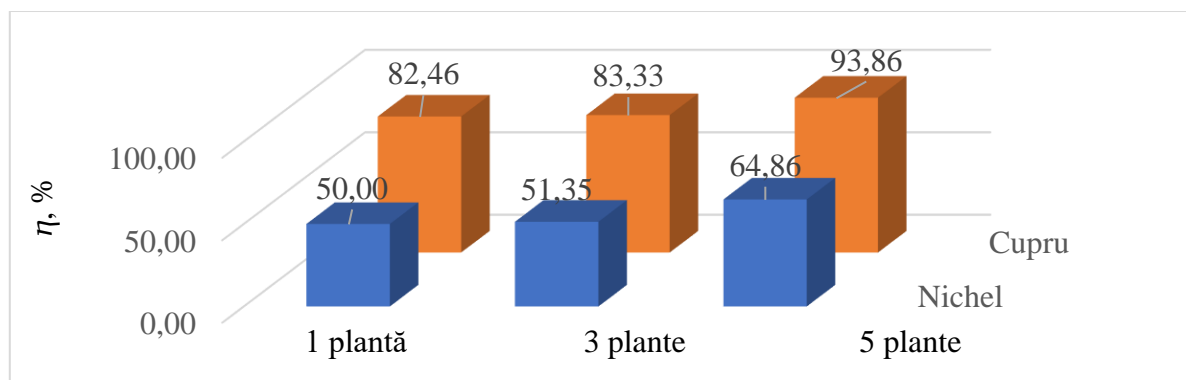
Randamentele de îndepărtare a ionilor de cupru din apele reziduale a crescut rapid, atingând randamente de 60,53; 61,40 și 69,30% în primele 8 ore de timp de contact, folosind 1, 3 și 5 plante de *Typha angustifolia*. La sfârșitul procesului de fitoremediere, randamentele de epurare au atins valorile de 82,46, 83,33 și 93,86 % (Fig. 5.38.). Absorbția rapidă în primele ore de contact se poate datora existenței unor situsuri de absorbție libere în plantă. Procesul a început să încetinească ușor pe măsură ce mai multe situsuri de absorbție au fost ocupate de ioni metalici.



**Fig. 5.39.** Variația randamentului de epurare în timp pentru apa uzată ce conține ioni de Ni (II) ,  $C_i = 0,74\text{mg/L}$ .

Randamentele de eliminare a ionilor de nichel din apele reziduale a atins procente de 50,00; 51,35 și, respectiv, 64,86 folosind 1, 3 și 5 plante *Typha angustifolia* (Fig. 5.39.). Utilizând 5 plante, s-a observat o creștere rapidă a eficienței de epurare în primele 8 ore, randamentul de epurare depășind ușor 60%.

În figura 5.40. sunt prezentate grafic diferențele randamentelor de epurare în cazul îndepărtării ionilor de cupru și nichel din apele uzate.



**Fig. 5.40.** Diferențele dintre randamentele de eliminare a ionilor de cupru și nichel din apele reziduale.

Din figura 5.40. se observă că *Typha angustifolia* a fost mult mai receptivă în a capta ionii de cupru și mai puțin receptivă pentru ionii de nichel. Diferențele dintre eficiențele de epurare, observând cele doua cazuri, au fost de aproximativ 30%. Ionii de nichel au fost îndepărtați din apele reziduale în proporție de 64,86%, iar ionii de cupru au fost eliminați în proporție de 93,86% atunci când s-au utilizat 5 plante de *Typha angustifolia*. În cazul utilizării unei singure plante, procentele de epurare sunt cu aproximativ 15% mai mici decât în cazul utilizării a 5 plante de *Typha angustifolia*.

### 5.1.3. Concluzii

*Typha angustifolia* este o plantă care poate fi utilizată în procesul de fitoremediere pentru a elimina ionii metalici din apele reziduale. Este foarte eficientă și nu necesită costuri ridicate pentru epurarea apei.

*Typha angustifolia* s-a dovedit a avea un randament de 19% respectiv 77,5%, în captarea ionilor de Mn(II), această capacitate variind în funcție de numărul de plante aplicate

in experiment, de perioada de vegetație, de anotimp, dar și de tipul de poluant (compoziția apei uzate).

Rezultatele arată o scădere treptată a concentrației metalelor pe toată perioada de 40 h, sugerând că *Typha angustifolia* a atins saturația maximă, deși randamentele la 1, respectiv 5 tulpini nu a depășit 42% spre deosebire de 3 tulpini de plante unde randamentul a fost de 94.25%.

Din experimentele care s-au realizat pentru îndepărtarea a doi poluanți în același timp din apele uzate s-a observat că plantele *Typha angustifolia* au fost mai eficiente în procesul de eliminare a ionilor de cupru decât în procesul de eliminare a ionilor de nichel din apele reziduale, cea mai mare eficiență de eliminare atingând 93,86%. În schimb, un procent de 64,86% a fost obținut atunci când s-a investigat eliminarea ionilor de nichel din apele reziduale. Timpul de epurare necesar a fost de 40 de ore. În cazul îndepărtării ionilor de cupru din apele reziduale, procesul a fost rapid în primele 480 de minute de timp de contact.

## 5.2. Alge utilizate pentru epurarea apelor

### 5.2.1. Parte teoretică

Multe metode de epurare au fost studiate și aplicate pentru îndepărtarea ionilor metalici din apele uzate, cum ar fi coagularea/flocularea, schimbul de ioni, fotocataliza, flotația, electro-remedierea, extracția cu solvenți, nămolul biologic și altele [306, 307]. Utilizarea surselor de biomasă ca materiale absorbante pentru epurarea apei sprijină sistemele de economie circulară și sustenabilitatea mediului [310 - 312]. Algele au fost studiate folosind ape uzate simulate și au prezentat eficiențe ridicate de epurare a apei prin eliminarea ionilor de metale grele [313].

Mecanismele biologice (Fig. 5.41.) de eliminare a metalelor grele prin intermediul algelor sunt clasificate în trei mecanisme principale:

- (i) precipitarea/acumularea extracelulară a metalelor grele;
- (ii) complexare sau absorbție celulară;
- (iii) absorbție intracelulară [316].

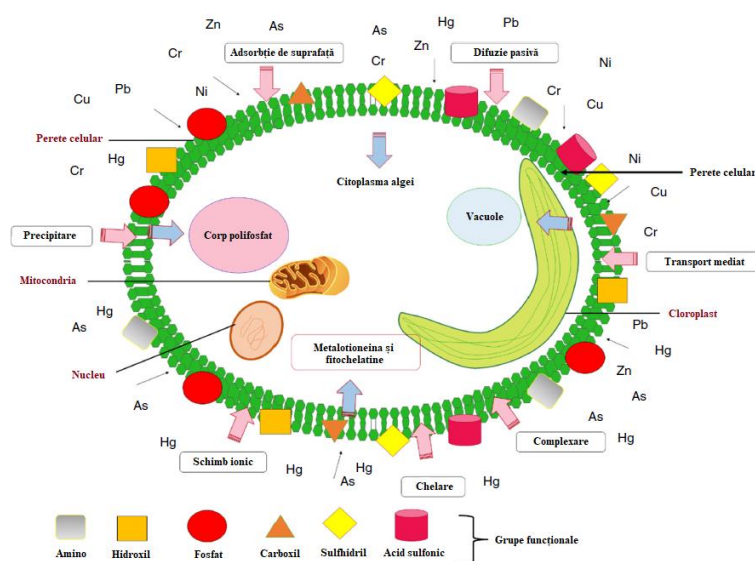


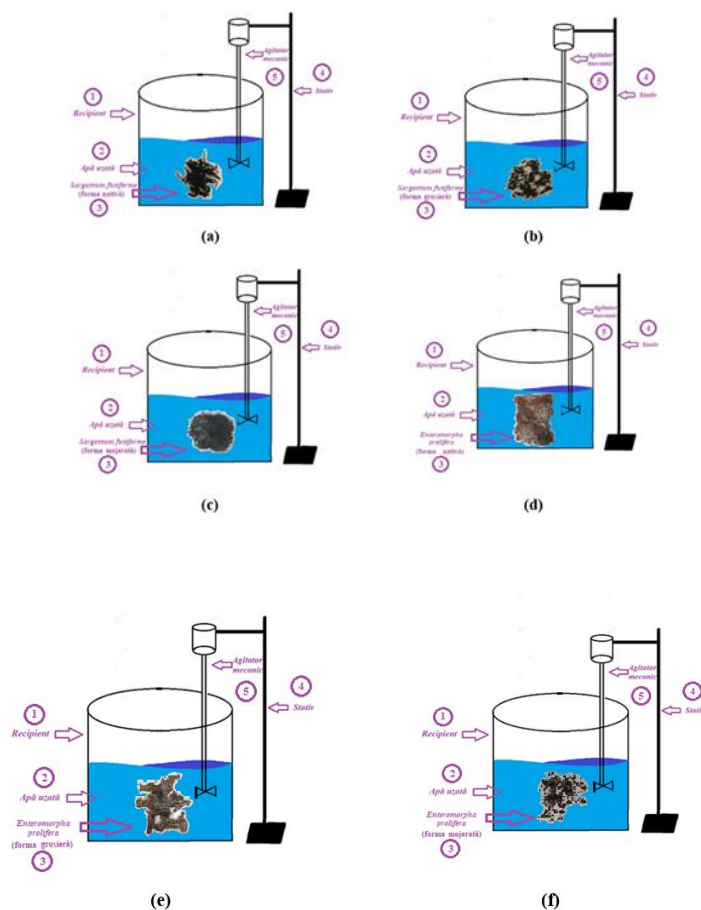
Fig. 5.41. Mecanismul de absorbție a metalelor grele în microalge [316].

În ultimii ani, s-a acordat o atenție deosebită aplicării biotehnologiei pentru eliminarea ionilor de metale grele din apele reziduale. Biosorbția este un proces alternativ care utilizează anumite materiale naturale de origine biologică, inclusiv ciuperci, bacterii, alge, drojdii etc. Biosorbanții au proprietăți de captare a ionilor metalici și pot fi utilizați chiar și atunci când concentrațiile de ioni metalici prezenți în apele uzate sunt foarte scăzute.

*Enteromorpha* este o algă verde care face parte din clasa *Chlorophyceae* și ordinul *Ulvales* [328]. Genul *Enteromorpha* cuprinde diferite specii de alge verzi, și anume *E. prolifera*, *E. linza*, *E. intestinalis*, *E. compressa* și *E. flexuosa*. S-a demonstrat că *E. prolifera* este specia dominantă în Marea Galbenă din China [329]. A fost utilizată ca aliment funcțional și medicament tradițional [330 - 334].

### 5.2.2. Parte experimentală

Cercetările experimentale realizate folosind alge *Sargassum fusiforme* și *Enteromorpha prolifera*, au la bază utilizarea unui sistem de epurare (Fig. 5.43.) format din următoarele componente: (1) recipient, (2) apă uzată, (3) alge, (4) stativ, (5) agitator mecanic.



**Fig. 5.42.** Sistem de epurare compus din: (1) recipient, (2) apă uzată, (3) alge ((a) *Sargassum fusiforme* – forma nativă, (b) *Sargassum fusiforme* – forma grosieră, (c) *Sargassum fusiforme* – forma mojarată, (d) *Enteromorpha prolifera* – forma nativă, (e) *Enteromorpha prolifera* – forma grosieră, (f) *Enteromorpha prolifera* – forma mojarată), (4) stativ, (5) agitator mecanic.

În timpul efectuării experimentelor, s-a analizat perioada de timp clar stabilită (0-10 ore), concentrația ionilor de metale grele din apele uzate, calculându-se pentru fiecare analiză



valoarea standard de epurare. S-a studiat influența parametrilor operaționali asupra eficienței procesului de epurare.



**Fig. 5.43.** *Sargassum fusiforme* (forma nativă).



**Fig. 5.44.** *Sargassum fusiforme* (forma grosieră).



**Fig. 5.45.** *Sargassum fusiforme* (forma mojarată).



**Fig. 5.46.** *Enteromorpha (Ulva) prolifera* (forma nativă).



**Fig. 5.47.** *Enteromorpha (Ulva) prolifera* (forma grosieră).



**Fig. 5.48.** *Enteromorpha (Ulva) prolifera* (forma mojarată).

Pentru a elimina ionii de cupru, plumb, mangan și nichel din apele reziduale, s-a folosit 1 g de alge pentru fiecare experiment în parte. Concentrația inițială a ionilor de cupru studiată a fost de 2,05 mg/L, cea a ionilor de mangan a fost de 1,64 mg/L, cea a ionilor de plumb a fost de 1,86 mg/L, pentru ionii de nichel s-au studiat două concentrații și anume 1,30 și 2,74 mg/L. Procesul de fitoremediere a fost realizat sub agitare continuă, la temperatura camerei. Au fost prelevate probe la fiecare 2 ore și pregătite pentru determinarea concentrației cu ajutorul fotometrului PhotoLab S12.

Ținând cont de concentrațiile determinate, s-au calculat eficiențele de epurare cu ajutorul formulei:

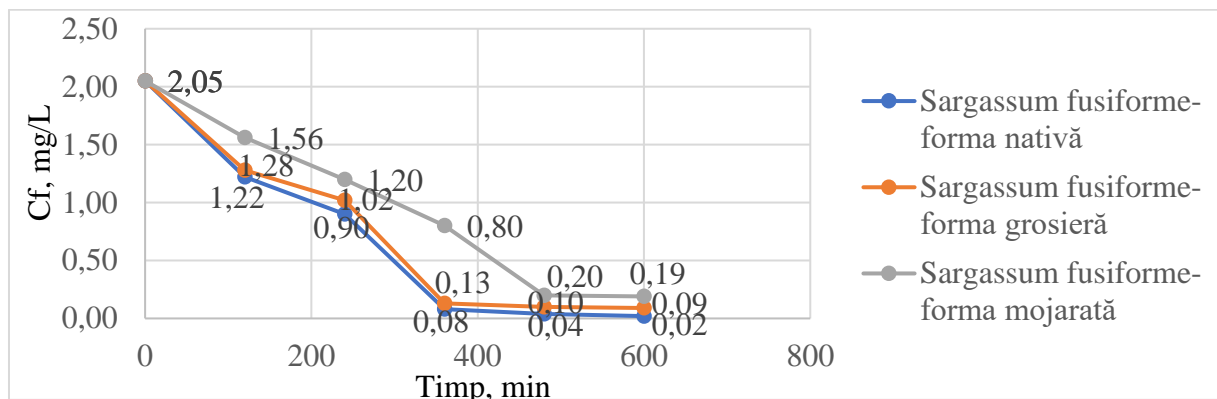
$$\eta = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad (15)$$

unde:  $\eta$  - reprezintă randamentul de epurare, %;  $C_i$  - reprezintă concentrația inițială de ioni de cupru, mangan, plumb sau nichel, mg/L;  $C_f$  - reprezintă concentrația finală de ioni de cupru, mangan, plumb sau nichel, mg/L.

