

ACADEMIA OAMENILOR DE ȘTIINȚĂ DIN ROMÂNIA (AOȘR)

Str. Ilfov nr.3, Sector 5, București

RAPORT DE CERCETARE

la

Proiectul de Cercetare Postdoctorală: "Metode fizico-chimice și spectrometrice aplicate în vederea implementării unor tehnici de eliminare a metalelor grele și de recuperare a fosforului din nămolurile rezultate din stațiile de epurare apă uzată"

Perioada de realizare: 01.10.2021 - 12.12.2021

Termen final de depune a raportului

la Secretarul Comisiei Științifice de Recepție a Lucrărilor

de la sediul AOȘR: 03.12.2021

Responsabil proiect: Dr. Andrei CHILIAN

Din partea AOȘR, Secția de Fizică,

Coordonator științific:

MT Prof. univ. dr. Ion V. POPESCU

Raport întocmit de:

Dr. Andrei CHILIAN

BUCUREȘTI

-2021-

“Every great and deep difficulty bears in itself its own solution. It forces us to change our thinking in order to find it.”

Niels Bohr

CUPRINS

INTRODUCERE	4
CAPITOLUL 1. RISCURILE LEGATE DE NĂMOLUL REZULTAT DIN EPURAREA APELOR UZATE	5
1.1. Riscul contaminării cu metale grele	5
1.2. Riscul contaminării cu acrilamidă	5
1.3. Riscul contaminării cu organisme patogene	6
1.4. Riscul contaminării cu medicamente, inclusiv antibiotice	7
CAPITOLUL 2. PARTEA EXPERIMENTALĂ	9
2.1. Determinările efectuate pe nămol	10
2.2. Extracția în mediu acid	11
2.3. Neutralizarea/Precipitarea fracționată cu un agent bazic	13
2.4. Tehnicile analitice folosite	14
2.4.1. <i>Spectrometria de fluorescență de raze X</i>	14
2.4.2. <i>Spectrometria de absorbție atomică cu flacără (Flame-AAS)</i>	15
2.4.3. <i>Spectrofotometria UV-VIS</i>	21
2.4.4. <i>Cromatografia ionică (IC)</i>	23
2.5. Prelucrare statistică	27
CAPITOLUL 3. REZULTATE ȘI DISCUȚII	28
CAPITOLUL 4. CONCLUZII	41
BIBLIOGRAFIE	43
LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE ISI PUBLICATE/ÎN CURS DE PUBLICARE ÎN CADRUL PROIECTULUI	49

INTRODUCERE

În condițiile prezente când anumite resursele naturale devin insuficiente [1-3], omenirea, precum un ouroboros (simbol antic, care ilustrează un dragon care își mănâncă propria coadă) [4], este nevoită să recicleze produse "uzate", "învechite", "toxice" rezultate din activitatea sa pentru a-și satisface nevoia de resurse, dar și a minimiza influența negativă a acestora asupra mediului înconjurător [5-7].

Tratarea apelor uzate rezultate din activități menajere sau/și industriale [8, 9] este una din cele mai importante invenții ale omului modern, scăzând impactul negativ antropogenic fizico-chimic și biologic asupra mediului înconjurător [10-13]. Epurarea, în sine, a apelor uzate este un proces destul de complex și destul de costisitor [8, 9], mai ales că există diferite provocări pentru stațiile de epurare: metale grele [14] [15-18], paraziți intestinali [19], bacterii și virusuri patogene [20], încărcătură organică ridicată [21] [22], medicamente [23], compuși organici și anorganici ai azotului [24, 25], fosfați [25, 26], detergenți [27, 28] etc [14]. O parte semnificativă de acești poluanți este degradată în procesul de epurare, altă parte ajunge în nămol [29-31].

Nămolul rezultat în procesul de epurare produce diverse controverse privind aplicabilitatea sa [32-35]. Totuși în ultima perioadă datorită acumulării de deșeuri de nămol (așa este încadrat în diverse țări) [36-40] și de necesitatea globală de fosfor [41], redirecționează atenția oamenilor de știință asupra valorificării acestor deșeuri [42, 43].

Teoretic, administrarea defectuoasă (depozitarea, aruncarea la gropile de gunoi sau aplicarea în agricultură) a unor astfel de deșeuri poate genera costuri mult mai mari ulterioare în ceea ce privește eliminarea consecințelor [32-35, 44-46].

Astfel, prelucrarea deșeurilor de nămol generate de stațiile de epurare apă uzată prin incinerare rămâne cea mai bună soluție [19, 47-49].

Scopul acestui articol de a relata o metodologie de tratare a cenușii de nămol în mediul extrem de acid pentru a extrage fosforul și metalele grele.

Există o mulțime de riscuri legate de folosirea nămolului rezultată din epurarea apelor uzate. Cele mai multe riscuri sunt pentru agricultură (metalele grele, pericol biologic, medicamente, conținut posibil de acrilamidă).

CAPITOLUL 1.

RISCURILE LEGATE DE NĂMOLUL REZULTAT DIN EPURAREA APELOR UZATE

1.1. Riscul contaminării cu metale grele

Nămolul de la stațiile de epurare poate conține în concentrație mare diverse metale grele: Cu, Zn, Pb, Hg, As, Cr, Ni, Cd, Co, Mn, etc [14-18, 50-57].

Acest aspect este considerat principalul impediment (de către mulți autori) de a folosi nămolurile în agricultură, deși există și alte riscuri legate de acestea.

Pentru a reduce concentrația de metale grele din nămoluri au fost testate diferite metodologii: extracția directă pe probe de nămol brut (cu acizi organici [54, 56], cu acizi anorganici [17, 18, 54, 56], with ion-exchange resin [55], cu agenți de chelare [54, 56], cu compuși anorganici [54], prin bioleaching [54], prin electroreclamație [54], prin extracție cu fluide supercritice [54], by electrokinetic removal [15], by hydrothermal humidification-technique [14]), extracția pe probe de cenușă de nămol (prin tratament termochimic cu policlorura de vinil [57], prin tratament termochimic cu KCl/MgCl₂ [53]).

Extracția metalelor grele din nămolul brut nu rezolvă toate problemele legate de acesta. După extracția metalelor grele, în nămolul brut pot rămâne diverși agenți patogeni [20] și conținut variabil de compuși chimici (medicamente și alte chimicale [23]), care nu sunt doriți pe terenurile agricole. Fără o prelucrare suplimentară de dezinfecție și de distrugere a tuturor substanțelor chimice, nămolul brut este o bombă cu ceas care afectează populația prin alimentație, crescând toleranța la medicamente (mai ales a antibioticelor) a diverșilor agenți patogeni [58-64].

Printr-un management energetic (de folosire eficientă a energiei produse prin incinerarea nămolurilor [65]) și ecologic (eliminarea gazelor de combustie și valorificarea produselor rezultate din proces [47]), extracția metalelor grele din cenușa de nămol are cele mai bune perspective pentru o reciclare corectă și sănătoasă a nămolurilor.

1.2. Riscul contaminării cu acrilamidă

Deshidratarea nămolului rezultat din epurarea apelor uzate necesită aplicarea de polimeri. De cele mai multe ori în acest scop este folosită poliacrilamida [66-70].

Dacă în procesul de prelucrare a nămolului, poliacrilamida nu creează probleme, utilizarea nămolului deshidratat în agricultură (chiar dacă, teoretic, nu ar conține metale grele), produce diverse dezbateri [71, 72].

Deși poliacrilamida este destul de stabilă până la 300 °C în absența radicalilor liberi, în sol degradarea acesteia decurge sub influența a diverși factori care favorizează formarea radicalilor liberi: prezența Fe^{2+} , Fe^{3+} sau alte metale tranziționale (fierul este un component normal al multor soluri, dar și al nămolului), conținutul de sulfați, temperaturi > 50 °C (pe timp de vară solul poate ajunge la temperaturi și mai mari prin expunerea directă a luminii solare), nanoparticule de TiO_2 , pH scăzut al solului și lumina solară [73]. Astfel, prin scindarea lanțului polimeric în sol poate rezulta acrilamida, un compus foarte toxic pentru om și animale [74-77]. Deși există studii care arată ca acrilamida în sol trece în produși non-toxici, acest lucru poate dura de la câteva zile la câteva luni și mai sunt necesare studii suplimentare pentru a dovedi siguranța folosirii nămolului brut cu poliacrilamidă în agricultură.

În literatura de specialitate există diverse cercetări privind hidroliza poliacrilamidei cu formare de acrilamidă [71, 72], dar și cercetări care demonstrează formarea altor compuși prin degradarea acesteia [78].

De asemenea, interacțiunea poliacrilamidei cu mediul înconjurător prin diverse cercetări arată apariția acrilamidei în mediul înconjurător [73, 79, 80], în timp ce altele contestă acest fapt [73, 81, 82] sau nu fac referire la apariția acrilamidei în timpul degradării acestui polimer [73, 83].

Atât timp cât există studii "din ambele tabere", nu se poate afirma că folosirea nămolului cu conținut de poliacrilamidă în agricultură este total sigură.

1.3. Riscul contaminării cu organisme patogene

Nămolul este un sistem foarte complex, care ascunde și pericole de ordin biologic (helminți, bacterii, virusuri). Eliminarea sau distrugerea paraziților prin tehnicile convenționale de epurare nu poate fi asigurată în totalitate [19], deși în procesul de epurare a apei uzate > 50 % din ouăle de helminți sunt eliminate după trecerea apei uzate prin decantorul primar și > 99.99 % la trecerea apei prin decantorul secundar [84]. Astfel, este clar că ouăle de helminți ajung în nămol.

Diverse cercetări demonstrează că nici digestoarele termofilice, nici cele mezofilice nu elimină complet ouăle de helminți, deși tehnologia termofilică este superioară față de cea mezofilică în ceea ce privește eliminarea acestora [85, 86]. Oricum digestia mezofilică anaerobă la

35 °C nu este o tehnologie care poate fi folosită pentru dezinfecția nămolului. Ouăle de *Ascaris* rămân în cantitate mare după tratarea nămolului [86]. Unele studii arată că ouăle de *Ascaris* pot rezista în nămol chiar și 1825 de zile [20].

Nămolul poate conține și alți patogeni: bacterii (*Salmonella* spp., *Mycobacterium* spp., *Vibrio cholerae*, *Streptococcus*, *Staphylococcus* etc) și virusuri (enterovirusuri, rotavirus, coronavirus, adenovirusuri, virusul hepatitei A) [20]. În contextul în care în apa uzată ajung și medicamente, deci și în nămol, este clar că bacteriilor prezente le poate crește rezistența la anumite antibiotice [58, 59].

Incinerarea permite într-un mod sigur eliminarea totală a virusurilor și bacteriilor patogene, dar și a helminților.

1.4. Riscul contaminării cu medicamente, inclusiv antibiotice

Activitatea umană generează și apariția antibioticelor în apa uzată. În contextul în care 25-75 % din totalul de antibiotice consumate sunt eliminate în forma lor nemetabolizată [87], în ultimii ani se pune accent pe interacțiunea lor cu mediul înconjurător.

Deși mare accent se pune pe prelucrarea apelor uzate provenite din industria farmaceutică [88-90], concentrațiile foarte reduse din apele uzate menajere pot fi mai problematice, mai ales în cazul în care nămolul rezultat este folosit în agricultură. Acest lucru poate genera bacterii rezistente la antibiotice, iar impactul poate fi extrem de puternic [58-64].

Într-o stație de epurare din Elveția (care deservește peste 200.000 de locuitori) în fiecare oră influentul aduce până la 3 g de ofloxacin, până la 10 g de ciprofloxacin, și până la 60 g de metronidazol [91]). Concentrațiile de antibiotice în influentul unor stații de epurare din China sunt de câteva sute de ng/L pentru erythromycin-H₂O, trimethoprim, tetracycline, norfloxacin, cefalexin [92].

După unele studii, în procesul de epurare, după etapa tratamentului secundar al apei uzate randamentul de reducere a antibioticelor poate ajunge chiar și 100 % pentru sulfamethazine, sulfamethoxazole, tetracycline, ciprofloxacin, erythromycin-H₂O, trimethoprim [93], totuși unele antibiotice cum este clarithromycin rămân în concentrații destul de importante chiar și după această etapă [94]. Cum procentul de tetraciclină corelează cu reducerea concentrației de materii în suspensie [93], este clar că o cantitate însemnată de tetraciclină ajunge în nămol [95].

Studiile arată că cantități importante de antibiotice ajung în nămol [95-99].

Chiar dacă există dovezi practice de biodegradibilitate a unelor antibiotice în nămol [95, 97], problema majoră este că diverse bacterii din nămol devin rezistente la antibiotice, ceea ce este un risc major legat de aplicarea nămolului în agricultură [58-64].

Incinerarea poate rezolva nu numai problema prezenței antibioticelor în nămol, dar și poate distruge bacteriile care au obținut o anumită rezistență la antibiotice.

CAPITOLUL 2.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Nămolul folosit în studiu a fost obținut din procesul tehnologic al Stației de Epurare Târgoviște, România (o stație de epurare cu un debit mediu zilnic aproximativ $16.000 \text{ m}^3/\text{zi}$, destinată deservirii unei populații de aproximativ 100.000 echivalenți-locuitori). Eliminarea fosforului în apa uzată se face biologic, electrochimic și chimic (cu dozare de FeCl_3).

În timpul experimentului au fost parcurse mai multe etape în care au rezultat diverse fracții și produse intermediare/finite (Figura 1).

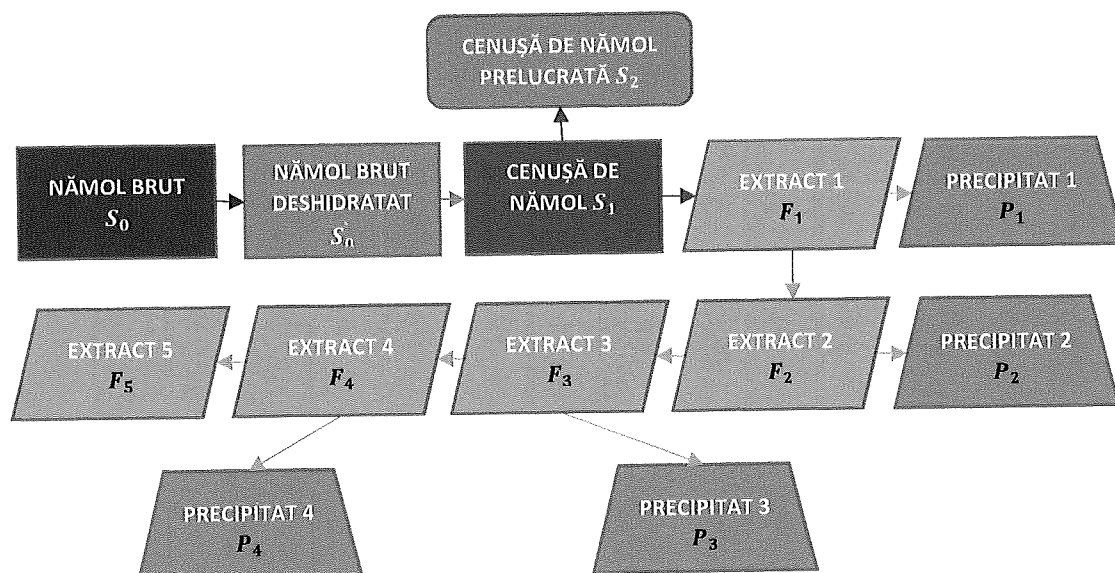


Figura 1. Schema privind fracțiile/fazele rezultate în procesul de prelucrare a nămolului brut.

Toți reactivii folosiți pentru partea experimentală a acestui studiu sunt de puritate analitică.

Pentru prezentul studiu a fost folosit un nămol final, S_0 , care a trecut de procesul de digestie mezofilică la 35°C (în vederea obținerii biogazului) și procedura de deshidratare cu polimer (poliacrilamidă cationică). Acesta are următoarele proprietăți: $18.42 \pm 0.67\%$ reziduu uscat, $81.58 \pm 0.67\%$ umiditate (Tabelul 1). De asemenea, conținutul de substanțe organice pentru S_0 este de $11.52 \pm 0.30\%$, iar conținutul de substanțe minerale este de $6.90 \pm 0.82\%$.

Conținutul de apă din S_0 a fost eliminat la 105°C până la masă constantă. Astfel, a rezultat S'_0 (Figura 2). Conținutul de materii organice din aceasta este de $62.54 \pm 3.06\%$, iar conținutul de materii minerale este de $37.46 \pm 3.06\%$.

Tabelul 1. Caracteristicile (umiditate, reziduu uscat, substanțe organice, substanțe minerale) nămolului folosit pentru experiment

	Reziduu uscat (%)	Umiditate (%)	Substanțe organice (%)	Substanțe minerale (%)
P1	17,8400	82,1600	11,4390	6,4010
P2	17,9400	82,0600	11,0887	6,8513
P3	18,6500	81,3500	11,8483	6,8017
P4	18,3300	81,6700	11,5021	6,8279
P5	19,9300	80,0700	11,1010	8,8290
P6	17,9900	82,0100	11,9076	6,0824
P7	18,2600	81,7400	11,6280	6,6320
MEDIE	18,4200 ± 0,6674	81,5800 ± 0,6674	11,5199 ± 0,3014	6,9001 ± 0,8216

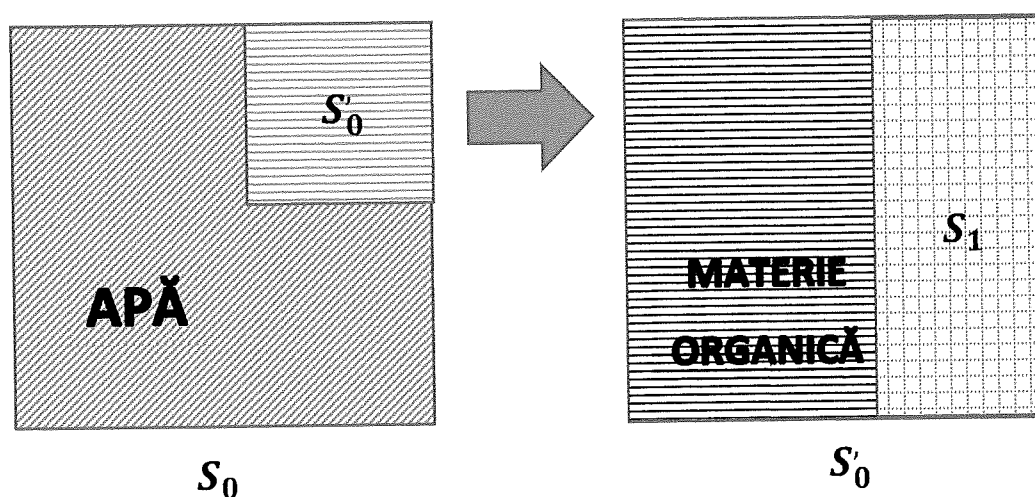


Figura 2. Reprezentare schematică a principalelor componente a fracției S_0 (apă și S'_0 , care este de fapt materia uscată) și S'_0 (materie organică și S_1 , care este de fapt materia minerală).

2.1. Determinările efectuate pe nămol

Determinările legate de umiditatea nămolului au fost efectuate la 105 °C, folosind etuva Pol-Eko SLW 115 STD (Figura 3). Probele se mențin la 105 °C până la masă constantă.

Măsurătorile de masă au fost efectuate folosind balanța analitică Mettler Toledo AG245.

Pentru determinarea umidității nămolului se folosește următoarea formulă:

$$U_{S_0} (\text{wt } \%) = \frac{[(m_{S_0} - m_{S'_0}) * 100]}{m_{S'_0}} \quad (1)$$

unde U_{S_0} - conținutul de apă din nămolul S_0 , în % de masă; m_{S_0} - masa de nămol S_0 , în grame; m'_{S_0} - masa de nămol deshidratat S'_0 , în grame.

