

RECEPȚIONAT

Agenția Națională pentru Cercetare
și Dezvoltare _____

_____ 2024

AVIZAT

Secția AȘM _____

_____ 2024

RAPORT ȘTIINȚIFIC ANUAL

pentru etapa 2023

privind implementarea proiectului din cadrul
Programului de Stat (2020–2023)

Proiectul „*Studiul și gestionarea surselor de poluare pentru elaborarea recomandărilor de implementare a măsurilor de diminuare a impactului negativ asupra mediului și sănătății populației*”

Cifrul proiectului 20.80009.7007.20

Prioritatea Strategică *Mediul și Schimbări climatice*

Rectorul

ȘAROV Igor

(numele, prenumele)

(semnătura)

Consiliul științific/Senatul

ARÎCU Aculina

(numele, prenumele)

(semnătura)

Conducătorul proiectului

POVAR Igor

(numele, prenumele)

(semnătura)



L.Ș.

Chișinău 2024

CUPRINS:

1. Scopul și obiectivele etapei 2023
2. Acțiunile planificate și realizate în 2023
3. Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect 2023 în limba română (Anexa nr. 1)
4. Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect 2023 în limba engleză (Anexa nr. 1)
5. Impactul științific/social și/sau economic al rezultatelor științifice obținute
6. Diseminarea rezultatelor obținute în proiect 2023:
 - Lista publicațiilor științifice 2023 (Anexa nr. 2)
 - Lista participărilor la conferințe
 - Promovarea rezultatelor cercetărilor obținute în proiect în mass-media
7. Executarea devizului de cheltuieli (Anexa nr. 3)
8. Componența echipei proiectului pentru anul 2023 (Anexa nr. 4)
9. Informații suplimentare (Anexa nr.5)

1. Scopul etapei 2023 conform proiectului depus la concurs (obligatoriu)

Etapa 4.1. Perfecționarea metodelor de separare prin flotare a solidelor organice și separare optimă a solidelor organice la stația de epurare biologică.

Etapa 4.2. Derivarea ecuațiilor de calcul al acțiunii tampon în sistemele eterogene multicomponente studiate. Determinarea rezistenței sistemelor eterogene la perturbațiile externe (variația temperaturii, influența poluanților, etc.)

Etapa 4.3. Instalarea echipamentelor noi și dezvoltarea metodei de analiză a izotopilor stabili pentru evaluarea formării resurselor acvatice și sarcinile managementului integral al resurselor acvatice. Testarea metodologiei validate în studiile de caz pe evaluarea formării rezervelor apelor subterane.

Etapa 4.4. Verificarea condițiilor optime de decontaminare a solului poluat cu POPs și elaborarea recomandărilor pentru implementarea tehnologiei de remediere a terenurilor contaminate cu POPs.

Etapa 4.5. Elaborarea cursului pe platforma online „*Metode moderne de analiza a substanțelor toxice în obiectele mediului ambiant*”.

2. Obiectivele etapei 2023

Etapa 4.1. Realizarea compactării solidelor organice în *instalația de concentrare a solidelor organice* în regimuri care țin de trei metode de compactare: (1) termo-mezofilă utilizând compoziții diferite de sediment primar (SP) și nămol activ (NA); (2) cu adaos de preparat de frânare a unor populații microbiene; (3) procesarea NA de o anumită vechime. Cercetarea proceselor comune a acestor trei procedee de concentrare prin flotare, reieșind din compoziția diferită și mediul de derulare a procedeelelor de separare a solidelor organice rezultante din procesul de epurare biologică a apelor uzate. Cercetarea regimurilor optime de separare a substanțelor biogene la o stație de epurare biologică (SEB). Implementarea procesului de flotare la etapa de pre-epurare.

Etapa 4.2. Calculul capacității de tamponare a amestecurilor eterogene - apelor reziduale ca factor important de compensare a influențelor externe. Rezultatele obținute vor servi la pronosticarea potențialelor schimbări în compoziția și mediul de reacție pe creșterea sarcinii antropice. Expresiile de calcul a acțiunii de tamponare pe termen lung în amestecuri eterogene vor servi drept răspuns la schimbările în precipitațiile atmosferice și efectele poluanților.

Etapa 4.3. Instalarea echipamentului analitic Analizorul de Laser Picarro L2130-i și implementarea în laborator a tehnicii de măsurare a izotopilor stabili de apă H^2 și O^{18} prin Spectroscopia Inel Jos Cavitate (Cavity Ring Down Spectroscopy, CRDS). Implementarea tehnologiei de măsurare a izotopilor stabili ai apei în practica monitoringului calității și cantității apelor subterane în studiul de caz al corpurilor principale ale apelor subterane, pentru îmbunătățirea Managementului Integrat al Resurselor Acvatice în Republica Moldova.

Etapa 4.4. Analiza și optimizarea procedeelelor de decontaminare a solului poluat cu POPs *in situ*. Argumentarea științifică a măsurilor propuse de bioremediere a terenurilor contaminate cu POPs. Elaborarea recomandărilor pentru implementarea practică a tehnologiei de remediere a terenurilor contaminate cu POPs.

Etapa 4.5. Pregătirea prezentărilor în format ppt a cursului „Metode moderne de analiza a substanțelor toxice în obiectele mediului ambiant”. Pregătirea setului de lucrări practice „Metode moderne de analiza a substanțelor toxice în obiectele mediului ambiant”. Plasarea cursului pe platforma online a universității.

3. Acțiunile planificate pentru realizarea scopului și obiectivelor etapei 2023 (obligatoriu)

Etapa 4.1. Vor fi investigate experimental procesele de separare a solidelor organice în diferite regimuri. Vor fi evaluate procesele de concentrare prin flotare punând în aplicație fiecare din procedeele sus-menționate și estimând coeficienții de concentrare, indicii de conformitate de bază în funcție de calitatea apei de separare și solidelor organice. Va fi elucidată natura procesului de generare a micro-bulelor de gaz în calitate de indice important în evaluarea eficienței procedeeului de flotare. Va fi perfecționată instalația pilot în scopul procesării reziduurilor pentru concentrarea solidelor prin flotare. Va fi efectuată analiza chimică a sedimentelor obținute în diverse regimuri dinamice și tehnologice. Va fi testată compoziția apei de separare în scopul evidenței specificului fiecărui procedeu din cele menționate. Vor fi analizate posibilitățile de utilizare a produsului concentrat pentru fertilizarea și ameliorarea structurii solului. Vor fi investigate regimurile de separare a substanțelor biogene la SEB în funcție de raportul conținutului de carbon biodegradabil și compușilor azotului în influent. Vor fi testați și selectați reagenți de coagulare-floculare, precum și dozele optime în cadrul punerii în funcție a dispozitivelor de pre-epurare prin flotare la Fabrica de înghețată “Sandriliona”.

Etapa 4.2. În anul curent va fi utilizată pe scară largă modelarea termodinamică și computerizată în sistemele multicomponente eterogene „mineral – soluție de sol”. Metodele elaborate constituie o tranziție de la caracteristicile chimico-analitice, descriptive ale sistemelor, la studiul cantitativ al echilibrelor lor chimice prin modelare termodinamică și computerizată. Aceste procese includ interacțiunea eterogenă a mineralelor și soluția de sol, reacții omogene de hidroliză și formare de specii complexe, precum și echilibrele acido-bazice, acțiunea tampon și alte proprietăți importante ale solului. Cu cât activitatea ionilor se modifică mai puțin pe măsură ce condițiile se schimbă, cu atât este mai mare capacitatea de tamponare a solului, cu atât condițiile de nutriție a plantelor sunt mai stabile. Expresiile derivate și utilizate de calcul a capacității de tamponare în sisteme eterogene multicomponente vor permite evaluarea acestei proprietăți a unui sistem bifazic de a se opune schimbărilor compoziției chimice la introducerea din exterior a poluanților sau prin diluarea amestecului eterogen.

Etapa 4.3. Vor fi implementate tehnologiile de măsurare a izotopilor stabili ai apei H^2 și O^{18} în practica monitoring-ului calității și cantității apelor subterane pentru îmbunătățirea Managementului Integrat al Resurselor Acvatice în Republica Moldova. În cadrul etapei pentru anul 2023 va fi implementată tehnica de măsurare optică bazată pe laser pentru determinarea raporturilor izotopilor stabili în apă H^2 și O^{18} . Spectroscopia Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS) va fi implementată prin instalarea echipamentului companiei PICARRO (Analizorul de izotopi PICARRO L2130-i) care oferă măsurători de înaltă calitate a izotopilor stabili în apă pentru diverse aplicații. Vor fi

analizate probe de precipitații atmosferice, ape de suprafață și subterane, prelevate din rețeaua de monitoring existentă, pentru caracterizarea surselor de alimentare a corpurilor apelor subterane principale. Probele vor fi prelevate conform Procedurilor Operaționale Standard elaborate de către AIEA. Va fi testată metodologia modelării pentru evaluarea formării resurselor apelor subterane în studiile de caz pentru elaborarea recomandărilor privind Managementul Integrat al Resurselor de Apă în Republica Moldova.

Etapa 4.4. Vor fi pregătite probele de sol poluat cu POPs pentru experimentele de bioremediere. Vor fi realizate experimentele de activare a microbiotei solului pentru bioremedierea *in situ* a solului contaminat în 2 compartimente, 6 variante experimentale. Vor fi determinați parametri microbiologici a solului remediat *in situ*. Analiza a 6 variante experimentale, pe 5 variante de mediu nutritiv. Va fi identificată fitotoxicitatea solului remediat *in situ*. Analiza a 6 variante experimentale, față de semințele de 2 culturi de plante.

Etapa 4.5. Vor fi pregătite prezentările în format ppt a cursului „Metode moderne de analiza a substanțelor toxice în obiectele mediului ambiant”. Va fi pregătit setul de lucrări practice „Metode moderne de analiza a substanțelor toxice în obiectele mediului ambiant”. Va fi plasat cursul pe platforma online.

4. Acțiunile realizate (obligatoriu)

Etapa 4.1. Prin efectuarea unor modelări de laborator, s-au investigat procesele de separare a solidelor organice în diferite regimuri, incluzând: (1) Termo-miezofil prin combinarea sedimentului primar (SP) și a nămolului activ (NA); (2) Adăugarea unui preparat de suprimare microbiană parțială (ACC-1); (3) Procesarea NA de o anumită vechime, rezultantă din diferite tehnologii de epurare cu NA în condiții de aerare clasică și cea prelungită. Având în vedere specificul tehnologiilor SEBM Chișinău și SEB Căușeni, s-au calculat raporturi SP/NA, luând în considerare practica sedimentării materiei organice cu nămol activ în sedimentatorul primar (SEBM Chișinău) și densitatea mai mare a SP colectat de la SEB Căușeni. Astfel, în linii mari, s-a obținut flotația cu următoarele raporturi SP: NA la SEB Căușeni: **A. 7:93%**, **B. 5:95%**, **C. 3:97%**, **D. 2:98%**, **E. 1:99%** (vezi Fig. 1.1). Aceste proporții diferențiate se disting de cele de la SEBM Chișinău, cu o variație de 10-30% / 90-70%.

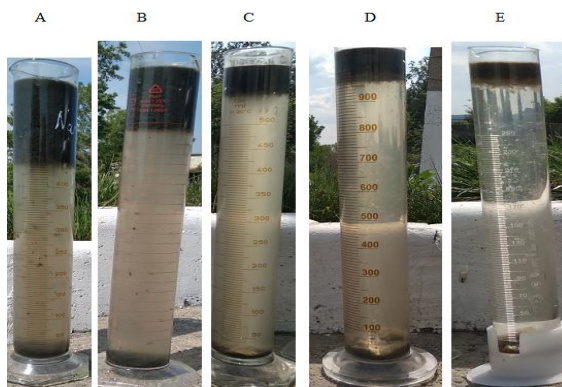


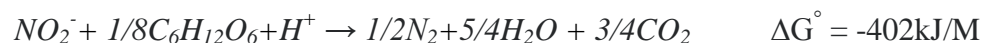
Fig. 1.1. Procesul de flotație cu raportul SP : NA colectate din SEB Căușeni în regim staționar. (A. 7:93%, B. 5:95%, C. 3:97%, D. 2:98%, E. 1:99%).

După investigarea naturii procesului de generare a micro-bulelor de gaz, considerat un indicator crucial al eficienței procedurii de flotație, au fost examinate mai multe procese, dintre care s-au selectat două ca fiind relevante: denitrificarea și ANAMOX:

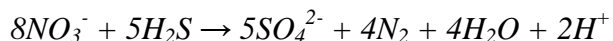
ANAMOX



DENITRIFICAREA



În apa din sistemul bifazic, are loc oxidarea hidrogenului sulfurat și descompunerea produselor sale disociate.



În paralel cu modelarea flotației prin procesul miezo-termofil, s-a experimentat separarea nămolului activ învechit (păstrat în sedimentatoare secundare timp de aproximativ 60 de zile). Pentru nămolul activ cu o anumită vechime, există posibilitatea ca să aibă loc o oxidare a sulfului sulfhidric și tiolilor cu ioni nitrați și nitriți rămași în apa în curs de epurare. Modul în care are loc această separare este ilustrat în Fig. 1.2, într-un interval de aproximativ 45 de minute.



Fig. 1.2. Separarea prin flotare a nămolului activ cu anumită vechime (păstrat în sedimentatoarele secundare circa 60 zile) în decurs de 45 minute.

Datorită faptului că în sistem, la o adâncime relativ mare de 2-4 metri, are loc acumularea de azot solubil, atât în apa din proximitatea celulelor bacteriene, cât și în granulele de nămol activ (NA), în timp se produce concentrarea azotului molecular în cavitățile celulelor lezate, rezultate din degradarea sistemelor și a membranelor celulare în urma lizei bacteriene. Astfel, odată cu ridicarea la suprafață a nămolului (scăderea presiunii) și creșterea temperaturii, se generează microbule care sunt captate în cavitățile celulare și granulele de NA. În mare parte, aceste microbule sunt cauzate de excesul de azot molecular format, în primul rând, prin reducerea ionilor de nitrit și nitrat până la azot gazos cu tioli (R-S-H), prioritar într-un ansamblu de posibilități. În paralel cu procesul de denitrificare, este posibilă generarea de azot gazos prin ANAMOX. Procesul de separare prin flotație cu ACC-1 este similar cu cel prezentat anterior. Preparatele ACC-1 și ACC-2, utilizate

pentru reducerea mirosurilor, conțin reactivi de fixare a sulfului, atât sulfurat, cât și tiolic, fiind agenți de generare a mirosurilor pestilențiale. Din experiențele anterioare și dintr-o serie recentă de modele de flotație, s-a constatat că sedimentul primar tratat preventiv cu ACC-1 și ACC-2 își pierde proprietatea de a fi flotat uniform în combinație cu nămolul activ (NA). Flotarea bine orientată este cauzată de formarea de microbule în cadrul granulelor formate din NA și SP. Astfel, generarea de cantități mari de azot gazos în sistemul dispers provoacă doar o distrugere prin erupții a solidelor în suspensie și o poluare secundară a apei de separare din proximitatea granulelor suspendate.



Fig. 1.3. Procesul de flotare cu ACC-1.

În plus, preparatul ACC-1 inițiază procesul de formare a microbulelor în cadrul formațiunilor solide organice în suspensie, care apoi flotează. Compoziția acestui preparat include câteva componente, cum ar fi $Ca(NO_3)_2$ și $NaNO_2$, care contribuie la inițierea procesului descris anterior. În acest caz, există un prag de concentrație pentru ACC-1, în care procesul nu are loc sau nu este complet. Analiza indicilor speciilor de azot confirmă consumul lor până la declanșarea efectului de flotare.

Tabelul 1.1. Indicii apei de separare în flotarea cu preparatul ACC-1.

Preparat ACC-1 cu diluție - 100/L, mL	NH_4^+ , mg/L	NO_2^- , mg/L	NO_3^- , mg/L	CCO_{Cr} , mgO/L
Pr. Rep (NA)	18.60	12.00	7.90	78.8
29 mL	14.30	17.60	32.33	47.1
32 mL	13.77	18.20	36.67	33.0
35 mL	4.93	38.47	117.33	93.0
38 mL	12.47	17.47	34.00	55.3
41 mL	13.33	21.53	37.33	54.1
44 mL	6.00	7.60	13.33	45.9
47 mL	3.93	32.93	58.00	116.4

Cel mai probabil, consumul acestor specii are loc în reacțiile prioritare din apa sistemului dispers, care ar putea avea loc în timpul oxidării speciilor ușor reduse, cum ar fi H_2S și HS^- . Analiza dinamicii de transformare a speciilor de azot (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) confirmă acest consum. Ulterior, se produce un efect evident de flotație, iar eficiența acestui proces de separare se pierde parțial. Această pierdere de eficiență poate fi înțeleasă ca rezultat al accelerării formării azotului molecular

și a creșterii dimensiunilor bulelor de gaz, care cauzează erupțiile granulelor formate, urmate de o degradare parțială a acestora.

În regim termo-mezofil, combinarea sedimentului primar (SP) cu nămolul activ (NA) într-un sistem aerob și anaerob conduce la un consum complet al oxigenului dizolvat și o tendință de reducere a azotului nitrat și nitrit până la azot gazos (N_2). Este cunoscut faptul că procesul ANAMOX decurge optim într-un interval de temperaturi cuprins între 30-40°C. La temperatura maximă (aproximativ 40°C), are loc generarea și formarea de microbule. Acest efect este cauzat și de creșterea temperaturii față de cea obișnuită (19-25°C). În aceste condiții, azotul gazos atinge cote de suprasaturare, generând microbule. În sistemul de epurare coexistă sfere bacteriene ANAMOX și cele denitrificatoare. În cazul studiat, până la un raport SP/NA de 20:80%, concentrația speciilor anorganice solubile ale azotului demonstrează o activitate ANAMOX și denitrificatoare relativ echilibrată. Odată cu creșterea proporției de SP în raportul menționat, predominanța este în favoarea procesului ANAMOX.

După comparații multiple a diferitelor modele de separare prin flotație, s-a evidențiat o similaritate a proceselor de concentrare prin flotație prin aplicarea fiecăruia dintre procedeele menționate, iar coeficienții de concentrare au fost estimați. S-a observat că acești coeficienți sunt de același ordin și variază în intervalul de valori 8-11. De asemenea, în urma investigării proceselor de flotație, s-a estimat că indicatorii azotului în cazul separării termomezofile se micșorează, dar nu ating valorile de neconformitate. În schimb, pentru materia organică din apa de separare, indicatorii corespund cerințelor de conformitate a calității apei deversate în mediul natural. Aceeași situație se confirmă și pentru separarea prin flotație cu ACC-1. În schimb, separarea prin flotare a NA de o anumită vechime oferă posibilitatea de a atinge indicatorii de conformitate a calității apei de separare nu numai pentru materia organică, ci și pentru ionii de amoniu și azotați. A fost perfecționată instalația pilot de concentrare prin flotare a solidelor organice (în continuare „instalație”).

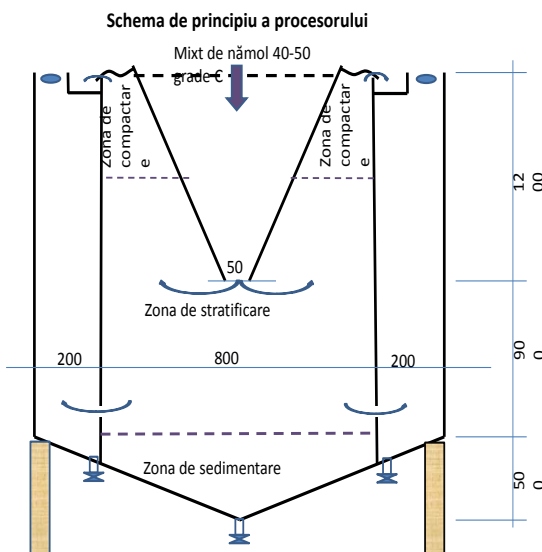


Fig. 1.4. Instalația pilot pentru separarea solidelor organice prin flotare.

Optimizarea procesului de separare a sedimentelor organice a fost continuată pentru a obține o concentrație maximă a solidelor organice cu o economie de energie. Instalația pilot a fost ajustată pentru procesul de flotație în regim continuu, efectuând teste în cilindre staționare/ciclice în paralel (vezi Fig. 1.4). Inițial, a fost implementat un sistem de schimb de căldură pentru valorificarea energiei solare și autonomizarea încălzirii. Apoi, instalația a fost conectată la un sistem de transfer de energie termică, aplicând un sistem de răcire a aerului comprimat (cu aproximativ 50°C) în sistemul de aerare a stației de epurare prin intermediul unui schimbător și transportarea căldurii cu apă la instalația pilot, reglându-se în funcție de nevoile de încălzire ale sistemului de flotație (Fig. 1.4 și 1.5). O descriere detaliată a procesului urmează să fie inclusă într-o cerere de brevet, care este în curs de pregătire. Experiențele din instalația pilot au fost dublate cu cele în cilindri pentru o mai bună vizualizare (vezi Fig. 1.4). Astfel, au fost testate diverse raporturi sediment primar/nămol activ (SP/NA). După teste, au fost implementate raționalizări tehnice (Fig. 1.5), îmbunătățind sistemul interior de schimb de căldură și conexiunile cu sistemul exterior. Instalația a fost încercată și testată pentru stabilizarea regimurilor termice, ajustarea și stabilizarea parametrilor tehnologici în diferite condiții de susținere a procesului cu energie termică.



Fig. 1.5. Instalația pilot cuplată la sistemul de schimb de energie termică.