#### 5.2.2.1. Utilizarea algelor în vederea îndepărtării ionilor de cupru din apele uzate

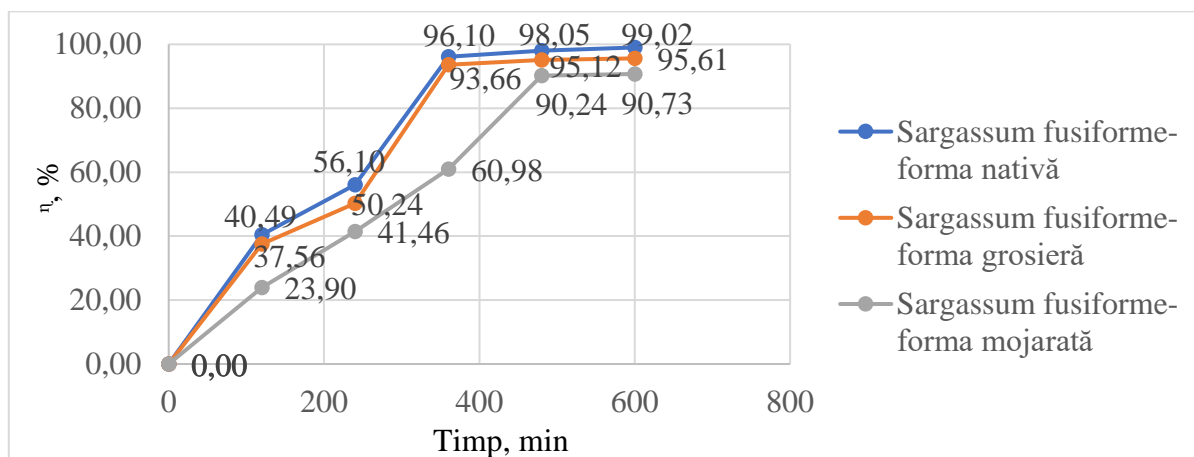
Concentrația ionilor de cupru studiate în aceste experimente au fost de 2,05 mg/L și am utilizat 1 g de alge *Sargassum fusiforme* în procesul de epurare a apelor.

În figura 5.49. sunt reprezentate graficele ce indică variația concentrațiilor ionilor de cupru din apele uzate în funcție de timpul necesar de epurare, pornind de la concentrația inițială de ioni de cupru de 2,05 mg/L. Totodată, în figura 5.50 sunt reprezentate grafic eficiențele de epurare înregistrate în timpul experimentelor utilizând algele *Sargassum fusiforme*.



**Fig. 5.49.** Concentrațiile de ioni de cupru din apele uzate din timpul experimentelor pornind de la concentrația inițială de 2,05 mg/L, utilizând alge *Sargassum fusiforme* pentru epurare.

Se observă în figura 5.49. că algele *Sargassum fusiforme* au fost capabile de a îndepărta în mare parte concentrațiile de ioni de cupru din apele uzate. Concentrațiile finale au ajuns la valorile de 0,02; 0,09 și 0,19 mg/L utilizând forma nativă, forma grosieră și respectiv forma mojarată a algelor *Sargassum fusiforme*.

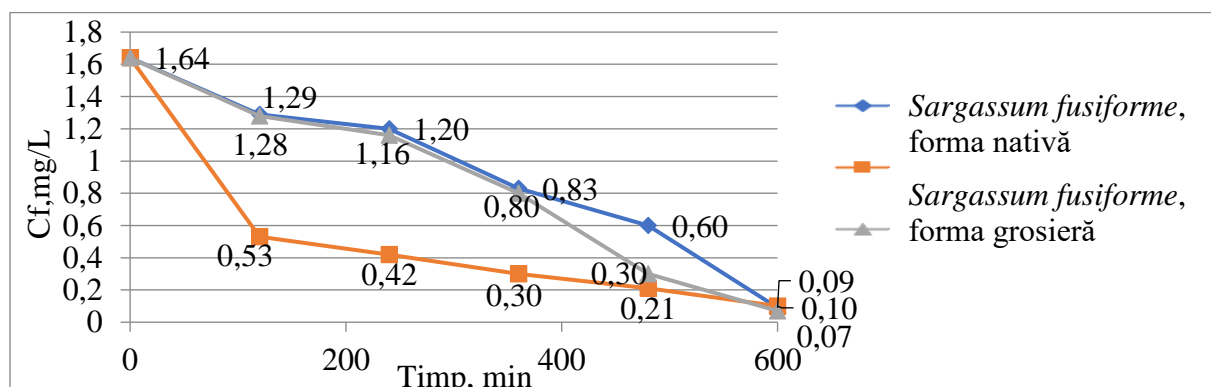


**Fig. 5.50.** Randamentele de epurare obținute pe o perioadă de 10 de ore de timp de contact pentru îndepărtarea ionilor de cupru din apele uzate având concentrația inițială de 2,05 mg/L, utilizând alge *Sargassum fusiforme*.

Conform calculelor realizate luând în considerare valorile concentrațiilor ionilor de cupru din ape din timpul procesului de epurare utilizând alge *Sargassum fusiforme*, s-au obținut randamente de epurare de 99,02; 95,61 și 90,73 % utilizând forma nativă, forma grosieră și respectiv forma mojarată a algelor *Sargassum fusiforme* (figura 5.51.).

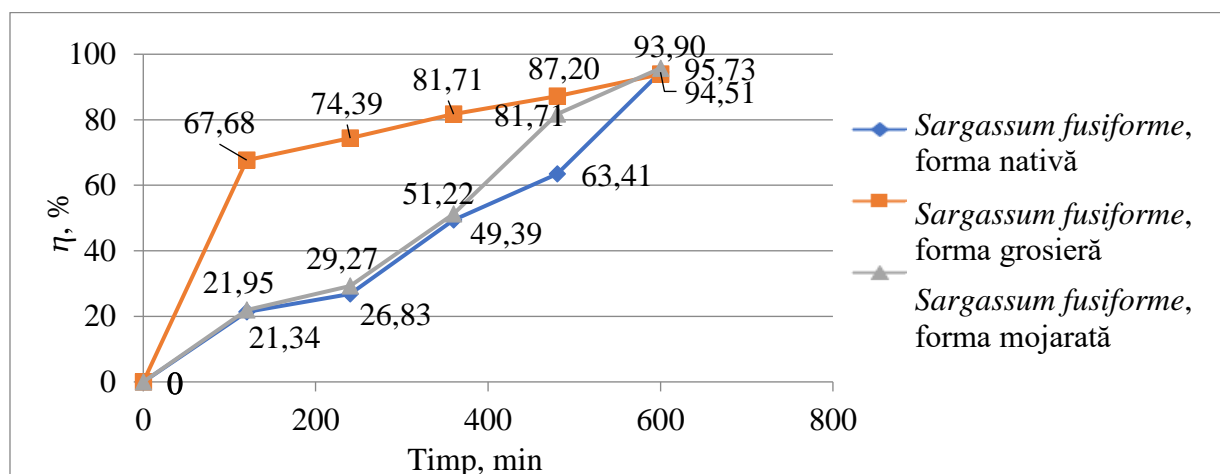
#### 5.2.2.2. Utilizarea algelor în vederea îndepărtării ionilor de mangan din apele uzate

În figurile 5.51. și 5.52. sunt prezentate grafic rezultatele obținute în urma cercetării experimentale privind eliminarea ionilor de mangan din apele reziduale cu ajutorul algelor *Sargassum fusiforme* în trei forme, și anume forma nativă, forma grosieră și forma mojarată. Figura 5.51. prezintă grafic valorile concentrațiilor de ioni de mangan determinate din probele prelevate la fiecare 2 ore, iar figura 5.52. prezintă grafic randamentele de epurare calculate cu ajutorul formulei de randament conform ecuației (15).



**Fig. 5.51.** Variația ionilor de Mn (II) din apa uzată în timp, în sistemul de epurare ce conține *Sargassum fusiforme*, pentru  $C_i = 1,64$  mg/L.

Figura 5.51. prezintă scăderea concentrației de ioni de mangan din apele reziduale de la concentrația inițială de 1,64 mg/L la concentrațiile finale de 0,09; 0,10 și, respectiv, 0,07 atunci când a fost utilizată alga *Sargassum fusiforme* în formă nativă, grosieră și, respectiv, măcinată. Concentrațiile scad treptat pe o perioadă de 600 de minute de timp de contact. Se observă o scădere mai rapidă a concentrației ionilor de mangan în primele 120 de minute de timp de contact în cazul utilizării formei grosieră a algei studiate.

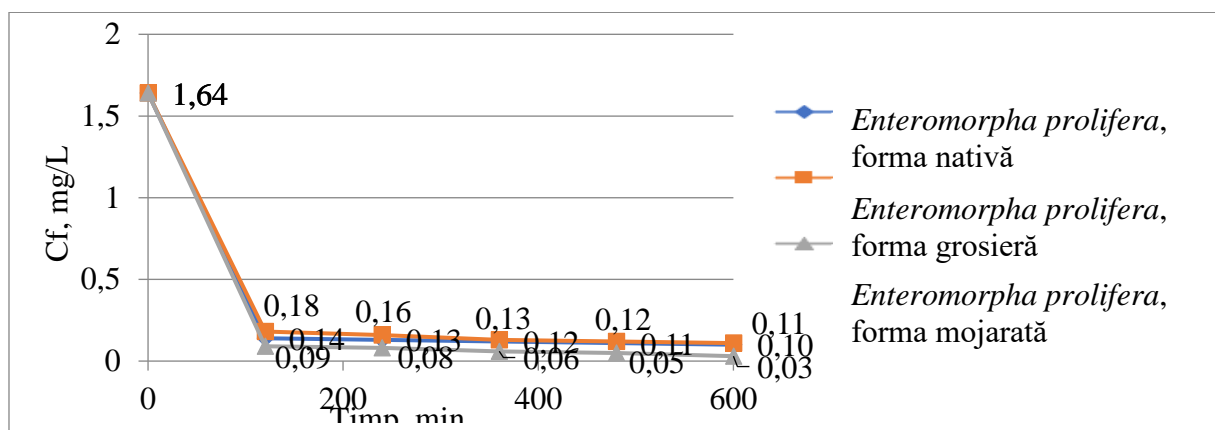


**Fig. 5.52.** Variația randamentului de epurare în timp pentru apa uzată ce conține ioni de Mn (II),  $C_i = 1,64$  mg/L.

Creșterea randamentului de epurare prin procesul de fitoremediere este prezentată în figura 5.52.. La sfârșitul procesului de fitoremediere, cel mai mare randament al epurării a fost obținut folosind algele *Sargassum fusiforme* sub formă mojarată, adică 95,73 %. De asemenea, la sfârșitul procesului, în toate cele trei cazuri, randamentele au fost similare, adică 93,90; 94,51 și 95,73 %, folosind algele *Sargassum fusiforme* în formă grosieră, nativă și, respectiv, mojarată.

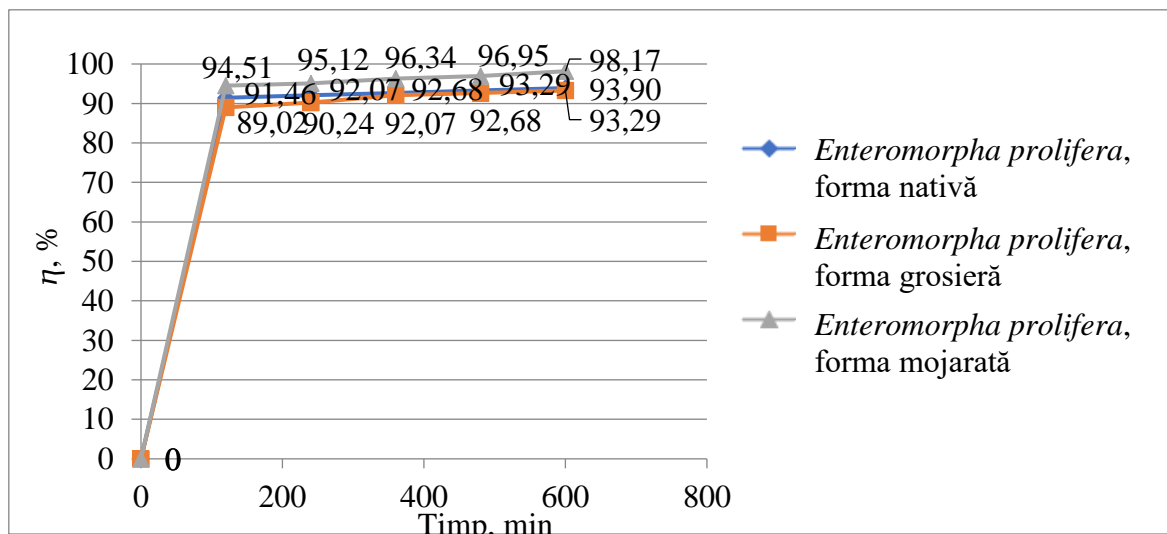
În figura 5.53. au fost reprezentate grafic concentrațiile de ioni de mangan determinate pe parcursul întregului proces de fitoremediere, iar în figura 5.54. au fost prezentate

randamentele de epurare folosind algele *Enteromorpha prolifera* în trei forme, și anume forma nativă, forma grosieră și forma mojarată.



