

COMPARATIVE STUDY ON Cu(II) BIOSORPTION BY FUNGAL STRAINS FROM DIFFERENT AQUEOUS SYSTEMS

STUDIU COMPARATIV CU PRIVIRE LA BIOSORBȚIA Cu(II) DE CĂTRE TULPINI FUNGICE DIN SISTEME APOASE DIFERITE

Claudia Maria SIMONESCU^{1,2*}, Romulus DIMA³, Mariana FERDES³

¹University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine of Cluj Napoca, 3-5 Calea Mănăștur, RO-400372, Cluj-Napoca, Romania, email: claudiamaria_simonescu@yahoo.com

²“Politehnica” University of Bucharest, Faculty of Applied Chemistry and Materials Science, Department of Inorganic Technology and Environmental Protection, 1-7 Polizu Street, RO-011061, Bucharest, Romania

³“Politehnica” University of Bucharest, Faculty of Applied Chemistry and Materials Science, Department of Chemical Engineering, 1-7 Polizu Street, RO-011061, Bucharest, Romania, email: r_dima@chim.upb.ro; marianaferdes@yahoo.com

COMPARATIVE STUDY ON Cu(II) BIOSORPTION BY FUNGAL STRAINS FROM DIFFERENT AQUEOUS SYSTEMS

ABSTRACT. Compared with conventional methods used in heavy metals removal from wastewater from electroplating and leather industry, biosorption is an efficient alternative to decrease the concentration of heavy metals from solutions of ppm to ppb concentrations using low cost materials. This process is much faster than other processes used to remove heavy metals. Biomass derived from dead organisms, algal biomass, microbial biomass (bacteria, fungi and yeasts) can be mentioned as potential biosorbents of metal ions. High biosorption capacity of fungal biomass is determined by their cell walls which contain compounds such as polysaccharides, proteins and lipids whose functional groups can be involved in heavy metal ions binding. Other advantages of fungal biomass are that it can tolerate adverse conditions such as low pH environments, but it can also be easily removed from liquid by simple filtration or centrifugation after biosorption process has taken place. This paper presents a comparative study on Cu(II) ions removal from synthetic aqueous systems in which CuS nanoparticles and copper sulphate were used as copper ion sources by biosorption process using eight fungal strains. The results obtained confirm that the source of metal ions from wastewaters is an important factor in their removal by biosorption.

KEY WORDS: Cu(II) removal, wastewaters, fungal biomass, biosorption.

STUDIU COMPARATIV CU PRIVIRE LA BIOSORBȚIA Cu(II) DE CĂTRE TULPINI FUNGICE DIN SISTEME APOASE DIFERITE

REZUMAT. În comparație cu metodele convenționale utilizate pentru îndepărtarea metalelor grele din ape reziduale provenite din industria acoperirilor galvanice și industria pielăriei, biosorbția este o alternativă eficientă de scădere a concentrației metalelor grele din soluție de la concentrații de ordinul ppm la ppb utilizând materiale cu costuri reduse. Acest proces este unul mult mai rapid față de alte procese de îndepărtare a metalelor grele. Ca biosorbenți potențiali ai ionilor metalici pot fi menționați: biomasa provenită de la organisme moarte, biomasa algală, biomasa microbiană (bacterii, fungii și drojdii). Capacitatea mare de biosorbție a biomasei fungice este determinată de faptul că pereții celulelor acestora conțin compuși cum ar fi polizaharide, proteine și lipide ale căror grupe funcționale pot fi implicate în legarea ionilor metalelor grele. Alte avantaje ale biomasei fungice sunt acelea că poate tolera condiții adverse, cum ar fi mediile cu pH redus, dar și că se pot îndepărta ușor din faza lichidă prin simpla filtrare sau centrifugare după ce a avut loc procesul de biosorbție. Acest articol prezintă un studiu comparativ cu privire la eliminarea ionilor de Cu(II) din sisteme apoase sintetice în care s-a folosit ca sursă de ioni de cupru nanoparticule de CuS și sulfatul de cupru prin procese de biosorbție folosind opt tulpini fungice. Rezultatele obținute confirmă faptul că sursa de ioni metalici din ape reziduale reprezintă un factor important în procesul de eliminare a acestora prin biosorbție.

CUVINTE CHEIE: eliminarea Cu(II), ape reziduale, biomasă fungică, biosorbție.

ÉTUDE COMPARATIVE SUR LA BIOSORPTION DE Cu(II) DANS DIFFÉRENTES SYSTÈMES AQUEUX PAR DE SOUCHES FONGIQUES

RÉSUMÉ. Par rapport aux méthodes classiques utilisées dans l'élimination des métaux lourds des eaux usées de l'industrie de galvanoplastie et de cuir, la biosorption est une alternative efficace pour diminuer la concentration de métaux lourds des solutions de concentrations en ppm ou ppb en utilisant des matériaux à prix réduit. Ce processus est beaucoup plus rapide que les autres procédés utilisés pour éliminer les métaux lourds. La biomasse provenant d'organismes morts, la biomasse algale, la biomasse microbienne (bactéries, champignons et levures) peuvent être des biosorbants des ions métalliques. La haute capacité de biosorption de la biomasse fongique est déterminée par le fait que les leurs parois cellulaires contiennent des composés comme les polysaccharides, les protéines et les lipides dont les groupes fonctionnelles peuvent être impliqués dans la liaison des ions de métaux lourds. Il y a d'autres avantages de la biomasse fongique: elle peut tolérer des conditions adverses, comme les environnements à faible pH, mais elle peut aussi être facilement enlevée par simple filtration ou centrifugation du liquide après le processus de biosorption. Cet article présente une étude comparative sur l'élimination des ions de Cu(II) des systèmes aqueux synthétiques dont la source d'ions du cuivre est le sulfate de cuivre et les nanoparticules de CuS, par des processus de biosorption en utilisant huit souches fongiques. Les résultats obtenus confirment la source d'ions métalliques des eaux usées comme un facteur important de leur enlèvement par biosorption.

MOTS CLÉS: enlèvement de Cu(II), eaux usées, biomasse fongique, biosorption.

* Correspondence to: Claudia Maria SIMONESCU, 15 Pictor Stefan Dimitrescu, Bl. 13, sc 2, Apt. 34, Sector 4, Bucharest, postal code 041363, e-mail: claudiamaria_simonescu@yahoo.com, phone: +40745777280, fax: +40314277248.

INTRODUCTION

Solid and liquid wastes containing heavy metals directly or indirectly discharged into the environment determine negative effects on organisms and on the environment. Their degree of hazard is determined by the fact that heavy metals are not biodegradable, and that through the food chain they can accumulate in organisms. The main heavy metals found in wastewaters are cadmium, chromium, lead, nickel, zinc, copper, mercury and arsenic.

Wastewaters can contain heavy metals both in dissolved state, and in the form of nanoparticle suspensions. From heavy metals found in wastewaters, copper in high concentrations determines important health problems such as hemachromatosis, gastrointestinal diseases, and Wilson disease. Usually, copper toxicity increases in presence of small quantities of Mo^{+2} , Zn^{+2} and SO_4^{2-} ions. Thus, copper has to be removed from wastewaters using different methods.

