

CZU: 542.943`78:577

https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_11

11. STUDIUL PROCESELOR REDOX ÎN SISTEME BIOCHIMICE ÎN PREZENȚA ANTIOXIDANȚILOR

Gheorghe DUCA, Victor COVALIOV, Olga COVALIOVA, Lidia ROMANCIUC,
Corina TASCA

Institutul de chimie, Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat. Deșeurile din sectorul agroindustrial, datorită efectelor toxice asupra plantelor și organismelor vii, nu pot fi aruncate în sol. Totodată, ele pot servi și ca sursă regenerabilă de produse cu valoare adăugată, care pot fi obținute în urma tratării biochimice specifice. Această cercetare s-a concentrat pe studiile proceselor de fermentare a biomasei în prezența substanțelor bioactive introduse direct în biomasa digestată. Studiul efectelor substanțelor bioactive cu posibile proprietăți antioxidante asupra biomasei din sectorul vitivinicol cu identificarea mecanismelor acestor procese reprezintă o direcție de perspectivă, sugerând noi modalități de valorificare a deșeurilor. Rezultatele obținute arată că substanțele biologic active de origine naturală utilizate ca aditivi în procesul de digestie a vinasei demonstrează efectele pronunțate asupra fermentației alcoolice a vinasei în condiții mezofile.

Evaluarea comparativă a acțiunii diferiților adaosuri în procesele studiate a demonstrat că acidul dihidroxifumaric a determinat emisia de $266 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$ în 76 ore, aescinum – 251 cm^3 în 55 ore, tomatin – 233 cm^3 în 78 ore, sclareol – 232 cm^3 în 55 ore, vanilină – 229 cm^3 timp de 69 de ore, în timp ce catechina – 180 cm^3 pe parcursul a 61 de ore de fermentație, până la finalizarea procesului de fermentație. A fost arătat că adăugarea compușilor complecși de Co(III) permite obținerea cobalaminei (vitamin B₁₂) în fracția semi-solidă formată după fermentare. În rezultatul tratării, valorile CCO_{Cr} și CBO₅ s-au redus cu 96,6-97,8%.

Deasemenea, au fost elaborate două preparate pentru tratarea deșeurilor organice: unul pentru înlăturarea mirosului neplăcut a nămolurilor semi-solide rezultate din epurarea apelor uzate municipale, prin inhibiție a dezvoltării substanțelor tiolice formate în rezultatul acțiunii vitale a microorganismelor din digestatul format, și cel de-al doilea preparat - pentru deparazitare a nămolurilor de epurare stabilizate a apelor uzate cu folosirea juglonului. Ambele procese tehnologice pot fi recomandate pentru aplicare în practică.

Cuvinte cheie: Deșeuri agroindustriale, vinasă, fermentație, adaosuri substanțelor bioactive, procesele mezofile și termifile de digestie.

STUDY OF THE REDOX PROCESSES IN BIOCHEMICAL SYSTEMS IN THE PRESENCE OF ANTIOXIDANTS

Summary. Waste from the agro-industrial sector, due to its toxic effects on plants and living organisms, cannot be thrown into the ground. At the same time, they can also serve as a renewable source of value-added products, which can be obtained following specific biochemical treatment. This research focused on studies of biomass fermentation processes in the presence of bioactive substances introduced directly into the digested biomass. The study of the effects of bioactive substances with possible antioxidant properties on the biomass of the wine sector with the identification of the mechanisms of these processes represents a direction of perspective, suggesting new ways of valorizing waste. The obtained results show that the biologically active substances of natural origin used as additives in the vinasse digestion process demonstrate pronounced effects on the alcoholic fermentation of vinasse under mesophilic conditions. The comparative evaluation of the action of different additions in the studied processes demonstrated that dihydroxyfumaric acid determined the emission of 266 cm³ CO₂ in 76 hours, aescinum – 251 cm³ in 55 hours, tomatine – 233 cm³ in 78 hours, sclareol – 232 cm³ in 55 hours, vanillin – 229 cm³ during 69 hours, while catechin – 180 cm³ during 61 hours of fermentation, until the fermentation process is completed. It was shown that the addition of complex compounds and Co(III) allows obtaining cobalamin (vitamin B₁₂) in the semi-solid fraction formed after fermentation. As a result of the treatment, CCO_Cr and CBO₅ values were reduced by 96.6-97.8%. Also, two preparations were developed for the treatment of organic waste: one for removing the unpleasant smell of semi-solid sludge resulting from municipal wastewater treatment, by inhibiting the development of thiol substances formed as a result of the vital action of microorganisms from the digestate formed, and the other the second preparation - for deworming stabilized sewage treatment sludge using juglon. Both technological processes can be recommended for practical application.

Keywords: Agro-industrial waste, vinasse, fermentation, additions of bioactive substances, mesophilic and thermophilic digestion processes.

1. INTRODUCERE

Problema gestionării deșeurilor din sectorul agroindustrial, pentru prevenirea poluării mediului cu componente toxice și, în același timp, obținerea seriei de produse cu valoare adăugată, reprezintă un interes deosebit care necesită o abordare inteligentă și complexă. Tehnologia de tratare a deșeurilor trebuie selectată pe baza naturii, compoziției și cantităților deșeurilor, care, la rândul lor, depinde de ciclul de producere principală, materiile prime, tehnologia procesului și condițiile proceselor aplicate [1-3].

Așadar, pentru producerea comercială a etanolului din materii prime cu conținut de carbohidrați, se aplică procesul de fermentație [4]. Alcoolul se obține prin fermentarea

zaharurilor prezente în diferitele materii prime, care sunt metabolizate de microorganisme de genuri *Saccharomyces*, *Zymomonas*, *Kluyveromyces* și *Zygosaccharomyces* [5]. Carbohidrații structurali din componenta biomasei sunt descompuse în zaharuri folosind enzime. Ulterior, zaharurile eliberate sunt transformate de microorganisme în alcooli, hidrocarburi sau unii acizi organici în timpul procesului de fermentație la presiunea atmosferică și temperatura 25-70°C. Zaharurile intermediare pot fi, de asemenea, utilizate pentru a obține anumite substanțe chimice utile [6].

În prezent, funcționarea majorității industriilor de prelucrare din sectorul agrar, inclusiv cele care se ocupă cu procesarea cerealelor în alcool, rămâne nesigură pentru mediu [7,8]. Între timp, ciclurile de producție închise și sigure din punct de vedere ecologic va contribui la rezolvarea problemelor fundamentale precum utilizarea rațională a resurselor naturale brute, protecția mediului și îmbunătățirea calității produsului final [9-11]. Industria alcoolului afectează în primul rând resursele de apă, apoi aerul și solul.

Indicatorul eficienței tehnologiei este un factor important, deoarece el determină gradul de transformare a materiei prime inițiale. Cantitatea de substrat care poate fi transformată în etanol prin sinteză microbiologică, depinde în primul rând de tipul de materie primă și de tehnologia de producție aleasă [12]. Practic, de la 5 la 60% din substrat, în medie 32-36%, în funcție de tipul și metoda de producere a etanolului, sunt transformate în deșeurile de producție [13]. Astfel, gradul de conversie al glucozei în etanol face 95-100%, fructoza – 95-100%, xiloza – 60-90%, zaharoza – 94-100%, hemiceluloza – 40-81%, celuloza – 90-100%. Deșeurile generate de producția alcoolului includ drojdiile, vinasa, dioxid de carbon, fracțiune ester-formaldehidă, păcură (0,94 kg/t cereale). Reziduul de cereale distilat este principalul deșeu solid care conține carbohidrați, proteine, lipide și unii metaboliți microbieni, și este utilizat ca hrană pentru animale în zootehnie, îngrășământ sau substrat de cultură pentru ciupercile comestibile [14]. Dintre aceste reziduuri, cea mai principală este vinasă alcoolică (sau vinasă post-distilare), care reprezintă biomasa separată în procesul de distilare, fiind un lichid cu particule în suspensie, pH acid și conținut ridicat în materie organică.

În medie, producția de vinasă face aproximativ 10-15 L vinasă/L etanol [15]. Deșeurile lichide din industriile alimentare conțin cantități mari de materie organică și, în consecință, un conținut destul de mare de consumul chimic de oxigen (CCO), consumul biochimic de oxigen (CBO) și particule solide în suspensie (SS): deșeurile din producția de alcool din cereale au în medie 130-160 g O₂/l CBO, 200-220 g O₂/l CCO, 340-360 g/l SS și pH= 6,5-8,8, în timp ce deșeurile lichide din industria zahărului (sfeclă de zahăr) au în jur de 2370 g O₂/l CBO, 7540 g O₂/l CCO, 21320 g/l SS și pH=8,0 [16].

În unele cazuri, vinasă poate fi evacuată în sistemul de canalizare, ajungând la stația de epurare a apelor uzate, afectând astfel semnificativ funcționarea acesteia. De regulă, vinasă se deversa în mediul înconjurător, ceea ce creează probleme grave de mediu. Ca alternativă, vinasă ar putea fi utilizată ca aditiv alimentar lichid pentru bovine sau păsări

[17-19], producția de biogaz [20-28] și biohidrogen [29-32] sau pentru fertilizarea câmpurilor agricole [33-35]. Totuși, acțiunea directă a vinasei pentru hrana animalelor nu este întotdeauna sigură sau rațională.

Au fost dezvoltate unele metode standardizate pentru a evalua generarea de produse secundare și reziduuri în ciclul de producție a alcoolului, pentru a minimiza impactul negativ a acestora [36-38]. Conținutul ridicat de apă în deșeurile organice, precum și conținutul ridicat de zahăr fermentabil în biomasă umedă implică tratarea sau recuperarea obligatorie a acestora, care este totuși destul de costisitoare [38]. Prin urmare, dezvoltarea valorificării a acestor deșeuri pentru obținerea produselor utile cu valoare adăugată este o abordare mai perspectivă.