**Fig. 5.53.** Variația ionilor de Mn (II) din apa uzată în timp, în sistemul de epurare ce conține *Enteromorpha prolifera*, pentru  $C_i = 1,64$  mg/L.

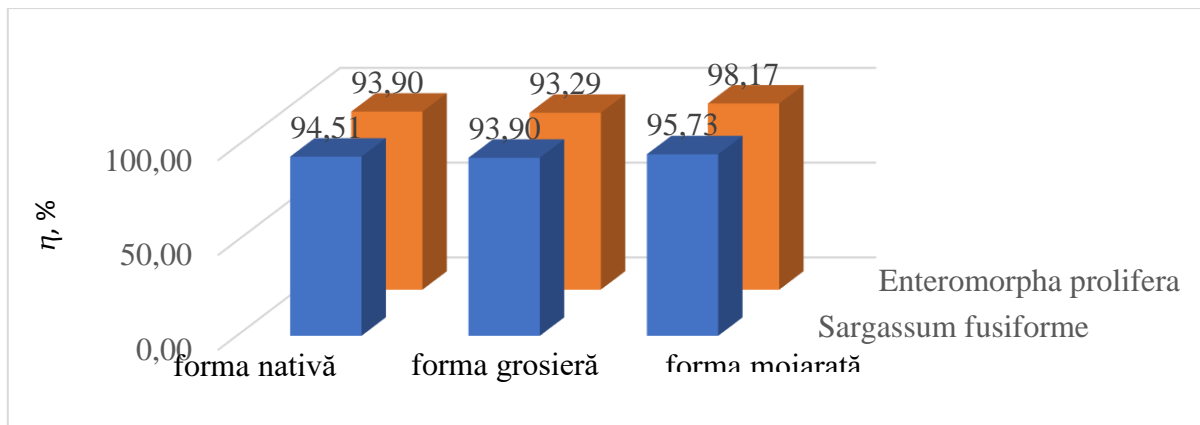
Utilizarea algei *Enteromorpha prolifera*, în toate formele prezentate mai sus, a arătat o îndepărtare rapidă a ionilor de mangan din apele uzate în primele 120 de minute de timp de contact, atingând concentrații de ioni de mangan de 0,14; 0,18 și 0,09 mg/L de la o concentrație inițială de 1,64 mg/L  $Mn^{2+}$ . Până la sfârșitul procesului de fitoremediere, concentrațiile de ioni de mangan din apă au scăzut treptat până la concentrații de 0,10; 0,11 și, respectiv, 0,03 mg/L, folosind alga *Enteromorpha prolifera* în trei forme, și anume forma nativă, forma grosieră și forma mojarată (Fig. 5.53.).



**Fig. 5.54.** Variația randamentului de epurare în timp pentru apa uzată ce conține ioni de Mn (II),  $C_i = 1,64$  mg/L.

Se poate observa din figura 5.54. că randamentele de epurare au atins rapid valorile 91,46; 89,02 și 94,51 % în primele 120 de minute de timp de contact, folosind algele *Enteromorpha prolifera* în trei forme, și anume forma nativă, forma grosieră și forma măcinată. Randamentele de epurare au ajuns treptat la 93,90; 93,29 și, respectiv, 98,17 % în 600 de minute de timp de contact.

Comparația randamentelor de epurare obținut folosind cele două alge, în cele trei forme studiate, pentru îndepărtarea ionilor de mangan din apele uzate a fost reprezentată în Figura 5.55.

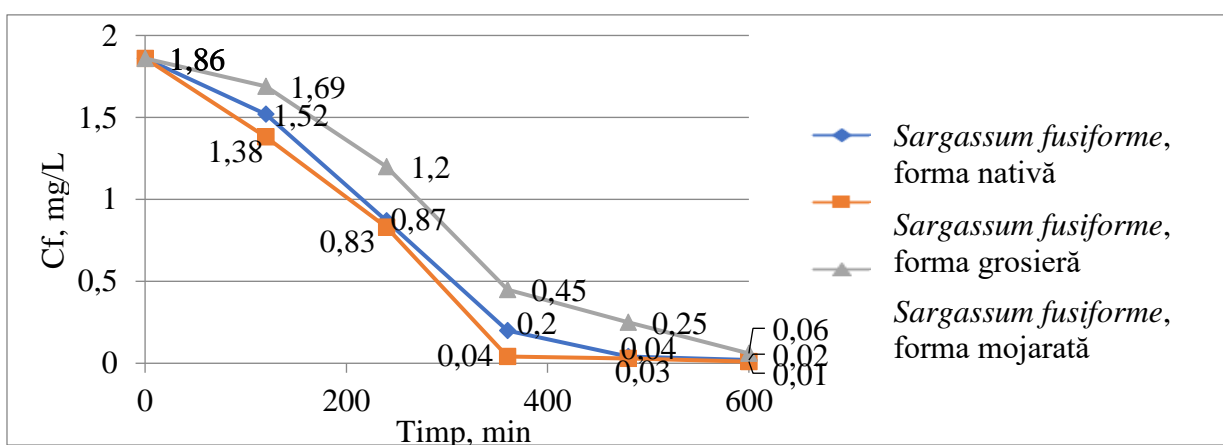


**Fig. 5.55.** Comparația randamentelor de epurare a apei cu ioni de mangan folosind algele *Sargassum fusiforme* și *Enteromorpha prolifera*.

Comparând randamentele de epurare pentru îndepărtarea ionilor de mangan din apele reziduale cu ajutorul algelor *Sargassum fusiforme* și *Enteromorpha prolifera*, se observă că rezultatele sunt destul de asemănătoare, cu randamente care variază de la 93,90 % folosind *Enteromorpha prolifera* în formă grosieră până la 98,17 % folosind *Enteromorpha prolifera* în formă mojarată. Cel mai mare randament de epurare obținut utilizând alga *Enteromorpha prolifera* a fost de 98,17%.

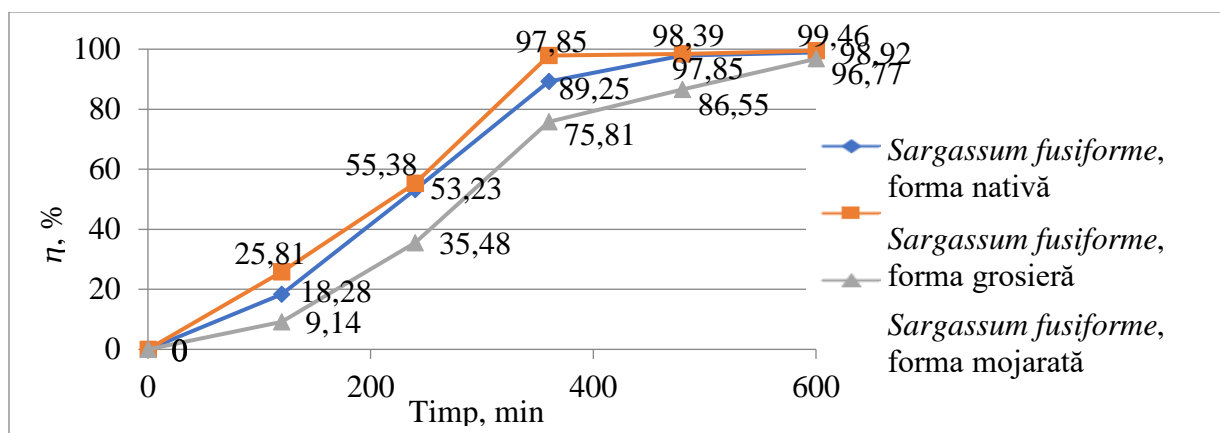
### 5.2.2.3. Utilizarea algelor în vederea îndepărtării ionilor de plumb din apele uzate

Eliminarea ionilor de plumb din apele reziduale a fost studiată folosind aceleași alge prezentate mai sus, și anume *Sargassum fusiforme* și *Enteromorpha prolifera*. Rezultatele obținute au fost prezentate grafic în figurile 5.56. și 5.58. reprezentând variația concentrațiilor de ioni de plumb în timp și în figurile 5.57. și 5.59. reprezentând variația randamentelor de epurare în timp.



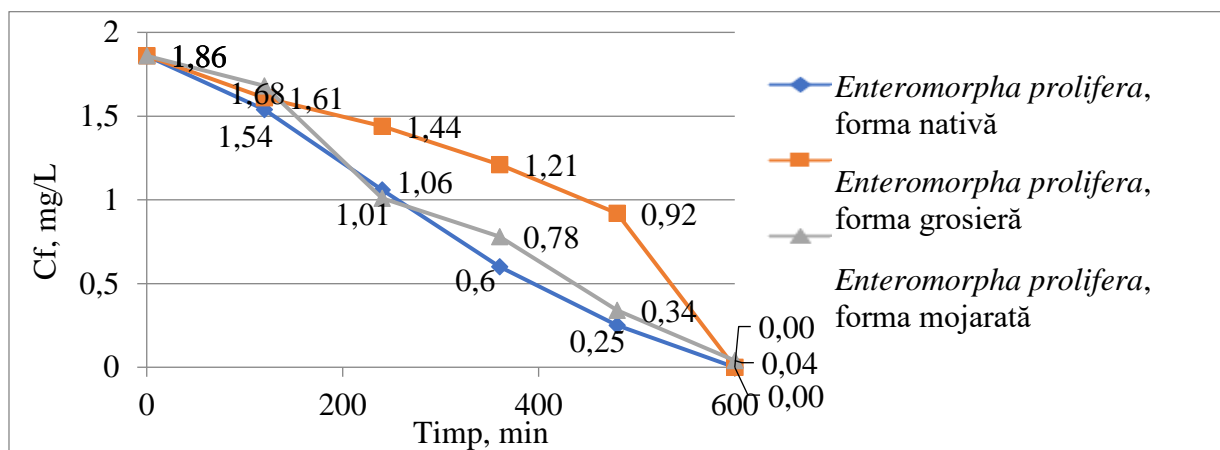
**Fig. 5.56.** Variația ionilor de Pb (II) din apa uzată în timp, în sistemul de epurare ce conține *Sargassum fusiforme*, pentru  $C_i = 1,86$  mg/L.

Figura 5.56. prezintă scăderea treptată a concentrațiilor de ioni de plumb din apele reziduale de la concentrația inițială de 1,84 mg/L la concentrațiile finale de 0,02; 0,01 și 0,06, în 600 de minute de timp de contact, atunci când s-a utilizat alga *Sargassum fusiforme* în formă nativă, grosieră și, respectiv, mojarată.



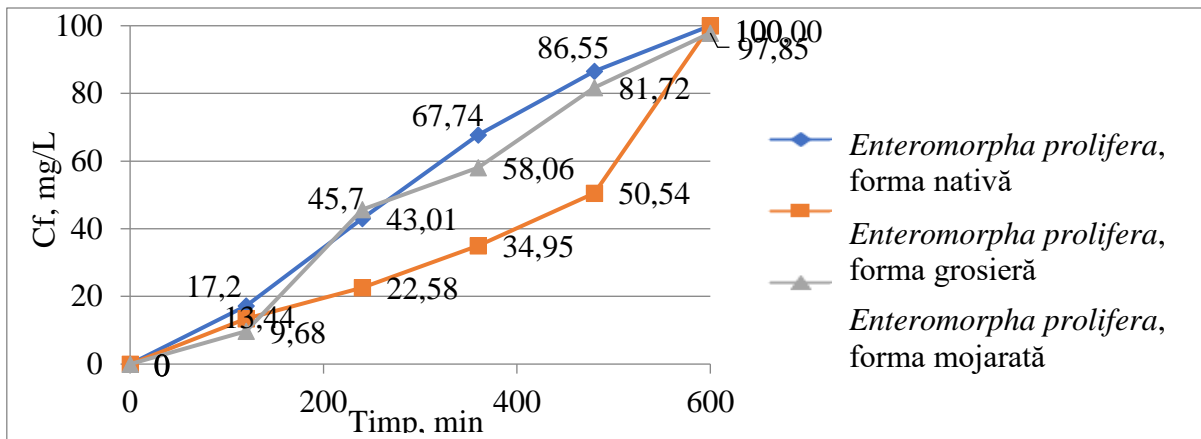
**Fig. 5.57.** Variația randamentului de epurare în timp pentru apa uzată ce conține ioni de Pb (II),  $C_i = 1,86$  mg/L.

Creșterea randamentului de epurare prin procesul de fitoremediere pentru îndepărtarea ionilor de plumb din apele reziduale este prezentată în figura 5.57. La sfârșitul procesului, randamentul de epurare cel mai aproape de randamentul maxim (și anume 99,46 %) a fost obținută folosind algele *Sargassum fusiforme* în formă grosieră. Cu toate acestea, în toate cele trei cazuri, randamentul de epurare a fost similar, respectiv 99,46; 98,92 și 96,77 % folosind algele *Sargassum fusiforme* în formă grosieră, nativă și, respectiv, mojarată.



**Fig. 5.58.** Variația ionilor de Pb (II) din apa uzată în timp, în sistemul de epurare ce conține *Enteromorpha prolifera*, pentru  $C_i = 1,86$  mg/L.