Pentru a investiga posibilitatea de a îmbunătăți și optimiza procesele de epurare a apelor uzate în stațiile de talie medie, având o capacitate de aproximativ 20000 de locuitori echivalenți, care se regăsesc în principal pe teritoriul Republicii Moldova (cu excepția municipiilor Chișinău și Bălți), au fost efectuate teste la noua stație de epurare biologică din Căușeni, intrată în exploatare în 2021. Etapa de epurare biologică constă într-un bazin de omogenizare, patru bazine consecutive cu sisteme de aerare echipate cu senzori de oxigen dizolvat, precum și un decantor secundar, configurat și echipat în 2022 cu posibilitatea demarcării diferitelor zone funcționale. În urma investigațiilor realizate în 2022, bazate pe modele la stația de epurare biologică Căușeni, în scopul optimizării procesului de eliminare a compușilor anorganici ai azotului, s-au evidențiat situații de flotare a nămolului activ în etapa de sedimentare secundară în decantoare. Acest fenomen,

considerat inacceptabil, generează o instabilitate în procesul tehnologic, determinând evacuarea necontrolată a excesului de nămol împreună cu apa epurată. Acest lucru conduce la o creștere a concentrației parametrilor la evacuare în emisarul natural. Efectul parasitar de flotare a nămolului activ este influențat de mai mulți factori, printre care se numără temperatura și debitul apelor uzate, timpul de decantare, gradul de denitrificare în stratul sedimentat, intensitatea procesului de post-denitrificare, și alții. Sau modelat variante de funcționare a decantorului secundar SEB Căușeni în scopul optimizării procesului de sedimentare. Au fost aplicate metode fizico-chimice de pentru evaluarea schimbărilor în faza lichidă (apa uzată) și solidă (nămol activ), pentru diferite temperaturi a apelor uzate.

La Stația de Epurare Biologică (SEB) din Căușeni, s-a testat procesul de decantare secundară la diverse temperaturi ale apelor uzate, iar intensitatea post-denitrificării în zona de acumulare a nămolului activ, cu substrat de carbon provenit din sursa lizei bacteriene din flococoanele de nămol, a fost evaluată. În stratul inferior, are loc hidroliza și generarea de fragmente din sistemul proteic microbial al nămolului activ în absența oxigenului. Apa din sistemul dispers conține nitriți și nitrați, dar și materie organică proaspăt descompusă, care are calitatea de a reduce speciile oxigenate ale azotului. Astfel, în spațiile de erupție a celulelor bacteriene, are loc reducerea NO_2^- și NO_3^- până la azot molecular și formarea de micro-bule. Modelele au fost aplicate pe un decantor secundar al complexului SEB Căușeni, având dimensiunile $L=7.5$ m, $B=3.5$ m, $H=3.8$ m și un volum de 100 m³, în diferite perioade ale anului, pentru a estima comportamentul la temperaturi variate ale apelor uzate. Timpul de sedimentare (timpul de retenție) s-a ajustat în funcție de debitul influent în compartiment. Intensitatea procesului de flotare în decantor s-a evaluat prin investigații de laborator asupra materiilor în suspensie din efluent, reprezentând rezultatul eliminării nămolului flotat împreună cu apa epurată. Inițierea procesului a fost monitorizată vizual la apariția primelor grupări flotante de nămol activ pe suprafața decantorului (curba punctată).

Prima variantă testată la o temperatură a apelor uzate de 15°C nu a prezentat nicio inițiere a flotării pe durata monitorizării până la 5 ore, *evidențiind că denitrificarea la temperaturi între 10 și 15°C nu are loc și nu influențează procesele de decantare secundară.*

A doua variantă testată la temperatura apelor uzate de 19°C a prezentat inițierea flotării după 3 ore și 20 de minute, pe parcursul monitorizării de până la 4 ore. Acest aspect evidențiază că *denitrificarea la temperaturi de 19°C se desfășoară lent și se intensifică odată cu creșterea timpului de retenție în zona anoxică a decantorului.*

A treia variantă testată la temperatura apelor uzate de 23°C a manifestat inițierea flotării după 2 ore și 40 de minute, pe durata monitorizării de până la 4 ore. Acest rezultat indică faptul că *denitrificarea la temperaturi de 23°C evoluează într-un ritm moderat și se intensifică odată cu creșterea timpului de retenție în zona anoxică a decantorului.*

A patra variantă testată la temperatura apelor uzate de 27°C a prezentat inițierea flotării după 2 ore și 10 minute, pe durata monitorizării de până la 4 ore. Acest rezultat demonstrează că *denitrificarea la temperaturi de 27°C evoluează rapid și se intensifică pe măsură ce timpul de retenție crește în zona anoxică a decantorului.*

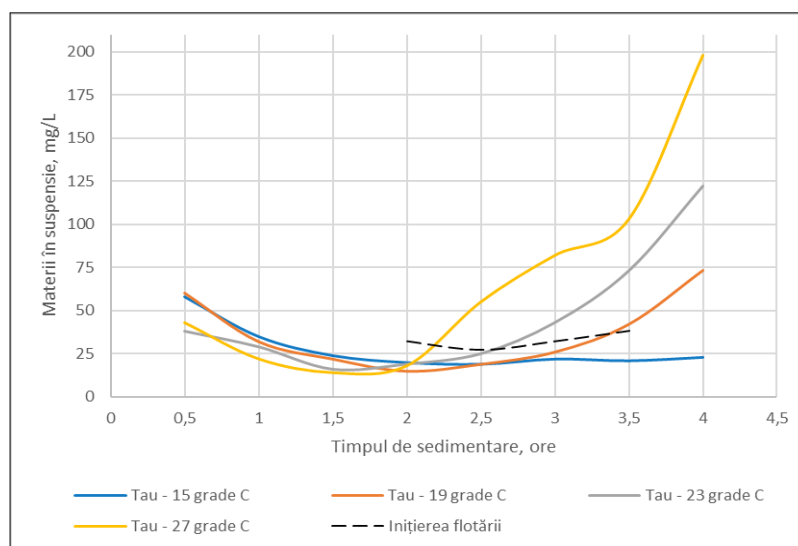


Fig. 1.6. Cinetica procesului de "sedimentare-flotare" în decantorul secundar la diverse temperaturi ale apelor uzate.



Fig. 1.7. Fenomenul parazitar de flotare a nămolului activ denitrificat la suprafața decantorului.

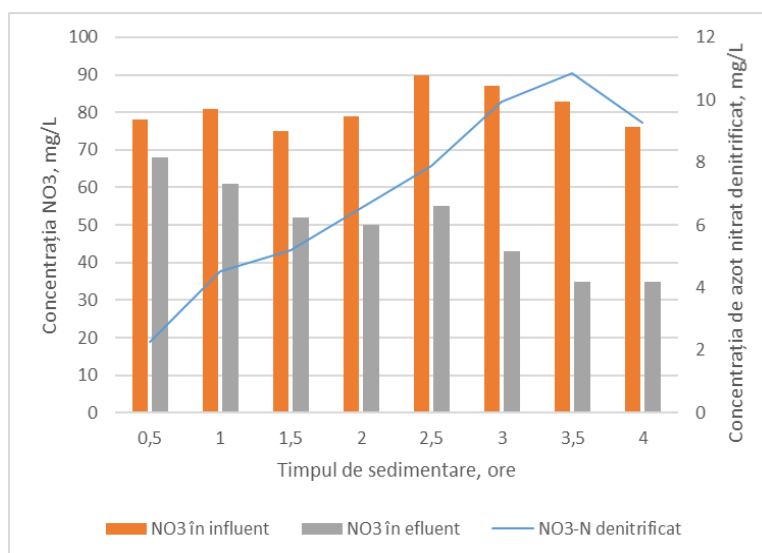


Fig. 1.8. Evoluția dinamică a transformărilor formelor azotului pe întregul parcurs al decantării secundare.

În paralel cu experimentele privind optimizarea procesului de decantare în modelul cu temperatura apelor uzate de 23°C, care acoperă o perioadă a anului cea mai extinsă, aproximativ 6 luni, s-au evaluat procesele de denitrificare care au loc în stratul inferior al decantorului, o zonă caracterizată de absența oxigenului. Au fost realizate cercetări și investigații de laborator asupra materiilor în suspensie, NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , analizând dinamica schimbărilor formelor azotului pe întregul curs al decantării secundare, în scopul estimării proceselor care au loc în acest compartiment al Complexului Stației de Epurare Biologică (SEB) și a efectelor migrării azotului în diverse forme. Studiul speciilor de azot în apele de separare arată că factorul principal al inițierii procesului parazitar în decantoarele secundare de flotare a nămolului este concentrația azotului sub formă de gaz și este influențat de concentrația de azot dizolvat, presiunea parțială și azotul eliminat în procesul de denitrificare în zona de sedimentare. S-a dovedit că la o adăugare de 6.5-7.2 NO_3-N , rezultat al denitrificării la o adâncime de 3.8 m în decantor, se inițiază formarea bulelor de azot gaz, care rezultă în flotarea grupurilor la suprafața decantorului. Concentrațiile de azot amoniacal (NH_3-N) și azot nitrit (NO_2-N) au fost investigate în influentul și efluentul decantorului secundar, dar nu au fost ilustrate pe Fig. 8 din cauza oscilațiilor minime de ordinul $\sum \Delta N \leq 1.0$ mg/L.

În schemele tehnologice de pre-epurare, utilizând metoda de flotare pneumatică pentru apele uzate și pre-tratarea chimică, elaborate și recomandate de prestatorii de servicii din industria de preparare a cărnii de pui S.R.L. "Floreni" și industria de lactate S.R.L. „Sandrilliona”, se implică utilizarea unor substanțe chimice precum sulfat de aluminiu sub formă de pulbere (50% Al_2O_3), un floclant cationic denumit "Dry Flock 650" și hidroxid de sodiu (sodă caustică sub formă de solzi) pentru ajustarea pH-ului. În ceea ce privește industria de lactate S.R.L. „Sandrilliona”, după teste și experimente realizate pe instalație, s-a constatat că cantitatea necesară de coagulant pentru o zi de funcționare este de 40 kg, cantitatea de floclant necesară este de 0.3 kg, iar cantitatea de sodă caustică necesară este de aproximativ 45-50 kg, pentru un volum zilnic de apă tratată de 120-130 m³. În cadrul testelor și experimentelor efectuate pe instalație pentru industria prelucrării cărnii de pui S.R.L. "Floreni", s-a constatat că cantitatea necesară de coagulant pentru tratarea apelor uzate este de 300 kg, cantitatea de floclant necesară este de 0.6 kg, iar cantitatea de sodă caustică necesară este de aproximativ 146 kg, pentru un volum zilnic de apă tratată de 200 m³. În vederea optimizării consumului de reactivi, au fost efectuate mai multe titrări potențimetrice, evidențiind că apele uzate rezultante din industria de lactate au o capacitate de tamponare foarte mare în intervalul de pH 6.3-6.5. Ca urmare, este necesară o cantitate mare zilnică de sodă caustică pentru a ajusta pH-ul la valorile de 7.8-8.0, esențiale pentru eficiența coagulantului $Al_2(SO_4)_3$.

Au fost investigate proprietățile altor coagulanți disponibili pe piața reactivelor industriale, precum $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Al_n(OH)_{(3n-m)}Cl_m$ (polialuminiu clorură), în intervalul de valori eficiente ale pH-ului. De asemenea, au fost realizate teste de probă pentru procesele de coagulare-floculare în combinație cu diferiți floclanți precum "SuperFlock", "DryFlock" și "FR8564", la diverse valori ale pH-ului. Fig. 9,10 prezintă câteva dintre experimentele de laborator.

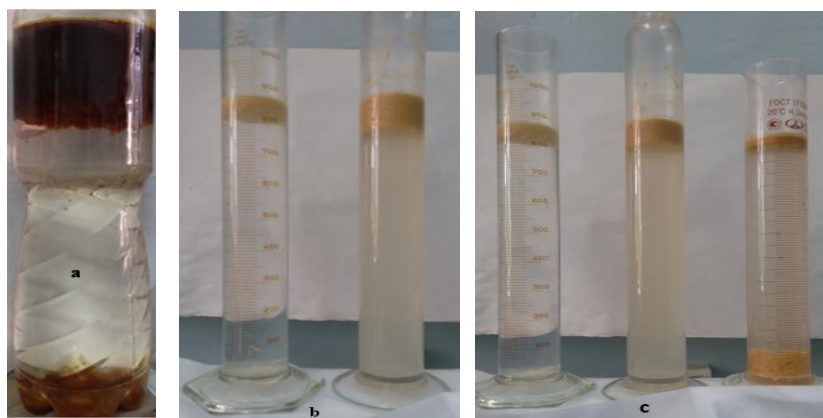


Fig. 1.9. Teste de floculare și flotare efectuate cu apa uzată provenită de la fabrica de înghețată „Sandrilionă”.



Fig. 1.10. Teste de floculare și flotare au fost realizate cu apa uzată provenită de la procesarea cărnii de pui „Floreni”.

În cadrul analizei proprietăților de coagulare-floculare și a testelor practice, s-a elaborat o recomandare pentru schema tehnologică de pre-tratare chimică în vederea eliminării substanțelor flotante din apele uzate generate de producția întreprinderii S.R.L. ”Sandrilionă”. Această recomandare implică utilizarea coagulantului $Al_n(OH)_{(3n-m)}Cl_m$, având un interval eficient de pH între 5 și 9, în combinație cu flocculantul ”FR8564”. În situații extreme, în care pH-ul scade sub 5.5 (situații rare, dar luate în considerare în cadrul experimentelor), se recomandă adăugarea de sodă caustică. Studiul a fost testat pe instalația industrială de flotare furnizată de producătorul ”Euromarket” SRL, montată la S.R.L. ”Sandrilionă”, funcționând la un debit de $8.8 \text{ m}^3/\text{h}$ ($210 \text{ m}^3/\text{zi}$). Rezultatele testelor industriale au demonstrat că schema tehnologică propusă permite o reducere mai mare a poluanților din apele uzate în comparație cu rata propusă de producătorul echipamentului și tehnologiei ”Euromarket” SRL, în special în ceea ce privește Consumul chimic de oxigen (CCO_{Cr}) și Consumul biochimic de oxigen (CBO_5). Detaliile acestor rezultate pot fi vizualizate în Tabelele 1.2 și 1.3.

Schema tehnologică de pre-tratare chimică, dezvoltată și recomandată de către echipa de cercetători din Laboratorul ”Metode Fizico-chimice de cercetare și analiză” al Institutului de Chimie al Universității de Stat din Moldova, implică utilizarea unor substanțe specifice. Coagulantul utilizat este $Al_n(OH)_{(3n-m)}Cl_m$ (polialuminiu clorură) sub formă de soluție (cu un conținut de 18% Al_2O_3), însoțit de flocculantul cationic denumit ”FR8564” sub formă de pulbere și de hidroxid de sodiu (sodă caustică sub formă de solzi) pentru ajustarea pH-ului. În urma testelor și experimentelor efectuate pe instalație, s-a constatat că cantitatea necesară de coagulant pentru o zi

de funcționare este de 43 kg, cantitatea de flocculant necesară este de 0.25 kg, iar utilizarea de sodă caustică este practic exclusă (doar în cazul unui pH sub 5.5, care reprezintă situații extrem de rare și cu un consum neglijabil) la un volum zilnic de apă tratată de 120-130 m³.

Aplicarea schemei tehnologice propuse a determinat o scădere semnificativă a costurilor operaționale asociate achiziției reactivelor pentru coagulare-floculare, în comparație cu propunerea făcută de producătorul de echipament și tehnologie "Euromarket" SRL. Costurile au fost reduse de la 1898 lei/zi la 506 lei/zi, reprezentând o economie efectivă de 508 mii lei pe an.

Tabelul 1.2.

	Indicatori de calitate			
	Materii in suspensie (MS)	Consum chimic de oxigen (CCO _{Cr})	Consum biochimic de oxigen (CBO ₅)	Grasimi
*Influentul, mg/L	838.6	3060.3	1550.3	371
**Efluentul E, mg/L	251.58	2448.24	1240.24	74.2
Randament de tratare, %	70	20	20	80
***Efluentul R ₁ , mg/L	255	1820	1010	82
Randament de tratare, %	70	41	35	78
****Efluentul R ₂ , mg/L	247.4	751.9	710.2	23.2
Randament de tratare, %	70	75	54	94
Randament mediu de tratare după metoda recomandată, %	70	58	45	86

* indicii testelor conform raportului de încercare al Laboratorului investigații de mediu (amonte stației de pre-epurare).

**conform Randamentului de tratare prevăzut de producătorul utilajului și tehnologiei "Euromarket" SRL (în aval de stația de pre-epurare).

*** indicii testelor conform raportului de încercare al Laboratorului investigații de mediu (în aval de stația de pre-epurare).

**** indicii testelor conform raportului de încercare al Laboratorului central de ape uzate S.A. "Apă-Canal Chișinău" (în aval de stația de pre-epurare).

Tabelul 1.3.

Indicatori de calitate	Randament de tratare "Euromarket" SRL	Randament de tratare propus
Materii solide in suspensie (MSS)	80-70%	70%
Consum chimic de oxigen (CCO _{Cr})	20%	58%
Consum biochimic de oxigen (CBO ₅)	20%	45%
Grăsimi	90-50%	86%

Pentru industria de procesare a cărnii de pui S.R.L. "Floreni", au fost investigate proprietățile altor coagulanți disponibili pe piața reactivelor industriale, precum FeCl₃, Fe₂(SO₄)₃ și polialuminiu clorură (Al_n(OH)_(3n-m)Cl_m), în intervalul de pH la care aceștia sunt eficienți. În plus, s-au efectuat teste de probă pentru procesele de coagulare-floculare în combinație cu diferiți flocculanți precum

”SuperFlock”, ”DryFlock” și ”FR8564”, la diferite valori ale pH-ului, pentru a determina cel mai eficient proces de tratare a apelor uzate.

În urma analizei proprietăților de coagulare-floculare și a testelor practice, s-a elaborat o recomandare pentru optimizarea schemei tehnologice de pre-tratare chimică, cu scopul de îndepărtare a substanțelor flotante din apele uzate generate în cadrul producției la întreprinderea S.R.L. ”Floreni”. Această recomandare presupune utilizarea FeCl_3 ca agent coagulant, având un pronunțat efect decolorant și oxidant asupra substanțelor coloidale, în combinație cu floculantul ”SUPERFLOC C-495HMW”. Rezultatele acestui studiu au fost validate pe instalația industrială de flotare furnizată de către producătorul Euromarket” SRL, instalată la S.R.L. „Floreni” și operând la un debit de $35 \text{ m}^3/\text{h}$ ($200\text{-}500 \text{ m}^3/\text{zi}$).

Schema tehnologică de pre-tratare chimică, dezvoltată și recomandată de grupul de cercetători din Laboratorul ”Metode Fizico-chimice de Cercetare și Analiză” al Institutului de Chimie al Universității de Stat din Moldova, implică utilizarea unor substanțe specifice. Coagulantul folosit este FeCl_3 sub formă de soluție (cu o concentrație de 40%), însoțit de floculantul cationic denumit ”SUPERFLOC C-495HMW” sub formă de pulbere. În urma testelor și experimentelor efectuate pe instalație, s-a constatat că cantitatea necesară de coagulant pentru o zi de funcționare este de 120 kg, cantitatea de floculant necesară este de 1.2 kg, iar utilizarea de sodă caustică este practic exclusă la un volum zilnic de apă tratată de 200 m^3 .

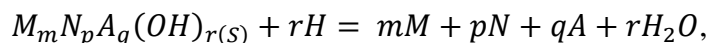
Rezultatele testelor industriale au confirmat că schema tehnologică propusă aduce o reducere semnificativă a costurilor pentru substanțele de pretratare chimică, menținând totuși eficacitatea eliminării poluanților din apele uzate. Această reducere de costuri este notabilă în comparație cu rata propusă inițial de producătorul echipamentului și tehnologiei ”Euromarket” SRL, în special în ceea ce privește *Materiile în Suspensie*, Fosforul total și agenții de suprafață anionici, la care rata de utilizare se înregistrează în mod semnificativ. Detaliile acestor rezultate pot fi consultate în Tab. 1.4.

Tabelul 1.4. Rezultatele investigațiilor de laborator și rata de eliminare a poluanților.

Parametrul de calitate, mg/L	În conformitate cu schema propusa de producător ”Euromarket” SRL			În conformitate cu schema propusa de LMFCCA, Institutul de Chimie al USM		
	Influent	Efluent	Rata de eliminare	Influent	Efluent	Rata de eliminare
pH	6.89	6.58	4.5	6.75	6.26	7.3
Materii în suspensie	1078.5	248.2	77.0	564	33	94.1
Consum chimic de oxigen CCO_{Cr}	5381.3	1079.2	79.9	2744.1	785.1	71.4
Consum biochimic de oxigen, CBO_5	2526.1	611.1	75.8	1281	376	70.6
Cloruri, (Cl^-)	981.3	811.9	17.3	616.7	832.1	-34.9
Azot amoniacal, (NH_4^+)	120.1	51	57.5	85	35.6	58.1
Fosfor total, (P_{tot})	27.4	2.5	90.9	26	0.55	97.9
Agent de suprafață anionic	3.69	1.32	64.2	0.52	0.14	73.1

Implementarea schemei tehnologice propuse a dus la o reducere semnificativă a costurilor operaționale legate de achiziționarea reactivelor pentru coagulare și floculare, în comparație cu propunerea făcută de producătorul echipamentului și tehnologiei ”Euromarket” SRL. Astfel, costurile au fost reduse de la 7862 lei pe zi la 1170 lei pe zi, ceea ce se traduce printr-o economie efectivă de 2088 mii lei pe an.