Pentru descompunerea biomasei reziduale în zaharuri care ulterior pot fi transformate în biocombustibili gazosi, lichizi sau în alte produse utile, este adesea folosită conversia biochimică de către microorganisme și enzime [39-41], deși au fost de asemenea propuse și alte abordări precum coagularea și oxidarea [42]. Digestia anaerobă și fermentația sunt cele mai populare procese, având ca rezultat producerea de biogaz care conține în principal biometan, dioxid de carbon și, în cantități mai mici, biohidrogen, hidrogen sulfurat [43]. În funcție de condițiile biochimice de digestie, poate fi produs biogazul cu conținut ridicat de metan [44-46], hidrogen [47, 48] în condiții anoxice, sau sub presiune ridicată [49-50] sau folosind alte abordări, cum ar fi adăugarea de compuși bioactive care accelerează digestia biochimică și fac posibilă obținerea de cantități mult mai mari de biometan de biohidrogen pe timp mai scurt [51-58]. Biogazul poate fi ars pentru a produce căldură, ori poate fi convertit în energie și căldură, folosind dispozitivele de cogenerare [59-61].

Producția de băuturi alcoolice și nealcoolice generează deșeuri și subproduse care pot fi valorificate, ceea ce ar permite nu numai reducerea costurilor de eliminare a acestora și minimizarea poluării mediului, dar și dezvoltarea noilor produse utile, pe lângă utilizările tradiționale ale acestora, precum pentru hrana animalelor sau îngrășămintele pentru sol. Deversarea în mediu a unor astfel de reziduuri poate provoca probleme precum putrezirea, aciditatea mai mare a solului, fitotoxicitatea, producerea de gaz metan etc. [62]. Producția de vin și sucuri provoacă formarea cantităților importante de deșeuri în agricultură [63]. Tescovina de struguri este generată în procesarea strugurilor în cantități destul de mari în Moldova [64].

Întrucât biomasa reziduală din sectorul agroindustrial poate servi ca materie primă nu numai pentru producerea de energie, ci și pentru producția de alimente și hrană pentru animale, ca sursă de substanțe bioactive și alte substanțe cu proprietăți utile pentru industrie, eficiența sa de conversie trebuie să fie îmbunătățită. Din acest motiv, cercetările actuale se concentrează pe creșterea randamentelor produsului, îmbunătățirea tehnologiilor de conversie biochimică cu creșterea gradului de conversie a biomasei.

Digestia biochimică a biomasei reziduale cu ajutorul microorganismelor are un avantaj important că nu sunt necesare temperaturi ridicate. În plus, biomasa umedă a deșeurilor

organice are un conținut ridicat de apă, ceea ce face necesară aplicarea epurării ulterioare a efluentului.

Studiile noastre sunt axate pe investigarea unei abordări originale în creșterea ratei de conversie și a gradului de conversie a biomasei deșeurilor organice, folosind cantități mici de substanțe biologice active introduse în amestecul fermentat, pentru a accelera viteza procesului și a obține produse valoroase și, la în același timp, pentru a preveni deversările de amestecuri nocive în mediu. A fost de un interes deosebit studierea efectului aditivilor aditivi de origine vegetală naturală, introduși în amestecul digestat.

Deasemenea, cercetările noastre sunt strâns legate cu domeniul formării calității apelor naturale în prezența poluanților de diferite tipuri [65,66], procesele redox în medile apoase naturale [67,68], procesele și mecanismele de autopurificare a apelor, precum și procesele fizico-chimice de tratare a apelor poluate [69] și elaborarea componentelor reactoarelor pentru tratarea sistemelor apoase [70-72]. Aceste domenii au fost prezentate și discutate pe scara largă la cea de a VII-a Conferința Internațională ”Chimia Ecologică și a Mediului Ambiant” (EEC-2022), <http://eec-2022.mrda.md/> [73-76].

2. MATERIALE ȘI METODE

Scopul general al lucrării a fost elaborarea proceselor de tratare a deșeurilor lichide din sectorul agroalimentar, cu obținerea produselor cu valoare adăugată și evitarea deversărilor în mediu a substanțelor toxice care pot provoca efecte nefavorabile asupra solului, apei, aerului și organismelor vii.

Pentru cercetare au fost utilizate următoarele instrumente și echipamente: termostat PURA, pH-metru digital pH-3CU, refractometru Brix, echipament de titrare, reactor biochimic la scară de banc. Studiile efectului substanțelor biologice active (BAS) asupra procesului de digestie au fost efectuate folosind vinasa rezultată din distilarea boabelor la firma „Garma Grup” (Hâncești, Republica Moldova). De asemenea, celelalte tipuri de biomasă de deșeuri au fost luate pentru cercetare, cum ar fi biomasa de deșeuri din distilarea porumbului.

Experimentele tehnologice la scară de bancă au fost efectuate utilizând configurația de laborator în care au fost introduse amestecul nutritiv și diferite tipuri de aditivi bioactivi. Amestecul nutritiv a fost preparat folosind 30 ml suc proaspăt de struguri cu 10 % drojdie de fermentație/ 1010 CFUG), 20 ml zahăr inversat (42 %), 150 ml vinasa și 2 ml BAS (3 g/L). Biomasa amestecată cu amestecul nutritiv a fost lăsată la fermentarea alcoolică în condiții mezofile (20-32oC). Procesul de digestie a fost urmat de volumul de gaz emis (CO₂) care a înlocuit NaOH, determinat prin metoda standard (titrare cu fenolftaleină). Compoziția și caracteristicile vinasei inițiale utilizate pentru studiul procesului de fermentație în prezența aditivilor bioactivi sunt prezentate în Tabelul 1 și 2.

Tabelul 1

Compoziția vinasei inițiale [77,78]*

	Component	Vinasă de porumb	Vinasă de cereale	Vinasă de orz	Vinasă de secară
1	Materia uscată, %	8.5	4.2	26.0	8.0
2	Proteine (% din materia uscată)	25.5	34.8	31.3	42.4
3	Lipide (% din materia uscată)	11.7	2.2	10.2	3.5
4	Fibre (% din materia uscată)	10.6	3.4	13.7	5.9
5	Cenușă (% din materia uscată)	4.7	8.6	2.1	3.5

* $P \geq 0,95$

Tabelul 2

Indicatori fizico-chimici ai mediilor de studiu

	Indicator	Vinasă	Suc de poamă
1	Conținutul de zahăr, g/L	26.27 ± 0,91	124, 4 ± 1,6
2	pH	3.91 ± 0,07	3.77 ± 0,12
3	Aciditatea titrabilă, g/L acid sulfuric	3.417 ± 0,241	2.74 ± 0,322
4	Conținutul azotului aminic, mg/L	492.2 ± 0,63	140.8 ± 1,2

3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

3.1. Elaborarea preparatelor bioactive pentru tratarea deșeurilor de la tratarea apelor uzate municipale

Preparat de deodorizare a deșeurilor

A fost elaborat preparatul nou pentru deodorizare a deșeurilor (digestatului) formate la Stația de epurare a apelor reziduale municipale S.A. Apa Canal Chișinău [79,80]. În special, am justificat componența preparatului Ala Canal Chișinău cu evidențierea rolului componenților acestora și am participat la testarea activității preparatului la diferite condiții tehnologice.

Apariția mirosului urât a deșeurilor organice fermentate în geotuburi la stația de epurare a apelor uzate este asociată cu formarea mercaptanilor – unor substanțe cu formula generală RSH. Cele mai mirositoare urât din mercaptanele gazoase sunt metilmercaptan CH_3SH și etilmercaptan $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$. Altele tipuri de mercaptani în forma negazoasă, insolubili în apă,

fac parte din componența deșeurilor organici. Acestea sunt formate în biomasă fermentată datorită interacțiunii hidrogenului sulfurat cu fragmente moleculelor organice care apar în urma degradării microbiologice a substanțelor organici din biomasă fermentată.

Hidrogenul sulfurat practic întotdeauna este prezent în forma gazoasă în deșeurile organice menționate în cantități până la 1-2%, precum și în formele dizolvate: H_2S_{apros} , HS^- și S^{2-} . În procese de deodorizare, interacționând cu hidroxizii fierului (II) și (III), ei formează sulfurile de fier greu solubile FeS_2 și Fe_2S_3 .

Compoziția preparatului elaborat include, g/m^3 :

Dinitrofenol $(NO_2)_2C_6H_3)OH$	50 – 100,
Sulfat de fier $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$	70-150,
Peroxid de hidrogen, 35% sol. H_2O_2 , ml/m^3 ,	580-1200,
Decoctul fitoinhibitorilor naturali de fermentare, ml/m^3 ,	100-120,
Deșeuri lichide cu conținut de substanțe aromatice, ml/m^3 ,	10-50.

Eliminarea mirosului în deșeuri organice, inclusiv nămol (digestat) din stațiile de epurare, se atinge prin folosirea compoziției de preparati ce include 2,4-dinitrofenol în calitate de inhibitor al fermentării, sulfat de fier (Fe^{2+}) în calitate de catalizatorul oxidării, peroxidul de hidrogen pentru asigurarea oxidării catalitice profunde a substanțelor mirositoare urât, iar pentru a preveni reapariția mirosului urât în componența compoziției se introduce decoctul fitoinhibitorilor naturale de fermentare și deșeuri lichide cu conținut de substanțe aromatice. Combinația componentelor propuse asigură acțiunea multifuncțională în procesele de deodorizare a deșeurilor organice fermentate cu miros urât.

Rolul dinitrofenolului $(NO_2)_2C_6H_3OH$ în preparatul propus în calitate de inhibitorul fermentării a deșeurilor organice este asociată cu acțiune decontaminantă și dezactivare a proceselor biochimice cu suprimarea dezvoltării bacteriilor care se elimină sulfurul, care și ele sunt sursele de miros urât. Dinitrofenol se referă la pesticide ce posedă proprietățile insecticide și biogene. Solubilitatea lui în apă este de 0,56 g în 100 ml de apă, deaceia la excesul substanței solide (cristaline) în mediul apos odată cu consumul lui pentru procese de inhibiție a fermentării, sorbție, etc., cantitatea acestei substanțe în forma dizolvată este reumplută (autoreglată) datorită dizolvării porțiunilor noi de substanța solidă.

La sfârșitul ciclului de tratare a deșeurilor organice, dinitrofenolul se descompune ușor la stadiul de tratare cu peroxidul de hidrogen în prezența ionilor de fier Fe^{2+} , Fe^{3+} și a radicalilor liberi formați în componența preparatului propus.

Procesul de disociere și hidroliză a sulfatului de fier (II) în mediul apos se desfășoară cu formarea ionilor de fier (Fe^{2+}) și a hidroxo-formelor a acestora $FeOH^+$, $Fe(OH)_2$ în forma coloidală, precum și a particulelor $[Fe(OH)_2SO_4 \cdot H_2SO_4]$, contribuind la modificarea acidității soluției spre domeniul acid. Această afectează favorabil capacitatea catalitică a

peroxidului de hidrogen și ridicarea eficacității proceselor de eliminare a mirosului urât, datorită distrugerii oxidative a moleculelor mercaptanilor.