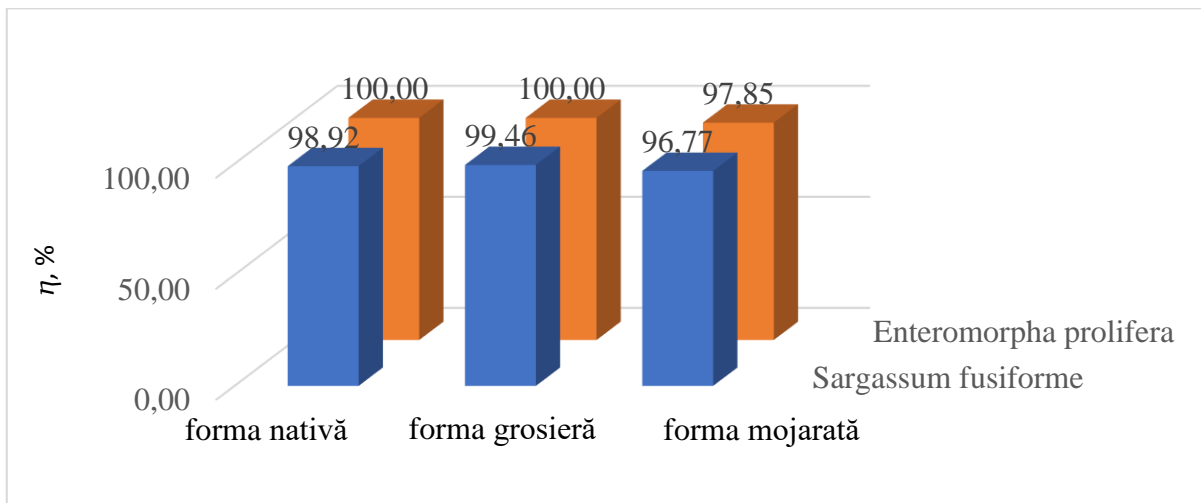
Concentrațiile de ioni de plumb au scăzut treptat până când ionii de plumb au fost complet eliminați din apele reziduale atunci când *Enteromorpha prolifera* a fost utilizată în forma sa nativă și grosieră. Concentrația finală a ionilor de plumb în apele uzate în cazul utilizării algei *Enteromorpha prolifera* sub formă mojarată a fost de 0,04 mg/L (Fig. 5.58).



**Fig. 5.59.** Variația randamentului de epurare în timp pentru apa uzată ce conține ioni de Pb (II),  $C_i = 1,86$  mg/L.

Se poate observa din figura 5.59. că randamentele maxime de epurare au fost obținute folosind algele *Enteromorpha prolifera* în formă nativă și grosieră într-o perioadă de 600 de minute de timp de contact.

Comparația randamentelor de epurare obținut folosind cele două tipuri de alge prezentate mai sus, în cele trei forme studiate, pentru îndepărtarea ionilor de plumb din apele uzate a fost reprezentată în Figura 5.60.

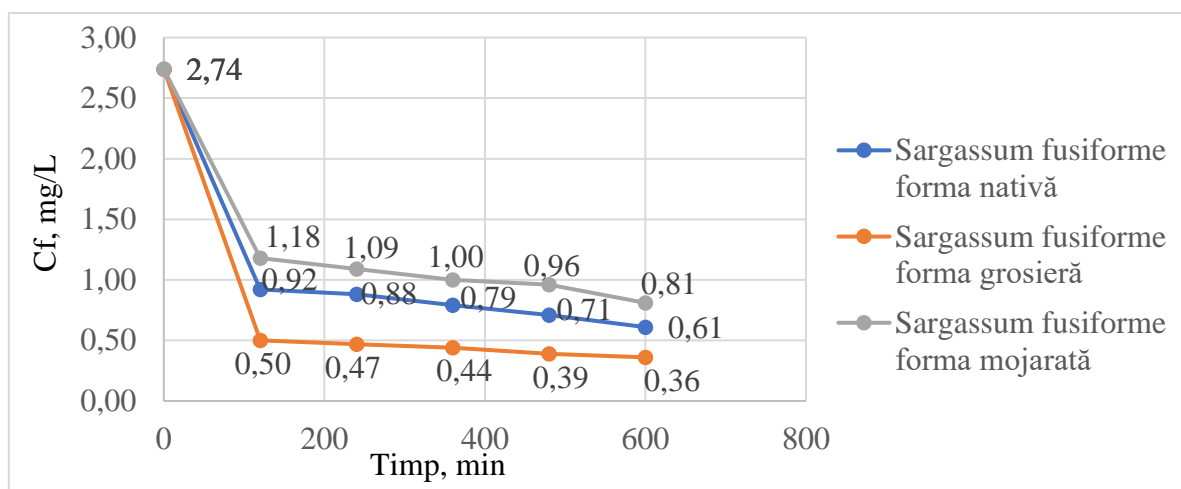


**Fig. 5.60.** Comparația eficiențelor de epurare a apei cu ioni de plumb utilizând algele *Sargassum fusiforme* și *Enteromorpha prolifera*.

În cazul îndepărtării ionilor de plumb din apele reziduale, comparând rezultatele, eficiența de epurare a fost în toate cele trei cazuri mai mare atunci când s-a folosit alga *Enteromorpha prolifera* decât atunci când s-a folosit alga *Sargassum fusiforme*.

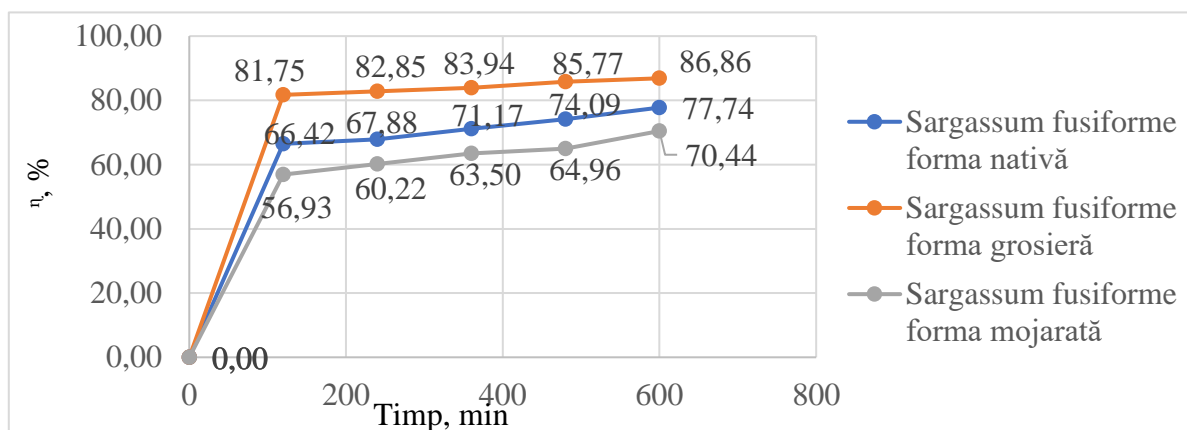
#### 5.2.2.4. Utilizarea algelor în vederea îndepărtării ionilor de nichel din apele uzate

Eliminarea ionilor de nichel din apele reziduale a fost studiată folosind aceleași alge prezentate mai sus, și anume *Sargassum fusiforme* și *Enteromorpha prolifera*. Rezultatele obținute au fost prezentate grafic în figurile 5.61. și 5.63. reprezentând variația concentrațiilor de ioni de plumb în timp și în figurile 5.62. și 5.64. reprezentând variația randamentelor de epurare în timp.



**Fig. 5.61.** Variația ionilor de Ni (II) din apa uzată în timp, în sistemul de epurare ce conține *Sargassum fusiforme*, pentru  $C_i = 2,74\text{mg/L}$ .

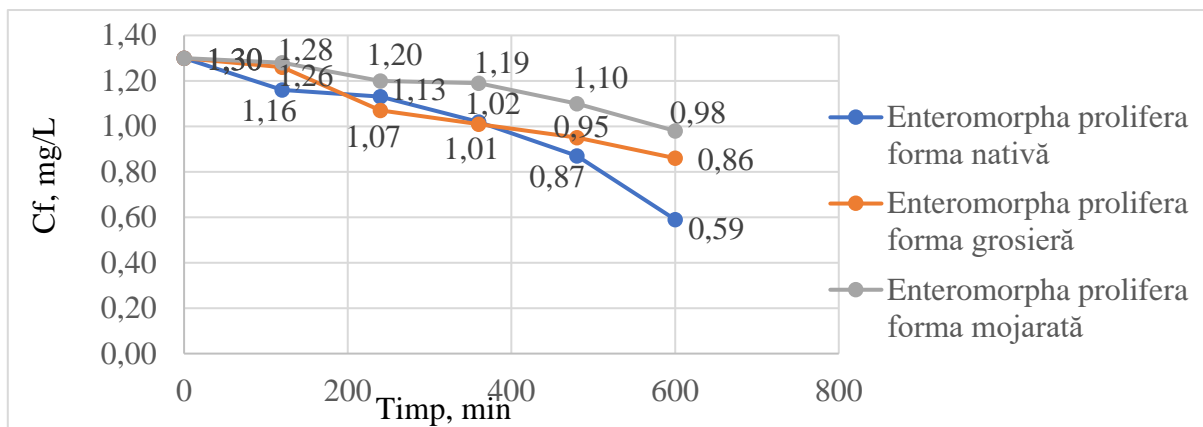
Figura 5.61. prezintă scăderea treptată a concentrațiilor de ioni de nichel din apele reziduale de la concentrația inițială de 2,74 mg/L la concentrațiile finale de 0,61; 0,36 și 0,81, în 600 de minute de timp de contact, atunci când s-a utilizat alga *Sargassum fusiforme* în formă nativă, grosieră și, respectiv, mojarată.



**Fig. 5.62.** Variația randamentului de epurare în timp pentru apa uzată ce conține ioni de Ni (II),  $C_i = 2,74\text{mg/L}$ .

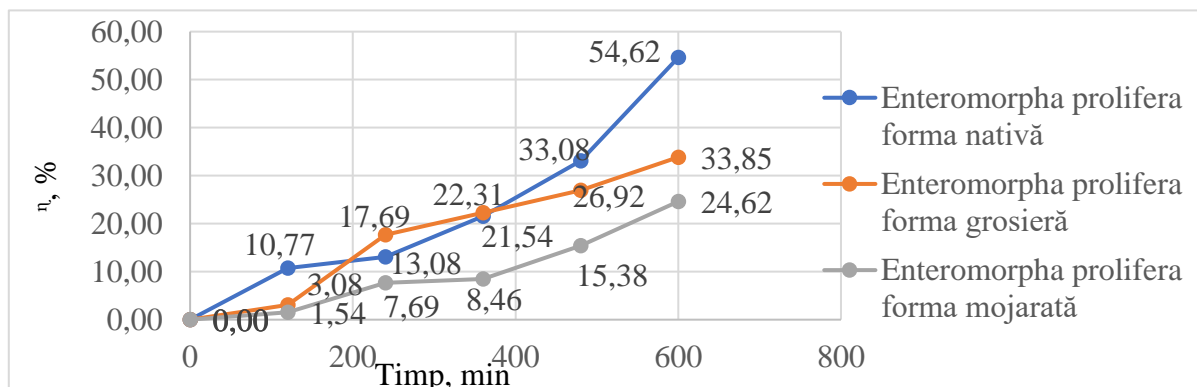
Creșterea randamentului de epurare prin procesul de fitoremediere pentru îndepărtarea ionilor de nichel din apele reziduale este prezentată în figura 5.62. La sfârșitul procesului, cel mai mare randament de epurare obținut în urma acestor experimente (și anume 86,86 %) a fost obținută folosind algele *Sargassum fusiforme* în formă grosieră. Utilizând formele nativă și mojarată a algelor *Sargassum fusiforme*, s-au obținut randamente de 77,74 % și 70,44 %.





**Fig. 5.63.** Variația ionilor de Ni (II) din apa uzată în timp, în sistemul de epurare ce conține *Enteromorpha prolifera*, pentru  $C_i = 1,30$  mg/L.

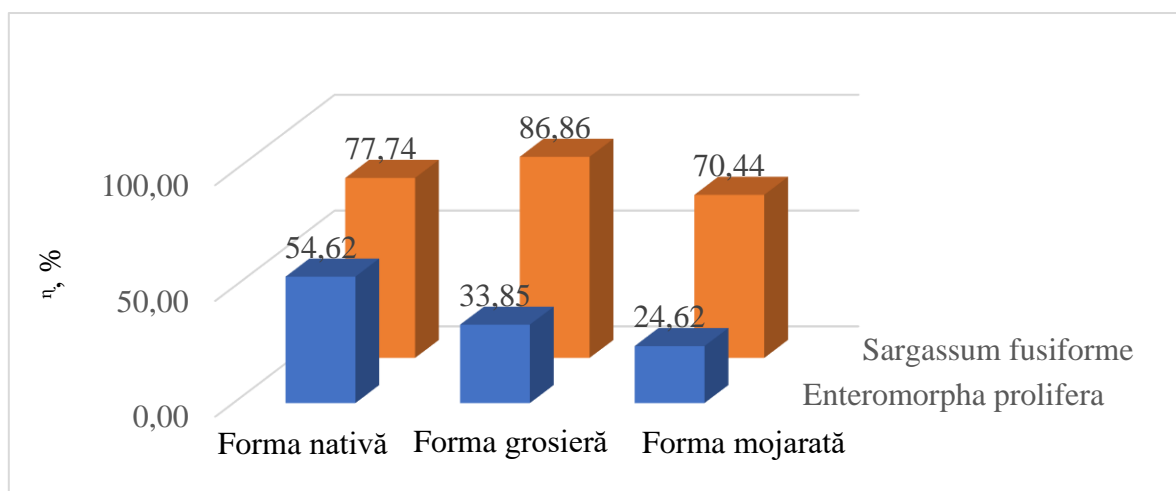
În figura 5.63. se observă că, utilizând cele trei forme ale algelor *Enteromorpha prolifera* (nativă, grosieră și mojarată) pentru a elimina ionii de nichel din apele reziduale, concentrațiile finale au ajuns doar la 0,59; 0,86 și 0,98 mg/L, pornind de la o concentrație de 1,30 mg/L.



**Fig. 5.64.** Variația randamentului de epurare în timp pentru apa uzată ce conține ioni de Ni (II),  $C_i = 2,74$  mg/L.

Randamentele de epurare obținute utilizând cele trei forme ale algelor *Enteromorpha prolifera* (nativă, grosieră și mojarată) pentru a elimina ionii de nichel din apele reziduale au fost de 54,62; 33,85 și 24,62 % într-o perioadă de timp de 600 de minute. Spre deosebire de algele *Sargassum fusiforme*, algele *Enteromorpha prolifera* nu au fost atât de eficiente.

Comparația randamentului de epurare obținut folosind cele două tipuri de alge prezentate mai sus, în cele trei forme studiate, pentru îndepărtarea ionilor de nichel din apele uzate a fost reprezentată în Figura 5.65.

