

UNIVERSITATEA POLITEHNICA BUCURESTI
FACULTATEA DE CHIMIE APLICATA SI STIINTA MATERIALELOR
CATEDRA CHIMIE ANORGANICA

TEZA DE DOCTORAT

**Compuși organici din clasa derivaților
 α , β nesaturați - poluanți și/sau agenți de
depoluare a sistemelor apoase**

Conducator stiintific:

Prof. Univ. Dr. Ing. Ligia STOICA

Doctorand:

Chim. Margareta NICOLAU

**Bucuresti
2010**

CUPRINS

INTRODUCERE. OPORTUNITATEA ABORDĂRII SINTEZEI ȘI PREZENȚEI ÎN MEDIU A UNOR COMPUȘI ACRILICI ȘI METACRILICI	8
I. CERCETARE DOCUMENTARĂ	12
1. SINTEZA UNOR COMPUȘI ACRILICI CU UTILIZĂRI ÎN DOMENIUL MEDIULUI	12
1.1 Metode generale de sinteza a esterilor acrilici	12
1.1.1 Sinteza esterilor acrilici din acetilenă	12
1.1.2 Metode de sinteză a esterilor acrilici din alchilen-oxizi	13
1.1.3 Metode de sinteză a esterilor acrilici din acizi carboxilici saturați	14
1.1.4 Metode de sinteză a esterilor acrilici de la propiolactonă	15
1.1.5 Sinteza esterilor acrilici prin oxidarea aldehydelor nesaturate în prezență de alcooli	16
1.1.6 Sinteza esterilor acrilici pe baza derivaților vinilici	16
1.1.7 Sinteza esterilor acrilici din acrilonitril	16
1.1.8 Sinteza esterilor acrilici prin reacții de transesterificare	16
1.1.9 Sinteza alchilacrilatilor din acid acrilic	16
1.2 Evaluarea comparativă tehnico-economică a procedeelor de sinteză industrializate	20
1.3 Sinteza esterilor acrilici selectați pentru studiu	21
1.3.1 Sinteza acrilatilor de metil, etil prin esterificarea acidului acrilic	21
1.3.2 Esterificarea directă a acidului acrilic cu alcool butilic	22
1.3.3 Sinteza acrilatului de 2-etilhexil prin esterificarea acidului acrilic	23
1.4 Mecanismul reacțiilor de esterificare	23
1.5 Concluzii parțiale privind sinteza esterilor acrilici	27
2. COMPUȘI ACRILICI ȘI MEDIUL ÎNCONJURĂTOR	28
2.1 Prezența în mediu, surse de poluare cu compuși acrilici	28
2.2 Proprietăți ale compușilor acrilici care determină impactul lor asupra mediului	29
2.2.1 Proprietățile toxicologice, efecte ale expunerii la compuși acrilici proveniți din surse antropice	41
2.2.2 Proprietățile de ecotoxicitate, efecte asupra organismelor acvatice	46
2.2.2.1 Toxicitatea față de bacterii, alge și Daphnia	47
2.2.2.2 Toxicitatea față de pești	47
2.2.2.3 Biodegradabilitatea compușilor acrilici	48
2.2.2.4 Bioacumularea compușilor acrilici	50
3. FOTODEGRADAREA ȘI OXIDAREA COMPUȘILOR ACRILICI ÎN SISTEME APOASE ȘI ÎN AER	53
3.1 Fotodegradarea compușilor acrilici în sisteme apoase	53
3.2 Oxidarea compușilor acrilici în sisteme apoase	54
3.3 Oxidarea compușilor acrilici în aer	56
4. RELAȚII ÎNTRE STRUCTURĂ ȘI UNELE PROPRIETĂȚI ALE	

COMPUȘILOR ACRILICI	59
4.1 Unele considerații privind relațiile între structură și proprietățile compușilor organici	59
4.2 Comportarea esterilor acrilici și metacrilici față de agenții nucleofili	63
4.3 Relații între structura și toxicitatea compușilor acrilici	65
4.4 Reacția de hidroliză a compușilor acrilici în țesuturi	66
5. UTILIZAREA POLIMERILOR SINTETICI PE BAZĂ DE COMPUȘI ACRILICI ÎN PROCESE DE TRATARE ȘI EPURARE APE	68
5.1 Utilizarea polimerilor acrilici ca flocluanți în procese de tratare și epurare ape	68
5.1.1 Unele considerații generale privind flocluanții	68
5.1.2 Influența principalilor factori asupra procesului de floclurare	70
5.1.3 Sisteme bipolimere de flocluanți acrilici	72
5.1.4 Sisteme hibride pe bază de polimeri acrilici	73
5.1.5 Biopolimeri folosiți ca înlocuitori pentru polimerii acrilici	76
5.1.6 Rolul îmbătrânirii soluțiilor de polimeri acrilici asupra eficienței floclurii	77
5.2 Aplicații specifice ale polimerilor acrilici în tratarea și epurarea apelor	77
5.2.1 Utilizarea pentru îndepărtarea coloranților anionici din sisteme apoase	78
5.2.2 Îndepărtarea ionilor metalici din sisteme apoase	80
5.2.2.1 Separarea ionilor metalici din sisteme apoase prin flotație în prezența polimerilor acrilici	80
5.2.2.2 Separarea metalelor din sisteme apoase prin procese de membrana în prezența polimerilor acrilici	81
5.2.2.3 Adsorbția ionilor metalici pe polimeri acrilici	82
5.2.3 Îndepărtarea hidrocarburilor aromatice prin adsorbția pe polimeri acrilici	84
6. PROCESE DE TRATARE A SISTEMELOR APOASE SAU GAZOASE CU CONȚINUT DE COMPUȘI ACRILICI	86
6.1 Îndepărtarea compușilor acrilici din emisii gazoase	86
6.2 Îndepărtarea compușilor acrilici din sisteme apoase	87
6.2.1 Riscul deversării apelor uzate cu conținut de compuși acrilici într-o stație orășenească	87
6.2.2 Îmbunătățirea proprietăților de biodegradabilitate ale compușilor acrilici prin foto-oxidare	89
6.2.3 Procese de epurare biologică a apelor uzate cu conținut de compuși acrilici	90
6.2.3.1 Considerații generale privind procesele de epurare anaeroba folosind nămol granular	90
6.2.3.2 Implicațiile aplicațiilor industriale de epurare biologică a apelor uzate cu conținut de compuși acrilici	94
6.2.3.3 Epurarea apelor cu conținut de compuși acrilici în sisteme anaerob-aerobe	97
7. METODE DE DETERMINARE A UNOR ESTERI ACRILICI ȘI METACRILICI ÎN SISTEME APOASE	99
8. CONCLUZIILE CERCETĂRII DOCUMENTARE	101
II. CERCETARE EXPERIMENTALĂ – CONTRIBUTII ORIGINALE	103
9. OPORTUNITATEA ȘI OBIECTIVELE CERCETĂRII EXPERIMENTALE	103
10. SINTEZA ACRILAȚILOR DE METIL, ETIL, BUTIL ȘI 2-ETILHEXIL	105

10.1 Metodologie generală de abordare a sintezei esterilor acrilici	105
10.2 Sinteza acrilatului de etil	106
10.2.1 Cercetări preliminare în regim static	106
10.2.1.1 Influența naturii și concentrației catalizatorului asupra reacției	106
10.2.1.2 Influența raportului molar alcool etilic / acid acrilic asupra reacției	108
10.2.1.3 Influența temperaturii de reacție asupra procesului	108
10.2.1.4 Influența timpului de reacție	108
10.2.2 Cercetări preliminare în regim dinamic	109
10.2.2.1 Sinteza în cataliză omogenă	109
10.2.2.2 Sinteza în cataliză heterogenă	109
10.2.3 Cercetări sistematice de sinteza a acrilatului de etil	110
10.2.3.1 Studiul sistematic al parametrilor care influențează sinteza acrilatului de etil	110
10.2.3.2 Separarea și purificarea acrilatului de etil	116
10.2.4 Ape uzate de la sinteza acrilatului de etil	118
10.3 Sinteza acrilatilor de metil, butil și 2-etilhexil	119
10.3.1 Sinteza acrilatului de metil	119
10.3.2 Sinteza acrilatului de butil	121
10.3.2.1 Cercetări preliminare de sinteză a acrilatului de butil	121
10.3.2.2 Studiul sistematic al parametrilor de reacție	123
10.3.2.3 Separarea și purificarea acrilatului de butil	126
10.3.2.4 Apele uzate de la sinteza acrilatului de butil.....	130
10.3.3 Sinteza acrilatului de 2-etilhexil.....	130
10.3.3.1 Cercetări preliminare și sistematice de sinteză, separare și purificare a acrilatului de 2-etilhexil	130
10.3.3.2 Apele uzate de la sinteza acrilatului de 2-etilhexil	136
10.4 Concluzii parțiale privind sinteza acrilatilor de metil, etil, butil și 2-etilhexil	136
11. ELABORAREA METODEI GC-MS DE DETERMINARE A ESTERILOR ACRILICI ȘI METACRILICI ÎN SISTEME APOASE	138
11.1 Principiul metodei, domeniul de aplicare, pregătire probe, interferențe	138
11.2 Echipamente, reactivi, mod de lucru și parametri optimi	138
11.3 Verificarea identității	140
11.4 Verificarea performanței sistemului cromatografic	141
12. TOXICITATEA LETALĂ LC₅₀ FAȚĂ DE PEȘTI A UNOR COMPUȘI ACRILICI ȘI METACRILICI	144
12.1 Metoda de determinare LC ₅₀ aplicată și condiții de testare	145
12.2 Organismele de testare utilizate	147
12.3 Determinarea LC ₅₀ și evaluarea gradului de toxicitate letală acută	148
12.4 Concluzii parțiale privind toxicitatea letală acută LC ₅₀ a unor compuși acrilici și metacrilici	157
13. EVALUAREA EFECTULUI INHIBITOR EC₅₀ AL COMPUȘILOR ACRILICI ȘI METACRILICI ASUPRA RESPIRAȚIEI MICROORGANISMELOR NĂMOLULUI ACTIV	159
13.1 Teste preliminare pentru stabilirea domeniului de concentrații aplicat în cercetările sistematice	160
13.2 Teste finale pentru determinarea efectului inhibitor	

asupra nămolului activ (EC_{50})	161
13.3 Concluzii parțiale privind concentrația EC_{50} de inhibiție a nămolului activ	173
14. EVALUAREA BIODEGRADABILITĂȚII COMPUȘILOR ACRILICI ȘI METACRILICI	175
14.1 Unele considerații privind termeni și metode de evaluare	175
14.2 Evaluarea experimentală a biodegradabilității a unor compuși acrilici și metacrilici	177
14.3 Concluzii parțiale privind biodegradabilitatea unor compuși acrilici și metacrilici	187
15. DEGRADAREA PRIN FOTOLIZĂ ȘI OXIDARE CHIMICĂ A ESTERILOR ACRILICI ȘI METACRILICI	190
15.1 Fotodegradarea esterilor acrilici și metacrilici în sisteme apoase	190
15.1.1 Cercetări experimentale de fotodegradare	193
15.1.2 Cinetica fotodegradării esterilor acrilici și metacrilici	194
15.1.3 Eficiența procesului de fotodegradare a esterilor acrilici și metacrilici	198
15.1.4 Concluzii parțiale privind fotodegradarea unor esteri acrilici și metacrilici	200
15.2 Oxidarea chimică a esterilor acrilici și metacrilici	201
15.2.1 Cinetica reacțiilor de oxidare a compușilor acrilici cu apă oxigenată	203
15.2.1.1 Calculul constantelor cinetice pentru oxidarea esterilor acrilici cu apă oxigenată.....	204
15.2.1.2 Algoritm de calcul	207
15.2.1.3 Calcularea constantelor cinetice pentru oxidarea acrilatului de metil cu apă oxigenată	207
15.2.1.4 Cinetica oxidării acrilatului de etil cu apă oxigenată	210
15.2.1.5 Cinetica oxidării acrilatului de butil cu apă oxigenată	211
15.2.1.6 Cinetica oxidării metacrilatului de metil cu apă oxigenată	212
15.2.1.7 Cinetica oxidării metacrilatului de etil cu apă oxigenată	213
15.2.1.8 Cinetica oxidării metacrilatului de butil cu apă oxigenată	214
15.2.2 Concluzii parțiale privind oxidarea cu apă oxigenată a esterilor acrilici și metacrilici	215
16. ÎNCERCĂRI DE STABILIRE A UNOR RELAȚII CANTITATIVE ÎNTRE STRUCTURA ȘI PROPRIETĂȚILE CU IMPACT ASUPRA MEDIULUI A UNOR COMPUȘI ACRILICI ȘI METACRILICI	217
16.1 Unele considerații privind necesitatea utilizării a unor modele de predicție a proprietăților cu impact asupra mediului	217
16.2 Elemente ale relației cantitative structură-activitate	218
16.3 Evaluarea relației cantitative între toxicitatea asupra peștilor LC_{50} și structura unor compuși acrilici	222
16.3.1 Selectarea proprietăților de structură ale unor compuși acrilici și metacrilici care corelează cu toxicitatea lor asupra peștilor	224
16.3.2 Modelul matematic propus pentru dependența toxicității față de $crap LC_{50-96h}$ de coeficientul de partiție P_{ow}	226
16.3.3 Validarea modelului propus	234
16.3.4 Concluzii parțiale privind relația structură-toxicitate (LC_{50}) pentru unii esteri acrilici și metacrilici	235
16.4 Încercări de deducere a unor relații între structura și reactivitatea esterilor acrilici și metacrilici față de apă oxigenată	236

