



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00399

(22) Data de depozit: 11/07/2022

(41) Data publicării cererii:
30/01/2024 BOPI nr. 1/2024

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE
ASACHI" DIN IAȘI, STR. PROF. DR. DOC.
DIMITRIE MANGERON NR. 67, IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:
• GAVRILESCU MARIA, SOS. PĂCURARI
NR. 36, BL. 555, SC. D, ET. 1, AP. 2, IAȘI, IS,
RO;
• COZMA PETRONELA,
STR. TEODOR CODRESCU, NR. 7B, BL. B1,
SC. B, ET. 1, AP. 4, IAȘI, IS, RO;
• DIACONU MARIANA,
BD. TUDOR VLADIMIRESCU, NR. 16A,
BL. P14, SC. E, AP. 3, IAȘI, IS, RO;
• UNGUREANU-COMĂNIȚĂ
ELENA-DIANA, STR. FĂNTĂNILOR, NR. 43,
BL. B14, ET. 3, AP. 36, IAȘI, IS, RO;

• MINUȚ MARIANA, SAT BÎRGĂUANI,
COMUNA BÎRGĂUANI, NT, RO;
• VASILACHI IONELA-CĂTĂLINA,
SAT RĂZBOIENI, COMUNA ION NECULCE,
TÂRGU FRUMOS, IS, RO;
• PAIU MARIA, SAT UNGHENI,
COMUNA UNGHENI, IS, RO;
• HLIHOR RALUCA-MARIA,
ALEEA MIHAIL SADOVEANU, NR. 59G,
BL. C3, ET. 5, AP. 66, IAȘI, IS, RO;
• BULGARIU LAURA, STR. SERG. GRIGORE
IOAN, NR. 7, BL. A2, ET. 4, AP. 17, IAȘI, IS,
RO;
• BRÎNZĂ MARIA, BD. CHIMIEI, NR. 55,
BL. G22, ET. 4, AP. 20, IAȘI, IS, RO;
• SIMION ISABELA- MARIA,
STR. GRIGORE T. POPA NR. 12, AP. 20, IAȘI,
IS, RO

(54) PROCEDEU INTEGRAT DE RECUPERARE PRIN FITOMINARE A UNOR METALE CRITICE DIN SOLURI POLUATE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de recuperare prin fitominare a unor metale grele deficitare cum sunt Ni, Co și Cu, considerate ca materii prime critice cu importanță strategică și economică ridicată, din surse sub-economice reprezentate de soluri poluate, concomitent cu bioremedierea acestora. Procedeu conform invenției are următoarele etape:

a) solul uscat, poluat artificial cu Ni, Co și Cu în domeniul de concentrații 30...314 mg/kg, se lasă 7 zile la echilibrat cu concentrația de ioni de metal, apoi se seamănă cu semințe de știr *Amaranthus retroflexus* L. Pentru fitoextracția metalelor grele din solul poluat, creșterea plantelor realizându-se pe o perioadă de 40 zile în condiții de seră,

b) recoltarea plantelor după perioada de creștere, spălarea acestora cu apă și prelucrarea biomasei prin incinerarea acesteia într-un cuptor de combustie la temperatura de 550°C timp de 4 ore în vederea recuperării metalelor prin hidroliză (digestie) chimică folosind

HNO_3 69% și HClO_4 70% în raport de 3 : 1, de unde rezultă o cantitate totală de metal preluată de plantă din rădăcini, tulpini și frunze după cum urmează: Ni(II): 12...37 mgNi/kg de plantă, Co(II): 16...283 mgCo/kg de plantă și Cu(II): 3...81 mgCu/kg de plantă.

Revendicări: 2

Figuri: 2

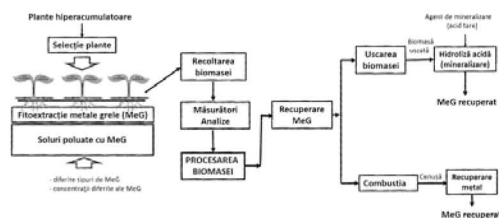


Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2022 399
Data depozit 11-07-2022

PROCEDEU INTEGRAT DE RECUPERARE PRIN FITOMINARE A UNOR METALE CRITICE DIN SOLURI POLUATE

Invenția se referă la un procedeu de recuperare a unor metale grele deficitare, considerate ca materii prime critice, din surse subeconomice reprezentate de soluri poluate, concomitent cu bioremedierea acestora. Termenul de materie primă critică este utilizat pentru acele materiale care au o importanță strategică și economică ridicată, dar sunt extractibile și disponibile în cantități foarte limitate prin metode tradiționale de extracție, cum ar fi minerit, cu potențial de a induce riscuri în lanțul de aprovizionare. Importanța din punct de vedere economic se referă la faptul că aceste materiale critice sunt utilizate în aproape orice tip de proces industrial de fabricație. Unele metale grele, precum cobaltul, cuprul, magneziul, cromul, metalele din grupa platinei, vanadiul etc. sunt clasificate drept materii prime critice, împreună cu altele precum cadmiul, nichelul, aurul, cu importanță economică mare în Europa, deoarece producția extractivă a acestora în Uniunea Europeană reprezintă doar 8,6% din totalul producției mondiale (COM 490, 2017; JRC, 2017).

Contaminarea solului cu metale grele reprezintă o problemă cu impact major la nivel global din cauza caracterului nebiodegradabil al acestora, toxicității și mobilității, a gradului mare de persistență și capacității de a se bioacumula în lanțul trofic (Kumar și colab., 2021; van der Voet și colab., 2013). Este cunoscut faptul că există numeroase zone poluate cu metale grele care generează impacturi negative asupra fertilității solului, a randamentului producției agricole și activității microbiene din sol, inhibă activitatea enzimatică, reduce populațiile și diversitatea faunei sălbatice, provoacă infertilitatea solului și intensifică procesele erozive (Giller și colab., 1998; Vigil și colab., 2015). Din aceste motive, poluarea cu metale grele generează impacturi și riscuri semnificative atât pentru mediu, cât și pentru sănătatea animalelor și a oamenilor. Odată intrate în țesuturi prin intermediul lanțului alimentar, metalele grele pot afecta funcționarea normală a componentelor celulare vitale. Prin urmare, remediarea contaminării solurilor este de o importanță capitală pentru



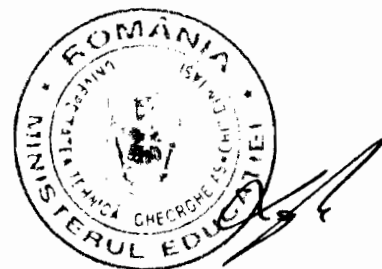
[Handwritten signature]

a preveni contaminarea intensă cu metale grele a mediilor terestre, atmosferice și acvatice și pentru a atenua gradul de contaminare a solurilor.

Omenirea folosește o varietate din ce în ce mai mare de metale și în cantități mai mari. Ca urmare, există o preocupare tot mai mare la nivel mondial cu privire la disponibilitatea pe termen lung a aprovizionării sigure și adecvate cu metalele necesare societății. De asemenea este cunoscut faptul că anumite metale sunt critice din punctul de vedere al disponibilității resurselor, în condițiile în care sunt cele de importanță economică crescândă și a căror lipsă poate induce impacturi și riscuri majore asupra economiei, mult mai mari comparativ cu majoritatea celorlalte materii prime. Europa se confruntă cu un risc tot mai mare de a-și aproviziona economia cu numeroase metale necesare în procesele de fabricație, deoarece aprovizionarea cu metale critice este adesea condiționată de dinamica pieței sau de schimbările geo-politice. Importanța materiilor prime critice este evidențiată de Comisia Europeană prin aceea că: sunt legate de toate industriile pe toate etapele lanțului de aprovizionare, dezvoltarea economică și calitatea vieții se bazează pe accesul la un număr tot mai mare de materii prime, materiile prime sunt strâns legate de tehnologiile curate și de mediu. În acest context este vitală recuperarea metalelor grele din sol simultan cu decontaminarea acestuia și valorificarea metalelor ca materie primă critică (Cozma și Gavrilescu, 2014; Kumar și colab., 2019; Vardhan și colab., 2019).