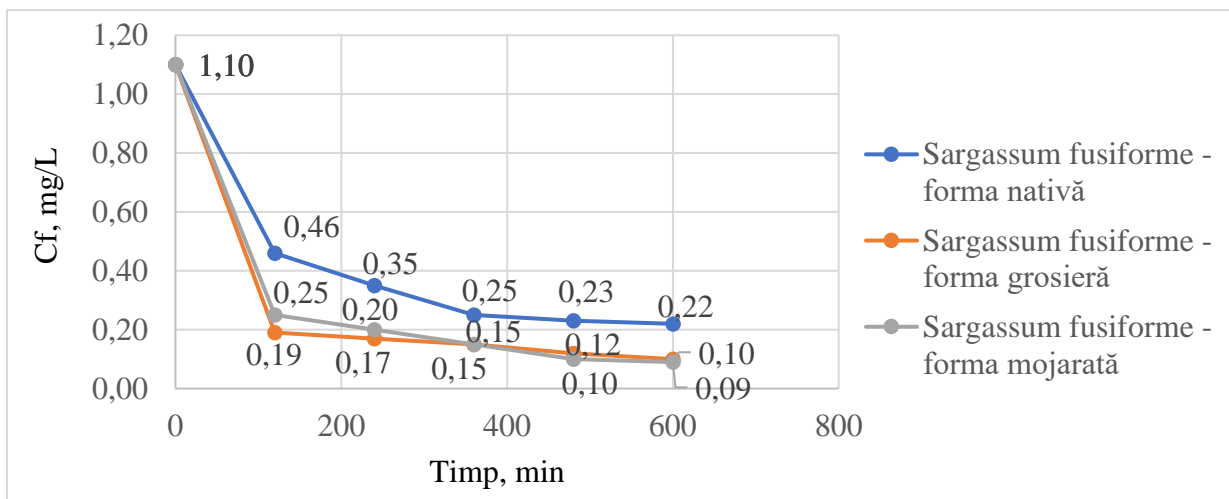


**Fig. 5.65.** Comparația randamentelor de epurare a apei cu ioni de nichel utilizând algele *Sargassum fusiforme* și *Enteromorpha prolifera*.

Comparând rezultatele obținute pentru eliminarea ionilor de nichel din apele uzate folosind alge *Sargassum fusiforme* și *Enteromorpha prolifera* se observă că algele *Sargassum fusiforme* au fost mult mai eficiente decât algele *Enteromorpha prolifera*, înregistrând cel mai mare randament de epurare la valoarea 86,86 % când s-a utilizat forma grosieră a algei.

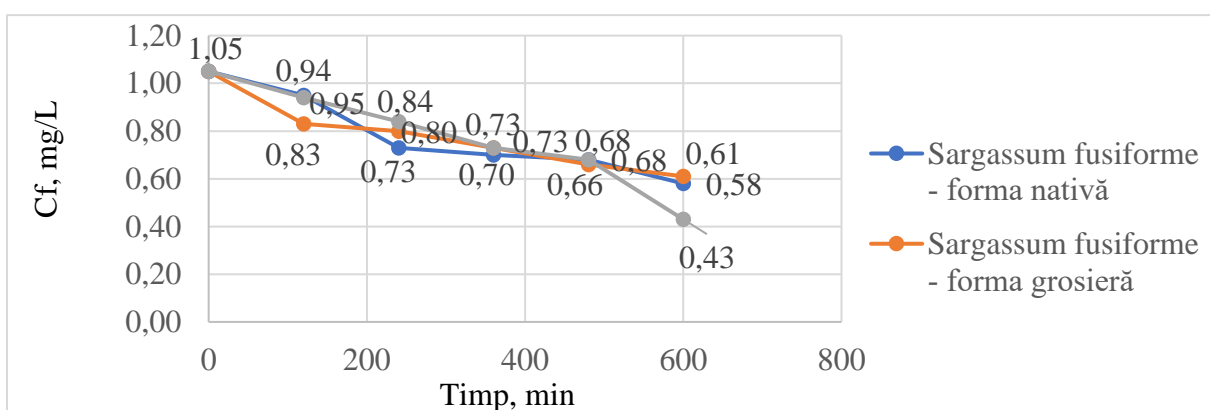
#### 5.2.2.5. Utilizarea algelor pentru eliminarea simultană a ionilor de cupru și mangan din apele reziduale

În acest studiu experimental, algele *Sargassum fusiforme* au fost studiate în trei forme diferite: nativă, grosieră și măcinată, pentru a evalua eficiența lor în eliminarea ionilor de cupru și mangan din apele reziduale. Utilizarea acestor trei forme s-a bazat pe înțelegerea faptului că suprafața specifică a algelor variază în funcție de forma lor. În consecință, o suprafață specifică mai mare tinde să ducă la o eficiență de epurare mai mare. Forma nativă a algelor *Sargassum fusiforme* utilizate în experimente reflectă starea lor naturală. Pentru a obține forma grosieră de *Sargassum fusiforme*, algele au fost tăiate la o dimensiune de 2 cm, iar pentru a obține forma măcinată, algele native au fost măcinate cu ajutorul unui mojar și al unui pistil. Soluțiile standard de ioni de cupru și mangan de 1000 mg/L au fost utilizate pentru a pregăti apele reziduale folosite pentru experimente. Apa reziduală a fost preparată în laborator este compusă din apă bidistilată și ioni de cupru și mangan. Pentru a asigura o amestecare adecvată, s-a menținut o agitare continuă a apei reziduale cu ajutorul unui agitator mecanic. Parametrii procesului de fitoremediere au fost: cantitatea de alge 1 g, valoarea pH-ului apei reziduale 6, temperatura camerei. Concentrațiile inițiale ale ionilor de cupru și mangan au fost de 1,10 și, respectiv, 1,05 mg/L. Aceste concentrații au fost pregătite prin diluții folosind soluții standard de 1000 mg/L. Figurile 5.67. și 5.68. prezintă grafic concentrațiile de ioni de cupru și mangan obținute din probele prelevate la fiecare 2 ore. Variațiile concentrațiilor de ioni metalici au fost reprezentate grafic pentru toate cele trei forme de alge *Sargassum fusiforme* utilizate, și anume nativă, grosieră și mojarată.



**Fig. 5.66.** Variația ionilor de Cu (II) din apa uzată în timp, în sistemul de epurare ce conține *Sargassum fusiforme*, pentru  $C_i = 1,10$  mg/L.

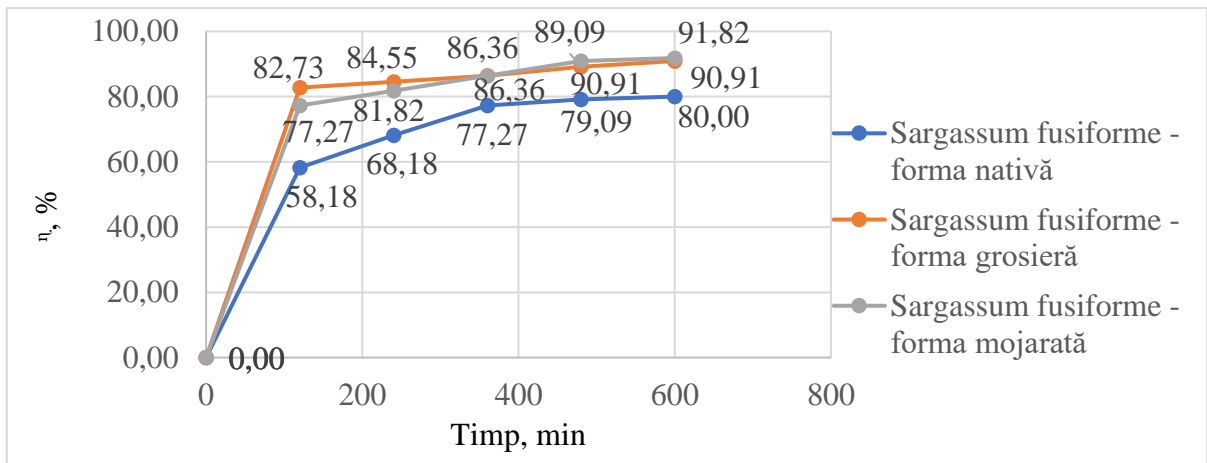
Figura 5.66. ilustrează scăderea treptată a concentrației de ioni de cupru din apele reziduale pe o durată de timp de contact de 600 de minute. Inițial, concentrația a fost de 1,10 mg/L, care a scăzut ulterior la concentrații finale de 0,22 mg/L, 0,10 mg/L și 0,09 mg/L atunci când *Sargassum fusiforme* a fost utilizată în forma sa nativă, grosieră și mojarată.



**Fig. 5.67.** Variația ionilor de Mn (II) din apa uzată în timp, în sistemul de epurare ce conține *Sargassum fusiforme*, pentru  $C_i = 1,05$  mg/L.

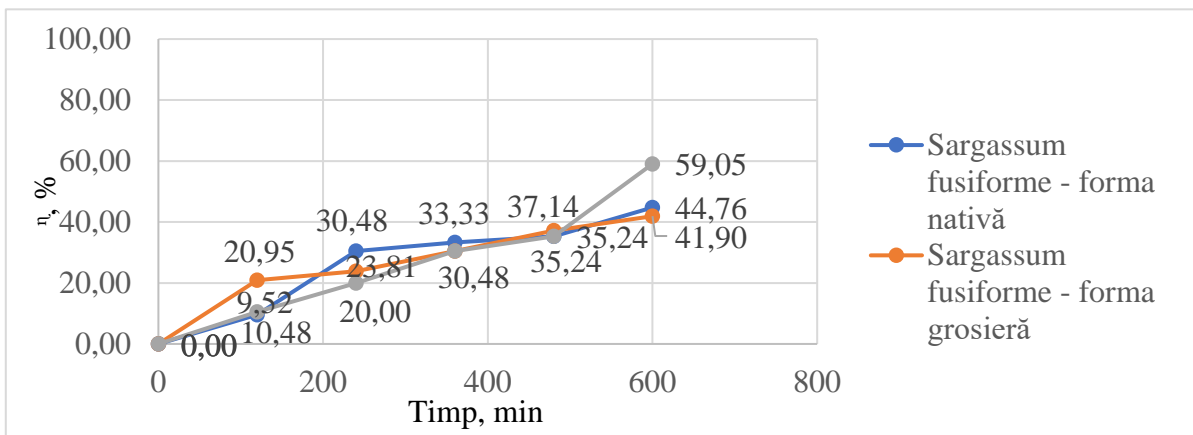
Figura 5.67. prezintă reducerea progresivă a concentrațiilor de ioni de mangan din apele reziduale pe o perioadă de 600 de minute. Concentrația inițială de ioni de mangan a fost de 1,05 mg/L, care a scăzut treptat până la concentrații finale de 0,61 mg/L, 0,58 mg/L și 0,43 mg/L atunci când s-a utilizat *Sargassum fusiforme* în forma sa grosieră, nativă și mojarată.

Figurile 5.68. și 5.69. prezintă grafic randamentele de îndepărtare a ionilor de cupru și mangan din apele uzate folosind cele trei forme de alge *Sargassum fusiforme* testate pe parcursul acestei cercetări.



**Fig. 5.68.** Variația randamentului de epurare în timp pentru apa uzată ce conține ioni de Mn (II),  $C_i = 1,05\text{mg/L}$ .

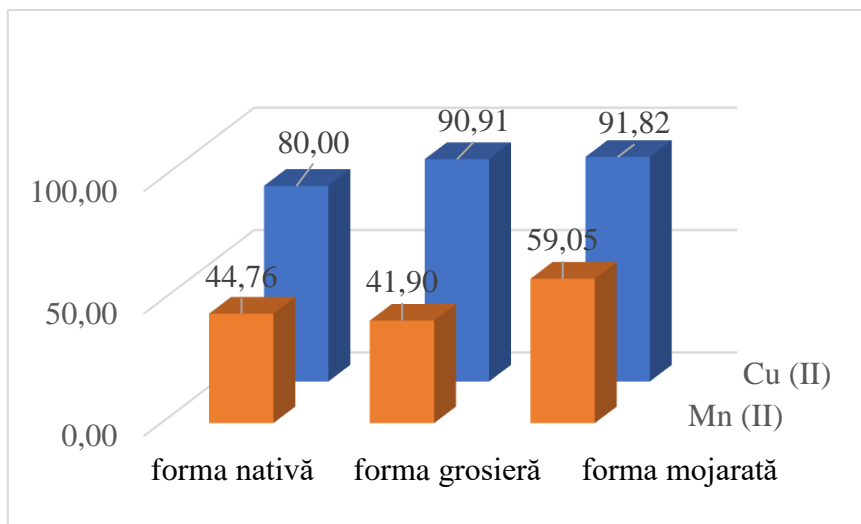
Figura 5.68. ilustrează creșterea randamentelor de epurare obținute prin procesul de fitoremediere. În timpul celor 120 de minute inițiale de timp de contact, *Sargassum fusiforme* în forma sa grosieră a prezentat un randament remarcabil în ceea ce privește eliminarea ionilor de cupru din apele reziduale, ajungând la 82,73%. În schimb, celelalte două forme de *Sargassum fusiforme* au prezentat o eficiență mai mică, de 77,27% și 58,18% în această perioadă. Cu toate acestea, la sfârșitul procesului de fitoremediere, cel mai mare randament de epurare a fost observată atunci când a fost utilizată *Sargassum fusiforme* sub formă mojarată, atingând o eficiență de epurare remarcabilă de 91,82%.



**Fig. 5.69.** Variația randamentului de epurare în timp pentru apa uzată ce conține ioni de Cu (II),  $C_i = 1,05\text{mg/L}$ .

Eficiența de epurare pentru îndepărtarea ionilor de mangan din apele uzate folosind alga *Sargassum fusiforme* în formă mojarată, nativă și grosieră nu a crescut la fel de mult ca în cazul ionilor de cupru, atingând valori de 59,05, 44,76 și 41,90% pe parcursul celor 600 de minute de experiment.