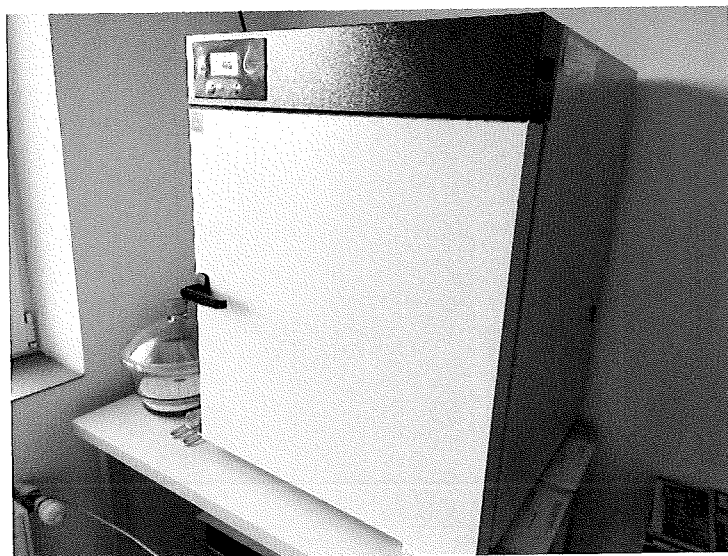


Figura 3. Etuva Pol-Eko SLW 115 STD, folosită pentru determinările de umiditate a nămolului

Determinările legate de conținutul de substanțe minerale au fost efectuate la 550 °C, folosind cuptorul de calcinare Nabertherm L9/11/B410 (Figura 4).

Pentru determinarea conținutului de substanțe minerale din nămol, probele de nămol deshidratat S'_0 au fost ținute în cuptorul de calcinare timp de 2 ore (1 oră pentru creșterea temperaturii la 550 °C și 1 oră la temperatura de 550 °C).

Pentru determinarea conținutului de substanțe minerale se folosește următoarea formulă:

$$M_{S'_0} \text{ (wt \%)} = \frac{[(m_{S'_0} - m_{S_1}) * 100]}{m_{S'_0}} \quad (2)$$

Unde $M_{S'_0}$ - conținutul de substanțe minerale din nămolul S'_0 , în wt %; m_{S_1} - masa de cenușă de nămol S_1 , în grame; m'_{S_0} - masa de nămol deshidratat S'_0 , în grame.

2.2.Extracția în mediu acid

În vederea separării fosforului și metalelor grele, proba de cenușă, S_1 , a fost supusă acțiunii acidului azotic ($\text{CHNO}_3 = 65\%$). 55.57 g de cenușă de nămol au fost tratate cu 50 mL HNO_3 ($\geq 65\%$, Merck). Amestecul rezultat a fost trecut printr-o etapă de filtrare (filtre din fibră de sticlă, diametrul porilor = 0,45 μm). Apoi, precipitatul rămas, S_2 , a fost spălat cu 250 mL HNO_3 0.06 M

(preparat din HNO_3 , $\geq 65\%$, Merck). Soluția de spălare a fost adăugată peste filtratul inițial, rezultând soluția de extract F_I .



Figura 4. Cuptorul de calcinare Nabertherm L9/11/B410, folosit pentru determinarea conținutului de substanțe minerale din nămol

Alegerea acidului azotic pentru extracție s-a bazat pe faptul că aproape toate sărurile acidului azotic, nitrații, au solubilitate mare în apă.

Volumul soluției de extract F_I a fost de aproximativ 300 mL. Acidul azotic este un acid tare, care teoretic disociază total în soluții. Totuși, în soluțiile foarte concentrate în acid determinarea pH cu un pH-metru cu electrod din sticlă nu este posibilă la $\text{pH} < 2$. Pentru astfel de soluții pH ar putea ajunge și la valori negative dacă cea mai mare parte din acid ar disocia [100]. Cum exprimarea în bază de pH nu este posibilă din cauza incapacității echipamentului de a înregistra valori corecte la $\text{pH} < 2$, a fost folosită următoarea formulă $-\lg[[\text{HNO}_3]+[\text{H}^+], \text{M}]$.

Determinările de pH au fost efectuate folosind echipamentul pH-metrul WTW 7310, cu electrod din sticlă WTW SenTix41 (Figura 5), conform ISO 10523:2008 [101].



Figura 5. pH-metrul WTW 7310, cu electrod din sticlă WTW SenTix41, folosit pentru determinarea pH-ului soluțiilor de extract F_1 - F_5

Concentrația sumară teoretică de acid azotic nedisociat, $[\text{HNO}_3]$, și de ioni de hidrogen, $[\text{H}^+]$, în soluția de extract F_1 ar fi de aproximativ 2.0 M.

Concentrațiile de diverși componenți, inclusiv metale grele, sunt afișate în Figura sub formă de $\lg(m_{\text{ion}}, \text{mg})$.

2.3. Neutralizarea/Precipitarea fracționată cu un agent bazic

Pornind de la "cea mai acidă" soluție de extract F_1 , în care toți componenții sunt dizolvați, precipitarea fracționată s-a făcut cu KOH ($\geq 85\%$, Merck).

Alegerea KOH s-a bazat pe faptul că sărurile potasiului, în general, sunt solubile în apă.

Prin adăugare de KOH ($\geq 85\%$, Merck), soluția a fost dusă la concentrația sumară teoretică de acid azotic nedisociat, $[\text{HNO}_3]$, și de ioni de hidrogen, $[\text{H}^+]$ de 2.5×10^{-1} M. La atingerea acestei concentrații, a avut loc prima separare de faze, precipitatul P_1 (care se separă prin filtrare) și soluția de extract F_2 cu volumul de 150 mL.

Prin continuarea adăugării de KOH ($\geq 85\%$, Merck), la atingerea punctului al doilea de precipitare, concentrația sumară teoretică de acid azotic nedisociat, $[\text{HNO}_3]$, și de ioni de hidrogen, $[\text{H}^+]$ este de 2.5×10^{-2} M. În această etapă rezultă 2 faze, precipitatul P_2 și soluția de extract F_3 .

Următoarea precipitare (cu KOH, $\geq 85\%$, Merck) a avut la concentrația sumară teoretică de acid azotic nedisociat, $[\text{HNO}_3]$, și de ioni de hidrogen, $[\text{H}^+]$ de 5.8×10^{-5} M (pH = 4.24). În această etapă au rezultat 2 faze, precipitatul P_3 și soluția de extract F_4 .

Ultima precipitare (cu KOH, $\geq 85\%$, Merck) a avut loc la concentrația sumară teoretică de acid azotic nedisociat, $[\text{HNO}_3]$, și de ioni de hidrogen, $[\text{H}^+]$ de 2.0×10^{-13} M (pH > 12). Au rezultat următoarele faze: precipitatul P_4 și soluția de extract F_5 .

Soluția de extract F_5 poate fi recuperată pentru reobținerea acidului azotic HNO_3 și KOH. De asemenea, dacă se elimină total metalele grele, KNO_3 poate fi folosit pentru alte scopuri (de exemplu, în agricultură).

2.4. Tehnicile analitice folosite

2.4.1. Spectrometria de fluorescență de raze X

Analiza multielementală a probelor de cenușă de nămol S_1 și S_2 a fost efectuată folosind spectrometria de fluorescență de raze X (XRF). În acest scop a fost folosit spectrometrul de fluorescență de raze X (WDXRF) Rigaku Supermini 200 (Figura 6).

Probele pentru această analiză au fost preparate amestecând câte 2 grame de probă cu 2 grame liant (Fluxana Boreox, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$). Pastilele folosite pentru analiza XRF au fost preparate din amestec probă-liant folosind presa de laborator TestChem LPR-250.

Interpretarea spectrelor a fost efectuată folosind programul de analiză semi-cantitativă SQX.

În ceea ce privește analizele pe probe solide, marele avantaj al metodelor XRF față de exemplu, AAS, ICP-MS este că nu cer mineralizarea probelor. Dacă mineralizarea nu este efectuată corect sau complet (în cazul silicaților greu degradabili), se pot furniza rezultate eronate [102, 103].

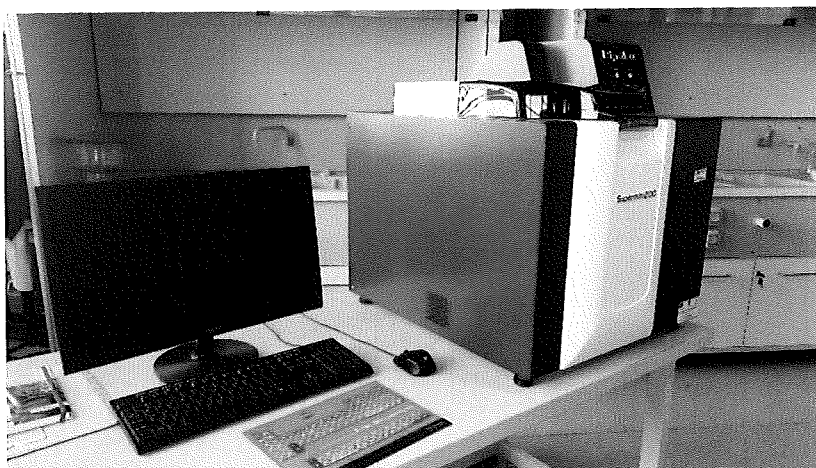


Figura 6. Spectrometrul de fluorescență de raze X (WDXRF) Rigaku Supermini 200, folosit pentru determinarea compoziției chimice a cenușii de nămol înainte, S_1 , și după extracție, S_2 .

2.4.2. Spectrometria de absorbție atomică cu flacără (Flame-AAS)

Pentru analiza monoelementală efectuată pe soluțiile de extract F_1 - F_5 a fost folosită spectrometria de absorbție atomică cu flacără (Flame-AAS). Acest lucru a fost posibil cu echipamentul PG Instruments - AA500 (Figura 7).

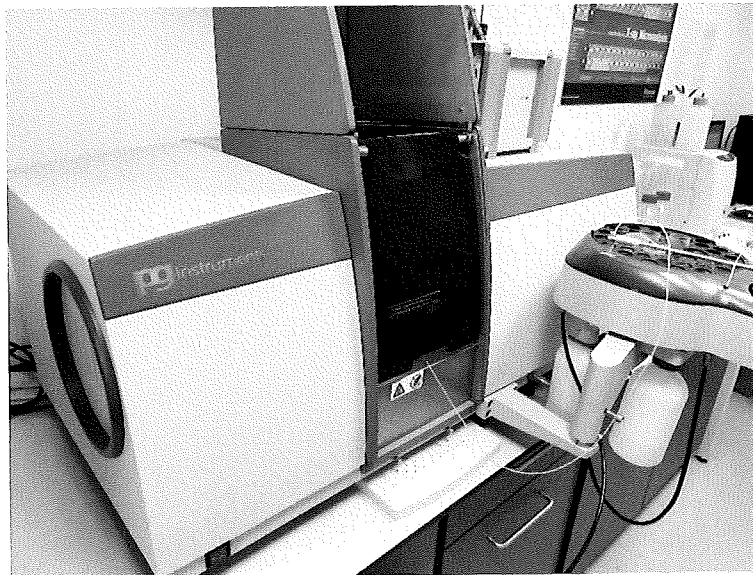


Figura 7. Spectrofotometrul de absorbție atomică cu flacără, PG Instruments - AA500, folosit pentru determinarea conținutului de metale grele (Ni, Fe, Cd, Pb, Zn, Cr, Co, Cu) în extractele F_1 - F_5 .

Prin această metoda analitică au fost analizate următoarele elemente chimice Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Fe și Cr.

Pentru prepararea soluțiilor de calibrare și pentru prepararea soluțiilor diluate ale probelor F1-F5 au fost folosiți următorii reactivi: soluție 1000 mg/l Ni (sol. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ în HNO_3 0,5 mol/l, trasabila NIST; Certipur®), soluție 1000 mg/l Cu (sol. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ în HNO_3 0,5 mol/l, trasabila NIST; 1000 mg/l Cu Certipur®), soluție 1000 mg/l Co (sol. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ în HNO_3 0,5 mol/l, trasabila NIST, 1000 mg/l Co Certipur®), soluție 1000 mg/l Zn (sol. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ în HNO_3 0,5 mol/l, trasabila NIST; Certipur®), soluție 1000 mg/l Cd (sol. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ în HNO_3 0,5 mol/l, trasabila NIST; Certipur®), soluție 1000 mg/l Pb (sol. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ în HNO_3 0,5 mol/l, trasabila NIST; Certipur®), soluție 1000 mg/l Fe (sol. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ în HNO_3 0,5 mol/l, trasabila NIST, Certipur®), 1000 mg/l Cr (sol. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ în HNO_3 0,5 mol/l, trasabila NIST, Certipur®), apă ultrapură (preparată cu Merck Millipore Direct-Q® 3 UV Water Purification System (Figura 8)) și acid azotic HNO_3 ($\geq 65\%$, Merck).



Figura 8. Sistemul de purificare apă ultrapură, Merck Millipore Direct-Q® 3 UV.

Conținutul de Co, Ni, Cu, Zn, Cd și Pb a fost determinat conform ISO 8288:1986 [104]. Curbele de calibrare folosite pentru determinarea acestor metale sunt reprezentate în Figurile 9-14.

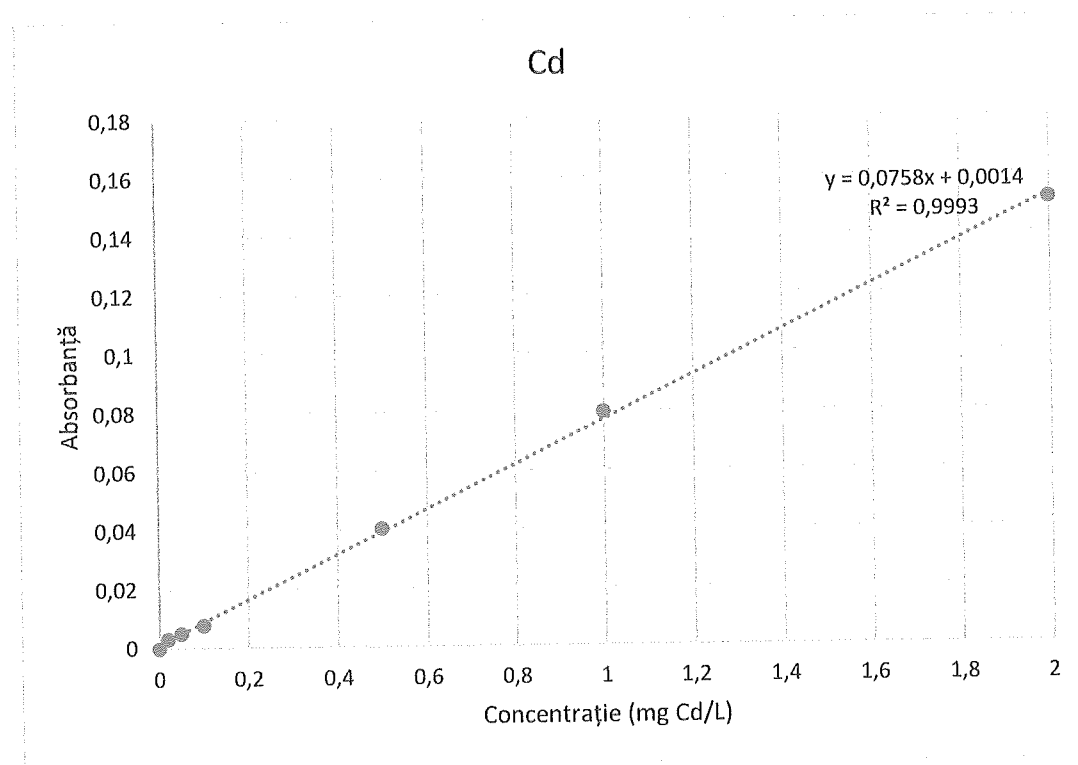


Figura 9. Curba de calibrare pentru cadmiu (Cd).

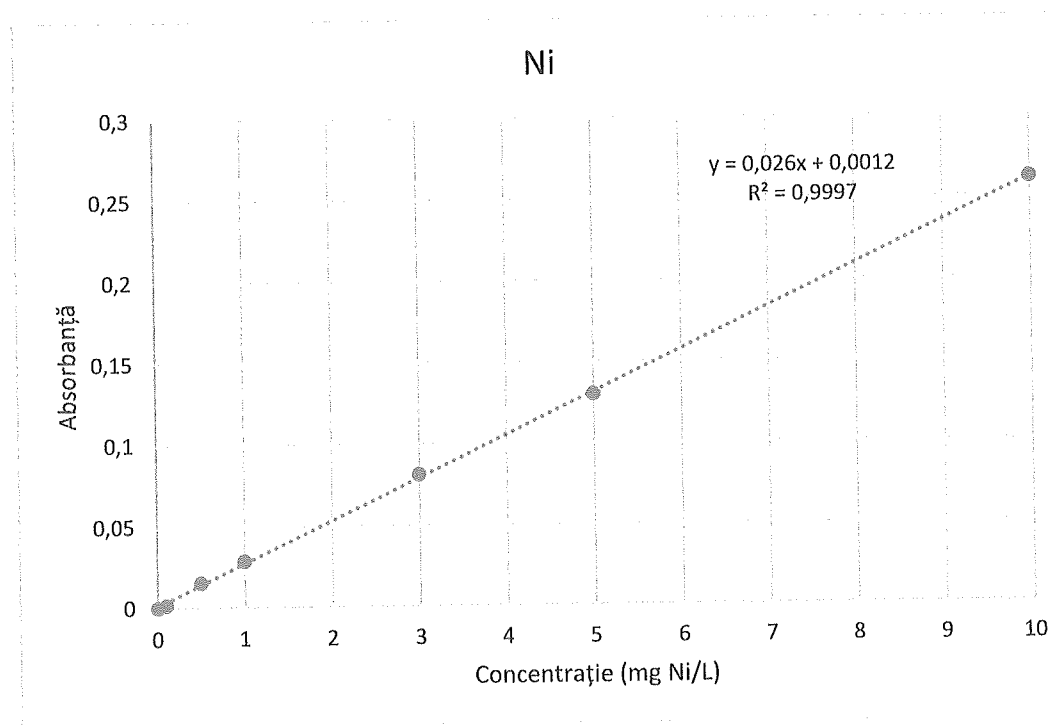


Figura 10. Curba de calibrare pentru nichel (Ni).

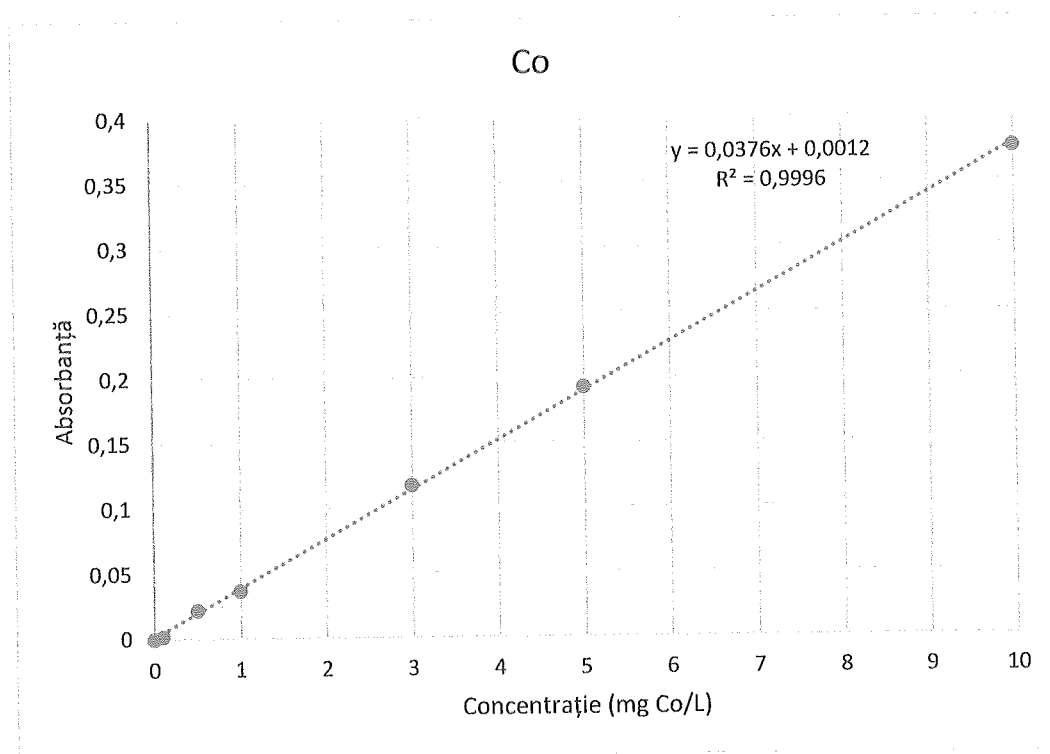


Figura 11. Curba de calibrare pentru cobalt (Co).