Așadar, rolul compușilor de fier în combinația cu peroxidul de hidrogen se manifestă în nu numai în acțiunea ca preparat în procesele de transformare a hidrogenului sulfurat și mercaptanilor în compuși greu solubili cu conținut de sulf (FeS_2 și Fe_2S_3), dar și ca catalizator, ce contribuie la distrugerea catalitică a moleculelor mercaptanilor și hidrogenului sulfurat, cu eliminarea mirosului urât. Hidroxi-hidroxidul de fier (II) se află în stare microcolidală, ceea ce permite tratarea deodorizantă la temperaturi scăzute.

Rolul peroxidului de hidrogen în componența preparatului propus pentru deodorizare a deșeurilor organice cu miros urât este asociată cu proprietățile puternice oxidative a acestuia. El este un preparat ecologic pur și confortabil la utilizare. Proprietățile sale de oxido-reducere cresc semnificativ odată cu prezența ionilor de fier Fe^{2+} și Fe^{3+} datorită desfășurării procesului de oxidare catalitică și distrugerii moleculelor compușilor organici prezenți în deșeuri.

Datorită prezenței peroxidului de hidrogen în componența preparatului propus, în urma descompunerii acestuia, sunt create condițiile de saturare a deșeurilor organice tratate cu oxigen într-un mediu umed, cu formarea sistemelor oxidative $\text{Fe}^{2+}\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2$ și $\text{Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{O}_2\text{-O}_2$. În aceste sisteme, în urma activării moleculelor peroxidului de oxigen, are loc formarea moleculelor de ozon (O_3) și unui șir de radicalii liberi (OH^\bullet , O^\bullet , HO_2^\bullet) cu potențialul redox înalt, ceea ce asigură oxidare catalitică efectivă a compușilor organici. Respectiv, se asigură distrugerea efectivă a mercaptanilor și alte molecule organice, care în condițiile de mediu puternic oxidativ și sub acțiunea radicalilor liberi se supun distrugerii moleculare și pierd proprietățile de miros urât.

Rolul peroxidului de hidrogen în componența preparatului propus, la rând cu rolul dinitrofenolului, mai constă și în dizinfecare mai completă a deșeurilor organice. Mediul puternic oxidativ, creat datorită introducerii acestor substanțe, contribuie nu numai la deodorizare a deșeurilor organice, dar și la realizarea procesului secundar de nimicire a helminților în ele.

Pentru suprimarea recidivului eventual de fermentare microbiologică repetată a deșeurilor organice, în componența preparatului propus se introduc adăugător insecticidele cu acțiune puternică – quercetină din clasa flavonoidelor, și nicotină din clasa alcaloidelor, extrase la decoctie chipsurilor (prafului) de tutun și cojei de ceapă, precum și deșeurile lichide cu conținut de substanțe aromatice – formate ca produsele secundare în industria uleiurilor esențiale naturale.

Testările experimentale a procedului propus de deodorizare a deșeurilor organice de la tratare a apelor reziduale au fost efectuate în condiții de laborator, care simulează geotuburi reale, cu utilizare a patru reactoare din masă plastică (polipropilenă), cu volumul de 5 dm^3 fiecare, umplute cu deșeurile organice obținute de la Stația de tratare a apelor reziduale mun. Chișinău cu umiditate de 94,5%.

Unul din reactoarele a fost reactorul control, testat fără introducerea preparatului pentru deodorizare, iar în alte trei reactoare au fost introdus preparatul cu compoziția propusă, ce include 2,4-dinitrofenol (DNF), sulfat de fier (Fe^{2+}) și peroxidul de hidrogen, amestecate cu deșeul în diferite proporții. În partea superioară a fiecărui reactor a fost instalat un furtun de evacuare conectat la un rezervor tampon cu un obturator de apă.

Rezervorul tampon a fost umplut cu apă pentru a colecta gazele de fermentare eliberate. Toate 4 reactoare au fost plasate într-un termostat pentru menținerea condițiilor mezofile de fermentare ($32 \pm 2^\circ\text{C}$). După finalizarea trării, în componența amestecului tratat s-a mai introdus decoctul de chipsurile (praf) de tutun și coaja de ceapă, , coaja și frunzele de nuci, precum și produs secundar de producerea uleiului natural esențial de salvia cu conținut de sclareol. Eficacitatea de deodorizare a fost estimată prin analiza gazelor, colectate în rezervoarele tampon cu obturator de apă, deasupra stratului de apă. Rezultatele testărilor procedului propus de deodorizare a deșeurilor organice sunt prezentate în Tabelul 3.

Tabelul 3

Rezultatele experimentale de testare a amestecurilor de dezodorare propuse

Reactor 1, Control	Componenți de deodorare	Deșeul fără componenții de deodorare	Miros puternic urât
Reactor 2	DNF, /dm ³	0.05	Amestecul fără miros
	Fe (SO ₄) ₂ , g/dm ³	0.15	
	H ₂ O ₂ , ml/ dm ³	0.6	
	Decoct, ml/ dm ³	0.1	
Reactor 3	DNF, /dm ³	0.1	Amestecul fără miros
	Fe (SO ₄) ₂ , g/dm ³	0.07	
	H ₂ O ₂ , ml/ dm ³	1.2	
	Decoct, ml/ dm ³	0.12	
Reactor 4	DNF, /dm ³	0.1	Amestec cu un miros subtil
	Fe (SO ₄) ₂ , g/dm ³	0.07	
	H ₂ O ₂ , ml/ dm ³	0.4	
	Decoct, ml/ dm ³	0.1	

Datele obținute în urma testărilor de eliminare a mirosurilor urâte în deșeurile organice fermentate, au arătat eficacitatea procedului propus. În același timp, în reactorul nr. 1, în absența componentelor pentru deodorizarea deșeurilor organice din instalațiile de tratare a apelor reziduale, a fost simțit un miros neplăcut. În același timp, în reactorul nr. 4, în care cantitatea dozată de peroxid de hidrogen a fost insuficientă în raport cu cantitatea declarată din compoziția preparatului, a fost fixat un miros subtil neplăcut.

În general, compoziția revendicată a componentelor și concentrațiile acestora sunt optime pentru a asigura deodorizarea a deșeurilor organice de la instalațiile de tratare a apelor uzate municipale.

Preparatul poate fi utilizat în sistemele de epurare a apelor uzate municipale și se recomandă pentru deodorizarea deșeurilor agricole și animaliere și altor deșeuri, precum și pentru tratarea deșeurilor organice (digestatului) provenite din fermentarea anaerobă a apelor uzate, procedeu unde se acumulează o cantitate importantă de deșeuri mirositoare urât sub formă de lichide și gaze, care intoxica atmosfera în jur la mulți kilometri de la locul formării lor și conduc la îmbolnăvirea oamenilor, la înrăutățirea situației ecologice și este direcționată spre prevenirea mirosului urât.

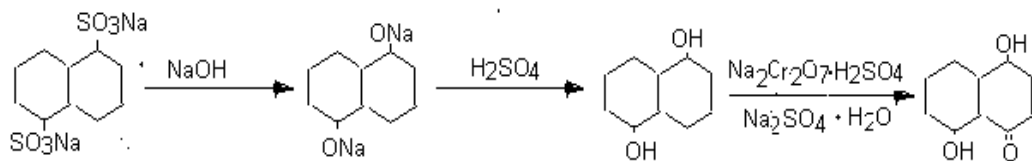
3.1.1. Procedeu de deparazitare a nămolurilor de epurare stabilizate a apelor uzate.

În prezent nămolul de epurare care conține într-un 1m^3 sute și mii de ouă de helminți în mare parte nu este supus dezinfectării. A fost elaborat un procedeu nou de deparazitare a nămolului stabilizat cu umiditatea de 94 – 95,5% din stațiile de epurare a apelor uzate [81-83].

Procesul constă în tratarea acestuia cu un preparat ovicid pentru dezinfectarea de ouă de helminți, în timp ce nămolul stabilizat în bazinul de stabilizare este folosit ca mediu de stabilizare. În calitate de ovicid a fost utilizată juglonă sintetică (5-oxi-1,4-naftachinonă într-o soluție apoasă de alcooli alifatici de uleiuri de fuzele. Procesul de deparazitare a nămolului de epurare se efectuează cu o doză de consum care conține juglonă de 0,1 – 0,3 g/m^3 de nămol, calculată la substanța pură – (juglonă), cu un timp de expunere a stabilizării anaerobe cu preparat ovicid pentru ouăle de helminți pe un termen de 6 – 8 ore.

Utilizată în procesul propus ca parte a unei soluții ovicide, juglona (5-oxi-1,4-naftachinonă) cu o formulă chimică structurală ($\text{C}_{10}\text{O}_3\text{H}_6$) are proprietăți antiseptice și bactericide împotriva majorității tipurilor de microorganisme, este un antibiotic natural de acțiune pesticidă cu o serie de alte proprietăți pozitive. În acest sens, juglona contribuie la o acțiune eficientă privind distrugerea helminților în timpul stabilizării nămolului de epurare.

În calitate de juglonă sintetică, poate fi utilizată o juglonă produs industrial conform GOST 9154-014-05784466-204, sau [GOST 929196], fiind un produs relativ ieftin. Juglona produsă industrial poate fi produsă utilizând o tehnologie simplă [84] prin oxidarea derivaților naftalinei – sare disodică 1,5 – acid naftalindisulfoic. Reacțiile se desfășoară conform schemei:



Produsul final de 95 – 98% se obține prin fotoiradierea cu lumină vizibilă a derivaților de naftalenoxi în prezența oxigenului folosind un solvent polar alifatic în prezența unui derivat

de aporfină. Astfel, se realizează simplificarea tehnologiei de producere a juglonei sintetice, reducerea consumului de catalizator și a debitului de solvent.

Uleiurile de fuzel utilizate în componența preparatului propus prezintă mai multe tone de deșeuri din procesele de distilare a alcoolului, fermentarea porumbului, grâului și a altor cereale. Acestea includ alcool alilic, butilic, etilic și alți alcooli saturați și nesaturați, precum și o anumită cantitate de aldehide, care sunt solvenți de juglonă pentru extracția sa ca materie primă din nuci. Împreună cu proprietățile pozitive indicate ale juglonei, în compoziția soluției, aceasta are în plus proprietăți antiseptice, contribuind la eficacitatea impactului asupra nimicirii helminților și a putregaiului fungic în tratarea nămolurilor.