Etapa 4.2. Vom arăta foarte succint analiza celei mai comune situații posibile, considerând compoziția stoichiometrică a mineralului cu compoziția $M_mN_pA_q(OH)_{r(s)}$, în cea mai generală formă posibilă:



$$K_S = [M]^m[N]^p[A]^q[H]^{-r},$$

unde K_S este constanta de echilibru, M și N sunt ionii metalici, iar A este anionul mineralului. Această formulă generală consideră un șir mare de minerale: azuritul $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$, malahitul $Cu_2CO_3(OH)_2$, turcoazul (peruzea) $CuAl_6(PO_4)_4(OH)_8$, alunitul $KAl_3(OH)(SO_4)_2$, almandinul $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$, olivina $(Mg,Fe)_2SiO_4(OH)_6$, dolomitul $CaMg(CO_3)_2$, etc.

Ecuatiile bilanțului de masă (**BM**) ale sistemului eterogen analizat, luând în considerație posibilele reacții de hidroliză și formare a complexilor cu anionul mineralului, unde contribuția fazei solide este descrisă în mod explicit, sunt următoarele:

$$\begin{aligned} C_M^0 &= \Delta C_M + \sum_{i=0} [M(OH)_i] + \sum_{t=1} \sum_{s=0} [MA_tH_s] \\ C_N^0 &= \Delta C_N + \sum_{j=0} [N(OH)_j] + \sum_{q=1} \sum_{r=0} [NA_qH_r] \\ C_A^0 &= \Delta C_A + \sum_{k=0} [H_kA] + \sum_{t=1} \sum_{s=0} t[MA_tH_s] + \sum_{q=1} \sum_{r=0} q[NA_qH_r] \\ C_H^0 &= \Delta C_H + [H] - [OH] - \sum_{i=1} i[M(OH)_i] - \sum_{j=1} j[N(OH)_j] \\ &+ \sum_{k=1} k[H_kA] + \sum_{t=1} \sum_{s=1} s[MA_tH_s] + \sum_{q=1} \sum_{r=1} r[NA_qH_r] \end{aligned}$$

Aici ΔC_i reprezintă cantitatea ionului ”i” precipitat, raportată la 1 L de soluție saturată. Există două variante de obținere a expresiilor de calcul al acțiunii tampon în aceste sisteme eterogene multicomponente.

Varianta I

Luând în considerație compoziția stoichiometrică a mineralului, au fost deduse relațiile:

$$\frac{\Delta C_M}{m} = \frac{\Delta C_N}{p} = \frac{\Delta C_A}{q} = -\frac{\Delta C_H}{r}$$

În rezultatul diferențierii ecuațiilor BM după concentrația de echilibru a ionului metalic $\ln[M]$, se obține, în mod general, următorul sistem de 4 ecuații neliniare cu 4 necunoscute $\frac{\partial \Delta C_M}{\partial \ln[M]}$, $\frac{\partial \ln[N]}{\partial \ln[M]}$, $\frac{\partial \ln[A]}{\partial \ln[M]}$ și $\frac{\partial \ln[H]}{\partial \ln[M]}$.

$$f_1 \left(\frac{\partial \Delta C_M}{\partial \ln[M]}, \frac{\partial \ln[N]}{\partial \ln[M]}, \frac{\partial \ln[A]}{\partial \ln[M]}, \frac{\partial \ln[H]}{\partial \ln[M]} \right) = 0$$

$$f_2 \left(\frac{\partial \Delta C_M}{\partial \ln[M]}, \frac{\partial \ln[N]}{\partial \ln[M]}, \frac{\partial \ln[A]}{\partial \ln[M]}, \frac{\partial \ln[H]}{\partial \ln[M]} \right) = 0$$

$$f_3 \left(\frac{\partial \Delta C_M}{\partial \ln[M]}, \frac{\partial \ln[N]}{\partial \ln[M]}, \frac{\partial \ln[A]}{\partial \ln[M]}, \frac{\partial \ln[H]}{\partial \ln[M]} \right) = 0$$

$$m + p \frac{\partial \ln[N]}{\partial \ln[M]} + q \frac{\partial \ln[A]}{\partial \ln[M]} - r \frac{\partial \ln[H]}{\partial \ln[M]} = 0$$

Notând $\frac{\partial \Delta C_M}{\partial \ln[M]} = x_1$, $\frac{\partial \ln[N]}{\partial \ln[M]} = x_2$, $\frac{\partial \ln[A]}{\partial \ln[M]} = x_3$ și $\frac{\partial \ln[H]}{\partial \ln[M]} = x_4$,

obținem următorul sistem de 4 ecuații:

$$a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 + a_{14}x_4 = 0$$

$$a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 + a_{24}x_4 = 0 \quad (A)$$

$$a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3 + a_{34}x_4 = 0$$

$$a_{41} + a_{42}x_2 + a_{43}x_3 + a_{44}x_4 = 0,$$

unde $a_{11} = \frac{p}{m}$, $a_{12} = -\sum_{j=1} j[N(OH)_j] + \sum_{q=1} \sum_{r=0} r[NA_qH_r]$,

$a_{13} = \sum_{q=1} \sum_{r=0} q[NA_qH_r]$, $a_{14} = \sum_{j=1} [N(OH)_j] + \sum_{q=1} \sum_{r=0} [NA_qH_r]$;

$a_{21} = \frac{q}{m}$, $a_{22} = \sum_{q=1} \sum_{r=0} q[NA_qH_r]$,

$a_{23} = \sum_{q=1} \sum_{r=1} q^2[NA_qH_r] + \sum_{t=1} \sum_{s=1} t^2[MA_tH_s] + \sum_{k=0} [H_kA]$,

$a_{24} = \sum_{k=1} \sum_{t=1} \sum_{s=1} st[MA_tH_s] + \sum_{q=1} \sum_{r=1} qr[NA_qH_r]$;

$a_{31} = -\frac{r}{m}$, $a_{32} = [H] + [OH] + \sum_{k=1} k^2[H_kA] + \sum_{i=1} i^2[M(OH)_i] +$

$+ \sum_{j=1} j^2[N(OH)_j] + \sum_{t=1} \sum_{s=1} s^2[MA_tH_s] + \sum_{q=1} \sum_{r=1} r^2[NA_qH_r]$,

$a_{33} = \sum_{k=1} k[H_kA] + \sum_{t=1} \sum_{s=1} st[MA_tH_s] + \sum_{q=1} \sum_{r=1} qr[NA_qH_r]$,

$$\mathbf{a}_{34} = \sum_{q=1} \sum_{r=1} q[NA_q H_r];$$

$$\mathbf{a}_{41} = m, \mathbf{a}_{42} = -r, \mathbf{a}_{43} = q, \mathbf{a}_{44} = p.$$

Rezolvarea sistemului de ecuații (A) se efectuează utilizând metodele existente ale algebrei liniare, precum metoda Gauss sau metoda excluderilor Jordan, aceasta din urmă constituind o variantă modificată a metodei Gauss. Cele patru soluții obținute constituie respectiv capacitatea de tamponare a ionului metali, totodată celelate derivate caracterizează de asemenea acțiunea de tamponare în sistemul derivat.

Capacitatea de tamponare este un concept important în multe domenii ale științei: chimia analitică, geochimia, biochimia, medicina, tratarea apei, mediu ș.a. Inițial, a fost introdus pentru a caracteriza răspunsul unui sistem la modificările pH-ului. Mai târziu, capacitatea de tamponare a fost extinsă asupra reacțiilor redox și reacțiilor de formare a compușilor complecși, precum și asupra reacțiilor care implică faze solide. Derivarea formulelor pentru capacitatea de tamponare în sisteme multicomponente poate fi realizată într-o manieră simplă, folosind regulile de diferențiere a funcțiilor implicite. Alternativ, capacitatea tampon poate fi evaluată cu ușurință, folosind metode numerice.

Varianta II

Prin esența sa capacitatea de tamponare este un caz particular al unei abordări teoretice mai generale cunoscută sub numele de *sensitivity analysis* (analiza senzitivă). Această analiză este un mijloc de a studia răspunsul sistemului la diferite perturbații. În cadrul acestei abordări, capacitatea tampon poate fi tratată ca sensibilitatea sistemului în raport cu o modificare a concentrației unei anumite specii. Un studiu general recent al sensibilității sistemelor multicomponente cu privire la diferite perturbații din exterior a arătat că răspunsul sistemului poate fi împărțit într-o sumă de contribuții. Aceste contribuții au fost asociate cu reacții unice din punct de vedere stoichiometric, denumite reacții de răspuns (RER). S-a demonstrat că această abordare oferă o perspectivă mai profundă asupra naturii interacțiunilor chimice în mai multe sisteme. Ca rezultat, se pot selecta RER-urile care determină capacitatea tampon a unui sistem complex. Concomitent, abordarea RER oferă un algoritm stoichiometric simplu pentru generarea computerizată a capacității tampon în sisteme complexe pornind de la o listă de specii.

În sistemele multicomponente eterogene abordarea RER necesită o modificare substanțială. Scopul acestei cercetări a fost de a evidenția aceste particularități. Considerăm cazul general al unui sistem multicomponent eterogen ce conține n specii chimice B_1, B_2, \dots, B_n . Pentru simplitate, presupunem că sistemul se comportă ca unul ideal (soluțiile sunt foarte diluate și activitatea este egală cu unu). Fie C_k^0 și $[B_k]$ ($k = 1, 2, \dots, n$) concentrațiile inițiale și de echilibru a speciilor respectiv. Capacitatea de tamponare a speciilor B_k este definită astfel:

$$B_k = \left(\frac{\partial C_k^0}{\partial \ln[B_k]} \right)_{C_{k \neq 1}} \quad (2.1)$$

Această definiție este puțin diferită de cea convențională prin faptul că este folosit logaritmul natural și nu cel zecimal. Evident, aceste două definiții diferă prin factorul 2.303. Fie ca speciile B_1 ,

B_2, \dots, B_n constau din s elemente E_1, E_2, \dots, E_s , unde „elemente” înseamnă orice set atomic, molecular sau ionic adecvat din punct de vedere stoichiometric care poate fi utilizat pentru a construi specia, adică:

$$\begin{aligned} B_1 &= \varepsilon_{11}E_1 + \varepsilon_{21}E_2 + \dots + \varepsilon_{s1}E_s \\ B_2 &= \varepsilon_{12}E_1 + \varepsilon_{22}E_2 + \dots + \varepsilon_{s2}E_s \\ &\vdots \\ B_n &= \varepsilon_{1n}E_1 + \varepsilon_{2n}E_2 + \dots + \varepsilon_{sn}E_s \end{aligned} \quad (2.2)$$

Aici ε_{li} ($l = 1, 2, \dots, s$; $i = 1, 2, \dots, n$) este numărul de elemente E_l în speciile B_i . Fie ε rangul matricei:

$$\text{rang } \varepsilon = \text{rang} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \dots & \varepsilon_{1s} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \dots & \varepsilon_{2s} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varepsilon_{n1} & \varepsilon_{n2} & \dots & \varepsilon_{ns} \end{bmatrix} = s \quad (2.3)$$

Din stoichiometria chimică se cunoaște că numărul m al reacției stoichiometrice independente este:

$$m = n - \text{rang } \varepsilon = n - s$$

Reacția ce implică nu mai mult decât $\text{rang } \varepsilon + 1 = s + 1$ specii se numește reacția de răspuns (RER). RER este notat prin $\rho(B_{i_1}, B_{i_2}, \dots, B_{i_{s+1}})$, iar ecuația sa generală este dată de:

$$\rho(B_{i_1}, B_{i_2}, \dots, B_{i_s}, B_{i_{s+1}}) = \begin{vmatrix} \varepsilon_{i_1,1} & \varepsilon_{i_2,2} & \dots & \varepsilon_{i_s,s} & B_{i_1} \\ \varepsilon_{i_2,1} & \varepsilon_{i_2,2} & \dots & \varepsilon_{i_2,s} & B_{i_2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varepsilon_{i_s,1} & \varepsilon_{i_s,2} & \dots & \varepsilon_{i_s,s} & B_{i_s} \\ \varepsilon_{i_{s+1},1} & \varepsilon_{i_{s+1},2} & \dots & \varepsilon_{i_{s+1},s} & B_{i_{s+1}} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.4)$$

Astfel, un set complet de RER poate fi generat prin selectarea tuturor combinațiilor posibile de $(s+1)$ specii din totalul de n . În consecință, numărul de reacții de răspuns N este:

$$N = \binom{n}{s+1} = \frac{n!}{(s+1)!(n-s-1)!} \quad (2.5)$$

În mod clar, coeficienții stoichiometrici din RER nu sunt neapărat egali cu cele mai mici numere întregi. Astfel, fiecare RER $\rho(B_{i_1}, B_{i_2}, \dots, B_{i_s}, B_{i_{s+1}})$ poate fi prezentat ca:

$$\rho(B_{i_1}, B_{i_2}, \dots, B_{i_s}, B_{i_{s+1}}) = \gamma(\rho_0)\rho_0(B_{i_1}, B_{i_2}, \dots, B_{i_s}, B_{i_{s+1}}) \quad (2.6)$$

Aici $\rho_0(B_{i_1}, B_{i_2}, \dots, B_{i_s}, B_{i_{s+1}})$ este un RER în care coeficienții stoichiometrici sunt cele mai mici numere întregi în timp ce $\gamma(\rho_0)$ este constant. Constanta $\gamma(\rho_0)$ este o caracteristică stoichiometrică fundamentală a RER și se numește factor stoichiometric al RER.

Pentru scopurile noastre, trebuie să luăm în considerare toate RER-urile care implică o anumită specie B_k ($k = 1, 2, \dots, n$). Subsetul respectiv de RER poate fi selectat dintr-un set complet de RER prin fixarea uneia dintre specii, de exemplu $B_{i_{s+1}} = B_k$. Prin urmare, subsetul de RER care implică o anumită specie B_k este simplu $\rho(B_{i_1}, B_{i_2}, \dots, B_{i_s}, B_k)$, unde i_1, i_2, \dots, i_s este un s set de numere întregi care îndeplinesc condițiile $1 \leq i_1 < i_2 < \dots < i_s \leq n$ și $i_1, i_2, \dots, i_s \neq k$. Introducem în continuare două mărimi care caracterizează RER $\rho_0(B_{i_1}, B_{i_2}, \dots, B_{i_s}, B_k)$:

$$\pi_k(\rho_0) \equiv [B_{i_1}][B_{i_2}] \dots [B_{i_s}] \quad (2.7)$$

$$g_k(\rho_0) \equiv \frac{v_{i_1}^2(\rho_0)}{[B_{i_1}]} + \frac{v_{i_2}^2(\rho_0)}{[B_{i_2}]} + \dots + \frac{v_{i_s}^2(\rho_0)}{[B_{i_s}]} \quad (2.8)$$

Aceste relații conțin contribuțiile venite de la toate speciile implicate în RER cu excepția speciilor B_k .

Capacitatea de tamponare în termeni RER

Putem formula următorul rezultat:

$$\beta_k = [B_k] + \frac{1}{\Delta_k} \sum_{\rho_0} \gamma^2(\rho_0) v_k^2(\rho_0) \pi_k(\rho_0) \quad (2.9)$$

$$\Delta_k = \frac{1}{m} \sum_{\rho_0} \gamma^2(\rho_0) g_k(\rho_0) \pi_k(\rho_0) \quad (2.10)$$

Capacitatea de tamponare depinde de doi factori. Unul este pur stoichiometric, adică reflectă compoziția stoichiometrică a sistemului. Și anume, contribuția stoichiometriei sistemului la capacitatea tampon este exprimată prin factorii stoichiometrici $\gamma(\rho_0)$ și coeficienții stoichiometrici $v_k(\rho_0)$ ai RER. Celălalt factor care determină capacitatea tampon este unul compozițional, adică o funcție de concentrație a tuturor speciilor și este dat explicit de $\pi_k(\rho_0)$. În mod normal, factorul compozițional este cel dominant.

Calculul capacității tampon în sistemul eterogen carbonat în respect cu H^+

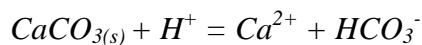
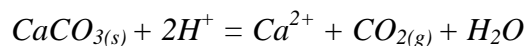
Acest sistem este compus din $n = 8$ specii: $CaCO_{3(s)}$, $H_2O_{(l)}$, $H^+_{(aq)}$, $Ca^{2+}_{(aq)}$, $CO_{2(aq)}$, HCO_3^- , CO_3^{2-} și $CO_{2(g)}$. Un set adecvat de „elemente” poate fi selectat, Ca^{2+} , C^{4+} , H^+ și O^{2-} , rezultând următoarea matrice:

$$\varepsilon = \begin{array}{cccc|c} & Ca^{2+} & C^{4+} & H^+ & O^{2-} & \\ \hline & 1 & 1 & 0 & 3 & CaCO_{3(s)} \\ & 0 & 0 & 2 & 1 & H_2O \\ & 0 & 0 & 1 & 0 & H^+ \\ & 1 & 0 & 0 & 0 & Ca^{2+} \\ & 0 & 1 & 0 & 2 & CO_{2(aq)} \\ & 0 & 1 & 1 & 3 & HCO_3^- \\ & 0 & 1 & 0 & 3 & CO_3^{2-} \\ & 0 & 1 & 0 & 2 & CO_{2(g)} \end{array}$$

Evident, această selecție a elementelor nu este unică; cu toate acestea, rezultă o matrice al cărei rang este egal cu numărul de elemente, adică $\text{rang } \varepsilon = s = 4$. Astfel, numărul de reacții liniar independente este egal cu $m = n - \text{rang } \varepsilon = 8 - 4 = 4$, în timp ce o reacție de răspuns în acest sistem implică nu mai mult de $\text{rang } \varepsilon + 1 = 4 + 1 = 5$ specii. Presupunerea că $CaCO_3$ este o fază solidă pură și activitatea H_2O este egală cu unu necesită ca aceste specii să fie implicate în fiecare RER. Celelalte trei specii implicate într-un RER trebuie selectate dintre speciile rămase $H^+_{(aq)}$, $Ca^{2+}_{(aq)}$, $CO_{2(aq)}$, HCO_3^- , CO_3^{2-} și $CO_{2(g)}$. Aici, luăm în considerare numai capacitatea tampon în raport cu protonul, prin urmare, trebuie să generăm un set complet de RER care implică H^+ . Astfel, fiecare RER va implica încă două specii din celelalte cinci specii: $Ca^{2+}_{(aq)}$, $CO_{2(aq)}$, HCO_3^- , CO_3^{2-} și $CO_{2(g)}$. Există $5!/(3!2!) = 10$ moduri de a selecta două specii dintr-un total de cinci, în timp ce numărul de RER care implică concomitent $CaCO_3$, H_2O și H^+ este egal cu 10. Aplicând eq. (2.4), obținem:

$$\rho(CaCO_3, H_2O, H^+, Ca^{2+}, CO_{2(aq)}) = \begin{array}{ccccc|c} 1 & 1 & 0 & 3 & CaCO_{3(s)} & \\ 0 & 0 & 2 & 1 & H_2O & \\ 0 & 0 & 1 & 0 & H^+ & \\ 1 & 0 & 0 & 0 & Ca^{2+} & \end{array} = -CaCO_3 + H_2O - 2H^+ + Ca^{2+} + CO_{2(aq)} = 0$$

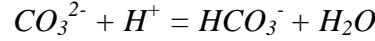
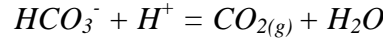
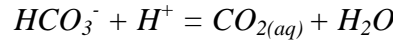
Evaluarea numerică a capacității de tamponare globale împreună cu contribuțiile provenite de la RER individuale este prezentată în Figura 2.1. În mod clar, carbonatul de calciu domină capacitatea tampon la pH scăzut prin intermediul reacțiilor:



Tabelul 1. Contribuțiile la capacitatea de tamponare în respect cu protonul în sistemul carbonat.