Figura 5.70. ilustrează o comparație a randamentelor de epurare pentru îndepărtarea ionilor de cupru și mangan din apele uzate folosind cele trei forme de alge *Sargassum fusiforme* studiate. Se poate observa că randamentele de îndepărtare a ionilor de cupru din apele uzate (80,00; 90,91; 91,82%) au fost mult mai mari decât randamentele de îndepărtare a ionilor de mangan (44,76; 41,90; 59,05%).



**Fig. 5.70.** Comparație a randamentelor de îndepărtare a ionilor de cupru și mangan folosind *Sargassum fusiforme* în formă nativă, grosieră și mojarată.

### 5.2.3. Concluzii

Utilizarea plantelor, în special a algelor, pentru epurarea apei având în compoziție ioni de metale grele s-a dovedit a fi eficientă. Fitoremedierea, o metodă din ce în ce mai utilizată, oferă avantaje notabile, inclusiv rentabilitatea și eficiența excepțională a epurării.

Rezultatele obținute în ceea ce privește îndepărtarea ionilor metalici din apele uzate sunt strâns legate de mecanismul de bioacumulare metabolică prezentat de alge. Celulele vii ale algelor joacă un rol crucial în controlul absorbției metalelor.

Rezultatele au arătat o scădere treptată a concentrației metalelor pe toată perioada. În cazul ionilor de Ni(II), *Sargassum fusiforme* poate fi folosită cu succes în procesul de epurare al apelor, randamentele fiind de 86.86% utilizându-se forma grosieră, 77.74% utilizându-se forma nativă și 70.44% pentru forma mojarată, pe o perioadă de 10 h.

Concentrațiile ionilor de Mn (II) și Pb (II) din apele uzate au scăzut rapid, astfel că cele două tipuri de alge *Sargassum filiforme* și *Enteromorpha (Ulva) prolifera* pot fi folosite cu succes ca bioabsorbanti ai metalelor grele, randamentul obținut fiind de peste 95,00% în cazul îndepărtării ionilor de mangan și 96,00% în cazul îndepărtării ionilor de plumb folosindu-se alga *Sargassum fusiforme* sub formă mojarată și de peste 98,00% în cazul îndepărtării ionilor de mangan, respectiv de 100,00% în cazul îndepărtării ionilor de plumb din apa uzată, folosindu-se *Enteromorpha (Ulva) prolifera* sub formă mojarată.

Se poate concluziona că aceste alge, *Sargassum filiforme* și *Enteromorpha (Ulva) prolifera*, pot fi folosite cu succes în procesul de îndepărtare a metalelor grele din apele uzate industriale.

O posibilă explicație pentru folosirea algelor în descompunere pot fi produsele metabolice extracelulare care formează complecși cu metalele de absorbție a biomasei și pentru dezvoltarea unor tehnologii adecvate care pot fi aplicate în epurarea apelor.

## CAPITOLUL 6. CONTRIBUȚIILE ORIGINALE DIN CADRUL TEZEI DE DOCTORAT. CONCLUZIILE FINALE. PERSPECTIVE

### 6.1. Contribuțiile originale din cadrul tezei de doctorat

La baza tezei de doctorat se află studierea literaturii de specialitate care mi-a furnizat toate informațiile necesare aplicării fitoremedierii pentru epurarea apelor care conțin ioni de metale grele.

Întrucât metodele convenționale de epurare a apelor prezintă diferite dezavantaje precum costurile ridicate sau producerea unor cantități mari de nămoluri, a fost necesară implementarea unor metode neconvenționale de epurare a apelor. Astfel, fitoremedierea s-a aplicat pentru îndepărtarea ionilor metalici din apele uzate, fiind o metoda ieftină, ecologică și care prezintă eficiențe ridicate de epurare.

- Planta *Typha angustifolia* a fost studiată pentru procesul de absorbție a ionilor de metale grele, pornind de la concentrații diferite ale ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  ( $C_i = 0,60; 1,10$  și  $2,00$  mg/L),  $\text{Mn}^{2+}$  ( $C_i = 1,74; 1,64; 2,00$  mg/L),  $\text{Ni}^{2+}$  ( $C_i = 0,90; 1,35$  și  $2,56$  mg/L) și  $\text{Pb}^{2+}$  ( $C_i = 0,65$  mg/L) în apele uzate, cu scopul de a demonstra capacitatea plantelor pentru epurarea apelor;
- Totodată, s-au aplicat algele *Sargassum fusiforme* și *Enteromorpha prolifera* în cercetările experimentale pentru a testa capacitatea lor pentru absorbția ionilor metalici, studiind concentrații ale ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$  ( $C_i = 1,05; 1,10$  și  $2,05$  mg/L),  $\text{Mn}^{2+}$  ( $C_i = 1,64$  mg/L),  $\text{Ni}^{2+}$  ( $C_i = 1,30$  și  $2,74$  mg/L) și  $\text{Pb}^{2+}$  ( $C_i = 1,86$  mg/L) din apele uzate.
- În cercetările experimentale realizate s-au aplicat sisteme de epurare demonstrând eficiența plantei *Typha angustifolia* și a algelor *Sargassum fusiforme* și *Enteromorpha prolifera* ca biomateriale.

### 6.2. Concluziile finale

Fitoremedierea este o metodă ecologică și sustenabilă de epurarea apelor uzate. Această metodă folosește plantele ca mijloc de a elimina substanțele toxice și poluante din ape, îmbunătățind astfel calitatea apei și reducând impactul asupra mediului înconjurător.

Fitoremedierea poate contribui la restaurarea ecologică a ecosistemelor prin eliminarea poluanților și crearea unui mediu propice pentru regenerarea vegetației și a faunei locale.

În general, utilizarea plantelor pentru epurarea apelor este o metodă promițătoare și eficientă, care poate fi implementată cu succes pentru a îmbunătăți calitatea apei și pentru a proteja mediul înconjurător.

Algele sunt organisme vii care pot absorbi și metaboliza o gamă largă de substanțe chimice, cum ar fi nitrații, fosfații și metalele grele, reducând astfel nivelul de poluare din ape. În plus, algele produc oxigen prin fotosinteză, îmbunătățind astfel nivelul de oxigen din apă și contribuind la eliminarea mirosurilor neplăcute.

Utilizarea algelor pentru epurarea apelor mai are nevoie de cercetări suplimentare pentru a dezvolta tehnologii mai eficiente și pentru a îmbunătăți performanța în diferite condiții de mediu. De asemenea, trebuie luate în considerare și aspectele legate de impactul ecologic și de siguranța alimentară în cazul utilizării algelor pentru epurarea apelor.

În general, utilizarea algelor pentru epurarea apelor reprezintă o oportunitate interesantă și promițătoare pentru a dezvolta tehnologii inovatoare și sustenabile de epurare a apelor, contribuind astfel la protejarea mediului înconjurător și la îmbunătățirea calității apei.

Rezultatele cercetărilor experimentale prezentate în teza de doctorat au demonstrat că plantele și algele pot fi folosite cu succes ca bioabsorbanti pentru îndepărtarea ionilor metalici din apele uzate industriale. O explicație posibilă pentru folosirea algelor și plantelor poate fi reprezentată de produsele metabolice extracelulare care formează complecși cu metalele de absorbție a biomasei și sunt eficiente pentru dezvoltarea unor tehnologii adecvate care pot fi aplicate în epurarea apelor.

În cazul experimentului privind îndepărtarea ionilor de cupru din apa uzată, concentrațiile inițiale ale acestuia fiind de 0,60; 1,10 și 2,0 mg/L, s-au obținut randamente ridicate de epurare, și anume: la utilizarea a 5 plante de *Typha angustifolia*, eficiența de epurare a fost de 87,00%, luând în considerare cea mai ridicată concentrație inițială studiată, spre deosebire de eficiențele de epurare de 75,00% la utilizarea a 3 plante și 11,50% utilizându-se o singură plantă de *Typha angustifolia*, timpul de epurare necesar fiind de 2400 minute, pentru fiecare concentrație și pentru oricare număr (1, 3 și respectiv 5) de plante *Typha angustifolia* utilizate.

Conform calculelor realizate în cercetarea experimentală, luând în considerare concentrația inițială de 0.60 mg/L a ionilor de cupru din ape din timpul procesului de epurare utilizând *Typha angustifolia*, s-au obținut randamente de epurare de 93,33% utilizând 1 plantă și 100,00% utilizând 3 și 5 plante de *Typha angustifolia*.

Totodată, pentru îndepărtarea ionilor de nichel din apele uzate eficiența de epurare a plantelor *Typha angustifolia* a fost de 84,00% în cazul utilizării a 5 plante și 71,09% respectiv 76,95% în cazul utilizării a 3 și respectiv o plantă de *Typha angustifolia*, luând în considerare cea mai ridicată concentrație inițială a ionilor de nichel folosită în experiment.

Rezultatele obținute în urma experimentelor realizate în care s-a testat eficiența plantei *Typha angustifolia* pentru îndepărtarea ionilor de plumb din apele uzate, la concentrația inițială de 0,65 mg/L, au fost de 100% în cazul utilizării a 5 și respectiv 3 plante de *Typha angustifolia*, și de 98,00% în cazul utilizării unei plante *Typha angustifolia*, după același timp de contact de 40 de ore.

În urma testării capacității plantei *Typha angustifolia* pentru îndepărtarea ionilor de mangan din apele uzate, atunci când s-au folosit una și respectiv 3 plante, luând în considerare concentrațiile inițiale de 2,00 și 1,74 mg/L, eficiența cea mai mare de epurare a fost înregistrată când s-au folosit 3 plante de *Typha angustifolia*, randamentele de epurare fiind de 77,50% respectiv 93,68%.

Atunci când 1, 3, 5 plante de *Typha angustifolia* au fost aplicate în cercetările experimentale ca biomateriale pentru eliminarea simultană a ionilor de cupru și nichel din apele reziduale, având concentrațiile inițiale de 1,14 și, respectiv, 0,74 mg/L, rezultatele au arătat faptul că ionii de cupru au fost îndepărtați până la o concentrație de 0,20 mg/L când s-a folosit o plantă, 0,19 mg/L când s-au folosit 3 plante și 0,07 mg/L când s-au folosit 5 plante, față de ionii de nichel care au fost îndepărtați până la concentrații de 0,37 mg/L când s-a folosit o plantă, 0,36 mg/L când s-au folosit 3 plante și 0,26 mg/L când s-au folosit 5 plante. Astfel, *Typha angustifolia* a avut o biodisponibilitate mai mare pentru ionii de cupru față de ionii de nichel.

În concluzie, luând în considerare concentrațiile inițiale ale ionilor de metale grele aplicate în cercetările experimentale în care s-a utilizat ca biomateriale planta *Typha angustifolia* pentru îndepărtarea ionilor de metale grele din apele uzate, randamente de 100,00% de îndepărtare a metalelor grele din apele uzate au fost obținute în cazul ionilor de  $Pb^{2+}$  când s-au folosit 3 și 5 plante, la o concentrație inițială de 0,65 mg/L, precum și în cazul ionilor de  $Cu^{2+}$  la o concentrație inițială de 0,60 mg/L.

În urma analizei cercetării experimentale, făcând o ierarhie în ceea ce privește ordinea îndepărtării ionilor de metale grele aplicate în cercetările experimentale, atunci când s-a utilizat ca biomaterial planta *Typha angustifolia*, luând în considerare cele mai mari concentrații ale ionilor de metale grele din apele uzate, eficiența de îndepărtare a ionilor de metale grele este următoarea:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ .

Totodată, aplicând în cercetările experimentale algele *Sargassum fusiforme* și *Enteromorpha prolifera*, ca biomateriale, în vederea îndepărtării ionilor de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  din apele uzate, eficiența de epurare cea mai mare au fost obținută în momentul utilizării algei *Enteromorpha prolifera*, formele nativă și grosieră, aceasta fiind de 100,00% pentru îndepărtarea ionilor de plumb din apele uzate, iar în cazul utilizării algei *Sargassum fusiforme*, forma grosieră, cea mai mare eficiență de epurare obținută a fost de 99,46%. *Sargassum fusiforme*, forma nativă, a demonstrat o eficiență de îndepărtare a ionilor de cupru din apele uzate de peste 99,00%.

În urma aplicării algelor *Sargassum fusiforme* și *Enteromorpha prolifera*, ca biomateriale pentru îndepărtarea ionilor de mangan din apele uzate, eficiențe ridicate de îndepărtare de 98,17% au fost obținute folosind forma mojarată a algei *Enteromorpha prolifera*, respectiv de 95,73% folosind *Sargassum fusiforme*, tot forma mojarată.

Valoarea randamentului de epurare pentru îndepărtarea ionilor de nichel din apele uzate aplicând în procesul de fitoremediere alga *Sargassum fusiforme*, forma grosieră ca biomaterial a fost de 86,86% .

Pentru îndepărtarea simultană a ionilor de cupru și ionilor de mangan din apele uzate, în care s-a folosit ca biosorbant alga *Sargassum fusiforme*, calculele au arătat valori ale randamentelor de epurare de 91,82% pentru ionii de cupru și de 59,05% pentru ionii de mangan.

Ordinea îndepărtării ionilor de metale grele din apele uzate, utilizând ca biomateriale algele *Sargassum fusiforme* și *Enteromorpha prolifera* este după cum urmează:  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ .

Originalitatea acestui studiu este reprezentată de aplicarea și utilizarea numărului de plante de *Typha angustifolia*, a cantității diferite a algelor *Sargassum fusiforme* și *Enteromorpha prolifera*, a timpilor de contact dintre biomaterialele și apele uzate puse în practică în cercetările experimentale, a concentrațiilor ionilor de metale grele prezente în apele uzate, diferite față de cele cercetate în literatura de specialitate.

### 6.3. Perspective

În viitor se vor testa planta *Typha angustifolia* și algele *Sargassum fusiforme*, *Enteromorpha prolifera* pentru îndepărtarea altor ioni de metale grele care se găsesc în apele uzate industriale și prezintă o acțiune toxică dacă ajung în organismul uman.

Se va lua în considerare parametrii procesului de epurare: timpul necesar de epurare și corelația dintre numărul de plante necesare sau cantitatea de alge pentru îndepărtarea diferitelor concentrații de metale grele aflate în apa uzată, temperatura și perioada de recoltare a plantelor.