Jiglona moleculară dizolvată în alcooli de uleiuri fuzel este capabilă să pătrundă prin învelișul exterior al ouălor de helminți în zona lor interioară, ceea ce contribuie la descompunerea și nimicirea lor iar în consecință la creșterea eficienței dezinfectării apelor uzate și nămolurilor.

În condiții de laborator au fost pregătite mostre cu soluție de ape uzate cu volumul de 1 dm³ fiecare, în care a fost injectat la agitare nămol de epurare, stabilizat în procesul de digestie anaerobă a biomasei în cantitate de 5% din volum. Apoi, în fiecare mostră au fost introduse 100 de exemplare de cultură vie de ouă de ascaride la 1 dm³ de apă uzată. În același timp, în mostra cu soluție de juglonă nu a fost introdusă această cultură și a servit ca test de control.

În același timp, în colbe conice au fost preparate soluții de ovicid: prima – cu juglonă naturală sub formă de extract de 10% din coajă de nuci verde într-o soluție de 3-5% uleiuri de fuzel, al doua – soluție apoasă-alcoolizată de 10% de juglonă sintetică produsă industrial în ulei de fuzel. Mai mult, în soluțiile model a fost introdus preparatul ovicid de trei tipuri la o doză de 0.025, 0.1 și, respectiv, 0.5 g/dm³. Probele studiate au fost menținute în regim de stabilizare anaerobă la o temperatură de 25-27°C.

Probele de nămol au fost prelevate în timpul amestecării, după 2, 4, 6 și 8 ore pentru numărarea cantității de ascaride vii. Eficacitatea dezinfectării de ascaride a fost calculată ca raportul dintre numărul de ascaride moarte și numărul lor inițial, înmulțit cu 100%. Rezultatele experimentelor au fost obținute în trei repetări (Tabelul 4).

După cum reiese din rezultatele experimentale, expunerea simultană a ouălor de helminți la condiții de stabilizare anaerobă și la un preparat care conține juglonă de origine sintetică în doze de 0,1-0,5 g/dm³ indică o eficiență suficient de mare a procesului de dezinfectare, care este de 97-99% după 8 ore de procesare. În proba de control, după 8 ore de stabilizare anaerobă fără administrarea unui preparat ovicid, 86-87 de ascaride vii au rezistat, ceea ce a corespuns cu 13-14% eficiență a procesului.

În același timp, concentrația preparatului mai mică de 0,025 g/dm³ este insuficientă pentru eficiența necesară a procesului, deoarece se realizează decesul ascaridelor de 32% în decurs de 8 ore.

Tabelul 4

Rezultatele testărilor ale procesului de deparazitare a nămolului de epurare cu utilizarea juglonului sintetic

Perioada de timp a stabilizării anaerobe cu efectul simultan al preparatului propus, număr de ore	Conținutul de juglonă din extractul de preparat, g/dm ³		
	0,025	0,1	0,5
	Numărul de ascaride în nămol, indivizi / eficiența dezinfectării ascaridelor, în %		
0-2	85 / 15	44 / 56	39 / 61
2-4	76 / 24	26 / 74	21 / 79
4-6	71 / 29	11 / 89	9 / 91
6-8	68 / 32	3 / 97	1 / 99

Preparatul a demonstrat o eficiență ridicată a ovicidului în procesele de tratare a nămolului și epurarea apelor uzate. Cu efectul combinat al stabilizării anaerobe și preparatului propus asupra ouălor de ascaride în nămolurile de epurare nedeshidratate, efectul de dezinfecție a fost observat la o expunere de 8 ore sau mai puțin.

4. Cercetarea experimentală a influenței diferitor tipuri de substanțe biologic active de origine vegetală asupra fermentării biomasei din sectorul agroalimentar

4.1. Studiul efectului compoziției biomasei asupra proceselor de oxidoreducere și dezvoltării microorganismelor în sisteme biochimice în prezența antioxidanților

Lucrările au fost efectuate cu scoaful de a elabora procesele efective de tratare a deșeurilor lichide din sectorul agroalimentar, cu obținerea produselor cu valoare adăugată și evitarea deversărilor în mediu a substanțelor toxice care pot provoca efecte nefavorabile asupra solului, apei, aerului și organismelor vii. Experimentele tehnologice de laborator au fost efectuate la UTM, Facultatea Tehnologia Alimentelor, folosind instalație experimentală de laborator (Fig.1), cu adăugarea amestecului nutritiv și utilizarea diferitor tipuri de substanțe biologic active.

Amestecul biomasei a fost supus fermentării alcoolice în condiții mezofile (20-32°C). S-a analizat volumul gazului degajat (CO₂) care dizlocuiește baza NaOH, determinat prin metodă standard (titrare cu fenolftaleină). Studiile efectului substanțelor biologic active (BAS) asupra procesului de digestie au fost efectuate folosind vinasă rezultată din distilarea boabelor la firma „Garma Grup” (Hâncești, Republica Moldova), precum și celelalte tipuri de biomasă, cum ar fi biomasa de deșeuri din distilarea porumbului. Procesul de digestie a fost studiat cu introducerea de substanțe biologic active de origine naturală în biomasa fermentată, care a inclus biomasa reziduală și amestecul nutritiv. Amestecul nutritiv a fost

preparat folosind 30 ml suc proaspăt de struguri cu 10 % drojdie de fermentație/ 1010 CFUG, 20 ml zahăr inversat (42 %), 150 ml vinassa și 2 ml BAS (3 g/L). Biomasa amestecată cu amestecul nutritiv a fost lăsată la fermentarea alcoolică în condiții mezofile (20-32°C). Procesul de digestie a fost urmat de volumul de gaz emis (CO₂) care a înlocuit NaOH, determinat prin metoda standard (titrare cu fenolftaleină).



Fig. 1. Instalația experimentală de laborator pentru cercetarea proceselor biochimice de fermentare

În cazul folosirii tomatinei a fost depistată cantitatea înaltă a gazului degajat (Fig.2). După cum se poate observa din Fig.2, aditivii de aeciu și betulină suprimă emisiile de CO₂, în timp ce utilizarea tomatinei asigură o cantitate mai mare de gaz degajat sau un proces de fermentație mai intens, în comparație cu testul martor [85].

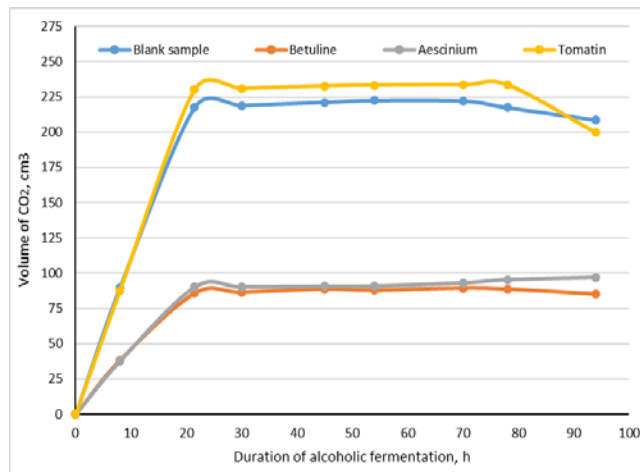


Fig. 2. Cinetica procesului de degajare a bioxidului de carbon în procesul de fermentare alcoolică a borhotului în prezența adaosurilor (0,006 g.L): betulinol, aescinium, tomatin

Experiențele practice au arătat că introducerea sclareolului accelerează digestia biomasei, în timp ce adăugarea de aesciniu suprimă acest proces (Fig.3). Spre deosebire de aceste două substanțe bioactive, sclareolul în primele etape ale digestiei suprimă semnificativ emisia de CO₂, iar după 30 de ore de fermentație, face acest proces ceva mai intens în comparație cu testul martor.

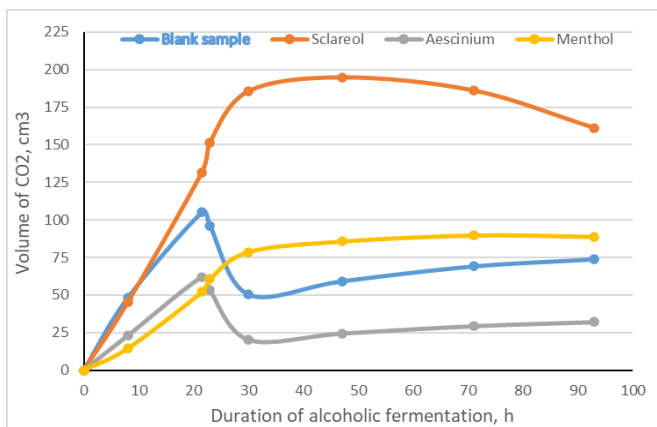


Fig. 3. Cinetica fermentării vinasei în prezența adaosurilor de aesciniu, mentol and sclareol, 0,006 g /L biomasă.

Totodată, introducerea în fermentația alcoolică a sclareolului și mentolului în cantități diferite (0,003-0,012 g/L biomasă) au arătat că cantitatea de aditiv introdusă nu are un efect semnificativ asupra vitezei de fermentație, deși cantitățile mai mari (0,012 g) /L) a ambilor aditivi nu a demonstrat eficiență mai mare; dimpotrivă, viteza de fermentație a fost mai mică în comparație cu primele 3 adaosuri (Fig.4). În comparație cu mentolul, sclareolul provoacă o fermentație mai intensă la o concentrație mult mai mică.

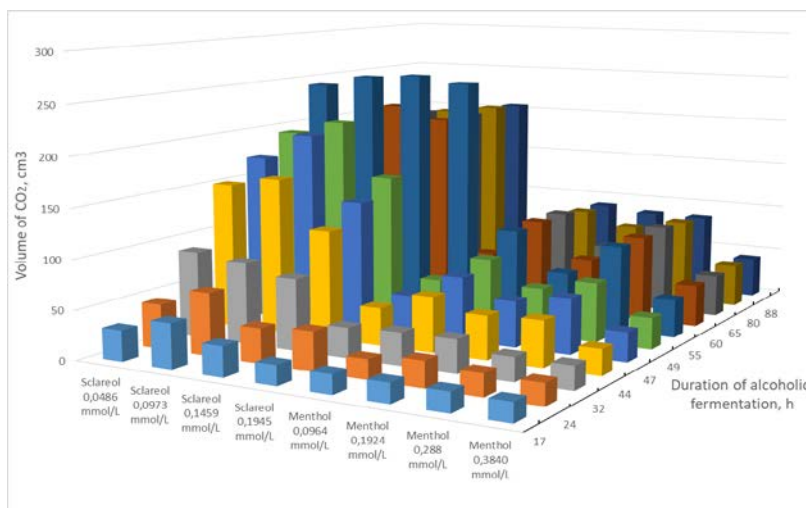


Fig. 4. Cinetica fermentației vinasei în prezența adaosurilor de sclareol și mentol.