For copper removal from wastewaters the following technologies can be applied: chemical precipitation, electrochemical treatment, adsorption, ion exchange processes, solvent extraction, separation with membranes and evaporation [1]. Some of these conventional methods to remove and to retain copper from wastewaters are ineffective and unfavorable because they can generate large quantities of sludge that has to be removed and processed, and others are expensive and determine an incomplete removal of heavy metals [2].

Sorption is one of the most important processes involved in removal of heavy metals, metals and metalloids from wastewaters. In the sorption process synthetic, natural and biological materials can be used. Biological materials are preferred because they have advantages such as the presence of a wide variety of functional groups (imidazole, carboxyl, amino, phosphate, sulfhydryl, phenol, thioether, amide, carbonyl and sulfate) which can be used in binding and retaining pollutants, especially heavy metals from synthetic solutions and real wastewaters. Other advantages of biomaterials refer to the fact that they can be reused in the process, they are not expensive,

INTRODUCERE

Deșeurile solide și lichide cu conținut de metale grele evacuate direct sau indirect în mediu determină efecte negative asupra organismelor și mediului. Gradul de pericolozitate al acestora este determinat de faptul că metalele grele nu sunt biodegradabile, iar prin intermediul lanțului trofic se pot acumula în organisme. Principalele metale grele pe care apele reziduale le pot conține sunt cadmiul, cromul, plumbul, zincul, cuprul, mercurul și arsenul.

Apele reziduale pot conține metale grele atât în stare dizolvată, cât și sub formă de suspensii de nanoparticule. Dintre metalele grele conținute de apele reziduale, cuprul în concentrații mari determină probleme de sănătate importante cum ar fi hemacromatoza, boli gastro-intestinale și „boala lui Wilson”. De obicei, toxicitatea cuprului crește în prezența unor cantități mici de ioni de Mo^{+2} , Zn^{+2} și SO_4^{2-} . Cuprul trebuie îndepărtat din apele reziduale utilizând diferite metode.

Pentru îndepărtarea cuprului din apele reziduale pot fi aplicate următoarele tehnologii: precipitarea chimică, tratarea electrochimică, adsorbția, procese de schimb ionic, extracția cu solvenți, separarea folosind membrane și evaporarea [1]. Unele dintre aceste metode convenționale de reținere și îndepărtare a cuprului din apele reziduale sunt ineficiente și nefavorabile, deoarece pot genera cantități mari de nămoluri care trebuie îndepărtate și prelucrate, iar altele sunt costisitoare și determină o îndepărtare incompletă a metalelor grele [2].

Sorbția reprezintă unul dintre cele mai importante procese implicate în îndepărtarea metalelor grele, a metalelor și metaloizilor din apele reziduale. În procesul de sorbție pot fi utilizate materiale sintetice, naturale și biologice. Materialele biologice sunt preferate deoarece prezintă avantaje cum ar fi prezența unei mari varietăți de grupări funcționale (imidazol, carboxil, amino, fosfat, sulfidril, fenol, tioeter, amidă, carbonil și sulfat) care pot fi utilizate în procesul de legare și reținere a poluanților, în special a metalelor grele din soluții sintetice sau ape reziduale reale. Alte avantaje ale biomaterialelor se referă la faptul că pot fi reutilizate în proces, că nu necesită costuri mari,

they present high selectivity for heavy metals, they perform removal of heavy metals even if the latter are found in low concentrations in wastewaters, the operating time is reduced and they do not result in the production of potentially toxic secondary materials [3].

The availability of a wide variety of microbial biomass and its potential to bind metals render microbial biomass a sustainable and economic option for the development of treatment processes for removal and recovery of heavy metals.

Fungal biomass can be used for treatment of effluents containing heavy metals with the efficiency of several orders of magnitude higher than conventional adsorbents such as activated carbon, clays and zeolites.

Therefore, this article presents a comparative study on the use of eight strains of the genera *Aspergillus oryzae* ATCC 11489, *Aspergillus oryzae* ATCC 20423, *Aspergillus oryzae* NRRL 1989 (USA), *Aspergillus niger* ATCC 22343, *Aspergillus niger* ATCC 15475, *Fusarium oxysporum* MUCL 791, *Penicillium hirsutum*, *Polyporus squamosus* in order to reduce the content of Cu(II) from waters containing CuS nanoparticles, and from copper sulphate solutions.

MATERIALS AND METHODS

The fungus strains were propagated on 39 g potato dextrose agar (PDA)/L and 0.1 g yeast extract/L for 5-7 days at 30°C. Copper(II) uptake studies were carried out in liquid minimal medium containing 30 g dextrose/L, 10 g peptone/L, 0.4 g KH_2PO_4 /L, 0.2 g KH_2PO_4 /L, 0.2 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /L. The pH of the growth medium was 6.24. After inoculation, flasks were incubated at 150 rpm for 8 days at 30°C using Thermoshake (an Incubator Shaker).

In this study copper was used both in the form of copper sulfide nanoparticles, and in dissolved state as copper sulphate. CuS nanoparticles were previously obtained and characterized [4, 5], and they have an average diameter of about 20-30 nm [5].

Cu(II) concentration in aqueous suspensions containing CuS nanoparticles, and also in Cu(II) solutions varied in the range of 25-100 mg/L.

prezintă o selectivitate mare față de ionii metalici, pot realiza îndepărtarea metalelor grele chiar dacă acestea se găsesc în concentrații reduse în apele reziduale, timpul de operare este redus și nu determină producerea de materiale secundare care pot fi toxice [3].

Disponibilitatea unei mari varietăți de biomasă microbiană și potențialul acesteia de a lega metalele fac din biomasa microbiană o opțiune durabilă și economică pentru dezvoltarea de procese de epurare pentru îndepărtarea și recuperarea metalelor grele.

Biomasa fungică poate fi utilizată pentru epurarea efluenților cu eficiențe de câteva ordine de mărime mai mari față de adsorbanții convenționali cum ar fi cărbunele activ, argilele și zeoliții.

Ca urmare, în acest articol se prezintă un studiu comparativ cu privire la utilizarea a opt tulpini fungice din genurile *Aspergillus oryzae* ATCC 11489, *Aspergillus oryzae* ATCC 20423, *Aspergillus oryzae* NRRL 1989 (USA), *Aspergillus niger* ATCC 22343, *Aspergillus niger* ATCC 15475, *Fusarium oxysporum* MUCL 791, *Penicillium hirsutum* și *Polyporus squamosus* în scopul reducerii conținutului de Cu(II) din ape cu conținut de nanoparticule de CuS și din soluții de sulfat de cupru.