RERs	$\gamma(\rho_0)$	$\nu_{H^+}(\rho_0)$	$\pi_{H^+}(\rho_0)$	$\beta_{H^+}(\rho_0)$
1. ρ_0 ($\text{CaCO}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{CO}_2(\text{aq}) = -\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2(\text{aq}) = 0$)	1	-2	$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_2(\text{aq})]$	$\frac{1}{[\text{Ca}^{2+}]} + \frac{1}{[\text{CO}_2(\text{aq})]}$
2. ρ_0 ($\text{CaCO}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{HCO}_3^- = -\text{CaCO}_3 - \text{H}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- = 0$)	1	-1	$[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]$	$\frac{1}{[\text{Ca}^{2+}]} + \frac{1}{[\text{HCO}_3^-]}$
3. ρ_0 ($\text{CaCO}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{CO}_3^{2-} = -\text{CaCO}_3 + \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = 0$)	1	0	$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$	$\frac{1}{[\text{Ca}^{2+}]} + \frac{1}{[\text{CO}_3^{2-}]}$
4. ρ_0 ($\text{CaCO}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{CO}_2(\text{g}) = -\text{CaCO}_3 - 2\text{H}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} = 0$)	1	-2	$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_2(\text{g})]$	$\frac{1}{[\text{Ca}^{2+}]} + \frac{1}{[\text{CO}_2(\text{g})]}$
5. ρ_0 ($\text{CaCO}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+, \text{CO}_2(\text{aq}), \text{HCO}_3^- = -\text{H}^+ - \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{aq}) = 0$)	1	-1	$[\text{CO}_2(\text{aq})][\text{HCO}_3^-]$	$\frac{1}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} + \frac{1}{[\text{HCO}_3^-]}$
6. ρ_0 ($\text{CaCO}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+, \text{CO}_2(\text{aq}), \text{CO}_3^{2-} = -2\text{H}^+ - \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{aq}) = 0$)	1	-2	$[\text{CO}_2(\text{aq})][\text{CO}_3^{2-}]$	$\frac{1}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} + \frac{1}{[\text{CO}_3^{2-}]}$
7. ρ_0 ($\text{CaCO}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+, \text{CO}_2(\text{aq}), \text{CO}_2(\text{g}) = -\text{CO}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{aq}) = 0$)	1	0	$[\text{CO}_2(\text{aq})][\text{CO}_2(\text{g})]$	$\frac{1}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} + \frac{1}{[\text{CO}_2(\text{g})]}$
8. ρ_0 ($\text{CaCO}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+, \text{CO}_3^{2-} = -\text{H}^+ - \text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^- = 0$)	1	-1	$[\text{HCO}_3^-][\text{CO}_3^{2-}]$	$\frac{1}{[\text{HCO}_3^-]} + \frac{1}{[\text{CO}_3^{2-}]}$
9. ρ_0 ($\text{CaCO}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+, \text{HCO}_3^-, \text{CO}_2(\text{g}) = -\text{CO}_2(\text{g}) - \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = 0$)	1	1	$[\text{HCO}_3^-][\text{CO}_2(\text{g})]$	$\frac{1}{[\text{HCO}_3^-]} + \frac{1}{[\text{CO}_2(\text{g})]}$
10. ρ_0 ($\text{CaCO}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+, \text{CO}_3^{2-}, \text{CO}_2(\text{g}) = -\text{CO}_2(\text{g}) - \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = 0$)	1	2	$[\text{CO}_3^{2-}][\text{CO}_2(\text{g})]$	$\frac{1}{[\text{CO}_3^{2-}]} + \frac{1}{[\text{CO}_2(\text{g})]}$

La un pH mai mare, efectul ionului de carbonat scade rapid, iar capacitatea tampon este controlată prin reacții care implică numai specii în fază apoasă și gazoasă:



Capacitatea de tamponare în respect cu protonul este derivată conform eq. (2.9) și eq. (2.10). Rezultatul final este:

$$\beta_{H^+} = [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] + \frac{1}{\Delta_{H^+}} (4[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-] + 4[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_{2(\text{g})}] + [\text{CO}_{2(\text{aq})}][\text{HCO}_3^-] + 4[\text{CO}_{2(\text{aq})}][\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-][\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-][\text{CO}_{2(\text{g})}] + 4[\text{CO}_3^{2-}][\text{CO}_{2(\text{g})}]),$$

unde

$$\Delta_{H^+} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}][\text{CO}_{2(\text{g})}].$$

Aici, concentrațiile speciilor sunt cele de echilibru, prin urmare, ele pot fi evaluate prin găsirea poziției de echilibru în sistem. De asemenea, unitatea de măsură pentru $[\text{CO}_2]$ este mol L⁻¹. Pentru sistemele ideale, concentrația volumetrică de CO_2 poate fi convertită la presiune parțială prin:

$$[\text{CO}_2] = \frac{P_{\text{CO}_2}}{RT}$$

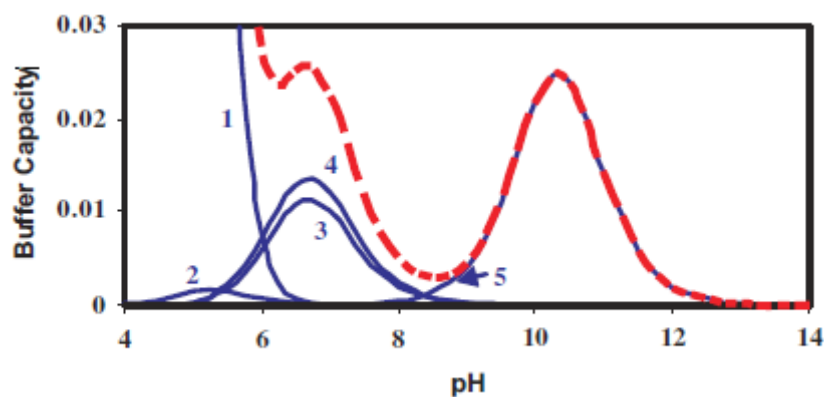


Fig. 2.1. Capacitatea de tamponare globală (linia întreruptă) și contribuțiile individuale care provin de la diferite RER (liniile 1-5) pentru sistemul carbonat.

Concentrația totală a carbonatului este 0.1 mol L^{-1} .

Etapa 4.3.

Analizatorul de laser PICARRO L2130-I a fost achiziționat în cadrul proiectului Național de Cooperare Tehnică cu Agenția de Energie Atomică MOL7001, intitulat "Stabilirea Capacităților pentru Tehnici de Hidrologie a Izotopilor pentru Evaluarea Resurselor Acvatice în condițiile de Impact ale Schimbărilor Climatice". Echipamentul a fost instalat și testat pentru realizarea analizelor izotopilor stabili δH^2 și δO^{18} în apă (Fig. 3.1). Tehnologia "Cavity Ring Down Spectroscopy" utilizează un laser pentru a cuantifica caracteristicile spectrale ale moleculelor în fază gazoasă dintr-o cavitate optică. Designul unic al analizatorului Picarro permite o lungime eficientă a căii de măsurare de până la 20 de kilometri într-o cavitate compactă, furnizând precizie și sensibilitate excepționale într-o amprentă mică. Astfel, δH^2 și δO^{18} sunt măsurate cu cea mai mare precizie și reproductibilitate. Analizatorul L2130-i utilizează software-ul de post-procesare ChemCorrect™ pentru semnalarea contaminării și normalizarea măsurătorilor.

A fost instalat și testat sistemul Dionex ICS 6000 pentru analiza compoziției chimice a apei prin metode de cromatografie a ionilor care are următoarele promoții: Funcționare la presiune înaltă pentru analize rapide și rezoluție înaltă; Funcționarea sistemului Reagent-Free™ pentru reproductibilitate și ușurință în utilizare; Sistem modular pentru adaptabilitate/actualizare. Sistemul Thermo Scientific™ Dionex™ ICS-6000 HPIC™ prezintă un sistem de cromatografie ionică de înaltă presiune care oferă o combinație de performanță sporită, capacități îmbunătățite și performanță îmbunătățită. Versatilitatea modulară, integrarea funcțională, performanța și capacitatea de a funcționa continuu la presiuni de până la 5.000 psi sunt parametrii care caracterizează cel mai avansat sistem de cromatografie ionică disponibilă. Prin combinarea formatelor capilare și analitice într-un singur sistem versatil, provocările analitice de astăzi pot fi rezolvate.

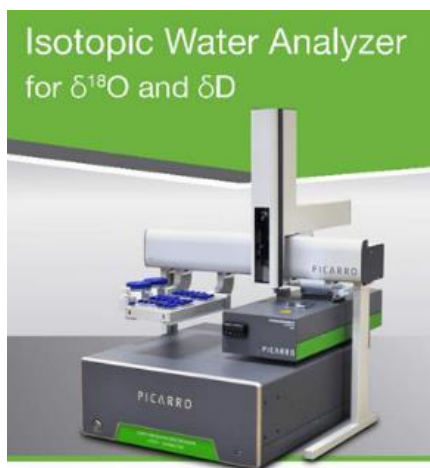


Fig. 3.1. Echipamente instalate pentru analiza izotopilor stabili PICARRO L2130-I și compoziția chimică a apelor DIONEX ICH6000.

1) Implementarea Cavity Ring Down Spectroscopy (Spectroscopie de Descreștere a Cavității), CRDS prin elaborarea procedurii operaționale pentru echipamentul companiei PICARRO (Analizorul de izotopi Picarro L2130-i), care oferă măsurători de înaltă calitate ale izotopilor stabili în apă.

Spectrometru cu laser pentru analiza izotopilor apei Picarro este ușor de utilizat, însă, includerea lor în operațiile de rutină de laborator este însoțită de procesarea unor cantități mari de date CSV. Prelucrarea datelor obținute pe spectrometrul laser Picarro a fost efectuată folosind programul LIMS "Laboratory Information Management System".

Acest program rezolvă 7 pași cheie de procesare a datelor pentru obținerea rezultatelor precise și reproductibile ale compoziției izotopice a apei:

- Eliminarea probelor sau injecțiilor nesigure care rezultă din concentrațiile modificate de H₂O din cauza funcționării ineficiente a seringii sau a tamponului;
- Determinarea dependenței valorii δ de concentrația vaporilor de apă din analizor și efectuarea ajustării, în caz de necesitate;
- Ignorarea primelor 3-4 injecții ale fiecărei probe pentru reducerea efectului de „memorie” între probele învecinate (memoria dintre probe);
- Definiția și aplicarea unui algoritm de corecție a transferului de memorie reziduală;
- Corectarea erorii de măsurare a instrumentului liniar sau neliniar crescător (derivată instrumentală);
- Normalizarea tuturor datelor conform scalelor standardelor VSMOW/SLAP;
- Monitorizarea controlului calității fiecărei analize și în timp.

Aparatul LIMS for Lasers 2015 utilizează șabloanele sistematice pentru analiza probelor și măsurătorilor bazate pe principiile tratamentului identic (Identical Treatment). Șabloanele conțin mai multe opțiuni standard pentru cuantificarea efectelor de memorie între probe și a erorii de măsurare instrumentală incrementală, pentru corectarea cantității de vapori de apă din analizor și

pentru normalizarea rezultatelor la scara standardelor VSMOW-SLAP. Standardele de control permit controlul calității pe termen lung al parametrilor de laborator.

Pentru stabilirea metodei de analiza au fost utilizate standardele VSMOW2, SLAP2 și apa din râul Nistru în scopul controlului calității analizelor pe termen lung.



International Atomic Energy Agency
Department of Nuclear Sciences and Applications
IAEA Environment Laboratories

Vienna International Centre, P.O. Box 100, 1400 Vienna, Austria

**(in cooperation with the US National Institute for Standards and
 Technology (NIST))**

REFERENCE SHEET FOR INTERNATIONAL MEASUREMENT STANDARDS

VSMOW2 Vienna Standard Mean Ocean Water 2, water
($\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW-SLAP}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}}$)

SLAP2 Standard Light Antarctic Precipitation 2, water
 $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW-SLAP}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}}$

Reference values for the relative difference in hydrogen and oxygen stable isotope-amount ratio for the international measurement standards [1]

Table 1: $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ reference values for the two international measurement standards VSMOW2 and SLAP2 and their associated combined standard uncertainties (1 σ level) on the VSMOW-SLAP scale.

IAEA name	NIST code	Material	Reference value	Combined standard uncertainty	Reference value	Combined standard uncertainty
			$10^3 \times \delta^2\text{H}_{\text{VSMOW-SLAP}}$	$10^3 \times \delta^2\text{H}_{\text{VSMOW-SLAP}}$	$10^3 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}}$	$10^3 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW-SLAP}}$
VSMOW2	RM 8535a	Water	0	0.3	0	0.02
SLAP2	RM 8537a	Water	-427.5	0.3	-55.50	0.02

Fig. 3.2. Valorile de referința ale standardelor VSMOW2 și SLAP2

VSMOW2 a fost creat în 1999 la Laboratorul de Hidrologie Izotopică al AIEA din trei probe selectate de apă dulce, colectate din Lacul Bracciano lângă Roma, Italia (R. Gonfianini, G.-M. Zuppi), din Lacul Galileea, Israel (E. Adar) și dintr-un puț lângă Cairo, Egipt (F. Hussein). Aceste probe de apă brută au fost alese astfel încât să fie suficient de apropiate de compoziția izotopică a

VSMOW și au fost amestecate în proporții adecvate pentru a obține o compoziție izotopică a amestecului cât mai apropiată de VSMOW.

Au fost calibrate compozițiile izotopice ale apei brute în cinci laboratoare selectate: Laboratorul de Hidrologie Izotopică AIEA, Viena, Austria (M. Gröning); USGS Reston Stable Isotope Laboratory, Reston, Virginia, SUA (T.B. Coplen); Centrul de Cercetare a Izotopilor, Groningen, Olanda (H.A.J. Meijer); Laboratorul de Hidrologie Izotopică GFZ, Neuherberg, Germania (W. Stichler) și Laboratorul de Hidrologie Izotopică de la Universitatea din East Anglia, Marea Britanie (P. Dennis).

SLAP2 a fost creat în 2006 în Laboratorul de Hidrologie Izotopică al AIEA din patru mostre selectate de zăpadă și gheață din Antarctica. Aceste mostre au fost obținute de la stația din Polul Sud al Fundației Naționale de Știință din SUA (coordonată de T.B. Coplen), dintr-un miez de gheață al sitului de foraj Vostok (J.M. Petit), din locul de foraj Dom F (O. Abe) și din locul de foraj Dom C (O. Abe).

După calibrarea echipamentului conform standardelor internaționale, VSMOW2 și SLAP2 au fost introduse în două standarde de laborator pentru calibrare zilnică a echipamentului. Standardul greu a fost pregătit din apa de robinet desalinizată din Hurghada, Egipt, de la Marea Roșie. Standardul ușor a fost pregătit din zăpadă proaspătă din zona centrală a Republicii Moldova. Rezultatele calibrării standardelor din laborator sunt prezentate în tabelul 3.1.

Tabelul 3.1. Valorile izotopilor stabili δH^2 și δO^{18} în standardele de calibrare.

Denumirea standardului	Valoare δH^2 , ‰	Valoare δO^{18} , ‰
VSMOW2	0	0
SLAP2	-427,5	-55,5
Standardul Greu	8,0	1,3
Standardul Ușor	-157,2	-20,63

Pentru a verifica procedura operațională de analiză, mostrele de apă au fost supuse încercărilor inter-laboratoare WICO2020 organizate de către Agenția Internațională pentru Energie Atomică. Au fost testate șase probe de apă pregătite pentru Agenție. Rezultatele obținute se încadrează în intervalele admisibile și demonstrează calitatea ridicată a analizelor în comparație cu alte laboratoare din întreaga lume (Fig. 3.3, 3.4, 3.5). Aceste rezultate sunt extrem de importante pentru validarea capacităților în domeniul hidrologiei izotopilor și pentru implementarea lor practică în evaluarea resurselor acvatice din Republica Moldova.

WICO 2020 $\delta^{18}\text{O}$ / $\delta^2\text{H}$ intercomparison test laboratory report	
Laboratory token:	20332A
Participant and e-mail:	Mr. Oleg Bogdevich bogdevich63@gmail.com
Institution:	Institute of Chemistry Academy of Science of Moldova Republic of Moldova
Analytical technique:	Laser Spectrometry
Reporting comments:	Submitted on 2022-02-09. Submission after disclosure of consensus values.
Comments for evaluation:	

Results $\delta^{18}\text{O}$

Sample	Reference Value			Submitted Result		Evaluation			Comment
	$\delta^{18}\text{O}$	Unc.	σ_p	$\delta^{18}\text{O}$	Unc.	D	z-test	ζ -test	
OH25	-16.98	0.01	0.10	-16.97	0.01	0.01	0.10	0.71	
OH26	-11.20	0.01	0.10	-11.20	0.01	0.00	0.00	0.00	
OH27	-24.89	0.02	0.10	-24.94	0.01	-0.05	-0.50	-2.24	
OH28	-7.95	0.02	0.10	-7.91	0.01	0.04	0.40	1.79	
OH29	-1.05	0.01	0.10	-1.02	0.01	0.03	0.30	2.12	
OH30	-11.21	0.01	0.10	-11.17	0.01	0.04	0.40	2.83	

Colour codes:

Satisfactory
Questionable
Unsatisfactory

Overall performance		
Avg $ z $ $\delta^{18}\text{O}$	0.28	
Avg $ \zeta $ $\delta^{18}\text{O}$	1.61	
SD of D $\delta^{18}\text{O}$	0.03	

Comments:

Results $\delta^2\text{H}$

Sample	Reference Value			Submitted Result		Evaluation			Comment
	$\delta^2\text{H}$	Unc.	σ_p	$\delta^2\text{H}$	Unc.	D	z-test	ζ -test	
OH25	-129.5	0.2	0.8	-129.4	0.1	0.1	0.09	0.31	
OH26	-78.1	0.2	0.8	-77.9	0.1	0.1	0.19	0.64	
OH27	-190.8	0.2	0.8	-191.3	0.1	-0.5	-0.60	-1.85	
OH28	-49.0	0.3	0.8	-48.7	0.1	0.3	0.37	0.85	
OH29	1.8	0.2	0.8	2.3	0.1	0.5	0.59	2.28	
OH30	-77.9	0.3	0.8	-77.5	0.1	0.4	0.47	1.28	

Colour codes:

Satisfactory
Questionable
Unsatisfactory

Overall performance		
Avg $ z $ $\delta^2\text{H}$	0.39	
Avg $ \zeta $ $\delta^2\text{H}$	1.20	
SD of D $\delta^2\text{H}$	0.34	

Comments:

Fig. 3.3. Rezultatele analizelor izotopilor stabili δO^{18} și δH^2 în probele de ape în cadrul încercărilor inter-laboratoare WICO2020.

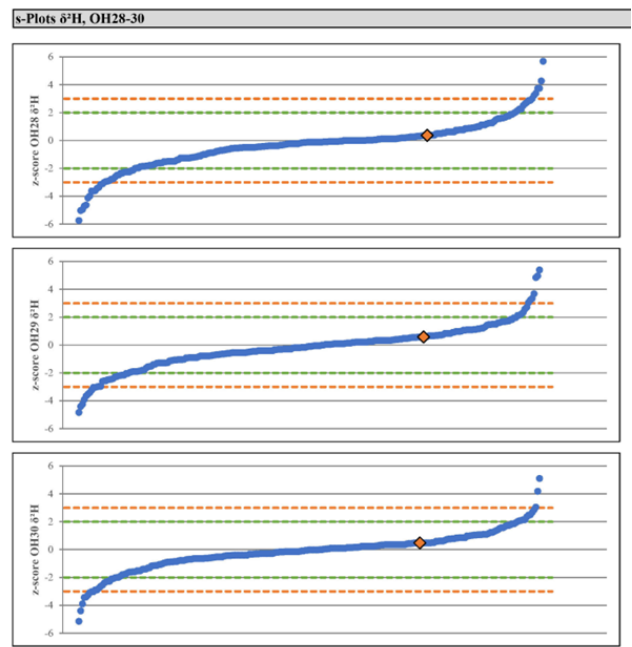
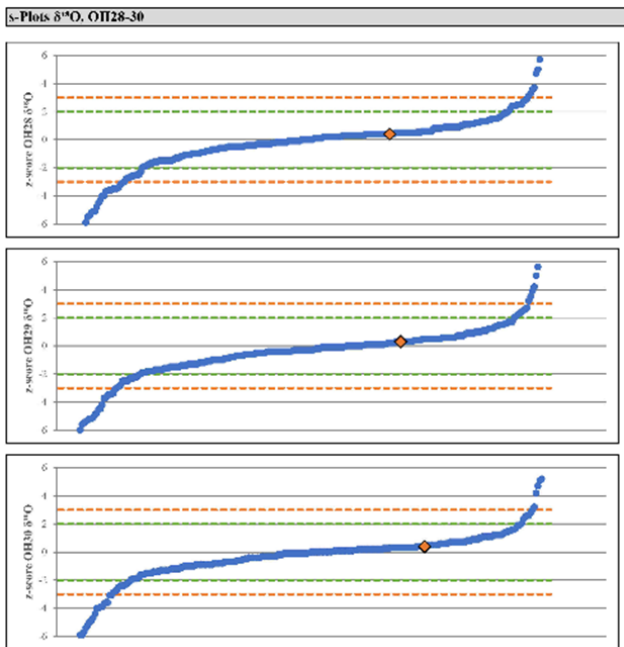
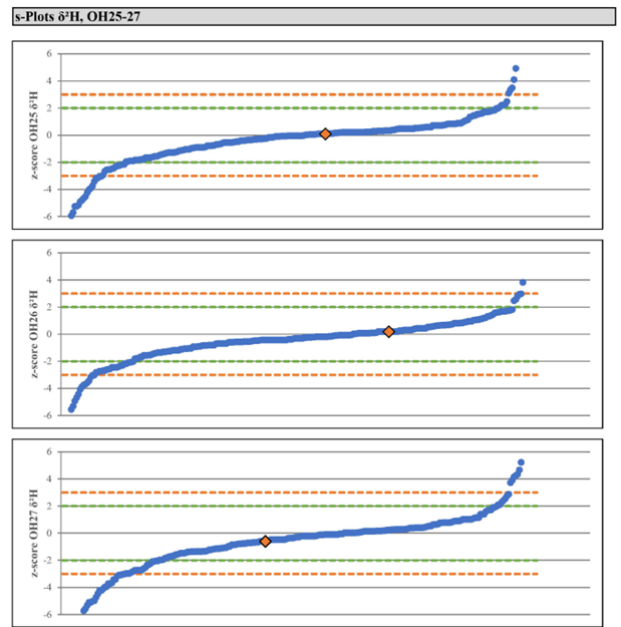
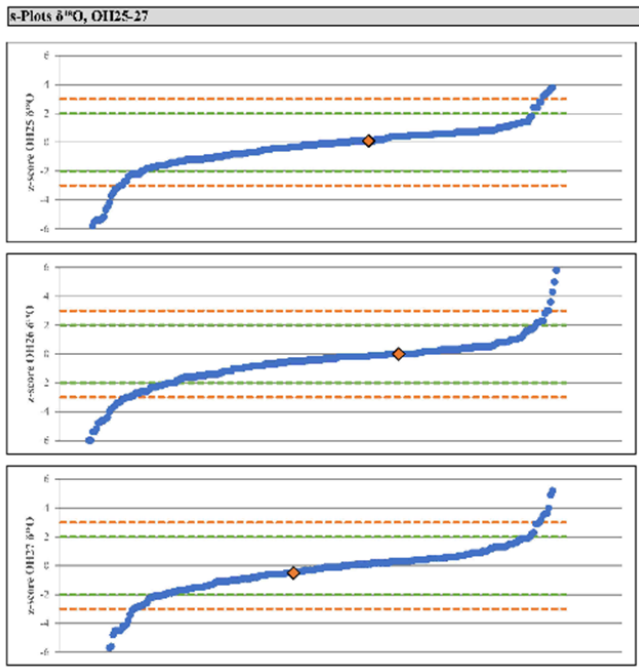


Fig. 3.4. Rezultatele determinării izotopului stabil $\delta^{18}\text{O}$ în probele WICO2020.