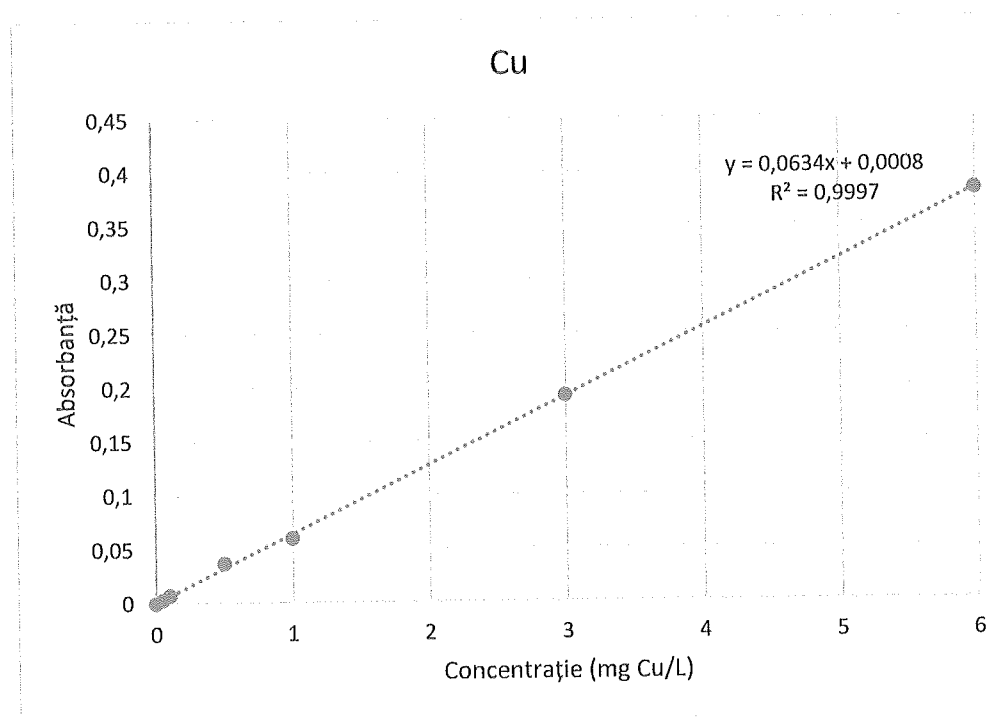


Figura 12. Curba de calibrare pentru cupru (Cu).

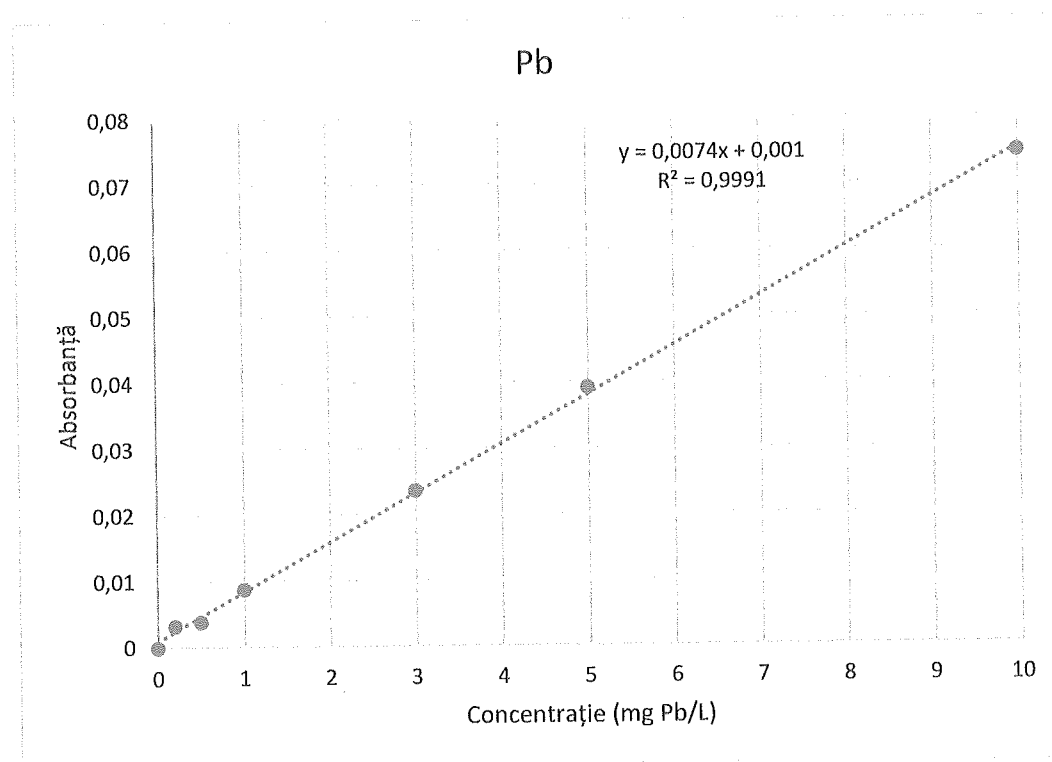


Figura 13. Curba de calibrare pentru plumb (Pb).

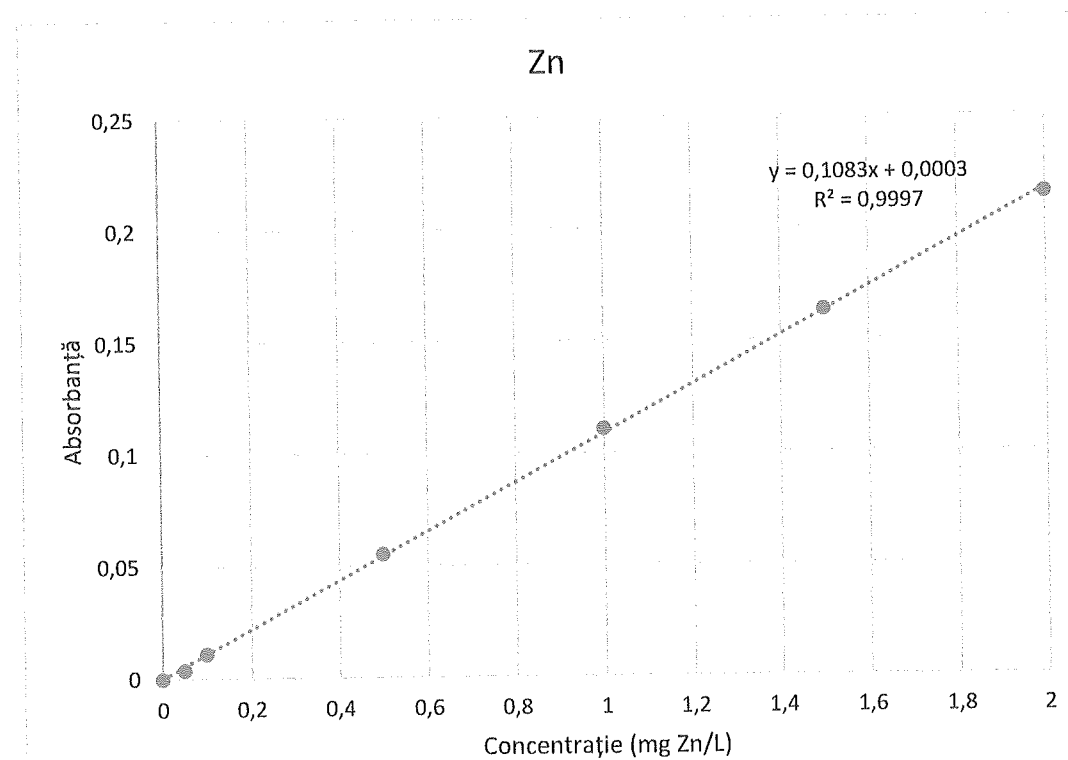


Figura 14. Curba de calibrare pentru zinc (Zn).

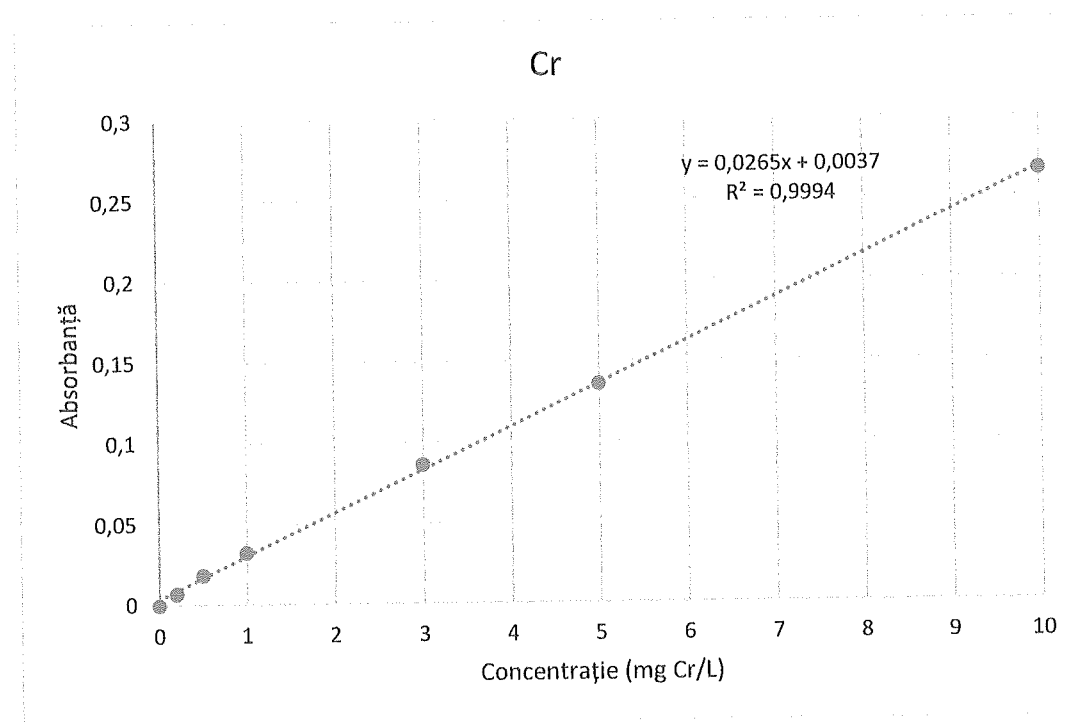


Figura 15. Curba de calibrare pentru crom (Cr).

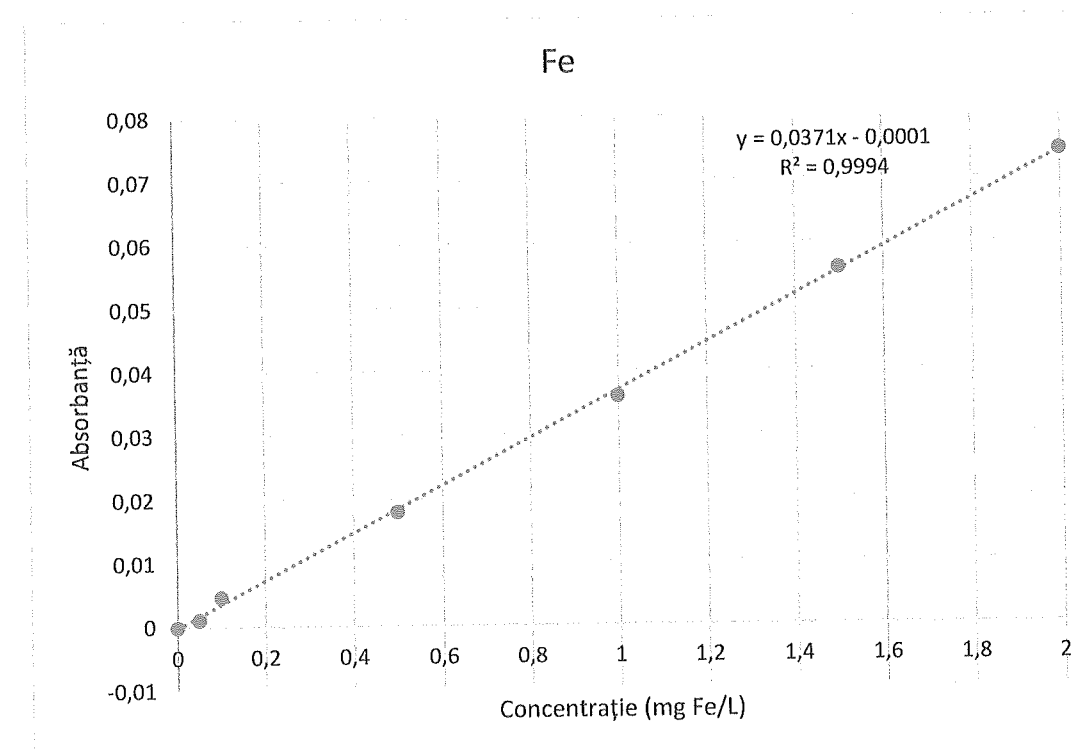


Figura 16. Curba de calibrare pentru fier (Fe).

Conținutul de Cr a fost determinat conform EN 1233:1996 [105]. Curba de calibrare pentru crom este reprezentată în Figura 15.

Conținutul de Fe a fost determinat conform procedurii din manualul echipamentului PG Instruments (Figura 16).

2.4.3. Spectrofotometria UV-VIS

Determinarea conținutului de fosfor total și de aluminiu din soluțiile de extract F_1 - F_5 a fost efectuată prin spectrofotometria UV-VIS, folosind echipamentul spectrofotometrul UV-VIS Analytik Jena Specord 250 Plus (Figura 17).



Figura 17. Spectrofotometrul UV-VIS Analytik Jena Specord 250 Plus, folosit pentru determinarea conținutului de fosfor și aluminiu în extractele F_1 - F_5 .

Concentrația de fosfor total a fost determinată conform ISO 6878:2004 [106]. Curba de calibrare pentru fosfor total este reprezentată în Figura 18.

În cazul metodei de determinare a concentrației de fosfor total, pentru prepararea soluțiilor de calibrare și pentru prepararea soluțiilor diluate ale probelor F_1 - F_5 au fost folosiți: apă ultrapură (preparată cu Merck Millipore Direct-Q® 3 UV Water Purification System), soluție 1000 mg/l PO_4 (sol. KH_2PO_4 în H_2O trasabilă NIST Certipur®), heptamolibdat de amoniu tetrahidrat, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.0 \%$, Sharlau), potassium antimonyl tartrate sesquihydrate, $\text{C}_4\text{H}_2\text{KO}_6\text{Sb} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.0 \%$, Acros Organics), acid sulfuric, H_2SO_4 (95.0 – 97.0 %, Merck),

peroxodisulfat de potasiu, $K_2S_2O_8$ ($\geq 99.0\%$, Merck), hidroxid de sodiu, $NaOH$ ($\geq 99.0\%$, Merck), potassium dihydrogen phosphate, KH_2PO_4 ($\geq 99.995\%$, Merck).

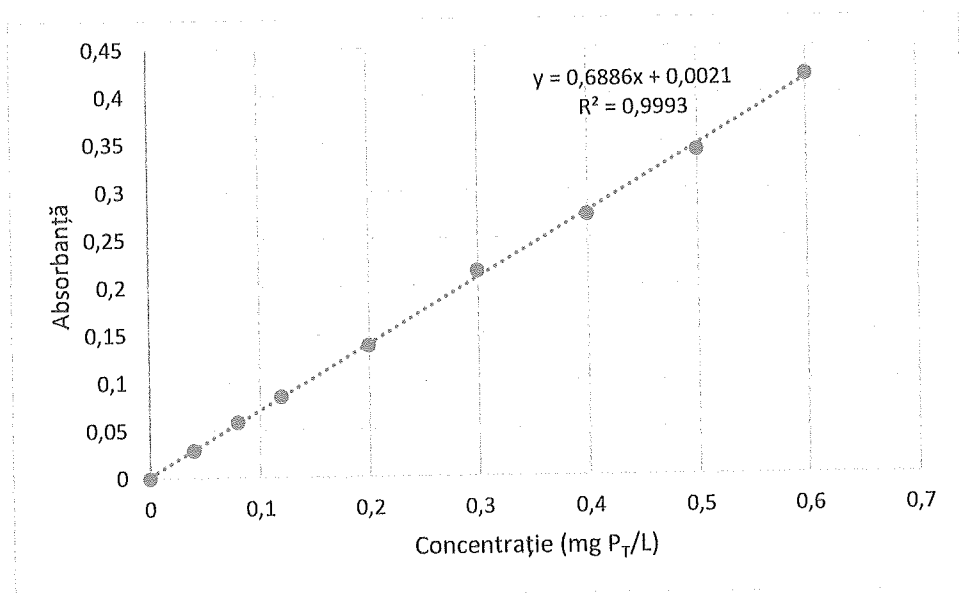


Figura 18. Curba de calibrare pentru fosfor total (P_T).

Concentrația de aluminiu a fost determinată conform ISO 10566:1994 [107]. Curba de calibrare pentru aluminiu este reprezentată în Figura 19.

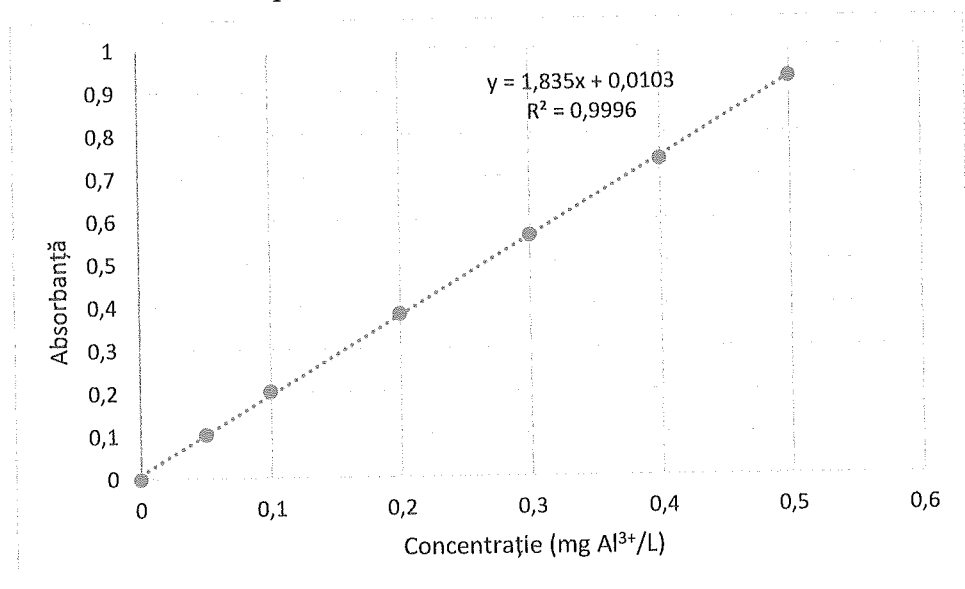


Figura 19. Curba de calibrare pentru aluminiu (Al).

În cazul metodei de determinare a concentrației de aluminiu, pentru prepararea soluțiilor de calibrare și pentru prepararea soluțiilor diluate ale probelor F_1 - F_5 au fost folosiți: apă ultrapură (preparată cu Merck Millipore Direct-Q® 3 UV Water Purification System), acid azotic HNO_3 ($\geq 65\%$, Merck), soluție 1000 mg/l Al (sol. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ în HNO_3 0,5 mol/l, trasabila NIST; Certipur®), sulfat de magneziu heptahidrat, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.5\%$, Merck), L(+)-Ascorbic acid, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ($\geq 99.7\%$, Sharlau), 1,10-fenantrolina monohidrat, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.5\%$, Merck), violet de pirocatechol, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{S}$ (Fluka), hexametilentetramina, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ($\geq 99.0\%$, Merck).

2.4.4. Cromatografia ionică (IC)

Pentru determinările legate de NO_3^- , Cl^- și SO_4^{2-} a fost aplicată cromatografia ionică (IC), folosind ion cromatograful Thermo Dionex ICS-900 (Figura 20).