MATERIALE ȘI METODE

Tulpinile fungice utilizate au fost cultivate pe un mediu de cultură solid simplu format din 39 g potato-dextroză-agar (PDA) și 0,1 g/l extract de drojdie timp de 5-7 zile la 30°C. Studiile cu privire la reținerea Cu(II) s-au realizat în mediu lichid care conține dextroză 30 g/L, peptonă 10 g/L, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0,4 g/L, KH_2PO_4 0,2 g/L și $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,2 g/L. pH-ul acestui mediu lichid este 6.24. După inoculare tulpinile fungice au fost incubate timp de 8 zile la 30°C utilizând Thermoshake (un Shaker Incubator).

În acest studiu, cuprul a fost utilizat atât sub formă de nanoparticule de sulfură de cupru, cât și în stare dizolvată ca sulfat de cupru. Nanoparticulele de CuS au fost obținute și caracterizate anterior [4, 5], având un diametru mediu de aproximativ 20-30 nm [5].

Concentrația Cu(II) în suspensiile apoase care conțin nanoparticule de CuS, cât și în soluțiile de Cu(II) a variat în domeniul 25-100 mg/L.

The copper content in initial and final solutions was determined after filtration of biomass with the use of atomic absorption spectroscopy (AAS) (ANALYTIKJENA – AAS Multi-Element with Continuum Source ContraAA®700).

All reagents used were of analytical grade.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The first stage of experimental research was to perform some batch studies of copper ion removal from suspensions containing CuS nanoparticle synthesized in the laboratory. To perform these studies, a culture liquid medium was prepared and sterilized. In this culture liquid medium were added different quantities of CuS nanoparticles so that Cu(II) ions concentration in suspension would be 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L and 100 mg/L. Fungal strains selected were inoculated into culture medium (100 mL) and for 8 days they were maintained in contact with nanometric CuS on a Thermoshaker at 30°C, stirring with a constant speed of 150 rpm. After eight days, the samples were filtered and analyzed in order to determine:

- residual copper content in solution after contact with fungal biomass;
- quantity of biomass grown;
- dry substance content of biomass.

Copper content accumulated in cells was determined on the basis of mass balance taking into account Cu(II) concentration in initial and in final solution.

The second stage was to perform batch studies to remove copper ions from Cu(II) solutions obtained by dissolving copper sulfate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Solutions obtained had concentrations of 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L and 100 mg/L. Experimental conditions were the same as those used for CuS suspensions.

For suspensions and solutions with 25 mg Cu(II)/L concentration, data obtained are presented in Tables 1-3.

Conținutul de cupru în soluțiile inițiale și finale a fost determinat după filtrarea biomasei utilizând spectroscopia de absorbție atomică (AAS) (ANALYTIKJENA – AAS multi-element cu sursă continuă ContraAA®700).

Toți reactivii utilizați au fost de puritate analitică.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Prima etapă a cercetării experimentale a constat în realizarea unor studii în regim discontinuu cu privire la îndepărtarea ionului de cupru din suspensii care conțin nanoparticule de CuS sintetizată în laborator. Pentru a realiza aceste studii s-a preparat mediul de cultură lichid care a fost sterilizat și în care s-au introdus cantități diferite de CuS calculată astfel încât concentrația ionilor de Cu(II) în suspensie să fie de 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L și 100 mg/L. Tulpinile fungice selecționate au fost inoculate în mediul de cultură (100 mL) și au fost menținute timp de 8 zile în contact cu CuS nanometrică pe un termoshaker la temperatura de 30°C, fiind agitate cu viteză constantă de 150 rpm. După cele 8 zile, probele au fost filtrate și supuse analizei pentru determinarea:

- conținutului de cupru rezidual în soluție după contactul cu biomasa fungică;
- cantitatea de biomasă obținută;
- conținutul de substanță uscată.

Conținutul de Cu(II) acumulat în celule s-a determinat pe baza bilanțului masic ținând cont de concentrația Cu(II) în soluția inițială și în cea finală.

A doua etapă a constat în realizarea unor studii în regim discontinuu de îndepărtare a ionilor de cupru din soluții de Cu(II) obținute din sulfatul de cupru ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Soluțiile obținute au avut concentrațiile 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L și 100 mg/L. Condițiile experimentale au fost aceleași precum cele folosite în cazul suspensiilor de CuS.

Datele obținute pentru suspensiile și soluțiile apoase cu concentrația 25 mg Cu(II)/L sunt prezentate sub forma Tabelelor 1-3.

Table 1: Biomass obtained (g) in absence, and in presence of Cu(II) ions in culture medium using CuS nanoparticles, but also CuSO₄ as copper ions source

Tabelul 1: Biomasa (g) obținută în absența și în prezența ionilor de Cu(II) în mediul de cultură folosind ca sursă de ioni de cupru nanoparticule de CuS, dar și CuSO₄

Fungal strain <i>Tulpina fungică</i>	Without Cu(II) <i>În absența Cu(II)</i>	In presence of 25 mg Cu(II)·L ⁻¹ from CuS <i>În prezența Cu(II) 25 mg L⁻¹ (din CuS)</i>	In presence of 25 mg Cu(II)·L ⁻¹ from CuSO ₄ <i>În prezența Cu(II) 25 mg L⁻¹ (din CuSO₄)</i>
<i>Aspergillus oryzae</i> NRRL 1989	22.828	23.052	10.217
<i>Aspergillus oryzae</i> ATCC 11489	13.175	9.959	10.847
<i>Aspergillus oryzae</i> ATCC 20423	27.986	25.533	13.672
<i>Aspergillus niger</i> ATCC 15475	20.958	17.283	12.000
<i>Aspergillus niger</i> ATCC 22343	16.453	22.311	10.078
<i>Fusarium oxysporum</i> MUCL 791	25.036	20.102	9.239
<i>Polyporus squamosus</i>	23.068	26.213	10.727
<i>Penicillium hirsutum</i>	30.660	32.313	11.253

Table 2: Dry substance content of fungal biomass (%) obtained with and without Cu(II) in culture medium using CuS nanoparticles, but also CuSO₄ as Cu(II) ions source

Tabelul 2: Conținutul de substanță uscată al biomasei fungice (%) obținute în prezența și în absența ionilor de Cu(II) în mediul de cultură folosind ca sursă de ioni de cupru nanoparticule de CuS, dar și CuSO₄

Fungal strain <i>Tulpina fungică</i>	Without Cu(II) <i>În absența Cu(II)</i>	In presence of 25 mg Cu(II)·L ⁻¹ from CuS <i>În prezența Cu(II) 25 mg L⁻¹ (din CuS)</i>	In presence of 25 mg Cu(II)·L ⁻¹ from CuSO ₄ <i>În prezența Cu(II) 25 mg L⁻¹ (din CuSO₄)</i>
<i>Aspergillus oryzae</i> NRRL 1989	9.37	4.26	6.67
<i>Aspergillus oryzae</i> ATCC 11489	6.23	9.91	7.26
<i>Aspergillus oryzae</i> ATCC 20423	4.76	3.62	6.36
<i>Aspergillus niger</i> ATCC 15475	8.28	5.14	8.44
<i>Aspergillus niger</i> ATCC 22343	7.89	6.39	11.21
<i>Fusarium oxysporum</i> MUCL 791	7.29	4.65	9.32
<i>Polyporus squamosus</i>	3.64	4.71	7.41
<i>Penicillium hirsutum</i>	5.32	5.34	9.10