În prezența acidului dihidroxifumaric, fermentația vinasei se desfășoară ceva mai ușor față de testul martor, fiind aproximativ similară în cazul introducerii de aditiv în diferite concentrații ($0,1013 \div 0,4052 \cdot 10^{-6}$ mol/L), deși cu o cantitate mai mică de aditiv $0,1013 \cdot 10^{-6}$ mol/L fermentația a fost accelerată semnificativ (Fig.5).

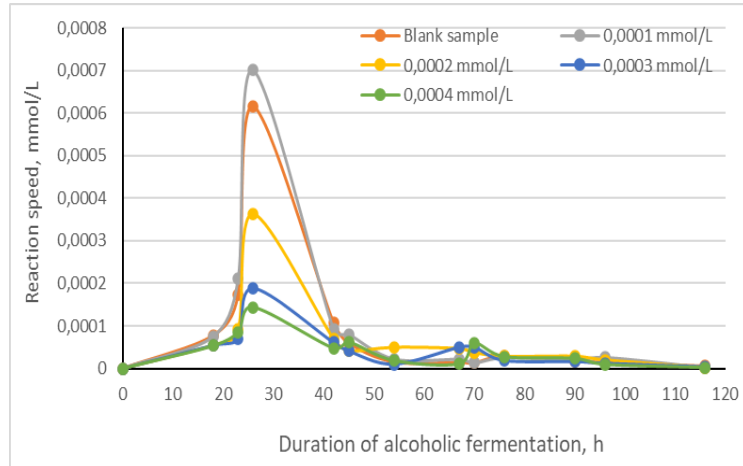


Fig. 5. Dinamica vitezei de reacție a fermentației alcoolice a vinasei în prezența dependenței de acid dihidroxifumaric.

În cazul introducerii vanilinei în amestecul fermentat, de asemenea, procesul de fermentație a fost suprimat cu introducerea unei cantități mai mari de aditiv ($0,19 \div 0,39 \cdot 10^{-3}$ mol/L), în timp ce accelerarea nesemnificativă a emisiei de dioxid de carbon, comparativ cu testul martor, sa observat în cazul utilizării unei cantități de $0,098$ mmol/L de aditiv de vanilină (Fig. 6).

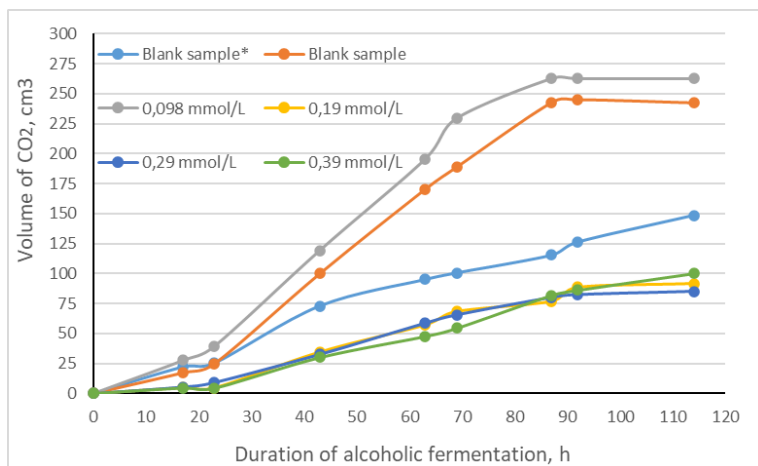


Fig. 6. Cinetica fermentației vinasei în prezența aditivului de vanilină.

Cantități diferite de catechină introduse în biomasă au arătat o diferență în emisia de dioxid de carbon gazos: cantități mai mici de aditiv au provocat o eficiență mai mare a

fermentației, iar concentrația mai mare a făcut procesul mai puțin intens în comparație cu testul martor (Fig. 7).

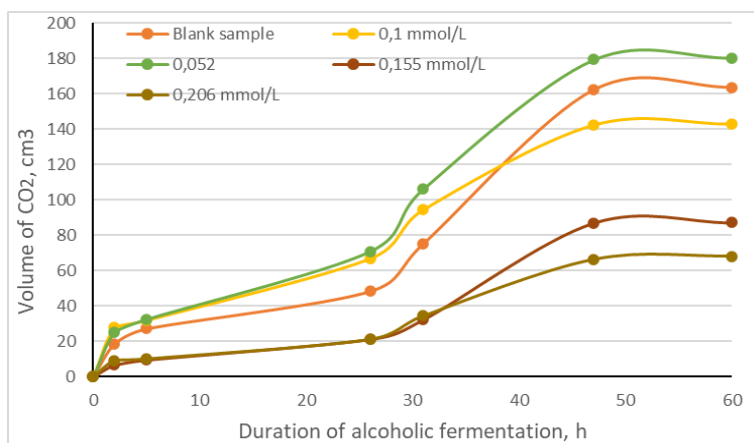


Fig. 7. Cinetica fermentației vinasei în prezența aditivului de catechine.

Rezultatele obtinute demonstreaza ca substantele de origine naturala cu proprietati bioactive/antioxidante prezinta efecte pronuntate asupra fermentatiei alcoolice a vinasei in conditii mezofile. Cele mai eficiente concentrații de aditivi studiați sunt rezumate în Tabelul 5 și Fig.8.

Tabelul 5.

Eficiența comparativă a diferitelor tipuri de aditivi de substanțe bioactive în procesul de fermentare a vinasei la concentrația de 0,003 g/L biomasă.

Nr.	Substanță bioactive utilizată ca adaos la biomasa în process de fermentare	Volumul total a CO ₂ emis, cm ³	Țimpul fermentării, ore	Cantitatea medie de CO ₂ emis pe ora, cm ³ /ora
1.	Acid dihidroxifumaric	266.00	76	3.50
2.	Aescinum	251.01	55	4.56
3.	Tomatin	233.46	78	2.99
4.	Sclareol	232.50	55	4.23
5.	Vanillin	229.00	69	3.32
6.	Catechin	180.00	61	2.95
7.	Betuline	250.00	80	3.13
8.	Menthol	200.00	70	2.86

Cea mai mare cantitate medie de dioxid de carbon emis pe oră a fost atinsă în cazul introducerii escinei și scareolului în cantitate de 0,003 g/L biomasă, urmat de acid dihidroxifumaric, vanilină și alți aditivi studiați (Fig.8).

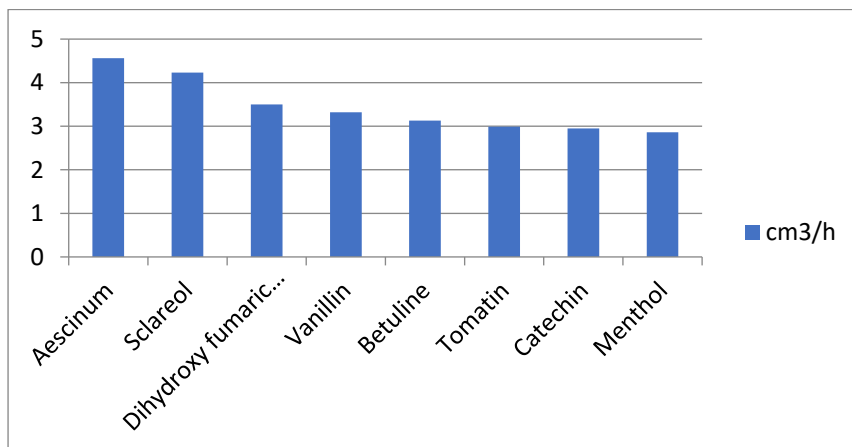


Fig.8. Cantitatea medie de CO₂ emis pe oră, cm³/ora în funcție de tipul de aditiv bioactiv introdus în biomasa digerată în cantitate de 0,003 g/L biomasă.

Rezultatele demonstrează, de asemenea, că introducerea aditivilor în cantități mai mari în biomasa fermentată nu este rațională, deoarece, în general, aceasta nu accelerează procesul de fermentație. Se poate sugera că capacitatea aditivilor studiați de a accelera fermentarea deșeurilor lichide din sectorul agroindustrial este legată de structura lor moleculară și proprietățile antioxidante, antihipoxante, antimutagene etc. [55, 57, 58].

5. Studiarea procesului de obținere biochimică a vitaminei B₁₂ din deșeurile sectorului agro-alimentar.

5.1. Determinarea condițiilor optime de formare a cobalaminei (vitamin B₁₂) în componența fazei solide fermentate

Scopul cercetărilor a fost studiul transformării deșeurilor în produse utile, alături de tratarea apelor uzate și producția de apă purificată. Formarea nămolului vitaminizat ca rezultatul digestiei biochimice a vinasei de distilerie a devenit posibilă datorită introducerii compușilor complecși Co(III) în amestecul fermentat [86]. Nămolul vitaminizat poate fi folosit ca aditiv pentru furajele pentru bovine.

Au fost obținute 2 complecși de cobalt, în special, complexul Co(III) citrat-amoniacal cu formula generală $[2C_6H_5O_7Co(III) \cdot C_6H_6O_7(NH_4)_2 \cdot nH_2O]$ și complexul Co(III) tartrat-amoniacal cu formula generală $[2C_4H_3O_6Co(III) \cdot C_4H_4O_6(NH_4)_2 \cdot nH_2O]$, care au fost utilizate cu scopul pentru accelerarea proceselor de fermentare primară a vinasei, care conțin compuși greu degradabili/refractari, cum ar fi antociani, tanine și polifenoli. Conținutul de ciancobalamină (vitamina B₁₂) a fost determinat prin metoda spectrofotometrică sub lungimea de undă 548 nm.