Analiza organelor componente ale plantelor (rădăcină, tulpină, frunze, flori, semințe), după procesul de absorbție a ionilor de metale grele din apele uzate, pentru a observa capacitatea fiecărui organ de a reține poluanții.



## LISTĂ DE PUBLICAȚII

1. Loredana DIACONU, Cristina Ileana BUTNARIU, Alina Gina CATRINA, Gigel PARASCHIV, Water depollution using *Typha angustifolia*, ANNALS of Faculty Engineering Hunedoara – International Journal of Engineering, Tome XVII [2019] | Fascicule 3 [August], 199-200.
2. Loredana Ioana DIACONU, Cristina Ileana COVALIU-MIERLA, Oana PAUNESCU, Leon Dumitru COVALIU, Horia IOVU, Gigel PARASCHIV, Phytoremediation of Wastewater Containing Lead and Manganese Ions Using Algae, *Biology* 2023, 12, 773, 1-15, **F.I. = 5.168.**
3. Diaconu L., Covaliu-Mierlă I.C, Coz A. F., Paraschiv G., MANGANESE IONS REMOVAL FROM WASTEWATER USING TYPHA ANGUSTIFOLIA, INTERNATIONAL SYMPOSIUM ISB-INMA TEH 2021, 946-949.
4. Loredana Ioana DIACONU, Cristina Ileana COVALIU-MIERLĂ, Usage of *Typha angustifolia* for simultaneous removal of copper and nickel ions from wastewater, *U.P.B,Sci.Bull., Series B*, Vol.85, Iss.3, 2023, **F.I. = 0.5**

## PREZENTĂRI LA CONFERINȚE INTERNAȚIONALE

### 1.ISB-INMA TEH – prezentare orală

- Autori: Diaconu L., Butnariu I.C., Catrina A.G., Paraschiv G.;
- Titlul lucrării: Water depollution using typha angustifolia /epurarea apei cu Typha angustifolia;
- Titlul conferinței: International Symposium ISB-INMA TEH Agricultural and Mechanical Engineering;
- Perioada: 01-03 noiembrie 2018;
- Locația: Universitatea Politehnica din București.

### 2.EmergeMAT - poster

- Autori: Butnariu I.C., Diaconu L., Catrina A.G., Pîrvu F., Paraschiv G.;
- Titlul lucrării: Phytoremediation of copper and nickel from polluted water with Typha angustifolia;
- Titlul conferinței: 1st International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering Emerge MAT;
- Perioada: 14-16 noiembrie 2018;

### 3. BraMat – prezentare orală

- Autori: Covaliu C. I., Paraschiv G., L. Diaconu;
- Titlul lucrării: Retention of Cr (VI) ions from water using polymeric hybrid;
- Titlul conferinței: The 11th International Conference on Materials Science & Engineering – BraMat 2019;
- Perioada: 13-16 martie 2019;
- Locația: Universitatea Transilvania din Brașov.

### 4.ICAS 2021 TEH – prezentare orală

- Autori: L.I.Diaconu.\*1, I.C.Covaliu, I.R.Suica-Bunghez,G. Paraschiv;
- Titlul lucrării: Removal of Mn(II) ions from wasteeater using Typha angustifolia;
- Titlul conferinței: International Conference Applied Sciences ICAS 2021, section 5-materials engineering ;
- Perioada: 12-14 mai 2021;
- Locația:Universitatea Politehnica din Hunedoara ;

## BIBLIOGRAFIE

1. <https://energie.gov.ro/companiile-din-subordine/compania-nationala-a-huilei-sa/>
5. Barakat, M. A., (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361-377.
- 10 .Hou, W., Chen, X., Song, G., Wang, Q., Chang, C. C., (2007). Effects of copper and cadmium on heavy metal polluted waterbody restoration by duckweed (*Lemna minor*). *Plant physiology and biochemistry*, 45(1), 62-69.
11. Sasmaz, A., Obek, E., (2012). The accumulation of silver and gold in *Lemna gibba* L. exposed to secondary effluents. *Chemie der Erde - Geochemistry*, 72(2), 149-152.
12. Ha, N. T. H., Sakakibara, M., Sano, S., (2009). Phytoremediation of Sb, As, Cu, and Zn from Contaminated Water by the Aquatic Macrophyte *Eleocharis acicularis*. *CLEAN*,
22. Naef A. A. Qasem, Ramy H. Mohammed and Dahiru U. Lawal, (2021). Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review, *npj Clean Water* 36, 1-15.
23. NTPA 001. VALORI LIMITA DE INCARCARE CU POLUANTI A PELOR UZATE INDUSTRIALE SI ORASENESTI EVACUATE IN RECEPTORI NATURALI | MOLECULA H2O
26. Duan, C., Ma, T., Wang, J. & Zhou, Y. (2020). Removal of heavy metals from aqueous solution using carbon-based adsorbents: a review. *J. Water Process Eng.* 37, 101339.
27. Marciniak, M., Goscianska, J., Frankowski, M. & Pietrzak, R. (2019). Optimal synthesis of oxidized mesoporous carbons for the adsorption of heavy metal ions. *J. Mol. Liq.* 276, 630–637.
28. Owalude, S. O. & Tella, A. C. (2016). Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on modified groundnut hull. *Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci.* 5, 377–388.
29. Ngah, W. S. W. & Fatinathan, S. (2008). Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan-GLA beads and chitosan-alginate beads. *Chem. Eng. J.* 143, 62–72.
30. Upadhyay, U., Sreedhar, I., Singh, S. A., Patel, C. M. & Anitha, K. L. (2021). Recent advances in heavy metal removal by chitosan based adsorbents. *Carbohydr. Polym.* 251, 117000.
31. Fillaudeau, L., Blanpain-Avet, P., Daufin, G. (2006). Water, wastewater and waste management in brewing industries. *Journal of Cleaner Production*, 14(5), 463-471.
32. Khan, S., Hesham, A.E.-L., Qiao, M., Rehman, S., He, J.-Z., (2010). Effects of Cd and Pb on soil microbial community structure and activities. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 17, 288–296.
33. Modaihsh, A., Al-Swailem, M., Mahjoub, M., (2004). Heavy metal contents of commercial inorganic fertilizer used in the Kingdom of Saudi Arabia. *Agri. Mar. Sci.* 9, 21–25.
34. Chehregani, A., Malayeri, B.E., (2007). Removal of heavy metals by native accumulator plants. *Int. J. Agri. Biol.* 9, 462–465.
35. Fulekar, M., Singh, A., Bhaduri, A.M., (2009). Genetic engineering strategies for enhancing phytoremediation of heavy metals. *Afr. J. Biotechnol.* 8, 529–535.
36. Sabiha-Javied, Mehmood, T., Tufai, M., Irfan, N., (2009). Heavy metal pollution from phosphate rock used for the production of fertilizer in Pakistan. *Microchem. J.* 91, 94–99.
37. Wuana, R.A., Okieimen, F.E., (2011). Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *ISRN Ecology* 2011, 1–20.
46. Sharma, P., Dubey, R.S. (2005). Lead toxicity in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 17(1), 35-52.

52. Das, K., Das, S., Dhundasi, S., (2008). Nickel, its adverse health effects and oxidative stress. *Indian J. Med. Res.* 128, 412–425.
60. Neustadt, J., Pieczenik, S., (2007). Toxic-metal contamination: mercury. *Integr. Med.* 6, 36–37.
72. Zhang, T. et al., (2020). Removal of heavy metals and dyes by clay-based adsorbents: from natural clays to 1D and 2D nano-composites. *Chem. Eng. J.* <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127574>.
80. Abdel Maksoud, M. I. A. et al., (2020). Insight on water remediation application using magnetic nanomaterials and biosorbents. *Coord. Chem. Rev.* 403, 213096.
98. Santos, P. G., Scherer, C. M., Fisch, A. G. & Rodrigues, M. A. S., (2020). Petrochemical wastewater treatment: water recovery using membrane distillation. *J. Clean. Prod.* 267, 121985.
107. Anotai, J., Tontisirin, P. & Churod, P., (2007). Integrated treatment scheme for rubber thread wastewater: sulfide precipitation and biological processes. *J. Hazard. Mater.* 141, 1–7.
108. Patterson, J. W., Allen, H. E. & Scala, J. J., (1977). Carbonate precipitation for heavy metals pollutants. *J. Water Pollut. Control Federation* 49, 2397–2410.
110. Kremer, M. L., (2003). The fenton reaction. Dependence of the rate on pH. *J. Phys. Chem. A* 107, 1734–1741.
112. Fu, F., Wang, Q. & Tang, B., (2010). Effective degradation of C.I. Acid Red 73 by advanced Fenton process. *J. Hazard. Mater.* 174, 17–22.
113. Wang, S. A., (2008). Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dye. Pigment.* 76, 714–720.
114. Namkung, K. C., Burgess, A. E., Bremner, D. H. & Staines, H., (2008). Advanced Fenton processing of aqueous phenol solutions: a continuous system study including sonication effects. *Ultrason. Sonochem.* 15, 171–176.
116. Chang, Q., Zhang, M. & Wang, J., (2009). Removal of Cu<sup>2+</sup> and turbidity from wastewater by mercaptoacetyl chitosan. *J. Hazard. Mater.* 169, 621–625.
117. Nourani, M., Baghdadi, M., Javan, M. & Bidhendi, G. N., (2016). Production of a biodegradable flocculant from cotton and evaluation of its performance in coagulation-flocculation of kaolin clay suspension: Optimization through response surface methodology (RSM). *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 1996–2003.
130. Ingelsson, M., Yasri, N. & Roberts, E. P. L., (2020). Electrode passivation, faradaic efficiency, and performance enhancement strategies in electrocoagulation—a review. *Water Res.* 187, 116433.
131. Sillanpää, M. & Shestakova, M., (2017). In *Electrochemical Water Treatment Methods: Fundamentals, Methods and Full Scale Applications* (eds. Martínez-Huitle, C. A., Rodrigo, M. A., & Scialdone, O.) 47–130 (ScienceDirect, 2017).
140. Kang, S.-Y., Lee, J.-U., Moon, S.-H. & Kim, K.-W., (2004). Competitive adsorption characteristics of Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Cr<sup>3+</sup> by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. *Chemosphere* 56, 141–147.
142. Nasir, A. M. et al., (2020). A review on floating nanocomposite photocatalyst: fabrication and applications for wastewater treatment. *J. Water Process Eng.* 36, 101300.
150. Clemens, S., (2001). Developing tools for phytoremediation: towards a molecular understanding of plant metal tolerance and accumulation. *Int. J. Occup. Med. Environ. Health* 14, 235–239.
151. Suresh, B., Ravishankar, G.A., (2004). Phytoremediation-A novel and promising approach for environmental clean-up. *Crit. Rev. Biotechnol.* 24, 97–124.
153. Odjegba, V.J., Fasidi, I.O., (2007). Phytoremediation of heavy metals by *Eichhornia crassipes*. *Environmentalist* 27, 349–355.
157. Saier, M.H., Trevors, J.T., (2010). Phytoremediation. *Water Air Soil Pollut.* 205, 61–63.

158. Kalve, S., Sarangi, B.K., Pandey, R.A., Chakrabarti, T., (2011). Arsenic and chromium hyperaccumulation by an ecotype of *Pteris vittata*-prospective for phytoextraction from contaminated water and soil. *Curr. Sci.* 100, 888–894.
164. Yoon, J., Cao, X., Zhou, Q., Ma, L.Q., (2006). Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. *Sci. Total Environ.* 368, 456–464.
178. Pilon-Smits, E., (2005). Phytoremediation. *Annu. Rev. Plant Biol.* 56, 15–39.
179. Kuiper, I., Lagendijk, E.L., Bloemberg, G.V., Lugtenberg, B.J.J., (2004). Rhizoremediation: a beneficial plant-microbe interaction. *Mol. Plant-Microbe Interact.* 17, 6–15.
180. Yadav, R., Arora, P., Kumar, S., Chaudhury, A., (2010). Perspectives for genetic engineering of poplars for enhanced phytoremediation abilities. *Ecotoxicology* 19, 1574–1588.
181. Zorrig, W., Rabhi, M., Ferchichi, S., Smaoui, A., Abdelly, C., (2012). Phytodesalination: a solution for salt-affected soils in arid and semi-arid regions. *J. Arid Land Stud.* 22, 299–302.
182. Manousaki, E., Kalogerakis, N., (2011). Halophytes present new opportunities in phytoremediation of heavy metals and saline soils. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 656–660.
183. Sakai, Y., Ma, Y., Xu, C., Wu, H., Zhu, W., Yang, J., (2012). Phytodesalination of a salt affected soil with four halophytes in China. *J. Arid Land Stud.* 22, 17–20.
184. Ravindran, K.C., Venkatesan, K., Balakrishnan, V., Chellappan, K.P., Balasubramanian, T., (2007). Restoration of saline land by halophytes for Indian soils. *Soil Biol. Biochem.* 39, 2661–2664.
185. Rabhi, M., Ferchichi, S., Jouini, J., Hamrouni, M.H., Koyro, H.-W., Ranieri, A., Abdelly, C., Smaoui, A., (2010). Phytodesalination of a salt-affected soil with the halophyte *Sesuvium portulacastrum* L. to arrange in advance the requirements for the successful growth of a glycophytic crop. *Bioresour. Technol.* 101, 6822–6828.
186. Parmar, S., Singh, V., (2015). Phytoremediation Approaches for Heavy Metal Pollution: A Review, *Journal of Plant Science & Research*, Volume 2, Issue 2, 01-08.
187. Uysal, Y., Taner, F. (2009). Effect of pH, Temperature, and Lead Concentration on the Bioremoval of Lead from Water Using *Lemna Minor*. *International Journal of Phytoremediation*, 11(7), 591-608.
188. Lee, M., Yang, M. (2010). Rhizofiltration using sunflower (*Helianthus annuus* L.) and bean (*Phaseolus vulgaris* L. var. *vulgaris*) to remediate uranium contaminated groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1–3), 589-596.
191. Carranza-Álvarez, C., Alonso-Castro, A.J., Alfaro-De La Torre, M.C., García-De La Cruz, R.F. (2008). Accumulation and Distribution of Heavy Metals in *Scirpus americanus* and *Typha latifolia* from an Artificial Lagoon in San Luis Potosí, México. *Water, Air, and Soil Pollution*, 188(4), 297-309.
194. NurZaida, Z., Piakong, M.T. (2011). Removal of Heavy Metals by Indigenous Aquatic Plants from Simulated Wastewater. *Proceedings of the 3rd (2011) CUTSE International Conference*.
195. Phetsombat, S., Kruatrachue, M., Pokethitiyook, P., Upatham, S. (2006). Toxicity and bioaccumulation of cadmium and lead in *Salvinia cucullata*. *Journal of Environmental Biology*, 27(4), 645-652.
196. Baral, S.S., Das, S.N., Chaudhury, G.R., Swamy, Y.V., Rath, P. (2008). Adsorption of Cr(VI) using thermally activated weed *Salvinia cucullata*. *Chemical Engineering Journal*, 139(2), 245-255.
197. Bennicelli, R., Stepniewska, Z., Banach, A., Szajnocha, K., Ostrowski, J. (2004). The ability of *Azolla caroliniana* to remove heavy metals (Hg(II), Cr(III), Cr(VI)) from municipal waste water. *Chemosphere*, 55, 141–146.