Este cunoscut faptul că, odată cu creșterea gradului de urbanizare și a industrializării, consumul rapid de resurse metalice a condus la o creștere a proporției de minereuri sărace, ceea ce duce la deficitul de resurse metalice și poate declanșa o criză a acestora. Se cunoaște că este dificil pentru activitățile miniere convenționale să extragă și să prelucreze în condiții economice metale din suprafețe mari de minereu slab și soluri contaminate (Li et al., 2020; Waterlot et al., 2013). Ca urmare, o problemă cheie este dezvoltarea de noi tehnici sub premisa protejării mediului și conservării resurselor.

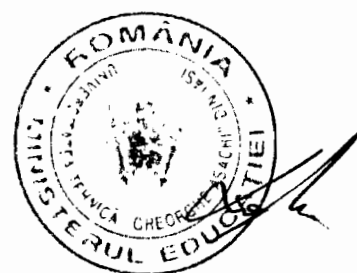
Îndepărtarea metalelor grele din sol se poate realiza prin tehnici fizice, chimice, biologice, termice, electrice aplicate *in-situ* sau *ex-situ*, pentru a rezolva sau minimiza influențele contaminării solului cu metale grele. În timp ce procesele *ex situ* se efectuează în afara locului în care se găsește contaminantul, procesele *in-situ* sunt efectuate la locul contaminantului. Spre deosebire de procesele *ex-situ*, procesele *in situ* sunt mai puțin costisitoare, includ mai puține etape, dar au o serie de dezavantaje în sensul că sunt mai puțin gestionabile. Aceste tehnici au avantaje, dezavantaje și aplicabilitate specifică (Liu și colab., 2018).



Tehnicile de remediere pentru a reduce efectele contaminării se bazează pe mecanisme de mobilizare și imobilizare, extracție-eliminare prin aplicarea de procese fizice, chimice, biologice, electrice, termice. Tratamentele fizice și chimice, numite frecvent tehnologii convenționale, pot remedia solul într-o perioadă limitată de timp, dar implică mai multe aspecte negative. Proprietățile solului pot fi afectate ireversibil: toată biodiversitatea prezentă poate fi îndepărtată de pe amplasament și toată activitatea biologică din sol poate fi distrusă (Akhtar și colab., 2020; Dhaliwal și colab., 2020). Mai mult, tehnologiile convenționale implică cheltuieli mari raportate la suprafața decontaminată, ceea ce ar putea face remedierea nesustenabilă din punct de vedere economic.

Metodele fizice cuprind procese de tratare a solului poluat care exploatează unele proprietăți fizico-chimice ale metalelor și includ adsorbția, metoda electrocinetică, filtrarea cu membrană, cărbune activ granular, spălarea solului (Abumaizar și Smith, 1999; Khulbe și Matsuura, 2018; Muharrem și Olcay, 2017). În cazul proceselor fizice pot apărea probleme practice, mai ales în cazul excavațiilor, cum ar fi indisponibilitatea unui sol de înlocuire adecvat, iar utilizarea mașinilor grele de construcții și a altor procese cu consum mare de energie pot cauza alte efecte, cum ar fi emisia de gaze cu efect de seră (Amponsah și colab., 2018; Pavel și Gavrilesco, 2008). Procesele chimice sunt realizate, de regulă, *ex-situ* și includ precipitarea chimică, flotația, schimbul ionic, coagularea-flocularea. Aceste tehnici sunt eficiente pentru îndepărtarea metalelor grele, dar utilizarea excesivă a substanțelor chimice provoacă dificultăți în eliminarea nămolului și posibilitatea unei probleme secundare de poluare (Renu și colab., 2017; Ruchita și colab., 2015).

Este cunoscut faptul că tehnologiile biologice de remediere sunt tot mai mult aplicate în bioremedierea solurilor, în marea lor majoritate *in-situ*. Dintre acestea, fitoremedierea este cunoscută ca o metodă *in-situ*, bazată pe capacitatea plantelor verzi de a depolua solul prin mecanisme de *fitoextracție*, adică extracția contaminanților de către rădăcinile plantelor și acumularea acestora în lăstari, *fitostabilizare*, adică adsorbția poluanților din sol și imobilizarea în rizosferă, *rizodegradare* adică descompunerea poluanților din sol în rizosferă realizată de bacterii și ciuperci asociate cu rădăcinile plantelor, *fitodegradare*, adică degradarea poluanților în forme mai puțin periculoase de către enzimele vegetale, *fitovolatizare*, adică adsorbția poluanților și transformarea lor într-o formă volatilă pentru eliberarea ulterioară în atmosferă prin frunze (Ali și colab., 2013; Gavrilesco, 2022). Conceptul original de fitoremediere este în mare parte bazat pe fitoextracție, aceasta fiind cunoscută ca o fitotehnologie cu un randament ridicat de decontaminare a solurilor poluate cu metale grele și câștigă din ce în ce mai mult atenția la nivel mondial datorită



versatilității, profitabilității economice și a beneficiilor colaterale de mediu, cum ar fi controlul eroziunii și îmbunătățirea calității și funcționalității solului (Vazquez-Nunez și colab., 2021).

Este cunoscut faptul că un obstacol important în implementarea comercială a fitoextracției îl constituie managementul biomasei încărcate cu metal toxic, deoarece în urma fitoextracției se generează cantități mari de material vegetal foarte contaminat. De exemplu, randamentul în greutate uscată a unei culturi de muștar indian (*Brassica juncea*) pentru fitoremedierea indusă a plumbului, calculat de Blaylock și colab. (1997) s-a ridicat la 6 t/ha cu concentrația de metal variind de la 10 la 15 g/kg substanță uscată. Această problemă a managementului biomasei după fitoextracție este foarte importantă, ea nu a fost suficient abordată, deși fitoextracția deschide posibilitatea managementului și valorificării biomasei îmbogățite cu metal după recoltare. Prin urmare, odată cu dezvoltarea tehnologiei de fitoremediere, fitominarea devine o nouă tehnologie bazată pe mecanismul de fitoextracție, care face posibilă extracția de metale valoroase, cum ar fi cobaltul, cuprul, cadmiul, nichelul, aurul, elementele pământurilor rare etc. prin cultivarea pe solurile poluate a unor plante capabile să bioacumuleze cu succes metalele (hiperacumulatori) din minereu slab sau sol bogat în metale, în condițiile în care tehnicile convenționale sunt neeconomice pentru exploatarea minereurilor sărace și tratarea solului bogat în metale (Dang și Li, 2021).

Este cunoscut faptul că recuperarea metalelor din biomasă se poate realiza în prin: conversia termică biomasei (incinerarea, piro-gazeificarea și piroliza), degradare chimică (prin hidroliza acidă, la cald), biodegradare (aerobă sau anaerobă, cu formare de bioetanol, biodiesel, biogaz, compost) și biorafinare (Fedje și colab., 2021; Vazquez-Nunez și colab., 2004).

Este cunoscut faptul că procesul de incinerare distruge materia organică, eliberând metalele acumulate, în principal sub formă de oxizi, în cenușa de la baza incineratorului. Costul incinerării a 1 t de biomasă a fost calculat de Sas-Nowosielska și colab. (2021) și variază între 180 euro/t și 220 euro/t. Metalele din cenușa de bază se recuperează prin metode cunoscute, umede sau uscate (Syc și colab., 2018).

