

## A CIRCULAR BIOECONOMY APPROACH IN PHYTOREMEDIATION TECHNOLOGY FOR HEAVY METAL CONTAMINATED SOIL

Luong Thi Thuy Van\*, Hoang Thi Chanh

TNU - University of Education

ARTICLE INFO		ABSTRACT
<b>Received:</b>	<b>03/5/2024</b>	Phytoremediation has received wide attention in remediating heavy metals from contaminated soils because it has been shown to be an efficient, economical, and environmentally friendly technique. Nevertheless, the deficiency in efficient management and post-phytoremediation treatment disposal and handling methods for heavy metal-contaminated biomass has impeded the advancement and implementation of this technology. The article has synthesized and analyzed data on phytoremediation technology from publications over several years, using specialized search engines with keywords before filtering out irrelevant information based on titles, abstracts, and keywords of each article. Based on an overview of phytoremediation technology, post-harvest biomass treatment methods such as pyrolysis, extraction, nano-material synthesis are advocated towards sustainability objectives, aligning with a circular bio-economic paradigm aimed at heavy metal reuse. This represents a promising green strategy to tackle future challenges related to fuel scarcity, necessitating ongoing further research model deployment to expand industrial applications.
<b>Revised:</b>	<b>17/6/2024</b>	
<b>Published:</b>	<b>18/6/2024</b>	
<b>KEYWORDS</b>		
Phytoremediation		
Circular bioeconomy		
Biomass		
Heavy metal		
Bioenergy		

## TIẾP CẬN KINH TẾ SINH HỌC TUẦN HOÀN TRONG CÔNG NGHỆ XỬ LÝ ĐẤT Ô NHIỄM KIM LOẠI NẶNG BẰNG THỰC VẬT

Lương Thị Thúy Vân\*, Hoàng Thị Chanh

Trường Đại học Sư phạm - ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
<b>Ngày nhận bài:</b>	<b>03/5/2024</b>	Công nghệ xử lý ô nhiễm bằng thực vật (phytoremediation) nhằm giảm thiểu ô nhiễm kim loại nặng trong đất đang ngày càng được quan tâm bởi tính hiệu quả, tiết kiệm và thân thiện với môi trường. Tuy nhiên, việc thiếu các phương pháp quản lý và xử lý hiệu quả sinh khối thực vật chứa kim loại nặng đã hạn chế việc ứng dụng và phát triển công nghệ này. Bài viết đã tổng hợp, phân tích các dữ liệu về Công nghệ xử lý ô nhiễm bằng thực vật từ các ấn phẩm được công bố trong nhiều năm, sử dụng công cụ tìm kiếm với các từ khóa chuyên ngành trước khi lọc ra các thông tin không liên quan dựa trên tiêu đề, phân tóm tắt và từ khóa của mỗi bài viết. Trên cơ sở khái quát về Công nghệ xử lý ô nhiễm bằng thực vật, các phương pháp xử lý sinh khối sau thu hoạch như nhiệt phân, chiết xuất, tổng hợp vật liệu nano,... được đề xuất theo định hướng bền vững, tiếp cận nền kinh tế sinh học tuần hoàn nhằm tái sử dụng kim loại nặng. Đây là một chiến lược xanh đầy hứa hẹn góp phần giải quyết tình trạng khan hiếm nguồn nhiên liệu trong tương lai, do đó cần tiếp tục triển khai các mô hình nghiên cứu để mở rộng phạm vi ứng dụng ở quy mô công nghiệp.
<b>Ngày hoàn thiện:</b>	<b>17/6/2024</b>	
<b>Ngày đăng:</b>	<b>18/6/2024</b>	
<b>TỪ KHÓA</b>		
Phytoremediation		
Kinh tế sinh học tuần hoàn		
Sinh khối		
Kim loại nặng		
Năng lượng sinh học		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.10273>

\* Corresponding author. Email: [luongvandhsptm@gmail.com](mailto:luongvandhsptm@gmail.com)

## 1. Giới thiệu

Hiện nay, ô nhiễm kim loại nặng được coi là cảnh báo nghiêm trọng nhất đối với hệ sinh thái trên Trái đất. Kim loại nặng có thể tồn tại trong các thành phần khác nhau của môi trường do đặc tính không phân hủy của nó. Thông qua việc xâm nhập vào chuỗi thức ăn, kim loại nặng làm tăng thêm mối đe dọa nghiêm trọng đối với sức khỏe con người và hệ sinh thái [1]. Kim loại nặng tồn tại trong môi trường đất có thể do quá trình tự nhiên như núi lửa, xói mòn đất và phân hủy đá; trong khi các hoạt động của con người như khai thác khoáng sản, chôn lấp, luyện kim, sản xuất hàng điện tử, sử dụng thuốc nhuộm, sản xuất nông nghiệp, hoạt động giao thông,... lại là nguyên nhân gây ô nhiễm kim loại nặng [2], [3]. Các phương pháp vật lý, hóa học và sinh học đã được thực hiện ở nhiều quy mô khác nhau nhằm giảm thiểu tình trạng ô nhiễm kim loại nặng trong đất [4], trong đó xử lý ô nhiễm bằng thực vật (phytoremediation) được coi là một trong những phương pháp xử lý sinh học hiệu quả, tiết kiệm và thân thiện với môi trường, đồng thời có thể thu hồi kim loại nặng sau quá trình xử lý [5] - [7].

Phytoremediation là công nghệ sử dụng thực vật để giải độc hoặc loại bỏ các kim loại nặng (Pb, Zn, Cd, Cu, Ni, Hg) trong môi trường đất và nước bị ô nhiễm. Thông qua quá trình hấp thụ, phân hủy, ổn định hoặc bay hơi nhờ thực vật, các chất gây ô nhiễm trong đất hoặc nước có thể được loại bỏ hoặc cố định để làm sạch môi trường [8], [9]. Xử lý ô nhiễm bằng thực vật là một kỹ thuật xanh đầy hứa hẹn nhằm loại bỏ ô nhiễm môi trường. Trong công nghệ phytoremediation, các loài thực vật có khả năng chống chịu và tích lũy kim loại nặng, đặc biệt là các loài “siêu tích lũy” được sử dụng để xử lý đất bị ô nhiễm [10], [11]. Toàn bộ cây hoặc các bộ phận trên mặt đất sau khi thu hoạch đều chứa kim loại nặng và sẽ rất nguy hiểm cho hệ sinh thái nếu sinh khối không được xử lý đúng cách.

Trước tình trạng khủng hoảng nhiên liệu hóa thạch ngày càng tăng cùng với những vấn đề liên quan đến biến đổi khí hậu là những yếu tố thúc đẩy các nhà nghiên cứu tìm kiếm những nguồn năng lượng mới, trong đó nguồn năng lượng sinh học từ sinh khối thực vật chứa kim loại nặng thu hút nhiều sự quan tâm trong những năm gần đây. Loại sinh khối này được coi là nguồn nhiên liệu có nhiều triển vọng góp phần giải quyết khủng hoảng trong sản xuất nhiên liệu sinh học với các tiêu chí đáp ứng nhu cầu về năng lượng tái tạo. Trước đây, kỹ thuật xử lý sinh khối được áp dụng phổ biến thông qua các phương pháp giảm thể tích như nén, ủ phân [12], cùng với các quá trình phân hủy nhiệt như đốt cháy và khí hóa [13]. Hiện nay, công nghệ xử lý sinh khối thực vật đã có những tiến bộ vượt bậc, đặc biệt là việc tái chế các kim loại nặng được chiết xuất bằng thực vật. Vì vậy, việc phát triển một hệ thống quản lý và sử dụng sinh khối thực vật đã được xem xét để tránh tình trạng ô nhiễm thứ cấp bao gồm xử lý nhiệt, chiết xuất, tổng hợp vật liệu nano,... kết hợp tạo ra các sản phẩm có giá trị thương mại [14] - [16]. Đây là quá trình hoàn toàn phù hợp với xu thế phát triển kinh tế thế giới hiện nay, hướng tới một mô hình kinh tế tuần hoàn bền vững; tập trung sử dụng các nguồn tài nguyên tái tạo, dần thay thế nhiên liệu hóa thạch để kiểm soát, hạn chế tối đa rác thải vào tự nhiên và là yếu tố cốt lõi để chuyển dịch sang nền kinh tế sinh học tuần hoàn [17]. Tuy nhiên các dữ liệu tổng quan về xử lý sinh khối thực vật chứa kim loại nặng sau xử lý ô nhiễm còn rất hạn chế, do đó các thông tin được thu thập trong nghiên cứu này đặc biệt nhấn mạnh đến các chiến lược đầy hứa hẹn để tái sử dụng kim loại nặng theo hướng tiếp cận kinh tế sinh học tuần hoàn cũng như đề xuất những giải pháp khắc phục các trở ngại khi triển khai ở quy mô công nghiệp.