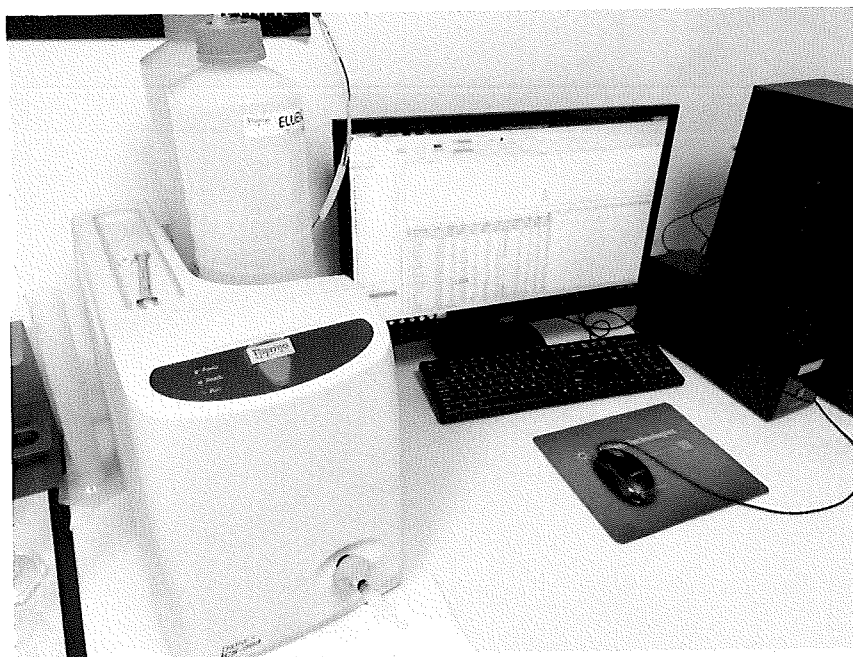


Figura 20. Ion cromatograful Thermo Dionex ICS-900, folosit pentru determinarea conținutului de cloruri, sulfati și nitrați în extractele F_1 - F_5 .

Pentru prepararea soluțiilor de calibrare și pentru prepararea soluțiilor diluate ale probelor F_1 - F_5 au fost folosiți: apă ultrapură (preparată cu Merck Millipore Direct-Q® 3 UV Water Purification System), clorura de sodiu, NaCl ($\geq 99.7\%$, Merck), azotat de sodiu, NaNO_3 ($\geq 99.7\%$, Merck), sulfat de sodiu, Na_2SO_4 ($\geq 99.7\%$, Merck), acid sulfuric, H_2SO_4 (95.0 – 97.0 %, Merck), carbonat de sodiu, Na_2CO_3 ($\geq 99.9\%$, Merck), bicarbonat de sodiu, NaHCO_3 (99.7 – 100.3 %, Merck).

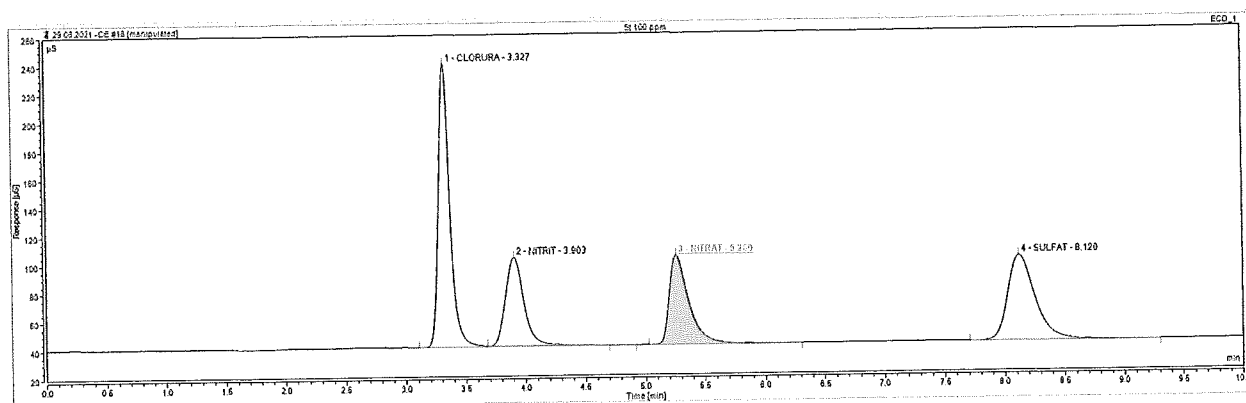


Figura 21. Exemplu de cromatogramă înregistrată cu ajutorul ion cromatografului Thermo Dionex ICS-900.

Concentrațiile de NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} au fost determinate conform ISO 10304-1:2007 [108]. În urma analizelor rezultă cromatograme, prin interpretarea vârfurilor sunt obținute rezultate (Figura 21). Curbele de calibrare pentru cloruri (domeniile de concentrație: 0,1 – 20 mg Cl^-/L și 10 – 100 mg Cl^-/L), azotați (domeniile de concentrație: 0,1 – 20 mg NO_3^-/L și 10 – 100 mg NO_3^-/L) și sulfați (domeniile de concentrație: 0,1 – 20 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$ și 10 – 100 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$) sunt reprezentate în Figurile 22-27.

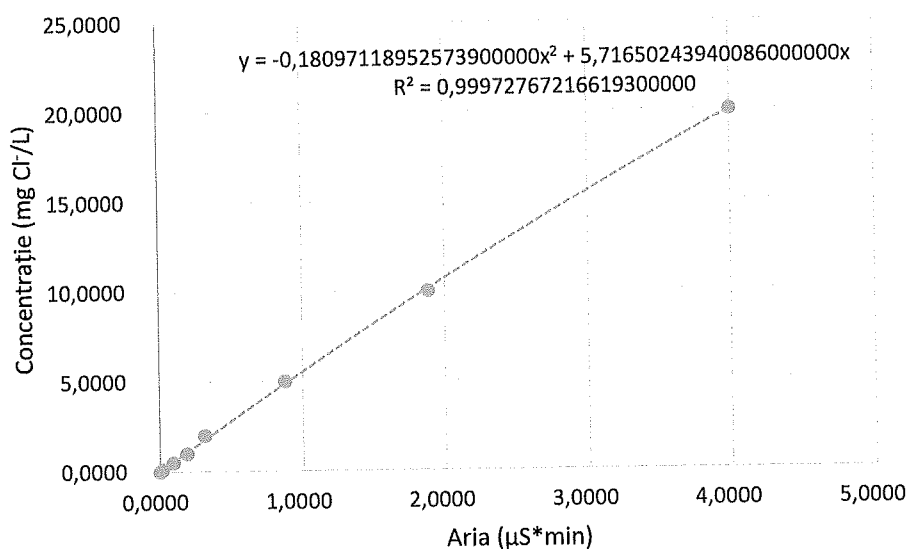


Figura 22. Curba de calibrare pentru clorură pe domeniul de concentrație 0,1 – 20 mg Cl^-/L .

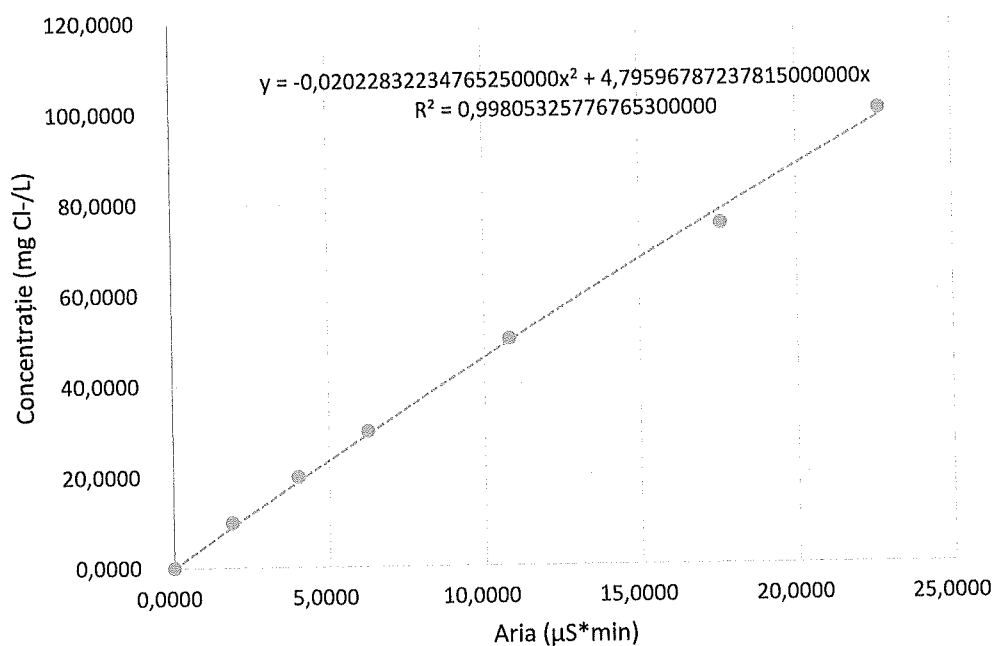


Figura 23. Curba de calibrare pentru clorură pe domeniul de concentrație 10 – 100 mg Cl/L.

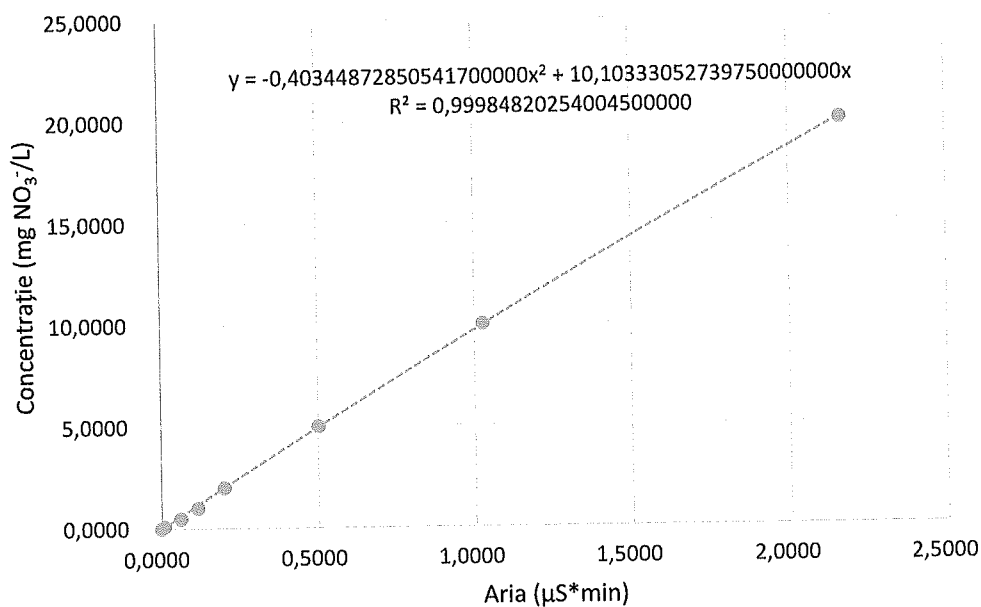


Figura 24. Curba de calibrare pentru nitrat pe domeniul de concentrație 0,1 – 20 mg NO₃-/L.

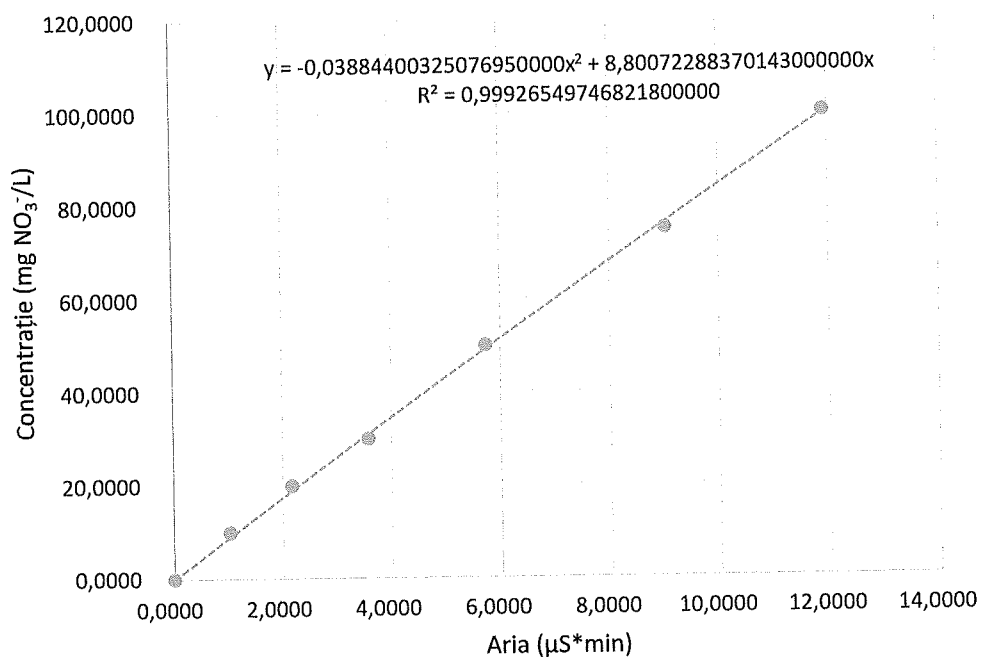


Figura 25. Curba de calibrare pentru nitrat pe domeniul de concentrație 10 – 100 mg NO_3^-/L .

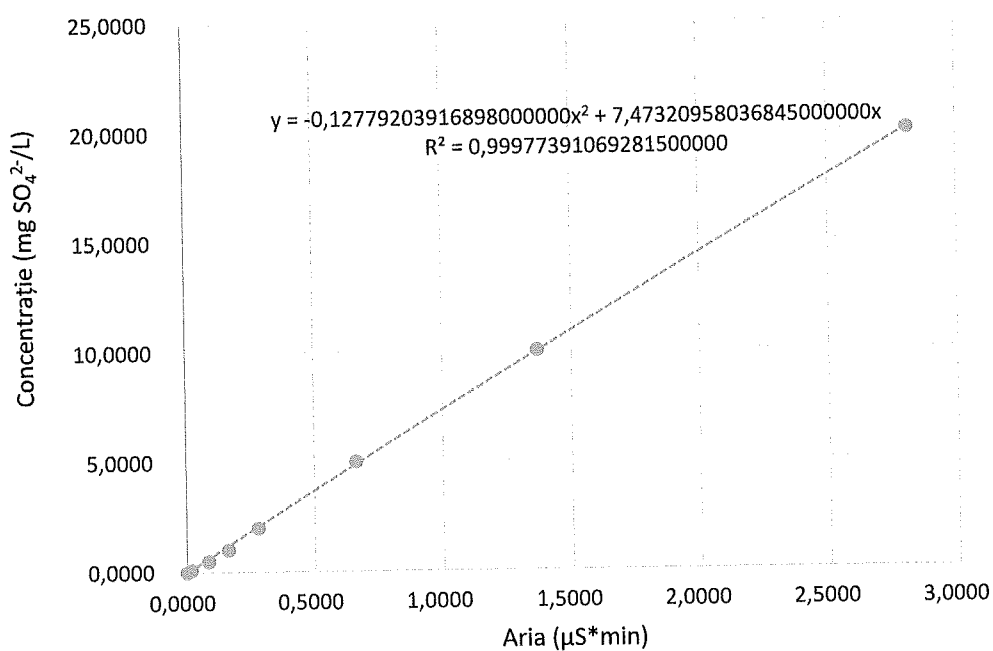


Figura 26. Curba de calibrare pentru sulfat pe domeniul de concentrație 0,1 – 20 mg SO_4^{2-}/L .

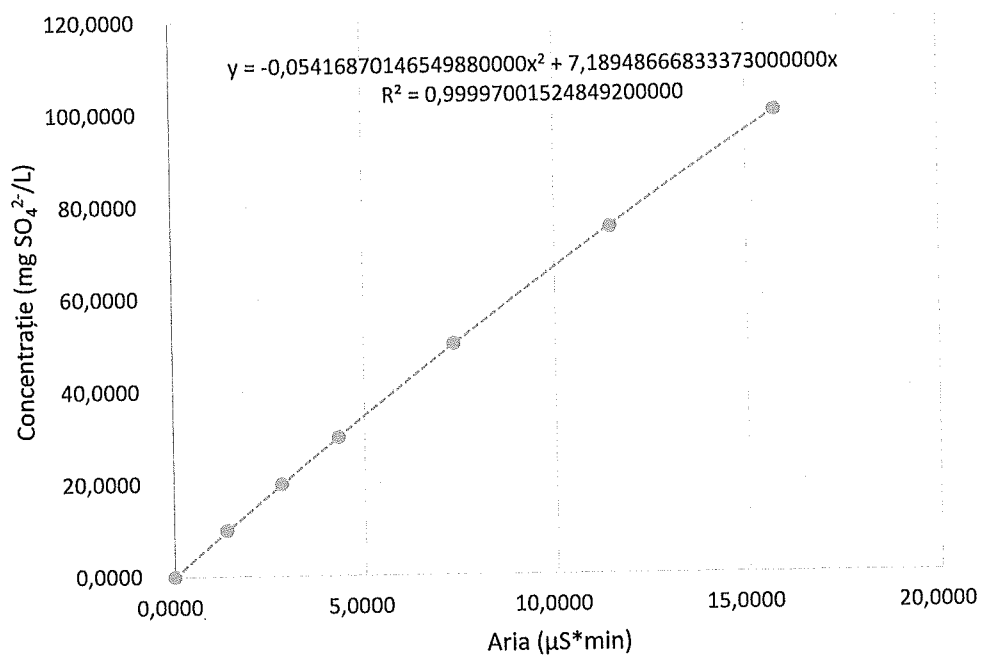


Figura 27. Curba de calibrare pentru sulfat pe domeniul de concentrație 10 – 100 mg SO₄²⁻/L.

2.5. Prelucrare statistică

Prelucrarea statistică a rezultatelor obținute a fost efectuată folosind limbajul R (4.0.3) în combinație cu R Tools 40 (pentru analiza componentelor principale (PCA)) și Microsoft Excel (pentru corelațiile de tip Pearson) [109, 110].

CAPITOLUL 3.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Valorificarea nămolului rezultat din epurarea apelor uzate este foarte importantă pentru că cenușa S_1 conține foarte mult fosfor ($8,99 \pm 0,00$ %, Figura 29), care exprimat în P_2O_5 , ajunge și la $20,59 \pm 0,00$ % din masa cenușii (Tabelul 2, Figurile 28, 31).

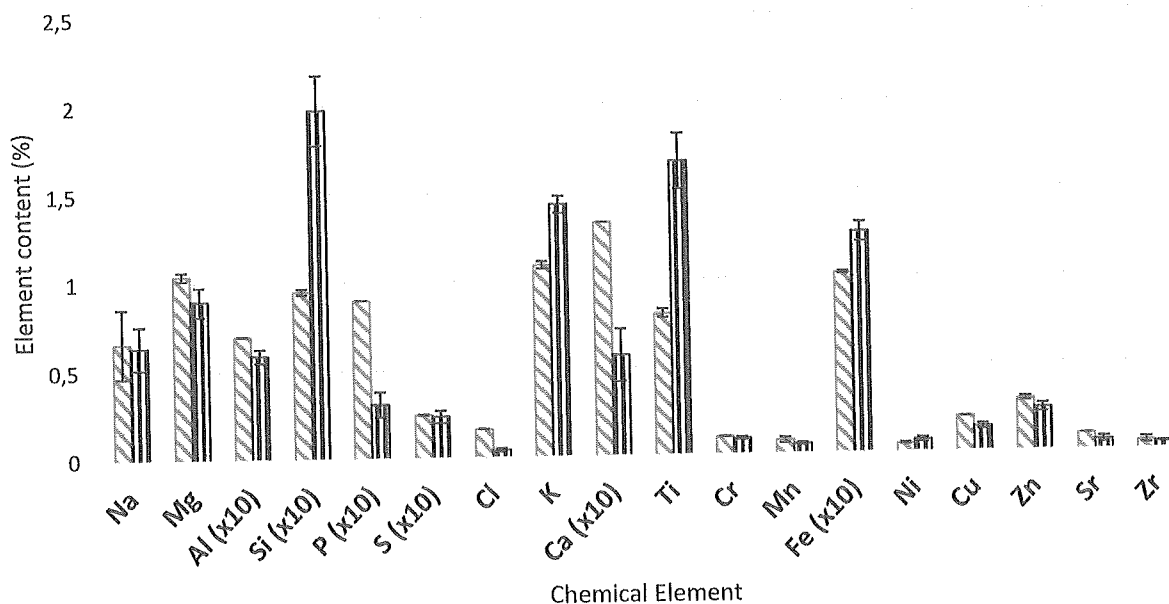
Tabelul 2. Compoziția chimică a cenușii de nămol înainte de extracție (S_1) și după extracție (S_2).