Table 3: Copper removal from synthetic solutions and suspensions with CuS nanoparticles by fungal strains by incubation for 8 days at 30°C with stirring at 150 rpm – Cu(II) concentration in culture medium of 25 (mg·L⁻¹)
 Tabelul 3: Îndepărtarea cuprului de către tulpini fungice la incubarea timp de 8 zile la 30°C cu agitare la 150 rpm din soluții sintetice și din suspensii cu nanoparticule de CuS – concentrația Cu(II) în mediul de cultură 25 (mg·L⁻¹)

Fungal strain <i>Tulpina fungică</i>	Cu(II) from CuS <i>Cu(II) din CuS</i>		Cu(II) from CuSO ₄ <i>Cu(II) din CuSO₄</i>	
	Biosorption capacity (q _m) (mg·g ⁻¹) <i>Capacitatea de biosorbție (q_m) (mg·g⁻¹)</i>	Removal efficiency (%) <i>Eficiența îndepărtării (%)</i>	Biosorption capacity (q _m) (mg·g ⁻¹) <i>Capacitatea de biosorbție (q_m) (mg·g⁻¹)</i>	Removal efficiency (%) <i>Eficiența îndepărtării (%)</i>
<i>Aspergillus oryzae</i> NRRL 1989	2.14	84.04	2.98	81.19
<i>Aspergillus oryzae</i> ATCC 11489	1.81	71.62	2.86	89.97
<i>Aspergillus oryzae</i> ATCC 20423	2.29	84.62	2.46	85.52
<i>Aspergillus niger</i> ATCC 15475	2.35	83.46	2.16	87.46
<i>Aspergillus niger</i> ATCC 22343	1.65	94.24	1.92	86.76
<i>Fusarium oxisporum</i> MUCL 791	2.26	84.37	2.66	91.48
<i>Polyporus squamosus</i>	1.66	82.12	2.67	85.03
<i>Penicillium hirsutum</i>	1.21	84.77	2.23	89.98

From Tables 1 and 2 it can be seen that the biomass quantity grown in the case of synthetic solutions containing copper sulfate as copper ions source is much lower than the case in which CuS nanoparticles were used as copper ions source, but dry substance content is higher in the situation in which culture medium contained copper ions from copper sulfate.

Table 3 indicates that in case of CuSO₄ used as Cu(II) ion source, biosorption capacity increases for fungal strains *Aspergillus oryzae* ATCC 11489, *Aspergillus oryzae* ATCC 20423, *Aspergillus niger* ATCC 15475, *Fusarium oxisporum* MUCL 791, *Polyporus squamosus* and *Penicillium hirsutum* compared to the case of using a culture medium with CuS nanoparticles. Of the eight fungal strains selected, a decrease of removal efficiency was observed for *Aspergillus oryzae* NRRL 1989 and *Aspergillus niger* ATCC 22343. Regarding the biosorption capacity, an increase can be found for fungal strains *Aspergillus oryzae* NRRL 1989, *Aspergillus oryzae* ATCC 11489, *Aspergillus oryzae* ATCC 20423, *Aspergillus niger* ATCC 22343, *Aspergillus niger* ATCC 22343, *Fusarium oxisporum* MUCL 791, *Polyporus squamosus*, *Penicillium hirsutum* for CuSO₄ used as

După cum se poate observa din Tabelele 1 și 2, cantitatea de biomasă care se obține la utilizarea unor soluții sintetice în care ca sursă de ioni de cupru s-a utilizat sulfatul de cupru este mult mai mică față de situația în care se utilizează ca sursă de cupru nanoparticule de CuS, însă conținutul de substanță uscată este mai mare în situația în care mediul de cultură a conținut ionii de cupru din sulfatul de cupru.

Tabelul 3 indică faptul că în cazul în care ca sursă de ioni de Cu(II) se utilizează CuSO₄ capacitatea de biosorbție crește pentru tulpinile fungice *Aspergillus oryzae* ATCC 11489, *Aspergillus oryzae* ATCC 20423, *Aspergillus niger* ATCC 15475, *Fusarium oxisporum* MUCL 791, *Polyporus squamosus* și *Penicillium hirsutum* în comparație cu cazul în care mediul de cultură conține nanoparticule de CuS. Din cele opt tulpini selectate, pentru două s-a constatat o scădere a eficienței de îndepărtare, și anume pentru *Aspergillus oryzae* NRRL 1989 și *Aspergillus niger* ATCC 22343. În ceea ce privește capacitatea de biosorbție, se constată o creștere a acesteia în cazul tulpinilor fungice *Aspergillus oryzae* NRRL 1989, *Aspergillus oryzae* ATCC 11489, *Aspergillus oryzae* ATCC 20423, *Aspergillus niger* ATCC 22343, *Aspergillus niger* ATCC 22343, *Fusarium oxisporum* MUCL 791, *Polyporus squamosus*, *Penicillium hirsutum* când sursa de Cu(II) a reprezentat-o

copper ions source, and a decrease only for *Aspergillus niger* ATCC 15475 fungal strain. This increase of biosorption capacity is in the range of 0.17-1.05 mg·g⁻¹.

The same comparative study was also done for the suspension and solution with 50 mg Cu(II)·L concentration. Data obtained are presented in Tables 4-6.

CuSO₄ și o scădere a acesteia doar pentru tulpina fungică *Aspergillus niger* ATCC 15475. Această creștere a capacității de biosorbție variază în domeniul 0,17-1,05 mg·g⁻¹.

Același studiu comparativ s-a realizat și pentru suspensia și soluția de Cu(II) de concentrație 50 mg Cu(II)·L. Datele obținute sunt prezentate în Tabelele 4-6.

Table 4: Biomass quantity (g) obtained in presence and without Cu(II) in culture medium using CuS nanoparticles and CuSO₄ as Cu(II) sources

Tabelul 4: Cantitatea de biomasă (g) obținută în prezența și în absența ionilor de Cu(II) în mediul de cultură folosind ca sursă de ioni de cupru nanoparticule de CuS, dar și CuSO₄

Fungal strain Tulpina fungică	Without Cu(II) În absența Cu(II)	In presence of 50 mg Cu(II)·L ⁻¹ from CuS În prezența Cu(II) 50 mg L ⁻¹ (din CuS)	In presence of 50 mg Cu(II)·L ⁻¹ from CuSO ₄ În prezența Cu(II) 50 mg L ⁻¹ (din CuSO ₄)
<i>Aspergillus oryzae</i> NRRL 1989	22.828	17.812	15.990
<i>Aspergillus oryzae</i> ATCC 11489	13.175	10.565	11.560
<i>Aspergillus oryzae</i> ATCC 20423	27.986	21.870	15.994
<i>Aspergillus niger</i> ATCC 15475	20.958	17.023	15.224
<i>Aspergillus niger</i> ATCC 22343	16.453	21.793	17.378
<i>Fusarium oxisporum</i> MUCL 791	25.036	15.235	13.523
<i>Polyporus squamosus</i>	23.068	23.455	14.958
<i>Penicillium hirsutum</i>	30.660	26.787	21.799