În esență, există mai multe procedee pentru extracția metalelor grele din soluri poluate și de recuperare a acestora în vederea utilizării ca materii prime secundare, critice. Dezavantajul principal al acestor procedee se referă la faptul că, fie pot afecta ireversibil proprietățile solului, fie implică cheltuieli mari raportate la suprafața decontaminată, pot remedia solul într-o perioadă limitată de timp, necesită consum mare de energie, pot cauza alte efecte cum ar fi emisia de gaze cu efect de seră, implică utilizarea excesivă a substanțelor chimice care generează dificultăți în



eliminarea nămolului și posibilitatea unei probleme secundare de poluare. De asemenea, până în prezent nu a fost dezvoltat un proces care să funcționeze ca sistem integrat și durabil, bazat pe extracția nedistructivă, nepoluantă și eficientă a metalelor din sol și recuperarea lor prin procedee bine adaptate treptelor de extracție, într-un proces unitar și fezabil.

Obiectivul invenției este un procedeu nou, integrat care să realizeze extracția metalelor grele precum cobaltul, nichelul și cuprul din soluri poluate, concomitent cu depoluarea solurilor și recuperarea metalelor, pentru reintroducerea în circuitul economic. În esență, procedeul conform cererii de brevet se referă la recuperarea metalelor grele dintr-un sol poluat artificial cu diferite concentrații de ioni de nichel, cobalt și, respectiv cupru și înșămânțat cu știr (*Amaranthus retroflexus* L.), prin fitoextracția metalelor grele din sol, urmată de integrarea fitoextracției cu valorificarea biomasei și recuperarea metalelor avute în vedere prin gestionarea deșeurilor de biomasă rezultate după fitoextracție considerate poluanți secundari datorită conținutului ridicat de metale grele acumulat în plantă, **într-un proces de fitominare eficient din punct de vedere ecologic și economic.**

Prima problemă pe care o rezolvă prezenta invenție constă în lărgirea disponibilității unor metale critice ca materie primă secundară prin extracția acestora din surse sub-economice, cum sunt solurile poluate cu aceste metale, cât și restabilirea calității solurilor prin diminuarea gradului de poluare. Nichelul, cobaltul și cuprul prezintă o valoare comercială ridicată, fiind metale prioritare în industrie: *nichelul* este utilizat la fabricarea de oțeluri inoxidabile și aliaje neferoase precum și în galvanizare, sau drept catalizator; *cobaltul* este utilizat pentru producerea de aliaje magnetice, galvanoplastie, fabricarea de baterii Li-Co; *cuprul* este utilizat în construcții, transportul energiei electrice, fabricarea produselor electronice, producția de instalații industriale.

A doua problemă pe care o rezolvă invenția constă în aplicarea fitoremedierii solului prin fitoextracție, fără adaosuri de chimicale pentru intensificarea procesului, prin identificarea de plante cu capacitate mare de acumulare a metalelor și care nu fac parte din categoria culturilor agricole. În acest sens *Amaranthus retroflexus* L. (știrul) se pretează investigațiilor de laborator deoarece este utilizat pe scară largă în testarea toxicității. Știrul este o plantă anuală, monoică, din flora spontană (buruiană), larg răspândită mai ales în culturile agricole. Este o plantă cu sistem radicular extins, cu o perioadă de vegetație scurtă, nefiind utilizată în industrie sau hrana animalelor. Totodată, știrul are o creștere rapidă, obținându-se o cantitate suficientă de biomasă



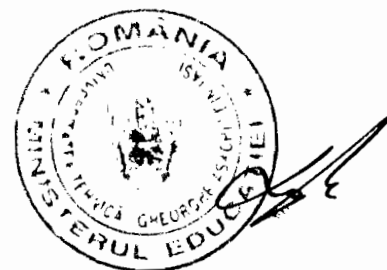
pentru prelucrare ulterioară. Poate crește până la 3 m în înălțime, ceea ce asigură o cantitate mare de biomasă aeriană, comparativ cu biomasa radiculară, conferindu-i astfel, capacități biosorbitive și de bioacumulare a compușilor toxici, datorită ratei superioare de transpirație.

A treia problemă pe care o rezolvă invenția este integrarea etapelor, de la extracția metalelor din sol, la recuperare prin procedee chimice sau termice într-un proces unitar, integrat și durabil de fitominare.

Procedeeul conform cererii de brevet de invenție se referă la fitoextracția nichelului, cobaltului și cuprului dintr-un sol contaminat artificial cu poluanții metalici la diferite concentrații: 43, 78, 139, 191, 288 mg Ni(II) per kg sol; 39, 66, 153, 198, 314 mg Co(II) per kg sol; 30, 80, 121, 216, 295 mg Cu(II) per kg sol, utilizând *Amaranthus retroflexus* L. (știrul) drept plantă (hiper)acumulatoare. În realizarea experimentelor s-au utilizat ghivece din polipropilenă cu un conținut de 450 g sol uscat în fiecare vas. Experimentele s-au realizat în triplicat în condiții de seră, pentru fiecare metal separat. În fiecare vas s-au semănat câte 10 semințe de știr, iar după 3 zile de la răsărire s-au păstrat cele mai viguroase 5 plante per ghiveci. Monitorizarea creșterii plantelor s-a făcut pe o durată de 40 de zile. După perioada de creștere, plantele au fost recoltate, spălate cu apă pentru îndepărtarea solului aderent pe rădăcini. Pentru a stabili gradul de toleranță al speciei de plante pentru ionii metalici, plantele au fost analizate din punct de vedere morfo-fiziologic și biochimic prin măsurători biometrice, analize fiziologice, analize biochimice. De asemenea, după recoltare, spălare, uscare și măcinare, biomasa știrului a fost digestată și analizată prin spectroscopie cu absorbție atomică în vederea determinării capacității de fitoextracție a metalelor din sol. În continuare, biomasa rezultată a fost supusă prelucrării pentru recuperarea metalelor extrase din sol, aplicând două variante de lucru: hidroliza în mediu puternic acid (mineralizare) și combustia. Probele rezultate au fost analizate prin spectrometrie de absorbție atomică.

În figura 1 se prezintă schema procedeeului integrat de recuperare prin fitominare a unor metale critice din soluri poluate, care cuprinde următoarele etape:

În prima etapă (fitoextracția) solul poluat cu ioni ai metalelor grele (de exemplu Co(II), Ni(II), Cu(II)) la diferite concentrații în sol (de exemplu între 30 – 314 mg metal/kg sol) este însămânțat în ghivece cu semințele unei plante hiperacumulatoare pentru ionii metalici (de exemplu *Amaranthus retroflexus* L. (știrul)). Creșterea și dezvoltarea plantelor este asigurată prin udare și monitorizare pe parcursul a 40 de zile.



În a doua etapă (recoltarea biomasei), plantele sunt recoltate, spălate pentru îndepărtarea solului de pe rădăcini și analizate prin măsurători biometrice, analize fiziologice, analize biochimice, în vederea determinării capacității de fitoextracție a metalelor din sol.

În a treia etapă (procesarea biomasei) se realizează recuperarea metalelor grele prin două metode:

- una din metode cuprinde faza de uscare a biomasei, când toate părțile plantelor (rădăcina, tulpina și frunzele) sunt supuse uscării timp de 4 zile la temperatura camerei, apoi în etuvă la 105°C timp de 5 ore, urmată de măcinare și hidroliza în mediu puternic acid (digestie acidă) prin tratare cu HNO₃ 69% și HClO₄ 70% în raport 3:1, după care are loc procesarea soluției acide pentru a obține metal pur (de exemplu prin extracție și electrowinning (Barbaroux et al., 2009)).

