



UNIVERSITATEA "BABEŞ-BOLYAI "
CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE ŞI INGINERIE
CHIMICĂ



Rezumatul tezei de doctorat

**ELIMINAREA POLUANȚILOR ORGANICI ȘI ANORGANICI PRIN
PROCESELE DE FITOREMEDIERE**

Conducător științific:
Prof. Dr. Luminița Silaghi-Dumitrescu

Doctorand:
Mânzatu Carmen Andreea

Cluj Napoca

2015

CUPRINS

1. INTRODUCERE	4
2. CONTRIBUȚII ORIGINALE	6
2.1 Studii de biosorbție.....	6
2.2. Materiale și metode	6
2.2.1. Biomasa obținută din conul de brad (Abies alba).....	6
2.2.2. Prepararea soluției de metal greu.....	7
2.2.3. Rezultate experimentale obținute în studii de biosorbție.....	7
2.2.4. Caracterizarea procesului de biosorbție	8
2.2.5. Rezultate și discuții.....	8
2.2.5.1 Influența cantității de biomasă	9
2.2.5.2. Influența concentrației inițiale și timpul de contact	9
2.2.5.3. Influența vitezei de agitare.....	11
2.2.5.4. Influența pH-ului inițial al soluției.....	12
2.2.5.5. Influența temperaturii.....	13
2.2.6. Modelarea cinetică a procesului de biosorbție	14
2.2.6.1.....	14
2.2.6.2 Modelul cinetic pseudo-ordin doi	15
2.2.6.3 Difuzia internă	16
2.2.6.4 Difuzia externă.....	17
2.2.7. Modele ale izotermelor de adsorbție	18
2.2.7.1 Izoterma Langmuir.....	18
2.2.7.2 Izoterma Freundlich	18

2.2.7.3 Izotermă Dubinin-Radushkevich	18
2.2.7.4 Izoterma Temkin	19
2.2.8 Rezultatele obținute în biosorbția ionilor de Pb (II) pe conuri de brad tratat și netratat cu NaOH și H ₂ O ₂	20
2.2.8.1 Timpul de contact	20
2.2.8.2 Influența concentrației inițiale a ionilor de Pb (II).....	20
2.2.8.3 Influența vitezei de agitare.....	21
2.2.8.4 Influența pH-ului inițial a soluției de Pb (II)	22
2.2.8.5 Influența temperaturii.....	23
2.2.9. Modelarea cinetică a procesului de biosorbție pentru Pb (II).....	24
2.2.9.1 Modelul cinetic pseudo-ordin întâi	24
2.2.9.2 Modelul cinetic pseudo-ordinul doi	25
3. FITOREMEDIEREA COLORANTULUI CRISTAL VIOLET	28
3.1 Materiale și metode	28
3.1.1 Salvinia natans și condițiile de creștere	28
3.1.2 Obținerea biomasei pudră din Salvinia natans	28
3.2. Prepararea soluției colorantului de Cristal violet	29
3.3. Procesul de fitoremediere.....	29
3.3.1. Metoda de fitoextracție utilizând planta acvatică Salvinia natans.....	29
3.3.2. Metoda de biosorbție cu biomasa pudră obținută din Salvinia natans	30
3.4. Caracterizarea procesului de fitoremediere.....	30
3.5 Rezultate și discuții	30
3.5.1 Efectul concentrației inițiale de Cristal Violet	30
3.5.2. Efectul pH-ului inițial al soluției	32
3.5.3 Influența temperaturii	33

3.6. Studiul termodinamic pentru procesul de fitoextracție și biosorbție.....	34
4. CARACTERIZAREA ȘI REMEDIEREA SEDIMENTULUI MARIN DIN MAREA MEDITERANĂ, PORT LIVORNO, ITALIA.....	36
4.1. Scurtă descriere a zonei de studiu	36
4.2. Pregătirea soluției standard a pesticidelor organoclorurate, bifenililor policlorurați și hidrocarburilor aromatice policiclice	37
4.2.1. Reactivi și soluția standard	37
4.3 Studii de fitoextracție a sedimentului cu plante acvatice	37
4.3.1. Materiale și metode	38
4.3.1.1. Metoda de fitoextracție	38
4.3.2. Rezultate și discuții.....	39
4.3.2.1. Acumularea de metale în țesuturile plantelor acvatice	39
4.3.2.2. Determinarea metalelor grele din sedimentul marin.....	40
4.3.2.3. Determinarea pesticidelor organoclorurate, hidrocarburilor aromatice policiclice și bifenili policlorurați.....	41
CONCLUZII GENERALE	44
MULȚUMIRI	46
BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ	47

Cuvinte cheie: metale grele, bioremediere, conuri de brad (*Abies alba*), fitoextracție, sediment marin, plante acvatice

1. INTRODUCERE

Dezvoltarea socio-economică marcată de industrializarea rapidă și urbanizarea ineficient planificată au condus la acumularea de metale grele și poluanți organici în apă, aer și sol (El-Hasan și colab., 2002).

Poluarea cu metale grele a devenit una dintre cele mai grave probleme de mediu din zilele noastre. Metalele grele sunt persistente și non-biodegradabile prin urmare, prezintă o amenințare pentru sănătatea umană (Peternele și colab., 1999). Principala sursă de contaminare cu metale grele este cauzată de activitățile umane și industrializare (Naiyaa și colab., 2009).

Metale grele pot fi prezente în apele reziduale în stare dizolvată și sub formă de suspensii de nanoparticule (Peternele și colab., 1999).

Bioremedierea este o metodă alternativă de îndepărtare și reducere a contaminanților toxici utilizând diferite tipuri de biomateriale (Salem și colab., 2012). Materialele adsorbante folosite în procesul de biosorbție sunt de origine vegetală, produși secundari rezultați din industria lemnului și alimentară (Laasri, 2007). Biomasele utilizate în procesele de biosorbție sunt economice, eficiente și au un cost redus. (Abdel-Halim și Al-Deyab., 2012). Punerea în aplicare a acestei tehnici de bioremediere naturală, a condus la creșterea capacităților de reabilitare în sistemele biologice.

Biosorbția este o metodă alternativă de eliminare a poluanților din soluțiile apoase printr-un mecanism controlat metabolic, sau prin procese fizico-chimice de adsorbție (Ahalya și colab., 2003; Blazquez și colab., 2012).

Fitoremedierea reprezintă utilizarea plantelor verzi pentru a elimina sau degrada poluanții din sol, sediment și apă cu posibilitate de transformare sau acumulare a poluanților. Fitoremedierea este o metodă alternativă ieftină, durabilă, eficientă și prietenoasă cu mediul (Raskin și colab., 2000; Gratão și colab., 2005).

Plantele acvatice utilizate în procesele de fitoremediere trebuie să îndeplinească anumite condiții :să fie ușor de cultivat, sa fie invazive, o bună adaptabilitate în anumite condiții de mediu, capacitate bună de a acumula compuși organici și anorganici și să prezinte o anumită toleranță la efectele toxice ale poluanților (Marques și colab., 2009; Usman și colab., 2013).

Fitoextracția reprezintă asimilarea compușilor organici și anorganici din sol sau din soluții apoase cu ajutorul plantelor. Această tehnologie este aplicată mai mult pentru decontaminarea solurilor (Adesodun și colab., 2010).

Tematica acestei teze de doctorat este bazată pe studiile de bioremediere a unor metale grele din soluții apoase prin tehnici de biosorbție.

2. CONTRIBUȚII ORIGINALE

2.1 Studii de biosorbție

Cercetările s-au axat pe elaborarea unei metode de fitoremediere prin utilizarea unor noi tipuri de biomase de tip celulozic. Materialul adsorbant propus pentru acest studiu a fost obținut din conuri de brad (*Abies alba*) care s-a utilizat în diferite forme: naturale, tratat chimic și imobilizat. Biosorbantul este ușor accesibil și prietenos cu mediul. Metalul greu luat în studiu a fost: cadmiul, metal cu toxicitate ridicată.

2.2. Materiale și metode

2.2.1. Biomasa obținută din conul de brad (*Abies alba*)

a. Pudră naturală

Conul de brad este un produs secundar rezultat din industria lemnului, ușor accesibil în cantități mari și ieftin din punct de vedere economic. În România, industria de prelucrarea a lemnului este larg extinsă, în special a lemnului de brad, prin urmare cantități mari de conuri de brad apar ca și produse secundare. Bradul (*Abies alba*) este un conifer care face parte din familia *Pinaceae*, răspândit preponderent în zonele muntoase (Farjon, 1984). Conul de brad a fost colectat din gradina botanică din municipiul Cluj- Napoca.

Înainte de utilizare, biomasa a fost spălată cu apă distilată în scopul de a elimina impuritățile și uscată la o temperatură de 105 °C timp de 24 h. Biomasa uscată a fost măcinată și sitată la diferite granulații (200-400-600-1200 μm), iar pentru experimentele de biosorbție s-a folosit granulația se ce situează între valorile de 200- 400 μm (Figura 1). Solzul carpelar de pe conuri a fost îndepărtat și zdrobit cu ajutorul unei moare cu bile. Biomasa pudră a fost depozitată într-un container din plastic și utilizată pentru experimentele de biosorbție.



Figura 1. Conul de brad natural pudră *Abies alba*

Pentru îmbunătățirea capacității de adsorbție a biomasei, conul de brad a fost supus tratamentelor chimice (NaOH și H₂O₂), biomasa obținută fiind utilizată pentru îndepărtarea metalelor grele din soluții apoase.

2.2.2. Prepararea soluției de metal greu

Soluția stoc de 1 g/L de Cd (II) a fost preparată prin dizolvarea sărurilor de Cd(NO₃)₂*4H₂O în apă distilată. Soluția de lucru a fost obținută din soluția etalon, obținându-se diferite concentrații de metal în intervalul de 49-240 mg/L. Soluțiile au fost ajustate cu HCl (0.1M) și KOH (0.1 M) pentru reglarea pH-lui din soluție, iar reactivii utilizați au fost de puritate analitică.

2.2.3. Rezultate experimentale obținute în studii de biosorbție

Experimentele s-au realizat prin punerea în contact a unei cantități de 4 g conuri de brad, în regim dinamic în suspensie, cu un conținut de 100 mg/L de Cd (II) la pH= 5.4, 500 rpm, temperatura ambiantă (T= 23 °C), probele fiind prelevate până la 240 minute. Pentru a stabili evoluția procesului în timp, a fost prelevată o cantitate de 500 μL de probă, colectată și filtrată cu un microfiltru de (ME celuloză 0,45 μm) iar concentrația din soluția apoasă a fost determinată cu

ajutorul spectrofotometrului de absorbție atomică (SensAA Dual GBS Scientific Equipment, Dandenong, VIC, Australia).

Pentru a evalua cantitatea reținută a ionilor de Cd (II), capacitatea de adsorbție și eficiența de îndepărtare au fost descrise de următoarele ecuații:

$$E, (\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$q_t (\text{mg} / \text{g}) = \frac{(C_i - C_f) V}{m} \quad (2)$$

unde E, (%) reprezintă eficiența, C_i și C_f concentrația inițială și finală a Cd (II) (mg / L) în soluția apoasă, q_t (mg / g) reprezintă cantitatea de Cd (II) adsorbită pe unitatea de greutate a biomasei, V (L) volumul de Cd (II) din soluție apoasă și m (g) cantitatea de biomasă (Nagy et al., 2014).

Toate experimentele au fost repetate de trei ori, valorile prezentate au fost calculate utilizând media valorilor de concentrație.

2.2.4. Caracterizarea procesului de biosorbție

În experimentele efectuate s-au urmărit stabilirea următorilor parametri, în scopul obținerii unei capacități maxime adsorbție. Parametrii studiați au fost:

- influența concentrației inițiale a ionilor de Cd (II) și Pb (II)
- influența timpului de contact;
- influența vitezei de agitare;
- influența cantității de biomasă
- influența pH-ului inițial din soluție;
- influența temperaturii;
- studiul izotermelor;
- modelarea cinetică.

2.2.5. Rezultate și discuții

2.2.5.1 Influența cantității de biomasă

Efectul cantității de biomasă are o influență importantă în procesul de biosorbție, fiind urmărite diferite cantități de biomase de la 1, 2, 3 până la 4 g, asupra absorbției de Cd (II), la o concentrație de 49 mg/L Cd (II), în suspensie, pH= 5.4, 500 rpm, temperatura ambientală de T= 23 °C. Rezultatele fiind prezentate în Figura 2.

Creșterea cantităților de biomasă, de la 1 până la 4 g, sporește eficiența îndepărtării ionilor de Cd (II) de la 79.59% până la 97.76%. Schimbările majore în eficiența de îndepărtare pot fi observate la cantitățile cuprinse între 1 și 2 g, apoi se observă o creștere de la 2 g până la 4 g. Acest lucru se poate explica prin creșterea numărului de situri disponibile pe suprafața biosorbantului și prin creșterea numărului total de grupe funcționale. Cantitățile mai mari de biomasă nu au mărit eficiența de îndepărtare, astfel cantitatea optimă de biomasă pudră pentru biosorbția ionilor de Cd (II) se dovedește a fi de 4 g.