Fig. 3.5. Rezultatele analizelor izotopului stabil $\delta^2\text{H}$ în probele WICO2020.

2) Prelevarea probelor de ape naturale (subterane și de suprafață) s-a desfășurat conform Procedurii Operaționale de Standarde elaborate de către AIEA. În cadrul studiului privind compoziția izotopilor stabili $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ ai apei, au fost colectate 490 de mostre de ape naturale din diferite surse. Acestea includ probe de la 111 obiecte (fântâni, izvoare) de apă subterană (conform

Tabelului 3.2), patru obiecte (stații hidrologice) de-a lungul râurilor Prut și Nistru (două pe Prut și două pe Nistru) și o stație pentru colectarea precipitațiilor.

Tabel 3.2. Detalierea locurilor de prelevare a probelor din apele subterane provenind din diverse acvifere.

Aquifers	Lithology	Springs	Wells	Total by aquifers
Ar-Pt	Argillit		2	2
T	Sandstone		1	
S-K2	Limestone	1	11	12
N1b-s1	Limestone		36	36
N1s2	Limestone, sand	11	9	20
N1s2_kd	Sand, sandy clay	7	2	9
N2pn	Sand		5	5
N-Q	Sand, sandy clay	18	2	20
Q3-4, Aluvia	Sand, gravel		6	6
Total		37	74	111

3) **Analizarea precipitațiilor, apelor de suprafață și subterane, prelevate din rețeaua de monitorizare existentă, pentru a determina ariile de alimentare ale principalelor corpuri de apă subterană.** Compoziția izotopilor stabili δH^2 și δO^{18} a apelor subterane a fost investigată în nouă acvifere utilizate pentru aprovizionare cu apă potabilă, irigare, industriei și alte scopuri în Republica Moldova. Rezultatele obținute au evidențiat diferențe în compoziția izotopilor stabili. Acviferele situate în zonele superioare ale secțiunii geologice, neacoperite de straturi impermeabile (patru acvifere), se alimentează prin zona de aerare din precipitații și ape de suprafață, prezentând relații similare între izotopii stabili δH^2 și δO^{18} (Figura 3.6, Tabelul 3.3). Aici are loc fenomenul de evaporare a apei după interacțiunea cu roci și soluri în zona de aerare.

Tabel 3.3. Parametrii liniilor de regresie pentru δH^2 și δO^{18} ale apelor subterane neacoperite (aproape de suprafață).

Indicele acviferului	Ecuația de regresie	Coef. Cor.
N1s2 spring	$y = 5.6282x - 15.159$	0.9611
N1s2_kd	$y = 6.6967x - 4.4185$	0.9447
N-Q	$y = 6.7654x - 3.0018$	0.9831
aA3	$y = 5.6807x - 14.771$	0.9515

"boxplot" evidențiază diferența în compoziția izotopilor stabili între apele subterane freatice și cele adânci (fig. 3.7).

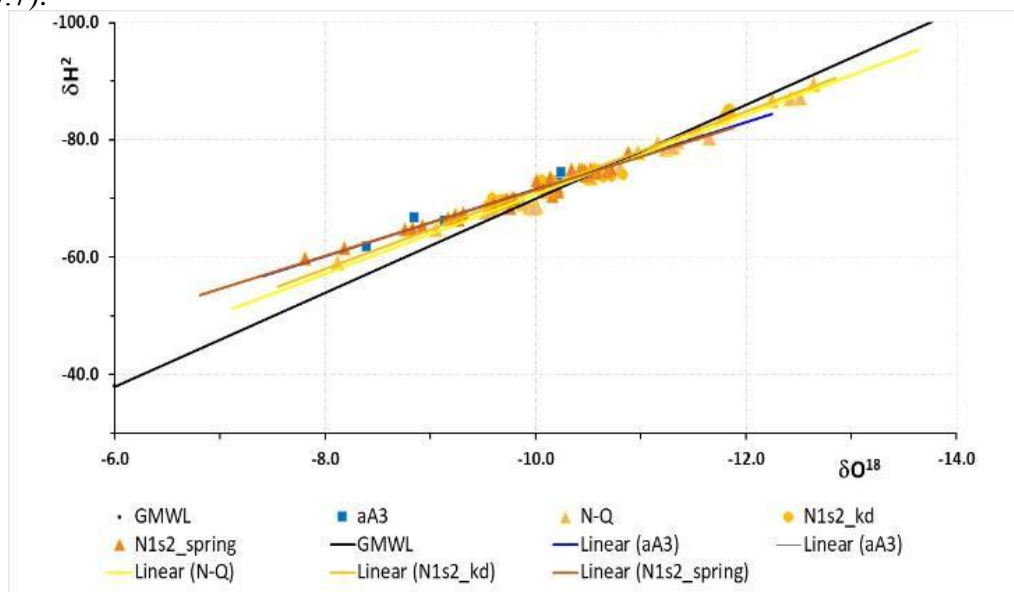


Fig. 3.6. Corelații între δH^2 și δO^{18} pentru patru acvifere situate la adâncime mică, în condiții de alimentare directă din zona de aerare, fără prezența unui strat impermeabil de acoperire.

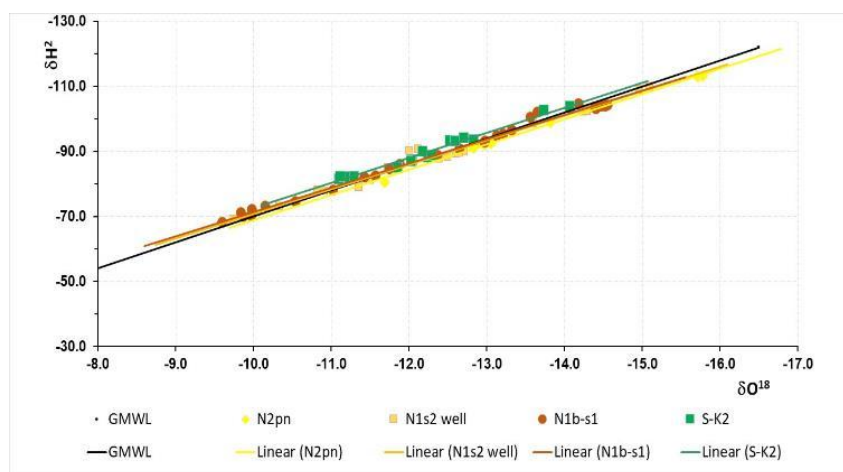


Figura 3.7. Corelațiile dintre δH^2 și δO^{18} pentru patru acvifere adânci acoperite cu straturi impermeabile.

Tabelul 3.4. Parametrii liniilor de regresie pentru relația dintre δH^2 și δO^{18} ale apelor subterane adânci, acoperite cu straturi impermeabile.

Indicele acviferului	Ecuația de regresie	Coef. Cor.
S-K2	$y = 7.7126x + 4.5488$	0.98
N1b-s1	$y = 7.4818x + 3.4046$	0.99
N1s2 total	$y = 7.14x - 0.3334$	0.99
N2pn	$y = 7.7636x + 8.7809$	1.00

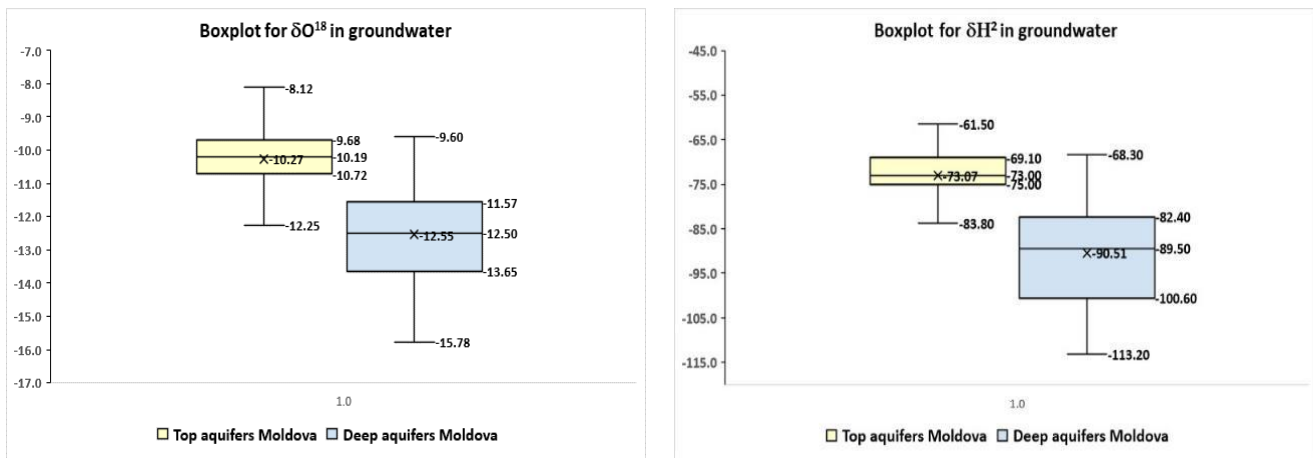


Figura 3.8. Rezumat grafic pentru distribuția izotopilor stabili în apele subterane.

Etapa 4.4. Conform schemei tehnologice experimentale dezvoltate pentru bioremedierea solului contaminat din teritoriul fostului depozit de pesticide CR-Slobozia Dusca-01, continuând cercetările din anul precedent, au fost implementate 6 variante experimentale incubationale, divizate în două compartimente distincte: 1) condiții aerobe și 2) alternarea condițiilor anaerobe-aerobe. În fiecare compartiment, s-au inclus alți factori variabili de bioremediere, cum ar fi umiditatea solului și adăugarea compușilor minerali și organici (fertilizant).

În cadrul **Compartimentului 1**, în toate variantele experimentale realizate în condiții aerobe, s-a menținut o umiditate constantă de 60% CRA. Martorul (Varianta 1) a implicat menținerea umidității solului la un nivel adecvat de 60% CRA.

În **Compartimentul 2**, caracterizat de alternarea condițiilor aerobe-anaerobe, fiecare ciclu a constat în două faze distincte – aerobă și anaerobă. Condițiile anaerobe au fost create saturând solul poluat cu apă (80-90% CRA) în vase acoperite cu peliculă, în întuneric și la o temperatură de 30-35°C. În fiecare fază aerobă, pelicula a fost înlăturată, solul afânat cu o spatulă de metal și apoi lăsat să se usuce până la 60% CRA. Durata fazei anaerobe a fost de 14 zile, iar a celei aerobe a fost de 7 zile.

Varianta 2 a implicat menținerea umidității solului la un nivel de 90% CRA, fără adăugarea de amendamente în timpul ciclurilor.

La implementarea experimentului în sol, s-a aplicat un amendament în cantități variabile, respectiv 3% (**Varianta 3**), 6% (**Varianta 4**), 7% (**Varianta 5**) și 15% (**Varianta 6**) în raport cu masa solului. Compoziția fertilizantului, în raport de masă, a inclus rumeguș de lemn (50,0%), pulbere de fier (40,0%), și îngrășământ organic (10,0%). Pentru toate eșantioanele de sol remediat, s-a determinat valoarea pH-ului. De asemenea, s-au identificat grupele funcționale de microorganisme implicate în procesele de transformare a azotului, utilizând metoda de calcul a numărului total de microorganisme pentru caracterizarea microbiologică.

În evaluarea gradului de fitotoxicitate a solului, s-a aplicat metoda plăcilor de sol, folosind semințe de ovăz și dovlecel, comparând solul de referință cu cel poluat.

Etapa 4.5. În urma activităților planificate pentru anul 2023, s-au realizat un total de 6 prezentări în format PowerPoint în cadrul capitolului "Metode Cromatografice". Aceste prezentări au acoperit o gamă variată de subiecte, începând de la Metode instrumentale de analiză, Scurt istoric și Noțiuni fundamentale ale cromatografiei, până la Procedeele cromatografice și Clasificarea metodelor

cromatografice. Aspecte specifice, cum ar fi Cromatografia în strat subțire (CSS), Cromatografia de gaze (GC), Cromatografia de lichide (LC), și Elementele și mărimile unei cromatograme, au fost abordate în prezentări distincte.

În paralel, s-au desfășurat 3 prezentări PowerPoint în cadrul capitolului ”Spectrometrie”. Aceste prezentări au inclus subiecte precum Metode spectrometrice în general, împreună cu detaliile Spectrometriei de absorbție moleculară în UV-VIS și Spectrometriei de absorbție moleculară în IR.

Totodată, s-a acordat o atenție deosebită metodelor de determinare a poluanților chimici în probele de mediu, marcând astfel realizarea a 4 prezentări distincte. Aceste prezentări au acoperit diverse aspecte, precum Monitorizarea calității componentelor mediului ambiant pe teritoriul Republicii Moldova, Controlul calității apei, cu detalierea metodelor standard folosite și recomandate pentru determinarea parametrilor de calitate, Controlul calității solului, prezentând metodele standard folosite și recomandate pentru determinarea parametrilor de calitate, și Controlul calității aerului, cu accent pe metodele standard folosite și recomandate pentru determinarea poluanților.

Pe lângă aceste prezentări, au fost elaborate 6 lucrări practice în cadrul cursului „Metode moderne de analiza a substanțelor toxice în obiectele mediului ambiant”, acoperind o gamă variată de teme. Printre acestea se numără Metoda cromatografiei lichide de înaltă performanță (HPLC) pentru determinarea ierbicidului imazapir în apa naturală, Metoda cromatografiei gazoase cuplată cu detector de masă (GC-MS) pentru determinarea insecticidului DDT în sol, Metoda cromatografiei în strat subțire (CSS) pentru determinarea fungicidului flutriafol în fructe, Metoda spectrometrică în UV-VIS pentru determinarea nitriților în apa naturală, Metoda spectrometrică în IR pentru determinarea produselor petroliere în apa naturală și Metoda spectrometrică de adsorbție atomică (SAA) pentru determinarea metalelor grele în sol.

Materialele sunt plasate pe platforma online a Universității de Stat din Moldova: <https://moodle.usm.md/course/view.php?id=363>.

5. Rezultatele obținute (descriere narativă 3-5 pagini) (obligatoriu)

Etapa 4.1. Modelările de laborator și experimentele efectuate cu instalația pilot confirmă posibilitatea separării prin flotație în trei moduri distincte: (1) În regim termo-mezofil prin combinarea sedimentului primar (SP) cu nămolul activ (NA); (2) Prin adăugarea unui preparat de suprimare microbiană parțială (ACC-1); (3) Procesarea NA de o anumită vechime, cu coeficienți de concentrare în intervalul 8-11. În cadrul procesului de flotație, se produce un efect de formare a microbulelor de azot gazos în toate cele trei procedee de separare prin flotație. Accelerarea generării de azot molecular în acest proces poate duce la distrugerea structurii stratului flotant și la degenerarea efectului de separare prin flotație. Procesul de separare prin flotație reduce semnificativ concentrațiile speciilor de azot (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) și materiei organice. În cazul separării nămolului activ de o anumită vechime, acești indici pot atinge concentrații conforme celor de vărsare în emisarul natural.

Instalația pilot a fost îmbunătățită pentru separarea prin flotație continuă, beneficiind de un procedeu de răcire a aerului comprimat din sistemul de aerare al stației de epurare secundară.

Experimentele realizate pe decantorul secundar din cadrul complexului SEB Căușeni au permis estimarea timpului optim de decantare pentru schemele de epurare prelungită cu nitrificare completă, evitând astfel procesul parazitar de flotare a nămolului activ inițiat de procesul de denitrificare în stratul inferior al decantorului.

S-a constatat că la un adaos de 6.5-7.2 NO₃-N, rezultat în urma denitrificării, la o adâncime a decantorului de 3.8 m, se inițiază formarea bulelor de azot gaz, ceea ce conduce la flotarea grupurilor de nămol la suprafața decantorului.

Etapa 4.2. În cadrul acestei sub-etape a proiectului, toate activitățile planificate au fost realizate cu succes. Echipa a focalizat eforturile asupra derivării ecuațiilor pentru estimarea acțiunii tampon în sistemele eterogene multicomponente studiate. Din analiza expresiei de calcul a capacității de tamponare, se apreciază în mod analitic rezistența sistemelor eterogene la perturbații externe, cum ar fi variația temperaturii și influența poluanților. Obiectivele cercetărilor au fost atinse prin calculul capacității de tamponare a amestecului eterogen în sistemul care conține carbonatul de calciu puțin solubil, ca un factor crucial pentru compensarea influențelor externe. Rezultatele obținute vor servi la prognozarea posibilelor schimbări în compoziția și mediul de reacție în contextul creșterii sarcinii antropice. În plus, s-au elaborat expresii de calcul pentru acțiunea de tamponare pe termen lung în amestecuri eterogene, ca răspuns la schimbările în precipitațiile atmosferice și efectele poluanților. Executorii acestei etape, Dr. hab. Igor Povar, Boris Pintilie, și Oxana Spînu și-au adus contribuția semnificativă în mod egal la succesul implementării acestor activități planificate.

Au fost deduse expresiile de calcul a capacității de tamponare, reprezentând un indicator integral al rezistenței sistemelor eterogene, reflectând starea lor cantitativă și calitativă. Această activitate a avut un caracter continuu, urmând să se încadreze în acțiunea COST CA18202 "Network for Equilibria and Chemical Thermodynamics Advanced Research" pentru anul 2023. Utilizând metoda concentrațiilor reziduale, au fost deduse expresii matematice originale pentru estimarea cantitativă a capacităților tampon față de toate componentele fazei minerale. A fost utilizată o abordare termodinamică inovatoare pentru studierea echilibrelor chimice complexe, speciației chimice și acțiunii tampon în sisteme multicomponente eterogene, precum apele uzate și solurile. Chintesența acestei abordări constă în analiza termodinamică a condițiilor de realizare a proceselor eterogene, având ca bază caracteristicile termodinamice globale. Optimizarea și ajustarea compoziției sistemului implică necesitatea ca acesta să aibă o sensibilitate minimă și o acțiune de tamponare mare în domeniul concentrațiilor optime. Caracteristicile termodinamice ale proceselor tehnologice și acțiunea tampon termodinamică a substanțelor implicate au fost investigate, servind la sistematizarea materialului experimental și la căutarea condițiilor optime ale proceselor chimice, cum ar fi precipitarea-dizolvarea unui șir de minerale sau reprimarea unor procese tehnologice nedorite. S-a stabilit relația dintre proprietățile tampon ale componentelor fazelor solide și solubilitatea acestora, totodată a fost realizată analiza relațiilor dintre capacitățile tampon ale

componentelor și compoziția stoechiometrică a fazelor solide (minerale). Utilizarea rezultatelor acestei cercetări facilitează prezicerea variațiilor compoziției și răspunsului mediului la creșterea sarcinilor tehnologice. Modelele predictive elaborate vor servi pentru descrierea echilibrelor ionilor metalici din sol, reflectând natura complexă a migrării metalelor și vor permite evaluarea concentrației pe termen lung a ionilor metalici în sol. Aceste modele vor oferi o posibilitate de analiză a eficacității proceselor de autoepurare a solului în cazul soluțiilor de sol de compoziție diferită.

Înainte de a deduce expresiile de calcul ale capacității de tamponare, au fost realizate cu succes următoarele activități, conform planului stabilit:

A fost creat un model matematic utilizând limbajul de programare BASIC, având la bază condițiile de echilibru ale bilanțului de masă și echilibrul termodinamic în sistemele tampon studiate. Acest model a oferit un cadru esențial pentru analizarea și înțelegerea proceselor implicate.

S-au dedus relațiile între funcțiile termodinamice globale și datele experimentale, furnizând o caracterizare cantitativă a procesului de precipitare-dizolvare a mineralelor greu solubile în soluțiile apoase saturate. Aceste relații au luat în considerare reacțiile secundare de formare a complexilor și cele de hidroliză, contribuind astfel la o înțelegere mai detaliată a fenomenelor implicate. Pe baza rezultatelor obținute, s-a realizat o evaluare termodinamică a speciilor solubile și insolubile ale metalelor grele în soluri cu compoziție chimică diferită a soluțiilor de sol.

De asemenea, s-au efectuat calculul termodinamic al speciației chimice a ionilor metalelor grele în soluția de sol, având în vedere reacțiile de formare a complexilor ionilor metalelor grele. Acest aspect a adus o contribuție semnificativă la înțelegerea distribuției speciilor chimice în sol. Calculul repartiției speciilor solubile și insolubile ale metalelor grele în soluția de sol în stare de echilibru s-a realizat prin utilizarea constantelor de stabilitate termodinamică, concentrațiilor totale de metal și liganzi, precum și pH-ul soluției. Această analiză a oferit informații relevante privind comportamentul metalelor grele în medii eterogene și lichide/omogene.

Etapa 4.3. Datele privind compoziția izotopilor stabili δH^2 și δO^{18} în principalele acvifere ale Republicii Moldova au fost colectate pentru prima dată. Această informație relevă caracteristici diferite ale procesului de reîncărcare a rezervelor de apă subterană în țară. Acviferele freatice prezintă o compoziție relativ mai grea a izotopilor stabili și manifestă un efect de evaporare, explicabil prin interacțiunea intensificată cu rocile din zona de aerare. În contrast, acviferele de adâncime prezintă o compoziție mai ușoară a izotopilor stabili și o uniformitate apropiată în raportul lor conform GMWL.

Utilizarea tehnologiei de analiză a izotopilor stabili oferă o înțelegere îmbunătățită a reîncărcării apelor subterane transfrontaliere, contribuind la dezvoltarea unor practici de irigare mai eficiente în contextul schimbărilor climatice. Un model hidrogeologic conceptual, bazat pe analiza compoziției izotopice stabile a δH^2 și δO^{18} , poate fi utilizat pentru precizarea mișcării apei subterane în scopuri de modelare. Principalele aspecte ale acestui model conceptual includ:

- Interacțiunea dintre principalele acvifere și cu apele de suprafață, tratate ca un singur sistem acvifer.
- Factorii principali care influențează formarea rezervelor de apă subterană, incluzând reîncărcarea prin precipitații atmosferice și interacțiunile acviferelor între ele și cu apele de suprafață.
- Reîncărcarea apelor subterane în zona de captare a principalelor acvifere, determinată de infiltrarea verticală și influențată de litologie și fracturarea rocilor.