	S1		S2	
Na	0,6622	$\pm 0,1960$	0,6383	$\pm 0,1228$
Mg	1,0426	$\pm 0,0246$	0,8982	$\pm 0,0828$
Al	6,9896	$\pm 0,0011$	5,8838	$\pm 0,0383$
Si	9,5095	$\pm 0,0164$	19,7721	$\pm 0,1976$
P	8,9871	$\pm 0,0000$	3,0703	$\pm 0,0706$
S	2,4694	$\pm 0,0026$	2,3460	$\pm 0,0340$
Cl	0,1617	$\pm 0,0018$	0,0427	$\pm 0,0093$
K	1,0869	$\pm 0,0207$	1,4292	$\pm 0,0485$
Ca	13,2482	$\pm 0,0001$	5,7037	$\pm 0,1491$
Ti	0,8052	$\pm 0,0238$	1,6661	$\pm 0,1563$
Cr	0,1008	$\pm 0,0025$	0,0891	$\pm 0,0072$
Mn	0,0766	$\pm 0,0151$	0,0537	$\pm 0,0072$
Fe	10,2128	$\pm 0,0074$	12,5418	$\pm 0,0548$
Ni	0,0468	$\pm 0,0046$	0,0681	$\pm 0,0126$
Cu	0,1980	$\pm 0,0013$	0,1378	$\pm 0,0154$
Zn	0,2942	$\pm 0,0115$	0,2411	$\pm 0,0245$
Sr	0,0936	$\pm 0,0003$	0,0559	$\pm 0,0170$
Zr	0,0490	$\pm 0,0176$	0,0394	$\pm 0,0023$

La conținutul de P_2O_5 , cenușa de nămol (S_1) poate concura cu fosforiții, care conțin între 18,1-35,46 % P_2O_5 [111, 112], dar în unele cazuri chiar 36,5-40,5 % P_2O_5 [113]. Apatitele, alte minerale ale fosforului, pot conține chiar și 42,35 % P_2O_5 [114].

Prin extracția P_T în mediul acid (pe bază de HNO_3 și apă distilată), rezultă o soluție cu $12,267 \pm 85$ mg P/L (Figura 34), iar volumul final F_I este de aproximativ 300 mL. Cunoscând faptul că diferența de masă dintre S_1 și S_2 este de maxim 28,84 g (luând în considerare diverse pierderi), pentru concentrația de fosfor total din F_I , raportându-ne la masa extrasă din S_1 ($m_{S1}-m_{S2}$), ar rezulta următoarele calcule:

$$C_{m_{extras}} = \frac{C_{PT_{F1}} * V_{F1} * \mu_{P_2O_5} * 100}{2 * A_P * (m_{S_1} - m_{S_2})} = \frac{12.267 * 0.3 * 142 * 100}{2 * 31 * (55.57 - 26.73)} = 29.23 \% P_2O_5, \quad (3)$$



▨ Content of chemical element (in %) before extraction ■ Content of chemical element (in %) after extraction

Figura 28. Compoziția chimică a cenușei de namol înainte (S_1) și după extracție (S_2) cu acid azotic.

Unde $C_{m_{extras}}$ - concentrația de P_2O_5 (în % de masă), raportată la diferența de masă între S_1 și S_2 , $C_{PT_{F1}}$ - concentrația de fosfor total din soluția de extract F_1 (în g P/L), V_{F1} - volumul soluției de extract F_1 (în L), $\mu_{P_2O_5}$ - masa molară P_2O_5 , A_P - masa atomică a fosforului, m_{S_1} , m_{S_2} - masele nămolului înainte (S_1) și după extracție (S_2).

Dacă teoretic diferența de masă dintre S_1 și S_2 care este extrasă în soluția de extract F_1 ar fi o probă reală, aceasta ar fi avut un conținut de $29.23 \pm 0.20 \% P_2O_5$ (în % de masă), ceea ce este superior față de proba inițială, cenușa de nămol, S_1 (cu $20.59 \pm 0.00 \% P_2O_5$).

Concentrația ridicată de Fe din cenușa de nămol S_1 (Figura 28) este dată de aplicarea în procesul tehnologic a clorurii ferice (sol. 40 % $FeCl_3$ puritate tehnică) pentru eliminarea chimică a fosfaților.

Partea negativă (din punct de vedere al utilizării directe în agricultură) a cenușii de nămol, S_1 , că are un conținut ridicat de metale grele (Figura 30): Cr (1007.5 ± 24.5 ppm), Ni (467.5 ± 45.5 ppm), Cu (1980 ± 13 ppm), Zn (2942 ± 115 ppm) (Figura 28). În general fosforii au concentrații

mai reduse de aceste metale grele, doar unele astfel de minerale pot conține ca și concentrații maxime Cr – 1000 ppm, Ni – 100 ppm, Zn – 521 ppm, Cu – 100 ppm [112]. Concentrațiile ridicate de metale grele pot fi avantajoase pentru extragerea acestora.

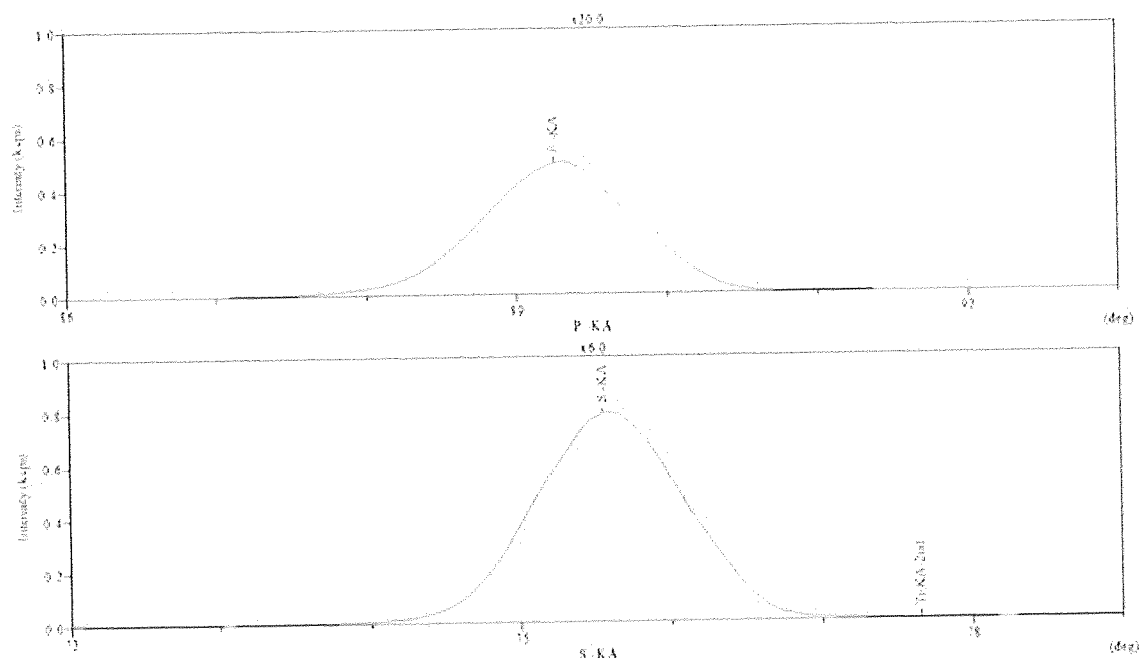


Figura 29. Spectrul de fluorescență de raze X cu focalizare pe vârfurile date de elementele P și S, pentru proba de cenușă de nămol, S_1 .

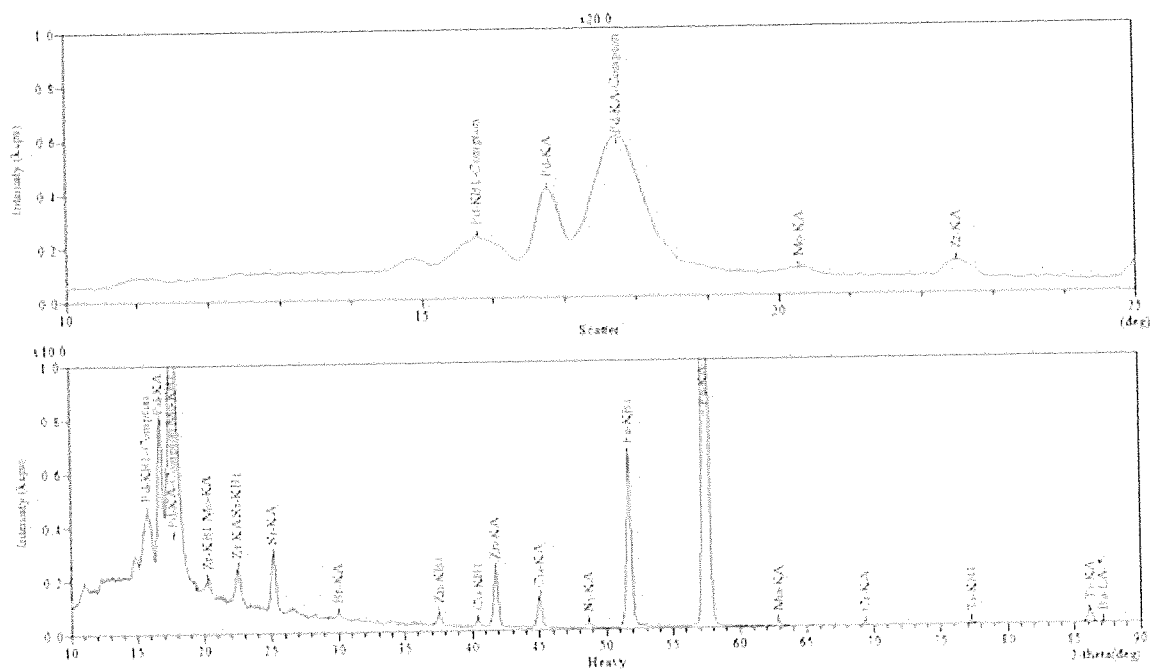


Figura 30. Spectrul de fluorescență de raze X cu focalizare pe vârfurile date de metalele ge, pentru proba de cenușă de nămol, S_1 .

Din Figura 28 se observă o scădere a concentrațiilor a 13 elemente chimice din cele 18 elemente chimice investigate. Cele mai semnificative reduceri de concentrație s-au observat la elementele chimice Ca (de la $13,25 \pm 0,00$ % la $5,70 \pm 1,49$ % - de 2,3 ori), la P (de la $8,99 \pm 0,00$ % la $3,07 \pm 0,71$ % - de 2,92 ori) și la Cl (de la $0,16 \pm 0,00$ % la $0,04 \pm 0,01$ % - de 3,79 ori).

Pe de altă parte în precipitatul rămas (Figura 28) după efectuarea extracției a crescut concentrația a 5 elemente chimice față de cenușa primară înainte de extracție: Si (de la $9,51 \pm 0,16$ % la $19,77 \pm 1,98$ %), K (de la $1,09 \pm 0,02$ % la $1,43 \pm 0,05$ %), Ti (de la $0,81 \pm 0,02$ % la $1,67 \pm 0,16$ %), Fe (de la $10,21 \pm 0,07$ % la $12,54 \pm 0,55$ %), Ni (de la $0,05 \pm 0,00$ % la $0,07 \pm 0,01$ %) (Figura 32).

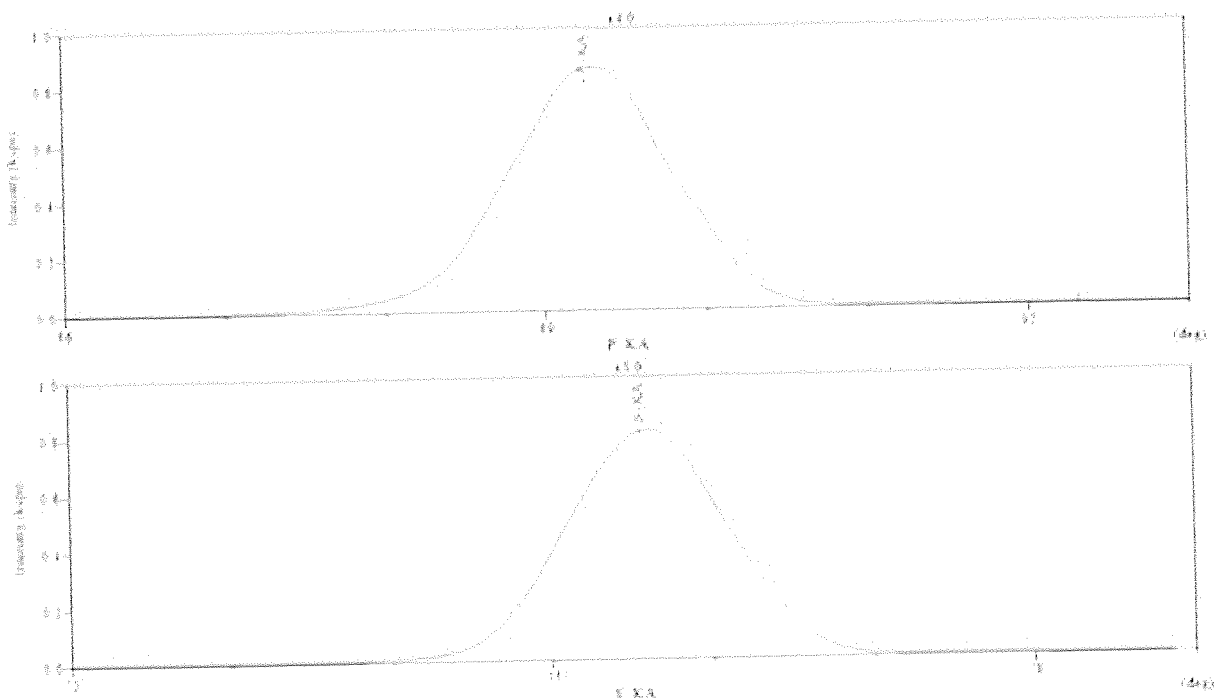


Figura 31. Spectrul de fluorescență de raze X cu focalizare pe vârful date de elementele P și S, pentru proba de cenușă de nămol, S_2 .

Randamentul de reducere totală a cenușii de nămol a fost de aproximativ 51,9 % în urma extracției în mediul acid, precipitatul după extracție având doar 48,1 % din masa cenușii inițiale. Acest factor trebuie luat în considerare în ceea ce privește randamentul de reducere a elementelor chimice din cenușa de nămol, de exemplu în cazul nichelului. Chiar dacă concentrația a acestuia în precipitatul de după extracție a crescut de la $0,05 \pm 0,00$ la $0,07 \pm 0,01$ % (Figura 28), randamentul de reducere a cantității de nichel față de cenușa inițială a fost de 29,94 % (Figura 33).

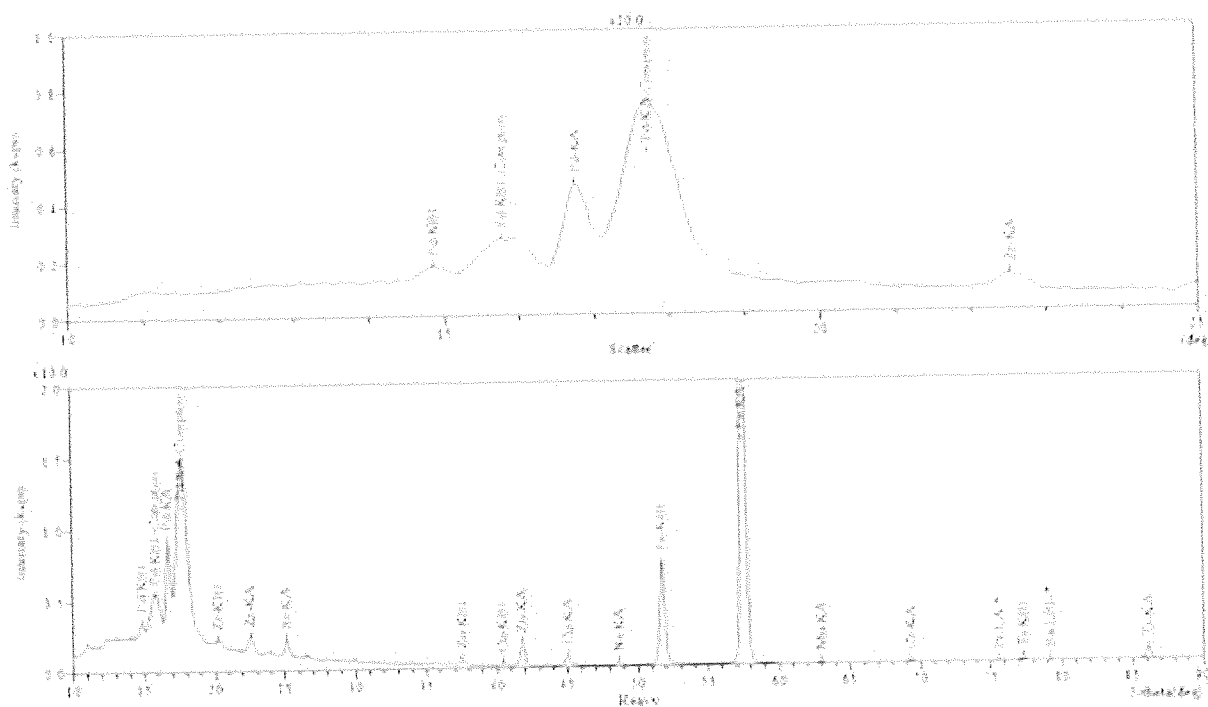


Figura 32. Spectrul de fluorescență de raze X cu focalizare pe vârful date de metalele grele, pentru proba de cenușă de nămol, S_2 .

Randamentul de extracție a fosforului a fost destul de semnificativă (de 83,57 %) față de cenușa inițială, iar unor metale grele de peste 50 %: Cu – 66,54 %, Mn – 66,28 %, Zr – 61,33 %, Zn – 60,59 %, Cr – 57,47 % (Figura 33). Dintre metalele grele, cel mai mic randament de extracție din cenușă îl are nichelul (29,94 %) (Figura 33). Comportamentul metalelor grele la extracție cu acid azotic diferă în cenușa de nămol față nămolul brut, care are alte randamente de extracție [18]. Randamentul de extracție a cuprului din cenușa de nămol este mai mare față de nămolul brut [56].

Au migrat foarte bine în mediul acid și Cl (87,31 %), Ca (79,29 %), Sr (71,24 %) (Figura 33).

Cele mai inactive elemente chimice au fost Si (migrația căruia în mediu acid fiind aproape de 0 %) și Ti (cu randamentul de extracție de 0,48 %). Siliciul (Si) este prezent în cenușa de nămol sub formă de SiO_2 . Cum conținutul de siliciu în aceasta a fost de $9,51 \pm 0,16$ %, conținutul de SiO_2 este de $20,37 \pm 0,34$ %. După extracție cu acid azotic, conținutul de Si ajunge la $19,77 \pm 1,98$ %, adică exprimat în $\text{SiO}_2 = 42,36 \pm 4,24$ % (Figura 33).

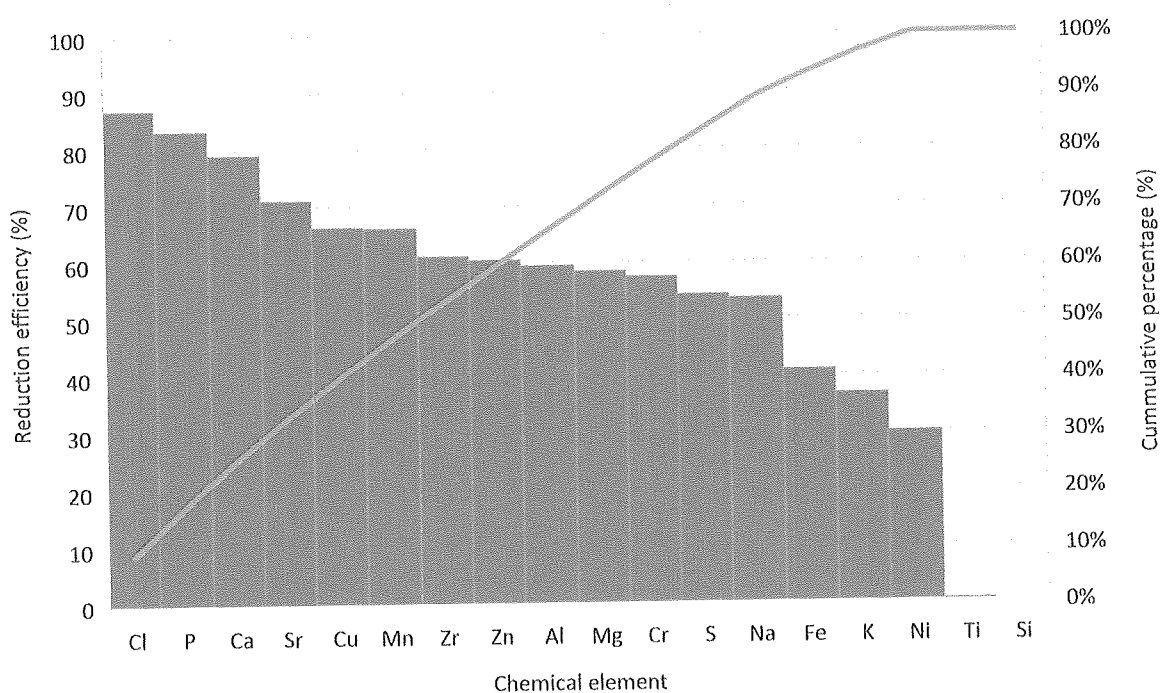


Figura 33. Randamentul de reducere a elementelor chimice (Cl, P, Ca, Sr, Cu, Mn, Zr, Zn, Al, Mg, Cr, S, Na, Fe, K, Ni, Ti, Si) investigate din cenușa de nămol în urma extracției cu acid azotic (în % de masă), exprimată sub forma diagramei Pareto.