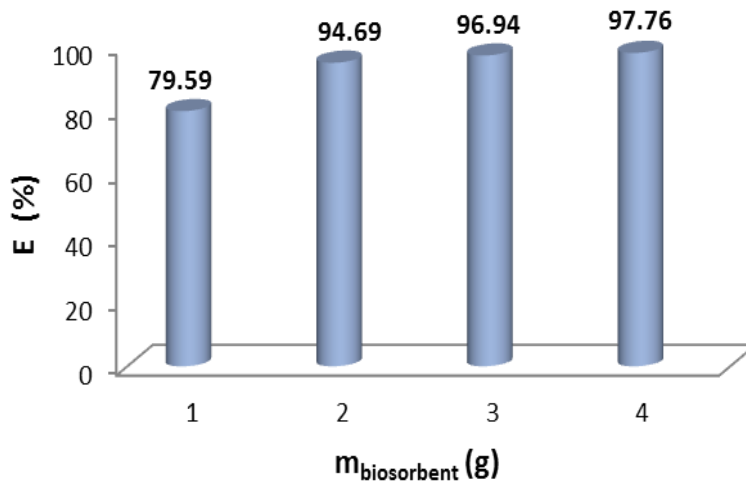


Figura. 2 Influența cantității conului de brad privind reținerea ionilor de Cd (II) asupra eficienței de îndepărtare, folosind o concentrație de $C_i = 49 \text{ mg Cd (II)/L}$, $d = 200\text{-}400 \text{ }\mu\text{m}$, 296 K , $\text{pH} = 5.4$ și 500 rpm.

2.2.5.2. Influența concentrației inițiale și timpul de contact

Biosorbția Cd (II) a fost realizată la diferite concentrații inițiale variind de la 49 la 240 mg/L în contact cu 4 g biomasă, pH initial = 5.4, viteză de agitare 500 rpm, la temperatură ambiantă (23 °C) cu 240 min de timp de contact. Experimentele au demonstrat o creștere a capacității de adsorbție odată cu creșterea concentrației inițiale până la atingerea unui maxim, care a fost urmată de o scădere a capacității de îndepărtare, rezultatele fiind prezentate în Figura 3.

Creșterea capacității de adsorbție se datorează ratei de adsorbție mai mare și utilizarea tuturor siturilor active și disponibile pe suprafața adsorbantului privind reținerea ionilor de Cd (II). Odată cu creșterea concentrației inițiale de Cd (II), scade și procesul de adsorbție datorită saturării locurilor disponibile pe suprafața biomasei.

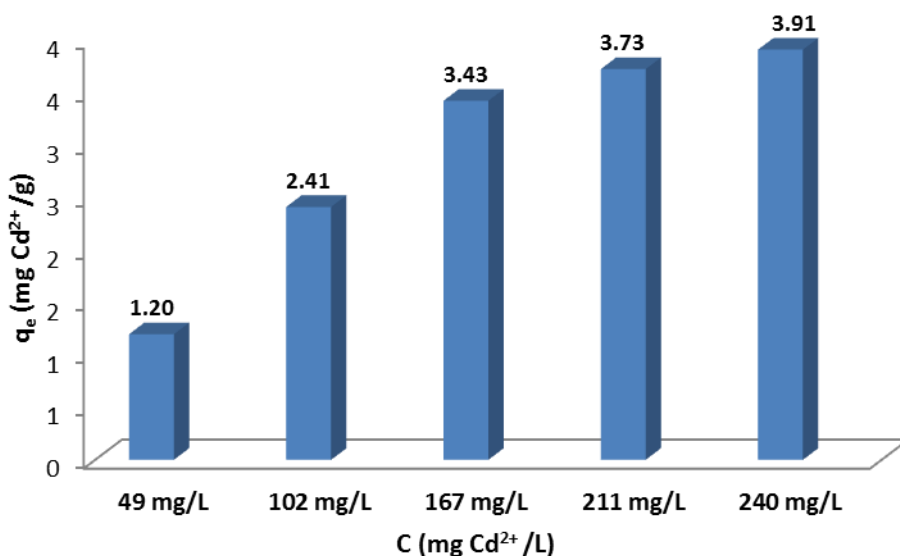


Figura 3. Influența concentrației inițiale de Cd (II), asupra capacității de adsorbție pe conurile de brad: 4 g biomasă, d = 200-400 μm, T = 23 °C, pH = 5.4 și 500 rpm.

Experimentele au fost efectuate pentru a determina timpul necesar atingerii echilibrului de adsorbție a Cd (II) pe conuri de brad pudră. Biosorbția Cd (II) a fost studiată în funcție de timpul de contact, rezultatele fiind prezentate în Figura 4. Biosorbția s-a urmărit prin scăderea concentrației ionilor de Cd (II) în soluție. Se poate observa o scădere rapidă în primele 20 minute, iar echilibrul a fost atins în mai puțin de 80 de minute. Cu toate acestea, timpul de contact în acest studiu a fost stabilit la 240 min, completând astfel procesul de biosorbție.

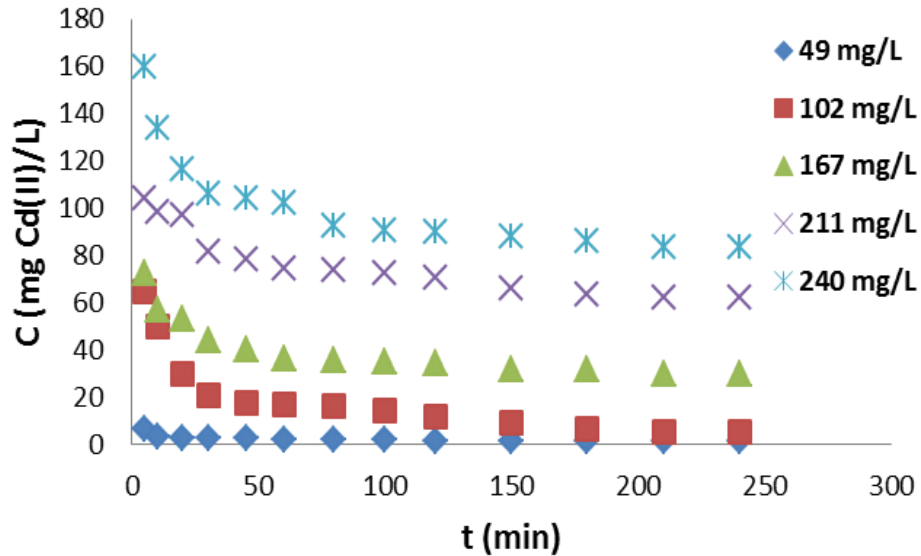


Figura 4. Influența timpului de contact și a concentrației inițiale a biomasei pe conuri de brad în reținerea ionilor de Cd (II), $d = 200-400 \mu\text{m}$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5.4$, 500 rpm.

2.2.5.3. Influența vitezei de agitare

Viteza de agitare este un parametru important, deoarece afectează capacitatea de adsorbție și influențează eficiența îndepărtării metalului. Capacitatea de adsorbție a fost de 3.48 mg / g, 3.62 mg / g și respectiv 3.68 mg / g pentru viteza de agitare 200, 400 și 500 rpm, după cum se poate observa în Figura 5. Prin urmare, toate experimentele au fost efectuate la o viteză de agitare de 500 rpm. Capacitatea de adsorbție (mg/g) a ionilor de Cd (II) a crescut odată cu creșterea vitezei de agitare, până la 500 rpm.

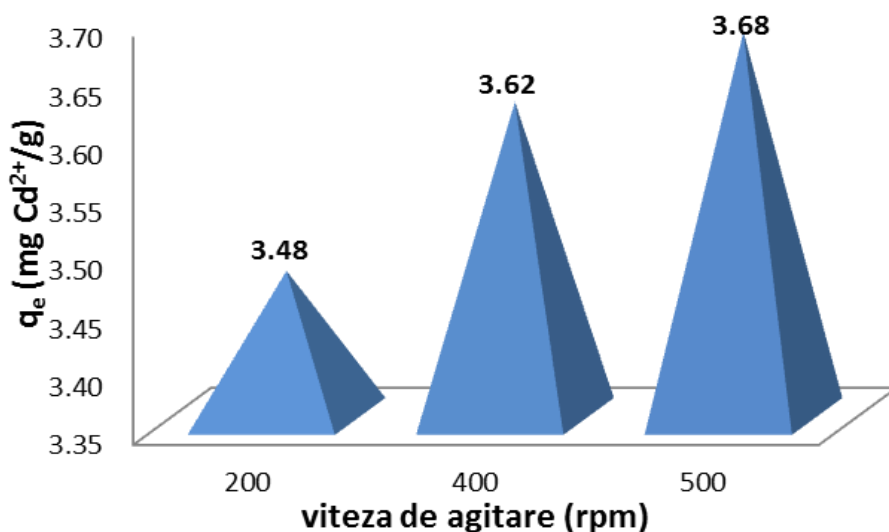


Figura 5. Influența vitezei de agitare asupra capacității de adsorbție pe conuri de brad pudră: $C_i = 49$ mg Cd(II)/L, 4 g biomasă, $d = 200-400$ μ m, $T = 23$ °C, $pH = 5.4$

2.2.5.4. Influența pH-ului inițial al soluției

PH-ul inițial al soluției este direct legat de capacitatea ionilor metalici și disponibilitatea siturilor active de pe suprafața biomasei (Hernainz și colab., 2008). Pentru studiul pH-ului au fost cercetate diferite pH-uri între 2.7 - 8.2, efectuate la concentrația inițială a Cd (II) de 49 mg/L, temperatura ambiantă ($T = 23$ °C), 500 rpm și o cantitate de 4 g biomasă. Cea mai mică eficiență de îndepărtare s-a înregistrat la $pH = 2.76$, după cum se poate observa în Figura 6. Eficiența de îndepărtare scăzută la un pH acid și se datorează protonării excesive a centrilor activi pe suprafața biosorbentului.

Odată cu creșterea pH-ului inițial se observă o creștere a eficienței de îndepărtare, deoarece suprafața de adsorbție este mai pozitivă, iar atracția electrostatică dintre ioni de metal și suprafața biomasei este în tendință de creștere, iar maximul a fost atins la pH inițial = 8.2 ($E = 98.65\%$). Nu au fost efectuate studii de $pH \geq 8.2$, pentru a evita precipitarea ionilor de Cd (II) ce influențează negativ studiile de biosorbție.

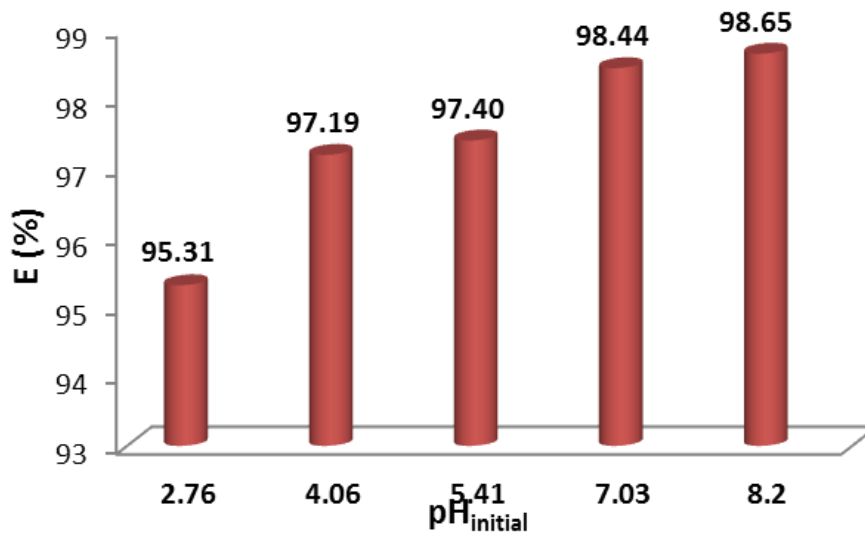


Figura 6. Influența pH-ului inițial asupra eficienței de reținerii a ionilor de Cd (II) utilizând ca biomasă conuri de brad pudră: $C_i = 49$ mg Cd(II)/L, $d = 200-400$ μ m, 4g biomasă, $T = 23$ °C și 500 rpm.

2.2.5.5. Influența temperaturii

Influența temperaturii asupra biosorbției ionilor de Cd (II) pe conuri de brad pudră a fost realizată la diferite temperaturi de la 296 K, 306 K, 316 K până la 326 K, cu concentrația inițială de 49 mg/L Cd (II), la un pH inițial de 5.4, 500 rpm și o cantitate de 4 g biomasă. Influența temperaturii asupra eficienței de îndepărtare a ionilor de Cd (II), pe conuri de brad pudră este prezentată în Figura 7. Odată cu creșterea temperaturii, eficiența de îndepărtare a ionilor de Cd (II) scade treptat, sugerând că procesul este exoterm. Nu au fost studiate temperaturii mai ridicate de 326 K deoarece începe procesul de desorbție.