## 2. Phương pháp nghiên cứu

Tác giả sử dụng các dữ liệu được thu thập từ 73 ấn phẩm xuất bản trong khoảng thời gian từ năm 1983 đến năm 2023. Một số từ khóa “phytoremediation”, “kinh tế sinh học tuần hoàn”, “sinh khối”, “kim loại nặng”, “năng lượng sinh học”,... được sử dụng để thu thập thông tin khái quát trước khi lọc ra các thông tin không liên quan dựa trên tiêu đề, phần tóm tắt và từ khóa của mỗi bài viết. Trong khi các tài liệu liên quan đến công nghệ xử lý ô nhiễm bằng thực vật

(phytoremediation) được xuất bản từ năm 1983 thì các phương pháp xử lý sinh khối thực vật chứa kim loại nặng cũng như cách tiếp cận nền kinh tế sinh học tuần hoàn chủ yếu được xuất bản trong những năm gần đây.

### 3. Kết quả và bàn luận

#### 3.1. Xử lý ô nhiễm môi trường bằng thực vật (phytoremediation)

Có nhiều phương pháp khác nhau đã được thực hiện theo cách riêng lẻ hoặc tích hợp trong xử lý ô nhiễm môi trường bằng thực vật (phytoremediation). Các kỹ thuật phổ biến đó là chiết xuất chất ô nhiễm bằng thực vật (phytoextraction), cố định chất ô nhiễm bằng thực vật (phytostabilization), lọc chất ô nhiễm bằng thực vật (rhizofiltration), phân hủy chất ô nhiễm bằng thực vật (phytodegradation) và bay hơi chất ô nhiễm bằng thực vật (phytovolatilization) [15], [16]. Trong đó, các kỹ thuật thường được ứng dụng trong xử lý đất ô nhiễm kim loại nặng bao gồm:

- Chiết xuất chất ô nhiễm bằng thực vật (phytoextraction): Sử dụng các loài thực vật “siêu tích lũy” kim loại nặng nhằm hấp thụ và vận chuyển các kim loại nặng có trong đất vào rễ sau đó vận chuyển lên các bộ phận trên mặt đất của cây, đặc biệt là ở lá với nồng độ cao hơn 100–1000 lần so với nồng độ được tìm thấy trong các loài không phải “siêu tích lũy” mà không biểu hiện bất kỳ triệu chứng độc tính nào [18], [19]. Cho đến nay, cơ sở dữ liệu toàn cầu [20] đã công bố có hơn 700 loài thực vật siêu tích lũy kim loại nặng, trong đó hầu hết là các loài thực vật tích lũy Ni (523 loài) và một số loài tích lũy Cu (53 loài), Co (42 loài), Mn (42 loài), Sr (41 loài), Zn (20 loài), Pb (8 loài), Cd (7 loài), As (5 loài). Các loài thực vật có mặt nhiều nhất thuộc họ Cải (Brassicaceae) với 83 loài và họ Diệp hạ châu (Phyllanthaceae) có 59 loài. Đối với các loài thực vật siêu tích lũy, tốc độ hấp thụ, dịch chuyển kim loại nặng từ rễ sang chồi và tích lũy ở đó cao hơn so với các loài không siêu tích lũy. Ở cấp độ phân tử, thực vật siêu tích lũy có kiểu biểu hiện và điều hòa gen khác với thực vật không tích lũy [21]. Thực vật siêu tích lũy hấp thụ và vận chuyển kim loại một cách hiệu quả từ rễ đến chồi, cô lập chúng trong thành tế bào và không bào [22], [23]. Thực vật tích lũy biểu hiện quá mức các gen mã hóa protein vận chuyển màng, chẳng hạn như ZIP, HMA, MATE, YSL và MTP để vận chuyển kim loại trong tế bào [22] - [24]. Các loài thực vật siêu tích lũy đóng vai trò quan trọng để loại bỏ kim loại khỏi đất ô nhiễm, đồng thời sinh khối thu hoạch có thể là nguồn nguyên liệu để tạo ra các sản phẩm có giá trị kinh tế [25].

- Cố định chất ô nhiễm bằng thực vật (phytostabilization): Sử dụng các loài thực vật có các chất tiết ra từ rễ để làm giảm độ hòa tan của các kim loại độc hại cũng như ngăn chặn sự phát tán kim loại ra môi trường xung quanh [26]. Dịch tiết ra từ rễ cây có thể kết tủa các ion kim loại nặng dưới dạng muối không hòa tan (như chì phosphate) hoặc làm giảm nồng độ các ion có hại (như  $\text{CrO}_4^{2-}$  và  $\text{CrO}_7^{2-}$  thành  $\text{Cr}^{3+}$ ) bằng cách thay đổi thế oxy hóa khử của đất. Ngược lại với công nghệ chiết xuất thực vật, các loài sử dụng để cố định các chất ô nhiễm có mức độ vận chuyển kim loại từ rễ lên thân thấp [27] nhưng vẫn đảm bảo phải có bộ rễ phát triển rộng và cho sinh khối lớn.

- Bay hơi chất ô nhiễm bằng thực vật (phytovolatilization/phytoevaporation): Quá trình này phù hợp với môi trường đất và nước bị nhiễm Hg, As, Se và các dẫn xuất dễ bay hơi của chúng [28]. Chẳng hạn với thực vật hấp thụ Se dưới dạng  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$  và được tiết ra dưới dạng dimethyl selenide [29]. Ưu điểm của quá trình bay hơi bằng thực vật là không tạo ra bất kỳ chất thải nào, nhưng nhược điểm nghiêm trọng là các dạng dễ bay hơi độc hại hơn dạng gốc và nguy hiểm cho đời sống con người và môi trường [30]. Vì vậy, quá trình bay hơi bằng phytovolatilization ít được ứng dụng trong thực tế.

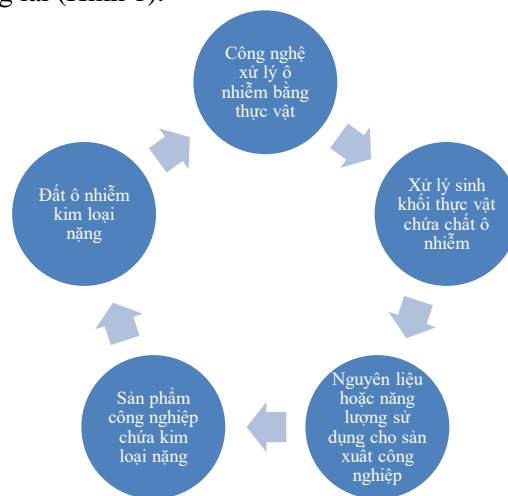
Tóm lại, để xử lý đất bị ô nhiễm kim loại nặng một cách hiệu quả, thực vật phải có các đặc tính lý tưởng sau: (i) hấp thụ kim loại hiệu quả và khả năng vận chuyển tốt lên thân lá để thuận lợi cho việc thu hoạch, (ii) khả năng chịu đựng và tích lũy kim loại cao mà không có các triệu chứng độc hại, (iii) hệ thống rễ phát triển tốt và sinh khối chồi không lồ [24].