Corelația de tip Pearson (0.757, $N = 18$) dintre analiza elementală a cenușii de nămol înainte de extracție (S_1) și după extracție (S_2), demonstrează că matricea probei S_2 este destul de diferită față de proba S_1 .

Dintre elementele chimice studiate, în extractul F_1 , cele mai mari concentrații le au: fosforul (prezent sub formă de fosfați, dar determinat ca și fosfor total) $12,267 \pm 85$ mg/L, aluminiul 6565 ± 4 mg/L, fierul 6360 ± 29 mg/L, sulfatul 5.482 ± 6 mg/L. În final acestea ajung în extractul F_5 la $0.28 \pm 0,00$ mg P/L, 1.31 ± 0.01 mg Al^{3+} /L, 0.47 ± 0.01 mg Fe_T /L, 1330 ± 14 mg SO_4^{2-} /L (Figura 34).

Conținutul de nitrați în toate extractele F_1 - F_5 a fost > 100.000 mg NO_3^- /L.

În Figura 34 sunt reprezentate curbele de solubilitate a cationilor (Al^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe_T ($Fe^{2+} + Fe^{3+}$), Cr_T ($Cr^{3+} + Cr^{6+}$)) și anionilor (Cl^- , SO_4^{2-} , fosfați (exprimați în fosfor total P_T)) în funcție de variațiile de pH ale soluțiilor. Comportamentul multor elemente este conform datelor din literatura de specialitate [50, 115, 116]. Cum soluția de extract F_1 este un sistem foarte încărcat, decantarea multor cationi începe la $pH < 2$, decantarea Fe^{3+} începând înaintea Al^{3+} [50]. Scăderea concentrației de ioni de HNO_3 nedisociați și H^+ , a dus la 4 puncte de precipitare consecutive, la concentrațiile 2.0 M ($pH < 2$), 2.5×10^{-1} M ($pH < 2$), 2.5×10^{-2} M (pH

< 2), 5.8×10^{-5} M (pH = 4.24), 2.0×10^{-13} M (pH > 12). Datorită faptului că reacțiile de precipitare sunt soldate cu schimbări nu numai a concentrațiilor, dar și a volumului soluției, curbele de solubilitate sunt reprezentate în masă (Figura 34).

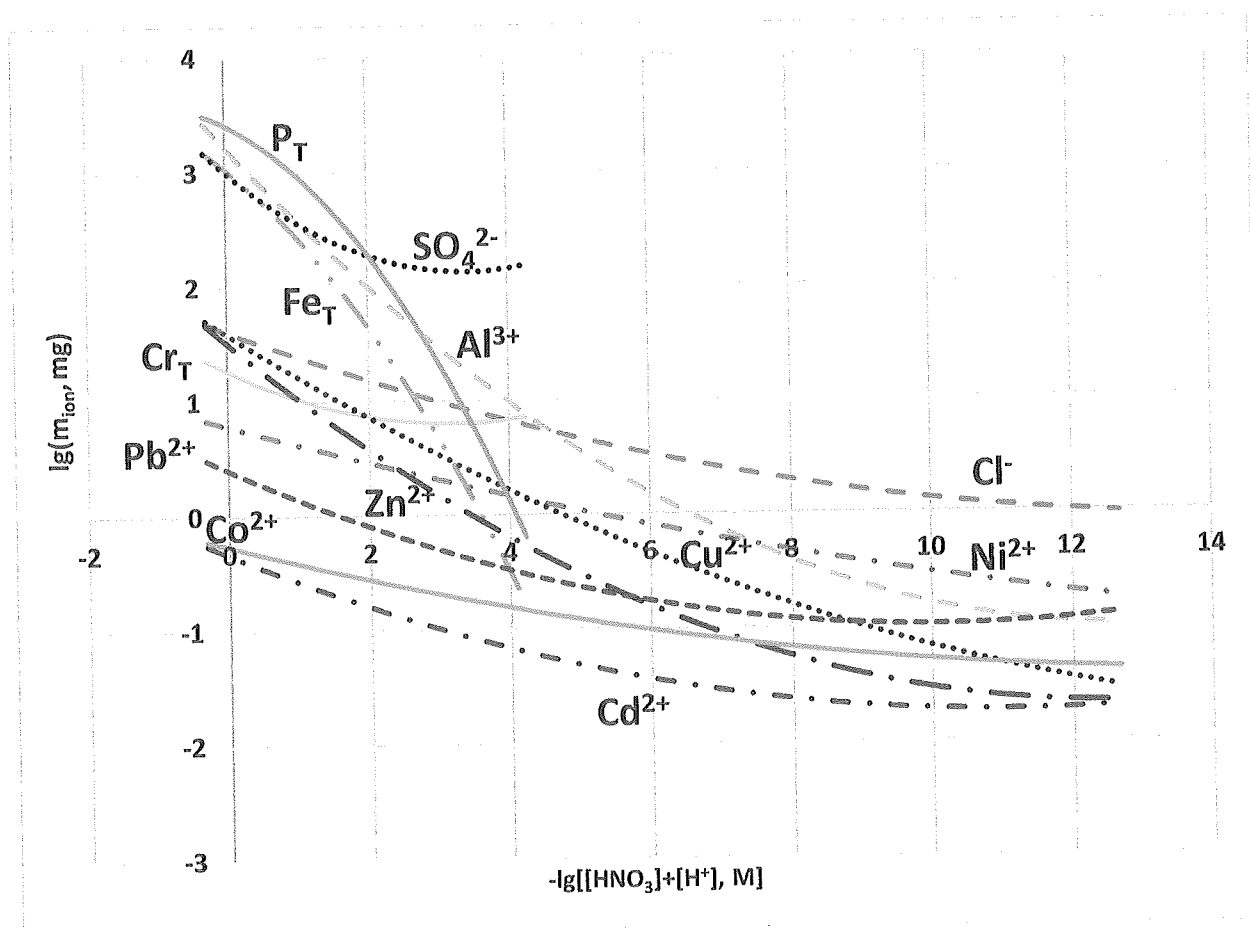


Figura 34. Curbele de solubilitate ale cationilor Al^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe_T ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$), Cr_T ($\text{Cr}^{3+} + \text{Cr}^{6+}$) și anionilor Cl^- , SO_4^{2-} , fosfați (exprimați în fosfor total P_T), calculate în $\lg(m_{\text{ion}}, \text{mg})$ față de concentrația de HNO_3 liber, exprimat în $-\lg[[\text{HNO}_3] + [\text{H}^+], \text{M}]$.

Se observă o scădere semnificativă în concentrație pentru toți ionii investigați cu creșterea pH-ului (Figura 34) [117].

Din Figura 35 și Figura 36 se observă că la concentrația sumară de H^+ și HNO_3 nedisociat de 2.5×10^{-1} M (pH < 2) se decantează 85 % din tot fierul dizolvat din extract și 74,9 % din sulfati. De asemenea, la acest punct de precipitare au decantat: 71 % din tot fosforul dizolvat, 71 % din cloruri, 66 % din aluminiul dizolvat. Calculele exprimate în procente de masă și sunt raportate la cantitatea inițială din extractul F_I .

Tabelul 3. Compoziția chimică a extractelor F_1 - F_5 .

	F_1	F_2	F_3	F_4	F_5
	2.0 M [HNO ₃]+[H ⁺]	2.5 x 10 ⁻¹ M [HNO ₃]+[H ⁺]	2.5 x 10 ⁻² M [HNO ₃]+[H ⁺]	5.8 x 10 ⁻⁵ M [HNO ₃]+[H ⁺]	2.0 x 10 ⁻¹³ M [HNO ₃]+[H ⁺]
	pH < 2	pH < 2	pH < 2	pH = 4.24	pH > 12
Al (mg/L)	6565,0000 ± 4,0825	4481,0000 ± 7,3485	2923,3333 ± 8,1786	59,2333 ± 0,1700	1,3100 ± 0,0082
P (mg/L)	12266,6667 ± 84,9837	7032,3333 ± 7,4087	4563,0000 ± 7,4833	6,9667 ± 0,1700	0,2833 ± 0,0047
Cl (mg/L)	252,3333 ± 1,6997	147,0000 ± 1,6330	109,6667 ± 1,2472	94,3333 ± 1,6997	11,6667 ± 0,4714
Cr (mg/L)	78,4091 ± 1,4270	61,4061 ± 2,2782	34,9193 ± 0,1117	0,8239 ± 0,0077	0,5509 ± 0,0420
Fe (mg/L)	6359,9246 ± 28,6197	1900,6849 ± 31,3613	1274,5167 ± 6,7549	1,6831 ± 0,0091	0,4732 ± 0,0124
Ni (mg/L)	27,9778 ± 0,3273	27,9550 ± 0,2348	25,8304 ± 0,0207	17,5015 ± 0,3325	2,1614 ± 0,2118
Cu (mg/L)	140,4669 ± 3,7224	159,3220 ± 1,6251	129,7562 ± 1,8166	12,6918 ± 0,1117	0,3647 ± 0,0066
Zn (mg/L)	168,3887 ± 0,1852	177,6246 ± 3,3749	21,3022 ± 0,4218	8,3379 ± 0,0650	0,2599 ± 0,1014
Cd (mg/L)	1,9119 ± 0,0728	2,5640 ± 0,1151	1,2975 ± 0,0352	0,7961 ± 0,1155	0,2425 ± 0,0725
Co (mg/L)	2,0925 ± 0,0268	3,1756 ± 0,3099	2,3866 ± 0,1126	1,7535 ± 0,0016	0,5216 ± 0,1282
Pb (mg/L)	12,5283 ± 0,1065	8,9423 ± 0,8611	9,0714 ± 0,2830	3,6253 ± 0,1019	1,5713 ± 0,0721
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	5482,3333 ± 5,7927	2752,0000 ± 8,8318	2505,0000 ± 5,8878	1633,6667 ± 9,3927	1329,6667 ± 14,3836

Cel mai puțin decantează la acest punct de precipitare: Co (24 %), Cd (33 %), Cu (43 %), Zn (47 %). Un comportament asemănător pentru Co, Cd, Zn a fost observat și în literatură [50, 115, 117].

În fiecare punct de precipitare, masa decantată a fost separată din sistem pentru a evita redizolvarea unor hidroxizi formați [118].

Totuși la al doilea punct de precipitare ($[H^+] + [HNO_3 \text{ nedisociat}] = 2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$, pH < 2), se observă o decantare mai bună în cazul Zn (48 %), Cd (42 %), Co (34 %). De asemenea, la acest punct de precipitare decantează și o parte importantă din Cu dizolvat (23 %). Calculele exprimate în procente de masă și sunt raportate la cantitatea inițială din extractul F1 (Figura 36).

La punctul al treilea de precipitare ($[H^+] + [HNO_3 \text{ nedisociat}] = 5.8 \times 10^{-5} \text{ M}$, pH = 4.24), cele mai importante schimbări de masă dizolvată sunt date de precipitarea Cu (31 %), Pb (18 %), Co (17 %), Al (16 %).

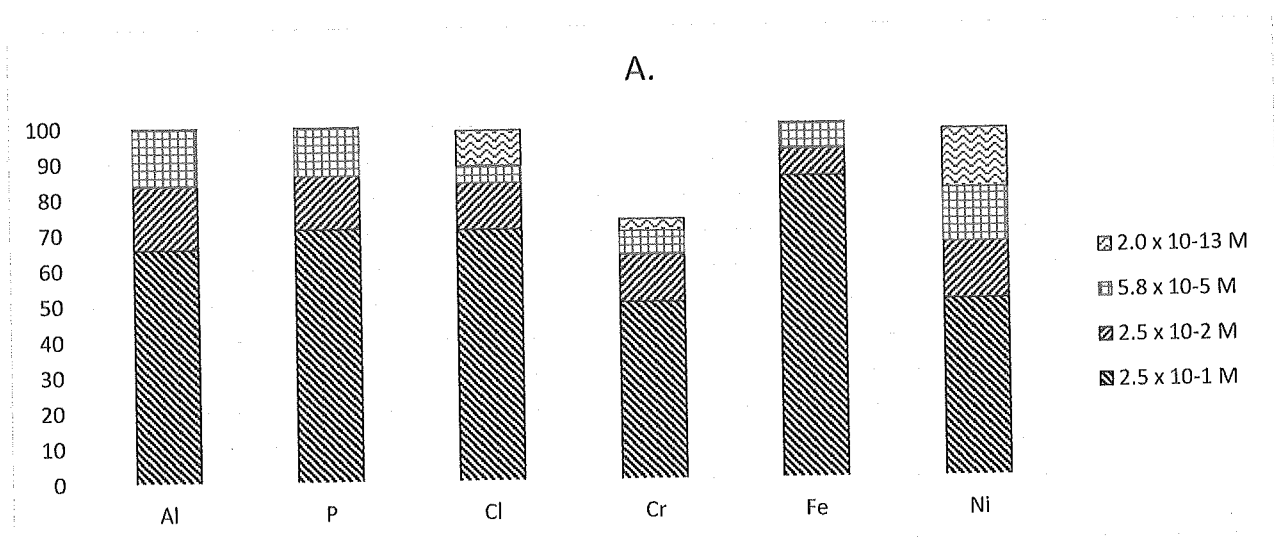


Figura 35. Randamentul de reducere (în % de masă) a elementelor chimice (Al, P, Cl, Cr, Fe, Ni) în timpul celor 4 etape de neutralizare cu KOH pornind de la extractul F1 la următoarele concentrații sumare de HNO_3 nedisociat + H^+ : 2.0×10^{-1} M, 2.5×10^{-2} M, 5.8×10^{-5} M, 2.0×10^{-13} M.

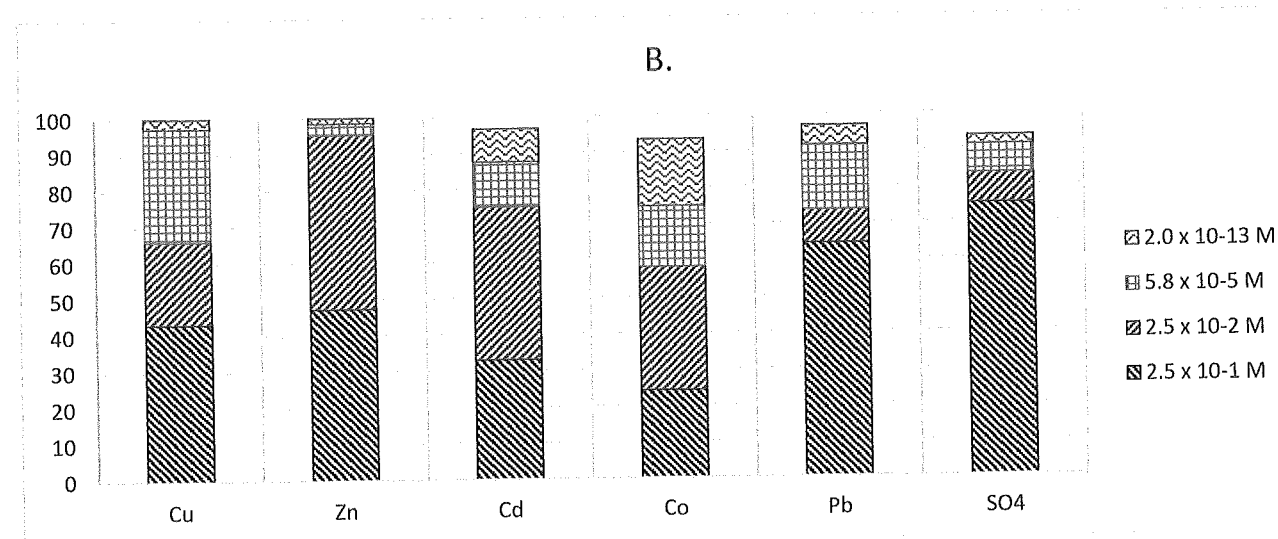


Figura 36. Randamentul de reducere (în % de masă) a elementelor chimice (Cu, Zn, Cd, Co, Pb, S sub formă de SO_4^{2-}) în timpul celor 4 etape de neutralizare cu KOH la următoarele concentrații sumare de HNO_3 nedisociat + H^+ : 2.0×10^{-1} M, 2.5×10^{-2} M, 5.8×10^{-5} M, 2.0×10^{-13} M.

Ultimul (al 4-lea) punctul de precipitare ($[\text{H}^+] + [\text{HNO}_3 \text{ nedisociat}] = 2.0 \times 10^{-13}$ M, $\text{pH} > 12$) este caracterizat de decantări ale Co (18 %) și Ni (17 %).

Elementele chimice Ni, Co și Cd au pierderi de masă prin decantare destul uniforme în cele 4 puncte de precipitare, de cel puțin 9 % față de cantitatea inițială din extractul F1 (Figura 35 și Figura 36).

De asemenea, se poate observa că Cr în cele 4 puncte de precipitare arată cel mai scăzut procent total de decantare (73 %), comparativ cu "liderii" P (99,999 %), Al (99,99 %), Fe (99,998

%), Cu (99,93 %), Zn (99,96 %) (Figura 35 și Figura 36). Randamentul mai mic de decantare al cromului poate fi dat de prezența Cr^{6+} care nu decantează în aceleași condiții ca și Cr^{3+} [50].

Tabelul 4. Corelațiile de tip Pearson dintre concentrațiile elementelor chimice (Al, P, Cl, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Co, Pb și S (sub formă de SO_4^{2-})) în cele 5 soluții F_1 - F_5 ($N = 5$, $p < 0.01$).

	[H ⁺] + [HNO ₃ nedis.]	Al	P	Cl	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Co	Pb	SO ₄
[H ⁺] + [HNO ₃ nedis.]	1	0.971	0.983	0.987	0.981	0.998	0.920	0.878	0.918	0.864	0.806	0.967	0.995
Al	0.971	1	0.998	0.991	0.998	0.980	0.979	0.967	0.970	0.951	0.916	0.996	0.987
P	0.983	0.998	1	0.995	0.999	0.990	0.970	0.951	0.960	0.933	0.894	0.995	0.995
Cl	0.987	0.991	0.995	1	0.997	0.991	0.970	0.933	0.950	0.922	0.885	0.991	0.996
Cr	0.981	0.998	0.999	0.997	1	0.987	0.976	0.952	0.967	0.942	0.904	0.994	0.993
Fe	0.998	0.980	0.990	0.991	0.987	1	0.936	0.898	0.923	0.877	0.826	0.979	0.999
Ni	0.920	0.979	0.970	0.970	0.976	0.936	1	0.983	0.956	0.970	0.965	0.985	0.951
Cu	0.878	0.967	0.951	0.933	0.952	0.898	0.983	1	0.958	0.982	0.977	0.966	0.916
Zn	0.918	0.970	0.960	0.950	0.967	0.923	0.956	0.958	1	0.984	0.945	0.951	0.934
Cd	0.864	0.951	0.933	0.922	0.942	0.877	0.970	0.982	0.984	1	0.987	0.940	0.896
Co	0.806	0.916	0.894	0.885	0.904	0.826	0.965	0.977	0.945	0.987	1	0.915	0.851
Pb	0.967	0.996	0.995	0.991	0.994	0.979	0.985	0.966	0.951	0.940	0.915	1	0.987
SO ₄	0.995	0.987	0.995	0.996	0.993	0.999	0.951	0.916	0.934	0.896	0.851	0.987	1

În Tabelul 4, Schimbările de masă dizolvată din soluții demonstrează corelații foarte puternice ($> 0,806$, $N = 5$, $p < 0.01$). Acest lucru demonstrează că față de extractul F_1 , toate elementele chimice demonstrează pierderi de masă prin precipitare corelate cu creșterea pH-ului (Fig. 5) [50, 117]. Totuși între concentrațiile de Al, P, Cl, Cr, Fe, Pb și SO_4^{2-} se observă corelații mai strânse ($> 0,979$, $N = 5$, $p < 0.01$). Partea comună al acestora este că aceste elemente chimice din toată masa decantată în cele 4 puncte de precipitare, decantează cel mai mult în primul punct de precipitare ($[\text{H}^+] + [\text{HNO}_3 \text{ nedisociat}] = 2.5 \times 10^{-1} \text{ M}$, $\text{pH} < 2$). Cromul deși decantează 50 % în acest punct de precipitare față de cantitatea inițială din F_1 , în celelalte etape decantează foarte puțin. Din această cauză acesta corelează cu aceste elemente chimice.