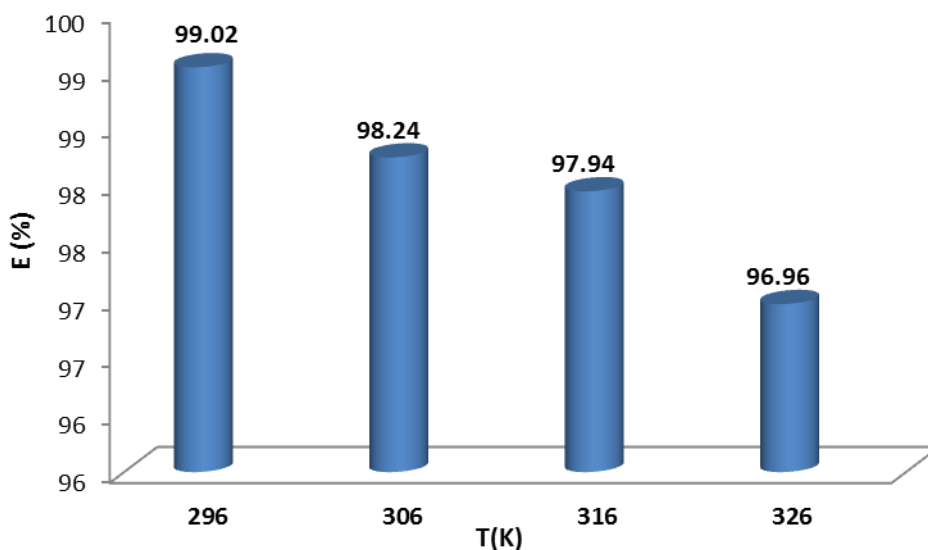


Figura 7. Influența temperaturii asupra eficienței de îndepărtare a ionilor de Cd (II) utilizând biomasa conuri de brad pudră; $C_i = 49$ Cd (II) mg/L, $d = 200-400$ μm , 4 g biomasă, pH= 5.4 și 500 rpm.

2.2.6. Modelarea cinetică a procesului de biosorbție

Pentru optimizarea procesului de adsorbție s-au luat în considerare modelele: pseudo-ordin întâi, pseudo-ordin doi, difuzia internă și externă. Regresia liniară a fost folosită pentru a determina modelul ce descrie cel mai bine procesul prin intermediul coeficienților de corelație.

2.2.6.1. Lagergren a propus o ecuație **pseudo-ordin întâi** pentru adsorbția sistemului lichid/solid, care se poate exprima prin ecuația:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Integrând ecuația de mai sus, în condițiile la limită: t de la $0 \rightarrow t$ și q_t de la $0 \rightarrow q_t$ se obține:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

unde q_e și q_t sunt cantitățile de metal adsorbite la echilibru la momentul t , în mg/g, k_1 reprezintă constanta de viteză pentru modelul cinetic-ordin, (1/min).

Modelul cinetic pseudo-ordin întâi realizat de Lagergren (1898), a fost folosit pentru a descrie procesul de adsorbție din faza lichidă-solidă, în cazul nostru a Cd (II) pe conuri de brad pudră (Lagergren, 1898).

2.2.6.2 Modelul cinetic pseudo-ordin doi

A fost realizat de Ho și McKay este folosit pentru a descrie procesul de adsorbție a fazei solide (capacitatea de adsorbție privind numărul de poziții active pe suprafața adsorbantului) (Ho și McKay, 1999).

Modelul cinetic pseudo-ordin doi, poate fi exprimat prin ecuația:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

Integrând ecuația pentru condițiile la limită: $t = 0$ la $t = t$ și $q_t = 0$ la $q_t = q_t$, se obține:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$$

Ecuația anterioară poate fi aranjată în formă liniară, astfel:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Unde q_e și q_t sunt cantitățile de poluant adsorbite (mg/g) la echilibru și la timpul t k_2 este constanta de viteză, ordinal doi (g/mg·min) (Măicăneanu și colab., 2013).

Tablelul 1. Constantele de viteză pseudo-ordin întâi și pseudo-ordin doi, valorile q_e calculate și experimentale pentru biosorbția ionilor de Cd (II) pe conuri de brad pudră (*Abies alba*) la diferite concentrații.

C (mg/L)	q_e (exp) (mg/g)	Pseudo-ordin întâi			Pseudo- order doi		
		k_1 (1/min)	q_e (calc) (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg·min)	q_e (calc) (mg/g)	R^2
49	1.20	1.93×10^{-2}	0.12	0.6728	79.07×10^{-2}	1.20	1
102	2.41	1.96×10^{-2}	0.22	0.9048	42.13×10^{-2}	2.49	0.9992

167	3.43	1.99×10^{-2}	0.97	0.8498	7.54×10^{-2}	3.47	0.9999
211	3.73	1.94×10^{-2}	1.05	0.8994	4.44×10^{-2}	3.79	0.9991
240	3.91	1.82×10^{-2}	1.34	0.8788	3.74×10^{-2}	4.00	0.9996

Comparând coeficienții de corelație R^2 pentru cele două modele cinetice, se constată că procesul de adsorbție a Cd (II) pe conuri de brad pudră este descris cel mai bine de modelul cinetic pseudo-ordin doi. Valorile q_e (cal) sunt aproape similare cu valorile q_e (exp), prin urmare sistemul este cel mai bine descris de modelul cinetic pseudo-ordin doi.

Pentru a studia procesul de transfer de masă, au fost aplicate două modele de difuzie: difuzia internă și externă.

2.2.6.3 Difuzia internă

Aceasta trece prin porii adsorbantului, fiind o etapă determinantă de viteză; constanta de difuzie prin pori poate fi calculată cu ecuația dedusă de Weber și Morris (Weber and Morris, 1963).

Tabelul 2. Constantele de viteză a difuziei în pori privind biosorbția ionilor de Cd (II) pe conuri de brad pudră pentru diferite concentrații

C (mg/L)	D (cm ² /s)	Regiunea 1, 10-45 minute		Regiunea 2, 45-150 minute		Regiunea 3, 150-240 minute	
		k_{ip}	R^2	k_{ip}	R^2	k_{ip}	R^2
		(mg/g·min ^{1/2})		(mg/g·min ^{1/2})		(mg/g·min ^{1/2})	
49	7.60×10^{-8}	0.019	0.6561	0.0028	0.8361	1.2×10^{-3}	0.7677
102	8.40×10^{-8}	0.275	0.9361	0.4580	0.9485	1.52×10^{-2}	0.7677

167	2.09×10^{-8}	0.169	0.9176	0.0229	0.8846	1.83×10^{-2}	0.7677
211	1.35×10^{-8}	0.150	0.9149	0.0468	0.8666	1.89×10^{-2}	0.7619
240	1.20×10^{-8}	0.305	0.8837	0.0731	0.7818	0.355×10^{-1}	0.7677
Intercept:		1.06 – 1.56		1.16 – 2.95		1.18 – 3.40	

2.2.6.4 Difuzia externă

Aceasta trece prin filmul de lichid de la suprafața granulei de adsorbant, putând fi considerată etapă determinantă de viteză. Constanta de difuzie poate fi calculată cu ecuația dedusă de Boyd (Măicăneanu și colab., 2013)

Tabelul 3. Constanta de viteză a difuziei prin filmul de lichid pentru Cd (II) pe conuri de brad pudră $C_1 = 49$ -240 mg/L, 4g biomasă, $d = 0.4$ mm, $T = 23$ °C, pH 5.4, 500 rpm.

C (mg/L)	k_{fd} (1/min)	Intercept	R^2
49	0.015	- 2.81	0.9058
102	0.018	- 0.85	0.9183
167	0.017	- 1.57	0.9302
211	0.016	- 1.27	0.9463
240	0.018	- 1.13	0.9437

2.2.7. Modele ale izotermelor de adsorbție

În această cercetare, datele de echilibru au fost folosite pentru studiul izotermelor Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich și Temkin fiind folosite pentru biosorbția ionilor de Cd (II) pe conuri de brad pudră (Nagy și colab., 2013; Dubinin și colab., 1947; Temkin și Pyzhev, 1940).

2.2.7.1 Izoterma Langmuir

Aceasta descrie procesul de adsorbție în strat monomolecular fără interacțiuni laterale între moleculele adsorbite pe centre de adsorbție învecinate (Langmuir, 1918).

2.2.7.2 Izoterma Freundlich

În acest caz, adsorbția are loc eterogen (centrele de adsorbție de pe suprafața adsorbantului sunt diferite atât prin natura lor, cât și din punct de vedere energetic) (Freundlich, 1906). Comparând coeficientul de corelație R^2 dintre cele două izoterme se poate concluziona că datele experimentale descriu cel mai bine echilibrul de adsorbție a izotermei Langmuir ($R^2=0.9935$). În cazul izotermei Freundlich coeficientul de corelație a avut o valoare mult mai mică decât la izoterma Langmuir ($R^2 = 0.9481$).

2.2.7.3 Izotermă Dubinin-Radushkevich

A fost, de asemenea, realizată pe baza datelor de echilibru pentru a determina natura proceselor de adsorbție fizică sau chimică (Malik și colab., 2005).

Parametrii izotermei Dubinin-Radushkevich sunt prezentate în Tabelul 4. Dacă valorile E sunt mai mici de 8, procesul de adsorbție este de natura fizică, iar dacă valorile lui E sunt cuprinse între $E < 8$ și 16 kJ mol^{-1} procesul de adsorbție este de natură chimică. În cazul nostru, energia medie obținută a fost mai mică de 8 kJ / mol^{-1} , indicând un proces fizic.

2.2.7.4 Izoterma Temkin

Presupune o scădere liniară a căldurii de adsorbție a tuturor moleculelor din stratul de acoperire logaritmic (Temkin și Pyzhev, 1940).

Luând în considerare valoarea calculată a constantei de căldură de adsorbție B, valoarea acestuia fiind mai mică decât 20 kJ mol^{-1} se poate concluziona că procesul de adsorbție este unul fizisorbție.

Tabelul 4. Constantele izotermelor de adsorbție a ionilor de Cd (II) pe conuri de brad pudră, $C_i = 49\text{-}240 \text{ mg/L}$, 4g biomasă, $d = 0.4 \text{ mm}$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 5.4, 500 rpm.

Dubinin-Radushkevich			Temkin		
β ($\text{mol}^2 \text{kJ}^2$)	E (kJ mol^{-1})	R^2	A_T (L g^{-1})	B (J mol^{-1})	R^2
2×10^{-9}	5	0.9705	2.11	7×10^{-5}	0.9923
Langmuir			Freundlich		
K_L (L/mg^{-1})	q_{\max} (mg/g^{-1})	R^2	n	K_f ($\text{mg}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} / \text{g}^{-1}$)	R^2
0.169	3.74	0.9935	3.8	1.31	0.9481

2.2.8 Rezultatele obținute în biosorbția ionilor de Pb (II) pe conuri de brad tratat și netratat cu NaOH și H₂O₂

2.2.8.1 Timpul de contact

Experimentele au fost efectuate pentru a determina timpul necesar atingerii echilibrului de adsorbție a ionilor de Pb (II) pe conuri de brad pudră netratat, acesta fiind prezentat în Figura 8.

Cantitatea adsorbită crește odată cu creșterea timpului de contact, iar echilibrul a fost atins în mai puțin de 150 de minute. Această tendință a fost observată pentru ambele tipuri de biomase tratate. Prin urmare, timpul de contact selectat a fost de 240 min și pentru celelalte experimente efectuate.

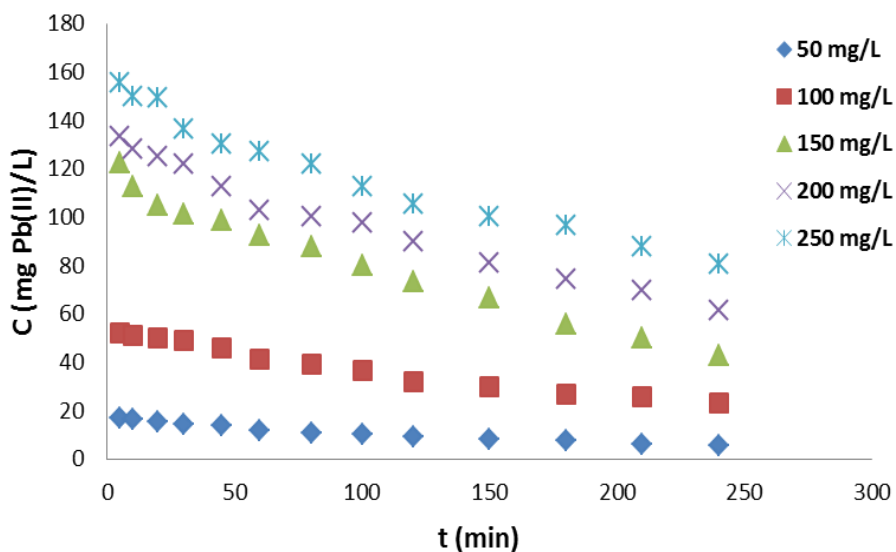


Figura 8. Influența timpului de contact a concentrației inițiale asupra adsorbției ionilor de Pb (II) pe conuri de brad pudră netratat: $C_i = 50\text{-}250$ mg Pb (II) / L, pH = 5.2, T= 23 °C, 4 g biomasă, $d = 200\text{-}400$ μm , 500 rpm

2.2.8.2 Influența concentrației inițiale a ionilor de Pb (II)

Adsorbția ionilor de Pb (II) pe diferite forme de biomasă a fost realizată la diferite concentrații inițiale variind între 50 - 250 mg /L cu 4 g conuri de brad pudră, 500 rpm la

temperatura camerei $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, timp de contact 240 de min. Creșterea capacității de adsorbție se produce ca urmare a ratei mari de adsorbție și utilizarea tuturor siturilor active disponibile pe capacității de adsorbție pentru toate cazurile. Acest rezultat sugerează că această capacitate de adsorbție crește odată cu creșterea concentrației pentru toate tipurile de biomase utilizate. Cea mai bună capacitate de adsorbție s-a înregistrat în cazul tratamentului cu NaOH.