16.4.1 Evaluarea relației între viteza reacției de oxidare și caracteristicile moleculare ale unor esteri acrilici și metacrilici	236
16.4.2 Concluzii parțiale privind relația structură-reactivitate față de apă oxigenată pentru unii esteri acrilici și metacrilici	241
17. CERCETĂRI PENTRU STABILIREA VARIANTEI OPTIME DE EPURARE A APELOR UZATE DE LA SINTEZA ACRILATULUI DE ETIL	242
17.1 Cercetări de pretratare fizico-chimică a apelor uzate de la acrilatul de etil	242
17.1.1 Studii experimentale privind decolorarea unor soluții model cu conținut de albastru de metilen	242
17.1.2 Verificarea eficienței de îndepărtare a albastrului de metilen în prezența acrilatului de etil	245
17.1.3 Verificarea procedurii de pretratare fizico-chimică pe ape uzate	248
17.2 Cercetări experimentale de epurare biologică a apelor uzate de la sinteza acrilatului de etil pretratate fizico-chimic	250
17.2.1 Caracterizarea fizico-chimică și biologică a apelor uzate	250
17.2.2 Test de aerare a influentului instalației de epurare biologică	250
17.3 Concluzii privind epurarea apelor uzate de la sinteza acrilatului de etil	257
18. FOLOSIREA POLIMERILOR ACRILICI PENTRU TRATAREA ȘI EPURAREA UNOR SISTEME APOASE	260
III. CONCLUZII FINALE	267
IV ANEXE: METODOLOGII, METODE, FORMULE	280
1. Analize biologice, bioteste	280
2. Metoda de examinare a efectului inhibitor EC_{50} asupra respirației nămolului activ	289
3. Metode de evaluare a biodegradabilității	291
4. Formule pentru analiza statistică a modelelor de regresie	293
5. Metoda iodometrică de determinare a apei oxigenate	295
V. BIBLIOGRAFIE	296

Termeni utilizați și abrevieri

Compuși acrilici	Compuși studiați când nu este necesară diferențierea între seriile compușilor acrilici/metacrilici. Se refera la acizii, amidele, esterii de metil, etil, butil, 2-etilhexil
AM / AE / AB / A2EH	acrilat de metil / etil / butil / 2-etilhexil
MAM / MAE / MAB / MA2EH	metacrilat de metil / etil / butil / 2-etilhexil
AcA / AcMA	acid acrilic / metacrilic
AA / MAA	acrilamidă / metacrilamidă
AOP	Procese de Oxidare Avansată
BFC	Factor de bioacumulare
CEFIC	Consiliul European al Federațiilor Industrii Chimice
COV	Compuși organici volatili
EPA	Agencia pentru Protecția Mediului a SUA
ESIS	Sistemul European de Informații privind Substanțele Chimice
GSH	Glutation în formă redusă
IARC	Agencia Internațională pentru Cercetarea Cancerului
MAC	Concentrație maximă admisibilă
NTPA001	Norma tehnică pentru reglementarea evacuărilor în ape de suprafață
OECD	Organizația de Cooperare Economică și de Dezvoltare
OSHA	Asociația pentru Sănătate și Siguranță Ocupațională
QSAR	Relații Cantitative Structură Activitate
REACH	Înregistrarea, evaluarea și autorizarea chimicalelor
UASB	Reactor anaerob ascendent cu nămol granular în suspensie

CAPITOLUL III

CONCLUZII FINALE

Lucrarea ”**Compuși organici din clasa derivaților α , β nesaturați - poluanți și/sau agenți de depoluare a sistemelor apoase**” prezentată ca teză de doctorat este rezultatul cercetărilor efectuate în cadrul Institutului de Cercetări pentru Produse Auxiliare Organice Mediaș și a Institutului National de Cercetare-Dezvoltare pentru Ecologie Industrială – ECOIND București și are ca obiect *studiul sintezei și al proprietăților unor compuși acrilici legate de prezența și impactul lor potențial asupra mediului, îndepărtarea lor din sisteme apoase și folosirea în procese de tratare și epurare ape.*

Compușii cercetați sunt acizii α , β nesaturați, respectiv acizii acrilic și metacrilic, amidele și esterii lor de metil, etil, *n*- și izo-butil și 2-etilhexil; pentru studii de corelare structură - reactivitate s-au folosit și acrilatul, metacrilatul de izo-butil.

Alegerea acestor compuși pentru studiu are la bază considerente legate de: producerea lor în cantități mari (sunt produse denumite de mare tonaj) și într-o gamă extrem de largă, folosirea ca atare sau sub formă de polimeri, copolimeri, dispersii acrilice în cele mai diverse domenii industriale și de uz general, încadrarea în clasa de compuși reactivi, poluanți prioritari, cu proprietăți toxicologice și de ecotoxicitate care pot induce un impact potențial asupra mediului și de aici necesitatea îndepărtării lor din sistemele apoase care se evacuează în mediu, structura chimică specială, cu sistem conjugat de duble legături (C=C, C=O), substituția cu metil la carbonul C α , lanțul diferit al grupării alchil (natură, lungime) al esterilor, care permite studii de corelație structură-reactivitate, utilizarea sub formă de polimeri pentru tratarea și epurarea apelor.

Cercetarea lor are **interes științific** pentru studiul sistematic prin metode unitare recunoscute, *a unor proprietăți importante pentru existența lor în mediu (ecotoxicitate), al cineticii unor procese și transformării în mediu sau în condiții provocate, precum și a corelației posibile între structura lor și proprietăți legate de mediu și predicția proprietăților pentru alți membri ai seriilor studiate.*

În același timp, cercetarea lor are **interes practic** pentru evaluarea impactului potențial asupra mediului pe baza toxicităților pe organisme acvatice (bacterii, pești - crap, specie comuna în apele de suprafață din țară), pentru stabilirea unor procedee eficiente fizico-chimice (oxidare) și biologice de îndepărtarea din sisteme apoase, precum și pentru utilizarea polimerilor acrilici în tratarea și epurarea apelor, în special pentru proprietățile lor floculante, dar nu numai.

Abordarea cercetării are în vedere principiile dezvoltării durabile, urmărind substanțele de la sinteză cu măsuri de producție curată pentru prevenirea poluării și minimizarea emisiilor, pe traseul de utilizare, cu impactul asupra mediului în fiecare etapă de sinteză/utilizare, determinând și evaluând proprietățile de interes pentru prezența și amploarea impactului, studierea și stabilirea procedeele de reducere și combatere a poluării cu compuși acrilici.

Este o propunere de metodologie de abordare integrată a relației compus chimic \leftrightarrow mediu, plecând de la sinteza și până la evacuarea în mediu, o abordare proactivă pentru prevenirea și reducerea impactului pe baza cunoașterii proprietăților și transformărilor posibile ale compușilor în mediu și în condiții provocate și nu numai de combatere a poluării după producerea și constatarea sa.

Cercetarea a evidențiat și posibilitățile anticipării unor proprietăți și implicit a impactului potențial pe baza corelației posibile structură - activitate, oferită de așezarea compușilor studiați pe serii omologe, care pot induce comportări asemănătoare, cu modificări induse în mod determinat.

*Natura și proprietățile compușilor au oferit și posibilitatea demonstrării că **chimia poate produce compuși de o mare diversitate și utilitate, unii dintre ei, poluanți majori ai mediului, dar poate oferi și mijloacele de reducere și combatere a poluării prin producții săi cu proprietăți de agenți depoluanti si prin procedeele fizico-chimice de distrugere a unor poluanți.***

In acest context, se poate accepta ca teza aduce unele contribuții la studierea unor compuși acrilici, in relația lor cu mediul, in calitate de poluanți potențial reactivi si depoluanti ai sistemelor apoase.

Concluzii generale

Cercetarea documentară este prezentată în capitolele 1-8 și se referă la sinteza unor esteri acrilici, prezenți în mediu, sursele de poluare, proprietățile toxicologice, de ecotoxicitate și biodegradabilitate, transformările posibile prin fotodegradare și oxidare chimică, utilizarea polimerilor acrilici în procese de tratare și epurare ape, procedee de îndepărtare a compușilor acrilici din sisteme apoase sau gazoase, metode de determinare a compușilor acrilici (esteri, acizi) în sisteme apoase și gazoase.

Capitolul 1 prezintă principalele procedee de sinteză a esterilor acrilici plecând de la diverse materii prime: acetilena, etilenoxid, acizi carboxilici, propiolactonă, aldehide nesaturate, acrilonitril, esteri acrilici inferiori, acid acrilic, procedee dezvoltate în perioada 1930-1980, din care s-au selectat procedeele actuale care stau la baza sintezei alchilacrilatilor. O evaluare tehnico-economică a procedeele păstrează în sfera de interes în anii '70 sinteze pornind de la acetilenă, acrilonitril și acid acrilic, cu o evoluție spectaculoasă în anii '80 a folosirii acidului acrilic obținut prin oxidarea propenei, procedeu care la producții mari a devenit mai economic decât celelalte, mai ales în perspectiva găsirii unor noi aplicații pentru acid și derivații săi. *Pentru esterii acrilici de metil, etil, butil și 2-etilhexil se recomandă procesul de esterificare a acidului acrilic obținut prin oxidarea propenei.*

De asemenea, se prezintă principalele aspecte ale mecanismului de esterificare, reacție de echilibru care în prezență de catalizator acid, are loc prin interacțiunea alcoolilor $R'OH$ cu ionii $RCOOH_2^+$ (sub forma ionului pereche), după o cinetică de ordinul doi:

Capitolul 2 se refera la prezența în mediu, sursele de poluare, proprietățile principale și transformările potențiale în legătură cu existența compușilor în mediul înconjurător.

Producțiile de mare tonaj (numai acidul acrilic se producea la nivelul anului 2000 la capacitați de peste 900-1000 kt/an) și marea diversitate de produse și utilizări sunt premise pentru prezența în mediu sub forma emisiilor din procese industriale de sinteză și din utilizări industriale și ca produse necesare în gospodării casnice.

Sunt sintetizate informațiile din diverse surse privind toxicitatea asupra bacteriilor, algelor, daphnia, peștilor, proprietățile de biodegradabilitate și de bioacumulare, precum și proprietățile toxicologice de iritanți asupra pielii și mucoaselor membranare.

În organisme, metabolizarea esterilor poate avea loc pe două cai principale: prin adiția Michael la dubla legătură din molecula compușilor acrilici a unor agenți nucleofili proteici de tipul glutationului în formă redusă (GSH) sau prin hidroliza la acizii acrilic/metacrilic și alcoolii corespunzători, produșii de reacție fiind responsabili pentru efectul toxic indus de esteri.

Esterii acrilici, datorita distribuției electronice în molecula și polarizabilității electronilor π în sistemul conjugat de duble legături sunt mai reactivi față de adiția agenților nucleofili, în timp ce metacrilatii acționează prin narcoză urmarea a hidrolizei la acizii mai puțin toxici decât esterii.

Astfel, în principiu, metacrilatii sunt mai puțin toxici decât acrilatii corespunzători, cu unele excepții pentru care încă nu s-au găsit explicații temeinice.

Sunt prezentate mecanismele de metabolizare ale esterilor prin hidroliză în prezență de carboxilesterază sau prin adiție GSH, până la dioxid de carbon și apă.

O caracteristică a datelor de ecotoxicitate ale compușilor acrilici este dispersia lor, uneori fiind chiar contradictorii, fără a permite comparații și relații calitative cu structura compușilor.

Explicația constă în diversitatea de metode, organisme de testare și condiții de lucru. Au apărut în ultimii ani metode recomandate la nivel european, unele dintre ele având corespondență cu standarde ISO, fapt ce va conduce la creșterea calității rezultatelor.

Absența unor informații bibliografice pe baza unor metode unitare sau pe pești specifici râurilor din țară, au orientat cercetările experimentale spre studiul acestor proprietăți pentru compușii acrilici din setul de lucru.

Capitolul 3 prezintă principalele transformări pe care le suportă compușii acrilici în sisteme apoase și în aer. Sunt transformări care au loc sub acțiunea unor factori de mediu: pH, temperatură, radiații luminoase, radicali liberi (prezenți în straturile superioare ale atmosferei), precum și procese de transformare determinate de acțiunea programată a unor agenți reactivi în scopul distrugerii compușilor acrilici sau transformării în compuși mai biodegradabili.

Sunt relativ puține informații privind biodegradarea sub acțiunea radiațiilor UV a compușilor acrilici în sisteme apoase. Au fost indicate procesele de fotodegradare care pot avea loc în aer și timpii de înjumătățire determinați pentru unii dintre compușii acrilici.

Cercetările se referă mai mult la studiile care se desfășoară în sisteme gazoase care simulează condițiile din straturile superioare ale atmosferei sub acțiunea radiațiilor UV și a radicalilor liberi potențial prezenți OH, NO, etc. Reacțiile sunt deci de fotooxidare (UV/OH) și se studiază comparativ cu cele pentru alchene și esterii saturați omologi, pentru care există studii sistematice. Astfel, cercetările pentru acrilat de butil, 1-hexenă și acetat de butil au permis evidențierea unor regularități legate de structura substanțelor: constantele de viteză pentru esteri nesaturați sunt apropiate sau puțin mai mici decât ale alchenelor corespunzătoare și mai mari cu un ordin de mărime decât pentru esterii saturați.

Comportarea comparativă cu alchenele se explică prin efectul atr[ector de electroni al grupării carboxil asupra dublei legături, fapt ce confirmă că reacția esterilor nesaturați cu reactantul nucleofil $\cdot\text{OH}$ are loc esențialmente prin adiția OH la carbonul C_β al dublei legături.

Vitezele diferite ale esterilor nesaturați față de esterii saturați demonstrează mecanisme diferite ale reacției cu radicalii liberi OH : adiția la dubla legătură a esterului acrilic (ester saturat), respectiv extragerea unui atom de hidrogen în cazul acetatului de butil (ester nesaturat corespunzător).

Substituția alchil la C_α al dublei legături din esterii acrilici sau din alchene, scade în mod explicabil reactivitatea, prin modificarea repartiției densității electronice în moleculă, urmare a efectelor inductive pozitive, respingătoare de electroni ale grupărilor alchil.

Mecanismul de reacție propus pentru foto-oxidarea în prezență de radicali liberi a acrilatului de butil este prin formarea radicalilor α , β hidroxilalchil, respectiv α , β hidroxialcooxi din care în final se formează glioxalatul de butil și formaldehidă.

Revenind la sistemele apoase care prezintă interes pentru cercetarea experimentală a tezei, deși lipsesc rezultate sistematice pe seriile de compuși, sunt prezentate procesele de fotodegradare a acrilatului de butil sub influența radiațiilor UV în prezența și absența unor fotosensibilizatori (TiO_2 , ZnO), cu evidențierea influenței matricei de impurificare a apelor: acizii humici, conținutul salin.

Studii de oxidare cu ozon și ozon/UV (radicali OH) sunt prezentate pentru metacrilatul de metil. Procesele sunt mai rapide, în cazul utilizării sistemului ozon/UV, produșii finali fiind în ambele sisteme, dioxidul de carbon și apă, iar produșii intermediari de reacție sunt acizii formic și acetic.