Etapa 4.4. A fost evaluat numărul de microorganisme din grupele funcționale, care participă în procesele de transformare a azotului: bacteriile care asimilează azotul mineral, oligonitrofilele, amonificatoarele. A fost stabilit că în variantele experimentale cu adaos de fertilizant are loc creșterea numărului de microorganisme din toate grupele funcționale vizate, în comparație cu cei doi martori fără adaos – aerob (varianta 1) și anaerob-aerob (varianta 2).

A fost observat că numărul bacteriilor a crescut în toate variantele de bioremediere, în dependență de cantitatea de fertilizant adăugat, variantele optime fiind 4 și 5 și cu tendința scăderii la varianta 6.

Pentru caracterizarea microbiologică a fost utilizată metoda de calcul al numărului total de microorganisme observate. Ca rezultat, după primul ciclu de incubare, în toate variantele experimentale, numărul total al microorganismelor, care participă la transformarea azotului, a crescut de 12-58 ori față de martor. Această creștere a numărului total de microorganisme se datorează înmulțirii și dezvoltării microorganismelor din toate grupele funcționale, care sunt implicate în transformarea azotului.

La finele ultimului ciclu experimental, al 4-lea, în varianta cu bioremedierea în condiții naturale, a avut loc restructurarea cenozei microbiene. Ca rezultat a fost stabilită scăderea ponderii bacteriilor amonificatoare de la 73% la 28%.

În varianta 2, fără adaosuri, restructurarea cenozei microbiene a avut loc din contul scăderii ponderii bacteriilor oligonitrofile de la 59% la 30%.

În restul variantelor experimentale astfel de transformări subite nu au fost înregistrate. Numărul total al microorganismelor care participă la transformarea azotului a fost mai mare decât în martorul aerob (de 11-70 ori față de martor), în intervale largi de la 90×10^6 (Varianta 3) până la 560×10^6 (Varianta 4) UFC/g sol uscat.

Spre finele ciclului 4, a fost stabilită apariția micromicetelor, în toate variantele experimentale, cu excepția variantei martor. Concentrația micromicetelor în toate variantele nu era mare, de la $0,24 \times 10^3$ (Varianta 2) până la $15,18 \times 10^3$ (Varianta 4) UFC/g sol uscat. A fost stabilită apariția actinobacteriilor, concentrația lor varia de la $0,24 \times 10^6$ (Varianta 2) până la $3,25 \times 10^6$ (Varianta 3) UFC/g sol uscat.

Cercetările au demonstrat că solul poluat este foarte toxic pentru semințele de ovăz (gradul toxicității este de 97,4%). A fost observată inhibarea creșterii atât a rădăcinilor, cât și a lăstarilor. Remedierea solului în condiții naturale (menținerea umidității constante), precum și alternarea condițiilor anaerobe/aerobe, au diminuat ușor fitotoxicitatea solului – până la 84,4-82,3%. Adăugarea îngrășământului a creat condiții pentru dezvoltarea lăstarilor, în comparație cu solul contaminat neremediat – lungimea rădăcinilor a fost de 9,5-16,4 ori mai mare, iar lungimea lăstarilor a fost de 14,3-19,2 ori mai mare (variantele 3 și 4). În varianta experimentală 6 au fost

înregistrată cea mai joasă toxicitate a solului – 30,0%, cu toate acestea, chiar și în această variantă, solul rămâne toxic pentru semințele de ovăz.

Solul poluat este toxic și pentru semințele de dovleac, gradul toxicității fiind de 84,4%. S-a observat că dezvoltarea rădăcinilor este suprimată într-o măsură mai mare decât cea a lăstarilor. După remediere, solul din variantele experimentale 3 și 4 a încetat să mai fie toxic pentru semințele de dovleac – gradul de toxicitate era de 8-4%, respectiv. Lungimea rădăcinilor era de aproximativ 8 ori mai mare, iar cea a lăstarilor de 1,4-2,7 ori, comparativ cu varianta martor. După bioremediere, în solul din varianta 4 germinarea semințelor de dovleac a fost de 100% , iar lungimea rădăcinilor fiind în limitele variantei martor.

Analiza rezultatelor a fost efectuată în colaborare cu cercetătorii Institutului de Chimie. Analiza substanțelor POP a fost făcută în cadrul Laboratorului de Monitoring al Calității mediului, șef de laborator dr. Oleg Bogdevici, executor Elena Nicolau.

Etapa 4.5. Au fost realizate 9 prezentări în format ppt. Au fost pregătite 6 lucrări practice. Materialele sunt plasate pe platforma online a Universității de Stat din Moldova: <https://moodle.usm.md/course/view.php?id=363>

6. Impactul științific, social și/sau economic al rezultatelor științifice obținute în cadrul proiectului (obligatoriu)

A fost elaborată o recomandare pentru schema tehnologică de pre-tratare chimică, având drept scop eliminarea substanțelor flotante din apele uzate generate de producția de lactate cu conținut parțial emulsionat de grăsimi și globule lactate, în condiții de indice pH scăzut (S.R.L. „Sandriona”);

S-a elaborat o schemă tehnologică de pre-tratare chimică pentru eliminarea substanțelor flotante din apele uzate generate de producția de prelucrare a cărnii (abator), având în vedere conținutul de grăsimi și globulele de sânge (S.R.L. „Floreni”);

A fost dezvoltată modelarea termodinamică și computerizată în sistemele multicomponente eterogene „*mineral – soluție de sol*” ceea ce constituie o tranziție de la caracteristicile chimico-analitice, descriptive ale sistemelor, la studiul cantitativ al echilibrelor lor chimice prin modelare termodinamică și computerizată. Aceste procese includ interacțiunea eterogenă a mineralelor și soluția de sol, reacții omogene de hidroliză și formare de specii complexe, precum și echilibrele acido-bazice, acțiunea tampon și alte proprietăți importante ale solului. Cu cât activitatea ionilor se modifică mai puțin pe măsură ce condițiile se schimbă, cu atât este mai mare capacitatea de tamponare a solului, cu atât condițiile de nutriție a plantelor sunt mai stabile. Expresiile derivate și utilizate de calcul a capacității de tamponare în sisteme eterogene multicomponente vor permite evaluarea acestei proprietăți a unui sistem bifazic de a se opune schimbărilor compoziției chimice la introducerea din exterior a poluanților sau prin diluarea amestecului eterogen;

Au fost elaborate recomandările pentru utilizarea informației despre compoziția izotopilor stabili de apă H^2 și O^{18} pentru evaluarea formării resurselor apelor subterane și elaborarea planului de chestionarea resurselor acvatice în Republica Moldova.

Rezultatele cercetării microbiologice contribuie la acumularea de cunoștințe noi privind starea microbiotei solului, implicată în procesele transformării azotului, pe durata desfășurării experimentului de bioremediere a solului poluat. Rezultatele obținute deschid noi oportunități pentru eficientizarea substanțială a biotehnologiilor de remediere a solurilor contaminate cu POP.

7. Colaborare la nivel național și internațional în cadrul implementării proiectului (după caz)

Dr. hab. I. POVAR, dr. P. Spătaru, A. Vișnevschi, Oxana SPÎNU. Servicii de consultanță și continuarea cercetărilor la Stațiile de epurare a S.A. ”Apă-Canal Chișinău” pentru formularea propunerilor de modificare a proceselor, respectiv, întocmirea caietului de sarcini privind diminuarea mirosului provocat de sulfuri și mercaptani prin suprimarea procesului de reducere a sulfului în apele uzate. Am participat la elaborarea propunerii de proiect „Monitorizarea automatizată și diminuarea mirosului neplăcut la Stațiile de epurare ale S.A. „Apă-Canal Chișinău” finanțate din Fondului Național pentru Mediu.

Elena NICOLAU, cercetător științific în cadrul Laboratorului de Monitoring al Calității mediului, Institutul de Chimie a analizat substanțele POP în baza acordului de parteneriat între Institutul de Chimie al Universității de Stat din Moldova și Institutul de Microbiologie și Biotehnologie al Universității Tehnice din Moldova pentru realizarea proiectului 20.80009.7007.20 din cadrul Programului de Stat pentru anii 2020-2023.

Alexandru VIȘNEVSCHI, cercetătorul științific din Laboratorul Metode Fizico-Chimice de Cercetare și Analiză este membru al grupurilor de lucru instituite de Ministerul Mediului în cadrul consultărilor privind modificarea Regulamentului referitor la cerințele de colectare, epurare și deversare a apelor uzate în sistemul de canalizare și/sau în emisare pentru localitățile urbane și rurale, aprobat prin Hotărârea Guvernului nr. 950/2013.

„IzodromGaz” SRL, or. Ialoveni – acord de colaborare

SA „Apă Canal Căușeni - acord de colaborare

SA „Apă Canal Măgdăcești - acord de colaborare

Dr. Diana ȘEPELI, cercetătorul științific superior din Laboratorul Metode Fizico-Chimice de Cercetare și Analiză are un contract de colaborare cu Catedra de Urologie și Nefrologie Chirurgicală a Universității de Medicină și Farmacie „Nicolae Testemițanu”. În cadrul acestui contract, se desfășoară studii privind compoziția chimică a calculilor urinari, utilizând spectroscopia IR.

Dr. Bogdevici Oleg, Cadociniov Oleg, Grigoras Marina, Culighin Elena, Nicolau Elena. Prestări de servicii în laborator pentru analiza calității mediului.

Maria RUSU, cercetător științific în Laboratorul Metode Fizico-chimice de Cercetare și Analiză - prestări de servicii în laboratoare neacreditate: înregistrarea spectrelor IR.

8. Dificultățile în realizarea proiectului (financiare, organizatorice, legate de resursele umane etc.) (după caz)

Pe parcursul întregii implementări a Programului de Stat, nu s-a dispus de resurse financiare pentru a atrage tineri specialiști, inclusiv studenți, masteranzi și doctoranzi, deoarece toate unitățile au fost

"înghețate". În concluzie, pe o perioadă de patru ani, nu am reușit să suscităm interesul tinerilor în condițiile financiare extrem de dificile ale acestei perioade. Din cauza unui buget restrâns, nu a fost posibil să procurăm echipamente moderne de performanță necesare. Salariul unui cercetător științific experimentat a fost inferior salariului mediu în Republica Moldova, ceea ce a împiedicat implicarea absolvenților universităților în activitățile de cercetare științifică.

9. Diseminarea rezultatelor obținute în proiect în formă de publicații (obligatoriu)

Lista publicațiilor din anul 2023 în care se reflectă doar rezultatele obținute în proiect, perfectată conform cerințelor față de lista publicațiilor (a se vedea Anexa 2)

10. Diseminarea rezultatelor obținute în proiect în formă de prezentări la foruri științifice. (comunicări, postere – pentru cazurile când nu au fost publicate în materialele conferințelor)

Povar, Igor, dr. hab.; comunicare orală la Online meeting COST CA18202 - Network for Equilibria and Chemical Thermodynamics Advanced Research - WG3 - NECTAR for multicomponent solutions and complex matrices, January 26, 2023

Povar, Igor, dr. hab.; comunicare orală la COST CA18202 - Network for Equilibria and Chemical Thermodynamics Advanced Research – WG 1 - NECTAR for highly hydrolysable (HHC) and/or low-valence state (LVC) cations, January 26, 2023.

Povar, Igor, dr. hab.; Prezentare poster „Treatment procedure of activated sludge from wastewater” la 15th Edition of EUROINVENT - European Exhibition of Creativity and Innovation, 11-13 May, 2023, Iași, Romania.

Povar, Igor, dr. hab.; Comunicare orală „Quantitative theory of the buffer action in heterogeneous systems” la Network for Equilibria and Chemical Thermodynamics Advanced Research COST ACTION 18202, WG3 NECTAR for multicomponent solutions and complex matrices, August 29-30, 2023, Chisinau, Republic of Moldova.

Povar, Igor, dr. hab.; Comunicare orală „Graphical and computational methods for determining the stability constants of mono- and polynuclear complexes with a common intersection point of the family of formation curves” la Network for Equilibria and Chemical Thermodynamics Advanced Research COST ACTION 18202, WG3 NECTAR for multicomponent solutions and complex matrices, August 29-30, 2023, Chisinau, Republic of Moldova.

Povar, Igor, dr. hab.; Comunicare orală „pH-Responsive Assessment of Equilibrium Constants in Aqueous Heterogeneous Systems” la Network for Equilibria and Chemical Thermodynamics Advanced Research COST ACTION 18202, WG3 NECTAR for multicomponent solutions and complex matrices, August 29-30, 2023, Chisinau, Republic of Moldova.

Povar, Igor, dr. hab.; Comunicare orală „Thermodynamic analysis of the copper (I) and (II) homogeneous and heterogeneous speciation in ammonium thiosulfate leaching systems” la Network for Equilibria and Chemical Thermodynamics Advanced Research COST

ACTION 18202, WG3 NECTAR for multicomponent solutions and complex matrices, August 29-30, 2023, Chisinau, Republic of Moldova.

Povar, Igor, dr. hab.; Comunicare orală „Quantitative Theory of the Buffering Action of Soil Minerals in Environmental Systems” la 5th Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration (EMCEI-2023), 2-5 October, 2023, Rende (Cosenza), Italy.

Rastimesina Inna, dr. șt. biol.; Lecția pentru elevi clasa 12 liceului teoretic ”N. Milescu-Spătaru”, Chișinău, Republica Moldova, 31 martie, 2023; Микробные биотехнологии разложения вредных веществ. (Raport oral).

Rastimesina, Inna, dr. șt. biol.; Lecția pentru elevi clasa 10 liceului teoretic ”N. Milescu-Spătaru”, Chișinău, Republica Moldova, 31 martie, 2023; Микробные биотехнологии разложения вредных веществ. (Raport oral).

Spătaru Petru, dr.; Prezentare poster „Proces inovator pentru gestionarea nămolului activ generat în tratarea apelor uzate” la Salonul Internațional al Cercetării Științifice, Inovării și Inventicii PRO INVENT, ediția a XXI-a, 25-27 octombrie 2023, Cluj-Napoca, România.

Spînu Oxana; Prezentare poster „Calculul termodinamic al solubilității și pH-ului solubilității minime a oxizilor și hidroxizilor puțin solubili” la Conferința Națională cu participare internațională „Integrare prin cercetare și Inovare”, dedicată Zilei Internaționale ale Științei pentru Pace și Dezvoltare. 9-10 noiembrie, 2023, Chișinău, Republica Moldova.

11. Promovarea rezultatelor cercetărilor obținute în proiect în mass-media (Opțional):

Postolachi, Olga; Vorona, Valentina; Rastimesina, Inna / Emisiunea TV Știri la Moldova 1/”Codul Eco” din 30 ianuarie 2023 (<https://moldova1.md/f/ro/508>).

Rastimeșina, Inna; Postolachi, Olga / Excursia la Institutul de Microbiologie și Biotehnologie a studenților din Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică , anului I, Universitatea de Stat din Moldova.

Rastimeșina, Inna / Stagiu pe proiect la tema ”Fitotoxicitatea solului poluat cu POPs după bioremedierea”, licențiată anului I Alexandra Oghirencu, Universitatea de Stat din Moldova.

12. Teze de doctorat / postdoctorat susținute și confirmate în anul 2023 de membrii echipei proiectului (opțional)

N/A

13. Concluzii

1. S-au investigat regimurile de separare a substanțelor biogene la SEB prin flotare în funcție de raportul conținutului de carbon biodegradabil și compușilor azotului în influent. Au fost

elaborate procedee de raționalizare a stocării și stabilizării deșeurilor provenite de la SEB, în vederea micșorării terenurilor și capacităților de stabilizare a reziduurilor solide obținute în procesul de epurare biologică a apelor uzate. A fost formulată o propunere pentru optimizarea schemei tehnologice de pre-tratare chimică la Fabrica de Înghețată ”Sandriliona”. A fost emis un act oficial pentru implementarea acestei recomandări.

2. Capacitățile de tamponare față de diverse componente din sistem sunt reciproc proporționale, iar capacitățile de tamponare față de ionii fazelor solide sunt interconectate prin intermediul coeficienților stoichiometrici. A fost demonstrat că proprietățile tampon față de faza solidă sunt amplificate odată cu creșterea solubilității în urma desfășurării unor reacții secundare în soluția de sol (soluția saturată). Capacitatea de tamponare a sistemelor „mineral – soluție de sol” este influențată de compoziția chimică a sistemului și de proprietățile fazei minerale. termodinamice, grafice și computerizate, și evidențiază explicit prezența fazei solide. Utilizând rezultatele acestui studiu, avem posibilitatea de a anticipa schimbările în compoziția și mediul de reacție ale solului în contextul creșterii sarcinii antropice. Expresiile derivate pot fi eficient folosite pentru evaluarea modificărilor chimice pe termen lung survenite în sol și soluția solului în răspuns la variațiile în precipitațiile atmosferice și influențele poluanților.
3. A fost instalat și testat Analizatorul Laser PICARRO L2130-I pentru efectuarea analizelor izotopilor stabili δH^2 și δO^{18} în apă. A fost instalat și testat sistemul Dionex ICS 6000 pentru analiza compoziției chimice a apei prin metode de cromatografia ionilor;
4. În conformitate cu schema tehnologică experimentală dezvoltată pentru tratarea solului contaminat în zona fostului depozit de pesticide CR-Slobozia Dusca-01, în continuarea cercetărilor din anul precedent, au fost aplicate 6 variante experimentale incubationale. Rezultatele studiului aduc contribuții semnificative la înțelegerea micro-biotei solului implicată în procesele de transformare a azotului pe durata experimentului de tratare a solului poluat și deschid noi perspective pentru îmbunătățirea eficienței biotehnologiilor de remediere a solurilor contaminate cu substanțe organice persistente.
5. Au fost pregătite prezentările în format ppt (PowerPoint) a cursului „*Metode moderne de analiza a substanțelor toxice în obiectele mediului ambiant*”. Au fost elaborate 6 lucrări practice în cadrul cursului „Metode moderne de analiza a substanțelor toxice în obiectele mediului ambiant”, acoperind o gamă variată de teme. Materialele sunt plasate pe platforma online a Universității de Stat din Moldova: <https://moodle.usm.md/course/view.php?id=363>

Conducătorul de proiect _____

Data: 05.01.2024

LȘ



Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect în anul 2023

„Studiul și gestionarea surselor de poluare pentru elaborarea recomandărilor de implementare a măsurilor de diminuare a impactului negativ asupra mediului și sănătății populației”

Cifrul proiectului 20.80009.7007.20

Au fost elaborate procedee pentru optimizarea stocării și stabilizării deșeurilor provenite de la stațiile de epurare biologică, cu scopul de a reduce necesarul de teren și capacitatea de stabilizare a reziduurilor solide obținute în procesul de epurare biologică a apelor uzate. S-au propus tehnologii care duc la diminuarea costurilor pentru deshidratarea și utilizarea nămolurilor, comparativ cu tehnologiile actuale de procesare a deșeurilor de la stațiile de epurare a apelor uzate, prin eliminarea floculanților, extinderea termenilor de utilizare a echipamentului de stocare și prelucrare a reziduurilor solide organice.

A fost aplicată termodinamica chimică formală pentru studierea echilibrelor chimice complexe, speciției chimice și acțiunii tampon, luând în considerare toate reacțiile posibile în sisteme multicomponente eterogene naturale, cum ar fi apele uzate și solurile.

A fost instalat echipamentul nou și dezvoltată o metodă de analiză a izotopilor stabili pentru evaluarea formării resurselor acvatice. Metoda a fost implementată în practică pentru măsurarea izotopilor stabili din apă, îmbunătățind monitorizarea calității și cantității apelor subterane, precum și pentru Managementul Integrat al Resurselor Acvatice în Republica Moldova. Rezultatele au fost diseminate către instituțiile guvernamentale implicate în managementul integrat al apelor, cum ar fi Ministerul Mediului, Serviciul Hidrometeorologic și Agenția de Mediu, precum și proiectelor și partenerilor de dezvoltare.

Au fost stabilite condiții optime pentru decontaminarea in situ a solului poluat cu substanțe organice persistente (POPs). Analiza rezultatelor a evidențiat că adăugarea fertilizantului în solul complex poluat cu POPs a avut un impact semnificativ în stimularea creșterii populației indigene de microorganisme implicate în transformarea azotului. De asemenea, s-a constatat că stimularea creșterii populației de microorganisme în solul supus bioremedierii este în corelație directă cu concentrația de fertilizant adăugat. Această observație relevă impactul semnificativ al fertilizantului asupra proceselor microbiologice implicate în bioremediere și susține eficiența aplicării acestei tehnologii în condiții controlate. Au fost elaborate recomandări științifice pentru implementarea tehnologiilor de remediere a terenurilor contaminate cu POPs.

Au fost elaborate materiale didactice pentru predarea cursului ”Metode moderne de analiză a substanțelor toxice în obiectele mediului ambiant”, inclusiv un set de lucrări practice. Aceste materiale au fost integrate în platforma online a Universității de Stat din Moldova: <https://moodle.usm.md/course/view.php?id=363>

Procedures have been developed to optimize the storage and stabilization of waste from biological treatment plants, aiming to reduce land requirements and the capacity for stabilizing solid residues obtained in the biological treatment process of wastewater. Technologies have been proposed that lead to cost reduction for the dehydration and utilization of sludge, compared to current waste processing technologies at wastewater treatment plants, by eliminating flocculants, extending the terms of use for storage equipment, and processing organic solid residues.

Formal chemical thermodynamics has been applied to study complex chemical equilibria, chemical speciation, and buffering action, taking into account all possible reactions in heterogeneous natural multicomponent systems, such as wastewater and soils.