O creștere suplimentară a concentrației ionilor metalici inițiali nu au dus la o îmbunătățire semnificativă a capacității de adsorbție datorită saturării siturilor active prezente pe suprafața biosorbentului.

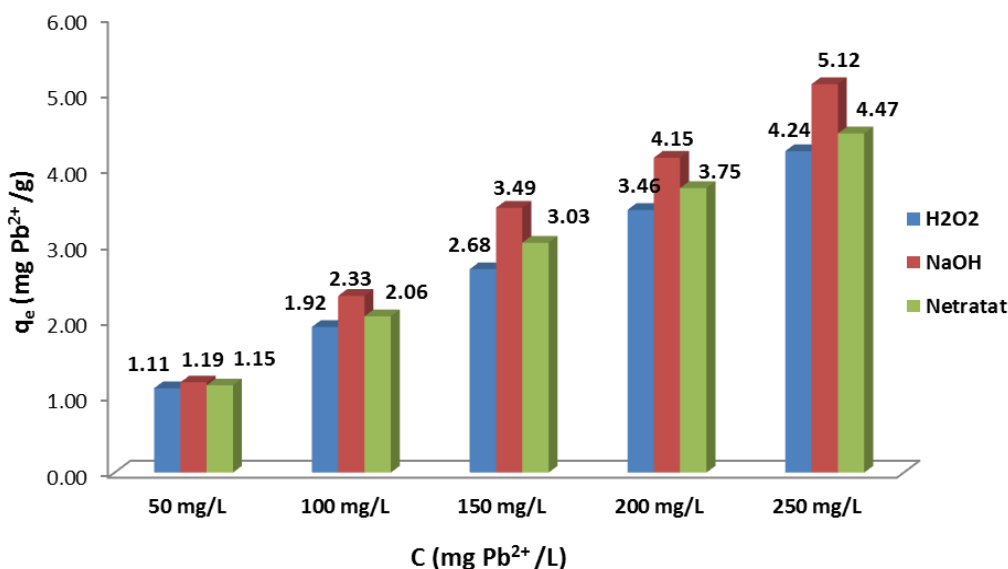


Figura 9. Influența concentrației inițiale a ionilor de Pb (II) asupra capacității de adsorbție utilizând ca biomasă conuri de brad pudră; $C_i = 50\text{-}250\text{ mg Pb (II) / L}$, 4 g biomasă, $d = 200\text{-}400\text{ }\mu\text{m}$, $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH 5.2, 500 rpm

2.2.8.3 Influența vitezei de agitare

Viteza de agitare are o influență asupra timpului necesar de contact pentru a ajunge la echilibru.

Cantitatea de Pb (II) adsorbită crește odată cu creșterea vitezei de agitare, după cum se poate observa în Figura 10. Eficiența maximă de îndepărtare a fost înregistrată la 500 rpm,

deoarece siturile active de pe suprafață biomasei asigură o disponibilitate mult mai ridicată pentru îndepărtarea ionilor de Pb (II). La viteze mai mici de agitare s-a format o dispersie inefficientă a particulelor de biosorbent în soluție privind îndepărtarea ionilor de Pb (II). Astfel viteza de agitare de 500 rpm a fost utilizată pentru toate studiile de biosorbție.

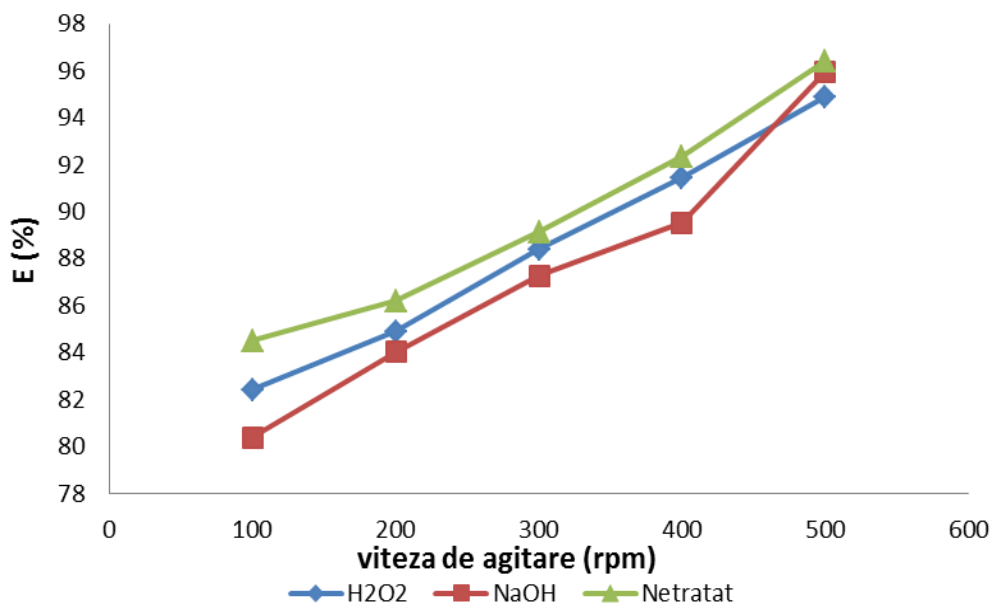


Figura 10. Influența vitezei de agitare asupra eficienței de îndepărtare pe conuri de brad pudră tratat și netratat la o concentrație de $C_i = 50 \text{ mg Pb(II)/L}$, 4 g biomasă, $d = 200\text{-}400 \text{ }\mu\text{m}$, 296 K, $\text{pH} = 5.2$

2.2.8.4 Influența pH-ului inițial a soluției de Pb (II)

Influența pH-ului asupra procesului de reținere a ionilor de Pb (II) pe conuri de brad pudră tratat și netratat are impact asupra centrilor superficiali de legare ai adsorbentului, cât și asupra procesului de ionizare a moleculelor de metal (Hubbe și colab., 2012; Hernainz și colab., 2008). Pentru studiul pH-ului inițial al soluției privind adsorbția Pb (II) pe conuri de brad pudră tratat și netratat, pH-ul studiat a fost cuprins între 2.0-7.0. Nu s-au efectuat studii de $\text{pH} \geq 7$ pentru a se evita precipitarea ionilor de Pb (II) sub formă hidroxil. Rezultatele indică faptul că maxima capacitate de adsorbție a ionilor de Pb (II) este obținută la $\text{pH} 5.2$, în toate cazurile Figura. 11. La valori de pH scăzut există o protonarea excesivă a suprafeței biomasei care produce scăderea adsorbției ionilor de Pb (II). Odată cu creșterea pH-ului, are loc deprotonarea și

chiar disocierea grupărilor funcționale în consecință cantitatea de metal greu reținută scade semnificativ, în principal datorită repulsiilor electrostatice ce apar (Șuteu și colab., 2010).

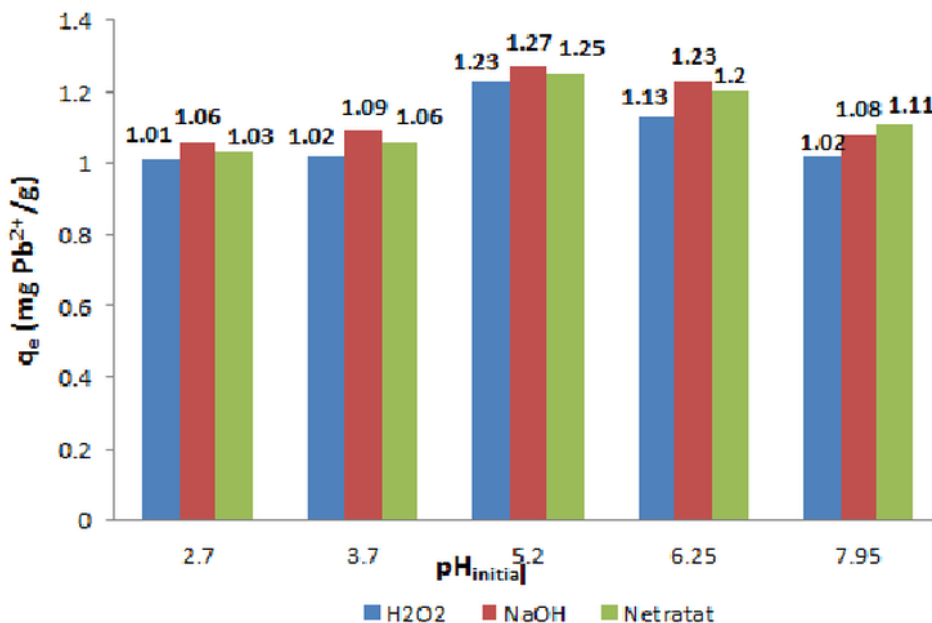


Figura 11. Influența pH-ului inițial al soluției asupra capacității de adsorbție a ionilor de Pb (II) utilizând ca biomasă conuri de brad pudră: $C_i = 50$ mg Pb(II)/L, $d = 200-400$ μ m, 4g biomasă, $T = 23$ °C și 500 rpm.

2.2.8.5 Influența temperaturii

Temperatura este un parametru important pentru procesul de adsorbție. Experimentele sunt efectuate la temperaturi diferite (296, 303, 316, 326, și 336 K) utilizând o baie de apă termostată în condiții experimentale, precum concentrația inițială de Pb (II) 50 mg / L, 4 g biomasă, cu o viteză de agitare de 500 rpm. Rezultatele obținute arată că odată cu creșterea temperaturii eficiența de îndepărtare scade ceea ce indică un proces exoterm. Temperatura optimă selectată a fost de (296 K) pentru viitoarele experimente de biosorbție. Rezultate similare au fost întâlnite și în cazul adsorbției ionilor de Cd (II) cu rumeguș de brad tratat cu NaOH (Nagy și colab. 2014).

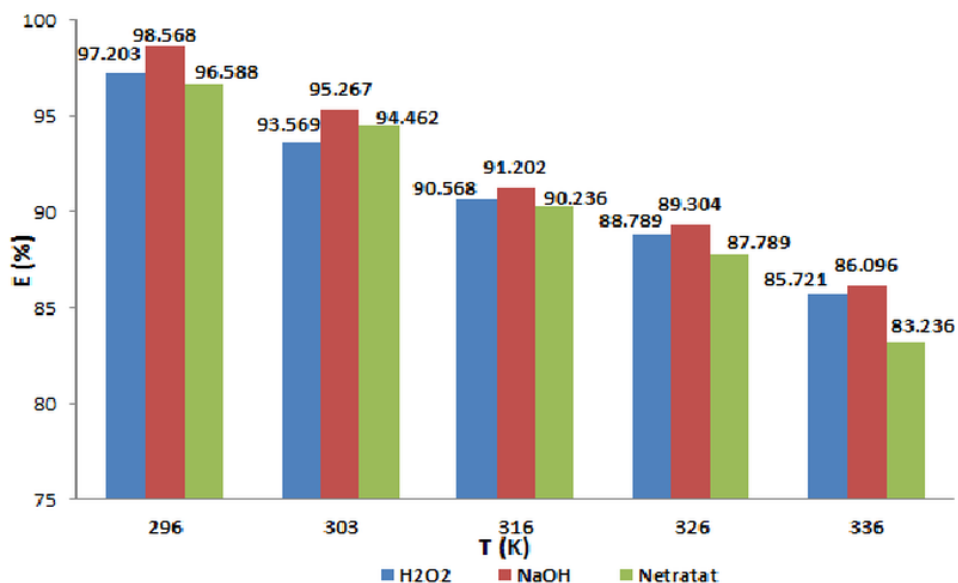


Figura 12. Influența temperaturii asupra eficienței de îndepărtare a ionilor de Pb (II) utilizând ca biomasă conuri de brad tratat și netratat chimic, $C_i = 50 \text{ mg / L}$, 4 g biomasă, $d = 200\text{-}400 \text{ }\mu\text{m}$, 296 K și 500 rpm

2.2.9. Modelarea cinetică a procesului de biosorbție pentru Pb (II)

Studiul cinetic de adsorbție este necesar, deoarece oferă informații cu privire la mecanismul de adsorbție, care este esențial pentru caracterul practic al procesului. Modelul cinetic pseudo-ordin întâi și pseudo-ordin doi, au fost efectuate din datele experimentale pentru a clarifica cinetica de adsorbție a ionilor de Pb (II) pe conuri de brad pudră tratat și netratat.