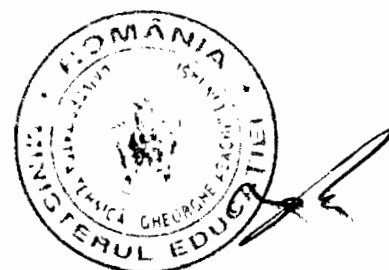
- o altă metodă cuprinde faza de combustie (incinerare) a biomasei într-un cuptor, cu recuperarea căldurii de ardere, urmată de recuperarea metalului din cenușa hiperacumulatoare de la baza cuptorului (de exemplu prin hidrometalurgie (Free, 2021)).

În continuare se prezintă cinci exemple de realizare a procedurii conform invenției.

Exemplul 1. Solul folosit în experimente a fost un substrat de sol universal pentru plante de grădină compus din turbă și humus ce conține 192 ppm P, 1350 ppm K, 410 ppm N, având un pH 6,5-7. Experimentele s-au realizat în ghivece de polipropilenă cu înălțimea de 10 cm și diametrul interior de 12 cm. S-au utilizat 16 ghivece, fiecare conținând câte 450 grame de sol sterilizat, după cum urmează:

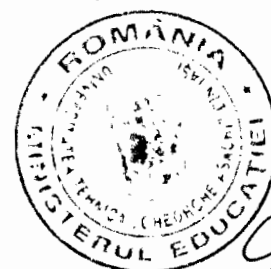
- probele de sol au fost uscate în aer, la temperatura camerei, timp de 7 zile, apoi în etuvă la 105°C timp de 5 ore; după uscare probele de sol au fost mojarate în vederea omogenizării compoziției acestora și aduse la o granulație de 2 mm;
- un vas martor, în care s-au introdus 450 grame sol nepoluat și 500 mL soluție de apă distilată;
- 15 vase, în care s-au introdus și omogenizat, câte 450 grame de sol și 500 mL de soluție de ion de nichel conținând cantitatea corespunzătoare de metal astfel încât să se obțină 43, 78, 139, 191, 288 mg Ni(II) per kg sol uscat.

Pentru obținerea unor condiții experimentale cât mai apropiate de cele din siturile reale contaminate, solul s-a lăsat timp de 7 zile în contact cu soluția de ion metalic la temperatura camerei. După cele 7 zile de echilibrare a solului cu concentrația ionilor de metal, probele de sol



au fost însămânțate cu semințe de știr. Experimentele s-au desfășurat în triplicat în condiții de seră, asigurându-se un regim termic de 25-30°C pe timp de zi și 15-20°C pe timp de noapte. În fiecare vas s-au semănat 10 semințe de știr (*Amaranthus retroflexus*) și s-a asigurat umiditatea solului măsurată inițial, de 60% prin adăugarea de apă de la robinet pentru hidratarea plantelor care au fost udate zilnic sau la două zile. După trei zile de la răsărirea plantelor de știr, s-au păstrat 5 plante per ghiveci (cele mai viguroase). Monitorizarea creșterii plantelor s-a făcut pentru o perioadă de 40 de zile. După perioada de creștere, plantele au fost recoltate, spălate cu apă pentru îndepărtarea solului aderent pe rădăcini. Mai departe, pentru a stabili gradul de toleranță al speciei de plante pentru ionii de nichel, plantele au fost analizate din punct de vedere morfo-fiziologic și biochimic (măsurători biometrice, analize fiziologice, analize biochimice). S-au evaluat: gradul de germinație al semințelor; diferite trăsături morfologice (înălțimea tulpinii, lungimea rădăcinilor, numărul de frunze, producția de biomasă verde și uscată); pigmenți fotosintetici (metoda spectrofotometrică); siderofore (metoda spectrofotometrică). Pentru determinările fiziologice și biochimice s-au prelevat câte 500 mg de țesuturi de frunze proaspete. Extracția pigmenților fotosintetici s-a realizat din material vegetal provenit de la frunzele de știr prin mojararea acestora cu acetonă pură. După extracție s-a realizat citirea probelor la spectrofometru pentru determinarea clorofilei *a*, clorofilei *b* și a pigmenților carotenoidici. Determinarea sideroforilor sintetizați de bacteriile care colonizează rădăcinile plantelor s-a realizat atât cantitativ cât și calitativ, fiind necesară o perioadă de activare a bacteriilor prezente în soluțiile de sol, în vederea producerii de siderofori. În prezența ionilor de nichel, toate eșantioanele au înregistrat un grad ridicat de germinare a semințelor la toate concentrațiile testate. Comparativ cu varianta martor s-au obținut scăderi ale conținutului de clorofilă *a* mai evidente la variantele cu 191 mg/kg Ni(II) și 288 mg/kg Ni(II). Producerea de siderofori de către bacteriile din rizosfera plantelor de *Amaranthus* în cazul martorului este mai mică comparativ cu valorile înregistrate în cazul variantei cu cantități mici de Ni(II) (43 mg/kg Ni(II)). În intervalul 78-288 mg/kg Ni(II) s-a obținut o descreștere a sintezei de siderofori. Planta cultivată pe sol contaminat cu nichel s-a dovedit tolerantă pentru acest metal la concentrațiile de lucru testate.

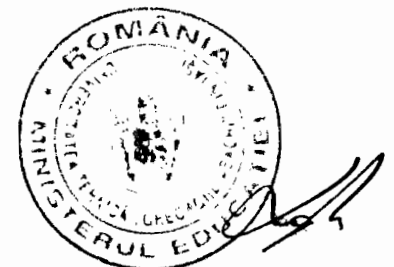
Exemplul 2. Solul folosit în experimente a fost un substrat de sol universal pentru plante de grădină compus din turbă și humus și conține 192 ppm P, 1350 ppm K, 410 ppm N, având un pH 6,5–7. Experimentele s-au realizat în ghivece de polipropilenă cu înălțimea de 10 cm și diametrul interior



de 12 cm. S-au utilizat 16 ghivece, fiecare conținând câte 450 grame de sol sterilizat, după cum urmează:

- probele de sol au fost uscate în aer, la temperatura camerei timp de 7 zile, apoi în etuvă la 105°C timp de 5 ore; după uscare probele de sol au fost mojarate în vederea omogenizării compoziției acestora și aduse la o granulație de 2 mm;
- un vas martor, în care s-a introdus 450 grame sol nepoluat și 500 mL soluție de apă distilată;
- 15 vase, în care s-au introdus și omogenizat, câte 450 grame de sol și 500 mL de soluție de ioni de cobalt conținând cantitatea corespunzătoare de metal astfel încât să se obțină 39, 66, 153, 198, 314 mg Co(II) per kg sol uscat (concentrația reală inițială în sol).