Studiul regimurilor de fermentare în bioreactor cu condiții anaerobe a arătat că acumularea de vitamin B₁₂ începe după 2 zile de fermentare și continua până la 5-6 zile în testele cu adaosuri de complecși Co(III) în cantitate de 0,025 g/l, și până la 10 zile fără adaosuri. Biomasa vinasei inițiale a conținut CCO_{Cr} = 29470 mgO₂/L și CBO₅ - 19250 mgO₂/L. Probele au fost supuse digestiei anaerobe în condiții termofile la 55°C. Prin urmare, compușii complecși Co(III) adăugați la amestecul de fermentare, au manifestat acțiune accelerativă asupra procesului biochimic, urmând mecanismul catalitic. În același timp, structura complecșilor de Co(III) nu s-a provocat o diferență esențială în efect asupra procesului biochimic.

În rezultatul tratării, valorile CCO_{Cr} și CBO₅ s-au redus cu 96,6-97,8%. După cum rezultă din datele obținute, conținutul de vitamina B₁₂ în sedimentul format a fost majorat cu 12%, față de testele fără adaosuri complecșilor de Co(III).

CONCLUZII

- A fost elaborat preparatul pentru înlăturarea mirosului neplăcut a nămolurilor semi-solide rezultate din epurarea apelor uzate municipale, prin inhibiție a dezvoltării substanțelor tiolice formate în rezultatul acțiunii vitale a microorganismelor din digestatul format. Compoziția preparatului elaborat include, g/m³: dinitrofenol (NO₂)₂C₆H₃)OH - 50 – 100; sulfat de fier FeSO₄ · 7 H₂O - 70-150; peroxid de hidrogen, 35% sol. H₂O₂, ml/m³ - 580-1200, precum și decoctul fitoinhibitorilor naturali de fermentare, ml/m³ - 100-120, și deșeurii lichide cu conținut de substanțe aromatice, ml/m³ - 10-50.

- Deasemenea, a fost elaborat procedeul nou de deparazitare a nămolurilor de epurare stabilizate a apelor uzate cu folosirea juglonului. S-a arătat că expunerea simultană a ouălor de helminți la condiții de stabilizare anaerobă la un preparat care conține juglonă în doze de 0,1-0,5 g/dm³ indică o eficiență a procesului de dezinfectare, care este de 97-99% după 8 ore de procesare. Viteza și eficiența deparazitării vor contribui la rezolvarea problemei utilizării nămolului, în special, ca îngrășământ pentru culturile tehnice.

- Deșeurile din sectorul agroindustrial, datorită efectelor toxice asupra plantelor și organismelor vii, nu pot fi aruncate în sol, dar pot servi drept sursă regenerabilă de produse cu valoare adăugată. Prezenta cercetare s-a axat pe studiul procesului de fermentare a vinasei în prezența substanțelor bioactive, introduse în biomasa digestată. Rezultatele obținute mărturisesc că substanțele de origine naturală utilizate ca aditivi demonstrează efectele pronunțate asupra fermentației alcoolice a vinasei în condiții mezofile. S-a constatat că în cazul aplicării tomatinei s-au observat cantități mai mari de gaze emise, în timp ce în cazul mentolului, acidului dihidroxifumaric, sclareolului, vanilinei rata emisiei de gaz a fost mai mică. În același timp, a devenit evident că introducerea unor cantități de 2-4 ori mai mari de aditivi în multe cazuri nu are sens, deoarece nu provoacă o accelerare suplimentară a procesului de fermentație alcoolică.

- Evaluarea comparativă a acțiunii aditivilor a demonstrat că acidul dihidroxifumaric a determinat emisia de 266 cm³ CO₂ în 76 ore, aescinum – 251 cm³ în 55 ore, tomatin – 233 cm³ în 78 ore, sclareol – 232 cm³ în 55 ore, vanilină – 229 cm³ timp de 69 de ore, în timp ce catechina – 180 cm³ pe parcursul a 61 de ore de fermentație, până la finalizarea procesului de fermentație. Astfel, studiul efectelor substanțelor bioactive cu posibile proprietăți antioxidante asupra biomasei din sectorul vitivinicol cu identificarea mecanismelor acestor procese poate fi o direcție de perspectivă, sugerând noile modalități de valorificare a deșeurilor.

- Produsele de fermentație alcoolică pot avea valoare adăugată în agricultură și câmpurile adiacente. Astfel, dioxidul de carbon emis în timpul digestiei biomasei poate fi folosit, de exemplu, în bazinele de cultivare a microalgelor, care la rândul lor, ar putea servi drept hrană valoroasă pentru păsări/bovine din sectorul zootehnic, în timp ce apa separată din fracția solidă poate fi utilizată pentru domenii tehnice la industrii (curățarea mașinilor și aparatelor, curățarea și spălarea halelor de producție și a teritoriului etc.), sau udarea plantelor din parcurile orașului, paturi de flori etc. Frația solidă după fermentare, cu starea compoziției sale controlate, poate fi folosit ca îngrășământ pentru culturile tehnice.

- Studiarea proceselor biochimice de formare a vitaminei B12 din biomasa deșeurilor din sectorul agro-alimentar este importanta din punct de vedere atât ecologic, prevenind aruncarea deșeurilor în mediul ambiant, cât și economic. Introducerea suplimentară a vitaminei B12 obținut din deșeurile studiate în furajul bovinelor va contribui la asigurarea creșterii animalelor mai eficientă.

NOTA DE APRECIERE

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului de cercetare **Nr. 20.80009.5007.27** „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. КОВАЛЕВ, В.; КОВАЛЕВА, О.; БОБЕЙКЭ, В.; РОМАНЧУК, Л. Роль локальных систем водоочистки в предотвращении сбросов загрязнений от промышленных и коммунальных предприятий в реку Днестр. В: EU Integration and Management of the Dniester River Basin. Proceedings of the Intl Conf. Chisinau, October 8-9, 2020, 137-141.
2. КОВАЛЕВ, В.; КОВАЛЕВА, О.; БОБЕЙКЭ, В. Безреагентное обезвреживание органических токсикантов и патогенных бактерий в водной среде. В: EU Integration and Management of the Dniester River Basin. Proceedings of the Intl Conf. Chisinau, October 8-9, 2020, 142-145.

3. VASEASHTA, A.; DUCA, Gh.; COVALIOVA, O.; ROMANCIUC, L. Water Safety, Security, and Sustainability - Emerging Trends and Future Pathways. In: Handbook of Research on Water Sciences and Society. IGI Global, SUA, 2022, 1-36. DOI: 10.4018/978-1-7998-7356-3.ch001. ISBN13: 9781799873563.
4. BUŠIĆ, A.; MARĐETKO, N.; KUNDAS, S.; MORZAK, G.; BELSKAYA, H., et al. Bioethanol Production from Renewable Raw Materials and Its Separation and Purification: A Review. *Food Technol Biotechnol.* 2018, 56(3), 289–311.
5. MORENO-ARRIBAS, M.V.; POLO, M.C. Winemaking biochemistry and microbiology: current knowledge and future trends. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2005, 45, 265–286.
6. BINDER, J.; RAINES, R.T. Fermentable sugars by chemical hydrolysis of biomass. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA (PNAS)*, 2010, 107(10), 4516-4521.
7. CHRISTOFOLETTI, C.A.; ESCHER, J.P.; CORREIA, J.E.; MARINHO, J.F.U.; FONTANETTI, C.S. Sugarcane vinasse: environmental implications of its use. *Waste Manag.* 2013, 33, 2752–2761.
8. GROSSI-BOTELHO, R.; TORNISIELO, V.L.; ALVES DE OLINDA, R.; MARANHO, L.A.; MACHADO-NETO, L. Acute toxicity of sugarcane vinasse to aquatic organisms before and after pH adjustment. *Toxicol Environ Chem.* 2012, 94, 2035–2045.
9. HIDALGO, D.; MARTIN-MARROQUIN, J.M.; CORONA, F. A multi-waste management concept as a basis towards a circular economy model. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2019, 111, 481-489.
10. GLADCHI, V.; BUNDUCHI, E.; ROMANCIUC, L. Ecological Chemistry of Natural Waters. In: "Emerging Developments and Environmental Impacts of Ecological Chemistry", IGI Global, SUA, 2022, 197-211.
11. DUCA, Gh. Fundamental Aspects of Ecological and Environmental Chemistry. In: *Abstract Book of the 7th International Conference of Ecological and Environmental Chemistry*, 3-4 March, 2022, Chisinau, Republic of Moldova, 2022, 1, 28. DOI: 10.19261/eec.2022.v1.
12. MATKOVSKY, P.E.; YARULLIN, R.S.; STARTSEVA, G.P.; SEDOV, I. Bioethanol: technologies of its production from renewable raw materials and application areas. *Alternative Power Engineering and Ecology.* 2010, 6(86), 95-105.
13. PILARSKI, K.; PILARSKA, A.A.; BONIECKI, P.; NIEDBAŁA, G.; WITASZEK, K.; PIEKUTOWSKA, M.; IDZIOR-HAUFA, M.; WAWRZYNIAK, A. Degree of Biomass Conversion in the Integrated Production of Bioethanol and Biogas. *Energies.* 2021, 14, 7763.