Oxidarea la compuși finali nu este și nu trebuie să fie scopul proceselor de pretratare prin procedee fizico-chimice a unor compuși organici din sisteme apoase uzate (decât în situații bine determinate), pentru a evita consumul excesiv de reactivi și deci a costurilor.

Procesele de pretratare, cum sunt cele de oxidare se conduc până la obținerea unor intermediari biodegradabili, care favorizează aplicarea proceselor de epurare biologică, acesta fiind și cazul apelor cu conținut de compuși acrilici, care fac obiectul cercetărilor experimentale.

Capitolul 4 prezintă corelațiile posibile între structură și reactivitate, având în vedere că seriile de compuși alese pentru studiu permit prin structura lor, caracterizată prin proprietăți fizice și moleculare specifice, anumite analogii cu variația posibilă a reactivității în diferite sisteme, interesantă fiind activitatea în mediu.

În contextul legislației REACH care reglementează producerea și comercializarea substanțelor chimice și le condiționează de o bună cunoaștere a proprietăților legate de prezența și impactul asupra mediului, stabilirea unor relații cantitative structură - reactivitate (QSAR) devine tot mai necesară, astfel de modele de corelație fiind tot mai frecvent propuse și aplicate.

Interesul este legat și de constrângerile privind folosirea animalelor pentru testele chimice și biochimice de caracterizare, care impun folosirea modelelor QSAR pentru predicția proprietăților unor membri din serii omologe de compuși.

Sunt prezentate exemple de corelații stabilite între structura unor compuși acrilici și reacțiile lor cu agenți nucleofili (hidroliza în mediu neutru și bazic, adiția Michael a glutatationului GSH), hidroliza în prezența carboxilesterazei, precum și cu proprietățile toxicologice (toxicitatea orală acută) sau de ecotoxicitate (toxicitatea față de pești).

Corelațiile se fac cel mai adesea cu coeficientul de repartiție octanol-apă (P_{ow}), de hidrofobicitate, dar și cu constantele Taft de substituent, constantele Hammett care evaluează

sarcina parțială pe carbon C_β implicat în atacul reactanților nucleofili și energiile unor orbitali moleculari (LUMO, HOMO).

Printre compușii studiați, de altfel în număr relativ mare se regăsesc unii dintre membrii setului de studiu: acrilatii și metacrilatii de metil, etil, butil, distribuiți însă în cercetări cu scopuri diferite, fapt ce îngreunează observarea comparativă a unor regularități de comportare pe serii în condiții similare.

Autorii aleg grupele de compuși pentru testare conform unor criterii specifice și folosesc proprietăți măsurate/calculate din diverse surse, ori în funcție de metode, de tipul organismelor utilizate la testare, rezultatele pot varia foarte mult, astfel că uneori acestea sunt incomplete sau contradictorii. Chiar în aceste condiții sunt observate o serie de diferențe între comportarea în mediu a compușilor acrilici determinați de elementele structurale ale acestora: în general acrilatii sunt mai reactivi și mai toxici decât metacrilatii, restul alcoolic atât prin hidrofobicitatea care o induce esterului, cât și prin natura alcoolului cu proprietăți toxice specifice, care rezultă la hidroliză, influențează toxicitatea compușilor acrilici asupra organismelor acvatice. Cea mai frecventă corelație a proprietăților de toxicitate se realizează în modelele QSAR propuse pentru compușii acrilici cu coeficienții de partiție P_{ow} .

În cercetarea experimentală s-a încercat deducerea unor corelații între toxicitatea față de crap (LC_{50}) și coeficienții de partiție P_{ow} ; de asemenea s-a studiat o potențială corelație a constantelor vitezelor de oxidare cu apă oxigenată și proprietățile energetice ale moleculei esterilor.

Capitolul 5 prezintă aspecte legate de utilizarea polimerilor acrilici în procese de tratare-epurare ape în calitate de flocluanți, cu studierea principalilor factori care influențează procesele de coagulare - floclulare, cu folosirea sistemelor bipolimer, a polimerilor hibridi și cu rolul îmbătrânirii soluțiilor polimerice asupra eficienței floclurii. În capitolul acesta sunt prezentate și alte aplicații specifice pentru separarea prin flotație ionică, adsorbție și procese de membrană a ionilor metalici, îndepărtarea coloranților, a hidrocarburilor aromatice din sisteme apoase.

În literatura de specialitate există numeroase aplicații practice de utilizare a polimerilor acrilici în calitate de flocluanți și chiar coagulanți în tratarea și epurarea apelor, acrilamida fiind practic printre primii monomeri care au stat la baza producerii industriale a flocluanților organici sintetici. Sunt prezentate unele aspecte legate de mecanismul de acțiune al flocluanților, fiind selectate cele care condiționează eficiența proceselor aplicate de floclulare, mai ales că de multe ori studiile pe soluții standard de caolin sau alumina s-au efectuat folosind poli(acrilamidă) sau poli(acrilat de sodiu). Este subliniat rolul masei moleculare, al polidispersiei acesteia, al structurii conformerilor polimerilor asupra eficienței floclurii în aplicații industriale: doză, forma și dimensiunea flocoanelor, decantabilitatea și stabilitatea lor.

Sistemele polimere bi- și multicomponente sunt tot mai folosite datorită superiorității proprietăților de floclulare. Sistemele hibride pe bază de poli(acrilamidă) și silice, hidroxid de aluminiu sau alte substanțe anorganice asigură combinarea proprietăților celor două componente și practic conduc la obținerea unor flocoane mai dense, mai ușor decantabile și mai rezistente la forfecare.

Sunt prezentate și combinații ale polimerilor sintetici cu polimeri naturali de tip celuloză, amidon, lignină, care aduc proprietăți noi prin modificarea structurilor polimerilor prin grefare.

Prezența monomerilor reziduali în produsele comercializate folosite pentru tratarea apelor în scop potabil limitează utilizarea lor ca flocluanți și a condus la creșterea rolului biopolimerilor.

În afara utilizărilor convenționale ca floclanți, polimerii acrilici au numeroase aplicații pentru separarea unor poluanți anorganici și organici din sisteme apoase.

Astfel, se folosesc pentru separarea ionilor metalici prin flotație în sisteme mono și multicomponent, separarea prin ultrafiltrare a metalelor sub forma complexilor metal-polimer (poliacrilat de amoniu), reținerea prin adsorbție pe rășini chelatizante pe bază de compuși acrilici.

Reținerea coloranților anionici sub forma complexilor colorant-polimer se realizează prin interacții chimice (SO_3H^- din colorant cu NR_4^+ din polimerul pe bază de poli(acrilamidă)), electrostatice (dependente de numărul grupărilor sulfonice ale colorantului), hidrofobe (importante când volumul părții nepolare din molecula colorantului crește) și cooperative între moleculele de colorant legate pe polimerul floclant. Foarte recente sunt semnalările privind reținerea hidrocarburilor aromatice pe un adsorbant obținut prin grefarea unor polimeri acrilici pe fibre de celuloză.

Polimerii acrilici vor fi folosiți în cercetarea experimentală atât pentru tratarea apelor cât și pentru epurarea unor sisteme apoase uzate complexe.

Capitolul 6 este dedicat sistematizării referințelor bibliografice pentru îndepărtarea compușilor acrilici din sisteme apoase și gazoase.

Acestea au la bază proprietățile de degradare ale compușilor acrilici sub acțiunea unor reactivi, precum și cele de biodegradabilitate.

Pornind de la impactul potențial pe care îl poate avea evacuarea unor ape uzate cu conținut de compuși acrilici și transformările pe care acestea din urmă le pot suferii pe treptele de epurare ale unor stații orașenești, s-au grupat procesele de epurare în procedee de pretatare, de îmbunătățire ale proprietăților de biodegradare și procedee de epurare biologică.

Sunt dezvoltate atât procese de epurare aerobă, precum și anaerobă, având în vedere volatilitatea compușilor acrilici. S-au efectuat deja studii pentru epurarea compușilor acrilici folosind nămol granular, sistem dezvoltat relativ recent, deosebit de eficient, în reactoare cu flux ascendent și nămol în suspensie (UASB).

Se rețin metodele fizico-chimice și biologice pentru utilizarea în cercetarea experimentală.

Capitolul 7 conține informații privind metode de determinare a compușilor acrilici, acizi, amide, esteri în sisteme apoase și gazoase. Se aplică tehnici de cromatografie de gaz (GC) cu diferiți detectori în partea experimentală fiind dezvoltată o metodă de analiză GC-MS.

Capitolul 8 sintetizează concluziile care se desprind din studiul documentar efectuat pe domeniile care au fost deja enunțate. S-au desprins ideile care vor sta la baza cercetărilor experimentale, precum și modul de aprofundare pentru unele aspecte, atunci când datele sunt incomplete, precum și de adaptare la condițiile de mediu specifice.

Premisele și orientările pentru partea de cercetare experimentală rezultate din studiul documentar au fost subliniate în încheierea fiecărui capitol anterior prezentat.

Partea a doua a tezei se referă la **Cercetarea experimentală - contribuții originale**, evidențiază contribuțiile aduse la chimia compușilor acrilici și este prezentată în capitolele 9-18.

Capitolul 9 prezintă obiectivele cercetării experimentale dedicată sintezei și studiului prezenței și impactului asupra mediului a unor compuși acrilici, în contextul principiilor dezvoltării durabile.

Abordarea a fost una integrată, sistemică, în care de la sinteză la postutilizare s-a urmărit analiza consecințelor relației compus chimic \longleftrightarrow mediu, aplicată pe un set de compuși acrilici, grupați în două serii omologe, cu membri selectați astfel ca să permită relații structură-activitate.

Obiectivele au constat în:

- studiul sintezei esterilor acrilici de metil, etil, butil și 2-etilhexil pentru obținerea unor randamente maxime în condițiile minimizării emisiilor în mediu, folosind metode statistice;
- elaborarea unor metode performante de determinare a esterilor acrilici în sisteme apoase prin cromatografie de gaze cuplata cu spectrometrie de masă (GC-MS);
- studiul proprietăților de ecotoxicitate față de bacterii și pești specifici apelor dulci din țară și de biodegradabilitate pentru evaluarea impactului potențial produs asupra mediului și evidențierea unor corelații calitative în seriile studiate de acizi, amide, esteri;
- stabilirea cineticilor reacțiilor respective, evaluarea transformărilor în mediu sau în sisteme controlate pentru îndepărtarea esterilor acrilici și metacrilici din sisteme apoase uzate;
- studiul reacțiilor de fotodegradare și oxidare chimică cu apă oxigenată;
- deducerea unor corelații structură-activitate, prin propunerea unui model QSAR ce descrie dependența toxicității față de $crap$ (LC_{50}), de coeficientul de partiție octanol-apă (P_{ow}) specific pentru fiecare ester testat;
- studierea posibilităților de tratare a apelor de la sinteza industrială a acrilatului de etil, propunerea unei tehnologii de epurare, a parametrilor optimi pe fazele procesului, caracterizarea apelor pe fluxul de epurare;
- studierea posibilităților de utilizare a unor polimeri acrilici pe bază de poliacrilamidă și/sau poliacrilat pentru tratarea unor surse de ape în vederea potabilizării, precum și pentru destabilizarea unor sisteme apoase disperse complexe.

Capitolul 10 prezintă cercetările preliminare și sistematice la nivel laborator și verificarea la scară pilot pentru elaborarea tehnologiilor de sinteză a esterilor acrilici de metil, etil, butil și 2-etilhexil prin esterificarea acidului acrilic. Studiul principalilor parametri care influențează procesele: raportul molar acid acrilic/alcooli, concentrația catalizatorului, temperatura și timpul de reacție s-a efectuat folosind metode statistice care au permis stabilirea unei ecuații de ordinul doi ce descrie dependența variabilelor dependente, conversia acidului acrilic sau randamentele de obținere a esterilor, de parametrii menționați și de interacțiunile dintre ei. Prin analiza dispersională, a rezultatelor programului experimental și aplicarea metodei celor mai mici pătrate s-a ajuns la forma finală a modelelor și la parametrii optimi care asigură valoarea maximă a conversiei acidului acrilic și a randamentelor de obținere a esterilor studiați.

S-au studiat condițiile de separare din amestecul de reacție și purificare a esterilor, precum și de recuperare sau distilare a alcoolilor care se recirculă în procesele de sinteză.

S-au stabilit sursele de ape uzate și reziduuri și compoziția lor calitativă.

Contribuțiile la sinteza esterilor acrilici aduse prin teză se referă la alegerea parametrilor de reacție care au permis conversia maximă a acidului acrilic în esteri, cu evitarea la maxim a proceselor de polimerizare și a obținerii de produse secundare.

De asemenea, metodele de prelucrare a amestecului de reacție în cazul esterilor superiori de butil, 2-etilhexil au permis evitarea obținerii unei surse suplimentare de ape uzate prin folosirea unui agent de neutralizare gazos.

Rezultatele au fost comunicate si brevetate.

Capitolul 11 prezintă metoda GC-MS elaborată pentru analiza în sistemele apoase specifice acestei cercetări experimentale a esterilor acrilici. S-au stabilit parametrii de performanță principali: limită de detecție, limită de cuantificare, sensibilitate, repetabilitate, rezoluție. Metoda care a fost comunicată permite determinarea esterilor cu o limită de detecție de 0,05 $\mu\text{g/l}$.

Capitolul 12 conține rezultatele cercetărilor efectuate privind toxicitatea față de pești, care au condus la determinarea printr-o metodă unitară recomandată la nivel european și față de aceeași specie crapul - pește comun în apele de suprafață din țară, a toxicității letale acute la 96 ore, LC_{50} - 96 h pentru 12 acizi, amide si esteri, valori neșemnalate în literatura de specialitate pentru aceasta specie cu o excepție pentru acidul acrilic. Rezultatele au fost comunicate și publicate.

Valorile LC_{50} încadrează substanțele studiate în categoria compușilor cu toxicitate letală acută redusă spre moderată față de specia de peste testată, în ordine acizi < amide < esteri.