Pentru obținerea unor condiții experimentale cât mai aproape de cele din siturile reale contaminate, solul s-a lăsat timp de 7 zile în contact cu soluția de ion metalic la temperatura camerei. După cele 7 zile de echilibrare a solului cu concentrația ionilor de metal, probele de sol sunt însămânțate corespunzător. Experimentele s-au desfășurat în triplicat în condiții de seră, asigurându-se un regim termic de 25-30°C pe timp de zi și 15-20°C pe timp de noapte. În fiecare vas, s-au semănat 10 semințe de știr (*Amaranthus retroflexus*) și s-a asigurat umiditatea solului măsurată inițial, de 60% prin adăugarea de apă de la robinet pentru hidratarea plantelor care au fost udate zilnic sau la două zile. După trei zile de la răsărirea plantelor de știr, s-au păstrat 5 plante per ghiveci (cele mai viguroase). Monitorizarea creșterii plantei s-a făcut pe o perioadă de 40 de zile. După perioada de creștere, plantele au fost recoltate, spălate cu apă pentru îndepărtarea solului aderent pe rădăcini. Pentru a stabili gradul de toleranță al speciei de plante pentru ionul de cobalt, plantele au fost analizate din punct de vedere morfo-fiziologic și biochimic (măsurători biometrice, analize fiziologice, analize biochimice). S-au evaluat: gradul de germinație al semințelor; diferite trăsături morfologice (înălțimea tulpinii, lungimea rădăcinilor, numărul de frunze, producția de biomasă verde și uscată); pigmenți fotosintetici (metoda spectrofotometrică); siderofore (metoda spectrofotometrică). Pentru determinările fiziologice și biochimice s-au prelevat câte 500 mg de țesuturi de frunze proaspete. Extragerea pigmentilor fotosintetici s-a realizat din material vegetal provenit de la frunzele de știr prin mojararea acestora cu acetonă pură. După extragerea probelor s-a realizat citirea probelor extrase la spectrofometru pentru determinarea clorofilei *a*, clorofilei *b* și a pigmentilor carotenoidici. Determinarea sideroforilor sintetizați de bacteriile care colonizează rădăcinile plantelor s-a realizat atât cantitativ cât și calitativ fiind necesară o perioadă de activare a bacteriilor prezente în soluțiile de sol, în vederea producerii de siderofori. În prezența ionilor de



cobalt, toate eșantioanele au înregistrat un grad ridicat de germinare a semințelor la toate concentrațiile testate. Creșterea conținutului de Co(II) în substrat, a determinat scăderea conținutului de clorofilă *a* și clorofilă *b*, indicând faptul că aceste concentrații determină perturbarea proceselor fiziologice. Cobaltul s-a dovedit a stimula producerea de siderofori la toate concentrațiile utilizate, când valorile determinate sunt peste valoarea martorului. Planta cultivată pe sol contaminat cu cobalt s-a dovedit tolerantă pentru acest metal la concentrațiile de lucru testate.

Exemplul 3. Solul folosit în experimente a fost un substrat de sol universal pentru plante de grădină compus din turbă și humus și conține 192 ppm P, 1350 ppm K, 410 ppm N având un pH 6,5–7. Experimentele s-au realizat în ghivece de polipropilenă cu înălțimea de 10 cm și diametrul interior de 12 cm. S-au utilizat 16 ghivece, fiecare conținând câte 450 grame de sol sterilizat, după cum urmează:

- probele de sol au fost uscate în aer, la temperatura camerei, timp de 7 zile, apoi în etuvă la 105°C timp de 5 ore; după uscare probele de sol au fost mojarate în vederea omogenizării compoziției acestora și aduse la o granulație de 2 mm;
- un vas martor, în care s-a introdus numai 450 grame sol nepoluat și 500 mL soluție de apă distilată;
- 15 vase, în care s-au introdus și omogenizat, câte 450 grame de sol și 500 mL de soluție de ioni de cupru conținând cantitatea corespunzătoare de metal astfel încât să se obțină 30, 80, 121, 216, 295 mg Cu(II) per kg sol uscat (concentrația reală inițială în sol).

Pentru obținerea unor condiții experimentale cât mai aproape de cele din siturile reale contaminate, solul s-a lăsat timp de 7 zile în contact cu soluția de ion metallic la temperatura camerei. După cele 7 zile de echilibrare a solului cu concentrația ionilor de metal, probele de sol sunt însămânțate corespunzător. Experimentele s-au desfășurat în triplicat în condiții de seră, asigurându-se un regim termic de 25-30°C pe timp de zi și 15-20°C pe timp de noapte. În fiecare vas s-au semănat 10 semințe de știr (*Amaranthus retroflexus*) și s-a asigurat umiditatea solului măsurată inițial de 60% prin adăugarea de apă de la robinet folosită pentru hidratarea plantelor care au fost udate zilnic sau la două zile. După trei zile de la răsărirea plantelor de știr, s-au păstrat 5 plante per ghiveci (cele mai viguroase). Monitorizarea creșterii plantei s-a făcut pe o perioadă de 40 de zile. După perioada de creștere, plantele au fost recoltate, spălate cu apă pentru îndepărtarea solului aderent pe rădăcini. Pentru a stabili gradul de toleranță al speciei de plante pentru ionul de



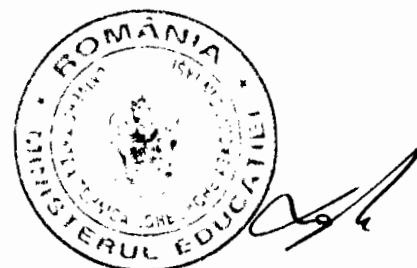
cupru, plantele au fost analizate din punct de vedere morfo-fiziologic și biochimic (măsurători biometrice, analize fiziologice, analize biochimice). S-au evaluat: gradul de germinație al semințelor; diferite trăsături morfologice (înălțimea tulpinii, lungimea rădăcinilor, numărul de frunze, producția de biomasă verde și uscată); pigmenți fotosintetici (metoda spectrofotometrică); siderofore (metoda spectrofotometrică). Pentru determinările fiziologice și biochimice se prelevează câte 500 mg de țesuturi de frunze proaspete. Extragerea pigmenților fotosintetici s-a realizat din material vegetal provenit de la frunzele de știr prin mojararea acestora cu acetonă pură. După extragerea probelor s-a realizat citirea probelor extrase la spectrofometru pentru determinarea clorofilei *a*, clorofilei *b* și a pigmenților carotenoidici. Determinarea sideroforilor sintetizați de bacteriile care colonizează rădăcinile plantelor s-a realizat atât cantitativ cât și calitativ fiind necesară o perioadă de activare a bacteriilor prezente în soluțiile de sol, în vederea producerii de siderofori. În prezența ionilor de cupru, toate eșantioanele au înregistrat un grad ridicat de germinare a semințelor la toate concentrațiile testate. Scăderea conținutului în pigmenți fotosintetici a fost evidentă la toate variantele indiferent de concentrația de Cu(II). Producerea de siderofori de către bacteriile din rizosfera plantelor de *Amaranthus* în cazul martorului este mai mică comparativ cu valorile înregistrate în cazul variantei cu cantități mici de Cu(II) (30 mg/kg Cu(II)). În intervalul 80-295 mg/kg Cu(II) s-a obținut o descreștere a sintezei de siderofori.

În Figura 2 se prezintă efectul ionilor de Cu, Ni, Co asupra creșterii relative în lungime a rădăcinilor și tulpinilor plantelor de știr (E_r , indicele de toleranță) în domeniul de concentrație ales. Indicele de toleranță a fost calculat cu formula (1).

$$E_r = \frac{L_{medie}}{L_{martor}} \times 100 \quad (1)$$

unde: L_{medie} = lungimea medie a rădăcinilor/tulpinilor pentru proba test (mm); L_{martor} = lungimea medie a rădăcinilor/tulpinilor pentru proba martor (mm).

Analizând Figura 2 se constată că indicele de toleranță ($E_r, \%$) a variat odată cu creșterea concentrației ionilor metalici, creșterea plantei nefiind afectată semnificativ de prezența ionilor metalici comparativ cu proba martor. Se observă totuși o ușoară stimulare a creșterii rădăcinilor și tulpinilor, dar la concentrații mici ale ionilor metalici (43 mg Ni(II)/kg; 39 mg Co(II)/kg; 30 mg Cu(II)/kg). La concentrații foarte mari s-a observat o ușoară descreștere a lungimii tulpinilor și



rădăcinilor comparativ cu proba martor. Rezultatele calculului indicelui de toleranță au variat după cum urmează:

- pentru ionii de nichel: rădăcini ($Er = 87-104\%$), tulpini ($Er = 90 -118\%$);
- pentru ionii de cobalt: rădăcini ($Er = 99-120\%$), tulpini ($Er = 98 -118\%$);
- pentru ionii de cupru: rădăcini ($Er = 81-88\%$), tulpini ($Er = 89 -119\%$).