Table 5: Dry substance content of fungal biomass (%) obtained with and without Cu(II) in culture medium using CuS nanoparticles, but also CuSO₄ as Cu(II) ions source

Tabelul 5: Conținutul de substanță uscată al biomasei fungice (%) obținute în prezența și în absența ionilor de Cu(II) în mediul de cultură folosind ca sursă de ioni de cupru nanoparticule de CuS, dar și CuSO₄

Fungal strain Tulpina fungică	Without Cu(II) În absența Cu(II)	In presence of 50 mg Cu(II)·L ⁻¹ from CuS În prezența Cu(II) 50 mg L ⁻¹ (din CuS)	In presence of 50 mg Cu(II)·L ⁻¹ from CuSO ₄ În prezența Cu(II) 50 mg L ⁻¹ (din CuSO ₄)
<i>Aspergillus oryzae</i> NRRL 1989	9.37	5.39	6.29
<i>Aspergillus oryzae</i> ATCC 11489	6.23	8.27	6.52
<i>Aspergillus oryzae</i> ATCC 20423	4.76	5.23	6.07
<i>Aspergillus niger</i> ATCC 15475	8.28	6.54	6.72
<i>Aspergillus niger</i> ATCC 22343	7.89	7.74	6.93
<i>Fusarium oxisporum</i> MUCL 791	7.29	7.37	7.06
<i>Polyporus squamosus</i>	3.64	5.03	6.68
<i>Penicillium hirsutum</i>	5.32	6.47	7.05

Table 6: Copper removal from synthetic solutions and suspensions with CuS nanoparticles by fungal strains by incubation for 8 days at 30°C with stirring at 150 rpm – Cu(II) concentration in culture medium of 50 (mg·L⁻¹)
 Tabelul 6: Îndepărtarea cuprului de către tulpini fungice la incubarea timp de 8 zile la 30°C cu agitare la 150 rpm din soluții sintetice și din suspensii cu nanoparticule de CuS – concentrația Cu(II) în mediul de cultură 50 (mg·L⁻¹)

Fungal strain <i>Tulpina fungică</i>	Cu(II) from CuS <i>Cu(II) din CuS</i>		Cu(II) from CuSO ₄ <i>Cu(II) din CuSO₄</i>	
	Biosorption capacity (q _m) (mg·g ⁻¹) <i>Capacitatea de biosorbție (q_m) (mg·g⁻¹)</i>	Removal efficiency (%) <i>Eficiența îndepărtării (%)</i>	Biosorption capacity (q _m) (mg·g ⁻¹) <i>Capacitatea de biosorbție (q_m) (mg·g⁻¹)</i>	Removal efficiency (%) <i>Eficiența îndepărtării (%)</i>
<i>Aspergillus oryzae</i> NRRL 1989	4.67	86.07	3.42	68.72
<i>Aspergillus oryzae</i> ATCC 11489	4.54	79.36	5.85	88.23
<i>Aspergillus oryzae</i> ATCC 20423	3.31	88.21	3.82	74.24
<i>Aspergillus niger</i> ATCC 15475	3.37	75.01	4.17	85.26
<i>Aspergillus niger</i> ATCC 22343	2.63	88.64	2.95	71.12
<i>Fusarium oxisporum</i> MUCL 791	3.90	87.53	4.49	85.78
<i>Polyporus squamosus</i>	3.59	84.62	3.41	68.04
<i>Penicillium hirsutum</i>	3.72	89.55	2.43	74.72

Table 4 shows that for seven of the eight selected fungal strains grown in presence of CuSO₄, copper ions determined inhibition of their growth because the amount of biomass obtained was lower than in the case when CuS nanoparticles were used as copper ions source. The exception to this rule is *Aspergillus oryzae* ATCC 11489 fungal strain which determined an increase of biomass quantity.

Of the fungal strains selected, for *Aspergillus oryzae* NRRL 1989, *Aspergillus oryzae* ATCC 20423, *Aspergillus niger* ATCC 15475, *Polyporus squamosus* and *Penicillium hirsutum* an increase of dry substance content was found for biomass grown in presence of copper sulfate solutions compared to its growth in presence of CuS nanoparticle suspensions. For *Aspergillus oryzae* ATCC 11489, *Aspergillus niger* ATCC 22343 and *Fusarium oxisporum* MUCL 791 fungal strains it can be seen that dry biomass content decreases.

According to Table 6, an increase of Cu(II) biosorption capacity can be seen for *Aspergillus oryzae* ATCC 11489 and *Aspergillus niger* ATCC 15475 fungal strains from synthetic solutions obtained by dissolving copper sulfate, compared to culture medium which

Tabelul 4 indică faptul că din cele opt tulpini selectate, pentru șapte dintre ele mediul care conține Cu(II) provenit din CuSO₄ determină inhibiția creșterii acestora, deoarece cantitatea de biomasă obținută este mai mică față de situația în care se utilizează ca sursă de cupru nanoparticule de CuS. Excepția de la această regulă o constituie tulpina fungică *Aspergillus oryzae* ATCC 11489, pentru care s-a constatat o creștere a cantității de biomasă.

Dintre tulpinile fungice selectate, pentru *Aspergillus oryzae* NRRL 1989, *Aspergillus oryzae* ATCC 20423, *Aspergillus niger* ATCC 15475, *Polyporus squamosus* și *Penicillium hirsutum* s-a constatat o creștere a conținutului de substanță uscată a biomasei care a crescut în prezență de soluții de sulfat de cupru comparativ cu creșterea în prezență de suspensii de nanoparticule de CuS. Pentru tulpinile fungice *Aspergillus oryzae* ATCC 11489, *Aspergillus niger* ATCC 22343 și *Fusarium oxisporum* MUCL 791 s-a constatat o scădere a conținutului de substanță uscată.

Conform cu Tabelul 6, se poate observa o creștere a capacității de biosorbție a Cu(II) pentru tulpinile fungice *Aspergillus oryzae* ATCC 11489 și *Aspergillus niger* ATCC 15475 din soluții sintetice obținute prin dizolvarea sulfatului de cupru în comparație cu cazul în

contained CuS nanoparticles. For the other six fungal strains an increase of removal efficiency was observed. Regarding the biosorption capacity, an increase can be seen for *Aspergillus oryzae* ATCC 11489, *Aspergillus oryzae* ATCC 20423, *Aspergillus niger* ATCC 15475, *Aspergillus niger* ATCC 22343 and *Fusarium oxysporum* MUCL 791 fungal strains when CuSO_4 was used as Cu(II) source, and a decrease of biosorption capacity for *Aspergillus oryzae* NRRL 1989, *Polyporus squamosus* and *Penicillium hirsutum* fungal strains. Biosorption capacity variation is in the range of $0.18\text{--}1.31\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, the highest value for biosorption capacity was recorded for *Aspergillus oryzae* ATCC 11489 fungal strain.