2.2.9.1 Modelul cinetic pseudo-ordin întâi

A fost realizat de Lagergren (1898) și a fost folosit pentru a descrie în cazul nostru procesul de adsorbție a ionilor de Pb (II) pe conuri de brad pudră.

Adsorbția ionilor de Pb (II) pe conuri de brad pulbere este reprezentată în Tabelul 2. În cazul modelului cinetic de pseudo-ordin-întâi s-a obținut un coeficient de corelație mai mic decât în cazul modelului cinetic de pseudo-ordin-doi, care este foarte apropiat de 1, pentru biomasă studiată.

2.2.9.2 Modelul cinetic pseudo-ordinul doi

A fost realizat de Ho și McKay este folosit pentru a descrie procesul de adsorbție a fazei solide (Ho și McKay,1999).

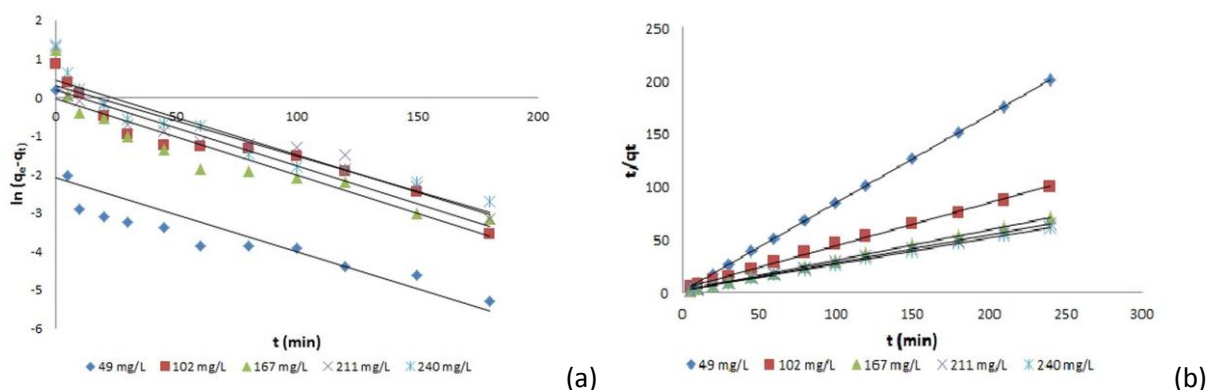


Figura 13. Modelul cinetic pseudo-ordin întâi (a) și pseudo-ordin doi (b) pentru adsorbția ionilor de Pb (II) pe conuri de brad netratat pudră; 4 g biomasă, $T = 23$ °C, $pH = 5.2$

În Figura 13 sunt ilustrate dependențele liniare obținute pentru fiecare model cinetic în parte, pentru adsorbția ionilor de Pb(II) din soluțiile apoase pe conuri de brad netratat iar parametrii cinetici caracteristici, calculați din pantele și interceptul cu ordonata a acestor dependențe. Cele două modele cinetice pseudo-ordin-întâi și pseudo-ordin-doi privind rata de adsorbție la diferite concentrații de metal este prezentată în Tabelul 2.

Comparând coeficienții de corelație R^2 pentru cele două modele cinetice, se observă că modelul cinetic pseudo-ordin-doi, descrie cel mai bine procesul de adsorbție, pentru toate tipurile de biomase.

Tabelul 5. Constantele de viteză pseudo-ordin întâi și pseudo-ordin doi, valorile q_e calculate și experimentale pentru biosorbția ionilor de Pb (II) pe conuri de brad tratat și netratat chimic (*Abies alba*) la diferite concentrații.

C (mg/L)	$q_e(exp)$ (mg/g)	Pseudo-odin întâi			Pseudo-ordin doi		
		k_1	$q_e(calc)$	R^2	k_2	$q_e(calc)$	R^2
		(1/min)	(mg/g)		(g/mg·min)	(mg/g)	
Netratat							
50	1.15	1.41×10^{-2}	0.34	0.8475	7.90×10^{-1}	1.13	0.9928
100	2.06	0.99×10^{-3}	0.45	0.8427	4.21×10^{-1}	2.10	0.9974
150	3.03	2.24×10^{-2}	0.89	0.7801	7.54×10^{-3}	3.64	0.9951
200	3.75	1.11×10^{-2}	1.34	0.8708	4.44×10^{-2}	3.95	0.9871
250	3.91	0.88×10^{-2}	2.78	0.8651	3.74×10^{-2}	4.31	0.9905
NaOH							
50	1.20	2.19×10^{-2}	0.28	0.7382	7.92×10^{-1}	1.18	0.9998
100	2.34	1.09×10^{-2}	2.20	0.8321	1.82×10^{-1}	2.39	0.9992
150	3.49	1.31×10^{-2}	2.29	0.9370	1.48×10^{-2}	3.44	0.9820
200	3.28	1.31×10^{-2}	1.68	0.9112	1.15×10^{-2}	4.37	0.9957

250	5.13	1.27×10^{-2}	2.79	0.9152	2.12×10^{-2}	5.06	0.9970
H₂O₂							
50	1.11	1.93×10^{-2}	0.125	0.6728	7.97×10^{-1}	1.10	0.9973
100	1.92	1.96×10^{-2}	1.216	0.9048	4.21×10^{-1}	2.02	0.9931
150	2.68	1.99×10^{-2}	0.972	0.8498	7.54×10^{-2}	3.24	0.9651
200	3.46	1.94×10^{-2}	1.047	0.8994	4.44×10^{-2}	3.80	0.9849
250	4.24	1.82×10^{-2}	1.343	0.8788	3.77×10^{-2}	4.05	0.9880

3. FITOREMEDIEREA COLORANTULUI CRISTAL VIOLET

3.1 Materiale și metode

3.1.1 *Salvinia natans* și condițiile de creștere

Salvinia natans L. face parte din familia *Salviniaceae* este o ferigă acvatică plutitoare și a fost aleasă ca plantă pentru realizarea procesului de fitoremediere, deoarece este o specie invazivă, se poate înmulți ușor și în condiții de laborator, rezistentă la factori de stres.

Salvinia. natans a fost crescută în sera de la Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară din Cluj-Napoca, România cu adaos de îngrășământ (Complex 3, 0. 5%). Experimentele s-au realizat cu plante în vârstă de 30 zile.

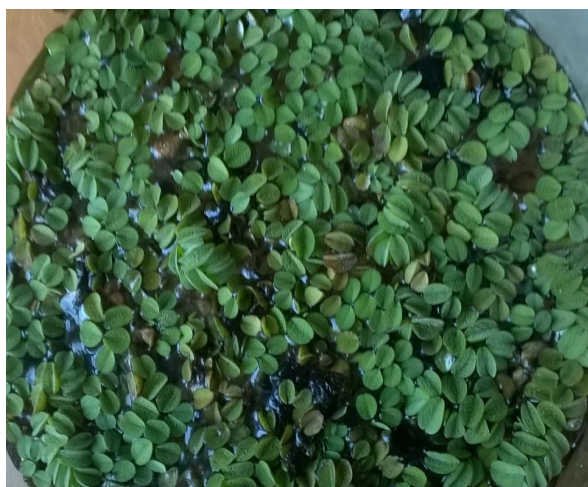


Figura 14. *Salvinia natans* plantă vie

3.1.2 Obținerea biomasei pudră din *Salvinia natans*

Înainte de utilizare *S. natans* s-a spălat de câteva ori cu apă distilată și s-a uscat la 80°C timp de 48 h. După uscare, plantă a fost măcinată și sitată utilizând site de diferite dimensiuni între 200 și 400 μm. Biomasa sitată s-a spălat cu soluție de HCl 0.01 M pentru a înlăturarea orice urmă de biomolecule solubile care pot cauza interferențe și după care s-a spălat cu apă distilată.

În final, biomasa s-a filtrat și uscat la 80 °C timp de 48 h. Biomasa pudră obținută a fost depozitată într-un container din plastic și utilizate pentru experimentele de biosorbție.

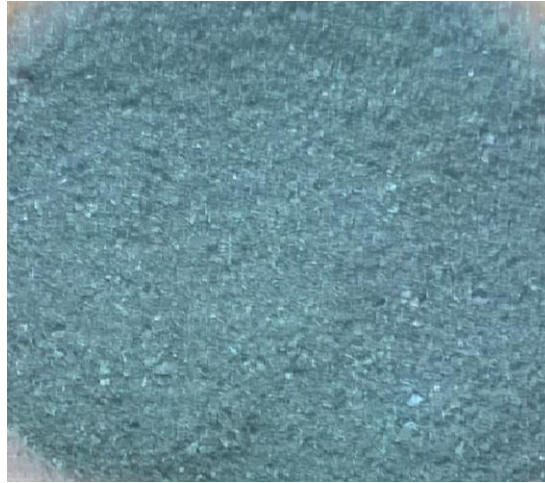


Figura 15. *Salvinia natans* pudră

3.2. Prepararea soluției colorantului de Cristal violet

Soluția stoc a fost preparată prin diluarea unei cantități de 1 g/L de CV (Merck, Germania) în apă distilată. Concentrația colorantului CV din soluțiile apoase a fost determinată prin metoda spectrofotometrică (CV A max = 590 nm) folosind un spectrofotometru UV-VIS cu dublu fascicul (UV-Vis: GBC Cintra 202). PH-ul inițial al soluției a fost ajustat prin adăugarea unei mici cantități de soluție HCl 0.1 M sau NaOH 0.1 M și apoi măsurat cu ajutorul pH-metrului. Toate substanțele chimice utilizate au fost de calitate analitică și au fost produse de Merck (Germania).

3.3. Procesul de fitoremediere

3.3.1. Metoda de fitoextracție utilizând planta acvatică Salvinia natans

Experimentele de fitoextracție s-au realizat în condiții controlate (temperatura mediului ambiant 21 - 23°C, iluminare cu o lampă cu o fotoperioadă de 14/10 h lumină/întuneric), într-un pahar Berzelius de 250 mL, ce conține 200 mL apă sintetică și 5 g de plantă acvatică proaspătă.

Plantele au fost ținute în prealabil în laborator pentru o perioadă de aclimatizare de 4 zile, în soluție nutritivă Hoagland ce are următoarea compoziție chimică: 1 mM KNO₃; 1 mM Ca (NO₃)₂·2H₂O; 1 mM NH₄H₂PO₄; 1 mM MgSO₄·7H₂O; 25 mM KCl; 12.5 mM H₃BO₃; 1 mM MnSO₄·H₂O; 1 mM ZnSO₄·7H₂O; 0.25 mM CuSO₄·5H₂O; 0.25 mM H₂MoO₄ (85% MoO₃) cu citrate de Fe (III) (Csog și colab., 2011) S-au recoltat zilnic probe de soluție apoasă pentru monitorizarea procesului de fitoextracție a colorantului.

3.3.2. Metoda de biosorbție cu biomasa pudră obținută din *Salvinia natans*

Experimentele de biosorbție s-au efectuat în suspensie prin punerea în contact a unei cantități de biomase de 0.4 g pudră obținută din 5 g plantă proaspătă, sub agitare magnetică 150 rpm, la temperatura camerei (296 K), într-o soluție de 200 ml de CV de diferite concentrații inițiale (20 - 90 mg/L), până la atingerea echilibrului. Pentru a stabili evoluția procesului de biosorbție a colorantului în timp, s-au recoltat probe de 100 μL la diferite intervale de timp. Probele recoltate au fost centrifugate timp de 10 min și s-a determinat concentrația de colorant rămasă în faza apoasă prin spectrometrie.

3.4. Caracterizarea procesului de fitoremediere

Ambele procese atât fitoextracția cât și biosorbția, au fost studiate utilizând aceleași condiții de lucru și urmărind aceiași parametri:

- b) influența concentrației inițiale a soluției de CV: $C_i = 20 - 90$ mg/L;
- c) influența pH-ului inițial = 3.0-10;
- d) influența temperaturii: $t_1 = 10$ °C, $t_2 = 23$ °C, $t_3 = 35$ °C (283-308 K).

3.5 Rezultate și discuții

3.5.1 Efectul concentrației inițiale de Cristal Violet

Concentrațiile studiate au fost între 20 - 90 mg/L de CV și rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 16. În ambele cazuri capacitatea de adsorbție a biomasei crește cu creșterea concentrației inițiale a soluției de colorant. Creșterea capacității de adsorbție se produce ca urmare a ratei de adsorbție mai mare și utilizarea tuturor site-urilor active disponibile pentru adsorbția la concentrație mai mare a colorantului. Se poate observa, că aceeași cantitate de biomasă vie în cazul fitoextracției și în cazul biosorbției are capacitate de adsorbție asemănătoare pentru toate concentrațiile.

Rezultatele experimentale obținute demonstrează faptul că capacitatea de fitoextracție a plantelor este influențată de site-urile active de pe suprafața plantei și de abilitățile de adsorbție și saturația plantei.