Cele mai sensibili ioni la schimbările de pH sunt Fe_T ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) (0,998, $N = 5$, $p < 0.01$) și SO_4^{2-} (0,995, $N = 5$, $p < 0.01$) [50]. La partea opusă, cea mai mică corelație (deși este foarte puternică și aceasta) este între pH și Co^{2+} (0,806, $N = 5$, $p < 0.01$). Acest element chimic a avut cel

mai mic procent de precipitare în primul punct de precipitare (24 % față de cantitatea inițială din F_1), comportament observat și în literatură [117].

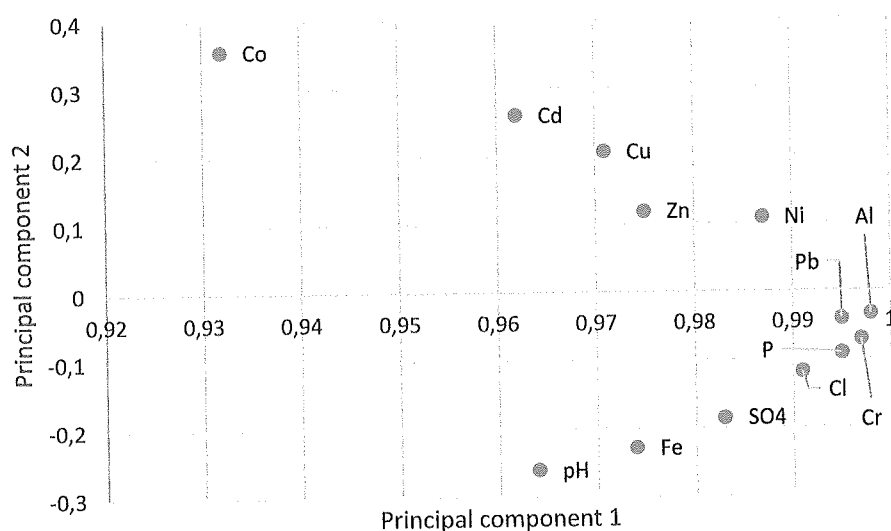


Figura 37. Analiza componentelor principale între concentrațiile elementelor chimice (Al, P, Cl, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Co, Pb și S (sub formă de SO_4^{2-})) în cele 5 soluții F1-F5 ($N = 5$, $p < 0.01$).

Prin analiza componentelor principale (Figura 37) se poate observa 2 componente principale:

- Componenta principală 1: comportamentul general al sistemului este dat de Al (0,998) și nu de pH (0,964). Într-adevăr, Al are cele mai bune corelații cu toate elementele chimice (min. 0.916 cu Co, $N = 5$, $p < 0.01$, Tabelul 4), iar pH, reprezentat de $[\text{H}^+] + [\text{HNO}_3 \text{ nedis.}]$, are corelații mai slabe (min. 0.806 cu Co, $N = 5$, $p < 0.01$, total 3 corelații < 0.900 , Tabelul 4). La “polul opus” este cobaltul (0.932, $N = 5$), care a avut cele mai slabe corelații cu celelalte elemente chimice (min. 0.806 cu pH, $N = 5$, $p < 0.01$, total 5 corelații < 0.900 , Tabelul 4).
- Componenta principală 2: influența pH-ului (-0.260, $N = 5$, $p < 0.01$) este relatată de această componentă principală. Într-adevăr cele mai sensibile la schimbările de pH (după cum au arătat și corelațiile de tip Pearson, Tabelul 4) sunt Fe (-0.228, $N = 5$, $p < 0.01$), SO_4^{2-} (-0.185, $N = 5$, $p < 0.01$). Pe partea opusă, cu precipitare preponderent la un pH mai mare sunt următoarele elemente chimice: Co (0.357, N

= 5, $p < 0.01$), Cd (0.261, $N = 5$, $p < 0.01$), Cu (0.207, $N = 5$, $p < 0.01$), Zn (0.119, $N = 5$, $p < 0.01$), Ni (0.109, $N = 5$, $p < 0.01$).

Deși este foarte bine la separarea fosforului de metalele grele că Co (PC1: 0.932, PC2: 0.357, $N = 5$, $p < 0.01$), Cd (PC1: 0.962, PC2: 0.261, $N = 5$, $p < 0.01$), Zn (PC1: 0.975, PC2: 0.357, $N = 5$, $p < 0.01$), Ni (PC1: 0.932, PC2: 0.357, $N = 5$, $p < 0.01$), Cu (PC1: 0.932, PC2: 0.357, $N = 5$, $p < 0.01$) precipită la un pH mai ridicat și destul de diferit de Al (PC1: 0.998, PC2: -0.034, $N = 5$, $p < 0.01$) și P (PC1: 0.995, PC2: -0.091, $N = 5$, $p < 0.01$), metalele grele Pb (PC1: 0.995, PC2: -0.041, $N = 5$, $p < 0.01$) și Cr (PC1: 0.997, PC2: -0.071, $N = 5$, $p < 0.01$) au tendința să precipite asemănător cu Al, P, indiferent de componenta principală analizată. Astfel, pentru purificarea P de Pb și Cr, ar fi necesare și alte metode de purificare.

Tabelul 5. Corelații de tip Pearson dintre extractele F_1 - F_5 , aplicate pe compoziția chimică a acestora, $N = 13$, $p < 0.01$.

	F1	F2	F3	F4	F5
F1	1	0.970**	0.969**	0.228	0.222
F2	0.970**	1	0.991**	0.198	0.188
F3	0.969**	0.991**	1	0.323	0.313
F4	0.228	0.198	0.323	1	0.998**
F5	0.222	0.188	0.313	0.998**	1

Din Tabelul 5 se observă corelații de tip Pearson foarte interesante între F_1 , F_2 , F_3 , F_4 , F_5 . Se observă 2 grupe importante ca și comportament general. Prima grupă F_1 - F_3 (> 0.969 , $N = 13$, $p < 0.01$) este caracterizată de $pH < 2$ ($pH_{F1} < 2$, $[H^+] + [HNO_3 \text{ nedisociat}] = 2.0 \text{ M}$; $pH_{F2} < 2$, $[H^+] + [HNO_3 \text{ nedisociat}] = 2.0 \times 10^{-1} \text{ M}$; $pH_{F3} < 2$, $[H^+] + [HNO_3 \text{ nedisociat}] = 2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$) și concentrații sumare ($c(Al^{3+}) + c(P_T) + c(Fe_T) + c(Cr_T) + c(Co^{2+}) + c(Ni^{2+}) + c(Pb^{2+}) + c(SO_4^{2-}) + c(Cl^-) + c(Cu^{2+}) + c(Cd^{2+}) + c(Zn^{2+})) > 10^4 \text{ mg/L}$.

Fazele F_4 și F_5 (> 0.998 , $N = 13$, $p < 0.01$) au un $pH > 4$ ($pH_{F4} = 4.24$, $[H^+] + [HNO_3 \text{ nedisociat}] = 5.8 \times 10^{-5} \text{ M}$; $pH_{F5} > 12$, $[H^+] + [HNO_3 \text{ nedisociat}] = 2.0 \times 10^{-13} \text{ M}$) și o concentrație sumară ($c(Al^{3+}) + c(P_T) + c(Fe_T) + c(Cr_T) + c(Co^{2+}) + c(Ni^{2+}) + c(Pb^{2+}) + c(SO_4^{2-}) + c(Cl^-) + c(Cu^{2+}) + c(Cd^{2+}) + c(Zn^{2+})) > 10^3 \text{ mg/L}$, dar din care $c(SO_4^{2-}) > 10^3 \text{ mg/L}$.

În proba inițială de cenușă de nămol, S_1 , raportul dintre concentrația de fosfor total și concentrația sumară de Ni, Cu, Cr și Zn este de 14. Este de menționat că în urma extracției, în proba S_2 , acest raport ajunge la 5,72 (Figura 38).

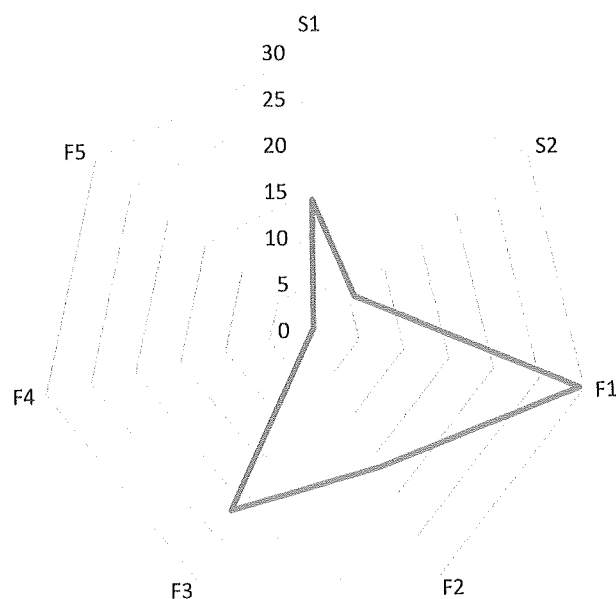


Figura 38. Raportul dintre concentrația de fosfor (P) și concentrația sumară de nichel (Ni), crom (Cr), zinc (Zn) și crom (Cu): $R_P = \frac{C_P}{C_{Ni} + C_{Cu} + C_{Cr} + C_{Zn}}$, pentru S_1 (proba de cenușă de nămol înainte de extracție), S_2 (proba de cenușă de nămol după extracție), F_1 - F_5 – extractele în diferite etape de neutralizare cu KOH la concentrațiile de HNO_3 liber: 2.0 M, $2.5 \cdot 10^{-1}$ M, $2.5 \cdot 10^{-2}$ M, $5.8 \cdot 10^{-5}$ M, $2.0 \cdot 10^{-13}$ M.

Alegerea acestor metale grele Ni, Cu, Cr și Zn (pentru raportare la conținutul de fosfor) s-a bazat pe faptul că ele au fost identificate în toate probele analizate: S_1 , S_2 , F_1 - F_5 (Figurile 34-36). Astfel, a fost luată partea comună a aportului metalelor grele în toate fracțiunile.

Cu cât $\frac{C_P}{C_{Ni} + C_{Cu} + C_{Cr} + C_{Zn}}$ este mai mare, cu atât fosforul obținut este mai curat de metalele grele.

În soluțiile de extract F_1 - F_5 , cel mai mare raport dintre concentrația de fosfor total și concentrația sumară de metale grele este în proba F_1 (29.5), urmată de F_3 (21.5) și F_2 (16.5). În schimb în extractele F_4 și F_5 acest raport ajunge la 0.18 și, respectiv, 0.08 (Figura 38).

Din acest punct de vedere, cel "mai puțin toxic" fosfor corespunde soluției de extract F_1 cu aproape 30 de părți de fosfor la 1 parte de metale grele (părți de masă). Totuși, comparând cu un fosforit din Phosphoria Formation, United States cu un raport $\frac{C_P}{C_{Ni} + C_{Cu} + C_{Cr} + C_{Zn}} > 106$ [113], soluția de extract F_1 are un conținut destul de ridicat comparativ cu conținutul de fosfor din aceasta.

CAPITOLUL 4.

CONCLUZII

În contextul tuturor riscurilor legate de nămolul rezultat din epurarea apelor uzate [14-20, 50-64, 71, 72, 84, 86], este clar că viitorul pentru acesta nu este agricultura. Cel puțin acest lucru este valabil pentru nămolul brut, care poate conține nu numai metale grele [14-18, 50-57], dar și acrilamidă disociată [71, 72], diverși patogeni [19, 20, 84, 86], dar și antibiotice [95-99].

Masa cenușii de nămol S_1 , rezultată în urma incinerării (tratamentului termic la temperaturi ridicate de 550 °C) este de 14 ori mai mică față de masa nămolului brut inițial S_0 , iar masa cenușii de nămol S_2 după extracție este de aproape 28 ori mai mică față de masa nămolului brut inițial S_0 . În condițiile recuperării gazelor rezultate în timpul incinerării (autorii acestui articol studiază în prezent posibilitatea absorbției/adsorbției acestora) pentru a scădea efectul acestora asupra mediului, micșorarea masei nămolului ar putea rezolva problema stocurilor foarte mari de acesta. Din fiecare 100 de tone de nămol brut S_0 , după deshidratare, ardere și extracție, ar putea rezulta 3.58 tone de cenușă de nămol S_2 .

Cenușa de nămol S_1 conține foarte mult P_2O_5 ($20.59 \pm 0,00$ %) (Figura 28), dar nu mai conține poliacrilamidă, antibiotice și nici agenți patogeni (sunt distruse la 550 °C), totuși concentrația de metale grele crește (teoretic de 28 de ori față de S_0).

În urma extracției în mediu extrem acid cu acid azotic, a fost extras 83,57 % din fosforul total și 79.29 % din calciul din cenușa de nămol, dar și o parte din metalele grele: Cu – 66,54 %, Mn – 66,28 %, Zr – 61,33 %, Zn – 60,59 %, Cr – 57,47 %. Cel mai mic randament de extracție din cenușă îl are nichelul (29,94 %). De asemenea, în timpul extracției migrează aproape 60 % din tot aluminiu și 40 % din fier (Figura 33).

După extracție, cenușa de nămol S_2 , datorită conținutului scăzut de P_2O_5 ($7,03 \pm 0,00$ %) și conținutului ridicat de SiO_2 ($42,36 \pm 4,24$ %), nu mai este utilă folosirii în agricultură. După o extracție suplimentară a metalelor grele, materialul obținut ar putea fi folosit în alte scopuri (de exemplu, în construcții) (Figura 33).

În timpul neutralizării cu un agent bazic, din soluție se recuperează cea mai mare parte din elementele chimice investigate (Al, Ni, P, Cu, Cl, Cd, Co, Zn, Fe, Pb și S sub formă de SO_4^{2-}) cu viteză diferită de precipitare (Figura 34). În final randamentul de reducere fiind mai mare de 90 %

pentru majoritatea din acestea, doar pentru Cr randamentul de reducere este mai mic de 80 % (Figurile 35-36).

Comportamentul la precipitare a diferiților componenți dizolvați poate ajuta la separarea mai ușoară a acestora, indiferent de aplicațiilor lor. De exemplu, metalele grele decantează mai puțin în primul punct de decantare față de alte elemente chimice (Cr - 50 %, Ni - 50 %, Cu - 43 %, Zn - 47 %, Cd - 33 %, Co - 24 %), cu excepția Pb (cu 64 %) (Figurile 35-36). Acestea, conform interpretărilor statistice au un comportament mai lent de precipitare (Tabelul 4, Figura 37), decantându-se în prima fază mai puțin [117] (deși P, Fe, Cl, Al, SO_4^{2-} se decantează mai mult în prima etapă), dar decantează mai bine în alte etape cu creșterea pH-ului (Figurile 35-36).

Din punct de vedere statistic, sistemul are o tendință legată în mare parte de comportamentul aluminiului, în timpul decantării căruia precipită în mare parte și P, Cl, Fe, SO_4^{2-} (Tabelul 4, Figura 37).

Luând în considerare că raportul dintre conținutul de fosfor și concentrația sumară de Ni, Cr, Zn și Cu este mai mare pentru extractul F_I (fiind și cel mai ridicat), faptul că unele metale grele au tendința să se separe mai mult în etape ulterioare, va duce la creșterea raportului dintre fosfor și acestea la precipitare, astfel va fi posibilă extracția unui fosfor mai curat (cu un conținut mai redus de metale grele) (Figura 38).

Astfel, per total "purificarea" fosforului se întâmplă datorită la 2 factori: în soluție în timpul extracției migrează un procent foarte ridicat de fosfor total, mai mare față de cel al metalelor grele (de ex. Cu, Zn, Cr, Ni), iar în timpul precipitării fosforul are tendința să precipite la un pH mai mic față de metalele grele.

Pb și Cr demonstrează un comportament foarte asemănător la precipitare cu Al și P, din această cauză pentru purificarea fosforului de aceste metale grele ar putea să fie nevoie și de alte tehnici de purificare.

BIBLIOGRAFIE

- [1] F. Schmidt-Bleek, The Earth: natural resources and human intervention. *Haus Publishing*, (2009).
- [2] P. Sukhdev, Costing the earth. *Nature*, 462(7271), 277-277, (2009).
- [3] G. Hiscock, Earth wars: The battle for global resources. *John Wiley & Sons*, (2012).
- [4] H. J. Sheppard, *Ambix*, **10(2)**, 83-96, (1962).
- [5] L. Derksen, J. Gartrell, *Am. Sociol. Rev.*, 434-442, (1993).
- [6] S. Oskamp, M. J. Harrington, T. C. Edwards, D. L. Sherwood, S. M. Okuda, D. C. Swanson, *Environ. Behav.*, **23(4)**, 494-519, (1991).
- [7] T. Ramayah, J. W. C. Lee, S. Lim, *J. Environ. Manage.*, **102**, 141-147, (2012).
- [8] N. P. Cheremisinoff, Handbook of water and wastewater treatment technologies. *Butterworth-Heinemann*, (2001).
- [9] D. L. Russell, Practical wastewater treatment. *John Wiley & Sons*, (2019).
- [10] T. Deblonde, C. Cossu-Leguille, P. Hartemann, *Int. J. Hyg. Envir. Heal.*, **214(6)**, 442-448, (2011).
- [11] V. D. Meena, M. L. Dotaniya, J. K. Saha, A. K. Patra, *Afr. J. Microbiol. Res.*, **9(14)**, 965-978, (2015).
- [12] H. Rashid, C. Arslan, S. N. Khan, *Environmental Contaminants Reviews*, **1**, 30-5, (2018).
- [13] E. E. Odjadjare, A. I. Okoh, *Environ. Monit. Assess.*, **170(1)**, 383-394, (2010).
- [14] S. Zhang, Q. Du, K. Cheng, M. Antonietti, F. Yang, *Chem. Eng. J.*, **394**, 124832, (2020).
- [15] J. Y. Wang, D. S. Zhang, O. Stabnikova, J. H. Tay, *J. Hazard. Mater.*, **124(1-3)**, 139-146, (2005).
- [16] B. J. Alloway, A. P. Jackson, *Sci. Total Environ.*, **100**, 151-176, (1991).
- [17] A. H. M. Veeken, H. V. M. Hamelers, *Water Sci. Technol.*, **40(1)**, 129-136, (1999).
- [18] S. Yoshizaki, T. Tomida, *Environ. Sci. Technol.*, **34(8)**, 1572-1575, (2000).
- [19] R. S. Reimers, D. B. McDonell, M. D. Little, D. D. Bowman, A. J. Englande Jr, W. D. Henriques, *Water Sci. Technol.*, **18(7-8)**, 397-404, (1986).
- [20] D. Strauch, *Rev. Sci. Tech. Oie.*, **10(3)**, 813-846, (1991).
- [21] S. Lackner, H. Horn, *Environ. Technol.*, **34(10)**, 1319-1328, (2013).