New equipment has been installed, and a method for stable isotope analysis has been developed to assess the formation of aquatic resources. The method has been implemented in practice for measuring stable isotopes in water, improving the monitoring of the quality and quantity of groundwater, as well as for Integrated Water Resources Management in the Republic of Moldova. Results have been disseminated to government institutions involved in integrated water management, such as the Ministry of Environment, the Hydrometeorological Service, and the Environmental Agency, as well as to projects and development partners.

Optimal conditions have been established for the in-situ decontamination of soil polluted with persistent organic pollutants (POPs). The analysis of results highlighted that adding fertilizer to complex POP-polluted soil significantly stimulated the growth of indigenous microorganism populations involved in nitrogen transformation. It was also observed that stimulating the growth of microorganism populations in soil undergoing bioremediation is directly correlated with the concentration of added fertilizer. This observation underscores the significant impact of fertilizer on microbiological processes involved in bioremediation and supports the efficiency of applying this technology under controlled conditions. Scientific recommendations have been developed for implementing remediation technologies for lands contaminated with POPs.

Educational materials have been developed for teaching the course "Modern Methods of Analysis of Toxic Substances in Environmental Objects," including a set of practical exercises. These materials have been integrated into the online platform of the State University of Moldova: <https://moodle.usm.md/course/view.php?id=363>

Conducătorul de proiect _____

Data: 05.01.2024

LȘ



**Lista lucrărilor științifice, științifico-metodice și didactice
publicate în anul 2023 în cadrul proiectului din Programul de Stat**

„Studiul și gestionarea surselor de poluare pentru elaborarea recomandărilor de implementare a măsurilor de diminuare a impactului negativ asupra mediului și sănătății populației”

1. Monografii (recomandate spre editare de consiliul științific/senatul organizației din domeniile cercetării și inovării)

1.1. monografii internaționale

1.2. monografii naționale

2. Capitole în monografii naționale/internaționale

1. POVAR, I., SPINU, O. Thermodynamics of Redox Processes in Homogeneous and Heterogeneous Multicomponent Systems. In: *Handbook of Research on Fundamental and Biomedical Aspects of Redox Processes*. 2023, pp. 173-197. DOI: 10.4018/978-1-6684-7198-2.ch008. ISBN13: 9781668471982

3. Editor culegere de articole, materiale ale conferințelor naționale/internaționale

4. Articole în reviste științifice

4.1. în reviste din bazele de date Web of Science și SCOPUS (cu indicarea factorului de impact IF)

1. POSTOLACHI, O., RASTIMESINA, I., VORONA, V., NICOLAU, E., CULIGHIN, E., BOGDEVICI, O. Dynamics of microbial population in the soil during bioremediation. In: *Analele Universității din Oradea, Fascicula Biologie*. 2023, 30(2). pp. 180-186. Print-ISSN: 1224-5119. <https://www.bioresearch.ro/2023-2/180-186-AUOFB.30.2.2023-POSTOLACHI.O.-Dynamics.of.microbial.population.pdf> (IF 0.5).

4.2. în alte reviste din străinătate recunoscute

4.3. în reviste din Registrul National al revistelor de profil, cu indicarea categoriei

- Categoria B

1. GUȚU, N., POSTOLACHI, O., ZARICIUC, E. Enterobacteria from the genera *Salmonella* and *Shigella* with an etiological role in acute diarrheal diseases. In: *Acta et Commentationes, the Exact and Natural Sciences series*. 2023, nr. 1(15), pp. 51-58. ISSN 2537-6284, ISSNe 2587-3644. <https://doi.org/10.36120/2587-3644.v15i1.51-58>

4.4. în alte reviste naționale

5. Articole în culegeri științifice naționale/internaționale

5.1. culegeri de lucrări științifice editate peste hotare

5.2 culegeri de lucrări științifice editate în Republica Moldova

6. Articole în materiale ale conferințelor științifice

6.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare)

1. POVAR, I., SPINU, O. Quantitative Theory of the Buffering Action of Soil Minerals in Environmental Systems. In: Proceedings of the the *5th Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration (EMCEI-2023)*, 2-5 October, 2023, Rende (Cosenza), Italy. ([The proceedings of the 5th EMCEI will be published online on 01 May 2024 by Springer](#))
2. SPATARU, P., VISNEVSCHI, A., SPINU, O., POVAR, I. Optimizing wastewater treatment and agriculture sustainability: investigating the use of primary and activated sludge combination and flotation for resource recovery. In: Proceedings of the *International Conference "Protecting water resources with nature-based solutions" "PS4S-2023"*, 24-26 May, 2023, Drama, Greece, pp. 61-64. <http://websites3.teiemt.gr/p4sea/pdf/Proceedings%20of%20Conference%20BSB963.pdf>
3. POVAR, I., PELITLI, V., VISNEVSCHI, A., SPINU, O., SPATARU, P. Optimizing nitrogen and phosphorus recovery via anaerobic digestion supernatant and struvite production: a path to optimal resource recycling. In: Proceedings of the *International Conference "Protecting water resources with nature-based solutions" "PS4S-2023"*, 24-26 May, 2023, Drama, Greece, pp. 65-69. <http://websites3.teiemt.gr/p4sea/pdf/Proceedings%20of%20Conference%20BSB963.pdf>
4. SPINU, O., VISNEVSCHI, A., SPATARU, P., POVAR, I. Approaches for controlling odors at wastewater treatment facilities. In: Proceedings of the *XXI International Scientific-practical Conference „Resources of natural waters of the Carpathian region (Problems of protection and rational use)”, 25-26 May, 2023, Lviv, Ukraine, pp. 135-138.*

6.2. în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)

6.3. în lucrările conferințelor științifice naționale cu participare internațională

1. POVAR, I., SPINU, O., PINTILIE, B. Calculul termodinamic al solubilității și pH-ului solubilității minime a oxizilor și hidroxizilor puțin solubili. In: *Materialele Conferinței Naționale cu participare internațională „Integrare prin cercetare și Inovare”*, dedicate Zilei

Internaționale ale Științei pentru Pace și Dezvoltare. 9-10 noiembrie, 2023, Chișinău, Republica Moldova.

6.4. în lucrările conferințelor științifice naționale

7. Teze ale conferințelor științifice

7.1. în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare)

1. BOGDEVICH, O., PERȘOIU, A., IVANOV, M., DAMYANOVA, E., FEHER, R., CULIGHIN, E. Source, Age and Recharge Patterns of Groundwater in SE Europe. International Symposium on Isotope Hydrology Sustainable Water Resources in Changing World, 3 – 7 July, Vienna Austria, paper no. 416. https://www.iaea.org/sites/default/files/23/07/cn320_programme_website_update.pdf
2. BOGDEVICI, O., RASTIMESINA, I., POSTOLACHI, O., CULIGHIN, E., NICOLAU, E., VORONA, V., GRIGORAS, M. Importance of bioremediation for the management of POPS contaminated sites. In: Book of Abstracts, 12th International Conference on Environmental Engineering and Management, 13-16 September, 2023, Iași, România. (în tipar).
3. ENE, A., ZUBCOV, E., TEODOROF, L., CHIȚESCU, C. L., BAHRIM, G., VASILE, M-A, BOGDEVICI, O., DENG, Yu., KOVALYSHYNA, S. Monitoring of toxic pollutants and contaminants of emerging concern (CECs) in the Danube River and Delta and the Black Sea Basin: INPOLDE and MONITOX international networks. In: Abstract Book of the International Conference and Workshop “Interdisciplinary applications of advanced analytical and control techniques in environment, health and materials science - INTERVENT”, 19-20 October 2023, Galati, Romania, p 14. ISBN: 978-9975-62-594-4. https://www.researchgate.net/publication/375548506_Abstract_Book_-_International_Conference_and_Workshop_Interdisciplinary_applications_of_advanced_analytical_and_control_techniques_in_environment_health_and_materials_science_-_INTERVENT_19-20_October
4. ENE, A., ZUBCOV, E., BOGDEVICI, O., SPANOS, T., TEODOROF, L., UNGUREANU, L., XATZICHRISTOU, C., GOSAV, S., DRAȘOVEAN, R., DĂNILĂ, E.B, SION, A., SZABO, G. Outdoor gamma dose rate and risk to population in urban, natural and recreational sites from Danube and Prut river basins, Black and Aegean Seas. In: Abstract Book of the International Conference and Workshop “Interdisciplinary applications of advanced analytical and control techniques in environment, health and materials science - INTERVENT”, 19-20 October 2023, Galati, Romania, p 43. ISBN: 978-9975-62-594-4. https://www.researchgate.net/publication/375548506_Abstract_Book_-_International_Conference_and_Workshop_Interdisciplinary_applications_of_advanced_analytical_and_control_techniques_in_environment_health_and_materials_science_-_INTERVENT_19-20_October
5. MAZUR, E.A., SHEPEL, D., GANDACOV, V.V., VALICA, V.V., UNCU, L.V. The Compatibility Studies between Excipients and Potassium Orotate in Powder Dosage Form Used in Hypopotassemia by FT-IR Analysis. In: Materials of the III Ukrainian scientific and

practical conference with international participation “Youth Pharmacy Science”, December 7-8, 2022, Kharkiv, Ukraine, p. 84-86.

6. SHEPEL, D., SPATARU, P., VISNEVSCHI, A. Characterization of Sulfur-containing Compounds in Wastewater and Sludge. In: Abstracts of the *2nd International scientific conference and seasonal school “Science, Education, Innovations and Chemical Technologies - From Idea to Implementation. 2023”*, November 23 – 25, 2023, Tbilisi, Georgia, p. 99. ISBN 978-9941-36-164-7. <https://conference23iice.ge/>
7. SHEPEL, D., RUSU, M., SPATARU, P. Study of the Chemical Composition of Activated Sludge Using Infrared Spectroscopy. In: Abstracts of the *2nd International scientific conference and seasonal school “Science, Education, Innovations and Chemical Technologies - From Idea to Implementation. 2023”*, November 23 – 25, 2023, Tbilisi, Georgia, p. 67. ISBN 978-9941-36-164-7. <https://conference23iice.ge/>
8. SPATARU, P., VISNEVSCHI, A., MAFTULEAC, A., POVAR, I. Modeling the Purification Process through Ammonium Initiation in the Presence of Cationic Organic Pollutants. In: Abstracts of the *Ukrainian conference with international participation «Chemistry, Physics and Technology of Surface»*, October 11-12, 2023, Kyiv, Ukraine, p. 150.
<https://drive.google.com/file/d/1nBmxAKF9UJFWeEocCme5DTWkvW50Jk8T/view?pli=1>
9. SPATARU, P., VISNEVSCHI, A., SPINU, O., POVAR, I. Nitrites as a sensitive indicator of the activity of different surface processes in river and lake waters. In: Abstracts of the *Ukrainian conference with international participation «Chemistry, Physics and Technology of Surface»*, October 11-12, 2023, Kyiv, Ukraine, p. 151.
<https://drive.google.com/file/d/1nBmxAKF9UJFWeEocCme5DTWkvW50Jk8T/view?pli=1>

7.2. în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova)

7.3. în lucrările conferințelor științifice naționale cu participare internațională

1. POVAR, I., SPINU, O. Chemical synergism defined insights into complex interactions. In: Book of Abstracts of the *Scientific seminar with international participation „Advanced materials to reduce the impact of toxic chemicals on the environment and health (ADMATEH)”*, September 21, 2023, Chisinau, R. Moldova, online event, p. 10. ISBN 978-9975-62-559-3. <https://doi.org/10.19261/admateh.2023.ab02>.
2. POVAR, I., SPINU, O. Using buffer theory to assess ionic pollutant reduction in soils. In: Book of Abstracts of the *Scientific seminar with international participation „Advanced materials to reduce the impact of toxic chemicals on the environment and health (ADMATEH)”*, September 21, 2023, Chisinau, R. Moldova, online event, p. 17. ISBN 978-9975-62-559-3. <https://doi.org/10.19261/admateh.2023.ab09>.
3. POVAR, I., SPINU, O. Assessing the thermodynamic equilibria in soils. In: Book of Abstracts of the *Scientific seminar with international participation „Advanced materials to reduce the impact of toxic chemicals on the environment and health (ADMATEH)”*,

- September 21, 2023, Chisinau, R. Moldova, online event, p. 38. ISBN 978-9975-62-559-3. <https://doi.org/10.19261/admateh.2023.ab29>.
4. SHEPEL, D., SPATARU, P., VISNEVSCHI, A. Anammox as a method for removing nitrogen compounds from wastewater. In: Abstract Book of the *National Conference with international participation „Natural sciences in the dialogue of generations”*, September 14-15, 2023, Chisinau, Republic of Moldova, p. 180. ISBN 978-9975-3430-9-1. http://agarm.md/wp-content/uploads/2023/09/ABSTRACT-BOOK_2023.pdf
 5. SPATARU, P., VIȘNEVSCHI, A., POVAR, I., & SANDU, M. Evaluating the impact of aquatic pollutants through laboratory simulations with ammonium initiation: a methodological approach. In: Proceedings of the scientific seminar with international participation “*Advanced materials to reduce the impact of toxic chemicals on the environment and health*”, September 21, 2023, Chisinau, R. Moldova, p. 28. ISBN 978-9975-62-559-3. <https://doi.org/10.19261/admateh.2023.ab20>.
 6. SPATARU, P., FERNANDEZ, F., SPATARU, T., & POVAR, I. Correlation between rainwater chemical composition and its erosion properties. In: Proceedings of the scientific seminar with international participation “*Advanced materials to reduce the impact of toxic chemicals on the environment and health*”, September 21, 2023, Chisinau, R. Moldova, p. 40. ISBN 978-9975-62-559-3. <https://doi.org/10.19261/admateh.2023.ab31>.
 7. SPATARU, P. Sorptive properties of subaquatic sediment fractions in a eutrophicated lake. In: Proceedings of the scientific seminar with international participation “*Advanced materials to reduce the impact of toxic chemicals on the environment and health*”, September 21, 2023, Chisinau, R. Moldova, p. 41. ISBN 978-9975-62-559-3. <https://doi.org/10.19261/admateh.2023.ab32>.
 8. VISNEVSCHI, A. Exploring innovative technological schemes for optimizing nitrogen separation in the wastewater treatment process at medium-scale stations. In: Abstract Book of the *National Conference with international participation „Natural sciences in the dialogue of generations”*, September 14-15, 2023, Chisinau, Republic of Moldova, p. 193. ISBN 978-9975-3430-9-1. http://agarm.md/wp-content/uploads/2023/09/ABSTRACT-BOOK_2023.pdf

7.4. în lucrările conferințelor științifice naționale

8. Alte lucrări științifice (recomandate spre editare de o instituție acreditată în domeniu)

- 8.1. cărți (cu caracter informativ)
- 8.2. enciclopedii, dicționare
- 8.3. atlase, hărți, albume, cataloage, tabele etc. (ca produse ale cercetării științifice)

9. Brevete de invenții și alte obiecte de proprietate intelectuală, materiale la saloanele de invenții

1. H O T Ă R Ă R E nr. 10319 din 2023.09.19 privind acordarea brevetului de invenție de scurtă durată: **Procedeu de tratare a nămolului activ provenit în urma epurării apelor reziduale.** SPATARU Petru, MD; VIȘNEVSCHI Alexandru, MD; SPÎNU Oxana, MD; SPĂTARU Tudor, MD; POVAR Igor, MD.
2. **Medalia de argint:** SPATARU, P., VISNEVSCHI, A., SPINU, O., SPATARU, T., POVAR, I. *Treatment procedure of activated sludge from wastewater.* In: Proceedings of the 15th Edition of EUROINVENT - European Exhibition of Creativity and Innovation, 11-13 May, 2023, Iași, Romania, vol. 15, MD 74, pp. 149-150. ISSN Print: 2601-4564. https://www.euroinvent.org/cat/EUROINVENT_2023.pdf
3. **Medalia de aur:** SPATARU, P., VISNEVSCHI, A., SPINU, O., SPATARU, T., POVAR, I. *De la pierdere la beneficiu: transformarea flotării parazite într-un proces avantajos de concentrare a solidului organic din nămolul activ.* In: Salonul Internațional de Invenții și Inovații „Traian VUIA”, ediția a IX-a, 15-17 iunie, 2023, Timișoara, România.
4. **Medalia de aur:** SPATARU, P., VISNEVSCHI, A., SPINU, O., SPATARU, T., POVAR, I. *Proces inovator pentru gestionarea nămolului activ generat în tratarea apelor uzate.* In: Salonul Internațional al Cercetării Științifice, Inovării și Inventicii PRO INVENT, ediția a XXI-a, 25-27 octombrie 2023, Cluj-Napoca, România, p. 226. ISSN 3008 - 458X. <https://proinvent.utcluj.ro/img/catalogs/2023.pdf>
5. **GOLD MEDAL - Compartment I: Inventions, Plant Varieties, Industrial Design.** Tudor Lupașcu, MD; Tatiana Mitina, MD; Tatiana Goreacioc, MD; Elena Culighin, MD; Silvia Cibotaru, MD; **Igor Povar**, MD; Pavlo Demchenko, UA; Kostiantyn Kozlov, UA; Oleksandr Voitko, UA. I.A.14 Procedeu de oxidare a pectinei. In: EIS INFOINVENT 2023. <https://infoinvent.md/virtual-stands/>

10. Lucrări științifico-metodice și didactice

- 10.1. Manuale pentru învățământul preuniversitar (aprobate de ministerul de resort)
 - 10.2. Manuale pentru învățământul universitar (aprobate de consiliul științific /senatul instituției)
 - 10.3. Alte lucrări științifico-metodice și didactice
1. BOGDEVICI, O. Fingerprinting method for identifying the suspended sediment source. In: *Innovative Technologies in the Assessment of Soil Erosion and Sediments in Moldova: Baltata River basin.* Eco-TIRAS, 2023, pp. 65–75. <https://www.researchgate.net/publication/370844187>

11. Articole de popularizare a științei

Executarea devizului de cheltuieli,
conform anexei nr. 2.3 din contractul de finanțare pentru anul 2023
Cifrul proiectului:20.80009.7007.20

Cheltuieli, mii lei				
Denumirea	Cod		Anul de gestiune	
	Eco (k6)	Aprobat	Modificat +/-	Precizat
Remunerarea muncii angajaților conform statelor	211180	1533.1		1533.1
Contribuții de asigurări de stat obligatorii	212100	367.9		367.9
Deplasări în interes de serviciu prin țară	222710	41.0	-11,6	29,4
Deplasări în interes de serviciu peste hotare	222720	75.1		75.1
Servicii de editare	222910	5.0		5.0
Indemnizații pentru incapacitate temp.de muncă	273500	13,5		13,5
Alte prestații sociale ale angajatorilor	273900		+55,0	55,0
Cheltuieli curente neatribuite la alte categorii	281900	19,0	-10,0	9,0
Procurarea mașinilor și utilajelor	314110	20,0	-2,9	17,1
Procurarea materialelor pentru scopuri științifice	335110	29,3	+24,5	53,8
Total		2103,9	+55,0	2158,9

Rectorul

ȘAROV Igor

(numele, prenumele)

Contabil șef

COJOCARU Liliana

(numele, prenumele)

Conducătorul de proiect

POVAR Igor

(numele, prenumele)



Data: _____

LȘ

Componența echipei conform contractului de finanțare 2023 (Institutul de Chimie al USM)
Cifrul proiectului 20.80009.7007.20

Echipa proiectului conform contractului de finanțare (la semnarea contractului)						
Nr	Nume, prenume (conform contractului de finanțare)	Anul nașterii	Titlul științific	Norma de muncă conform contractului	Data angajării	Data eliberării
1.	Povar Igor	1961	Dr. hab.	1,0	03.01.2022	-
2.	Spătaru Petru	1954	Dr.	1,0	03.01.2022	-
3.	Șepeli Diana	1979	Dr.	1,0	03.01.2022	-
4.	Rusu Maria	1959	-	1,0	03.01.2022	-
5.	Spînu Oxana	1980	-	1,0	03.01.2022	-
6.	Pintilie Boris	1948	-	1,0	03.01.2022	-
7.	Climova (Vieru) Ecaterina	1990	-	1,0	03.01.2022	-
8.	Spătaru Tudor	1951	Dr.	1,0	03.01.2022	-
9.	Vișnevschi Alexandru	1964	-	1,0	03.01.2022	-
10.	Bogdevici Oleg	1963	Dr.	1,0	03.01.2022	-
11.	Cadociniov Oleg	1977	-	0,5	03.01.2022	-
12.	Grigoraș Marina	1959	-	1,0	03.01.2022	-
13.	Culighin Elena	1989	-	1,0	03.01.2022	-
14.	Nicolau Elena	1980	-	1,0	03.01.2022	-
15.	Ceban (Gînsari) Irina	1991	Dr.	0,5	02.01.2023	31.10.2023
16.	Tataru Elena	1987	-	0,5	02.01.2023	31.10.2023

Ponderea tinerilor (%) din numărul total al executorilor conform contractului de finanțare **25%**

Modificări în componența echipei pe parcursul anului 2023					
Nr	Nume, prenume	Anul nașterii	Titlul științific	Norma de muncă conform contractului	Data angajării
1.					