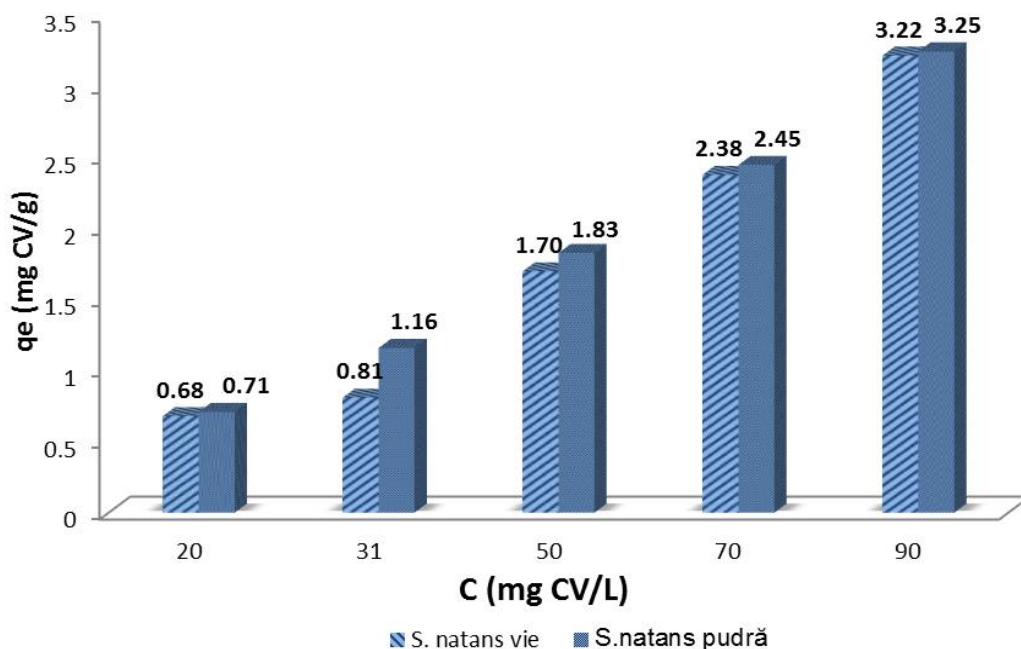


Figura 16. Influența capacității de adsorbție a colorantului CV cu planta acvatică *S.natans* pudră și vie în funcție de concentrația inițială 0.4 g biomasă, pH = 5.4, T = 23 °C, 150 rpm (biosorbție).

3.5.2. Efectul pH-ului inițial al soluției

Pentru studiul pH-ului în procesele de biosorbție și fitoextracție a colorantului CV s-au utilizat valori ale pH-ului cuprinse între 3.0 - 10. Cea mai mare eficiență de îndepărtare în cazul ambelor procese s-au obținut pentru o valoare a pH-ului inițial de 5.4 după cum se poate observa în Figura 17. La un pH scăzut ionii de H^+ concurează cu colorantul, arătând o scădere a eficienței de îndepărtare a colorantului.

La un pH ridicat, suprafața biomasei devine încărcată negativ, fapt ce poate intensifica forța electrostatică de atracție a colorantului încărcată pozitiv, ducând la o creștere a eficienței procesului de fitoextracție.

În ceea ce privește eficiența biomasei de îndepărtare a colorantului, a fost observată în diverse cazuri că posedă anumite proprietăți și caracteristici pentru a echilibra pH-ul la răspunsurile plantelor supuse stresului indus de soluție (Bligny și colab., 1997)

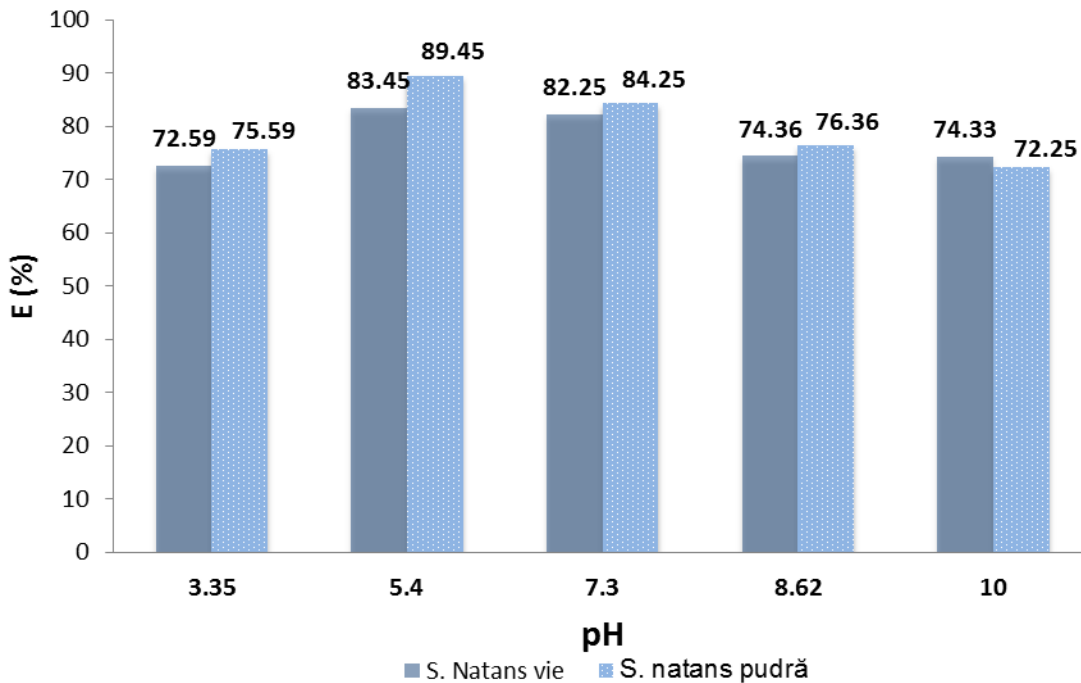


Figura 17. Influența pH-ului inițial al soluției asupra eficienței de îndepărtare a colorantului CV pentru procesele de fitoextracție și biosorbție folosind ca plantă *S. natans*, la diferite condiții $C_i = 50 \text{ mg / L}$, 0.4 g biomasă, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, 150 rpm (biosorbție).

3.5.3 Influența temperaturii

Efectul temperaturii în procesul de fitoextracție și biosorbție a colorantului CV au fost studiate la diferite valori de temperatură cuprinse între 10 - 35°C (283-308 K).

Rezultatele indică faptul că eficiența de îndepărtare a colorantului CV crește odată cu creșterea temperaturii. Rezultatele sunt prezentate în Figura 18. Odată cu creșterea temperaturii crește și eficiența de îndepărtare a colorantului CV indicând faptul că procesul de adsorbție este de natură endotermă. Este interesant faptul că procesele de fitoextracție și biosorbție sunt diferite, primul făcând referire la o plantă vie, care este supusă metabolismului. Însă, chiar dacă biosorbția este un proces fizic de echilibru de adsorbție pe o plantă uscată, tendința observată este aceeași. Acest lucru sugerează faptul că și în procesul de fitoextracție un rol hotărâtor îl are procesul de adsorbție pe suprafața rădăcinilor plantei. Creșterea temperaturii afectează solubilitatea și în particular, potențialul chimic al colorantului, care este cunoscut a fi un factor de control în procesul de adsorbție. Un număr tot mai mare de molecule pot dobândi suficient energie pentru a se supune unei interacțiuni cu siturile active la suprafață. Rezultatele obținute indică faptul că ambele procese au capacitatea de a înlătura colorantul CV din soluțiile apoase.

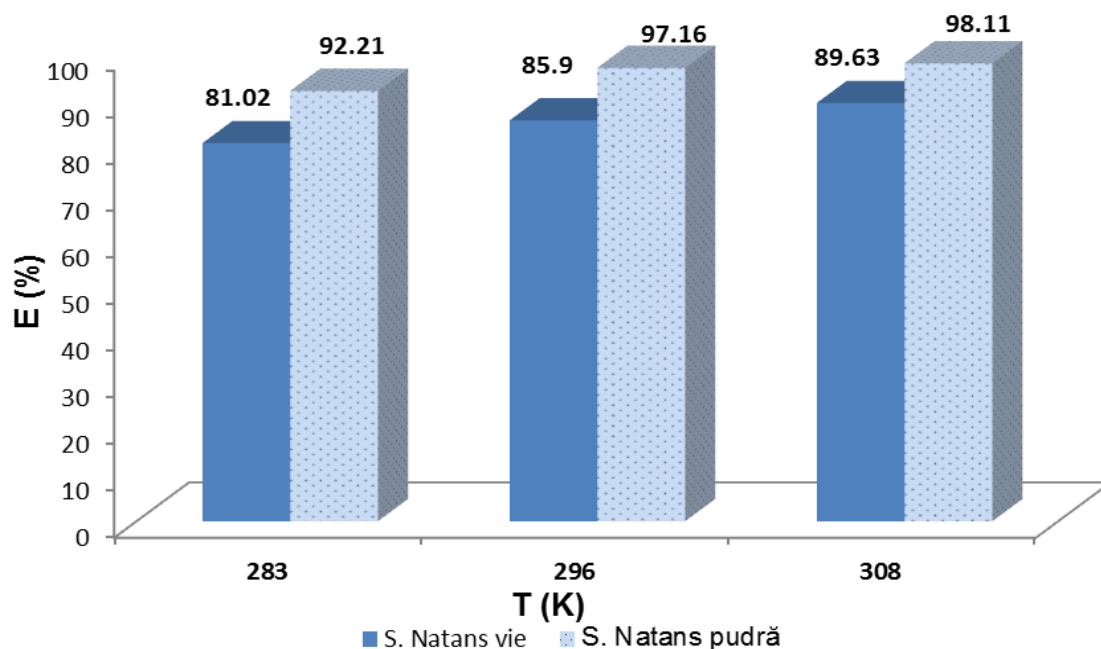


Figura 18. Influența temperaturii asupra eficienței de îndepărtare a colorantului CV pentru procesele de fitoextracție și biosorbție; $C_i = 50 \text{ mg / l}$, 0.4 g biomasă, pH 5.4, 150 rpm (biosorbție)

3.6. Studiul termodinamic pentru procesul de fitoextracție și biosorbție

Parametrii termodinamici, variația energiei libere (ΔG°), a entalpiei (ΔH°) și a entropiei (ΔS°) au fost folosite pentru a evalua procesul de biosorbție și fitoextracție a colorantului CV pe *S. natans* la diferite temperaturi (283-308 K).

Parametrii termodinamicii au fost calculați cu ajutorul constantei Langmuir (K_L), obținute la cele trei valori de temperatură studiate experimental, utilizând ecuațiile van't Hoff prezentate mai jos:

$$\ln K_d = \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (14)$$

$$\Delta G^\circ = RT \ln K_d \quad (15)$$

Unde:

ΔH° , ΔS° , ΔG° și T sunt entalpia, entropia, energia liberă Gibbs și temperatura absolută

R constanta universală a gazelor (8.3144 J/kmol).

Parametrii termodinamici sunt prezentați în Tabelul 6.

Valorile negative ale ΔG° pentru cele trei temperaturi studiate indică fezabilitatea și spontaneitatea pentru cele două procese. Scăderea valorilor ΔG° la temperaturi ridicate arată o scădere în fezabilitate. Valoarea variației energiei libere ΔG° mai mică de -15 kJ/mol sugerează prezența unor interacții predominant fizice între colorant și centrii activi de pe suprafața adsorbentului (adsorbție fizică). Efectul negativ al entropiei ΔS° semnifică o scădere a caracterului aleatoriu la interfața solid / lichid în timpul procesului de biosorbție și fitoextracție.

Valorile pozitive ale lui ΔH° indică un proces de natură endotermă și se poate datora eliminării moleculelor de apă din soluția colorantă (Shah et al., 2009).

Valorile relativ mici ale variației de entalpie sunt încă un argument în favoarea ipotezei că adsorbția colorantului CV pe *S. natans* are loc predominant prin interacții electrostatice, care nu implică ruperea și respectiv formarea de legături mari consumatoare de energie.

Tabelul 6. Valorile parametrilor termodinamici, calculate pentru adsorbția colorantului CV cu *S. natans*

	ΔS°	ΔH°	ΔG° , (kJ/mol)		
	(kJ/K·mol)	(kJ/mol)	283 K	296 K	308 K
<i>Salvinia natans</i> vie	-0.12×10^{-2}	0.012	-3.29	-3.45	-3.58
<i>Salvinia natans</i> pudră	-0.09×10^{-2}	0.010	-2.81	-2.94	-3.06

4. CARACTERIZAREA ȘI REMEDIEREA SEDIMENTULUI MARIN DIN MAREA MEDITERANĂ, PORT LIVORNO, ITALIA

4.1. Scurtă descriere a zonei de studiu

Probele de sediment au fost colectate din portul Livorno (Italia). Sedimentul marin poluat a fost dragat în februarie, 2014 de pe limita de jos a mării, la o adâncime de aproximativ 7 metri (43°33'2"N; 10°17'39"E), Figura 19. Climatul zonei studiate este unul mediteranean, caracterizat de veri calde și secetoase, iernile fiind blânde și umede (Doni și colab., 2015)



Figura 19. Harta locului de prelevare a sedimentului marin din portul Livorno

4.2. Pregătirea soluției standard a pesticidelor organoclorurate, bifenililor policlorurați și hidrocarburilor aromatice policiclice

4.2.1. Reactivi și soluția standard

Reactivii folosiți în cadrul studiului de față includ: n-hexan, n-acetona, trimetil pentan, metanol, sulfat de sodiu anhidru. Aceștia sunt reactivi cu grad analitic, obținuți de la Sigma Aldrich (Germany) și apă demineralizată.