### 3.2. Công nghệ phytoremediation tiếp cận kinh tế sinh học tuần hoàn

Hiện nay, tình trạng khẩn cấp về khí hậu và khủng hoảng đa dạng sinh học là những tín hiệu cho thấy chúng ta phải thay đổi cách sống. Khi dân số thế giới ngày càng tăng thì nguồn tài nguyên hữu hạn sẽ không thể đảm bảo cho tất cả chúng ta và các thế hệ mai sau. Đây là một thách thức lớn nhưng cũng là cơ hội cho chúng ta tìm ra những nguồn tài nguyên tái tạo thay thế cho nguồn năng lượng hóa thạch đang dần cạn kiệt. Nền kinh tế sinh học tuần hoàn (circular bioeconomy) tập trung vào con người và thiên nhiên, thu được giá trị cao từ các nguồn tài nguyên có thể tái tạo đồng thời giảm thiểu chất thải. Đây là mô hình kinh tế giúp môi trường và cộng đồng phát triển thịnh vượng và bền vững [31].

Thay vì nền kinh tế tuyến tính như hiện tại đang làm suy thoái các hệ sinh thái tự nhiên và gây ô nhiễm môi trường, kinh tế sinh học tuần hoàn đại diện cho một nền kinh tế sử dụng tài nguyên bền vững, các sản phẩm được tạo ra nhằm mục đích sử dụng lâu dài; các sản phẩm phụ từ quy trình này có thể là nguyên liệu cho quy trình khác. Sử dụng hiệu quả các nguồn tài nguyên đồng thời thu được sản phẩm giá trị gia tăng mà không tạo ra chất thải là mục tiêu chính của nền kinh tế tuần hoàn. Các nguồn tài nguyên sinh học như thực vật, động vật và vi sinh vật được đánh giá là thuận lợi nhất cho quá trình này [32].

Chuyển đổi sinh khối thành sản phẩm có giá trị thương mại là khâu cuối cùng của kinh tế sinh học. Do tính chất thân thiện với môi trường, kinh tế sinh học dễ dàng được xã hội chấp nhận, ít carbon, xử lý tài nguyên bền vững, hiệu quả và có thể cạnh tranh với các phương pháp xử lý khác. Về cơ bản, nền kinh tế sinh học tuần hoàn tập trung vào việc sử dụng, quản lý sinh khối và năng lượng cùng với việc chuyển đổi sang nền kinh tế ít carbon hơn. Sự phát thải khí nhà kính có thể giảm đáng kể nhờ tạo ra năng lượng sinh học từ sinh khối [32]. Do đó, triển vọng sử dụng sinh khối thu được sau quá trình xử lý ô nhiễm bằng thực vật có thể thúc đẩy xu hướng kinh tế tuần hoàn trong tương lai (Hình 1).



**Hình 1.** Cách tiếp cận kinh tế sinh học tuần hoàn từ cây trồng xử lý ô nhiễm trong công nghệ phytoremediation [7]

Phần lớn hiệu quả của quá trình xử lý trong công nghệ phytoremediation đều do các loài cây trồng “siêu tích lũy” quyết định vì chúng có khả năng tích lũy sinh học các chất gây ô nhiễm trong sinh khối thực vật [33]. Do đó, cây trồng sau thu hoạch là chất thải nguy hại, có thể dễ dàng trở thành nguồn ô nhiễm thứ cấp nếu không xử lý đúng cách. Vì vậy, điều quan trọng là phải phát triển các phương pháp xử lý thích hợp đối với những chất thải sinh học nguy hại như vậy. Việc loại bỏ kim loại độc hại khỏi thực vật sau quá trình xử lý có thể được giải quyết triệt để bằng cách tái sử dụng một cách hiệu quả các kim loại đó nhờ áp dụng các công nghệ thích hợp, trong đó cố định kim loại là một trong những cơ chế quan trọng nhất [34].

Xây dựng nền kinh tế dựa vào tài nguyên sinh học nhờ sử dụng sinh khối thực vật xử lý ô nhiễm là một ý tưởng hướng tới sự phát triển bền vững. Sự kết hợp của cây trồng được xử lý bằng công nghệ phytoremediation với kinh tế sinh học tuần hoàn có thể đảm bảo giảm thiểu chất thải hoàn toàn, loại bỏ tác hại của kim loại nặng và thu được nhiều loại sản phẩm, đồng thời củng cố các hoạt động kinh tế thân thiện với môi trường. Khí sinh học, ethanol sinh học, than sinh học, dầu sinh học, dầu diesel sinh học, axit caffeic, hạt nano và khí tổng hợp là các sản phẩm có giá trị thương mại quan trọng thu được từ thực vật chứa kim loại nặng (Bảng 1). Khi so sánh với thực vật thông thường, việc tạo ra sản phẩm có giá trị thương mại từ thực vật được xử lý bằng công nghệ phytoremediation phụ thuộc vào loại kim loại nặng và loài thực vật [35].

**Bảng 1.** Danh sách các loài thực vật được sử dụng trong công nghệ phytoremediation trong kinh tế sinh học tuần hoàn

TT	Sản phẩm có giá trị gia tăng	Kim loại nặng	Thực vật sử dụng trong công nghệ phytoremediation	Tài liệu tham khảo
1.	Khí sinh học	Zn, Cu, Pb, Cd	Lúa ( <i>Oryza sativa</i> )	[36]
2.	Khí sinh học	Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Pb	<i>Populus</i> species	[37]
3.	Ethanol sinh học	As, Cu, Fe, Mn	<i>Miscanthus x Giganteus</i>	[38]
4.	Than sinh học	Ni	<i>Alyssum</i> species	[39]
5.	Dầu diesel sinh học	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Cu	Thầu dầu ( <i>Ricinus communis</i> )	[40]
6.	Nhiên liệu sinh học	Cd, As	<i>Salix</i> species	[41]
7.	Than sinh học, dầu sinh học	Zn	<i>Sedum plumbizincicola</i>	[42]
8.	Khí sinh học	-	Bèo Tây ( <i>Eichhornia crassipes</i> ) và Rong Tóc Tiên ( <i>Vallisneria spiralis</i> )	[43]
9.	Ethanol sinh học	Zn	Cải dầu ( <i>Brassica napus</i> L.)	[44]
10.	Acid caffeic	Cu	<i>Elsholtzia splendens</i>	[45]
11.	Ethanol sinh học	-	Cỏ Bòm Ngựa ( <i>Pogonatherum crinitum</i> )	[46]
12.	Ethanol sinh học	Cd	Cao Lương ( <i>Sorghum bicolor</i> L.)	[47]
13.	Ethanol sinh học	Zn, Cd, Cr	Cỏ Napier ( <i>Cenchrus purpureus</i> )	[48]
14.	Dầu sinh học	Zn, Mn, Pb	Thầu dầu ( <i>Ricinus communis</i> L.)	[49]
15.	Ethanol sinh học	Cd	Mù tạt Ấn Độ ( <i>Brassica juncea</i> )	[50]
16.	Khí tổng hợp và than sinh học	Cd, Zn	<i>Sedum alfredii</i>	[51]
17.	Dầu sinh học, đường	Pb	Switchgrass ( <i>Panicum virgatum</i> )	[52]
18.	Các hạt nano bạc	Ag	Mù tạt Ấn Độ ( <i>Brassica juncea</i> )	[53]

Nguồn: Trích theo [7]

### 3.3. Một số phương pháp xử lý sinh khối thực vật chứa kim loại nặng tiếp cận theo định hướng kinh tế sinh học tuần hoàn

Nhiều phương pháp xử lý sinh khối tiên tiến, thân thiện với môi trường, tiết kiệm chi phí đã được xem xét nhằm sản xuất nhiên liệu sinh học và các chất hóa học phục vụ cho nghiên cứu, sản xuất bao gồm: phương pháp xử lý nhiệt như đốt cháy (incineration), nhiệt phân (pyrolysis), khí hóa (gasification), biến đổi thủy nhiệt (hydrothermal modification); chiết xuất (extraction); tổng hợp vật liệu nano; và khai thác thực vật (phytomining) [14].