Exemplul 4. Solul folosit în experimente a fost un substrat de sol universal pentru plante de grădină compus din turbă și humus și conține 192 ppm P, 1350 ppm K, 410 ppm N având un pH 6,5–7. Experimentele s-au realizat în ghivece de polipropilenă cu înălțimea de 10 cm și diametrul interior de 12 cm. S-au utilizat 48 ghivece, fiecare conținând câte 450 grame de sol sterilizat, după cum urmează:

- probele de sol au fost uscate în aer, la temperatura camerei, timp de 7 zile, apoi în etuvă la 105°C timp de 5 ore; după uscare probele de sol au fost mojarate în vederea omogenizării compoziției acestora și aduse la o granulație de 2 mm;
- trei vase martor, în care s-a introdus numai 450 grame sol nepoluat și 500 mL soluție de apă distilată;
- 45 ghivece (câte 15 pentru fiecare ion metalic), în care s-au introdus și omogenizat, câte 450 grame de sol și 500 mL de soluție de ioni metalici conținând cantitatea corespunzătoare de metal astfel încât să se obțină concentrațiile dorite: 43, 78, 139, 191, 288 mg Ni(II) per kg sol uscat; 39, 66, 153, 198, 314 mg Co(II) per kg sol uscat; 30, 80, 121, 216, 295 mg Cu(II) per kg sol uscat.

Pentru obținerea unor condiții experimentale cât mai apropiate de cele din situările reale contaminate, solul s-a lăsat timp de 7 zile în contact cu soluția de ioni metalici corespunzători la temperatura camerei. După cele 7 zile de echilibrare a solului cu concentrația de ioni de metal, probele de sol sunt însămânțate corespunzător. Experimentele s-au desfășurat în triplicat în condiții de seră, asigurându-se un regim termic de $25-30^{\circ}\text{C}$ pe timp de zi și $15-20^{\circ}\text{C}$ pe timp de noapte. În fiecare vas, s-au semănat 10 semințe de știr (*Amaranthus retroflexus*) și s-a asigurat umiditatea solului măsurată inițial (60%) prin adăugarea de apă de la robinet folosită de asemenea pentru hidratarea plantelor care au fost udate zilnic sau la două zile. După trei zile de la răsărirea plantelor de știr, s-au păstrat 5 plante per ghiveci (cele mai viguroase). Monitorizarea creșterii plantei s-a făcut în timp pe o perioadă de 40 de zile. După perioada de creștere, plantele au fost recoltate,



spălate cu apă pentru îndepărtarea solului aderent pe rădăcini. Mai departe, toate părțile plantelor (rădăcini, frunze, tulpini) s-au uscat în prelabil, s-au măcinat și cântărit 0,2g-0,5g în vederea determinării conținutului de metale. Fiecare eșantion de probă a fost mineralizat cu 9 mL HNO₃ 69% și 3 mL HClO₄ 70% în raport 3:1. După mineralizarea completă, ionii metalici s-au analizat prin spectrometria de absorbție atomică (AAS) în flacără. Pentru a determina concentrația finală de metale grele din solul final după recoltarea biomasei vegetale (după fitoremediere), probele de sol s-au uscat în prelabil, au fost supuse măcinării și s-au păstrat 0,5 g de sol per probă care s-au mineralizat cu 5 mL HNO₃ 69% și 2,5 mL HClO₄ 70% în raport 2:1. După mineralizarea completă, probele cu ioni metalici s-au analizat prin spectrometria de absorbție atomică (AAS) în flacără. În domeniile de concentrație testate, cantitatea totală de metal preluată de plantă (rădăcini+tulpini+frunze) a variat după cum urmează: Ni(II): 12 - 37 mgNi(II)/kg de plantă; Co(II): 16 - 283 mgCo(II)/kg de plantă; Cu(II): 3 - 81 mgCu(II)/kg de plantă.

Exemplul 5. Solul folosit în experimente a fost un substrat de sol universal pentru plante de grădină compus din turbă și humus și conține 192 ppm P, 1350 ppm K, 410 ppm N având un pH 6,5–7. Experimentele s-au realizat în ghivece de polipropilenă cu înălțimea de 10 cm și diametrul interior de 12 cm. S-au utilizat 13 ghivece, fiecare conținând câte 450 grame de sol sterilizat, după cum urmează:

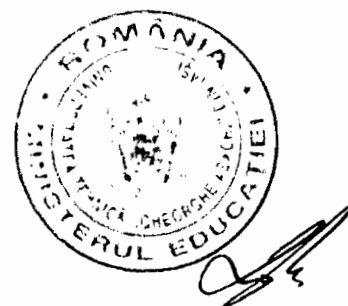
- probele de sol au fost uscate în aer, la temperatura camerei, timp de 7 zile, apoi în etuvă la 105⁰C timp de 5 ore; după uscare probele de sol au fost mojarate în vederea omogenizării compoziției acestora și aduse la o granulație de 2 mm;
- 1 vas martor, în care s-a introdus numai 450 grame sol nepoluat și 500 mL soluție de apă distilată;
- 12 vase, în care s-au introdus și omogenizat, câte 450 grame de sol și 500 mL de soluție de ioni metalic de cupru conținând cantitatea corespunzătoare de metal astfel încât să se obțină concentrațiile dorite: 30, 80, 216, 295 mg Cu(II) per kg sol uscat.

Pentru obținerea unor condiții experimentale cât mai apropiate de cele din siturile reale contaminate, solul s-a lăsat timp de 7 zile în contact cu soluția de ioni metalici corespunzători la temperatura camerei. După cele 7 zile de echilibrare a solului cu concentrația de ioni de metal, probele de sol sunt însămânțate corespunzător. Experimentele s-au desfășurat în triplicat în condiții de seră, asigurându-se un regim termic de 25-30⁰C pe timp de zi și 15-20⁰C pe timp de noapte. În



fiecare vas, s-au semănat 10 semințe de știr (*Amaranthus retroflexus*) și s-a asigurat umiditatea solului măsurată inițial (60%) prin adăugarea de apă de la robinet folosită de asemenea pentru hidratarea plantelor care au fost udate zilnic sau la două zile. După trei zile de la răsărirea plantelor de știr, s-au păstrat 5 plante per ghiveci (cele mai viguroase). Monitorizarea creșterii plantei s-a făcut în timp pe o perioadă de 40 de zile. După perioada de creștere, plantele au fost recoltate, spălate cu apă pentru îndepărtarea solului aderent pe rădăcini. Toate părțile plantelor (rădăcina, frunza și tulpina) au fost uscate timp de 4 zile la temperatura camerei apoi în etuvă la 105°C timp de 5 ore. Probele au fost măcinate fin (particule cu dimensiunea 1-2 mm) și cântărite (1 -3 grame) în vederea calcinării probelor. Biomasa astfel prelucrată a fost supusă procesului de ardere (incinerare) într-un cuptor de calcinare la temperatura de 550°C timp de 4 h. Temperatura s-a crescut treptat (10°C pe minut), până s-a ajuns la temperatura dorită. Cenușa obținută în urma incinerării cantităților de biomasă rezultate în urma studiilor experimentale a fost utilizată în vederea determinării conținutului de ioni metalici. Cantitatea exact cântărită de cenușă rezultată per probă a fost solubilizată prin tratare cu HNO₃ concentrat 69% (3-5 mL). Soluția obținută se încălzește pe baie de apă timp de 6-8 h la 90°C -100°C, până la mineralizarea completă și obținerea unui reziduu umed. Din această soluție s-au măsurat volume exacte pentru determinarea conținutului de metale grele prin spectrometrie de absorbție atomică (AAS) în flacără. În domeniile de concentrație testate, cantitatea totală de metal detectată în cenușă (rădăcini+tulpini+frunze) a variat după cum urmează: Cu(II): 59 – 598 mgCu(II)/kg de cenușă.