Pentru a determina conținutul pesticidelor organoclorurate și a hidrocarburilor aromatice policiclice, sedimentul a fost uscat la temperatura camerei timp de 48 h. Soluția standard OCP care conține următorii compuși: acenaftena, acenaftilena, acenaftilena-D8, antracena, antracena-D10, benzo(a)antracena, benzo(a)pirena, benzo(b)fluorantena, benzo(g,h,i)perilena, benzo(k)fluorantena, clordan, clorpirifos, crisen, p-p'DDD, p-p'DDE, p-p'DDT, dibenz(ah)antracena, dibenz(ah)antracena-D14, dieldrin, sulfat de endosulfan, fenantren, fluoren, naftalen, PCB052, PCB101, PCB 118, PCB128, PCB138, PCB170, PCB180, PCB187, PCB194, PCB206, piren, indeno(1 2 3-cd)piren, simazin, trifluralin, au fost achiziționate prin intermediul O2SI Smart Solution, (USA).

Din soluția standard s-a preparat o soluție acetonică cu concentrația de 100 µg/mL. Recipientele folosite au fost curățate cu detergent, clătite în mod repetat cu apă deionizată, acetonă și metanol și încălzite în cuptor la 300 °C, timp de 12 h.

4.3 Studii de fitoextracție a sedimentului cu plante acvatice

În vederea cercetării stadiului de fitoextracție s-au folosit 3 specii de plante acvatice: *Cabomba aquatica*, *Vallisneria spiralis* și *Salvinia natans*. Plantele folosite în experimente au fost prelevate de la Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară din Cluj-Napoca, cu adăugare de fertilizator (Complex 3, 0.5 %). Plantele selectate pentru experimentele de fitoremediere au avut vârsta de 30 de zile. Plantele au fost ținute în condiții de laborator pentru o perioadă de aclimatizare de 4 zile în soluție nutritivă Hoagland cu proprietăți nutritive, având următoarea compoziție chimică: 1 mM KNO₃; 1 mM Ca(NO₃)₂·4H₂O; 1 mM NH₄H₂PO₄; 1 mM MgSO₄·7H₂O; 25 mM KCl; 12.5 mM H₃BO₃; 1 mM MnSO₄·H₂O; 1 mM ZnSO₄·7H₂O; 0.25

mM $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$; 0.25 mM H_2MoO_4 (85% MoO_3) cu citrat de Fe(III) (Taiz and Zeiger, 2002) ca sursă de fier, la temperatura camerei (21-23 °C) cu o foto-perioadă de 14/10 h (lumină/întuneric).

4.3.1. Materiale și metode

4.3.1.1. Metoda de fitoextracție

După aclimatizare, plantele au fost supuse procesului de fitoextracție prin adăgarea unei soluții de 100 mL de plumb rezultat din sediment și 100 mL de soluție nutritivă Hoagland. Experimentele s-au efectuat în condiții multimetale și s-au urmărit schimbările în concentrația metalelor în soluție precum și în plantele utilizate. Experimentele de fitoextracție au fost realizate în decurs de 10 zile. Concentrația de metale grele rezultate din sedimentul marin au fost analizate cu ajutorul spectrometriei de absorbție atomică (SensAA Dual GBC Echipament Științific Dandenong, VIC, Australia).

Caracterizarea procesului de fitoremediere a fost realizată prin determinarea eficienței de îndepărtare și a capacității de adsorbție, prin utilizarea următoarelor ecuații:

$$E, (\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad (1)$$

$$q_{\max} (\text{mg} / \text{g}) = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} \quad (2)$$

unde E, (%) reprezintă eficiența de îndepărtare, C_i și C_f concentrația inițială și finală de metale grele (mg/L) din soluția apoasă, coeficientul q_{\max} (mg/g) reprezintă cantitatea de metale grele adsorbite pe unitatea de greutate a plantelor V (L) volumul de metale grele din soluția apoasă și m (g) cantitatea de plantă (Nagy și colab., 2014).

4.3.2. Rezultate și discuții

4.3.2.1. Acumularea de metale în țesuturile plantelor acvatice

În studiile de fitoextracție s-a monitorizat bioacumularea de plumb și cupru cu ajutorul plantelor acvatice *Salvinia natans*, *Vallisneria spiralis* și *Cabomba aquatica*.

Cea mai mare cantitate de Cu extrasă (2.641 ± 0.014 mg/kg) a fost cea obținută cu ajutorul plantei *Salvinia natans*. Rezultatele noastre obținute sunt în concordanță cu datele din literatură, Rahman și Hasegawa (2008) au raportat faptul ca cea mai mare concentrație de arsen a fost extrasă cu *Salvinia natans*.

Tabelul 7. Cantitatea de Pb și Cu acumulate de plantele acvatice în timpul expunerii la fitoextracție pe parcursul celor 10 zile

Plante acvatice	Concentrația de metale grele	Soluția experimentală	Conținutul de Pb din plante (mg/kg DW)	Conținutul de Cu din plante (mg/kg DW)
<i>Salvinia natans</i>	3 mg/L Pb	NaCl cu Hoagland	3.328 ± 0.032	ND
	3 mg/L Pb	NaCl fără Hoagland	3.247 ± 0.020	ND
	2.8 mg/L Pb 0.8 mg/L Cu	HNO ₃ cu Hoagland	2.852 ± 0.013	2.641 ± 0.014
	3.5 mg/L Pb	HCl cu Hoagland	1.938 ± 0.013	ND
<i>Vallisneria spiralis</i>	3 mg/L Pb	NaCl cu Hoagland	3.107 ± 0.034	ND
	3.5 mg/L Pb	NaCl fără Hoagland	3.061 ± 0.028	ND
	2.8 mg/L Pb 0.8 mg/L Cu	HNO ₃ cu Hoagland	2.640 ± 0.034	2.409 ± 0.048

	3.5 mg/L Pb	HCl cu Hoagland	1.935 ±0.048	ND
	3 mg/L Pb	NaCl cu Hoagland	2.400 ±0.029	ND
	3 mg/L Pb	NaCl fără Hoagland	1.965 ±0.183	ND
<i>Cabomba aquatica</i>	2.8 mg/L Pb	HNO ₃ cu Hoagland	0.205 ±0.003	1.941±0.028
	0.8 mg/L Cu			
	3.5 mg/L	HCl cu Hoagland	1.780±0.005	ND

Concentrația de plumb din sediment a avut valoarea inițială de 3.5 mg/L, ea putând fi detectată în toate soluțiile. Concentrațiile de Pb au variat între 3 mg/kg și 0.250 mg/kg DW în diferite soluții experimentale, cea mai mare concentrație de plumb fiind acumulată de *Salvinia natans* (3.328 ±0.032 mg/kg DW), folosindu-se NaCl 36 ‰ cu soluție nutritivă Hoagland. Plantele acvatice *Vallisneria spiralis* și *Cabomba aquatica* au avut o rată foarte joasă de acumulare, demonstrând o capacitate de supraviețuire redusă în aceste condiții experimentale.

Rezultatele indică faptul că aceste plante acvatice pot acumula cantități mari de plumb și cupru în celulele lor. Aceste rezultate sunt în concordanță cu cele obținute de Dhir (2004), care a raportat că *Salvinia natans* este o plantă hiper-acumulatorare, fiind capabilă să tolereze și să bioconcentreze cantități ridicate de metale grele (Chorom și colab., 2012).

Concentrația de metale din plante variază în funcție de specie. Absorbția de metale grele cu ajutorul plantelor din sedimente are loc, fie pasiv, cu ajutorul trecerii apei prin rădăcini, fie prin transport activ, prin membrana plasmatică a celulelor epidermice din rădăcină (Favas și colab., 2014).

4.3.2.2. Determinarea metalelor grele din sedimentul marin

Concentrația de metale grele (Cu, Cr, Ni, Pb, Zn și Cd) au fost detectate din probele de sediment prin extracție, folosindu-se următoarele soluții de extracție: HCl (1M), apă distilată, NaCl cu salinitate de (36‰) și HNO₃ conc. Sedimentul marin conține metale grele în diferite

forme de oxidare, pentru determinarea concentrațiilor de metale grele s-au folosit acizii tari pentru a aduce metalele în formă de sare. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 8. Conform rezultatelor obținute cele mai mari concentrații înregistrate au fost pentru Pb în toate soluțiile de extracție, Zn doar în soluție de HNO₃, Ni în soluțiile de HNO₃ și soluție de NaCl cu salinitatea de 36 ‰, Cr în soluție de HNO₃.

Metoda folosită s-a bazat pe cântărirea unei probe de 200 g de sediment care a fost agitată timp de 6 ore în 200 mL de soluții de extracție. La sfârșitul perioadei, suspensia a fost filtrată și analizată cu ajutorul spectrofotometrului de absorbție atomică (SensAA Dual GBS Scientific Equipment, Dandenong, VIC, Australia).

Tabelul 8. Concentrațiile metalelor grele din cele patru soluții de extracție

Soluțiile de extracție	Cu mg/L	Pb mg/L	Zn mg/L	Ni mg/L	Cd mg/L	Cr mg/L
HCl 1M	ND	3.5	0.51	1.8	0.20	0.42
H ₂ O	ND	0.57	0.038	0.26	0.055	0.028
NaCl 36 ‰	ND	2.52	0.040	1.99	0.33	0.33
HNO ₃ Conc.	0.48	2.35	2.74	2.48	0.44	2.274

4.3.2.3. Determinarea pesticidelor organoclorurate, hidrocarburilor aromatice policiclice și bifenili policlorurați

Determinările experimentale au urmărit gradul de contaminarea a sedimentului marin cu compuși organici și anume: pesticide organoclorurate, hidrocarburi policiclice aromatice, bifenilili policlorurați și alți poluanți organici persistenti. Distribuția pesticidelor din sedimentul prelevat este prezentat în Figura. 20.

Analiza hidrocarburilor aromatice policiclice din sediment indică prezența a șapte hidrocarburi detectați peste limitele admise: benzo(a)antracen, benzo(a)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, benzo(g,h,i)perilen, dibenzo(a,h)antracen. Benzo(b)fluorantenul a fost găsit în cea mai mare concentrație în probele de sediment în toate pesticidele studiate, cu nivelul de 0.2633 ng/g.

Hidrocarburile clorurate sunt de origine antropogenă. Hidrocarburile clorurate pot fi regăsite în sedimentele de adâncime și sunt mai ușor absorbite în particulele sedimentare.

În mediul marin ele pot proveni din diverse surse: pirolitic (incendii de pădure, erupții vulcanice, incinerarea deșeurilor și arderea de combustibili fosili), petrogen (din petrol și derivații săi fracționari) sau diagenetic (transformare diagenetică a precursorilor biogenici din sedimentele marine) (Nikolaou și colab., 2009). Ele sunt caracterizate de o toxicitate ridicată, persistența și abilitatea de bioacumulare în cadrul mediului înconjurător (Boonyatumanond și colab., 2007).

Rezultatele monitorizării pesticidelor organoclorurate din sedimentul marin analizat evidențiază faptul că acești compuși se înscriu în limitele de variabilitate ce caracterizează componentele abiotice ale ecosistemului marin. Compușii reprezentativi din acest grup includ DDT, aldrin, dieldrin, endrin, heptaclor, lindan și hexaclorbenzenul, fiind însă situați sub limita de detecție. Absența aldrinei în probele de sediment analizate poate fi atribuită diminuării folosirii lor în zonă precum și capacității lor de descompunere în mediul înconjurător. În urma implementării planului convenției de la Stockholm, în ceea ce privește poluanții organici persistenti (POP), în anul 2001, o parte din poluanți au fost eliminați pentru utilizare.

Bifenililor policlorurați (PCB) au o rată mai mică de clorură (tri și tetraclorobifenili) sunt cei care au puterea de retenție cea mai mare din solurile contaminate (Erickson, 1997). De asemenea, s-a observat o creștere în concentrația de PCB101 (20 %), PCB 138 (40 %), PCB170 (41 %), PCB 180 (45 %) și PCB 194 (64 %). În probele de sediment prelevate, majoritatea bifenililor policlorurați au fost sub limita detectabilă. Aceștia au prezentat o solubilitate mică în apă (0.0027–0.42 ng/L), având caracteristici de hidrofobie (Gomes și colab., 2014).

CONCLUZII GENERALE

Rezultatele obținute demonstrează posibilitatea de utilizare a unor metode de fitoremediere în depoluarea apelor și a sedimentului marin. Eliminarea metalelor grele prin biosorbție este o metodă alternativă de succes în remedierea apelor uzate. Succesul metodei depinde de găsirea unor biosorbbanți ușor accesibili cu capacitate mare de adsorbție.