#### 3.2.1. Xử lý sinh khối bằng phương pháp nhiệt phân

Nhiệt phân được cho là phương pháp tốt nhất để giảm thiểu hiệu quả sinh khối của các tàn dư thực vật đã tích lũy kim loại nặng [41]. Sinh khối thực vật bị phân hủy ở nhiệt độ cao từ 350 – 700°C trong điều kiện kị khí tạo ra sản phẩm chứa kim loại được cố định ở dạng rắn, do đó giảm thải kim loại nặng ra môi trường, giảm mối đe dọa liên quan đến hệ sinh thái [54]. Sản phẩm cuối cùng của quá trình nhiệt phân sinh khối thực vật bao gồm dầu sinh học, than sinh học và khí nhiệt

phân (hỗn hợp  $H_2$ ,  $CO_2$  và  $CO$ ) [55]. Quá trình nhiệt phân mang lại nhiều lợi ích về kinh tế và môi trường vì sinh khối được chuyển thành các sản phẩm giàu năng lượng sử dụng cho các mục đích kinh tế khác nhau. Bên cạnh đó, nhiệt phân là phương pháp luôn được ưu tiên vì nó ít chuyển đổi kim loại nặng thành các sản phẩm dễ bay hơi [56].

#### *Sản xuất dầu sinh học*

Một số loài thực vật thuộc chi Dương (*Populus*), chi Dầu Mè (*Jatropha*) và chi *Miscanthus* vừa thích hợp để loại bỏ kim loại nặng trong môi trường, đồng thời có thể sử dụng làm nguyên liệu để sản xuất dầu sinh học. Nhờ quá trình nhiệt phân nhanh sinh khối thực vật chứa Cu, đồng thời chính kim loại nặng có thể giúp tăng cường sự phân hủy sinh khối và tạo ra dầu sinh học [57]. Một loại cỏ bản địa ở Bắc Mỹ (switch grass) sau khi trồng xử lý kim loại nặng đã được nghiên cứu để sản xuất dầu sinh học. Sinh khối cỏ được xử lý để tạo thành đường trước khi sử dụng để sản xuất dầu, là nguồn nguyên liệu tốt để sản xuất ra các sản phẩm phục vụ cho mục đích thương mại khác [52]. Tuy vậy, việc loại bỏ kim loại nặng ra khỏi sinh khối thực vật đòi hỏi nguồn chi phí khá lớn, đó cũng là lý do cần thực hiện thêm các nghiên cứu trong sản xuất dầu sinh học theo phương pháp này.

#### *Sản xuất khí sinh học*

Giống như các loại nhiên liệu sinh học khác, khí sinh học được coi là nguồn năng lượng tái tạo quan trọng. Nhiều loại thực vật trong đó có Lúa (*Oryza sativa*) [58], thuộc chi Dương [37], Bèo Tây (*Eichhornia crassipes*) và Rong Tóc Tiên (*Vallisneria spiralis*) có thể được sử dụng một cách hiệu quả để sản xuất khí sinh học. Điều đáng chú ý là sinh khối chứa kim loại nặng đã cải thiện khả năng sản xuất khí sinh học khi so sánh với các loài thực vật không bị ô nhiễm kim loại nặng [43]. Các kim loại nặng như Cr, Cd và Ni có trong sinh khối thực vật ảnh hưởng đến hoạt động của vi sinh vật thông qua các enzyme liên kết kim loại và đồng thời xảy ra sự thay đổi hoạt động xúc tác sinh học [58]. Tuy nhiên, tất cả các kim loại nặng có trong thực vật sử dụng trong công nghệ phytoremediation không cải thiện được tốc độ tạo ra khí sinh học. Quá trình phân hủy kỵ khí tăng lên phụ thuộc rất nhiều vào dạng ion kim loại. Vì vậy, cần thực hiện thêm các nghiên cứu sâu rộng liên quan đến sản xuất khí sinh học theo phương pháp này.

#### *Sản xuất than sinh học*

Trong một nghiên cứu được thực hiện bởi Zhang và cộng sự [59], một loại cây siêu tích lũy Cd và Zn là *Sedum plumbizincicola* (thuộc họ Lá bỏng) đã được chọn để xử lý nhiệt phân nhằm nghiên cứu nguy cơ của than sinh học đối với môi trường, kết quả thu hồi được 80,95% Cd và 95,56% Zn ở nhiệt độ nhiệt phân  $350^{\circ}C$ , chứng minh hiệu quả của quá trình xử lý nhiệt phân trong việc nén kim loại nặng trong than sinh học. Than sinh học sau đó lại được sử dụng làm chất hấp phụ kim loại nặng và cải tạo đất [60]. Một nghiên cứu khác [61] đã sử dụng than sinh học như một dạng phân bón cho cây trồng do có chứa các thành phần như carbon, potassium, phosphorous và nitrogen. Tuy nhiên, do độc tính của kim loại nặng, một số chất phụ gia nhất định như canxi dihydro photphat, natri hydroxit, canxi cacbonat và sắt (III) clorua có thể được sử dụng để giảm thiểu quá trình lọc kim loại nặng từ than sinh học bằng cách phản ứng và tạo thành các hợp chất ổn định trong quá trình nhiệt phân (trích theo [14]). Ví dụ, Wang và cộng sự [62] đã bổ sung kali cacbonat làm chất phụ gia để đẩy nhanh quá trình nhiệt phân sinh khối thân cây Bông và kết quả phân tích than sinh học cho thấy hàm lượng Pb tăng từ 51,5% lên 93,4% do hình thành hydroxit chì ổn định. Nhìn chung, để đảm bảo an toàn, chất lượng của than sinh học có nguồn gốc từ các thực vật siêu tích lũy kim loại nặng cần được đánh giá trước khi sử dụng cũng như cần tiếp tục nghiên cứu.

### 3.2.2. Xử lý sinh khối bằng phương pháp chiết xuất

Đây là phương pháp loại bỏ các kim loại nặng khỏi thực vật “siêu tích lũy” bằng cách sử dụng các chất chiết như amoni axetat, amoni oxalat, axit sunfuric và nước tinh khiết. Tuy nhiên, việc giảm trọng lượng của sinh khối thực vật siêu tích lũy bằng phương pháp chiết xuất thấp hơn phương pháp xử lý nhiệt [63]. Trước khi xử lý chiết xuất, sinh khối thực vật được nén để ép ra

chất lỏng hoặc xử lý nhiệt để cô đặc kim loại nặng. Theo Song và cộng sự [64], các kim loại nặng chứa chất lỏng cô đặc phải được xử lý trước khi tiến hành chiết xuất. Trong một nghiên cứu được thực hiện bởi [65], việc xử lý chất lỏng ép bằng chất keo tụ đã làm giảm nồng độ Cd từ 1,98 mg/L xuống 0,066 mg/L.

Hiện nay, nhiều phương pháp chiết mới có hiệu quả cao, tiết kiệm năng lượng và thân thiện với môi trường đã thay thế phương pháp chiết bằng dung môi truyền thống như chiết vi sóng, chiết siêu âm, chiết bán sinh học cũng như chiết xuất điện hóa [66], [67]. Delil và cộng sự [68] đã thu hồi Cd và Pb từ hạt Cải Dầu (*Brassica napus*) và Đậu tương (*Glycine max*) bằng phương pháp chiết xuất điện hóa với tỷ lệ thu hồi lần lượt là 80% Cd và 94% Pb cũng như 97% Cd và 99% Pb.

### 3.2.3. Tái sử dụng kim loại nặng bằng phương pháp tổng hợp vật liệu nano

Các phương pháp tổng hợp hạt nano oxit kim loại thông thường đang gặp phải nhiều nhược điểm như tốn thời gian, sử dụng các tác nhân hóa học độc hại, chi phí sản xuất cao cũng như tiêu tốn nhiều năng lượng, vì vậy giải pháp thay thế vừa tiết kiệm chi phí vừa thân thiện với môi trường được các nhà nghiên cứu đặc biệt quan tâm. Quá trình tổng hợp hạt nano oxit kim loại từ nguồn thực vật tích lũy kim loại nặng chứa các hợp chất protein, enzyme, đường, phenolics và flavonoid còn được gọi là quá trình tổng hợp xanh. Wang và cộng sự [69] đã tổng hợp thành công các hạt nano oxit kẽm từ loài siêu tích lũy *Sedum alfredii* (thuộc họ Lá bỏng) bằng cách sử dụng diệp lục kẽm chiết xuất từ chồi của cây. Các hạt nano oxit kẽm được tổng hợp cũng có khả năng phân hủy quang xúc tác, làm phân hủy 96,93% 2-chlorophenol dưới sự chiếu xạ của ánh sáng mặt trời sau 120 phút.