For the solution with $75\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ copper concentration, the study was performed under the same conditions as for the other two concentrations mentioned (25 and $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), and data obtained are shown in Tables 7-9.

care mediul de cultură conține nanoparticule de CuS. Pentru celelalte șase tulpini fungice selectate s-a constatat o creștere a eficienței de îndepărtare. În ceea ce privește capacitatea de biosorbție, se constată o creștere a acesteia în cazul tulpinilor fungice *Aspergillus oryzae* ATCC 11489, *Aspergillus oryzae* ATCC 20423, *Aspergillus niger* ATCC 15475, *Aspergillus niger* ATCC 22343 și *Fusarium oxysporum* MUCL 791 când sursa de Cu(II) a reprezentat-o CuSO_4 și o scădere a acesteia pentru tulpinile fungice *Aspergillus oryzae* NRRL 1989, *Polyporus squamosus* și *Penicillium hirsutum*. Variația capacității de biosorbție se situează în domeniul $0,18\text{--}1,31\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, valoarea cea mai mare constatăndu-se pentru tulpina fungică *Aspergillus oryzae* ATCC 11489.

Pentru soluția de Cu(II) de concentrație $75\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, studiul s-a realizat în aceleași condiții ca pentru celelalte două concentrații menționate (25 și $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), iar datele obținute se prezintă în Tabelele 7-9.

Table 7: Biomass quantity (g) obtained in presence and without Cu(II) in culture medium using CuS nanoparticles and CuSO_4 as Cu(II) sources

Tabelul 7: Cantitatea de biomasă (g) obținută în prezența și în absența ionilor de Cu(II) în mediul de cultură folosind ca sursă de ioni de cupru nanoparticule de CuS, dar și CuSO_4

Fungal strain Tulpina fungică	Without Cu(II) În absența Cu(II)	In presence of $75\text{ mg Cu(II)}\cdot\text{L}^{-1}$ from CuS În prezența Cu(II) $75\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (din CuS)	In presence of $75\text{ mg Cu(II)}\cdot\text{L}^{-1}$ from CuSO_4 În prezența Cu(II) $75\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (din CuSO_4)
<i>Aspergillus oryzae</i> NRRL 1989	22.828	13.359	14.325
<i>Aspergillus oryzae</i> ATCC 11489	13.175	11.528	10.237
<i>Aspergillus oryzae</i> ATCC 20423	27.986	18.711	17.890
<i>Aspergillus niger</i> ATCC 15475	20.958	16.571	18.235
<i>Aspergillus niger</i> ATCC 22343	16.453	19.532	15.112
<i>Fusarium oxysporum</i> MUCL 791	25.036	12.747	10.235
<i>Polyporus squamosus</i>	23.068	20.283	17.569
<i>Penicillium hirsutum</i>	30.660	21.927	23.457

Table 8: Dry substance content of fungal biomass (%) obtained without and with Cu(II) in culture medium using CuS nanoparticles, but also CuSO₄ as Cu(II) ions source
 Tabelul 8: Conținutul de substanță uscată al biomasei fungice (%) obținute în prezența și în absența ionilor de Cu(II) în mediul de cultură folosind ca sursă de ioni de cupru nanoparticule de CuS, dar și CuSO₄

Fungal strain <i>Tulpina fungică</i>	Without Cu(II) <i>În absența Cu(II)</i>	In presence of 75 mg Cu(II)·L ⁻¹ from CuS <i>În prezența Cu(II) 75 mg L⁻¹ (din CuS)</i>	In presence of 75 mg Cu(II)·L ⁻¹ from CuSO ₄ <i>În prezența Cu(II) 75 mg L⁻¹ (din CuSO₄)</i>
<i>Aspergillus oryzae</i> NRRL 1989	9.37	6.42	6.11
<i>Aspergillus oryzae</i> ATCC 11489	6.23	8.18	7.52
<i>Aspergillus oryzae</i> ATCC 20423	4.76	6.32	6.07
<i>Aspergillus niger</i> ATCC 15475	8.28	6.85	7.72
<i>Aspergillus niger</i> ATCC 22343	7.89	7.83	6.78
<i>Fusarium oxisporum</i> MUCL 791	7.29	8.16	7.56
<i>Polyporus squamosus</i>	3.64	5.51	6.28
<i>Penicillium hirsutum</i>	5.32	8.82	7.55

Table 9: Copper removal from synthetic solutions and suspensions with CuS nanoparticles by fungal strains by incubation for 8 days at 30°C with stirring at 150 rpm – Cu(II) concentration in culture medium of 75 (mg·L⁻¹)
 Tabelul 9: Îndepărtarea cuprului de către tulpini fungice la incubarea timp de 8 zile la 30°C cu agitare la 150 rpm din soluții sintetice și din suspensii cu nanoparticule de CuS – concentrația Cu(II) în mediul de cultură 75 (mg·L⁻¹)

Fungal strain <i>Tulpina fungică</i>	Cu(II) from CuS <i>Cu(II) din CuS</i>		Cu(II) from CuSO ₄ <i>Cu(II) din CuSO₄</i>	
	Biosorption capacity (q _m) (mg·g ⁻¹) <i>Capacitatea de biosorbție (q_m) (mg·g⁻¹)</i>	Removal efficiency (%) <i>Eficiența îndepărtării (%)</i>	Biosorption capacity (q _m) (mg·g ⁻¹) <i>Capacitatea de biosorbție (q_m) (mg·g⁻¹)</i>	Removal efficiency (%) <i>Eficiența îndepărtării (%)</i>
<i>Aspergillus oryzae</i> NRRL 1989	7.15	89.83	5.28	92.45
<i>Aspergillus oryzae</i> ATCC 11489	6.11	76.81	4.61	70.98
<i>Aspergillus oryzae</i> ATCC 20423	5.29	83.33	3.99	86.77
<i>Aspergillus niger</i> ATCC 15475	4.56	69.05	2.79	78.56
<i>Aspergillus niger</i> ATCC 22343	3.66	73.73	3.95	80.91
<i>Fusarium oxisporum</i> MUCL 791	5.78	80.23	5.14	79.55
<i>Polyporus squamosus</i>	5.33	79.47	4.05	89.34
<i>Penicillium hirsutum</i>	6.59	90.62	6.64	93.45

From Table 7, an increase of biomass quantity can be seen for *Aspergillus oryzae* NRRL 1989, *Aspergillus niger* ATCC 15475 and *Penicillium hirsutum* fungal strains that grew in presence of Cu(II) solutions with 75 mg L⁻¹ concentration, compared to the one that has grown in presence of CuS nanoparticle suspensions, and a decrease of this quantity for *Aspergillus oryzae* ATCC 11489, *Aspergillus oryzae* ATCC 20423, *Aspergillus niger* ATCC 22343, *Fusarium oxisporum* MUCL 791 and *Polyporus squamosus* fungal strains when they were grown in presence of 75 mg Cu(II) L⁻¹ from CuSO₄.