Cercetarile din această teză demonstrează că biomasa de conuri de brad pudră (*Abies alba*) s-a dovedit a fi un adsorbant foarte eficient și promițător pentru îndepărtarea ionilor de Cd (II) și Pb (II) din soluțiile apoase. Această biomasă este disponibilă pe scară largă fiind un material natural, este stabil structural și prietenos cu mediul.

S-au studiat parametrii procesului de biosorbție, Rezultatele cele mai bune obținându-se la o concentrație de 49 mg/L ioni de Cd (II), în timp ce pentru Pb (II) a fost de 50 mg/L, cu o cantitatea optimă de biomasă de 4 g, pentru ambele metale, la un pH = 8.2 pentru Cd (II) și la un pH = 5.2 pentru Pb (II), la temperatura de 296 K, pentru ambele cazuri. Pentru toate cazurile de biosorbție, timpul de contact necesar stabilirii echilibrului de adsorbție a fost de 240 minute pentru reținerea ionilor de Cd (II) și Pb (II).

În scopul determinării mecanismului de adsorbție s-au determinat următoarele tipuri de izoterme: (Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich și Temkin). S-au efectuat și studii de modelare cinetică (pseudo-ordin 1 și pseudo-ordin 2, difuzia prin pori și difuzia prin filmul de lichid). Rezultatele au demonstrat că procesului de adsorbție este descris cel mai bine de izoterma Langmuir ($R^2 = 0.9935$), pentru toate cazurile. În urma valorilor obținute de energia liberă de activare izotermele Dubinin-Radushkevich și Temkin descriu procesul ca fiind unul de natură fizică, pentru ambele cazuri.

În cazul utilizării *Salviniei natans*, atât sub formă de pudră cât și plantă vie s-a testat pentru eliminarea colorantului CV din soluțiile apoase. Capacitatea de îndepărtare depinde de concentrația inițială a soluției, cantitatea de biomasă, pH-ul initial al soluției și temperatura. Rezultatele experimentale privind variația capacității de adsorbție pentru cele două procese de fitoremediere, sugerează faptul că ambele procese au rol hotărâtor. Comparând cele două procese aplicate în acest studiu se constată că *S. natans* pudră are o capacitate mult mai mare de

adsorbție, față de planta vie, datorită suprafeței mari și omogene a plantei și faptul că nu este un proces metabolic.

În a patra parte a tezei s-a analizat și caracterizat sedimentul marin din portul Livorno (Italia). În scopul aplicării metodei de fitoremediere s-au determinat din sedimentul marin concentrația de metale grele, de compuși organici și pesticide. Concentrații mari de metal greu s-au găsit în cazul plumbului și a cuprului. Posibilitatea de fitoextracție a fost studiată pentru elaborarea unei metode de remediere, aplicabilă pentru sedimentul marin. În vederea eliminării metalelor grele din sedimentul prelevat, s-au studiat posibilitățile de utilizare a trei plante acvatice: *Salvinia natans*, *Vallisneria spiralis* și *Cabomba aquatica*. Acestea s-au dovedit eficiente, în mod special în absorbția plumbului. Cantitatea de metale grele acumulate în plante prezintă un potențial pentru decontaminarea apelor contaminate cu Pb.

Benzo(b)fluorantenu a fost găsit în cea mai mare concentrație în probele de sediment, în toate pesticidele studiate, cu nivelul de 0.2633 ng/g. Concentrația de benzo(a)antracen, benzo(a)fluoranen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, benzo(g,h,i)perilen, dibenzo(a,h)antracen a fost mai scăzută decât cea de benzo(b)fluoranten în toate probele de sediment studiate. Rezultatele cercetării demonstrează posibilitatea de a utiliza planta *S.natans* în scopul fitoremedierii sedimentului marin studiat.

Tehnicile de bioremediere investigate, biosorbția și fitoextracția cu diferite biomateriale pot fi un punct de pornire privind aplicarea practică a acestor metode în vederea reducerii poluării mediului cu diferiți compuși organici și anorganici.

MULȚUMIRI

Această lucrare este rezultatul cercetării doctorale ce a fost posibilă prin sprijinul financiar oferit prin Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013, cofinanțat prin Fondul Social European, în cadrul proiectului POSDRU/159/1.5/S/132400, cu titlul “Tineri cercetători de succes – dezvoltare profesională în context interdisciplinar și internațional”

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- Abdel-Halim, E.S., Al-Deyab, S.S., 2012. Chemically modified cellulosic adsorbent for divalent cations removal from aqueous solutions. *Carbohydr. Polym.*, 87:1863-1868.
- Adesodun, J.K., Atayese, M.O., Agbaje, T., et al., 2010. Phytoremediation potentials of sunflowers (*Tithonia diversifolia* and *Helianthus annuus*) for metals in soils contaminated with zinc and lead nitrates. *Water Air Soil Pollut.*, 207:195-201.
- Ahalya, N., Ramachandra, T.V., Kanamadi, R.D., 2003. Biosorption of Heavy Metals. *Res. J. Chem. Environ.*, 7(4).
- Blázquez, G., Martín-Lara MA., Dionisio-Ruiz E., Tenorio G., Calero M., 2012. Copper biosorption by pine cone shell and thermal decomposition study of the exhausted biosorbent. *J Ind Eng Chem*, 18:1741–1750.
- Bligny R, Gout E, Kaiser W, Heber U, Walker D, Douce R. pH regulation in acid-stressed leaves of pea plants grown in the presence of nitrate or ammonium salts: studies involving ³¹P NMR spectroscopy and chlorophyll fluorescence. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA). Bioenergetics*, 1997;1320, 142-52.
- Boonyatumanond, R., Wattayakorn, G., Amano, A., Inouchi, Y., Takada, H., 2007. Reconstruction of pollution history of organic contaminants in the upper Gulf of Thailand by using sediment cores: first report from Tropical Asia (TACO) project. *Mar. Pollut. Bull.* 54: 554–565.
- Chorom, M., Parnian, A., Jaafarzadeh, N., 2012. Nickel removal by the aquatic plant (*Ceratophyllum demersum* L). *Int. J. Environ. Sci. Dev.* 3.(4), 372.
- Csog A, Mihucz VG, Tatar E, Fodor F, Virag I, Majdik C, et al. Accumulation and distribution of iron, cadmium, lead and nickel in cucumber plants grown in hydroponics containing two different chelated iron supplies. *Journal of plant physiology* 2011;168:1038-44.
- Dhir, B.P., Sharmila, P., Saradhi, P.P., 2004. Hydrophytes lack potential to exhibit cadmium stress induced enhancement in lipid peroxidation and accumulation of proline. *Aquatic Toxicol.* 66:141–147.

- Doni, S., Macci, C., Peruzzi, E., Iannelli, R., Masciandaro, G., 2015. Heavy metal distribution in a sediment phytoremediation system at pilot scale. *Ecological Engineering*. 81: 146–157.
- Dubinina, M.M., Zaverina, E.D., Radushkevich, L.V., 1947. Sorption and structure of active carbons adsorption of organic vapours. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* 2:1351–1362.
- El-Hasan, T., Al-Omari, H., Jiries, A., Al-Nasir, F., 2002. Cypress tree (*Cupressus sempervirens* L.) bark as an indicator for heavy metal pollution in the atmosphere of Amman City Jordan. *Environ. Int.* 28:513–519.
- Eren, E., Cubuk, O., Ciftci, H., Eren, B., Caglar, B. 2010. Adsorption of basic dye from aqueous solutions by modified sepiolite: equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Desal.*, 252, 88 – 96.
- Erickson, M.D., 1997. *Analytical Chemistry of PCBs*, CRC Press, Boca Raton, Florida. pp.87.
- Farjon A 1984 *Pines*. 2nd edition 2005, E. J. Brill, Leiden. ISBN 90-04-13916-8.
- Favas, J.C., João Pratas, J., Varun, M., D'Souza, R., S. Pau. M., 2014. Accumulation of uranium by aquatic plants in field conditions: Prospects for phytoremediation. *Sci.Total Environ.* 470-471, 993-1002.
- Freundlich, H.M.F., 1906. Uber die adsorption in losungen, *Zeitschrift fur Physicalische Chemie*(Leipzig), 57 A, 385-470.
- Gomes, H.I., Dias-Ferreira, C., Ottosen, M.L., Ribeiro, B., 2014. Electrodialytic remediation of polychlorinated biphenyls contaminated soil with iron nanoparticles and two different surfactants. *J. Colloid Interf. Sci.* 433:189–195.
- Gratão, P.L., Prasad, M.N.V., Cardoso, P.F., Lea, P.J, Azevedo, R.A., 2005. Phytoremediation: green technology for the cleanup of toxic metals in the environment. *J. Plant. Physiol.*, 17:53-64 2005.
- Hernainz, F., Calero, M., Blazquez, G., Martin-Lara M.A., Tenorio, G., 2008. Comparative study of the biosorption of cadmium(II), chromium(III) and lead(II) by olive stone. *Environ Prog Sustain.* 27, 469–477.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *ProcessBiochem.* 34:451–465.
- Hubbe, M.A., Beck, K.R., O'Neal, W.G., Sharma, Y.Ch., 2012. Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: a review. 2. Dyes, *BioResources.* 7(2), 2592 – 2687

- Laasri, L., Elamrani, M., Cherkaoui., 2007. Removal of Two Cationic Dyes from a Textile Effluent by Filtration-Adsorption on Wood Sawdust, *Env Sci Pollut Res*, 14 (4), pag. 237-240.
- Lagergren, S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24(4):1-39.
- Langmuir, I., 1918. "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 40, No. 9, pp. 1361-1367.
- Malik, UR., Hasany, SM., Subhani, M.S., 2005. Sorptive potential of sunflower stem for Cr(III) ions from aqueous solutions and its kinetic and thermodynamic profile. *Talanta* 66:166–173.
- Marques, A., Antˆnio, O., Rangel, S., Paula, M.L., 2009. Remediation of Heavy Metal Contaminated Soils: Phytoremediation as a Potentially Promising Clean-Up Technology, *Critical Reviews. Environ. Sci. Technol.*, 39:622–654.
- Măicăneanu A., Stanca M., Burcă S., Indolean C., 2013. *Tehnologie chimică organică. Tehnologii de depoluare a mediului. Aplicații de laborator*. Editura Presa Universitară Clujeană.
- Nagy, B., Maicaneanu, A., Indolean, C., Burca, S., Silaghi-Dumitrescu, L., Majdik, C., 2013. Cadmium (II) Ions Removal from Aqueous Solutions Using Romanian Untreated fir Tree Sawdust – a Green Biosorbent *Acta Chim Slov.*, 60:263-273.
- Nagy, B., Mănzatu, C., Maicaneanu, A., Indolean, C., Silaghi-Dumitrescu, L., Majdik C., 2014. Effect of alkaline and oxidative treatment on sawdust capacity to remove Cd (II) from aqueous solutions: FTIR and AFM study. *J Wood Chem Technol*, 34:301–311.
- Naiyaa, K., Bhattacharya, AK., Mandal, S., Das, SK., 2009. The sorption of lead(II) ions on rice husk ash. *J Hazard Mater* 163:1254–1264.
- Nikolaou, A., Kostopoulou, M., Lofrano, G., Meric, S., 2009. Determination of PAHs in marine sediment: analytical methods and environmental concerns. *Global Nest J.* 11:391–405.
- Peternele, WS., Winkler-Hechenleitner, AA., Gomez Pineda, EA., 1999. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto functionalized formic lignin from sugar bagasse. *Biores Technol* 68:95–100.

- Rahman, M. A., Hasegawa, H., Ueda, K., Maki, T., 2008. Influence of phosphate and iron ions in selective uptake of arsenic species by water fern (*Salvinia natans* L.). *Chemical Engineering Journal*. 145:179-184.
- Raskin, I., Ensley, D., 2000“Phytoremediation of toxic metals: Using plants to clean up the environment.” John Wiley and Sons New York.
- Salem, IB., Sghaier, H., Trif, H., Héni, S., Khwaldia K, et al. 2012. Isolation and characterization of a novel *Micrococcus* strain for bioremediation of strontium in radioactive residues. *Afr J Microbiol Res* 64: 851-858.
- Shah, B. A., Shah, A. V. and Singh, R. R. 2009. Sorption isotherms and kinetics of chromium uptake from wastewaters using natural sorbent material. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 6, 77.
- Şuteu, Daniela., Maluţan, T.,. Bîlbă, D., 2010. Removal of reactive dye Brilliant Red HE- 3B from aqueous solutions by industrial lignin: Equilibrium and kinetics modelling, *Desalination*. 225(1-3), 84- 90.
- Temkin, M.J., Pyzhev, V., 1940. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physiochim* 12:217–222.
- Usman, R.A., Alkredaa, R., Al-Wabel, M.I., 2013. Heavy metal contamination in sediments and mangroves from the coast of Red Sea: *Avicennia marina* as potential metal bioaccumulator. *Ecotox. Environ. Safe.*, 97:263–270.
- Weber, W. J., and J. C Morris. 1963. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 89, 31-60.