198. Pang, Y. L., Quek, Y. Y., Lim, S., Shuit, S. H., (2023). Review on Phytoremediation Potential of Floating Aquatic Plants for Heavy Metals: A Promising Approach, Sustainability, 15, 1290, pp 1-23 <https://doi.org/10.3390/su15021290>
201. Chaudhary, K., Jan, S., Khan, S., (2016). Chapter 23—Heavy metal ATPase (HMA2, HMA3, and HMA4) genes in hyperaccumulation mechanism of heavy metals. In Plant Metal Interaction; Ahmad, P., Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 545–556.
204. Mishra, V.K., Tripathi, B.D., (2009). Accumulation of chromium and zinc from aqueous solutions using water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). J. Hazard. Mater., 164, 1059–1063.
209. Laghlimi, M., Baghdad, B., Hadi, H.E., Bouabdli, A., (2015). Phytoremediation mechanisms of heavy metal contaminated soils: A review. Open J. Ecol., 5, 14.
213. Hasan, S.H., Talat, M., Rai, S., (2007). Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). Bioresour. Technol., 98, 918–928.
214. Hegazy, A.K., Kabil, H.F., Fawzy, M., (2009). Duckweed as heavy metal accumulator and pollution indicator in industrial wastewater ponds. Desalinat. Water Treat., 12, 400–406.
215. Krämer, U., Talke, I.N., Hanikenne, M., (2007). Transition metal transport. FEBS Lett., 581, 2263–2272.
217. White, P.J., Broadley, M.R., (2011). Physiological limits to zinc biofortification of edible crops. Front. Plant Sci., 2, 80.
218. Gueriot, M.L., (2000). The ZIP family of metal transporters. Biochim. Biophys. Acta, 1465, 190–198.
219. Milner, M.J., Seamon, J., Craft, E., Kochian, L.V., (2013). Transport properties of members of the ZIP family in plants and their role in Zn and Mn homeostasis. J. Exp. Bot., 64, 369–381.
220. Baxter, I., (2009). Ionomics: Studying the social network of mineral nutrients. Curr. Opin. Plant Biol., 12, 381–386.
221. [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org).
222. Vastermark, A., Wollwage, S., Houle, M. E., Rio, R., Saier, M. H., (2014). „Extinderea superfamiliei APC a transportatorilor secundari” . Proteine . 82 (10): 2797-811. doi : 10.1002 / prot.24643 . PMC 4177346 . PMID 25043943.
223. Bozzi, A. T., Zimanyi, C. M., Nicoludis, J. M., Lee, B. K., Zhang, C. H., Gaudet, R., (2019). Faraldo-Gómez, José D, Marletta, Michael A, Zhou, Ming, Slotboom, Dirk, Rudnick, Gary (eds.). „Structurile în conformații multiple dezvăluie căi de tranziție distincte ale metalelor și protonilor într-un transportor Nramp”. eLife. 8: e41124. doi:10.7554 / eLife.41124. ISSN2050-084X. PMC 6398981. PMID30714568.
225. Bastow, E. L., de la Torre, V. S. G., Maclean, A. E., Green, R. T., Merlot, S., Thomine, S., Balk, J., (2018). Vacuolar iron stores gated by NRAMP3 and NRAMP4 are the primary source of iron in germinating seeds. Plant Physiol., 177, 1267–1276.
227. Williams, L.E., Mills, R.F., (2005). P(1B)-ATPases—An ancient family of transition metal pumps with diverse functions in plants. Trends Plant. Sci., 10, 491–502.
230. Montanini, B., Blaudez, D., Jeandroz, S., Sanders, D., Chalot M., (2007), Analiza filogenetică și funcțională a familiei facilitatorului de difuzie cationică (CDF): semnătură îmbunătățită și predicția specificității substratului BMC Genomics , 8, 107.
231. Desbrosses-Fonrouge, A. G., Voigt, K., Schröder, A., Arrivault, S., Thomine, S., Krämer, U., (2005). Arabidopsis thaliana MTP1 is a Zn transporter in the vacuolar membrane which mediates Zn detoxification and drives leaf Zn accumulation. FEBS Lett., 579, 4165–4174.
232. Delhaize, E., Gruber, B., Pittman, J., White, R., Leung, H., Miao, Y., et al., (2007). A role for the AtMTP11 gene of Arabidopsis in manganese transport and tolerance. Plant J. 51, 198–210.

235. Manara, A., (2012). Plant Responses to Heavy Metal Toxicity. In *Plants and Heavy Metals*; Furini, A., Ed.; Springer: Cham, Switzerland, 27–53.
236. Rai, V.K., (2002). Role of amino acids in plant responses to stress. *Biol. Plant.*, 45, 481–487.
237. Howden, R., Goldsbrough, P. B., Andersen, C. R., Cobbett, C. S., (1995). Cadmium-sensitive, *cad1* mutants of *Arabidopsis thaliana* are phytochelatin deficient. *Plant Physiol.*, 107, 1059–1066.
238. Kohler, A., Blaudez, D., Chalot, M., Martin, F., (2004). Cloning and expression of multiple metallothioneins from hybrid poplar. *New Phytol.*, 164, 83–93.
240. Cheng, S., (2003). Heavy metals in plants and phytoremediation. *Environmental Science and Pollution Research*, 10(5), 335–340.
241. Sasmaz, A., Obek, E., Hasar, H., (2008). The accumulation of heavy metals in *Typha latifolia* L. grown in a stream carrying secondary effluent. *Ecological Engineering*, 33(3–4), 278–284.
242. Alvarado, S., Guédez, M., Lué-Merú, M.P., Nelson, G., Alvaro, A., Jesús, A.C., Gyula, Z., (2008). Arsenic removal from waters by bioremediation with the aquatic plants Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*) and Lesser Duckweed (*Lemna minor*). *Bioresource Technology*, 99(17), 8436–8440.
243. Bich, T. T. N., Kato-Noguchi, H., (2012). Allelopathic potential of two aquatic plants, duckweed (*Lemna minor* L.) and water lettuce (*Pistia stratiotes* L.), on terrestrial plant species. *Aquatic Botany*, 103(0), 30–36.
244. Skinner, K., Wright, N., Porter-Goff, E., (2007). Mercury uptake and accumulation by four species of aquatic plants. *Environmental Pollution*, 145(1), 234–237.
245. Tang, Y.-T., Qiu, R.-L., Zeng, X.-W., Ying, R.-R., Yu, F.-M., Zhou, X.-Y., (2009). Lead, zinc, cadmium hyperaccumulation and growth stimulation in *Arabis paniculata* Franch. *Environmental and Experimental Botany*, 66(1), 126–134.
248. Calzadilla, A., Rehdanz, K., Tol, R.S., (2011). Water scarcity and the impact of improved irrigation management: A computable general equilibrium analysis. *Agric. Econ.*, 42, 305–323.
255. Carstea, E. M., Bridgeman, J., Baker, A., Reynolds, D. M., (2016). Fluorescence spectroscopy for wastewater monitoring: A review. *Water Res.*, 95, 205–219.
256. Mendoza, R. E., García, I. V., de Cabo, L., Weigandt, C. F., de Iorio, A. F., (2015). The interaction of heavy metals and nutrients present in soil and native plants with arbuscular mycorrhizae on the riverside in the Matanza-Riachuelo River Basin (Argentina). *Sci. Total Environ.*, 505, 555–564.
257. Pakdel, P. M., Peighamardoust, S. J., (2018). A review on acrylic based hydrogels and their applications in wastewater treatment. *J. Environ. Manag.*, 217, 123–143.
258. An, B., Lee, C.-G., Song, M.-K., Ryu, J.-C., Lee, S., Park, S.-J., Lee, S. H., (2015). Applicability and toxicity evaluation of an adsorbent based on jujube for the removal of toxic heavy metals. *React. Funct. Polym.*, 93, 138–147.
259. Peligro, F. R., Pavlovic, I., Rojas, R., Barriga, C., (2016). Removal of heavy metals from simulated wastewater by in situ formation of layered double hydroxides. *Chem. Eng. J.*, 306, 1035–1040.
260. Raval, N. P., Shah, P. U., Shah, N. K., (2016). Adsorptive removal of nickel (II) ions from aqueous environment: A review. *J. Environ. Manag.*, 179, 1–20.
261. Gall, J. E., Boyd, R. S., Rajakaruna, N., (2015). Transfer of heavy metals through terrestrial food webs: A review. *Environ. Monit. Assess.*, 187, 201.
263. Zhou, B., Tu, T., Kong, F., Wen, J., Xu, X., (2018). Revised phylogeny and historical biogeography of the cosmopolitan aquatic plant genus *Typha* (Typhaceae). *Sci. Rep.* 8 (1), 8813.

267. Sesin, V., Davy, C. M., Freeland, J. R., (2021). Review of *Typha* spp. (cattails) as toxicity test species for the risk assessment of environmental contaminants on emergent macrophytes, *Environmental Pollution*, 284, 117105.
288. Pieper, S. J., Nicholls, A. A., Freeland, J. R., Dorken, M. E., (2017). Asymmetric hybridization in cattails (*Typha* spp.) and its implications for the evolutionary maintenance of native *Typha latifolia*. *J. Hered.* 108 (5), 479-487.
296. Moore, M. T., Locke, M. A., (2012). Phytotoxicity of atrazine, S-metolachlor, and permethrin to *Typha latifolia* (Linnaeus) germination and seedling growth. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 89 (2), 292-295.
297. Muller, S. L., Huggett, D. B., Rodgers Jr., J. H., (2001). Effects of copper sulfate on *Typha latifolia* seed germination and early seedling growth in aqueous and sediment exposures. *Arch Environ Con Tox* 40 (2), 192-197.
299. Maltby, L., Arnold, D., Arts, G., Davies, J., Heimbach, F., Pickl, C., Poulsen, V., (2010). Aquatic macrophyte risk assessment for pesticides. In: SETAC Europe Workshop AMRAP Wageningen, Netherlands. CRC Press, Boca Raton, London, New York.
306. Kerur, S. S., Bandekar, S., Hanagadakar, M. S., Nandi, S. S., Ratnamala, G. M., Hegde, P. G., (2021). Removal of hexavalent Chromium Industry treated water and Wastewater: A review. *Mater. Today Proc.*, 42, 1112–1121.
307. Qiu, B., Tao, X., Wang, H., Li, W., Ding, X., Chu, H., (2021). Biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal: A review. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 155, 105081.
310. Chakraborty, R., Asthana, A., Singh, A. K., Jain, B., Susan, A. B. H., (2020). Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: A review. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 102, 342–379.
311. El Gheriany, I. A., El Saqa, F. A., Amer, A. A. E. R., Hussein, M., (2020). Oil spill sorption capacity of raw and thermally modified orange peel waste. *Alex. Eng. J.*, 59, 925–932.
312. Afroze, S., Sen, T. K., (2018). A review on heavy metal ions and dye adsorption from water by agricultural solid waste adsorbents. *Water Air Soil Pollut.*, 229, 225.
313. Foday, E. H., Jr., Bo, B., Xu, X., (2021). Removal of Toxic Heavy Metals from Contaminated Aqueous Solutions Using Seaweeds: A Review. *Sustainability*, 13, 12311.
316. Goswami, R. K., Agrawal, K., Shah M. P., Verma, P., (2022). Bioremediation of heavy metals from wastewater: a current perspective on microalgae-based future, *Letters in Applied Microbiology* 75, 701-717.
330. Wei, J., Wang, S., Liu, G., Pei, D., Liu, Y., Liu, Y., et al., (2014). Polysaccharides from *Enteromorpha prolifera* enhance the immunity of normal mice. *Int J Biol Macromol.*, 64, 1–5. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2013.11.013.
331. Qiao, L., Li, Y., Chi, Y., Ji, Y., Gao, Y., Hwang, H., et al., (2016). Rheological properties, gelling behavior and texture characteristics of polysaccharide from *Enteromorpha prolifera*. *Carbohydr Polym.*, 136, 1307–14. doi: 10.1016/j.carbpol.2015.10.030.
332. Lordan, S., Ross, R. P., Stanton, C., (2011). Marine bioactives as functional food ingredients: potential to reduce the incidence of chronic diseases. *Mar Drugs.*, 9, 1056–100. doi: 10.3390/md9061056.
333. Collins, K. G., Fitzgerald, G. F., Stanton, C., Ross, R.P., (2016). Looking beyond the terrestrial: the potential of seaweed derived bioactives to treat non-communicable diseases. *Mar Drugs.*, 14, 60–91. doi: 10.3390/md14030060.
334. Xie, C., Zhang, Y., Niu, K., Liang, X., Wang, H., Shan, J., et al., (2021). *Enteromorpha* polysaccharide-zinc replacing prophylactic antibiotics contributes to improving gut health of weaned piglets. *Animal nutrition.*, 7, 641–9. doi: 10.1016/j.aninu.2021.01.008.