- [22] R. R. Souza, I. T. L. Bresolin, T. L. Bioni, M. L. Gimenes, B. P. Dias-Filho, *Braz. J. Chem. Eng.*, **21(2)**, 219-227, (2004).
- [23] K. Kümmerer, *Chemosphere*, **45(6-7)**, 957-969, (2001).
- [24] U. Wiesmann, Biological nitrogen removal from wastewater. Biotechnics/wastewater, *Adv. Biochem. Eng. Biot.*, 113-154, (1994).
- [25] S. I. Lee, S. Y. Weon, C. W. Lee, B. Koopman, *Chemosphere*, **51(4)**, 265-271, (2003).
- [26] P. Wilfert, P. S. Kumar, L. Korving, G. J. Witkamp, M. C. Van Loosdrecht, *Environ. Sci. Technol.*, **49(16)**, 9400-9414, (2015).
- [27] F. Aloui, S. Kchaou, S. Sayadi, *J. Hazard. Mater.*, **164(1)**, 353-359, (2009).
- [28] A. A. Siyal, M. R. Shamsuddin, A. Low, N. E. Rabat, *J. Environ. Manage.*, **254**, 109797, (2020).
- [29] M. S. Díaz-Cruz, M. J. García-Galán, P. Guerra, A. Jelic, C. Postigo, E. Eljarrat, M. Farré, M. J. López de Alda, M. Petrovic, D. Barceló, *TrAC-Trend Anal. Chem.*, **28(11)**, 1263-1275, (2009).
- [30] L. Lamastra, N. A. Suciú, M. Trevisan, *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, **5(1)**, 1-6, (2018).
- [31] U. Olofsson, A. Bignert, P. Haglund, *Water Res.*, **46(15)**, 4841-4851, (2012).
- [32] J. Kluczka, M. Zolotajkin, J. Ciba, M. Staroń, *Environ. Monit. Assess.*, **189(8)**, 1-8, (2017).
- [33] N. Ekane, K. Barquet, A. Rosemarin, *Frontiers in Sustainable Food Systems*, **5**, 94, (2021).
- [34] M. Cucina, A. Ricci, C. Zadra, D. Pezzolla, C. Tacconi, S. Sordi, G. Gigliotti, *Sci. Total. Environ.*, **695**, 133762, (2019).
- [35] D. Schowanek, R. Carr, H. David, P. Douben, J. Hall, H. Kirchmann, L. Patria, P. Sequi, S. Smith, S. Webb, *Regul. Toxicol. Pharm.*, **40(3)**, 227-251, (2004).
- [36] S. Manzetti, D. van der Spoel, *Ecotoxicology*, **24(9)**, 1799-1814, (2015).
- [37] A. Kelessidis, A. S. Stasinakis, *Waste Manage.*, **32(6)**, 1186-1195, (2012).
- [38] H. Ødegaard, B. Paulsrud, I. Karlsson, *Water Sci. Technol.*, **46(10)**, 295-303, (2002).
- [39] G. Yang, G. Zhang, H. Wang, *Water Res.*, **78**, 60-73, (2015).
- [40] M. Kacprzak, E. Neczaj, K. Fijałkowski, A. Grobelak, A. Grosser, M. Worwag, A. Rorat, H. Brattebo, Å. Almås, B. R. Singh, *Environ. Res.*, **156**, 39-46, (2017).
- [41] H. Tiessen, Phosphorus in the global environment. In *The ecophysiology of plant-phosphorus interactions* (pp. 1-7). *Plant Ecophysiology*. Springer, Dordrecht, (2008).
- [42] D. Cordell, A. Rosemarin, J. J. Schröder, A. L. Smit, *Chemosphere*, **84(6)**, 747-758, (2011).

- [43] T. S. S. Neset, D. Cordell, *J. Sci. Food Agr.*, **92(1)**, 2-6, (2012).
- [44] A. F. Al Yaqout, *Waste Manage.*, **23(9)**, 817-824, (2003).
- [45] A. M. Dregulo, N. G. Bobylev, *Pol. J. Environ. Stud.*, **30(1)**, (2021).
- [46] R. Bakis, A. Tuncan, *Environ. Monit. Assess.*, **176(1)**, 87-98, (2011).
- [47] P. Fang, C. Cen, Z. Tang, Z. Tang, *Environmental Science & Technology (China)*, **35(10)**, 70-80, (2012).
- [48] T. H. Y. Tebbutt, *P. I. Civil Eng.-Water.*, **112(1)**, 39-47, (1995).
- [49] M. Takahashi, S. Kato, H. Shima, E. Sarai, T. Ichioka, S. Hatyakawa, H. Miyajiri, *Chemosphere*, **44(1)**, 23-29, (2001).
- [50] A. Kabata-Pendias, Trace elements in soils and plants. *CRC press*, (2000).
- [51] S. N. I. Ngatenah, S. R. M. Kutty, M. H. Isa, Optimization of heavy metal removal from aqueous solution using groundwater treatment plant sludge (GWTPS), *International Conference on Environment 2010 (ICENV 2010)*, (2010).
- [52] B. G. Oliver, E. G. Cosgrove, *Water Res.*, **8(11)**, 869-874, (1974).
- [53] H. Mattenberger, G. Fraißler, T. Brunner, P. Herk, L. Hermann, I. Obernberger, *Waste Manage.*, **28(12)**, 2709-2722, (2008).
- [54] S. Babel, D. del Mundo Dacera, *Waste Manage.*, **26(9)**, 988-1004, (2006).
- [55] I. H. Lee, Y. C. Kuan, J. M. Chern, *J. Hazard. Mater.*, **138(3)**, 549-559, (2006).
- [56] K. S. L. Lo, Y. H. Chen, *Sci. Total Environ.*, **90**, 99-116, (1990).
- [57] C. Vogel, R. M. Exner, C. Adam, *Environ. Sci. Technol.*, **47(1)**, 563-567, (2013).
- [58] E. Stańczyk-Mazanek, L. Stępnia, Analysis of migration of pathogenic drug-resistant bacteria to soils and groundwater after fertilization with sewage sludge. *bioRxiv*, (2021).
- [59] K. Bondarczuk, A. Markowicz, Z. Piotrowska-Seget, *Environ. Int.*, **87**, 49-55, (2016).
- [60] C. Malaho, S. A. Wawire, W. A. Shivoga, *Afr. J. Microbiol. Res.*, **12(28)**, 673-680, (2018).
- [61] F. F. Reinthaler, J. Posch, G. Feierl, G. Wüst, D. Haas, G. Ruckebauer, F. Mascher, E. Marth, *Water Res.*, **37(8)**, 1685-1690, (2003).
- [62] L. Sahlström, B. De Jong, A. Aspan, *Lett. Appl. Microbiol.*, **43(1)**, 46-52, (2006).
- [63] L. Sahlström, V. Rehbinder, A. Albiñ, A. Aspan, B. Bengtsson, *Acta Vet. Scand.*, **51(1)**, 1-9, (2009).
- [64] J. Zhang, Q. Sui, J. Tong, H. Zhong, Y. Wang, M. Chen, Y. Wei, *Environ. Int.*, **118**, 34-43, (2018).

- [65] G. Houillon, O. Jolliet, *J. Clean Prod.*, **13(3)**, 287-299, (2005).
- [66] Q. Wang, W. Zhang, Z. Yang, Q. Xu, P. Yang, D. Wang, *Water Res.*, **146**, 19-29, (2018).
- [67] F. Lin, X. Zhu, J. Li, P. Yu, Y. Luo, M. Liu, *Chemosphere*, **235**, 679-689, (2019).
- [68] L. Feng, S. Liu, H. Zheng, J. Liang, Y. Sun, S. Zhang, X. Chen, *Ultrason. Sonochem.*, **44**, 53-63, (2018).
- [69] S. Sakohara, E. Ochiai, T. Kusaka, *Sep. Purif. Technol.*, **56(3)**, 296-302, (2007).
- [70] L. F. Wang, C. Qian, J. K. Jiang, X. D. Ye, H. Q. Yu, *Environ. Pollut.*, **231**, 1388-1392, (2017).
- [71] H. Kheradmand, J. François, V. Plazanet, *Polymer*, **29(5)**, 860-870, (1988).
- [72] D. Wang, X. Liu, G. Zeng, J. Zhao, Y. Liu, Q. Wang, F. Chen, X. Li, Q. Yang, *Water Res.*, **130**, 281-290, (2018).
- [73] B. Xiong, R. D. Loss, D. Shields, T. Pawlik, R. Hochreiter, A. L. Zydne, M. Kumar, *NPJ Clean Water*, **1(1)**, 1-9, (2018).
- [74] M. E. Awad, M. S. Abdel-Rahman, S. A. Hassan, *Toxicol. In Vitro*, **12(6)**, 699-704, (1998).
- [75] E. Zamani, M. Shokrzadeh, M. Fallah, F. Shaki, *Pharmaceutical and biomedical research*, **3(1)**, 1-7, (2017).
- [76] W. Parzefall, *Food Chem. Toxicol.*, **46(4)**, 1360-1364, (2008).
- [77] M. Friedman, C. E. Levin, *J. Agr. Food Chem.*, **56(15)**, 6113-6140, (2008).
- [78] Q. Ma, P. J. Shuler, C. W. Aften, Y. Tang, *Polym. Degrad. Stabil.*, **121**, 69-77, (2015).
- [79] J. E. Woodrow, J. N. Seiber, G. C. Miller, *J. Agr. Food Chem.*, **56(8)**, 2773-2779, (2008).
- [80] E. A. Smith, S. L. Prues, F. W. Oehme, *Ecotox. Environ. Safe.*, **37(1)**, 76-91, (1997).
- [81] R. Shanker, C. Ramakrishna, P. K. Seth, *Arch. Microbiol.*, **154(2)**, 192-198, (1990).
- [82] J. L. Kay-Shoemake, M. E. Watwood, R. D. Lentz, R. E. Sojka, *Soil Biol. Biochem.*, **30(8-9)**, 1045-1052, (1998).
- [83] J. L. Kay-Shoemake, M. E. Watwood, R. E. Sojka, R. D. Lentz, *Soil Biol. Biochem.*, **30(13)**, 1647-1654, (1998).
- [84] R. Reinoso, E. Becares, *Bioresource Technol.*, **99(14)**, 6661-6665, (2008).
- [85] M. Rojas Oropeza, N. Cabirol, S. Ortega, L. P. Castro Ortiz, A. Noyola, *Water Sci. Technol.*, **44(4)**, 97-101, (2001).
- [86] E. G. Carrington, E. B. Pike, D. Auty, R. Morris, *Water Sci. Technol.*, **24(2)**, 377-380, (1991).

- [87] B. L. Phoon, C. C. Ong, M. S. M. Saheed, P. L. Show, J. S. Chang, T. C. Ling, S. S. Lam, J. C. Juan, *J. Hazard. Mater.*, **400**, 122961, (2020).
- [88] D. Kanakaraju, B. D. Glass, M. Oelgemöller, *Environ. Chem. Lett.*, **12(1)**, 27-47, (2014).
- [89] C. Y. Chang, J. S. Chang, S. Vigneswaran, J. Kandasamy, *Desalination*, **234(1-3)**, 393-401, (2008).
- [90] M. Saleem, *Journal of Research (Science)*, **18(2)**, 125-134, (2007).
- [91] S. Coutu, V. Wyrsh, H. K. Wynn, L. Rossi, D. A. Barry, *Sci. Total Environ.*, **458**, 20-26, (2013).
- [92] A. Gulkowska, H. W. Leung, M. K. So, S. Taniyasu, N. Yamashita, L. W. Yeung, B. J. Richardson, A.P. Lei, J. P. Giesy, P. K. Lam, *Water Res.*, **42(1-2)**, 395-403, (2008).
- [93] K. G. Karthikeyan, M. T. Meyer, *Sci. Total Environ.*, **361(1-3)**, 196-207, (2006).
- [94] C. S. Mc Ardell, E. Molnar, M. J. F. Suter, W. Giger, *Environ. Sci. Technol.*, **37(24)**, 5479-5486, (2003).
- [95] B. Li, T. Zhang, *Environ. Sci. Technol.*, **44(9)**, 3468-3473, (2010).
- [96] X. Zhang, R. Li, *Bioresource Technol.*, **255**, 266-272, (2018).
- [97] C. W. Yang, W. C. Hsiao, B. V. Chang, *Chemosphere*, **150**, 559-565, (2016).
- [98] H. Yao, J. Lu, J. Wu, Z. Lu, P. C. Wilson, Y. Shen, *Water. Air Soil Poll.*, **224(1)**, 1-9, (2013).
- [99] W. Li, Y. Shi, L. Gao, J. Liu, Y. Cai, *Sci. Total Environ.*, **445**, 306-313, (2013).
- [100] K. F. Lim, Negative pH does exist. *J. Chem. Educ.*, **83(10)**, 1465, (2006).
- [101] International Organization for Standardization, (2008). Water quality — Determination of pH (ISO 10523:2008).
- [102] T. Radu, D. Diamond, *J. Hazard. Mater.*, **171(1-3)**, 1168-1171, (2009).
- [103] H. Muntau, A. Rehnert, A. Desauls, G. Wagner, S. Theocharopoulos, P. Quevauviller, *Sci. Total Environ.*, **264(1-2)**, 27-50, (2001).
- [104] International Organization for Standardization, (1986). Water quality — Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead — Flame atomic absorption spectrometric methods (ISO 8288:1986).
- [105] European Committee for Standardization, (1996). Water quality - Determination of chromium - Atomic absorption spectrometric methods (EN 1233:1996).
- [106] International Organization for Standardization, (2004). Water quality — Determination of phosphorus — Ammonium molybdate spectrometric method (ISO 6878:2004).

- [107] International Organization for Standardization, (1994). Water quality — Determination of aluminium — Spectrometric method using pyrocatechol violet (ISO 10566:1994).
- [108] International Organization for Standardization, (2007). Water quality — Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions — Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate (ISO 10304-1:2007).
- [109] A. Chilian, O. R. Bancuta, I. Bancuta, R. M. Ion, R. Setnescu, T. Setnescu, A. Gheboianu, V. Marinescu, C. Radulescu, *Rev Roum Chim.*, **60(5-6)**, 549-554, (2015).
- [110] A. Chilian, O. R. Bancuta, I. Bancuta, R. Setnescu, R. M. Ion, C. Radulescu, T. Setnescu, C. Stihi, A.I. Gheboianu, E.D. Chelarescu, *Rom. Rep. Phys.*, **67(3)**, 1138-1151, (2015).
- [111] G. N. Baturin, Phosphorites on the sea floor. *Elsevier*, (1982).
- [112] Y. Nathan, The mineralogy and geochemistry of phosphorites. In Phosphate minerals (pp. 275-291). *Springer*, Berlin, Heidelberg, (1984).
- [113] R. A. Gulbrandsen, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, **30(8)**, 769-778, (1966).
- [114] Z. Azadbakht, D. R. Lentz, C. R. McFarlane, *Minerals-Basel*, **8(12)**, 598, (2018).
- [115] M. B. McBride, J. J. Blasiak, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **43(5)**, 866-870, (1979).
- [116] K. J. Reddy, L. Wang, S. P. Gloss, *Plant Soil*, **171(1)**, 53-58, (1995).
- [117] F. M. Tack, O. W. J. J. Callewaert, M. G. Verloo, *Environ. Pollut.*, **91(2)**, 199-208, (1996).
- [118] J. A. Dyer, N. C. Scrivner, S. K. Dentel, *Environ. Prog.*, **17(1)**, 1-8, (1998).

LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE ISI PUBLICATE ÎN CURS DE PUBLICARE ÎN CADRUL PROIECTULUI:

- [1] A. Chilian, O.-R. Bancuta, I. Bancuta, I. V. Popescu, A mathematical model for improving the ion chromatography method by applying external adjustment standards (atasat la raport scrisoarea de primire a articolului);
- [2] A. Chilian, O.-R. Bancuta, I. Bancuta, I. V. Popescu, A. I. Gheboianu, N.-M. Tanase, M. Tuican, M. Zaharia, I. Zinicovscaia, Extraction of heavy metals and phosphorus from sewage sludge with elimination of antibiotics and biological risks (atasat la raport scrisoarea de primire a articolului);
- [3] A. Chilian, N.-M. Tanase, I. V. Popescu, C. Radulescu, O.-R. Bancuta, I. Bancuta, Long-term monitoring of the heavy metals content (Cu, Ni, Zn, Cd, Pb) in wastewater before and after the treatment process by spectrometric methods of atomic absorption (FAAS and ETAAS) (trimis spre publicare **Romanian Journal of Physics, IF 2020: 1.888**).

OBS: În cele 3 articole, Chilian Andrei și Ion V. Popescu
sunt afiliați la Academy of Romanian Scientists.





Andrei Chilian <andrei.chilian00@gmail.com>

**MIAC-D-21-01762 - Microchimica Acta: Submission Confirmation for A
MATHEMATICAL MODEL FOR IMPROVING THE ION CHROMATOGRAPHY
METHOD BY APPLYING EXTERNAL ADJUSTMENT STANDARDS**

1 message

Microchimica Acta Editorial Office <em@editorialmanager.com>
Reply-To: Microchimica Acta Editorial Office <mca.frenzel@t-online.de>
To: Andrei Chilian <andrei.chilian00@gmail.com>

Fri, Nov 19, 2021 at 9:11 PM

Dear Dr. Chilian,

Thank you for submitting your manuscript,
"A MATHEMATICAL MODEL FOR IMPROVING THE ION CHROMATOGRAPHY METHOD BY APPLYING
EXTERNAL ADJUSTMENT STANDARDS", to Microchimica Acta

The submission id is: MIAC-D-21-01762
Please refer to this number in any future correspondence.

During the review process, you can keep track of the status of your manuscript by accessing the following web site:

<https://www.editorialmanager.com/miac/>

Your username is: andrei.chilian
If you forgot your password, you can click the 'Send Login Details' link on the EM Login page.

With kind regards,

Journals Editorial Office MIAC
Springer

This letter contains confidential information, is for your own use, and should not be forwarded to third parties.

Recipients of this email are registered users within the Editorial Manager database for this journal. We will keep your information on file to use in the process of submitting, evaluating and publishing a manuscript. For more information on how we use your personal details please see our privacy policy at <https://www.springernature.com/production-privacy-policy>. If you no longer wish to receive messages from this journal or you have questions regarding database management, please contact the Publication Office at the link below.

In compliance with data protection regulations, you may request that we remove your personal registration details at any time. (Use the following URL: <https://www.editorialmanager.com/miac/login.asp?a=r>). Please contact the publication office if you have any questions.



Andrei Chilian <andrei.chilian00@gmail.com>

Thank you for your submission to Water Research

1 message

Water Research <em@editorialmanager.com>

Sat, Nov 20, 2021 at 1:46 PM

Reply-To: Water Research <support@elsevier.com>

To: Andrei Chilian <andrei.chilian00@gmail.com>

Dear Dr. Chilian,

Thank you for sending your manuscript EXTRACTION OF HEAVY METALS AND PHOSPHORUS FROM SEWAGE SLUDGE WITH ELIMINATION OF ANTIBIOTICS AND BIOLOGICAL RISKS for consideration to Water Research. Please accept this message as confirmation of your submission.

When should I expect to receive the Editor's decision?

We publicly share the average editorial times for Water Research to give you an indication of when you can expect to receive the Editor's decision. These can viewed here: http://journalinsights.elsevier.com/journals/0043-1354/review_speed

What happens next?

Here are the steps that you can expect as your manuscript progresses through the editorial process in the Editorial Manager (EM).

1. First, your manuscript will be assigned to an Editor and you will be sent a unique reference number that you can use to track it throughout the process. During this stage, the status in EM will be "With Editor".

2. If your manuscript matches the scope and satisfies the criteria of Water Research, the Editor will identify and contact reviewers who are acknowledged experts in the field. Since peer-review is a voluntary service, it can take some time but please be assured that the Editor will regularly remind reviewers if they do not reply in a timely manner. During this stage, the status will appear as "Under Review".

Once the Editor has received the minimum number of expert reviews, the status will change to "Required Reviews Complete".

3. It is also possible that the Editor may decide that your manuscript does not meet the journal criteria or scope and that it should not be considered further. In this case, the Editor will immediately notify you that the manuscript has been rejected and may recommend a more suitable journal.

For a more detailed description of the editorial process, please see Paper Lifecycle from Submission to Publication: http://help.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/160/p/8045/

How can I track the progress of my submission?

You can track the status of your submission at any time at <http://ees.elsevier.com/WR>

Once there, simply:

1. Enter your username: Your username is: andrei.chilian

If you need to retrieve password details, please go to: <https://www.editorialmanager.com/wr/l.asp?i=1312185&l=OIEYWNJK>

2. Click on [Author Login]. This will take you to the Author Main Menu

3. Click on [Submissions Being Processed]

Many thanks again for your interest in Water Research.

Kind regards,

Govind Mohan,
Journal Manager

On behalf of the Editor
Water Research

If you require further assistance, you are welcome to contact our Researcher Support team 24/7 by live chat and email or 24/5 by phone: <http://support.elsevier.com>

In compliance with data protection regulations, you may request that we remove your personal registration details at any time. (Use the following URL: <https://www.editorialmanager.com/wr/login.asp?a=r>). Please contact the publication office if you have any questions.