Din analiza cele două metode de recuperare a metalelor grele din biomasa rezultată după fitoremediere (digestie chimică și incinerare) a rezultat un grad de recuperare a metalului care a variat odată cu creșterea concentrației ionilor metalici. Astfel, în domeniul de concentrație a ionilor de cupru între 30-295 mgCu(II) kg sol uscat, în cazul digestiei chimice, cantitatea totală de metal preluată de plantă (rădăcini+tulpini+frunze) pentru ionii de cupru a fost cuprinsă în intervalul: 3 - 81 mgCu(II)/kg de plantă. În cazul incinerării, cantitatea totală de ioni de cupru detectată în probele de plantă transformate în cenușă (rădăcini+tulpini+frunze) cantitatea de metal recuperată a fost cuprinsă între 59 – 598 mgCu(II)/kg de cenușă. Comparativ cu metoda de digestie chimică, în cazul incinerării gradul de recuperare a fost mai mare cu 7-15%, gradul de recuperare scăzând odată cu creșterea concentrației de metal între 30-295 mgCu(II)/per kg sol uscat.



Bibliografie

- Abumaizar R.J., Smith E.H., (1999), Heavy metal contaminants removal by soil washing, *Journal of Hazardous Materials*, **70**, 71-86.
- Akhtar F.Z., Archana K.M., Krishnaswamy V.G. et al., (2020), Remediation of heavy metals (Cr, Zn) using physical, chemical and biological methods: a novel approach, *SN Applied Sciences*, **2**, 267,
- Ali H., Khan E., Sajad M.A., (2013), Phytoremediation of heavy metals - Concepts and applications, *Chemosphere*, **91**, 869-881.
- Amponsah N.Y., Wang J., Zhao L., (2018), A review of life cycle greenhouse gas (GHG) emissions of commonly used ex-situ soil treatment technologies, *Journal of Cleaner Production*, **186**, 514-525.
- Barbaroux R., Plasari E., Mercier G., Simonnot M.O., Morel J.L., Blais J.F., (2012), A new process for nickel ammonium disulfate production from ash of the hyperaccumulating plant *Alyssum murale*, *Science of the Total Environment*, **423**, 111-119.
- Blaylock M.J., Salt D.E., Dushenkov S., Zakharova O., Gussman C., Kapulnik Y., Ensley B.D., Raskin I., (1997), Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents. *Environmental Science and Technology*, **31**, 860–865.
- COM 490, (2017), Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions on the 2017 list of Critical Raw Materials for the EU, European Commission, Brussels.
- Cozma P., Gavrilescu M., (2014), *Key Features of Contaminated Soils*, In: *Contaminated Soils: a Guide to Sampling and Analysis*, Editori: Gavrilescu M., Bulgariu L., Future Science, London, 2014.
- Dang P., Li C., (2021), A mini-review of phytomining, *International Journal of Environmental Science and Technology*, <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03807-z>.
- Dhaliwal S.S., Singh J., Taneja P.K., Mandal A., (2020), Remediation techniques for removal of heavy metals from the soil contaminated through different sources: a review, *Environmental Science and Pollution Research*, **27**, 1319-1333.



[Handwritten signature]

- Fedje K.K., Edvardsson V., Dalek D., (2021), Initial study on phytoextraction for recovery of metals from sorted and aged waste-to-energy bottom ash, *Soil System*, **5**, 53, <https://doi.org/10.3390/soilsystems5030053>.
- Free M.L., (2021), *Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications*, Springer Nature, Cham, Switzerland.
- Gavrilescu M., (2022), Enhancing phytoremediation of soils polluted with heavy metals, *Current Opinion in Biotechnology*, **74**, 21-31.
- Giller K.E., Witter E., Mcgrath S.P., (1998), Toxicity of heavy metals to microorganisms and microbial processes in agricultural soils: a review, *Soil Biology and Biochemistry*, **30**, 1389-1414.
- JRC, (2017), European Innovation Partnership on Raw Materials, JRC Annual Monitoring Report 2016, European Union, Luxembourg.
- Khulbe K.C., Matsuura T., (2018), Removal of heavy metals and pollutants by membrane adsorption techniques, *Applied Water Science*, **8**, 19–49.
- Kumar V., Sharma A., Cerda A. (Eds.), (2021), *Heavy Metals in the Environment: Impact, Assessment, and Remediation*, Elsevier, Amsterdam.
- Kumar V., Ripu R.D., Sharma A., Bakshi P., Sidhu G.P.S., Bali A.S., Karaouzas I., Bhardwaj R., Thukral A.K., Gyasi-Agyei Y., Rodrigo-Comino J., (2019), Global evaluation of heavy metal content in surface water bodies: A meta-analysis using heavy metal pollution indices and multivariate statistical analyses, *Chemosphere*, **236**, 124364.
- Li C., Ji X., Luo X., (2020), Visualizing hotspots and future trends in phytomining research through scientometrics, *Sustainability*, <https://doi.org/10.3390/su12114593>.
- Liu L., Li W., Song W., Guo M., (2018), Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability, *Science of the Total Environment*, **633**, 206-219.
- Muharrem I., Olcay K.I., (2017), An overview of adsorption technique for heavy metal removal from water/wastewater: a critical review, *International Journal of Pure and Applied Sciences*, **3**, 10-19.
- Renu, Agarwal M., Singh K., (2017), Methodologies for removal of heavy metal ions from wastewater: an overview, *Interdisciplinary Environmental Review*, **18**, 124–142.
- Pavel L.V., Gavrilescu M., (2008), Overview of ex situ decontamination techniques for soil cleanup, *Environmental Engineering and Management Journal*, **7**, 815-834.



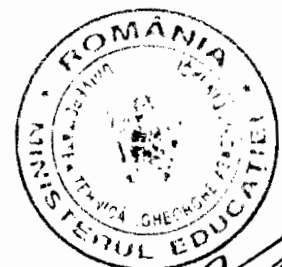
- Ruchitha D., Wasiullah E., Malaviya D., Pandiyan K., Singh U., Sahu A., (2015), Bioremediation of heavy metals from soil and aquatic environment: an overview of principles and criteria of fundamental processes, *Sustainability*, **7**, 2189–2221, <https://doi.org/10.3390/su7022189>.
- Sas-Nowosielska A., Kucharski R., Małkowski E., Pogrzeba M., Kuperberg J.M., Kryński K., (2004), Phytoextraction crop disposal - an unsolved problem, *Environmental Pollution*, **128**, 373–379.
- Syc A., Krausova A., Kamenikova P., Somplak R., Pavlas M., Zach M., Pohorely M., Svoboda K., Puncochar M., (2018), Material analysis of bottom ash from waste-to-energy plants, *Waste Management*, **73**, 360-366.
- van der Voet E., Guinée J.B., Haes H.A.U., (2013), *Heavy Metals: A Problem Solved? Methods and Models to Evaluate Policy Strategies for Heavy Metals*, Springer, Dordrecht.
- Vardhan K.H., Kumar P.S., Panda R.C., (2019), A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives, *Journal of Molecular Liquids*, **290**, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111197>.
- Vazquez-Nunez E., Fernandez-Luqueno F., Pena-Castro J.M., Vera-Reyes I., (2021), Coupling plant biomass derived from phytoremediation of potential toxic-metal-polluted soils to bioenergy production and high-value by-products - a review, *Applied Sciences*, **11**, 2982, <https://doi.org/10.3390/app11072982>.
- Vigil M., Marey-Pérez M.F., Martínez Huerta G., Álvarez Cabal V., (2015), Is phytoremediation without biomass valorization sustainable? Comparative LCA of landfilling vs. anaerobic co-digestion, *Science of the Total Environment*, **505**, 844-850.
- Waterlot C., Bidar G., Pelfrene A., Roussel H., Fourrier H., Douay F., (2013), Contamination, fractionation and availability of metals in urban soils in the vicinity of former lead and zinc smelters, France, *Pedosphere*, **23**, 143-159.