14. WANG, T.; WANG, S.; ZHONG, X., S.; Zh.-Y., HUANG, Y.-L.; TAN, L.; TANG, Y.-Q.; KIDA, K. Converting digested residue eluted from dry anaerobic digestion of distilled grain waste into value-added fertilizer by aerobic composting. *Journal of Cleaner Production*. 2017, 166, 530-536.
15. FERRARESI-DE ARRAUJO, J.G.; NINO-CASTILLO, I.N. Vinasse: current concept, challenges and opportunities for the sustainability. *ECORFAN-Journal-Republic of Nicaragua*. 2021, 7(13), 1-9.
16. ARAUJO, G.; OLIVEIRA, S. Energy and environmental analysis of vinasse processing using internal circulation biodigesters and concentrators for different production ranges of ethanol and its potential impact on Brazil. *Environment, Development and Sustainability: A Multidisciplinary Approach to the Theory and Practice of Sustainable Development*. 2021, 23(3), 3130-3163.
17. LÓPEZ-CAMPOS, O.; BODAS, R.; PRIETO, N.; FRUTOS, P.; ANDRÉS, S.; GIRÁLDEZ, F. Vinasse added to the concentrate for fattening lambs: Intake, animal performance, and carcass and meat characteristics. *Journal of Animal Science*. 2010, 89, 1153-1162.
18. STEMME, K.; GERDES, B.; HARMS, A.; KAMPHUES, J. Beet-vinasse (condensed molasses solubles) as an ingredient in diets for cattle and pigs - Nutritive value and limitations. *Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition*. 2005, 89, 179-183.
19. De OLIVEIRA, M.C.; da SILVA, D.M., de ALMEIDA FALEIROS, C.; et al. Effect of including liquid vinasse in the diet of rabbits on growth performance. *Revista Brasileira de Zootecnia*. 2013, 42(4), 259-263.
20. VAN LIER, J.B.; TILCHE, A.; AHRING, B.K.; MACARIA, H.; MOLETTA, R.; DOHANYOS, M.; HULSTOFF POL L.W.; LENS, P.; VERSAETE, W. New perspectives in Anaerobic Digestion. *Water Science and Technology*, 2001, 43(1), 1-18.
21. CRUZ-SALOMÓN, A.; RÍOS-VALDOVINOS, E.; POLA, F.; MEZA GORDILLO, R.; LAGUNAS RIVERA, S.; RUÍZ-VALDIVIEZO, V. Anaerobic treatment of agro-industrial wastewaters for COD removal in expanded granular sludge bed bioreactor. *Biofuel Research Journal*. 2017, 16, 715-720.
22. PARSAAE, M.; KIANI, M.K.D.; KARIMI, K. A review of biogas production from sugarcane vinasse. *Biomass Bioenergy*. 2019, 122, 117–125.
23. DUCA, Gh.; COVALIOV, V.; COVALIOVA, O. Intensive Biochemical Processes of Wastewater Treatment With High Caloricity Biogas Production. In: Handbook of Research "Emerging Developments and Environmental Impacts of Ecological Chemistry". IGI Global, SUA., 2020, 291-306, DOI: 10.4018/978-1-7998-1241-8.ch013.

24. КОВАЛЕВ, В.; КОВАЛЕВА, О.; НЕННО, В. Повышение энергетических характеристик биогаза: Часть 2. Технологические аспекты управления процессом метаногенеза. *Intellectus*. 2020, (1-2), 177-187. ISSN 1857-0496.
25. COVALIOV, V.; POLESCHUK, GH.; UNGUREANU, D.; COVALIOVA, O. Inert floatable package for microflora immobilization in bioreactor. In: *Volume The 24th International Exhibition of Inventions, INVENTICA 2020*, Iasi-Romania, Ed. A.-M.Bocanet, 2020, p. 388. ISSN 1844-7880.
26. COVALIOV, V.; COVALIOVA, O.; POLESCHUK, GH. Combined method and reactor for methane production from solid and liquid organic wastes. In: *Volume The 24th International Exhibition of Inventions, INVENTICA 2020*, Iasi-Romania, Ed. A.-M.Bocanet, 2020, p. 389. ISSN 1844-7880.
27. COVALIOV, V.; COVALIOVA, O.; UNGUREANU, D. Instalație de obținere a biogazului. Brevet MD Nr. 4744. 2021-09-30. <http://www.db.agepi.md/inventions/>.
28. COVALIOV, V.; COVALIOVA O.; NENNO V.; DUCA Gh. Procedeu de obținere a biogazului. Brevet MD Nr. 4767. 2021-09-30. <http://www.db.agepi.md/inventions/>.
29. КОВАЛЕВА, О.; КОВАЛЕВ, В. Повышение эффективности анаэробного получения водорода из биомассы. *Vestnik Vologda State University. Science Journal, Vologda, RF*, 2020, 2(8), 62-66. ISSN 2658-3399.
30. COVALIOV, V.; COVALIOVA, O. Electrochemical generator of hydrogen water. In: *Volume The 24th International Exhibition of Inventions, INVENTICA 2020*, Iasi-Romania, Ed. A.-M.Bocanet, 2020, p.390. ISSN 1844-7880.
31. DUCA, Gh.; COVALIOV, V.; COVALIOVA, O. Novel Materials and Reactors for the Efficient Electrochemical Production of Hydrogen. *Environmental Engineering and Management Journal*, 2022, 21(6), 1037-1046. <http://www.eemj.icpm.tuiasi.ro>.
32. COVALIOV, V.; COVALIOVA, O.; DROVOSEKOV, A.; DUCA, Gh.; ROMANCIUC, L. Modified 3D-electrodes for the efficient hydrogen production. In: Abstract Book of the 7th International Conference: "Ecological and Environmental Chemistry - 2022", Chisinau, Republic of Moldova, 2022, 1, p. 33. DOI: 10.19261/eec.2022.v1_
33. ARSANOGLU, H.; TUMEN, F. Potassium struvite (slow release fertilizer) and activated carbon production: Resource recovery from vinasse and grape marc organic waste using thermal processing. *Process Safety and Environmental Protection*. 2021, 147, 1077-1087.
34. TEJADA, M.; GONZALEZ, J.L. Effects of two beet vinasse forms on soil physical properties and soil loss. *Chain*. 2006, 68, 41–50.
35. MORAN-SALAZAR, R.G.; SANCHEZ-LIZARRAGA, A.L.; RODRIGUEZ-CAMPOS, J.; DAVILA-VAZQUEZ, G.; MARINO-MARMOLEJO, E.N.;

- DENDOOVEN, L., et al. Utilization of vinasses as soil amendment: consequences and perspectives. *Springerplus*, 2016, 5, 1007.
36. ESPAÑA-GAMBOA, E.; MIJANGOS-CORTES, J.; BARAHONA-PEREZ, L.; DOMINGUEZ-MALDONADO, J.; HERNÁNDEZ-ZARATE, G.; ALZATE-GAVIRI, L. Vinasse: characterization and treatments. *Waste Manag Res.* 2011, 9, 1235–1250.
37. CHOEISAI, P.; JITKAM, N.; SILAPANORASET, K.; YUBOLSAI, C.; YOOCHATCHAVA, W.; YAMAGUCHI, T.; ONODERA, T.; SYUTSUBO, K. Sugarcane molasses-based bio-ethanol wastewater treatment by two-phase multi-staged up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) combination with up-flow UASB and down-flow hanging sponge. *Water Sci Technol.* 2014, 69, 1174–1180.
38. FERREIRA, L.F.; AGUIAR, M.; POMPEU, G.; MESSIAS, T.; MONTEIRO, R.T. Selection of vinasse degrading microorganisms. *World Journal of Microbiology and Biotechnology.* 2010, 26, 1613-1621.
39. ORDAZ-DIAZ, L.A.; BAILON-SALAS, A.M. Molecular identification of microbial communities in the methane production from vinasse: A review. *BioResources.* 2020, 15(2), 4528-4552.
40. GUERREIRO, L.F., RODRIGUES, C.S., DUDA, R.M., DE OLIVEIRA R.A., BOAVENTURA, R.A., MADEIRA, L.M. Treatment of sugarcane vinasse by combination of coagulation/flocculation and Fenton's oxidation. *J Environ Manage.* 2016, 181, pp. 237–248.
41. MORAES, B.S.; JUNQUEIRA, T.L.; PAVANELLO, L.G.; CAVALETTI, O.; MANTELATTO, P.E.; BONOMI, A. et al. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: profit or expense? *App Energy.* 2014, 113, 825–835.
42. ADEKUNLE, K.; OKOLIE, J. A. Review of Biochemical Process of Anaerobic Digestion. *Advances in Bioscience and Biotechnology*, 2015, 6, 205-212.
43. DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. Biogas from Waste and renewable Resources: An Introduction. *Wiley-VCH, Weinheim*, 2008, 89-290.
44. ASAM, Z.U.Z.; POULSEN, T.G.; NZAMI, A-S.; RAXIQUE, R.; KIELY, G. and MURPHY, J.D. How Can We Improve Biomethane Production Per Unit of Feedstock in Biogas Plant. *Applied Energy*, 2011, 88, 2013-2018.
45. NEVERS, L.; RIBEIRO, R.; OLIVEIRA, R. and ALVES, M.M. Enhancement of Methane Production from Barley Waste. *Biomass and Bioenergy*, 2006, 30, 599-560.
46. GUNASEELAN, V.N. Anaerobic Digestion of Biomass for Methane Production: A Review. *Biomass and Bioenergy*, 1997, 13, 83-144.

47. KAMARAJ, M.; RAMACHANDRAN, K.K.; ARAVIND, J. Biohydrogen production from waste materials: benefits and challenges. *International J. Environ. Sci. Technol.* 2020, 17, 559–576.
48. KARAPINAR K.I.; KARGI, F. Bio-hydrogen Production from Waste Materials. *Enzyme and Microbial Technology.* 2006, 38, 569-582.
49. SICILIANO, A.; LIMONTI, C.; CURCIO, C.M. Performance Evaluation of Pressurized Anaerobic Digestion (PDA) of Raw Compost Leachate. *Fermentation*, 2022, 8(1), 15.
50. LINDEBOOM, R.E.F.; FERMOSO, F.G.; WEIJMA, J.; ZAQT, K.; van LIER, J.B. Autogenerative high pressure digestion: anaerobic digestion and biogas upgrading in a single step reactor system. *Water Sci Technol.* 2011, 64(3), 647-653.
51. COVALIOV Victor. Improving the Biogas Production Systems. *Academos*, 2015, 4 (39), 38-44.
52. DUCA, Gh.; COVALIOV, V.; COVALIOVA, O. Intensive biochemical processes of wastewater treatment with high calorificity biogas production. In: *Emerging Developments and Environmental Impacts of Ecological Chemistry*. Chapter 13. IGI Global Publ.House, USA, 2020, 291-306.
53. COVALIOV V.; SENICOVSCAIA I.; NENNO V.; BOBEICA V.; COVALIOVA O. Effects of Amaranths' Seeds on Dehydrogenase Activity and Gases Emission in Methanogenic Bioreactors. *Studia Universitatis Moldaviae. Real and Natural Sciences Ser.* 2015, 1(81), 230-235.
54. TASCA, C.; COVACI, E.; COVALIOVA, O. The influence of phyto-catalysts on biomass fermentation processes. In: *Abstract Book of International Conference "Intelligent Valorization of Agro-Food Industrial Wastes"*. Chisinau, Moldova, 7-8 October, 2021, 72. ISBN 978-9975-3464-2-9. https://intelwastes.utm.md/wp-content/uploads/2021/10/Book-of-Abstracts_Intelwastes-oct-2021.pdf.
55. DUCA, Gh.; COVALIOVA, O.; COVACI, E.; ROMANCIUC, L.; TAȘCA, C. Effect of bioactive additives on biomass fermentation from agro-industrial sector. *Journal of Engineering Science*, 2022, 29(3), 176-188. DOI: 10.52326/jes.utm.2022.29(3).15.
56. COVALIOVA, O.; STURZA, R.; COVACI, E.; ROMANCIUC, L.; TASCA, C. New additives of bioactive substances in the biochemical digestion processes. In: *Abstract Book of the 7th International Conference: "Ecological and Environmental Chemistry - 2022"*, Chisinau, Republic of Moldova, CEP USM, 2022, p. 150; DOI: 10.19261/eec.2022.v1.
57. DUCA, Gh.; STURZA, R.; COVALIOVA, O.; COVACI, E.; TAȘCA, C. The influence of Bioactive Additives on the Process of Alcoholic Fermentation of Waste Biomass., In: *Proceedings of International Conference „Modern Technologies in the Food Industry - MTFI-22”*, Chisinau, Moldova, 2022, p.100, IBSN 978-9975-87.