Toxicitatea este mai ridicată în seria esterilor acrilici (valorile LC_{50} - 96 h mai mici), aceștia fiind mai reactivi față de agenții necleofili de tip glutatation (GSH), care reprezintă mecanismul de acțiune preponderent al acestor esteri la nivelul celulelor. Substituția cu gruparea metil la atomul C_α modifică polarizabilitatea electronilor π și distribuția electronică pe atomul de carbon C_β al dublei legături implicat în reacția de adiție Michael a glutatationului și astfel metacrilati sunt mai puțin reactivi și mai puțin toxici; aceștia se metabolizează preponderent prin hidroliză la acidul metacrilic mai puțin toxic.

Se observă o anumită creștere a toxicității în seriile de acrilati/metacrilati odată cu creșterea numărului de atomi de carbon în lanțul alchilic al restului alcoolic; aceasta este probabil în legătură cu creșterea hidrofobicității și deci a solubilității în medii organice, dar și a hidrolizei la alcoolii corespunzători, care au efecte toxice specifice.

S-a constatat o comportare specifică a esterilor etilici din ambele serii, care prezintă o toxicitate mai scăzută; explicația ar putea fi că alcoolul etilic mai puțin toxic pentru organism decât ceilalți alcoolii, format inițial prin hidroliza esterilor, poate favoriza dizolvarea în continuare a unor noi cantități de ester; modul de acțiune în organism este influențat de concentrația toxicului, astfel că odată cu creșterea concentrației sale, esterul se metabolizează preponderent prin hidroliză, iar acizii formați sunt mai puțin toxici.

Capitolul 13 prezintă evaluarea efectului inhibitor asupra ratei de respirație a nămolului activ (CE_{50}), proprietate care este un test preliminar privind toxicitatea acestor compuși față de bacterii și pentru estimarea posibilității de a fi biodegradați.

Printr-o metodă standard unitară pentru toți compușii studiați, s-au determinat concentrațiile efective CE_{50} care inhibă cu 50% respirația microorganismelor nămolului activ și s-a constatat că toxicitatea crește în seria amide < acizi < esteri.

Față de microorganismele testate, compușii acrilici sunt mai toxici decât cei metacrilici și toxicitatea crește în seriile de esteri studiate, odată cu creșterea lungimii lanțului hidrocarbonat al alcoolului.

Rezultatele obținute sunt în acord cu orientările privind metabolizarea în organism a esterilor acrilici mai reactivi în adiția Michael a glutatationului la dubla legătură, decât metacrilati care se metabolizează prin hidroliză la acidul metacrilic mult mai puțin toxic.

În testul preliminar de inhibiție a activității bacteriene compușii acrilici studiați au o comportare asemanătoare celei din testul de toxicitate acută față de pești, explicată prin mecanismele similare de acțiune în organismele testate.

Capitolul 14 sistematizează rezultatele privind biodegradabilitatea acizilor și esterilor acrilici și metacrilici, determinată printr-o metodă standard adecvată proprietăților de solubilitate și volatilitate a compușilor. Determinarea experimentală a biodegradabilității a permis compararea cu rezultate existente pentru aplicarea altor metode și completarea celor privind metoda aplicată de testare în recipiente închise.

S-a constatat că acizii sunt mai biodegradabili decât esterii corespunzători, esterii acrilici sunt mai biodegradabili decât esterii metacrilici, iar în seria esterilor, biodegradabilitatea scade cu lungimea lanțului alchilic al alcoolului, excepția reprezentând-o și de aceasta dată, esterii etilici.

Rezultatele par să nu fie în acord cu cele obținute în testul preliminar scurt de inhibiție a respirației microorganismelor nămolului activ, fapt ce atestă necesitatea efectuării unor teste de lungă durată în cercetările biologice sistematice, rolul adaptării nămolului activ la consumul toxicului specific fiind esențial în procesul de biodegradare al unor compuși mai puțin biodegradabili; de aceea rezultatele din testul de biodegradabilitate, efectuat pe durata de 28 zile, sunt mai sigure.

Este posibil ca în timp și la concentrații mai mari, pentru ambele serii de esteri, metabolizarea prin hidroliză să devină preponderentă, diferența de comportare fiind determinată de acizii rezultați.

Aceasta explică și biodegradabilitatea mai ridicată a esterilor etilici, alcoolul etilic fiind mai puțin toxic pentru microorganisme decât ceilalți alcooli.

Capitolul 15 se referă la degradarea prin fotoliză și oxidarea chimică a esterilor acrilici și metacrilici de metil, etil, butil, esterii cu alcoolul 2-etilhexilic nefiind introduși în setul de studiu datorită solubilităților extrem de reduse în apă comparativ cu ceilalți compuși.

Pe baza spectrelor de absorbție ale esterilor studiați, fotodegradarea s-a realizat folosind o lampă cu mercur de medie presiune, care emite radiații cu lungimi de undă situate în domeniul $\lambda = 200-280$ nm.

S-a stabilit cinetica și eficiența degradării prin fotoliză a esterilor acrilici și metacrilici, urmărind desfășurarea reacțiilor în timp, prin determinarea consumului de esteri, folosind metoda GC-MS elaborată.

Analiza datelor obținute arată că fotoliza nu decurge după o cinetică unică pe tot intervalul de iradiere, modificările semnificative ale concentrației esterilor înregistrându-se în primele 5 minute, domeniu care s-a selectat pentru calculul vitezelor de reacție.

Pentru stabilirea cineticii de fotodegradare a esterilor s-au liniarizat curbele cinetice în domeniul stabilit, iar din panta dreptelor $\ln C_t/C_0 = f(t)$ s-au determinat valorile constatelor de viteză (k).

Procesul decurge după o cinetică de ordin I, coeficienții R de corelație foarte buni obținuți confirmând acest lucru.

Valorile constantelor k_1 pentru seria esterilor acrilici sunt superioare celor înregistrate în cazul esterilor metacrilici, probabil datorită diferenței de densitate electronică pe carbonii $C_\alpha-C_\beta$ ai dublei legături, cu sau fără substituția α metil.

Viteza procesului de fotodegradare este influențată pozitiv de creșterea numărului de atomi de carbon, în restul hidrocarbonat al esterului, în concordanța cu creșterea coeficientului molar de absorbție ϵ .

Randamentele de fotoliză pentru compușii studiați sunt reduse, după 30 minute atingându-se valori între 16-38%, fapt ce arată că procedeul nu prezintă interes pentru utilizarea în tratarea și epurarea apelor.

Se semnalează însă procesul ca o posibilitate de transformare în mediu a compușilor acrilici, în sisteme apoase sub influența unor factori naturali.

Rezultatele obținute reprezintă contribuții la studiul fotodegradării compușilor acrilici și au fost comunicate și publicate.

Oxidarea compușilor acrilici pentru distrugerea lor completă sau transformarea în intermediari mai biodegradabili reprezintă un alt obiectiv al cercetărilor prezentate în acest capitol.

S-au studiat reacțiile de oxidare cu apă oxigenată pentru 6 esteri acrilici și metacrilici în fază apoasă, precum și cineticile acestor reacții, pentru care nu s-au identificat informații bibliografice.

Modelul cinetic propus prin folosirea algoritmului Leverberg-Marquardt și a metodei celor mai mici pătrate aproximează foarte bine datele experimentale, în toate cazurile, pentru o cinetică de ordinul II.

Este relativ dificil de corelat din punct de vedere calitativ vitezele de reacție obținute, cu structura compușilor studiați. Se poate totuși aprecia că acrilatii sunt ușor mai reactivi decât metacrilatii; este greu de dedus o influență a lungimii lanțului hidrocarbonat al alcoolului din structura esterului, iar esterii etilici au și în această reacție o comportare specifică.

Reacția are loc probabil prin atacul apei oxigenate, prin specia activă de oxigen singlet la carbonul C_β al dublei legături, cu formarea unor radicali α , β -hidroxialcooxi, care ar trebui să se oxideze la aldehide și acizi inferiori. Acești compuși nu au fost identificați în reacțiile studiate și deci nu se dispune de elementele necesare pentru a propune în această teză un mecanism al reacției de oxidare cu apă oxigenată.

Capitolul 16 se referă la deducerea unor relații cantitative între structură și activitatea compușilor studiați (QSAR).

Compușii acrilici sunt substanțe chimice reactive, de mare tonaj, prezente în mediu și cu un impact potențial redus spre moderat asupra oamenilor.

Studierea proprietăților lor toxicologice și de ecotoxicitate, în conformitate cu cerințele REACH impuse la producerea și comercializarea compușilor necesită teste pe organisme adecvate, a căror folosire este tot mai limitată prin reglementările actuale.

În acest context, se înscriu încercările realizate în teză, de găsire a unor corelații cantitative între proprietăți interesante pentru mediu - toxicitatea letală acută LC_{50} determinată pentru crap, respectiv reacția de oxidare chimică - și unele proprietăți specifice structurii compușilor.

Pentru LC_{50} , analiza corelației între diferite mărimi fizice și moleculare de caracterizare a speciilor chimice studiate, arată că mărimile care corelează cel mai bine cu LC_{50} sunt coeficientul de partiție P_{ow} și momentul de dipol δ , alegându-se pentru comparație corelația cu P_{ow} întâlnită în multe modele QSAR.

Pentru construirea modelului de regresie $\log LC_{50}/\log P_{ow}$ au trebuit să fie excluse din setul de substanțe studiate acizii și amidele, folosind un grafic Williams de selecție, iar pentru a mări performanțele de predicție ale modelului propus esterii s-au grupat separat în două clustere - esteri acrilici și respectiv metacrilici.

Acest fapt este în acord cu mecanismele diferite de acțiune ca toxice a acestor compuși.

Coefficienții de corelație Pearson pentru cele două modele liniare sunt foarte buni, cu valori peste 0,99, fapt ce arată că acestea descriu cu o bună exactitate corelația toxicității față de crap de coeficientul de partiție octanol-apă al compușilor.

Modelele de regresie propuse au fost folosite pentru predicția prin calcul a valorilor de toxicitate față de crap pentru acrilatul și metacrilatul de izo-butil. Corespondența bună între

valorile calculate și cele care au fost determinate experimental, în condiții identice cu cele folosite pentru setul test de compuși, confirmă corectitudinea modelelor propuse.

Încercările de corelație cantitativă între constantele de viteză ale reacției de oxidare cu apă oxigenată și mărimi fizice și moleculare ale compușilor acrilici nu au dat rezultate, compușii nesupunându-se unei reguli generale a seriei omologe, fapt ce a fost sesizat încă din evaluarea strict calitativă a rezultatelor experimentale de oxidare.

Corelația cea mai strânsă a constantelor de viteză are loc cu nivelul energetic LUMO al moleculei, explicabilă în cazul reacției unui agent nucleofil asupra unei structuri electrofile polarizabile, cu densități electronice și nivele energetice diferențiate pe atomii de carbon implicați în reacție.

Variația constantelor de viteză cu energia orbitalului LUMO evidențiază comportarea diferită a esterilor etilici sesizați și în studiul altor proprietăți ale esterilor.

Este aproape sigur că ar fi fost necesar să se cerceteze un număr mai mare de esteri pe fiecare serie pentru deducerea unei corelații structură-proprietăți.

Capitolul 17 prezintă rezultatele studiului de epurare fizico-chimică și biologică a apelor provenite de la sinteza acrilatului de etil la nivel industrial.

Apele conțin ca impurificatori acrilat de etil, alcool etilic, albastru de metilen, sunt acide, opalescente datorită prezenței unor polimeri inferiori, colorate în albastru deschis datorită inhibitorilor și sunt biodegradabile ($CBO/CCO = 0,2-0,3$).

Obiectivele procesului de epurare sunt: corecția pH-ului, decolorarea apelor, destabilizarea sistemului coloidal, reducerea impurificării organice biodegradabile în vederea îndeplinirii condițiilor de calitate pentru efluenții tratați, în conformitate cu Normativul NTPA 001/2005.

Obiectivele propuse au fost realizate în două trepte de epurare: o pretratare fizico-chimică pentru decolorare și limpezire urmată de treapta de epurare biologică.

Sistemul apos coloidal colorat a fost decolorat și destabilizat prin adsorbție și coagulare-floculare, un proces combinat desfășurat în prezență de bentonită și un polielectrolit organic cationic.

S-au studiat și stabilit condițiile optime de pretratare, precum și de regenerare cu alcool a bentonitei, în vederea refolosirii sale și a soluției alcoolice de albastru de metilen.

S-au stabilit condițiile optime de epurare biologică aerobă cu nămol activ în sistem omogen a apelor pretratate.

Fluxul de epurare prezentat și rezultatele analizei apelor pe fazele procesului, arată că este posibilă epurarea cu eficiențe ridicate ce permit încadrarea calității în normele impuse.

Capitolul 18 prezintă rezultatele privind folosirea polimerilor acrilici în filiere complexe de tratare și epurare a apelor.

S-au ales și s-au studiat sisteme apoase complexe, atât de tratare cât și de epurare, care presupun filiere multistadiale și în care rolul folosirii floculanților pentru destabilizarea și/sau limpezirea unor sisteme disperse diverse este esențial.

Sunt prezentate rezultatele privind tratarea unor ape de suprafață (Arieș, Barcău) cu încărcare complexă naturală (acizi humici) și antropică (metale, pesticide, cianuri) și variabile în perioade de viituri și ploi torențiale (în special a conținutului de suspensii).

Pentru apele uzate s-au studiat și s-au propus scheme de epurare, care includ o treaptă de coagulare-floculare, în cazul unor sisteme apoase uzate cu impurificare specifică și variabilă, provenind de la procese industriale complexe: extracție și prelucrare țigăi, industrie farmaceutică, cosmetică, detergenți, energetică și industrie alimentară.

De asemenea, s-a studiat și prezentat destabilizarea unui sistem dispers de mare încărcare cu materii în suspensie - turbureală - provenită de la degradarea canalului Bega cu deversare transfrontieră.

Sunt prezentate etapele proceselor de tratare/epurare și condițiile specifice pentru treapta de coagulare/floculare.

Este încă o demonstrare a faptului că substanțe chimice care se constituie ca poluanți ai mediului pot fi și mijloace de reducere și combatere a poluării și un aspect al modului integrat și complex cum trebuie respectată și rezolvată relația substanța chimică \longleftrightarrow mediul, în contextul principiilor dezvoltării durabile unanime acceptate.

Capitolul III prezintă concluziile finale privind sinteza și prezența, impactul potențial și îndepărtarea din mediu a unor compuși acrilici și metacrilici, precum și unele relații structură - proprietăți și utilizarea lor sub formă de polimeri acrilici pentru depoluarea unor sisteme apoase.