Các hạt nano thường được tổng hợp từ nguồn thực vật là Ag, Cu, Zn, Au và Pb [70]. Khái niệm sử dụng thực vật trong công nghệ phytoremediation để tổng hợp hạt nano chỉ dựa trên hoạt động trao đổi chất của thực vật trong đó các ion kim loại độc hại được hấp thụ sẽ chuyển thành hạt nano và được lưu trữ trong rễ, lá và thân của các bộ phận của cây [71]. Mù tạt Ấn Độ (*Brassica juncea*) có khả năng tổng hợp các hạt nano bạc khi tiếp xúc với ô nhiễm kim loại nặng gốc bạc, cùng với sự xuất hiện của một số loại đường khử nhất định, lục lạp của cây tương ứng đã chuyển đổi bạc nitrat thành các hạt nano bạc [53]. Tuy nhiên, các cơ chế chính xác của việc chuyển đổi kim loại nặng thành hạt nano của tất cả các loài thực vật sử dụng trong công nghệ phytoremediation vẫn chưa được nghiên cứu đầy đủ. Bên cạnh đó, các hạt nano được tổng hợp có thể rất khác nhau về kích thước và hình dạng, gây khó khăn cho việc áp dụng ở quy mô công nghiệp [72].

### 3.2.4. Tái sử dụng kim loại nặng bằng phương pháp điều chế ethanol sinh học

Sinh khối của cỏ Switchgrass (*Panicum virgatum*) và cỏ Bạc Nhật Bản (*Miscanthus sinensis*) [73], cỏ Napier (*Cenchrus purpureus*) [48], Cải Dầu (*Brassica napus*) [44], Cao Lương (*Sorghum bicolor*) [74] trồng trên đất ô nhiễm kim loại nặng đã được sử dụng như những nguồn tài nguyên tiềm năng để sản xuất ethanol sinh học. Quy trình sản xuất ethanol sinh học bao gồm quá trình sơ chế, thủy phân bằng enzyme, lên men, chưng cất và khử nước. Sản lượng ethanol thu được từ sinh khối cỏ Napier trồng trên đất ô nhiễm Cd, Cr và Zn đều cao hơn sinh khối thu được từ cỏ trồng trên đất không bị ô nhiễm. Nồng độ ethanol sau quá trình lên men lần lượt là 8,69–12,68 g. L<sup>-1</sup>, 13,03–15,50 g. L<sup>-1</sup> và 18,48–19,31 g. L<sup>-1</sup>. Kim loại nặng đã có tác dụng tích cực lên quá trình lên men của vi khuẩn, nhưng nếu hàm lượng kim loại nặng tích lũy trong sinh khối quá cao lại làm giảm hiệu quả lên men. Tuy nhiên, cần tiến hành nghiên cứu cải tiến các bước trong quy trình sản xuất để tăng hiệu quả về mặt chi phí và chuyển đổi thành công quy mô sản xuất từ phòng thí nghiệm sang quy mô công nghiệp [75].

### 3.2.5. Thu hồi tinh dầu từ cây trồng trên đất ô nhiễm

Ngoài giá trị kinh tế, các loài cỏ chứa tinh dầu cũng là những loài thực vật tiềm năng được lựa chọn trong công nghệ phytoremediation nhờ khả năng chống chịu kim loại nặng, chịu mặn, chịu

hạn và các stress môi trường khác. Ngoài ra, khi chưng cất chỉ chiết xuất được tinh dầu nên sản phẩm an toàn cho người sử dụng [76]. Nhiều loại tinh dầu có giá trị trong công nghiệp sản xuất mỹ phẩm, xà phòng, nước hoa, hương liệu, thuốc chống côn trùng [77]. Các loại cỏ thơm như các loài Oải Hương (*Lavandula angustifolia*, *Lavandula officinalis*), Húng Tây (*Ocimum basilicum*), Cúc La Mã (*Matricaria recutita*), Bạc Hà Âu (*Mentha piperita*), Bạc Hà Á (*Mentha arvensis*), Xạ Hương (*Thymus vulgaris*) và Xô Thơm (*Salvia officinalis*) đã được sử dụng để xử lý đất bị ô nhiễm kim loại nặng mà không ảnh hưởng đến chất lượng và năng suất tinh dầu [10]. Thậm chí một số loài như Sả Chanh (*Cymbopogon citratus*), Sả Ấn Độ (*Cymbopogon martini*), Sả Dịu (*Cymbopogon flexuosus*), Sả Xòe (*Cymbopogon winterianus*) và Cỏ Hương Bài (*Vetiveria zizanioides*) được trồng ở các khu vực bị ô nhiễm kim loại nặng còn cho sản lượng tinh dầu cao hơn sản lượng tinh dầu thu được ở cây trồng trong đất không bị ô nhiễm [78].

### 3.4. Những giải pháp cần thực hiện

Hiện nay trên thế giới, các giải pháp tiếp cận xanh nhằm mục đích tạo ra năng lượng dựa trên việc quản lý sinh khối thực vật của công nghệ phytoremediation vẫn đang trong giai đoạn nghiên cứu, nhưng xu hướng này hoàn toàn phù hợp với xu hướng chung của kinh tế thế giới hiện nay và những năm sắp tới. Sự chấp nhận rộng rãi giải pháp xử lý xanh là do sự nhận thức đúng đắn về các giải pháp để giảm thiểu dấu chân carbon và hiện tượng biến đổi khí hậu toàn cầu [79]. Tuy nhiên, để tối ưu hóa chi phí và mở rộng quy mô công nghiệp cần thu thập đầy đủ các dữ liệu chi tiết về xử lý những rào cản kỹ thuật và hiệu quả kinh tế.

Trước tiên, cần tăng cường hiệu suất xử lý ô nhiễm của thực vật bằng việc lựa chọn các loại cây trồng tiềm năng với các đặc tính cần được cải thiện như tốc độ sinh trưởng và sinh khối; cấu trúc và đặc điểm của rễ; khả năng chống chịu và tích lũy kim loại nặng. Những tiến bộ trong kỹ thuật di truyền và sinh học phân tử đã được ứng dụng trong những năm gần đây nhằm nâng cao khả năng hấp thụ, vận chuyển và tích lũy kim loại nặng của thực vật [22] - [24], [29]. Phương pháp lai tạo có thể tối ưu hóa tốc độ sinh trưởng và sinh khối thực vật. Các chất phụ gia hóa học và vi sinh vật cũng có thể hỗ trợ cây trồng chiết xuất hoặc cố định kim loại nặng. Bên cạnh đó, các thí nghiệm ngoài hiện trường cũng dần được thay thế nghiên cứu trong phòng thí nghiệm để thu được những dữ liệu chính xác và thuyết phục hơn [13].

Sinh khối thực vật thu được từ quá trình xử lý ô nhiễm kim loại nặng phải được xử lý đúng cách. Mỗi phương pháp xử lý và các sản phẩm thu được đều có những ưu điểm và hạn chế riêng. Phương pháp xử lý nhiệt phân và tổng hợp vật liệu nano đều có tỷ lệ giảm sinh khối cao; quá trình chiết xuất và tổng hợp vật liệu nano có thể giảm thiểu đáng kể nguy cơ ô nhiễm thứ cấp đối với môi trường [70], [71]. Do đó, sự kết hợp của các phương pháp xử lý khác nhau này có thể là một chiến lược tốt, giúp củng cố ưu điểm và khắc phục nhược điểm của chúng [79].

Giải quyết việc tối ưu hóa quy trình khai thác thực vật bằng phân tích chi phí - lợi nhuận thông qua việc thu hoạch và thương mại hóa sinh khối bị ô nhiễm là cần thiết [80]. Xem xét các chi phí đầu tư để thực hiện quy trình xử lý ô nhiễm bằng thực vật và doanh thu của các sản phẩm thu được từ việc khai thác sinh khối. Có thể thu được lợi nhuận nếu thời gian thực hiện dự án đủ dài và qua các giai đoạn khác nhau. Hơn nữa, giữa lợi ích về mặt kinh tế với sự tác động về môi trường của các bên liên quan cũng cần được xem xét và cân nhắc.