58. DUCA, Gh.; STURZA, R.; COVALIOVA, O.; COVACI, E.; ROMANCIUC, L.; TAȘCA, C. Modification of Waste Biomass Digestion in the Presence of Additives of Bioactive Substances. In.: *Redox Processes within Environmental and Technological Contexts*. U.S.A. IGI Global, 2023, Vol.2, Chapter 9, 149-166.
59. DALPAZ, R.; KONRAD, O.; da SILVA CYRNE, C.C.; BARZOTTO, H.P.; HASAN, C.; FILHO, M.G. Using biogas for energy cogeneration: An analysis of electric and thermal energy generation from agro-industrial waste. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. 2020, 40, 100774.
60. LOBATO, L.C.S.; CHERNICHARO, C.A.L.; PUJATTI, F.J.P.; MARTINS, O.M.; MELO, G.C.B.; RECIO, A.A.R. Use of biogas for cogeneration of heat and electricity for local application: performance evaluation of an engine power generator and a sludge thermal dryer. *Water Sci. Technol.* 2013, 67(1), 159-167.
61. COVALIOV, V.; COVALIOVA, O.; NENNO, V.; UNGUREANU, D.; CIOBANU, N. Dispozitiv pentru arderea fără fum a combustibilului gazos cu conținut redus de metan. Brevet MD Nr. 4766. 2021-08-31. <http://www.db.agepi.md/inventions/>.
62. VELÁSQUEZ-RIAÑO, M.; MENESES-SÁNCHEZ, J.S.; CARVAJAL ARIAS, C.E. Evaluation of acute toxicity of vinasse by means of *Daphnia magna* and *Aliivibrio fischeri*: a comparative study. *Interdiscip Toxicol.* 2019, 2(3), 143-148.
63. DEVESA-REY, R.X.; VECINO, J.L.; VARELA LENDE, M.T.; BARRAL, J.M.; CRUZ, A.B., et al. Valorization of winery waste vs. the costs of not recycling. *Waste Management*, 2011, 31 (11), 2327-2335.
64. MUSTEATA, G.; BALANUTA, A.; RESTICA, A.; FILIMON, R.V.; BAETU, M.M.; PATRAS, A. Capitalization of secondary wine products – an opportunity for the wine sector of Republic of Moldova and Romania. *Journal of Social Sciences*, 2021, IV(2), 117-127.
65. GLADCHI, V.; BUNDUCHI, E.; BLONSCHI, V.; ROMANCIUC, L. Hydrochemistry of Polluted Surface Water: Case Study of Moldova. In: *Handbook of Research on Water Sciences and Society*. U.S.A. IGI Global, 2022, 1, 501-529. DOI: 10.4018/978-1-7998-7356-3.ch022. ISBN13: 9781799873563.
66. GLADCHI, V.; BUNDUCHI, E.; BLONSCHI, V.; ROMANCIUC, L. Chimia ecologică a apelor naturale și procese de autopurificare a sistemelor acvatice. Istoria și dezvoltarea la Universitatea de Stat din Moldova. In: *Chimie ecologică: istorie și realizări*. Chișinău: CEP USM, 2022, 37-85. ISBN 978-9975-159-05-0.
67. DUCA, Gh.; COVALIOVA, O.; COVALIOV, V.; ROMANCIUC, L.; VASEASHTA, A. Combined Ferrite Treatment of Multi-Component Wastewaters. In.: *Redox Processes within Environmental and Technological Contexts*. U.S.A. IGI Global, 2023, 2, Chapter 13, 238-252.

68. GLADCHI, V.; BUNDUCHI, E.; BLONSCHI, V.; ROMANCIUC, L. Redox Processes in Natural Waters. In: *Redox Processes within Environmental and Technological Contexts*. U.S.A. IGI Global, 2023, 2, Chapter 2, 20-42.
69. COVALIOV, V.; UNGUREANU, D.; DUCA, Gh.; COVALIOVA, O.; ROMANCIUC, L. A New Concept Regarding the Selection of Sewerage Systems and Natural Treatment of Municipal Wastewaters: Case Study of Moldova. *Journal of Engineering Science*, 2023, XXX(1), 129-138.
70. DUCA, Gh.; COVALIOV, V.; COVALIOVA, O. Production, Structure and Photocatalytic Properties of Nanotubular TiO₂. *Environmental Engineering and Management Journal*. 2020, 19(1), 1-10. – ISSN: 582-9596.
71. КОВАЛЕВ, В.; КОВАЛЕВА, О. Прикладные аспекты в развитии теоретических основ химико-каталитического восстановления полиметаллических покрытий. In: Сборн. трудов II конф. «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов» пам. чл.-корр. Ю.М.Полукарова, 15-16 окт. 2020, Москва. РФ, с. 9, ISBN 978-5-6040217-0-5.
72. COVALIOVA, O.; MONAICO, E.; VICOL, C.; ROMANCIUC, L. Application of metal oxide nanoparticles for photo-catalytic treatment of water environment, In: *Abstract Book of the 7th International Conference: "Ecological and Environmental Chemistry - 2022"*, Chisinau, Republic of Moldova, CEP USM, 2022, 36; DOI: 10.19261/eec.2022.v1.
73. GLADCHI V.; GONTA M.; ROMANCIUC L.; BUNDUCHI E.; BLONSCHI V. History of the ecological chemistry development. In: *Abstract Book of the 7th International Conference: "Ecological and Environmental Chemistry - 2022"*, Chisinau, Republic of Moldova, CEP USM, 2022, Vol.2, 9-10. ISBN 978-9975-159-08-1.
74. ROMANCIUC, L. Overview of the Ecological and Environmental Chemistry International Conferences in the Republic of Moldova within the 1985-2022. In: *Chimie ecologică: istorie și realizări. Chișinău*: CEP USM, 2022, 284-302. ISBN 978-9975-159-05-0.
75. DUCA, Gh. Abstract Book of the 7th International Conference: Ecological and Environmental Chemistry. Chisinau: CEP USM, 2022, 1, 230 p. ISBN 978-9975-159-07-4, DOI: 10.19261/eec.2022.v1.
76. DUCA, Gh. Abstract Book of the 7th International Conference: Ecological and Environmental Chemistry. Chisinau: CEP USM, 2022, 2, 35 p. ISBN 978-9975-159-07-4, DOI: 10.19261/eec.2022.v2.
77. SCULL, I.; SAVÓN, L.; GUTIÉRREZ, O.; VALIÑO, E.; ORTA, I.; MORA, P.O.; ORTA, H.; RAMOS, Y.; MOLINEDA, A.; COTO, G.; NODA, A. Physico-chemical

- composition of concentrated vinasse for their assessment in animal diets. *Cuban Journal of Agricultural Science*. 2012, 46(4), 385.
78. de GODOI, L.A.G.; CAMILOTI, P.R.; BERNARDES, A.N. et al. Seasonal variation of the organic and inorganic composition of sugarcane vinasse: main implications for its environmental uses. *Environ Sci Pollut Res*. 2019, 26, 29267–29282.
79. КОВАЛЕВ, В.; КОВАЛЕВА, О. Биохимическая трансформация сероводорода и пути дезодорирования сточных вод. *Studia Universitatis Moldaviae. Ser. "Șt. reale și ale naturii"*. 2020, 6 (136), 177-185, DOI: 10.5281/zenodo.4431823.
80. COVALIOV, V.; SACHEVICI, V.; COVALIOVA, O.; RUSNAC, A.; POLESCHUK, Gh. Procedeu de deodorizare a deșeurilor organice. Brevet MD nr. 4750, 2021-10-31. <http://www.db.agepi.md/inventions/>.
81. КОВАЛЕВА, О.; КОВАЛЕВ, В. Фотокаталитическое обеззараживание патогенных бактериальных систем в водной среде. *Intellectus*. 2021, Nr.3-4, pp. 87-94, ISSN 1810-7079. <http://www.agepi.md/ro/intellectus>.
82. COVALIOVA, O.; COVALIOV, V.; UNGUREANU, D.; COPTIUG, E. Instalație de decontaminare a toxinelor organice și bacteriilor din mediul acvatic. Brevet MD Nr. 4738. <http://www.db.agepi.md/inventions/>.
83. COVALIOV, V.; COVALIOVA, O.; UNGUREANU, D.; CIOBANU, N.; DUCA, Gh. Procedeu de deparazitare a nămolului de epurare a apelor uzate. Brevet MD Nr.4775, 2022.
84. ЖУНГИЕТУ, Г.И.; ВЛАД, Л. А. *Юглон и родственные 1,4-нафтохиноны*, Изд. «Штиинца», Кишинев, 1978, 95 p.
85. TASCA, C.; DUCA, Gh.; COVACI, E. The impact of tomatin bac on the process of alcoholic fermentation of cereal biomass. In: *Abstract Book of the 7th International Conference: "Ecological and Environmental Chemistry - 2022"*, Chisinau, Republic of Moldova, CEP USM, 2022, 186-187.
86. COVALIOV, V.; COVALIOVA, O.; TASCA, C. Biochemical production of vitamin B12 from the agro-industrial wastes. (P1.8). In: *Book of Abstracts of the International Conference "Intelligent Valorization of Agro-Food Industrial Wastes"*. Chisinau, Moldova, 7-8 October, 2021, 23. ISBN 978-9975-3464-2-9.