Capitolul IV reprezintă Anexe și constă în prezentarea unor metodologii, metode de analiza, instalatii folosite si formule pentru analiza statistică a modelelor de regresie.

Capitolul V prezintă bibliografia studiată pentru elaborarea tezei. Având în vedere că sinteza esterilor acrilici s-a realizat în anii 1972-1976 când aceste produse erau de mare actualitate, iar metodele de obținere cunoșteau o evoluție spectaculoasă, determinată de schimbări importante în producerea și utilizarea unor produse chimice de bază (propenă versus acetilenă), sunt recenzate referințe din anii '30-'40 până în 2010.

S-au folosit monografiile despre compușii acrilici din diverse tratate de chimie organică și articole din reviste de specialitate privind prezența, proprietățile și transformările compușilor acrilici în mediu sub acțiunea unor factori naturali sau în condiții determinate propuse pentru distrugerea sau îndepărtarea lor.

În acest capitol sunt menționate și lucrările de cercetare dedicate acestei tematici, comunicările la manifestări științifice naționale și internaționale, articolele prezentate în reviste de specialitate, brevetele, în calitate de autor principal sau coautor asupra unora dintre rezultate obținute în prezenta teză.

Contribuții originale și perspective de dezvoltare

Contribuțiile în această teză la *studiul compușilor acrilici se referă atât la sinteza cât și la prezența lor în mediu*, în încercarea programată de a aborda cercetarea lor de la cauză la efect în relația compus \leftrightarrow mediu, pentru explicarea cauzelor și prevenirea sau reducerea efectelor provocate de aceștia.

La sinteză, *contribuțiile sunt legate de optimizarea parametrilor de reacție prin metode statistice pentru maximizarea conversiei acidului acrilic la ester, cu evitarea formării produselor secundare și reducerea emisiilor de ape uzate, rezultatele fiind comunicate, publicate și brevete.*

La cercetarea comportării în mediu s-au studiat:

- proprietățile de ecotoxicitate față de bacterii, pești și de biodegradabilitate;
- procese distructive în mediu sau determinate de necesitatea îndepărtării compușilor acrilici din sisteme apoase sau gazoase;
- relații posibile ale proprietăților de interes pentru mediu cu cele structurale specifice compușilor studiați.

În acest context, *contribuțiile* constau în:

- *completarea datelor privind toxicitatea față de bacterii determinată unitar printr-o metodă standardizată pentru toți compușii studiați și corelarea calitativă cu proprietățile acestora;*

- *stabilirea datelor de toxicitate față de puiet crap pentru evaluarea impactului specific al compușilor în apele de suprafață din România și propunerea unui model de descriere a dependenței toxicității de coeficientul de partiție P_{ow} care caracterizează solubilitatea în medii organice, țesuturi, a toxicelor studiate; valorile calculate folosind modelul propus pentru alți compuși din seriile omologe studiate au fost verificate experimental, fapt ce confirmă validitatea modelelor;*
- *determinarea biodegradabilității seriilor de compuși studiați prin aceeași metodă și corelarea calitativă cu proprietățile structurale ale acestora;*
- *evaluarea posibilităților de fotodegradare a compușilor acrilici în mediu și stabilirea cineticilor reacțiilor de ordinul I a fotolizei sub acțiunea radiației UV;*
- *oxidarea chimică cu apă oxigenată în scopul distrugerii lor în sisteme apoase, studiul cineticilor de ordinul II și încercarea de corelare cu proprietăți moleculare ale compușilor studiați;*
- *propunerea unei scheme de epurare a apelor de la sinteza acrilatului de etil precum și a unor fluxuri de tratare și epurare ape care folosesc polimerii acrilici ca floclanți.*

Rezultatele privind comportarea în mediu și relația acesteia cu proprietățile structurale ale compușilor au fost comunicate și publicate.

Deși rezultatele obținute au permis o anumită caracterizare a relației compușilor acrilici cu mediul înconjurător, nici pe departe nu se poate spune că chiar pentru seria studiată s-au epuizat posibilitățile și nevoile de cercetare a tematicii respective.

În contextul obiectivelor cercetării experimentale efectuate, aceasta ar trebui continuată pe următoarele direcții:

- *studierea și a altor sisteme de oxidare pentru elucidarea reactivității compușilor acrilici față de aceștia și selectarea sistemelor optime de îndepărtare din mediu sau de îmbunătățire a proprietăților de biodegradare;*
- *creșterea numărului de membri studiați din aceeași serie pentru asigurarea reprezentativității datelor necesare modelării relației reactivității compușilor respectivi cu proprietățile fizice și moleculare ale acestora, mărinnd astfel șansa deducerii/prezicerii comportării pentru alți membri ai seriilor respective;*
- *cercetarea degradării anaerobe a compușilor studiați folosind sisteme biologice cu nămol granular, dezvoltate în ultima perioadă tot mai mult pentru alți poluanți, având în vedere avantajele privind eficiența degradării și decantabilitatea nămolului.*
- *Aprofundarea cercetarilor, pentru proprietatile studiate, a comportarii diferite a esterilor etilici fata de ceilalti esteri ai seriilor omoloage.*

V. BIBLIOGRAFIE

- [1] *Ohara, T.*, 1954, Acrylic and Derivates, Ullmann Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley, Weinheim.
- [2] Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1970, 1, 176, 285-312, Wiley, New York.
- [3] *** Chem. Ind XXII, 1970, 774.
- [4] *Schildknecht, C.*, 1972, Allyl Compounds and Their Polymers, 103-170, Wiley, New York.
- [5] *Mc Rae, W.,A., Eisenmann, J.,L.*, 1962, U.S.3024275.
- [6] *Baner, W.*, 1932, U.S. 1890277.
- [7] *Kalb, G.,H.*, 1955, U.S. 2719171.
- [8] *Holmen, R.,E., Reynold, E., Smith, H.*, 1959, U.S. 2890241.
- [9] *Vail, S.,L., Moran, C.,M., Meore, H.,B.*, 1963, U.S. 3111522.
- [10] *Enk, E., Knörr, F., Spes, H.*, 1962, U.S. 3049560.
- [11] *Frantz, R.,K., Vitcha, J.,F.*, 1963, U.S. 3100795.
- [12] *Hagemeyer, H.,J.*, 1947, U.S. 2417748.
- [13] *Baner, W., Lauth, H.*, 1934, U.S. 1951782.
- [14] *Omori, E.*, 1973, Acrylic Acid and its Polymers, I, Shokodo Tokyo.
- [15] *Kenji, I., Sayoshi, K., Hiroshi, Z.*, 1969, JP 7313334.
- [16] *Metzger, H.,G., Held, F.,J.*, 1934, U.S. 2759016.
- [17] *Belea, A.*, 1965, Proces tehnologic de laborator privind obtinerea acrilatului de etil din acrilonitril, Institutul CHIMIGAZ, Mediaş.
- [18] *Begheceanu, M., Schuseter, P.*, 1967, Proces tehnologic de pilot privind obtinerea acrilatului de etil din acrilonitril, Institutul CHIMIGAZ, Mediaş.
- [19] *Kuznesov, B.,N., Ermakov, Y.,J.*, 1972, Doklet, Bolg.Akad.Nauk, 25(7), 925-928.
- [20] *Nenitescu, C.,D.*, 1966, Chimie organica, 1, 779.
- [21] *Riddle, E.,H.*, 1954, Monomeric Acrylic Esters, 610-618, Reinhold New York.
- [22] *Rehberg, C.,E., Fischer, C.,H.*, 1948, Ind. and Eng. Chem., 1429, 90-95.
- [23] *Cotiga, M.*, 1968, Proces tehnologic pilot de obtinere a acrilatului de butil (A.B.N.), Institutul CHIMIGAZ, Mediaş.
- [24] *Cotiga, M.*, 1969, Proces tehnologic pilot de obtinere a acrilatului de 2-etilhexil (A.2.H.), Institutul CHIMIGAZ, Mediaş.
- [25] *Massie, S.,N.*, 1973, U.S. 3714228.
- [26] *Schumann, G.*, 1960, Ger.Offen, 2252334.
- [27] *Herbst, W., Dieckman, E.*, 1908, U.S. 908001.
- [28] CA, 1975, 82(11), 140734 k.
- [29] *Fenerbacher, G.,J.*, 1963, U.S. 3084962.
- [30] *Velea, I., Mihail, R.*, 1966, Tehnologia sintezei monomerilor, 442-443.
- [31] *Carlyle, R.,L.*, 1959, U.S. 2917538.
- [32] *Kimura, K., Osowa, E.*, 1978, J.P. 7897036.
- [33] Chemical Economy Engineering, 1972, 4(7), 105-110.
- [34] *Barret, E., Spence, J.*, 1967, Brit 1017152.
- [35] *Smith, J.*, 1964, Brit. 959880.
- [36] *** Studiu comparativ privind sinteza acrilatului de butil,1970, Institutul CHIMIGAZ, Mediaş.
- [37] *Brooks, H.*, 1960, Brit. 920353.

- [38] Hamann, S.,D., *J.Macromolec. Sci. Chim.*, 1968, A2(1), 153-174.
- [39] Ingold, C.,I., *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, 1994, Cornell University, Ithaca, New York.
- [40] Staples, C.,A., Murphy, J., E., McLanghlin, J., E., 2000, *Chemosphere*, 40, 29-38.
- [41] Derksen, J.,G.,M., 2002, *Microbiotest, possibilities and limitations*, Aqua Sease, Amsterdam.
- [42] Hrovat, M., 2009, *Regul. Toxicol. Pharmacol*, 54, 294-300
- [43] Wadhia, K., Thomson, C., K., 2007, *Trends in Analytical Chemistry*, 26(4), 300-307
- [44] Seuna, P., Kulmala, M., 2000, *Microbiological tests and measurements in the assesment of harmful substances and pollution*, Boreal Env. Research, Finlanda.
- [45] Jeram, S., 2005, *Regul. Toxicol. Pharmacol*, 42, 218, 224
- [46] Ghanayem, B.,I., Burka, L., T., Matthews, H., B., 1987, *Fundam Appl Toxicol*, 9, 389-391
- [47] Wiegand, H.,J., 1990, *Arch Pharmacol*, 341, 512-514
- [48] Frederick, C.,B., Udinsky, J.,R., Finch, L., 1994, *Toxicol Lett*, 70, 49-56
- [49] Sanders, J.,M., Burka, L., T., Matthews, H.,B., 1988, *Drug Metab Dispos*, 16(3), 429-434
- [50] Sieburth, J.,M.,N., 1960, *Antarctic Waters Science*, 132, 676-677
- [51] Brown, R.,K., McMelkin, T.,A., Balis, C., 1977, *J Appl Bacteriol*, 43, 129-136
- [52] Kodama, M., Ogata, T., 1983, *Bull. Jpm Soc Sci Fish*, 49(7), 1103-1107
- [53] Grudzinski, U.,J., 1988, *Gig I Sanit*, 9, 64-65
- [54] Black, K.,A., 1993, Rohm and Haas Company, *Toxicology Department Report nr 93R-200*
- [55] Schwartz, B., S., Doty, R.,L., Moroe, C., 1989, *Am J Public Health* 79(5), 613-618
- [56] Singh, M., Thomas, M., 1985, *Indian J Environ Health*, 27, 361-364
- [57] Stevenson, W., J., 1941, *Contact Point*, 18, 171
- [58] Moody, W.,L., 1941, *Dent Dijest*, 47, 305-307
- [59] Bjorge, C., Brunborg, G., Wiger, R., 1996, *Reprod Toxicol*, 10(6), 507-519
- [60] Bergmark, E., 1997, *Chem Res Toxicol*, 10, 78-84
- [61] Benn, T., Osborne, K., 1998, *Scand J Work Environ Health*, 24, 17-24
- [62] Wood, S.,M., Buffler, P.,A., Buran, K., 1998, *Seand J Work Environ Health*, 24, 54-62
- [63] Tucek, M., Tenglerova, J., Kollarova, B., 2002, *Int Arch Occup Environ Health*, 75, S67-S72
- [64] Genkens, S., Gossens, A., 2001, *Contact Dermatitis*, 44, 153-159
- [65] Kanerva, L., Estlander, T., Jolanki, R., 1988, *Contact Dermatitis*, 18, 10-15
- [66] Rustemeyer, T., Frosch, P.,J., 1996, *Contact Dermatitis*, 34, 125-133
- [67] Kanerva, L., Jolanki, R., Estlander, T., 1997, *Contact Dermatitis*, 37, 255-258
- [68] Dearman, R.,J., Betts, C.,J., Farr, C., 2007, *Contact Dermatitis*, 57, 242-247
- [69] Kimber, J.,Barketter, D.,A., Butler, M., 2003, *Food Chem Toxicol*, 41, 1799-1809
- [70] Ghanayem, B.,I., Marnopot, R.,R., Mattkens, H.,B., 1985, *Toxicol. Appl*,80, 333-335
- [71] Silver, E.,H., Murphy, S., D., 1981, *Toxicol Appl Pharmacol*, 57, 208-219
- [72] Osman, R., Namboodiri, K., Weistein, H., 1988, *J Am Chem Soc* 110, 1701-1717
- [73] Ghould, D.,H., 1985, *Toxic Sab J*, 7, 1-15
- [74] Greim, H., Ahlers, J., Bias, R., 1995, *Chemosphere*, 31(2), 2637-2659
- [75] Brait, H., Hathway, D.,E., 1977, *J Cancer*, 36, 114-119
- [76] Delbressine, L.,P.,C., Sentter-Berlage, F., Senter, U., 1981, *Xenobiotica*, 11, 214-247
- [77] Elovaara, E., Kivisto, H., Vainio, H., 1983, *Arch. Tox*, 52, 109-121
- [78] Schultz, H., 1991, *Biochem Biophys*, 1081, 109-120
- [79] Winter, S.,M., Sipes, I.,G., 1993, *Food Chem Toxicol*, 31, 615-621
- [80] Lyman, W.,J., Reehl, W.,F., Rosenblatt, D.,H., 1982, *Food Chem Toxicol*, 30, 505-515
- [81] Mackay, D., Peterson, S., 1981, *Environ Sci Technol*, 15, 1006-1014
- [82] Atkinson, R., 1987, *Int J Chem Kinet*, 19, 799-828
- [83] Atkinson, R., Carter, W.,P.,L., 1984, *Chem Rev*, 84, 437-470
- [84] Howard, P.,H., 1989, *Handbook of Eno Degration Rates*, Lewis Publishers, Chelsen, Michigan
- [85] Shah, J.,F., 1990, *Chem Biol Interact*, 61, 189-197
- [86] Bringmann, G., Kükkn, R., 1980, *Water Res*, 14, 231-241