### 4. Kết luận

Xử lý ô nhiễm môi trường bằng thực vật (phytoremediation) đã được chứng minh là một phương pháp hiệu quả về chi phí và thân thiện với môi trường. Sinh khối được tạo ra từ quá trình xử lý thực vật tích lũy kim loại nặng có thể được ứng dụng cho nhiều mục đích kinh tế với các sản phẩm có giá trị thương mại. Tuy nhiên để tiến hành thương mại hóa theo định hướng kinh tế sinh học tuần hoàn cần cải thiện những hạn chế về các yếu tố kinh tế - kỹ thuật, đồng thời đánh giá sự tác động trên các khía cạnh môi trường, kinh tế và xã hội là những nghiên cứu cần thiết trong tương lai.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] ATSDR, *CERCLA priority list of hazardous substances*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Division of Toxicology and Human Health Sciences, Atlanta, 2022. <https://www.atsdr.cdc.gov/SPL/>.
- [2] D. C. Adriano, *Lead*. In D. C. Adriano (Ed.): *Trace Elements in Terrestrial Environments 349–410*, New York, NY: Springer, 2001.
- [3] A. Kabata-Pendias, H. Pendias, *Trace elements in soils and plants 37-92*, CRC Press, London, 2001.
- [4] K.T. Lim, M.Y. Shukor, and H. Wasoh, “Physical, chemical, and biological methods for the removal of arsenic compounds,” *BioMed Research International*, vol. 2014, pp. 1-9, 2014, doi: 10.1155/2014/503784.
- [5] C. Garbisu and I. Alkorta, “Phytoextraction: a cost-effective plant-based technology for the removal of metals from the environment,” *Bioresource Technology*, vol. 77, pp. 229–236, 2001, doi: 10.1016/S0960-8524(00)00108-5.
- [6] S. D. Cunningham, D. W. Ow, “Promises and prospects of phytoremediation,” *Plant Physiol.*, vol. 110, no. 3, pp. 715–719, 1996.
- [7] J. Iyyappan, G. Baskar, B. Deepanraj, A. V. Anand, R. Saravanan, and K. A. Mukesh, “Promising strategies of circular bioeconomy using heavy metal phytoremediated plants,” *Chemosphere*, vol. 313, pp. 1-12, 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.137097.
- [8] I. Raskin, B. D. Ensley, *Phytoremediation of Toxic metal Using plants to Clean Up the Environment 53-70*, John Wiley & Sons Inc, New York, 2000.
- [9] I. A. Golubev, *Handbook of Phytoremediation 186 - 189*, Nova Science Publishers, Inc, New York, 2011.
- [10] A. B. Shakeel *et al.*, “Phytoremediation of heavy metals in soil and water: An eco-friendly, sustainable and multidisciplinary approach,” *Chemosphere*, vol. 303, pp. 1-10, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134788.
- [11] M. Kumar, A. Seth, A. K. Singh, M.S. Rajput, and M. Sikandar, “Remediation strategies for heavy metals contaminated ecosystem: a review,” *Environmental and Sustainability Indicators*, vol. 12, pp. 1-13, 2021, doi: 10.1016/j.indic.2021.100155.
- [12] M. Mohanty, “Environmental & analytical toxicology post-harvest management of phytoremediation technology,” *Environmental & Analytical Toxicology*, vol. 6, pp. 1–8, 2019, doi: 10.4172/2161-0525.1000398.
- [13] X. Shen, M. Dai, J. Yang, L. Sun, X. Tan, C. Peng, I. Ali, and I. Naz, “A critical review on the phytoremediation of heavy metals from environment: Performance and challenges,” *Chemosphere*, vol. 291, pp. 1-11, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132979.
- [14] H. W. Tan, Y. L. Pang, S. Lim, and W. C. Chong, “A state-of-art of phytoremediation approach for sustainable management of heavy metals recovery,” *Environmental Technology & Innovation*, vol. 30, pp. 1-24, 2023, doi: 10.1016/j.eti.2023.103043.
- [15] M. Roy, S. Dutta, P. Mukherjee, and A. K. Giri, “Integrated phytobial remediation for sustainable management of arsenic in soil and water,” *Environment International*, vol. 75, pp. 180-198, 2015, doi: 10.1016/j.envint.2014.11.010.
- [16] V. C. Pandey and O. Bajpai, “Phytoremediation: from theory toward practice,” *Phytomanagement of Polluted Sites*, vol. 2019, pp. 1–49, 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-813912-7.00001-6.
- [17] G. Florian, “The circular bioeconomy,” *Scion*, 2023. [Online]. Available: <https://www.scionresearch.com/about-us/the-forest-industry-and-bioeconomy/the-circular-bioeconomy>. [Accessed April 16, 2024].
- [18] R. Reeves and R. Brooks, “European species of *Thlaspi* L. (Cruciferae) as indicators of nickel and zinc,” *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 18, no. 3, pp. 275–283, 1983, doi: 10.1016/0375-6742(83)90073-0.
- [19] A. Bhargava, F. F. Carmona, M. Bhargava, and S. Srivastava, “Approaches for enhanced phytoextraction of heavy metals,” *Journal of Environmental Management*, vol. 105, pp. 103–120, 2012, doi: 10.1016/j.jenvman.2012.04.002.
- [20] D. R. Roger, J. M. B. Alan, J. Tanguy, D. E. Peter, E. Guillaume, and E. Antony, “A global database for plants that hyperaccumulate metal and metalloid trace elements,” *New Phytologist*, vol. 218, pp. 397-400, 2017, doi: 10.1111/nph.14907.
- [21] E. W. Goolsby and C. M. Mason, “Response: commentary: toward a more physiologically and evolutionarily relevant definition of metal hyperaccumulation in plants,” *Frontiers in Plant Science*, vol. 6, pp. 1- 4, 2016, doi: 10.3389/fpls.2015.01252.
- [22] A. R. Memon and P. Schroder, “Implications of metal accumulation mechanisms to phytoremediation,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol.16, no. 2, pp. 162–175, 2009, doi: 10.1007/s11356-008-0079-z.
- [23] A. R. Memon, “Metal hyperaccumulators: mechanisms of hyperaccumulation and metal tolerance,” in *Phytoremediation*. Springer, 2016, pp. 239–268.