Aspergillus niger ATCC 15475 and *Polyporus squamosus* fungal strains exhibited an increase of dry substance content of biomass that grew in the presence of copper sulfate solution, compared to the growth in the presence of CuS nanoparticle suspensions. For the other six fungal strains a decrease of dry substance content was recorded.

From Table 9 an increase of Cu(II) biosorption capacity can be observed for *Aspergillus oryzae* NRRL 1989, *Aspergillus oryzae* ATCC 20423, *Aspergillus niger* ATCC 15475, *Aspergillus niger* ATCC 22343, *Polyporus squamosus* and *Penicillium hirsutum* fungal strains from synthetic solutions obtained by dissolving copper sulfate, compared with the case in which culture medium contained CuS nanoparticles. For the other fungal strains selected (*Aspergillus oryzae* ATCC 11489, *Fusarium oxisporum* MUCL 791) a decrease of removal efficiency was observed. Regarding biosorption capacity, an increase was recorded only for *Aspergillus niger* ATCC 22343 fungal strain when CuSO₄ was used as copper ion source, and a decrease for the other six fungal strains.

The comparative study was also performed for copper solution with concentration 100 mg L⁻¹. Data obtained are presented in Tables 10-12.

Din Tabelul 7 se observă o creștere a cantității de biomasă obținută pentru tulpinile fungice *Aspergillus oryzae* NRRL 1989, *Aspergillus niger* ATCC 15475 și *Penicillium hirsutum* care au crescut în prezență de soluții de Cu(II) de concentrație 75 mg L⁻¹ în comparație cu cea care a crescut în prezență de suspensii de nanoparticule de CuS și o scădere a acestei cantități pentru tulpinile fungice *Aspergillus oryzae* ATCC 11489, *Aspergillus oryzae* ATCC 20423, *Aspergillus niger* ATCC 22343, *Fusarium oxisporum* MUCL 791 și *Polyporus squamosus* în prezența a 75 mg Cu(II) L⁻¹ din CuSO₄.

Dintre tulpinile fungice selectate, pentru *Aspergillus niger* ATCC 15475 și *Polyporus squamosus* s-a constatat o creștere a conținutului de substanță uscată a biomasei care a crescut în prezență de soluții de sulfat de cupru, comparativ cu creșterea în prezență de suspensii de nanoparticule de CuS. Pentru celelalte șase tulpini fungice s-a constatat o scădere a conținutului de substanță uscată.

În Tabelul 9 se observă o creștere a capacității de biosorbție a Cu(II) pentru tulpinile fungice *Aspergillus oryzae* NRRL 1989, *Aspergillus oryzae* ATCC 20423, *Aspergillus niger* ATCC 15475, *Aspergillus niger* ATCC 22343, *Polyporus squamosus* și *Penicillium hirsutum* din soluții sintetice obținute prin dizolvarea sulfatului de cupru, în comparație cu cazul în care mediul de cultură conține nanoparticule de CuS. Pentru celelalte tulpini fungice selectate (*Aspergillus oryzae* ATCC 11489, *Fusarium oxisporum* MUCL 791), s-a constatat o scădere a eficienței de îndepărtare. În ceea ce privește capacitatea de biosorbție, se constată o creștere a acesteia doar în cazul tulpinii fungice *Aspergillus niger* ATCC 22343 când sursa de Cu(II) a reprezentat-o CuSO₄ și o scădere a acesteia pentru celelalte șapte tulpini fungice.

Studiul comparativ s-a realizat și pentru soluția de cupru de concentrație 100 mg L⁻¹. Datele obținute sunt prezentate în Tabelele 10-12.

Table 10: Biomass quantity (g) obtained in presence and without Cu(II) in culture medium using CuS nanoparticles and CuSO₄ as Cu(II) sources

Tabelul 10: Cantitatea de biomasă (g) obținută în prezența și în absența ionilor de Cu(II) în mediul de cultură folosind ca sursă de ioni de cupru nanoparticule de CuS, dar și CuSO₄

Fungal strain <i>Tulpina fungică</i>	Without Cu(II) <i>În absența Cu(II)</i>	In presence of 100 mg Cu(II)·L ⁻¹ from CuS <i>În prezența Cu(II) 100 mg·L⁻¹ (din CuS)</i>	In presence of 100 mg Cu(II)·L ⁻¹ from CuSO ₄ <i>În prezența Cu(II) 100 mg·L⁻¹ (din CuSO₄)</i>
<i>Aspergillus oryzae</i> NRRL 1989	22.828	7.303	18.475
<i>Aspergillus oryzae</i> ATCC 11489	13.175	14.249	18.675
<i>Aspergillus oryzae</i> ATCC 20423	27.986	14.199	22.139
<i>Aspergillus niger</i> ATCC 15475	20.958	15.398	15.005
<i>Aspergillus niger</i> ATCC 22343	16.453	14.297	17.435
<i>Fusarium oxisporum</i> MUCL 791	25.036	11.448	14.982
<i>Polyporus squamosus</i>	23.068	17.828	15.824
<i>Penicillium hirsutum</i>	30.660	15.345	24.615

Table 11: Dry substance content of fungal biomass (%) obtained with and without Cu(II) in culture medium using CuS nanoparticles, but also CuSO₄ as Cu(II) ions source

Tabelul 11: Conținutul de substanță uscată al biomasei fungice (%) obținute în prezența și în absența ionilor de Cu(II) în mediul de cultură folosind ca sursă de ioni de cupru nanoparticule de CuS, dar și CuSO₄

Fungal strain <i>Tulpina fungică</i>	Without Cu(II) <i>În absența Cu(II)</i>	In presence of 100 mg Cu(II)·L ⁻¹ from CuS <i>În prezența Cu(II) 100 mg·L⁻¹ (din CuS)</i>	In presence of 100 mg Cu(II)·L ⁻¹ from CuSO ₄ <i>În prezența Cu(II) 100 mg·L⁻¹ (din CuSO₄)</i>
<i>Aspergillus oryzae</i> NRRL 1989	9.37	12.22	4.97
<i>Aspergillus oryzae</i> ATCC 11489	6.23	10.79	6.89
<i>Aspergillus oryzae</i> ATCC 20423	4.76	9.47	5.79
<i>Aspergillus niger</i> ATCC 15475	8.28	9.97	7.20
<i>Aspergillus niger</i> ATCC 22343	7.89	9.70	6.50
<i>Fusarium oxisporum</i> MUCL 791	7.29	8.41	6.95
<i>Polyporus squamosus</i>	3.64	7.12	6.96
<i>Penicillium hirsutum</i>	5.32	8.02	6.40

Table 12: Copper removal from synthetic solutions and suspensions with CuS nanoparticles by fungal strains by incubation for 8 days at 30°C with stirring at 150 rpm – Cu(II) concentration in culture medium of 100 (mg·L⁻¹)
 Tabelul 12: Îndepărtarea cuprului de către tulpini fungice la incubarea timp de 8 zile la 30°C cu agitare la 150 rpm din soluții sintetice și din suspensii cu nanoparticule de CuS – concentrația Cu(II) în mediul de cultură 100 (mg·L⁻¹)