- [87] Bowman, J.,E., 1990, Aquatic Toxicol, 58, 351-355
- [88] Simone, J.,C., Rosemund, De., Liber, K, 2004, Env Toxicol Chem, 23(9), 2234-2242
- [89] Cary, G.,A., McMahon, J.,A., Kuc, W.,J., 1987, Environ Toxicol Chem, 6, 469-474
- [90] Hall, W.,S., Miranda, R.,J., 1991, Res J Watter Pollut Control Fed , 63, 895-899
- [91] Goodrich, M.,S., Dulak, L.,H., Friedman, M.,A., 1991, Env Toxicol Chem, 10, 509-515
- [92] Biesinger, K.,E., Stokes, G.,N., 1986, J Watter Pollut Control Fed, 58, 207-213
- [93] Erkhina, R.,S., Ampleeva, G.,P., 1977, Vodemov, 27, 157-164
- [94] Douglas, M.,T., Bell, G., 1992, UK, Huntingdon Research Center, Report nr BMM 1/91329
- [95] Hawkins, D.,R., Kirkpatrick, D., 1992, UK, HRC Report nr 9317/920625
- [96] Pahren, H.,R., Bloodgood, D.,E., 1961, J Water Pollut Control Fed
- [97] Chou, W.,L., Speece, R.,E., Sissigi, R.,H., 1978, Biotechnol Bioeng Symp, 8, 391-414
- [98] Moiseeva, T.,N., Kozulin, S.,V., Kulikovo, L.,K., 1991, Soviet Biotechnology, 6, 119-125
- [99] Shanker, R., Ramakrishna, C., Seth, P.,K., 1990, Arch Microbiol, 154621, 192-198
- [100] Andreoni, V., Bernasconi, S., Serlini, C., 1990, Aun Microbiol, 279-287
- [101] Speece, R.,E., 1983, Environ Sci Technol 17, A416-A427
- [102] Shelton, D.,R., Tiedje, J.,M., 1984, Appl Environ Microbiol, 47, 850-857
- [103] Stewart, J.,M., Bhattacharya, S.,K., Madura, R.,L., 1995, Water Res, 29, 2730-2738
- [104] Hansch, C., Leo, A., 1987, The loc P database, Claremont, California, Pomona College, 391
- [105] Veith, G.,D., *DI Foe DL*, Bergstedt, B.,V., 1979, J Fish Res 36, 1040-1048
- [106] Bysshe, S.,E., 1990, J Am Chem Soc, 15, 1-30
- [107] Veith, G.,D., Macek, K.,J., Petroceli, S.,R., 1980, Aquatic Toxicol, 41, 116-129
- [108] Zafiroiu, O.,C., Jousset- Dubien, J., Zepp, R.,G., 1984, Environ Sci Technol, 18(12), 358A-371A.
- [109] Scully, F.,E., Hoigne, J., 1987, Chemosphere, 16, 681-694.
- [110] Bachnemann, D., Bokelmann, D., Goslich, R., 1991, Solar Energy Materials, 24, 564-583
- [111] Matthews, R.,W., 1986, Wat Res, 20, 569-578.
- [112] Barbeni, M., Prameauro, E., Pelizzetti, E., 1986, Chemosphere, 15, 1913-1916.
- [113] Pelizzetti, E., Maurino, V., Minero, C., 1989, Chemosphere, 18, 1437-1445.
- [114] Boberic, G., Bajt, O., Sket, B., 1998, Chemosphere, 37(1), 33-44.
- [115] Knolle, W., Naumov, S., Madani, M., 2005, Nucl Instr Meth în Phys Res, B236, 195-209.
- [116] Wilson, M.,A., Barron, P.,E., Gillani, A.,H., 1981, Geochim Cosmochim Acta, 45, 1743-1750.
- [117] Harvey, G.,R., Boran, D.,A., Chesal, L.,A., 1983, Mar Chem, 12, 119-132.
- [118] Bajt, O., Skit, B., Faganelli, J., 1993, Toxicol Env Chem, 40, 267-273.
- [119] Gurol, M.,D., Singer, P.,C., 1982, Environ Sci Technol, 16, 377-383.
- [120] Sotelo, J.,L., Beltran, F.,J., Benitez, F.,J., 1987, Ind Eng Chem, 26, 39-43.
- [121] Beltran, F.,J., Alvarez, P., 1996, J Environ Sci Health, A31, 1159-1178.
- [122] Hantaniemi, M., Kallas, J., Munter, R., 1998, Ozone Sci Eng, 20, 259-282.
- [123] Prengle, H.,W., 1983, Environ Sci Technol, 17, 743-747.
- [124] Zhu, W., Li, L., Zhang, P., 2006, J Hazard Mater, B128, 145-149.
- [125] Shang, N.,C., Yu, Y.,H., Ma, H.,W., 2006, J Environ Manag, 78, 216-222.
- [126] Shang, N.,C., Chen, Yi, H., Ma, H.,W., 2007, J Hazard Mater, 147, 307-312.
- [127] Alberzfar, M., Escande, K., Allen, S.,J., 2000, Water Res, 2963-2970.
- [128] Le Calve, S., Mellonki, A., Le Bras, G., 2000, J Atmos Chem, 37, 161-172.
- [129] Teruel, M.,A., Blanco, M.,B., Luqne, G.,R., 2007, Atmos Environ, 211, 5769-5777.
- [130] Blanco, M.,B., Taccone, R.,A., Teruel, M.,A., 2006, Chem Phys Lett, 429, 389-394.
- [131] Blanco, M.,B., Teruel, M.,A., 2008, J Phys Org Chem, 21, 397-401.
- [132] Atkinson, R., 1997, J Phys Chem Ref Data, 26, 215-290.
- [133] Atkinson, R., 2000, Atmos Environ, 34, 2063-2101.
- [134] Teruel, M.,A., Taccone, R.,A., Laae, S.,I., 2001, Int J Chem Kinet, 33, 415-421.
- [135] OECD Report 54, 2006, Current Approaches In The Statistical Analysis Of Ecotoxicity Data: A Guidance To Application, Paris, Franța.
- [136] Barratt, M.,D., 1995, Toxicology Letters **80**, 69-74.
- [137] OECD Report 54, 2006, Current Approaches In The Statistical Analysis Of Ecotoxicity Data: A Guidance To Application, Paris, Franța.

- [138] *Bol, J.*, 1993, Prediction of the Aquatic Toxicity of High-Production-Volume-Chemicals – Part A: Introduction and Methodology, Utrecht Univ, Olanda.
- [139] *Bol, J.*, 1993, Prediction of the Aquatic Toxicity of High-Production -Volume-Chemicals – Part B: Predictions, Utrecht Univ., Olanda.
- [140] *Karelson, M., Lobanov, V.,S.*, Chem Rev, 96, 1027-1043.
- [141] *Verhaar, H.,J.,M., Rirje, E., Borkent, H.*, 1996, Environ Toxicol Chem, 15, 1011-1018.
- [142] *Hermens, J.,L.,M., De Bruijn, J., Pauly, J.*, 1987, Env Toxicology, 12, 135-152.
- [143] *Schüümann, G.*, 1992, Crit. Rev. Toxicol, 22, 271-306.
- [144] *Eriksson, L., Verhaar, H.,J.,M., Hermens, J.,L.,M.*, 1994, Environ Toxicol Chem, 13, 683-691.
- [145] *Purdiy, R.*, 1991, Sci Total Environ, 109-110, 553-556.
- [146] *Greim, H., Bias, R., Brocker, B.*, 1995, Chemosphere 31, 2637-2659.
- [147] *Verhaar, H.,J.,M., van Leeuwen, C.,J., Hermens, J.,L.,M.*, 1992, Chemosphere, 25, 471-491.
- [148] *Russom, C.,L., Bradbury, S.,P., Broderius, S.,J.*, 1997, Env Toxicol Chem, 16, 948-967.
- [149] *Russom, C.,L., Drumond, R.,A., Hoffman, A.,D.*, 1988, Bull Env Contam Toxicol, 41, 589-596.
- [150] *Karabunarliev, S., Mekenyan, O.G., Russom, C.,L.*, 1996, Quart Struct Act Relat, 15, 302-310.
- [151] *Hermens, J.,L.,M.*, 1990, Env Health Perspect, 87, 219-225.
- [152] *Yu, Y., Yi, B., Wang, X.*, 2008, Eur Polymer J, 44, 3997-4001.
- [153] *Freidig, A.,P.*, 1999, Env Toxicol Chem, 18(6), 1133-1139.
- [154] *McCarty, T.,J., Witz, G.*, 1997, Toxicology, 116, 153-158.
- [155] *Hideji, H., Hashimoto, K.*, 1981, Toxicol Lett, 11, 125-129.
- [156] *Lawrence, W.,H., Bass, G.,E., Purcel, W.,P., Autian, J.*, 1972, J Dent Res, 51, 526-535.
- [157] *Bass, G.,E., Lawrence, W.,H., Purcel, W.,P.*, 1974, J Dent Res, 53, 756-762.
- [158] *Taft, R.,W.*, 1956, Steric effects în organic chemistry, ed John Wiley and Sons, New York, NY, USA.
- [159] *Klopman, G.*, 1968, J Am Chem Soc, 90, 223-234.
- [160] *Vander Aar, E.,M., De Groat, M.,J., Bijlov, G.,J.*, 1996, Chem Res Toxicol, 9, 527-534.
- [161] *Soffers, A.,E.,F., Ploemen, J.,H.,T.,M., Moonen*, 1996, Chem Res Toxicol, 9, 638-646.
- [162] *Fleming, J.*, 1978, Frontier orbitals and organic chemical reactions, ed. John Wiley & Sons, New York, NY, USA.
- [163] *Badr, M.,Z., Belinski, S.,A., Kauffman, F.,C.*, 1986, J Pharm Exp Ther, 238, 1138-1142.
- [164] *Droy, B., F., Davis, M.,E., Hinton, D.,E.*, 1998, Toxicol Appl Pharmacol, 114, 246-260.
- [165] *Frederich, C.,B., Potter, D.,W., Midey, J.,C.*, 1992, Toxicol Appl Pharmacol, 14, 246-260.
- [166] *Ghanayem, B.,J., Maronpot, R.,R., Matthews, H.,B.*, 1985, Toxicol Appl Pharmacol, 80, 336-344.
- [167] *Pozzani, U.,L., Weil, C.,S., Carpenter, C.,P.*, 1949, J Ind Hyg Toxicol, 31, 311-316.
- [168] *Treon, J.,F., Sigmon, H., Wright, H.*, 1949, J Ind Hyg Toxicol, 31, 317-326.
- [169] *Mir, G.,N., Lawrence, W.,H., Autian, J.*, 1973, J Pharm Sci, 62, 778-782.
- [170] *Mir, G.,N., Lawrence, W.,H., Autian, J.*, 1973, J Pharm Sci, 62, 1258-1261.
- [171] *Mir, G.,N., Lawrence, W.,H., Autian, J.*, 1974, J Pharm Sci, 63, 376-381.
- [172] *Silver, E.,H., Murphy, S.,D.*, 1981, Toxicol Appl Pharmacol, 57, 208-219.
- [173] *Sentter, E., Rijntjes, N.,V.,M.*, 1981, Arch Dermatol Res, 270, 273-284.
- [174] *Hansch, C., Fujita, T.*, 1969, J Am Chem Soc, 86, 1616-1626.
- [175] *Weil, C.,S.*, 1952, Biometrics, 8, 249-263.
- [176] *Autian, J.*, 1975, Env Health Perspect, 11, 141-152.
- [177] *Ghanayem, B.,I., Burka, L.,T., Matthews, H.,B.*, 1987, J Appl Toxicol, 9, 389-397.
- [178] *Frederick, C.,B., Hazelton, G.,A., Frantz, J.,D.*, 1990, Toxicol Pathol, 18, 247-256.
- [179] *McCarty, T.,J., Hayes, E.,P., Schwartz, C.,S.*, 1994, Fundam Appl Toxicol, 22, 543-548.
- [180] *Frederick, C.,B., Reynolds, C.,H.*, 1989, Toxicol Lett, 47, 241-247.
- [181] *Moudgil, B.M., Behl, S.*, 1995, Flocularea în procese de separare solid-lichid: Matis, K.A. (Ed), Stiinta și ingineria flotatiei, Marcel Dekker, New York, 415-439.
- [182] *Gregory, J.*, 1987, Flocularea cu polimeri și polielectroliți, în Tadros, Th.F (Ed) Dispersii solid/lichid. Academic Press, London, 163-181.
- [183] *Gregory, J.*, 1973, J Colloid Interface Sci. 42, 448-456.