- [24] N. Rascio and F. Navari-Izzo, "Heavy metal hyperaccumulating plants: how and why do they do it? And what makes them so interesting?," *Plant Science*, vol. 180, no. 2, pp. 169–181, 2011, doi: 10.1016/j.plantsci.2010.08.016.
- [25] R. L. Chaney, A. J. Baker, and J. L. Morel, "The long road to developing agromining/phytomining," in *Agromining: farming for metals*, Springer, 2018, pp. 1–17.
- [26] M. Cheraghi, N. Khorasani, N. Yousefi, and M. Karami, "Findings on the phytoextraction and phytostabilization of soils contaminated with heavy metals," *Biological Trace Element Research*, vol. 144, pp. 1133–1141, 2009, doi: 10.1007/s12011-009-8359-0.
- [27] M. H. Wong and A. D. Bradshaw, *The Restoration and Management of Derelict Land. Modern Approaches* World Scientific Publishing, Singapore, Japan, 2003, pp. 143 – 146.
- [28] L. Erdei, G. Mezösi, I. Mécs, I. Vass, F. Föglein, and L. Bulik, "Phytoremediation as a program for decontamination of heavy-metal polluted environment," *Acta Biologica Szegediensis*, vol. 49, pp. 75–76, 2005.
- [29] M. P. D. Souza, D. Chu, M. Zhao, A. M. Zayed, S. E. Ruzin, D. Schichnes, and N. Terry, "Rhizosphere bacteria enhance selenium accumulation and volatilization by Indian mustard," *Plant Physiology*, vol. 119, no. 2, pp. 565–573, 1999, doi: 10.1104/2Fpp.119.2.565.
- [30] D. Cargnelutti, L. A. Tabaldi, R. M. Spanevello, G. D. O. Jucoski, V. Battisti, *et al.*, "Mercury toxicity induces oxidative stress in growing cucumber seedlings," *Chemosphere*, vol. 65, pp. 999–1006, 2006, doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.03.037.
- [31] G. Florian, "The circular bioeconomy," *Scion*, 2023. [Online]. Available: <https://www.scionresearch.com/about-us/the-forest-industry-and-bioeconomy/the-circular-bioeconomy>. [Accessed April 16, 2024].
- [32] G. Velvizhi, K. Balakumar, N. P. Shetti, E. Ahmad, K. K. Pant, and T. M. Aminabhavi, "Integrated biorefinery processes for conversion of lignocellulosic biomass to value added materials: paving a path towards circular economy," *Bioresource Technology*, vol. 343, pp. 1–11, 2022, doi: 10.1016/j.biortech.2021.126151.
- [33] A. Mousavi, L. Pourakbar, S. S. Moghaddam, and J. Popović-Djordjević, "The effect of the exogenous application of EDTA and maleic acid on tolerance, phenolic compounds, and cadmium phytoremediation by okra (*Abelmoschus esculentus* L.) exposed to Cd stress," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, pp. 1–11, 2021, doi: 10.1016/J.JECE.2021.105456.
- [34] X. Gong, D. Huang, Y. Liu, G. Zeng, R. Wang, J. Wei, C. Huang, P. Xu, J. Wan, and C. Zhang, "Pyrolysis and reutilization of plant residues after phytoremediation of heavy metals contaminated sediments: for heavy metals stabilization and dye adsorption," *Bioresource Technology*, vol. 253, pp. 64–71, 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2018.01.018.
- [35] V. N. Edgar, F. L. Fabián, P. C. J. Mario, and V. R. Ileana, "Coupling plant biomass derived from phytoremediation of potential toxic-metal-polluted soils to bioenergy production and high-value by-products-a review," *Applied Science*, vol. 11, no. 7, pp. 1–35, 2021, doi: 10.3390/app11072982.
- [36] L. Xin, Z. Guo, X. Xiao, C. Peng, P. Zeng, W. Feng, and W. Xu, "Feasibility of anaerobic digestion on the release of biogas and heavy metals from rice straw pretreated with sodium hydroxide," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 26, pp. 19434–19444, 2019, doi: 10.1007/s11356-019-05195-x.
- [37] V. Ancona, A. B. Caracciolo, C. Campanale, B. De Caprariis, P. Grenni, V. F. Uricchio, and D. Borello, "Gasification treatment of poplar biomass produced in a contaminated area restored using plant assisted bioremediation," *Journal of Environmental Management*, vol. 239, pp. 137–141, 2019, doi: 10.1016/j.jenvman.2019.03.038.
- [38] V. Pidlisnyuk, J. Trogl, T. Stefanovska, P. Shapoval, and L. Erickson, "Preliminary Results on Growing Second Generation Biofuel Crop *Miscanthus X Giganteus* at the Polluted Military Site in Ukraine," *Nova Biotechnologica et Chimica*, vol. 15, no. 1, pp. 77–84, 2016, doi: 10.1515/nbec-2016-0008.
- [39] A. Doroshenko, V. Budarin, R. McElroy, A. J. Hunt, E. Rylott, C. Anderson, M. Waterland, and J. Clark, "Using in vivo nickel to direct the pyrolysis of hyperaccumulator plant biomass," *Green Chemistry*, vol. 21, pp. 1236–1240, 2019, doi: 10.1039/C8GC03015D.
- [40] G. Singh, P. Singh, A. Guldhe, T. A. Stenstrom, F. Bux, and S. Kumari, "Biotechnological intervention to enhance the potential ability of bioenergy plants for phytoremediation," in *Phytoremediation Potential of Bioenergy Plants*, K. Baudhdh, B. Singh, and J. Korstad, (Eds.), Springer, Singapore, 2017, pp. 387–408, doi: dx.doi.org/10.1007/978-981-10-3084-0\_16.
- [41] J. J. Purdy and L. B. Smart, "Hydroponic screening of shrub willow (*Salix* spp.) for arsenic tolerance and uptake," *International Journal of Phytoremediation*, vol. 10, pp. 515–528, 2008, doi: 10.1080/15226510802115000.
- [42] F. Qian, X. Zhu, Y. Liu, Q. Shi, L. Wu, S. Zhang, J. Chen, and Z. J. Ren, "Influences of temperature and metal on subcritical hydrothermal liquefaction of hyperaccumulator: implications for the recycling of hazardous hyperaccumulators," *Environmental Science & Technology*, vol. 52, pp. 2225–2234, 2018, doi: 10.1021/acs.est.7b03756.

- [43] V. Singhal and J. P. N. Rai, "Biogas production from water hyacinth and channel grass used for phytoremediation of industrial effluents," *Bioresource Technology*, vol. 86, pp. 221–225, 2003, doi: 10.1016/s0960-8524(02)00178-5.
- [44] S. S. Dhiman, C. Selvaraj, J. Li, R. Singh, X. Zhao, D. Kim, J. Y. Kim, Y. C. Kang, and J. K. Lee, "Phytoremediation of metal-contaminated soils by the hyperaccumulator canola (*Brassica napus* L.) and the use of its biomass for ethanol production," *Fuel*, vol. 183, pp. 107–114, 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2016.06.025.
- [45] Y. Xing, H. Y. Peng, M. X. Zhang, X. Li, W. W. Zeng, and X. E. Yang, "Caffeic acid product from the highly copper-tolerant plant *Elsholtzia splendens* postphytoremediation: its extraction, purification, and identification," *Journal of Zhejiang University Science B*, vol. 13, pp. 487–493, 2012, doi: 10.1631/j.zjzus.B1100298.
- [46] P. R. Waghmare, A. D. Watharkar, B. H. Jeon, and S. P. Govindwar, "Bio-ethanol production from waste biomass of phytoremediator: an eco-friendly strategy for renewable energy," *3Biotech* vol. 8, no. 158, pp. 1 – 10, 2018, doi: 10.1007/s13205-018-1188-0.
- [47] M. Z. Xiao, R. Sun, Z. Y. Du, W. B. Yang, Z. Sun, and T. Q. Yuan, "A sustainable agricultural strategy integrating Cd-contaminated soils remediation and bioethanol production using sorghum cultivars," *Industrial Crops and Products*, vol. 162, pp. 1-10, 2021, doi: 10.1016/j.indcrop.2021.113299.
- [48] C. H. Ko *et al.*, "Bioethanol production from recovered napier grass with heavy metals," *Journal of Environmental Management*, vol. 203, pp. 1005–1010, 2017, doi: 10.1016/j.jenvman.2017.04.049.
- [49] R. K. Boda, N. V. P. Majeti, and S. Suthari, "*Ricinus communis* L. (castor bean) as a potential candidate for revegetating industrial waste contaminated sites in periurban Greater Hyderabad: remarks on seed oil," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 24, pp. 1-10, 2017, doi: 10.1007/s11356-017-9654-5.
- [50] Y. Wu *et al.*, "A mechanism for efficient cadmium phytoremediation and high bioethanol production by combined mild chemical pretreatments with desirable rapeseed stalks," *Science of The Total Environment*, vol. 708, pp. 1-10, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135096.
- [51] X. Cui, Y. Shen, Q. Yang, S. Kawi, Z. He, X. Yang, and C. H. Wang, "Simultaneous syngas and biochar production during heavy metal separation from Cd/Zn hyperaccumulator (*Sedum alfredii*) by gasification," *Chemical Engineering Journal*, vol. 347, pp. 543–551, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.04.133.
- [52] M. N. Ruiz-Felix, W. J. Kelly, R. A. Balsamo, and J. A. Satrio, "Evaluation of sugars and bio-oil production using lead contaminated switchgrass feedstock," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 7, pp. 1091-1104, 2016, doi: 10.1007/s12649-016-9508-2.
- [53] I. R. Beattie and R. G. Haverkamp, "Silver and gold nanoparticles in plants: sites for the reduction to metal," *Metallomics*, vol. 3, pp. 628–632, 2011, doi: 10.1039/c1mt00044f.
- [54] H. Huang, W. Yao, R. Li, A. Ali, J. Du, D. Guo, R. Xiao, Z. Guo, Z. Zhang, and M. K Awasthi, "Effect of pyrolysis temperature on chemical form, behavior and environmental risk of Zn, Pb and Cd in biochar produced from phytoremediation residue," *Bioresource Technology*, vol. 249, pp. 487–493, 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2017.10.020.
- [55] S. Tayibi, F. Monlau, A. Bargaz, R. Jimenez, and A. Barakat, "Synergy of anaerobic digestion and pyrolysis processes for sustainable waste management: a critical review and future perspectives," *Renewable Sustainable Energy Reviews*, vol. 152, pp. 111–130, 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.111603.
- [56] W. Dastyar, A. Raheem, J. Hec, and M. Zhao, "Biofuel production using thermochemical conversion of heavy metal-contaminated biomass (HMCB) harvested from phytoextraction process," *Chemical Engineering Journal*, vol. 358, pp. 759–785, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.08.111.
- [57] W. J. Liu, K. Tian, H. Jiang, X. S. Zhang, H. S. Ding, and H. Q. Yu, "Selectively improving the bio-oil quality by catalytic fast pyrolysis of heavy-metal-polluted biomass: take copper (Cu) as an example," *Environmental Science & Technology*, vol. 46, no. 14, pp. 7849-7856, 2012, doi: 10.1021/es204681y.
- [58] A. Mudhoo and S. Kumar, "Effects of heavy metals as stress factors on anaerobic digestion processes and biogas production from biomass," *International Journal Environmental Science and Technology*, vol. 10, pp. 1383–1398, 2013, doi: 10.1007/s13762-012-0167-y.
- [59] J. Zhang, S. Wu, J. Xu, P. Liang, M. Wang, R. Naidu, Y. Liu, Y. B. Man, M. H. Wong, and S. Wu, "Comparison of ashing and pyrolysis treatment on cadmium/zinc hyperaccumulator plant: effects on bioavailability and metal speciation in solid residues and risk assessment," *Environmental Pollution*, vol. 272, pp. 1-35, 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2020.116039.
- [60] A. U. Rajapaksha, S. S. Chen, D. C. W. Tsang, Z. Ming, M. Vithanage, S. Mandal, B. Gao, N. S. Bolan, and S. O. Yong, "Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: potential and implication of biochar modification," *Chemosphere*, vol. 148, pp. 276–291, 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.01.043.