Ponderea tinerilor (%) din numărul total al executorilor **25%**

Rectorul

ȘAROV Igor

(numele, prenumele) (semnătura)

Contabil șef

COJOCARU Liliiana

(numele, prenumele) (semnătura)

Conducătorul de proiect

POVAR Igor

(numele, prenumele) (semnătura)

Data: _____

LȘ



**Executarea devizului de cheltuieli,
conform anexei nr. 2.3 din contractul de finanțare pentru anul 2023**

Institutul de Microbiologie și Biotehnologie al Universității Tehnice din Moldova

Cifrul proiectului: 20.80009.7007.20

Cheltuieli, mii lei				
Denumirea codurilor economice	Cod		Anul de gestiune	
	Eco (k6)	Aprobat	Modificat +/-	Precizat
Remunerarea muncii angajaților conform statelor	211180	122,8		122,8
Contribuții de asigurări sociale de stat obligatorii (24%)	212100	29,5		29,5
Deplasări de serviciu în interiorul țării	222710			
Deplasări de serviciu peste hotare	222720			
Servicii editoriale	222910			
Servicii de cercetări științifice contractate	222930			
Servicii neatribuite altor aliniate	222990			
Cheltuieli curente neatribuite la alte categorii	281900			
Procurarea mașinilor și utilajelor	314110			
Procurarea combustibilului, carburanților	331110			
Procurarea produselor alimentare	333110			
Procurarea materialelor pentru scopuri didactice, științifice și alte scopuri	335110			
Procurarea materiale de uz gospodăresc și rechizite de birou	336110			
Procurarea altor materiale	339110			
TOTAL		152,3		152,3

Rector U.T.M.

(semnătura)

dr. hab. Viorel BOSTAN

(numele, prenumele)

Contabil (economist)

(semnătura)

Victoria IOVU

(numele, prenumele)

Conducătorul de proiect

(semnătura)

dr. hab. Igor POVAR

(numele, prenumele)

Data:



Componența echipei proiectului conform contractului de finanțare 2023

Institutul de Microbiologie și Biotehnologie al Universității Tehnice din Moldova

Cifrul proiectului 20.80009.7007.20


Echipea proiectului conform contractului de finanțare (la semnarea contractului) pentru a.2023						
Nr	Nume, prenume (conform contractului de finanțare)	Anul nașterii	Titlul științific	Norma de muncă conform contractului	Data angajării	Data eliberării
1.	Rastimeșina Inna	1975	dr.	0,50	03.01.2023	31.12.2023
2.	Postolachi Olga	1980	dr.	0,25	03.01.2023	31.12.2023
3.	Vorona Valentina	1990	f-grad	0,25	03.01.2023	07.11.2023

Ponderea tinerilor (%) din numărul total al executorilor conform contractului de finanțare	33,3
--	------

Modificări în componența echipei pe parcursul anului 2023					
Nr	Nume, prenume	Anul nașterii	Titlul științific	Norma de muncă conform contractului	Data angajării
1.					
2.					

Ponderea tinerilor (%) din numărul total al executorilor la data raportării	33,3
---	------

Rector U.T.M.


 (semnătura)

dr. hab. Viorel BOSTAN

(numele, prenumele)

Contabil (economist)


 (semnătura)

Victoria IOVU

(numele, prenumele)

Conducătorul de proiect


 (semnătura)

dr. hab. Igor POVAR

(numele, prenumele)



MINISTERUL
MEDIULUI
AL REPUBLICII MOLDOVA



MINISTRY
OF ENVIRONMENT
OF THE REPUBLIC OF MOLDOVA

MD 2004, mun. Chișinău, bd Ștefan cel Mare și Sfânt, 162, tel. 022 20 45 87, e-mail: cancelaria@mediu.gov.md

10.04.2023 Nr. 08-07/677

La nr. _____ din _____

Institutul de Chimie

Stimată Doamnă Director Prof., dr. hab. Aculina ARÎCU,

Ministerul Mediului apreciază contribuția esențială adusă de cercetătorul științific dl. Alexandru Vișnevschi din cadrul Institutului de Chimie la elaborarea și examinarea *Regulamentului privind cerințele de colectare, epurare și deversare a apelor uzate în sistemul de canalizare/și sau emisare pentru localitățile urbane și rurale.*

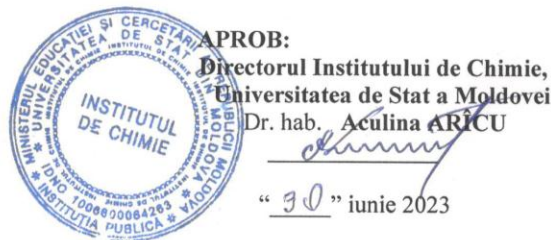
În scopul îmbunătățirii prevederilor Regulamentului menționat supra, prin Ordinul Ministerului Mediului nr. 94 din 10 noiembrie 2022 a fost creat Grupul de lucru, în cadrul căruia dl Vișnevschi a jucat un rol proeminent. În procesul de examinare dlui a propus o serie de soluții utile referitoare la aspecte precum: (1) formula de calcul pentru plățile suplimentare la depășirea CMA a poluanților la evacuarea apelor uzate în sistemul public de canalizare; (2) laboratoarele; (3) termenul prescripțiilor; (4) condițiile de amplasare și cerințe pentru stațiile de epurare/preepurare, (5) concentrațiile maxim admisibile; (6) gestionarea nămolurilor.

Grupul de lucru a fost repartizat în grupuri tematice pentru fiecare dintre problemele identificate și s-a concentrat pe examinarea, propunerea și elaborarea soluțiilor. În acest context, implicarea activă a dlui Vișnevschi și contribuția acestuia au fost esențiale pentru atingerea obiectivelor noastre.

Ministerul Mediului promovează consolidarea relațiilor dintre mediul științific și domeniile de activitate ale ministerului, în acest sens apreciază rolul important jucat de Institutul de Chimie și de cercetătorul științific dl Alexandru Vișnevschi în acest proces și contăm pe continuarea colaborării constructive și fructuoase pe viitor.

Ministru

Iordanca-Rodica IORDANOV



ACT

de implementare a schemei tehnologice de preepurare a apelor uzate industriale provenite de la producția de produse lactate și înghețată de la "Sandrilliona" SRL, or. Ialoveni

În cadrul fabricii S.C. "Sandrilliona" S.R.L., a fost montată o instalație de preepurare a apelor uzate industriale provenite de la producția de înghețată. Această instalație a fost furnizată de către producătorul "Euromarket" SRL din orașul Iași, România. Instalația funcționează prin procesul de preepurare prin flotare cu pre-tratare chimică, având scopul de a elimina eficient grăsimile, materiile în suspensie și alți poluanți specifici producției lactate.

Schema tehnologică de pre-tratare chimică, elaborată și recomandată de către "Euromarket" SRL, implică utilizarea unor substanțe chimice precum sulfat de aluminiu sub formă de pulbere (50% Al_2O_3), un floclant cationic numit "Dry Flock 650" și hidroxid de sodiu (sodă caustică sub formă de solzi) pentru ajustarea pH-ului. După teste și experimente realizate pe instalație, s-a constatat că cantitatea necesară de coagulant pentru o zi de funcționare este de 40 kg, cantitatea de floclant necesară este de 0.3 kg, iar cantitatea de sodă caustică necesară este de aproximativ 45-50 kg, într-un volum zilnic de apă tratată de 120-130 m³.

Pentru a optimiza consumul de reactivi, au fost efectuate mai multe titrări potențimetrice, care au demonstrat că apele uzate supuse tratării au o capacitate de tamponare foarte mare în intervalul de pH 6.3-6.5. Ca urmare, este necesară o cantitate mare zilnică de sodă caustică pentru a ajusta pH-ul la valorile de 7.8-8.0, care sunt indispensabile pentru ca coagulantul $Al_2(SO_4)_3$ să funcționeze eficient.

Au fost investigate proprietățile altor coagulanți disponibili pe piața reagenților industriali, precum $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Al_n(OH)_{(3n-m)}Cl_m$ (polialuminiu clorit), în intervalul de valori eficiente ale pH-ului. De asemenea, au fost realizate teste de probă pentru procesele de coagulare-floculare în combinație cu diferiți floclanți precum "SuperFlock", "DryFlock" și "FR8564", la diverse valori ale pH-ului.

În cadrul analizei proprietăților de coagulare-floculare și a testelor practice, s-a dezvoltat o recomandare pentru schema tehnologică de pre-tratare chimică în vederea eliminării substanțelor flotante din apele uzate generate de producția întreprinderii S.C. "Sandrilliona" SRL. Această recomandare implică utilizarea $Al_n(OH)_{(3n-m)}Cl_m$ ca și coagulant, având un interval de pH eficient între 5 și 9, împreună cu floclantul "FR8564". În cazul în care pH-ul scade sub 5.5 (ceea ce reprezintă situații extrem de rare, dar considerate în cadrul experimentelor), se recomandă adăugarea de sodă caustică. Rezultatele studiului au fost testate pe instalația industrială de flotare, furnizată de producătorul "Euromarket" SRL, care este montată la S.C. "Sandrilliona" SRL și funcționează la un debit de 8.8 m³/h (210 m³/zi).

Rezultatele testărilor industriale au demonstrat că schema tehnologică propusă permite o reducere mai mare a poluanților din apele uzate în comparație cu rata propusă de producătorul echipamentului și tehnologiei "Euromarket" SRL, în special în ceea ce privește Consumul chimic de oxigen (CCO_{Cr}) și Consumul biochimic de oxigen (CBO₅). Detaliile acestor rezultate pot fi vizualizate în Tabelele 1 și 2.

Tabelul 1

	Indicatori de calitate			
	Materii în suspensie (MS)	Consum chimic de oxigen (CCO _{Cr})	Consum biochimic de oxigen (CBO ₅)	Grăsimi
*Influentul, mg/L	838,6	3060,3	1550,3	371
**Efluentul E, mg/L	251,58	2448,24	1240,24	74,2
Randament de tratare, %	70	20	20	80
***Efluentul R ₁ , mg/L	255	1820	1010	82
Randament de tratare, %	70	41	35	78
****Efluentul R ₂ , mg/L	247,4	751,9	710,2	23,2
Randament de tratare, %	70	75	54	94
Randament mediu de tratare după metoda recomandată, %	70	58	45	86

* indicii testelor conform raportului de încercare al Laboratorului investigații de mediu (amonte stației de pre-epurare).

** conform Randamentului de tratare prevăzut de producătorul utilajului și tehnologiei "Euromarket" SRL (în aval de stația de pre-epurare).

*** indicii testelor conform raportului de încercare al Laboratorului investigații de mediu (în aval de stația de pre-epurare).

**** indicii testelor conform raportului de încercare al Laboratorului central de ape uzate S.A. "Apă-Canal Chișinău" (în aval de stația de pre-epurare).






Tabelul 2

Indicatori de calitate	Randament de tratare "Euromarket" SRL	Randament de tratare propus
Materii solide in suspensie (MSS)	80-70%	70%
Consum chimic de oxigen CCO _{Cr})	20%	58%
Consum biochimic de oxigen (CBO ₅)	20%	45%
Grăsimi	90-50%	86%

Schema tehnologică de pre-tratare chimică, elaborată și recomandată de grupul de cercetători ai Laboratorului "Metode Fizico-chimice de cercetare și analiză" al Institutului de Chimie al Universității de Stat din Moldova, implică utilizarea unor substanțe specifice. Coagulantul utilizat este $Al_n(OH)_{(3n-m)}Cl_m$ (polialuminiu clorid) sub formă de soluție (cu conținut de 18% Al_2O_3), însoțit de un floclant cationic denumit "FR8564" sub formă de pulbere și de hidroxid de sodiu (sodă caustică sub formă de solzi) pentru ajustarea pH-ului. În urma testelor și experimentelor efectuate pe instalație, s-a constatat că cantitatea necesară de coagulant pentru o zi de funcționare este de 43 kg, cantitatea de floclant necesară este de 0.25 kg, iar utilizarea de sodă caustică este practic exclusă (doar în cazul unui pH sub 5.5, care reprezintă situații extrem de rare și consum neglijabil) la un volum zilnic de apă tratată de 120-130 m³.

Implementarea schemei tehnologice propuse a condus la o reducere semnificativă a costurilor operaționale referitoare la procurarea reactivelor de coagulare-floclare în comparație cu propunerea producătorului de echipament și tehnologie "Euromarket" SRL. Costurile au fost reduse de la 1898 lei/zi la 506 lei/zi, ceea ce se traduce printr-o economie efectivă de 508 mii lei pe an.

Executorii procesului de implementare, grupul de cercetători ai Laboratorului "Metode Fizico-chimice de cercetare și analiză", Institutului de Chimie al Universității de Stat din Moldova:

Cercetător științific		Alexandru Vișnevschi
Cercetător științific coordonator, doctor în chimie		Petru Spătaru
Cercetător științific		Oxana Spînu
Cercetător științific		Boris Pintilie
Șef laborator, doctor habilitat în chimie		Igor Povar

APROB:
Directorul general,
"Floreni" S.R.L.

Stela Bulgaru

"10" octombrie 2023


APROB:
Directorul Institutului de Chimie
al Universității de Stat din Moldova



Dr. hab. Aculina ARÎCU



"19" octombrie 2023

ACT

de elaborare a schemei tehnologice de pre-epurare a apelor uzate industriale provenite de la producția de carne de pasăre de la "Floreni" SRL

În cadrul companiei "Floreni" S.R.L., a fost instalată o unitate de pre-epurare a apelor uzate industriale provenite din producția de carne de pasăre. Această instalație a fost furnizată de către producătorul "Euromarket" SRL, cu sediul în orașul Iași, România. Această unitate funcționează prin intermediul unui proces de pre-epurare prin flotare cu pre-tratare chimică, având scopul de a elimina eficient grăsimile, materiile în suspensie și alți poluanți specifici producției. Schema tehnologică de pre-tratare chimică, dezvoltată și recomandată de către "Euromarket" SRL, implică utilizarea unor substanțe chimice specifice, cum ar fi pulberea de sulfat de aluminiu (cu o concentrație de 17,6% Al_2O_3), floculantul cationic denumit "SUPERFLOC C-495HMW" și soluția de hidroxid de sodiu (sodă caustică cu o concentrație de 49%) pentru ajustarea pH-ului. Pe baza testelor și experimentelor efectuate pe instalație, s-a constatat că cantitatea necesară de coagulant pentru tratarea unui metru cub de ape uzate este de 1,5 kg, cantitatea de floculant necesară este de 0,003 kg, iar cantitatea de sodă caustică necesară este de aproximativ 0,73 kg. Pentru volumul de apă tratată de 200 m³ sunt necesare reactivele din Tabelul 1:

Tabelul 1

Reactivele, concentrațiile lor, prețul estimativ și costul acestora per zi după schema recomandată de către "Euromarket" SRL

Substanța	Concentrația %	Masa necesara, kg	Prețul estimativ, lei	Costul substanței necesare per zi, lei
Coagulant formă de pulbere $Al_2(SO_4)_3$	17,0	300,0	11,5	3450,0
Floculant formă de pulbere, "SUPERFLOC C-495HMW"	100,0	0,6	175,0	105,0
Sodă caustică, soluție, NaOH	49,0	146,0	29,5	4307,0
			SUMA	7862,0

Pentru a optimiza consumul de reactivi, au fost efectuate mai multe titrări potențiometrice, care au demonstrat că apele uzate supuse tratării au o capacitate de tamponare foarte mare în intervalul de pH 6.8-7.5. Ca urmare, este necesară o cantitate semnificativă de sodă caustică zilnic pentru a ajusta pH-ul la valorile de 7.8-8.0.

De asemenea, au fost investigate proprietățile altor coagulanți disponibili pe piața reactivelor industriale, cum ar fi FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ și polialuminiu clorid ($\text{Al}_n(\text{OH})_{(3n-m)}\text{Cl}_m$), în intervalul de pH-ului la care aceștia sunt eficienți. În plus, s-au efectuat teste de probă pentru procesele de coagulare-floculare în combinație cu diferiți floculanți precum "SuperFlock", "DryFlock" și "FR8564", la diferite valori ale pH-ului, pentru a determina cel mai eficient proces de tratare a apelor uzate.

În urma analizei proprietăților de coagulare-floculare și a testelor practice, s-a elaborat o recomandare pentru optimizarea schemei tehnologice de pre-tratare chimică, cu scopul de a îndepărta substanțele flotante din apele uzate generate în cadrul producției la întreprinderea "Floreni" SRL. Această recomandare presupune utilizarea FeCl_3 ca agent coagulant, având un pronunțat efect decolorant și oxidant asupra substanțelor coloidale, în combinație cu floculantul "SUPERFLOC C-495HMW". În situații excepționale în care pH-ul scade sub 5.5 (ceea ce s-a dovedit a fi rar, dar a fost inclus în experimente), se recomandă adăugarea de sodă caustică. Rezultatele acestui studiu au fost validate pe instalația industrială de flotare furnizată de către producătorul "Euromarket" SRL, instalată la "Floreni" SRL și operând la un debit de $35 \text{ m}^3/\text{h}$ ($200\text{-}500 \text{ m}^3/\text{zi}$).

Schema tehnologică de pre-tratare chimică, dezvoltată și recomandată de grupul de cercetători din Laboratorul "Metode Fizico-chimice de cercetare și analiză" al Institutului de Chimie al Universității de Stat din Moldova, implică utilizarea unor substanțe specifice. Coagulantul utilizat este FeCl_3 sub formă de soluție (cu o concentrație de 40%), însoțit de floculantul cationic denumit "SUPERFLOC C-495HMW" sub formă de pulbere. În urma testelor și experimentelor realizate pe instalație, s-a constatat că cantitatea necesară de coagulant pentru o tură de funcționare este de 120 kg, cantitatea de floculant necesară este de 1.2 kg, iar utilizarea de sodă caustică este practic exclusă la un volum de apă tratată de 200 m^3 . Pentru volumul de apă tratată de 200 m^3 sunt necesare reactivile din Tabelul 2:

Tabelul 2

Reactivile, concentrațiile lor, prețul estimativ și costul acestora per zi după schema recomandată de către grupul de cercetători din Laboratorul "Metode Fizico-chimice de cercetare și analiză" al Institutului de Chimie al Universității de Stat din Moldova

Substanța	Concentrația %	Masa necesara, kg	Prețul estimativ, lei	Costul substanței necesare per zi, lei
Coagulant sub formă de soluție FeCl_3	40,0	120,0	8,0	960,0
Floculant sub formă de pulbere "SUPERFLOC C-495HMW"	100,0	1,2	175,0	210,0
			SUMA	1170,0

Rezultatele testelor industriale au confirmat că schema tehnologică propusă aduce o reducere semnificativă a costurilor pentru substanțele de pretratare chimică, menținând totuși eficacitatea eliminării poluanților din apele uzate. Această reducere de costuri este notabilă în comparație cu rata propusă inițial de producătorul echipamentului și tehnologiei "Euromarket" SRL, în special în ceea ce privește Materiile în Suspensie, Fosforul total și agenții de suprafață anionici, la care rata de utilizare se înregistrează în mod semnificativ. Detaliile acestor rezultate pot fi consultate în Tabelul 3.

Tabelul 3

Rezultatele investigațiilor de laborator și rata de eliminare a poluanților

Parametrul de calitate, mg/L	În conformitate cu schema propusa de producător "Euromarket" SRL			În conformitate cu schema propusa de LMFCCA, Institutul de Chimie al USM		
	Influent	efluent	Rata de eliminare	Influent	efluent	Rata de eliminare
pH	6,89	6,58	4,5	6,75	6,26	7,3
Materii în suspensie	1078,5	248,2	77,0	564	33	94,1
Consum chimic de oxigen CCO-Cr	5381,3	1079,2	79,9	2744,1	785,1	71,4
Consum biochimic de oxigen, CBO ₅	2526,1	611,1	75,8	1281	376	70,6
Cloruri, (Cl ⁻)	981,3	811,9	17,3	616,7	832,1	-34,9
Azot amoniacal, (NH ₄ ⁺)	120,1	51	57,5	85	35,6	58,1
Fosfor total, (P _{tot})	27,4	2,5	90,9	26	0,55	97,9
Agent de suprafață anionic	3,69	1,32	64,2	0,52	0,14	73,1

* -indicii testelor conform rapoartelor de încercare al Laboratorului investigații de mediu

Implementarea ulterioară a schemei tehnologice propuse a dus la o reducere semnificativă a costurilor operaționale legate de achiziționarea reactivelor pentru coagulare și floculare, în comparație cu propunerea făcută de producătorul echipamentului și tehnologiei "Euromarket" SRL. Astfel, costurile au fost reduse de la 7862 lei pe zi la 1170 lei pe zi, ceea ce se traduce printr-o economie efectivă de 2088 mii lei pe an.

Recomandările privind utilizarea și operația schemei noi de pretratare chimică sunt atașate în ANEXA 1.

Executorii procesului de elaborare, grupul de cercetători ai Laboratorului "Metode Fizico-chimice de cercetare și analiză" al Institutului de Chimie al Universității de Sat din Moldova:

Cercetător științific (conducătorul grupului)

Alexandru Vișnevschi

Cercetător științific coordonator, doctor în chimie

Petru Spătaru

Cercetător științific

Oxana Spînu

Șef laborator, doctor habilitat în chimie

Igor Povar



EUROINVENT

EUROPEAN EXHIBITION OF CREATIVITY AND INNOVATION

IASI - ROMÂNIA



15^{EDITION}

DIPLOMA



under the patronage of
MINISTERUL CERCETĂRII,
INOVARII ŞI DIGITALIZĂRII

2023

SILVER MEDAL

is awarded to:

TREATMENT PROCEDURE OF ACTIVATED SLUDGE FROM WASTEWATER

Petru SPATARU, Alexandru VISNEVSCHI, Oxana SPINU Tudor SPATARU,
Igor POVAR



President of International Jury
Prof.Dr.Eng. Mohd Mustafa Al Bakri ABDULLAH

President of Scientific Committee
Prof. Dr. Ion SANDU

May 13, 2023





Agencia Națională de Asigurare a Calității în Educație și Cercetare



BREVET

Nr. 58

se conferă

Medalia

„Promotor al culturii calității în educație și cercetare”,

Gradul I

Domnului Igor Iovar

Ordinul Președintelui Consiliului de Conducere al
Agenției Naționale de Asigurare a Calității în
Educație și Cercetare

Nr. 28-A din 04.04.2023

Președinte

Andrei CHICIUC