- [184] *Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X., Williams, R.A.*, 1995, Depunerea și agregarea particulelor: Masurare, Modelare, Simulare. Cap. 6: Modelarea proceselor de agregare Butterworth - Heinemann, Oxford.
- [185] *Gregory, J.*, 1976, *J Colloid Interface Sci.* 55, 35-44.
- [186] *Mabire, F., Andebert, R., Quivoron, C.*, 1984, *J Colloid Interface Sci.* 97, 120-130.
- [187] *Tanaka, H., Odberg, L., Wagberg, L.*, 1990, *J Colloid Interface Sci.* 134, 219-228.
- [188] *Stoel, S., Buffle, J.*, 1998, *J Colloid Interface Sci.* 205, 290-304.
- [189] *Yates, P., Yan, Y-D., Jameson, G.J., Biggs, S.*, 2001, Mecanismul floculării prin punți. Rolul flexibilitatii lantului. Al 6-lea Congres Mondial de Inginerie Chimica, Melbourne, Australia.
- [190] *Wong, K., Cabane, B., Duplessix, R.*, 1988, *J Colloid Interface Sci.* 123, 466-481.
- [191] *Swerin, A., Sjodin, U., Odberg, L.*, 1993, *Nordic Pulp Paper Res. J.* 4, 389-398.
- [192] *Somasundaran, P., Das, K.K., Yu, X.*, 1996, *Curr Opin. Colloid Interface Sci.* 1, 530-534.
- [193] *Yan, Y., D., Glover, S.M., Jameson, G.J., Biggs, S.*, 2004, *Int. J. Miner. Process* 73, 161-175.
- [194] *Tjipangandjarn, K.F., Samsundaran, P.*, 1993, *Colloids Surf.* 55, 245.
- [195] *Shimabayshi, S., Nishino, K., Nagasaki, M.*, 1992, *Colloids Surf* 63, 121.
- [196] *Xiang, Yu., Somasundaran, P.*, 1996, *J Colloid Interface Sci.* 177, 283-287.
- [197] *Wang, Li-J., Zhan, Shu-J.*, 2009, *Sep Purif Tech*, 67, 331-335.
- [198] *Swerin, A., Odberg, L., Wagberg, L.*, 1996, *Colloids Surf, A* 113, 25-29.
- [199] *Yan, Z., G., Deng, Y., L.*, 2000, *Chem Eng J*, 80, 31-37.
- [200] *Xiao, H., Lin, Z., Wiseman, N.*, 1999, *J Colloid Interface Sci.* 216, 409-415.
- [201] *Ovenden, C., Xiao, H., Xiao, N.*, 2002, *Colloids Surf, A* 197, 225-281.
- [202] *Yano, S., Iwata, K., Kurita, K.*, 1998, *Mater Sci Eng, C* 6, 75-81.
- [203] *Ahmad, S., Mark, J., E.*, 1998, *Mater Sci Eng, C* 6, 183-187.
- [204] *Matsuura, Y., Matsukawa, K.*, 2002, *Polymer* 43, 1549-1554.
- [205] *Yang, W., Y., Qian, J., W., Shen, Z., Q.*, 2004, *J Colloid Interface Sci.* 273, 400-405.
- [206] *Ogewara, Yo., Kubota, H.*, 1969, *J Appl Polym Sci*, 13, 1613-1619.
- [207] *Voinova, G., U., Morin, B., P., Brensova, I., P.*, 1981, *Cell Chem Technol*, 15, 269-275.
- [208] *Hebeiah, A., El-Rafie, M., H., Waly, A.*, 1978, *J Appl Polym Sci*, 22, 1853-1860.
- [209] *Fauta, G., F., Burr, R.C., Russel, C.R.*, 1971, 15, 1889-1895.
- [210] *Misra, B., N., Dogra, R., Mehta, J., R.*, 1980, *J Polym Sci*, 18, 749-754.
- [211] *Meister, J., J., Patil, D., R., Field, L., R.*, 1984, *J Polym Sci*, 22, 1963-1970.
- [212] *Gautani, S., Kumar, R., Ghosh, S., Pal, S.*, 2009, *Carboxhydrate Polimers*, 822-831.
- [213] *Brostow, W., Pal, S., Singh, R., A.*, 2007, *Material Letters*, 61, 4381-4384.
- [214] *Muzzarelli, R.A.A.*, 1977, *Chitin, Pergaoneon, Oxford*, 127-131.
- [215] *Kurita, K., Yoshida, A., Koyama, Y.*, 1988, *Macromolecules*, 21, 1579-1586.
- [216] *Kataoka, K., Watanabe, A.*, *Jp Patent*, 1990, 02, 139090.
- [217] *Kureta, K., Sannan, T., Iwakura, Y.*, 1979, *J Appl Polym Sci*, 23, 511-517.
- [218] *Aly, A., S., Jeon, B., D., Park, Y., H.*, 1997, *J Appl Polym Sci*, 65, 1939-1946.
- [219] *Ruden, C.*, 2004, *J. Food Chem Toxicol*, 42, 335-349.
- [220] *Jokoi, H., Obita, T., Hirose, J.*, 2002, *Bioresource Technol* 84, 287-290.
- [221] *Schols, H., A., Voroge, A., G., J.*, 1996, *Prog Biotechnol* 14, 3-19.
- [222] *Ho, Y., C., Norli, I., Abbas, F., M.*, 2010, *Bioresource Technol*, 101, 1166-1174.
- [223] *Chen, Y., Liu, S., Wang, G.*, 2007, *Chem Eng J*, 133, 325-333.
- [224] *Wu, J., Y., Ye, H., F.*, 2009, *Process Biochem*, 42, 1114-1123.
- [225] *Negro, C., Sanchez, L., M., Fuente, E.*, 2006, *Chem. Eng, Sci* 61, 2522-2532.
- [226] *Dihong, D., Aimar, P., Kayema, J., Koungou, S., N.*, 2008, *Chem Eng Process* 47, 1509-1519.
- [227] *Koster, G., Schmuckler, G.*, 1967, *Anal Chem Acta*, 38, 179-185.
- [228] *Owen, A., T., Fawell, P., D., Swift, J., D., Farrow, J., B.*, 2002, *Int J. Mineral Process* 67, 123-144
- [229] *Owen, A., T., Fawell, P., D., Swift, J., D.*, 2007, *Int J. Mineral Process* 84, 3-14.
- [230] *Dawydoff, W., Linon, K., J., Phillipp, B.*, 1991, *Acta Polym*, 42, 592-596.
- [231] *Gabriel, T., Kulicke, W., M.*, 1992, *Makromol Chem* 193, 811-821.
- [232] *Sijutkin, V., N., Erin, N., Y., Popov, V., M.*, 1998, *Zh Prikl Khim* 71, 1721-1724.
- [233] *Doherty, W., O., S., Fellows, C., M., Gorjan, S.*, 2003, *J. Appl Polym Sci*, 90, 316-325.
- [234] *Shen, J., J., Zhuang, Y., Y., Zhang, Z., Y.*, 2005, *Environ. Prot Chem Ind*, 25, 481-485.

- [235] Shen, J., J., Ren, L., L., Zhuany, Y., Y., 2006, J Hazard. Mat, B 136, 809-815.
- [236] Stoica, L., Catuneanu, R., Bejan, C., Nicolau, M., Bretan, V., Revue Roum. de Chimie, 1990,1, 31-39.
- [237] Stoica, L., Catuneanu, R., Nicolau, M./Proc.Youth and Ecology Chisinau, 1991, vol.III, 79-88.
- [238] Stoica, L., Nicolau, M., Jitaru, I., Guran, C., Andronescu, Ec., Dinculescu, M., Razvan, A./Zilele Academice Timisene, 1995, vol.I., 63-69
- [239] Ennigrou, D., J., Gzura, L., Dhahbi, M., 2009, Desalination 246, 363-369
- [240] Zhu, X., Choo, K-Hg., 2008, Colloids Surf 312, 231
- [241] Koms, I., Bodzek, M., Loska, K., 1999, Sep Purif Technol 17, 111-116
- [242] Ebrahim, K.A., Hamdi, S.,T., 1997, React Funct Polym, 34, 5-11
- [243] Egawa, H., Nonaka, T., Malda, H., 1985, Sep Sci Technol, 20, 653-658
- [244] Volkan, M., Ataman, O., Y., Howard, A.,G., 1987, Analyst, 112, 1409-1416
- [245] Denizli, A., Kokturk, G., Salih, B., 1997, 63, 27-33
- [246] Wang, C.,C., Chen, C.,Y., Chang, C.,Y., 2002, J Appl Polym Sci, 84, 1353-1362
- [247] Rorrer, G.,L., Hsien, T.,Y., Way, J.,D., 1993, Res, 32, 2170-2175
- [248] Matejka, Z., Zitkova, Z., 1997, React Funct Polymer, 35, 81-87
- [249] Matonobu, G., Norio, H., Shigeo, G., 1986, Env Sci Technol, 20, 463-469
- [250] Vismara, E., Melone, L., Gastaldi, G., 2009, J Hazardous Mat, 170, 798-808
- [251] Moretti, E.,C., Mukhopadhyay, N., 1993, Chem Eng Proy, 6, 20-26
- [252] Wang, F., Li, J., Wang, J., 2006, Adsorbtion, 12, 205-212
- [253] Hamilton, J.,D., Reinert, K.,H., McLaughlin, J.,E., 1995, Env Technology, 16, 715-727
- [254] Nabholz, J.,V., 1991, Sci Total Environ, 109, 649-665
- [255] EPA, Standard Evaluation Procedure: Acute Toxicity Test for Freshwater Invertebrates, Washington, DC., 1985, EPA 540/9-85-005
- [256] EPA, Standard Evaluation Procedure: Acute Toxicity Test for Freshwater Fish, Washington, DC., 1985, EPA 540/9-85-006
- [257] Bringmann, G., Kuhn, R., 1980, Water Res, 14, 231-241
- [258] Chou, W.,L., Speece, R.,E., 1978, Biotech. Bioeng. Symp, 8, 391-414
- [259] Tylor, T.,R., Murphy, S.,R., Hunt, E.,K., 1993, Health Effect Assessments of the Basic Acrylates, CRC Press, Florida
- [260] EPA, Aquatic Toxicity Test Guidelines, 1989, Federal Register 40 CFR Part 792 8. EPA-Primary Treatment, Operation of Municipal Wastewater Treatment Plant, 1990, Water Pollut Control Fed, 1990, 465-499
- [261] Chou, W.,L., Speece, R.,E., Suddigi, R.,H., 1978, Biotech Bioeng, Symp, 8, 391-414
- [262] Cowan, C.,E., Larson, R.,J., Feijtel, T.,C., 1993, Water Res, 27, 561-573
- [263] Nigam, P., Banat, I., M., Singh, D., 1996, Process Biochemistry, 31(5), 435-441
- [264] Na, Y.,S., Kim, D.,H., Lee, C.,H., 2004, Korean J Chem Eng, 21(2), 430-439
- [265] Lee, J.,C., Kim, M.,S., Kim, C.,K., 2003, Korean J Chem Eng, 20(5), 862-869
- [266] Abdullah, M., Low, G.,K., Matthews, R.,W., 1990, J Phys Chem, 94, 6820-6827
- [267] Wang, K.,H., Hsieh, Y.,H., Wu, C.,H., 2000, Chemosphere, 40, 389-395
- [268] Chen, H.,Y., Zahran, O., Bonchy, M., 1997, J Phatochem Fhatobio, A. Chem, 108,37-42
- [269] Chu, W., Jafvert, C.,T., Diehl, C.,A., 1998, Env Sci Technol, 32(13), 1989-1994
- [270] Bumbac, C., Leonte-Pena, E., Popescu, A.,M., Ghita, I., Badescu, V., Moise, A., Boboc, O., 2009, Soluții biotehnologice de epurare a apelor uzate menajere/industriale cu încărcări organice ridicate utilizând sisteme cu nămol activ aerob granular, Raport Tehnic, Contract de Cercetare nr. PN 09-13 03 10, Program Nucleu, ANCS.
- [271] Bumbac, C., Popescu, A., Pena Leonte, E., Dobre, D., Ghita, I., 2009, Formation of Aerobic Granular Sludge: Recent Advances And Experimental Studies, International Symposium "The Environment and Industry" Conference Proceedings, volume I, ISSN 1843-5831, 132-139
- [272] Guyot, J.,P., Noyola, A., Monroy, O., 1990, Biotechnol Lett, 12, 155-160
- [273] Dolfing, J., Griffiven, A., van Neerven, A.,R.,W., 1985, Can J Microbiol, 31, 744-749
- [274] Grotenhuis, J.,T.,C., Smit, M., Plugge, C.,M., 1991, Appl Env Microbiol, 57(7), 1942-1948
- [275] Kenealy, W., Zeikus, J.,G., 1981, J., Bacteriol, 146, 133-140
- [276] Lettinga, G., van Velzen, A.,F.,M., Hobma, S.,E., 1980, Biotechnol Bioeng, 22, 699-734