Fungal strain <i>Tulpina fungică</i>	Cu(II) from CuS <i>Cu(II) din CuS</i>		Cu(II) from CuSO ₄ <i>Cu(II) din CuSO₄</i>	
	Biosorption capacity (q _m) (mg·g ⁻¹) <i>Capacitatea de biosorbție (q_m) (mg·g⁻¹)</i>	Removal efficiency (%) <i>Eficiența îndepărtării (%)</i>	Biosorption capacity (q _m) (mg·g ⁻¹) <i>Capacitatea de biosorbție (q_m) (mg·g⁻¹)</i>	Removal efficiency (%) <i>Eficiența îndepărtării (%)</i>
<i>Aspergillus oryzae</i> NRRL 1989	8.87	90.95	3.50	76.76
<i>Aspergillus oryzae</i> ATCC 11489	4.66	71.65	3.08	64.32
<i>Aspergillus oryzae</i> ATCC 20423	5.47	73.6	3.21	69.08
<i>Aspergillus niger</i> ATCC 15475	4.87	74.75	2.93	63.21
<i>Aspergillus niger</i> ATCC 22343	5.53	67.34	2.69	60.98
<i>Fusarium oxysporum</i> MUCL 791	7.52	72.37	3.11	64.66
<i>Polyporus squamosus</i>	7.25	79.26	2.87	63.21
<i>Penicillium hirsutum</i>	8.15	92.32	2.51	79.06

Table 10 indicates an increase of biomass quantity obtained for *Aspergillus oryzae* NRRL 1989, *Aspergillus oryzae* ATCC 11489, *Aspergillus oryzae* ATCC 20423, *Aspergillus niger* ATCC 2234, *Aspergillus niger* ATCC 22343 and *Penicillium hirsutum* fungal strains that grew in presence of Cu(II) solutions with 100 mg·L⁻¹ concentration, compared to those grown in presence of CuS nanoparticle suspensions, and a decrease for *Aspergillus niger* ATCC 15475 and *Polyporus squamosus* fungal strains that were grown in presence of 100 mg Cu(II)·L⁻¹ from CuSO₄. This indicates the fact that Cu(II) solution with 100 mg Cu(II)·L⁻¹ concentration does not determine fungal strain growth inhibition, since an increase of biomass quantity obtained with values between 3.138 and 11.172 was observed, compared to the quantity grown in presence of CuS nanoparticle suspensions.

Table 11 shows the fact that, for all fungal strains selected, dry substance content decreased in presence of copper sulfate solutions, compared to the dry substance content of biomass that grew in presence of CuS nanoparticle suspensions.

Table 12 indicates a decrease of Cu(II) removal efficiency from synthetic solutions obtained by

Tabelul 10 indică o creștere a cantității de biomasă obținută pentru tulpinile fungice *Aspergillus oryzae* NRRL 1989, *Aspergillus oryzae* ATCC 11489, *Aspergillus oryzae* ATCC 20423, *Aspergillus niger* ATCC 2234, *Aspergillus niger* ATCC 22343 și *Penicillium hirsutum* în prezență de soluții de Cu(II) de concentrație 100 mg·L⁻¹ în comparație cu cea care a crescut în prezență de suspensii de nanoparticule de CuS și o scădere a acestei cantități pentru tulpinile fungice *Aspergillus niger* ATCC 15475 și *Polyporus squamosus* în prezența a 100 mg Cu(II)·L⁻¹ din CuSO₄. Aceasta indică faptul că soluția de Cu(II) de concentrație 100 mg Cu(II)·L⁻¹ nu determină inhibarea tulpinilor fungice, constatându-se o creștere a cantității de biomasă obținute cu valori cuprinse între 3,138 și 11,172 g față de cantitatea care a crescut în prezență de suspensii de nanoparticule de CuS.

Tabelul 11 indică faptul că, pentru toate tulpinile fungice selectate, conținutul de substanță uscată al biomasei a scăzut în prezență de soluții de sulfat de cupru, comparativ cu conținutul de substanță uscată al biomasei crescute în prezență de suspensii de nanoparticule de CuS.

În Tabelul 12 se observă o scădere a eficienței de îndepărtare a Cu(II) din soluții sintetice obținute prin

dissolving copper sulfate and an increase of biosorption capacity for all fungal strains selected, compared to the case in which culture medium contained CuS nanoparticles.

CONCLUSIONS

From this study it can be concluded that copper ion source from synthetic solutions or wastewaters has an influence on the biomass quantity obtained, but also on the removal efficiency and on the biosorption capacity of selected fungal strains. These influences differ depending on copper ions concentration and the type of fungal strain.

Fungal biomass can be used successfully for removal of heavy metals from wastewaters resulting from leather finishing processes.

Acknowledgements

The paper was financially supported by the project POSDRU/89/1.5/S/52432 of 1.04.2010 – Institutional organization of a postdoctoral school of national interest “Applied Biotechnology with Impact on the Romanian Economy”; the project was co-funded by the EU Social Fund in the framework of the Sectoral Operational Programme 2007-2013 for Human Resources Development.

REFERENCES

1. Subbaiah, M.V., Yuvaraja, G., Vijaya, Y., Krishnaiah, A., *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2011**, doi:10.1016/j.jtice.2011.04.007.
2. Tuzun, I., Bayramoglu, G., Yalcin, E., Basaran, G., Celik, G., Arica, M.Y., *J. Environ. Manag.*, **77**, 2, 85-92, **2005**.
3. Mungasavalli, D.P., Viraraghavan, T., Chunglin, Y., *Colloids. Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, 301, 214-223, **2007**.
4. Simonescu, C.M., Teodorescu, V.S., Patron, L., Giurginca, M., Capatina, C., *Rev. Chim.*, 56, 8, 810-812, **2005**.
5. Simonescu, C.M., Patron, L., Teodorescu, V.S., Brezeanu, M., Capatina, C., *J. Optoelectron. Adv. M.*, 8, 2, 597-600, **2006**.

dizolvarea sulfatului de cupru și a capacității de biosorbție pentru toate tulpinile fungice selectate, în comparație cu cazul în care mediul de cultură conține nanoparticule de CuS.

CONCLUZII

Din acest studiu se poate concluziona că sursa de ioni de cupru din soluțiile sintetice sau apele reziduale are influență atât asupra cantității de biomasă obținute, cât și asupra eficienței îndepărtării și a capacității de biosorbție a tulpinilor fungice selectate. Aceste influențe diferă în funcție de concentrația ionilor de cupru, cât și de natura tulpinii fungice.

Biomasa fungică poate fi utilizată cu succes în îndepărtarea ionilor metalici din apele reziduale provenite de la finisarea pieilor.

Mulțumiri

Această lucrare a fost finanțată de proiectul POSDRU/89/1.5/S/52432 din 1.04.2010 – Organizarea instituțională a școlii postdoctorale de interes național „Biotehnologii aplicate cu impact asupra economiei din România”; proiectul a fost cofinanțat de Fondul Social European în cadrul Programului Operațional Sectorial 2007-2013 pentru Dezvoltarea Resurselor Umane.