Revendicări

1. Procedeu integrat de fitoextracție (fitoremediere) și recuperare a metalelor grele, critice, prin fitominare dintr-un sol contaminat cu nichel, cobalt, cupru, ca sursă subeconomică, prin utilizarea speciei de plante *Amaranthus retroflexus* L. (știr) ca hiperacumulator de metale, **caracterizat prin aceea că** solul poluat artificial cu nichel, cobalt și cupru în domeniul de concentrații 30 – 314 mg/kg sol uscat se lasă 7 zile la echilibrat cu concentrația de ioni de metal, apoi se seamănă cu semințe de știr pentru fitoextracția metalelor grele din solul poluat, creșterea plantelor realizându-se pe o perioadă de 40 de zile în condiții de seră, plantele fiind recoltate după perioada de creștere, spălate cu apă, iar biomasa fiind prelucrată în vederea recuperării metalelor prin hidroliză (digestie) chimică folosind HNO₃ 69% și HClO₄ 70% în raport 3:1, rezultând o cantitate totală de metal preluată de plantă (rădăcini+tulpini+frunze) după cum urmează: Ni(II): 12 - 37 mgNi(II)/kg de plantă; Co(II): 16 - 283 mgCo(II)/kg de plantă; Cu(II): 3 - 81 mgCu(II)/kg de plantă.

2. Procedeu integrat de fitoextracție (fitoremediere) și recuperare a metalelor grele, critice, prin fitominare dintr-un sol contaminat cu metale grele precum cuprul, prin utilizarea speciei de plante *Amaranthus retroflexus* L. (știr) ca hiperacumulator de metale, **caracterizat prin aceea că** solul poluat artificial cu cupru în concentrații de 30, 80, 216, 295 mg Cu(II) per kg sol uscat, se lasă 7 zile la echilibrat cu concentrația de ioni de metal, apoi se seamănă cu semințe de știr pentru fitoextracția metalelor grele din solul poluat, creșterea plantelor realizându-se pe o perioadă de 40 de zile în condiții de seră, plantele fiind recoltate după perioada de creștere, spălate cu apă, iar biomasa fiind prelucrată în vederea recuperării metalului prin incinerarea biomasei într-un cuptor de combustie la temperatura de 550°C timp de 4h, cantitatea exact cântărită de cenușă rezultată per probă fiind solubilizată prin tratare cu HNO₃ concentrat 69% (3-5 mL), rezultând o cantitate totală de metal detectată în cenușă (rădăcini+tulpini+frunze) care variază între 59 – 598 mgCu(II)/kg de cenușă.



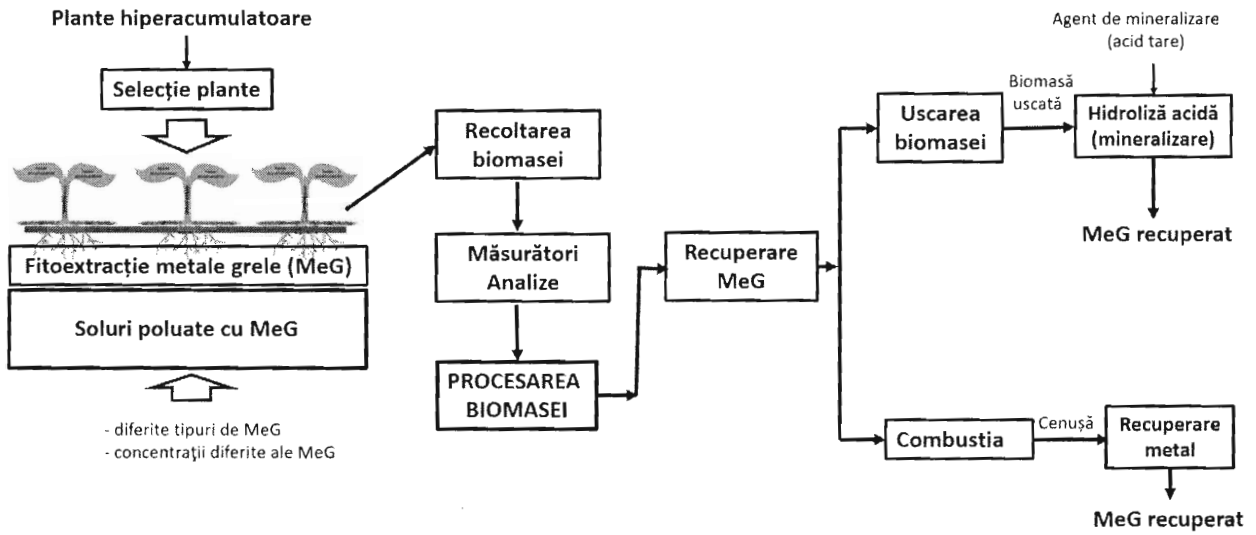


Figura 1. Schema procedului integrat de recuperare prin fitominare a unor metale critice din soluri poluate



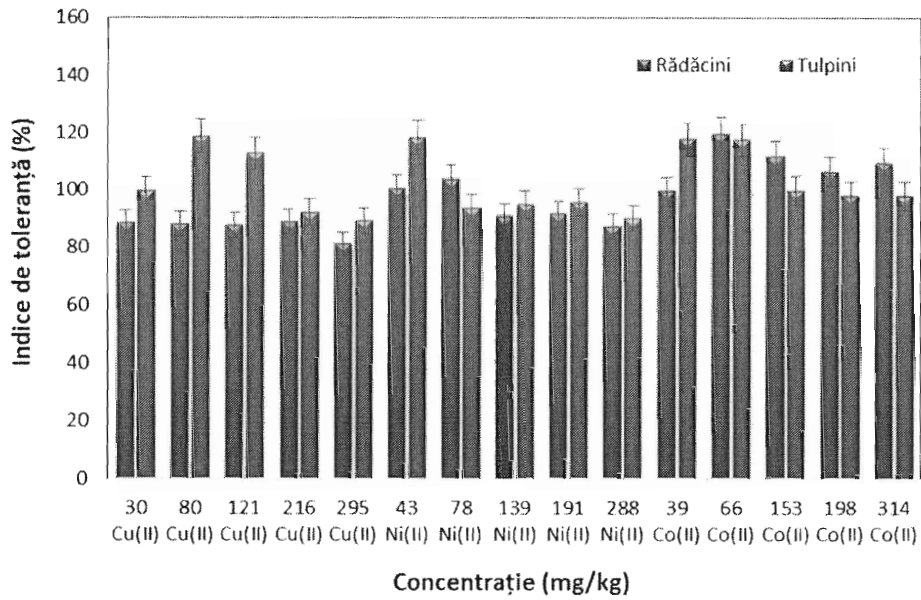


Figura 2. Efectul ionilor de Cu(II), Ni(II), Co(II) asupra creșterii relative în lungime a rădăcinilor și tulpinilor plantelor de știr (indicele de toleranță) (barele reprezintă eroarea procentuală)



[Handwritten signature]