- [277] *Kalyuzhnyi, S.,V., Danilovich, D.,A., Nozhevnikova, A.,N.*, 1991, *Hogi Nauki Tekh, Ser Biotekhnol*, 29, 155-161
- [278] *Shtarkman, N.,B., Laurinavichyus, K.,S., Akimenko, U.,K.*, 1992, *Mikrobiologiya*, 61(4), 709-715
- [279] *Shtarknan, N.,B., Obraztsova, A.,Ya, Laurinavichyus, K.,S.*, 1995, *Microbiology*, 54(2), 225-228
- [280] *Henze, M., Harremoes, P.*, 1983, *Water Sci, Tech*, 15, 1-101
- [281] *Speece, R.,E.*, 1983, *Env Sci Technol*, 17, 416A-427A
- [282] *Lettinga, G., Hobma, S.,N., Halshoff, L.,W.*, 1982, *Water Sci Tech*, 15, 177-197
- [283] *Maat, D.,Z., Habets, L.,H.*, 1987, *Pulp and Paper Can*, 88, T410-414
- [284] *Duff, S.,J.,B., Kennedy, K.,J., Brandy, A.,J.*, 1995, *Wat Res* 29, 645-651
- [285] *Speece, R.,E.*, 1996, *Anaerobic Biotechnology for Ind Wastewaters*, Archae Press, Nashville, TN, USA
- [286] *Guyot, S.,R., Pauss, A., Costerton, J.,W.*, 1992, *Water Sci Tech*, 25, 1-10
- [287] *Van Lier, J.,B., Sanz Martin, J.,L., Lettinga, G.*, 1996, *Water Res*, 30, 199-207
- [288] *Shelton, D., Tiedje, J.,N.*, 1996, *Appl Env Microbiol*, 47, 850-857
- [289] *Demirer, G., Speece., R.*, 1997, *Env Technol*, 18, 1111-1121
- [290] *Wiegant, W.,M., Hennink, M., Lettinga, G.*, 1986, *Wat Res*, 20, 517-524
- [291] *Demirer, G.N., Speece, R.,E.*, 1997, *Water Res*, 31, 187-194
- [292] *Speece, R.,E., Demirer, G.N., Zhang, H.*, May, 25-29, 1997, *Proc of the 8th Int Conf on Anaerobic Digestion*, Sendai, Japan
- [293] *Araya, P., Aroca, G., Chamy, R.*, 1999, *Waste Management*, 19, 141-146
- [294] *Casilla, P., Leyva, U., Garcia, O.*, 2005, *Wat Sci Technol*, 52(1-2), 385-390
- [295] *Keltjens, T.,J., Vogels, T.,J.*, 1993, *Methanogenesis*, 27, 253-303
- [296] *Florencio, L., Jenicek, P., Lettinga, G.*, 1993, *J Ferment Bioeng*, 75(5), 368-374
- [297] *Gonzales-Gil, A., Kleerehezern, R., Lettinga, G.*, 1999, *Appl Env Microbiol*, 65(4), 1789-1793
- [298] *Bhatti, Z.,J., Furukawa, K., Fryita, M.*, 1996, *Wat Res*, 30(11), 2559-2568
- [299] *Dwayer, F.,D., Tiedje, J.,N.*, 1983, *Appl Env Microbiol*, 60(1), 313-322
- [300] *Eichler, B., Shink, B.*, 1985, *Arch Microbiol*, 60(1), 60-66
- [301] *Fox, P., Ketha, S.*, 1996, *J Env Eng*, 122(11), 989-994
- [302] *Edwards, A.,E., Grbic-Galic, D.*, 1994, *Appl Env Microbiol*, 60(1), 313-322
- [303] *Kleerebezem, R., Hulshoff Pol, L.,W., Settinga, G.*, 1999, *Biodegradion*, 10, 63-69
- [304] *Grbic-Galic, D., Churchman-Eisel, N., Marakovic, I.*, 1990, *J Appl Bacteriol*, 69, 247-260
- [305] *Araya, P., Chamy, R., Mota, M., Alves, N.*, 2000, *Biotech Lett*, 22, 1477-1481
- [306] *Platen, H., Schink, B.*, 1987, *Arch Microbiol*, 149, 136-141
- [307] *Qu, M., Bhattacharya, K.*, 1996, *J Env Eng*, 122(18), 749-756
- [308] *Duran, U., Monroy, O., Gomez, J., Ramirez, F.*, 2008, *Water Sci Technol*, 57(7), 1047-1052
- [309] *Dangeong, P., Xingwen, Z.*, 1994, *Water Sci Technol*, 52(1-2), 385-390
- [310] *Stuckey, D.,C., Owen, W.,F., Mc Carty, P.,L.*, 1980, *J Water Polutt Control Fed*, 52(4), 720-729
- [311] *Demirer, G.,N., Speece, R.,E.*, 1999, *Biotech Bioeng*, 60(2), 201-207
- [312] *Panke, Witholt, B., Schmid, A.*, 1998, *Appl Env Microbiol*, 64(6), 2032-2043
- [313] *Nieder, F.*, 1990, *Appl Env Microbiol*, 56, 3023-3028
- [314] *Estrada-Vazquez, C., Macarie, H., Kato, M.,T.*, 2003, *Water Sci Technol*, 48(6), 119-124
- [315] *Kato, M.,T., Field, J.,A., Lettinga, G.*, 1997, *Braz J Chem Eng*, 14(4), 1-15
- [316] *Guyot, J.,P., Perrer, H., Ramirez, F.*, 1995, *Appl Microbiol Biotechnol*, 43, 1107-1111
- [317] *Tartakovsky, B., Manuel, M.,F., Gulot, S.,R.*, 2003, *Env Sci Technol*, 37 (24), 5823-5828
- [318] EPA - Method 8260B, 1996, Volatile organic compounds by gas chromatography/ mass spectrometry (gc/ms)
- [319] EPA - Method 524.2, 1992, Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry
- [320] Griffith, H., US EPA - Method 8260B, 1996, Using Headspace Trapping Technology, PerkinElmer Life and Analytical Sciences
- [321] OSHA - Method 92 ,1991, Ethyl Acrylate, Methyl Acrylate,
- [322] *Kenneth, K.*, 1993, *Applied Spectroscopy*, volume 47 (6), 677-859

- [323] Hofstraat, J. W., Johnck, M., Muller, L., Neyer, A., 1999, Polymer, Volume 40(13), 3631-3639.
- [324] Hofstraat, J. W., Johnck, M., Muller, L., Neyer, A., 2000, European Polymer Journal, Volume 36(6), 1251-1264.
- [325] J. Environ. Monit., 2006, (8), 377-383
- [326] Anders, N., Nosratabadi, A. R., Lagesson, V., Murgia, N., Leanderson, P., Tagesson, C., 2002, Indoor and Built Environment (11), 153-161
- [327] Mc Carthy, T., J., 1997, Toxicology, 116, 153-158
- [328] Staniloae, D., Nicolau, M., 2008, Head Space - GC/MS Method for Acrylates Determination, International Symposium of Chromatography (ISC), Münster, Germany
- [329] Larson R., A., Weber, E., J., 1994, Reaction mechanism in Env. Org. Chemistry, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida
- [330] Nicolau, M., Nan, F., Puy, K., 1972, Proces tehnologic de laborator pentru obtinerea alchilacrilatului de etil prin esterificarea cu alcooli a acidului acrilic provenit de la oxidarea catalitica a propenei, ICPAO-Medias
- [331] Nicolau, M., Nan, F., Puy, K., Teodorut, N., Sandru, 1974, Proces tehnologic pilot de obtinere acrilat de etil, ICPAO-Medias
- [332] Nicolau, M., Nan, F., Puy, K., 1972, Proces tehnologic de laborator pentru obtinerea alchilacrilatului de metil prin esterificarea cu alcooli a acidului acrilic provenit de la oxidarea catalitica a propenei, ICPAO-Medias
- [333] Nicolau, M., Nan, F., Puy, K., Teodorut, N., Sandru, 1974, Proces tehnologic pilot de obtinere acrilat de metil, ICPAO-Medias
- [334] Nicolau, M., Nan, F., Puy, K., 1973, Proces tehnologic de laborator pentru obtinerea alchilacrilatului de butil prin esterificarea cu alcooli a acidului acrilic provenit de la oxidarea catalitica a propenei, ICPAO-Medias
- [335] Nicolau, M., Nan, F., Puy, K., Teodorut, N., Sandru, 1975, Proces tehnologic pilot de obtinere acrilat de butil, ICPAO-Medias
- [336] Nicolau, M., Nan, F., Puy, K., 1973, Proces tehnologic de laborator pentru obtinerea alchilacrilatului de 2-etilhexil prin esterificarea cu alcooli a acidului acrilic provenit de la oxidarea catalitica a propenei, ICPAO-Medias
- [337] Nicolau, M., Nan, F., Puy, K., Teodorut, N., Sandru, 1976, Proces tehnologic pilot de obtinere acrilat de 2-etilhexil, ICPAO-Medias
- [338] Nicolau, M., Zintz, V., 1973, Utilizarea metodelor matematice la determinarea parametrilor optimi in sinteza acrilatului de etil/Revista de Chimie, 24, 409-412
- [339] Nicolau, M., Puy, K., 1974, Consideratii privind sinteza unor esteri acrilici inferiori/Sesiunea anuala de comunicari stiintifice ICPAO Medias
- [340] Nicolau, M., Puy, K., 1976, Consideratii privind sinteza unor esteri acrilici superiori: butil, 2-etilhexil/Sesiunea anuala de comunicari stiintifice ICPAO Medias
- [341] Nicolau, M., Roman, I., 1981, Tendinte in sinteza derivatilor acrilici. Posibilitati de valorificare a acrilatilor in domeniul militar/A VI-a Sesiune anuala de comunicari stiintifice de chimie militara UM 01642 Bucuresti
- [342] Nicolau, M., Begleranu, M., Sand, D., Schotch, H., Teodorut, N., Puy, K., 1979, Procedeu de obtinere a acrilatului de etil, RO 67861
- [343] Nicolau, M., Begleranu, M., Sand, D., Schotch, H., Teodorut, N., Puy, K., 1979, Procedeu de obtinere a acrilatului de metil, RO 67862
- [344] Nicolau, M., Begleranu, M., Sand, D., Schotch, H., Teodorut, N., Puy, K., 1980, Procedeu de obtinere a acrilatului de butil, RO 70951
- [345] Nicolau, M., Begleranu, M., Sand, D., Schotch, H., Teodorut, N., Puy, K., 1980, Procedeu de obtinere a acrilatului de 2-etilhexil, RO 73386
- [346] Nicolau, M., Stoica, L., Teodorescu, C., 2006, Consideratii privind relatia intre structura si toxicitate in seria unor compusi acrilici - abordare prin model QSAR, Conferinta Nationala de Chimie, Caciulata, Romania
- [347] Nicolau, M., Teodorescu, C., Nitoi, I., Stoica, L., Structure - Chemical oxidation with hydrogen peroxide relationship in the series of some acrylic and methacrylic esters, in press

- [348] *Nicolau, M., Lucaciu, I., Bumbac, C., Gheorghe*, 2009, Considerations concerning the relation structure - ecotoxicity and biodegradability in the series α , β unsaturated acids and their derivatives, JEPE, 10(2), 365-370
- [349] *Nicolau, M., Bumbac, C., Dumitrescu, C., Stoica, L.*, 2008, Considerations concerning the toxicity of some acrylic compounds/International Conference „Sustainable Development in Balkan Area: Vision and Reality”, Alba Iulia, Romania
- [350] *Nicolau, M., Bumbac, C., Dumitrescu, C., Stoica, L.*, 2008, Activated sludge inhibition tests for acrylic/methacrylic acids and derivatives, JEPE, 9(2), 278-283
- [351] *Nicolau, M., Bumbac, C., Dumitrescu, C., Stoica, L.*, 2008, Considerations concerning the biodegradability of some acrylic derivatives/International Conference: The must for better life and Environment in SE Europe, Florina, Greece
- [352] *Nicolau, M., Nitoi, I., Teodorescu, C., Stoica, L., Staniloae, D.*, 2008, Considerations regarding the Structure - Degradation Relationship in the series of some acrylic esters/International Workshop, Environmental Pollution and its Impact to Public Health, Brasov, Romania
- [353] OECD, 1990, Environment Monograph No. 35, A Survey of New Chemicals Notification Procedures in OECD Member Countries
- [354] OECD, 1981, Council Act on the Mutual Acceptance of Data [C(81)30(Final)]
- [355] OECD, 1982, Council Act on the Minimum Pre-Marketing Set of Data in the Assessment of Chemicals [C(82)196(Final)]
- [356] EU-DG-XII QSAR PROJECT, 1995: Overview of Structure-Activity Relationships for Environmental Endpoints. Description of selected models, EU-DG-XII Project QSAR for Predicting Fate and Effects of Chemicals in the Environment, Contract EV5V-CT92-0211
- [357] OECD, 2004, The 2004 OECD List of High Production Volume Chemicals, OECD Environment Directorate, Paris 2004.
- [358] *Verhaar, H.J.M.*, 1992, Chemosphere 25, 471-491
- [359] *Hideji, T., Kazuo, H.*, 1982, Toxicol. Lett., 21, 125-129
- [360] *Pavan, M.*, 2005, Comparative Assessment of QSAR Models for Aquatic Toxicity, EC – JRC Paper, EUR21750 EN
- [361] *Pavan, M.*, 2006, SAR&QSAR Environmental research, 17(2), 147-171
- [362] *Cosma, C., Nicolau, M., Ballo, A., Nitoi, I., Orbesteanu P.*, 2008, Procedeu de tratare in vederea potabilizarii unor ape de suprafata cu impurificare complexa, RO 12 1732 B1;
- [363] *Nicolau, M., Cosma, C., Patroescu, V., Draghici, E.*, 2008, Re-tehnologizing of Residual Water Treatment Plant from Suplacu, contract CC 2337.
- [364] *Nicolau, M., Draghici, E., Mihai, E., Toma, D., Petre, J.*, 1994, Optimizarea treptei mecanice si fizico-chimice la scara industriala la Suplacu de Barcau, contract B 704;
- [365] *Popa, I., Nicolau, M., Toader, F., Munteanu R., Arama, M., Ciuculescu R.*, 1994, Posibilitati de inlocuire a reactivilor anorganici in treapta fizico-chimica a statiei de epurare Petrobrazii, contract MR 737;
- [366] *Munteanu, R., Nicolau, M., Ionascu, C., Ciuculescu R.*, 1996, Cercetari privind inlocuirea reactivilor anorganici de tratare a efluentilor de ape uzate si deseuri semilichide rezultate din procesele de epurare a apelor uzate din rafinarii si petrochimie cu polimeri organici, Program Nucleu MCT;
- [367] *Nicolau, M., Draghici, E., Ghita, I., Cosma C.*, 2005, Elaborarea tehnologiei de epurare a apelor reziduale cu impurificare complexa de pe platforma rafinarii Vega, contract CC 1917;
- [368] *Draghici, E., Cosma C., Nicolau, M., Panu L., Dinu, L.*, 2004, Studiu de evaluare privind calitatea apelor evacuate prin racordul R2 (liniile GMP) cu stabilirea tehnologiei de epurare, contract CC1706;
- [369] *Draghici E., Nicolau M., Cosma, C., Andreea Moise*, 2006, Elaborarea tehnologiei de epurare a apelor uzate evacuate in reseaua de canalizare oraseneasca, de catre S.C. Papillon Laboratoires Cosmetique, contract CC 1967;
- [370] *Nicolau, M., Draghici, E., Cosma, C., Patroescu, V., Dinu, L.*, 2003, Tehnologie de pretratare ape uzate cu incarcare organica, evacuate din procesele specifice de fabricatie de la S.C. Excelent S.A., contract CC 1483;
- [371] *Draghici, E., Dinu, L., Nicolau, M., Cosma, C.*, 2008, Optimizare treapta tertiara de epurare la Avicod – Codlea, contract CC 2416;

- [372] **Nicolau, M., Cosma, C., Patroescu, V., Ballo, A.** 2003,, Posibilitati de reducere a impactului de poluare a factorilor de mediu generat de apele de mina si deseuri cu continut de metale grele, contract CC 1585;
- [373] **Stefanescu, M., Cosma, C., Nicolau, M.,** 2003, Studii si cercetari privind stabilirea tehnologiei optime de indepartare prin procedee fizico-chimice a surfactantilor refractari din efluentii industriali uzati, contract CC 1585;
- [374] **Draghici, E., Panu, L., Nicolau, M.,** 2003, Monitorizarea calitatii apelor uzate din statiile TRANSELECTRICA, in corelare cu reglementarile interne in domeniu, contract CC 1581;
- [375] **Patroescu, V., Dinu L., Nicolau M., Cosma, C.,** 2009, Elaborare solutii tehnice de epurare ape uzate colectate de la depozitele de depunere hidromasa, dragate din canalul Bega, contract CC 2495