- [61] L. Zhou, X. Zhu, T. Chi, B. Liu, C. Du, G. Yu, H. Wu, and H. Chen, "Reutilization of manganese enriched biochar derived from *Phytolacca acinosa* Roxb. residue after phytoremediation for lead and tetracycline removal," *Bioresource Technology*, vol. 345, pp. 1-11, 2022, doi: 10.1016/j.biortech.2021.126546.
- [62] Z. Wang, Q. Tian, J. Guo, R. Wu, H. Zhu, and H. Zhang, "Co-pyrolysis of sewage sludge/cotton stalks with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> for biochar production: improved biochar porosity and reduced heavy metal leaching," *Waste Management*, vol. 135, pp. 199-207, 2021, doi: 10.1016/j.wasman.2021.08.042.
- [63] Z. Deng, J. Yang, J. Li, and X. Zhang, "Removal of heavy metals and upgrading crude bio-oil from *Phytolacca americana* L. harvest using hydrothermal upgrading process," *China Journal Environmental Engineering*, vol. 8, pp. 3919-3926, 2018.
- [64] Q. Song, Z. Sun, Y. Chang, W. Zhang, Y. Lv, J. Wang, F. Sun, Y. Ma, Y. Li, F. Wang, and X. Chen, "Efficient degradation of polyacrylate containing wastewater by combined anaerobic-aerobic fluidized bed bioreactors," *Bioresource Technology*, vol. 332, pp. 125-138, 2021, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125108.
- [65] Z. Zhao, H. Chen, H. Zhang, L. Ma, and Z. Wang, "Polyacrylamide-phytic acid-polydopamine conducting porous hydrogel for rapid detection and removal of copper (II) ions," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 91, pp. 306-312, 2017, doi: 10.1016/j.bios.2016.12.047.
- [66] C. Li, M. Wang, X. Luo, L. Liang, X. Han, and X. Lin, "Accumulation and effects of uranium on aquatic macrophyte *Nymphaea tetragona* Georgi: potential application to phytoremediation and environmental monitoring," *Journal Environmental Radioactivity*, vol. 198, pp. 43-49, 2019, doi: 10.1016/j.jenvrad.2018.12.018.
- [67] R. Molaey, H. Yesil, B. Calli, and A. E. Tugtas, "Enhanced heavy metal leaching from sewage sludge through anaerobic fermentation and air-assisted ultrasonication," *Chemosphere*, vol. 279, pp. 1-11, 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130548.
- [68] A. D. Delil, N. Köleli, H. Dağhan, and G. Bahçeci, "Recovery of heavy metals from canola (*Brassica napus*) and soybean (*Glycine max*) biomasses using electrochemical process," *Environmental Technology & Innovation*, vol. 17, pp. 1-15, 2020, doi: 10.1016/j.eti.2019.100559.
- [69] D. Wang, H. Liu, Y. Ma, J. Qu, J. Guan, N. Lu, Y. Lu, and X. Yuan, "Recycling of hyper-accumulator: synthesis of ZnO nanoparticles and photocatalytic degradation for dichlorophenol," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 680, pp. 500 - 505, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.04.100.
- [70] P. K. Rai, S. S. Lee, M. Zhang, Y. F. Tsang, and K. H. Kim, "Heavy metals in food crops: health risks, fate, mechanisms, and management," *Environment International*, vol. 125, pp. 365-385, 2019, doi: 10.1016/j.envint.2019.01.067.
- [71] L. Marchiol, "Synthesis of metal nanoparticles in living plants," *Italian Journal of Agronomy*, vol. 7, no. 3, pp. 274-282, 2012, doi: 10.4081/ija.2012.e37.
- [72] L. Xu, Y. Y. Wang, J. Huang, C. Y. Chen, Z. X. Wang, and H. Xie, "Silver nanoparticles: Synthesis, medical applications and biosafety," *Theranostics*, vol. 10, pp. 8996-9031, 2020, doi: 10.7150/thno.45413.
- [73] A. Praveen and V. C. Pandey, "Miscanthus - a perennial energy grass in phytoremediation," in *Phytoremediation Potential of Perennial Grasses*, V.C. Pandey and D. P. Singh, (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2020, pp. 79-95, doi: 10.1016/B978-0-12-817732-7.00004-3.
- [74] T. Vintila, A. Negrea, H. Barbu, R. Sumalana, and K. Kovacs, "Metal distribution in the process of lignocellulosic ethanol production from heavy metal contaminated sorghum biomass," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 91, pp. 1607-1614, 2016, doi: 10.1002/jctb.4902.
- [75] C. P. G. G. Vimal, S. Pallavi, and R. Madhumita, *Adaptive Phytoremediation Practices: Resilience to Climate Change*, Elsevier Inc, 2022, pp. 299-301.
- [76] S. K. Verma, K. Singh, A. K. Gupta, V. C. Pandey, P. Trivedi, R. K. Verma, and D. D. Patra, "Aromatic grasses for phytomanagement of coal fly ash hazards," *Ecological Engineering*, vol. 73, pp. 425-428, 2014, doi: 10.1016/J.ECOLENG.2014.09.106.
- [77] L. J. Quintans-Júnior *et al.*, "Phytochemical screening and anticonvulsant activity of *Cymbopogon winterianus* Jowitt (Poaceae) leaf essential oil in rodents," *Phytomedicine*, vol. 15, no. 8, pp. 619-624, 2008, doi: 10.1016/j.phymed.2007.09.018.
- [78] V. C. Pandey, A. Mishra, S. K. Shukla, and D. P. Singh, "7 - Reed canary grass (*Phalaris arundinacea* L.) - coupling phytoremediation with biofuel production," in *Phytoremediation Potential of Perennial Grasses*. Elsevier, Amsterdam, 2020, pp. 165-177, doi: 10.1016/B978-0-12-817732-7.00007-9.
- [79] H. A. K. Aqib *et al.*, "Sustainability of phytoremediation: Post-harvest stratagems and economic opportunities for the produced metals contaminated biomass," *Journal of Environmental Management*, vol. 326, pp. 1-11, 2022, doi: 10.1016/j.jenvman.2022.116700.
- [80] Z. Liu and K. Tran, "A review on disposal and utilization of phytoremediation plants containing heavy metals," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 226, pp. 1-13, 2021, doi: 10.1016/j.ecoenv.2021.112821.