UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI

Facultatea de Fizică

Școala Doctorală de Fizică

Rezumatul tezei de doctorat

Transformarea deșeurilor acvatice în materiale funcționale: perspective asupra adsorbției, remedierei mediului și strategiilor de reutilizare în cadrul economiei circulare

---

Ilirjana BAJAMA

Conducator

Prof.dr. Simona PINZARU

Cluj-Napoca

2026

Rezumat

Prezenta teză investighează strategii de transformare a deșeurilor provenite din carapace de crustacee îmbătrânite în pulberi funcționale pe bază de carbonați și evaluează proprietățile acestora fizico-chimice, structurale și funcționale, utilizând spectroscopia Raman și spectroscopia Raman amplificată de suprafață (Surface-Enhanced Raman Scattering – SERS) ca principale instrumente analitice, completate de metode suplimentare precum IR, SEM-EDX, XRD și DLS.

În cadrul acestei cercetări au fost investigate atât materiale biogenice, cât și medii acvatice. Lucrarea îmbină caracterizarea biomaterialelor cu detectarea și monitorizarea biomoleculelor poluantilor, precum antibioticele, coloranții și pesticidele. Apele sunt monitorizate prin metode fizico-chimice, biologice, instrumente tehnologice avansate, rețele de monitorizare și alte abordări complementare. De asemenea, SERS este prezentată ca o metodă sensibilă pentru detectarea, monitorizarea și evaluarea adsorbției poluanților din apele uzate, precum și pentru caracterizarea apelor lacurilor hipersaline. Cercetarea se concentrează asupra materialelor biogenice pe bază de carbonat de calciu derivate din carapace de crustacee, valorificate ca resurse sustenabile și multifuncționale în cadrul conceptului de economie circulară. Aproximativ 18 milioane de tone de deșeuri provenite din carapace sunt generate anual la nivel mondial, corespunzând unui volum de aproape 12 milioane de metri cubi de material, suficient pentru a forma o masă comparabilă ca suprafață cu Lacul Tarnița din România, acoperit de un strat de carapace cu grosimea de 5–6 metri.

Primul capitol prezintă fundamentele științifice ale cercetării, evidențiind contaminarea apelor cu antibiotice, coloranți sintetici și metale grele. Datorită persistenței și toxicității acestor compuși în mediul înconjurător, sunt necesare metode analitice rapide și sensibile. Sunt prezentate și descrise atât tehnicile spectroscopice, cât și alte metode relevante, subliniindu-se necesitatea utilizării lor în cadrul acestui studiu. Raman și SERS sunt identificate ca tehnici eficiente datorită specificității lor moleculare și capacității de detecție la nivel de urme. Această secțiune explorează eficiența carbonaților biogenic în captarea contaminanților din apă, utilizând SERS pentru caracterizarea mecanismelor de adsorbție la nivel molecular și pentru evaluarea potențialului materialului în tratarea apelor uzate industriale.

Capitolul al doilea descrie aplicarea tehnicii SERS în monitorizarea apelor de mediu. Un program de monitorizare desfășurat lunar, pe parcursul unui an, asupra a două lacuri hipersaline a evaluat parametri fizico-chimici (pH, conductivitate electrică și salinitate) și i-a corelat cu datele spectrale Raman și

SERS. Acest studiu, primul care utilizează SERS pentru monitorizarea de mediu pe termen lung, a fost publicat în două articole științifice (Biosensors), acoperind atât sezonul rece, cât și sezonul cald turistic, acesta din urmă evidențiind impactul activităților antropice asupra proprietăților apei.

Capitolul al treilea se concentrează asupra preparării și caracterizării pulberilor biogenice fine și asupra conversiei acestora în minerale fosfatice. Acesta oferă o caracterizare complexă a carbonatului biogenic, detaliind proprietățile sale structurale, fizico-chimice și morfologice printr-o abordare multi-analitică ce utilizează tehnicile Raman, IR, DLS, SEM-EDX și XRD. De asemenea, capitolul investighează transformarea chimică a calcitului biogenic îmbătrânit în minerale fosfatice, prezentând mecanismele de înlocuire minerală și modificările rezultate la nivelul proprietăților structurale și de suprafață ale materialului.

Capitolul al patrulea dezvoltă în continuare utilizarea SERS ca metodă avantajoasă pentru studiul poluanților din apele naturale și introduce utilizarea inovatoare a carbonatului biogenic ca adsorbant. Studiile de caz au inclus albastru de metilen, cristal violet, doxiciclină hiclat și pesticidul comercial pe bază de cupru Champ 77. Pulberile biogenice obținute prin măcinare cu bile în condiții calibrate s-au dovedit adsorbanți eficienți pentru acești contaminanți. Un alt adsorbant biogenic investigat a fost membrana epidermică de ceapă, utilizată cu succes ca suport adsorbant biogenic, iar spectroscopia Raman a fost folosită pentru monitorizarea procesului de adsorbție a poluanților.

În ansamblu, teza demonstrează că materialele biogenice de origine marină pot fi reutilizate în mod sustenabil ca resurse multifuncționale, având rol de adsorbanți pentru procese de remediere a mediului. Prin integrarea cercetării spectroscopice fundamentale cu aplicații în condiții reale de mediu, lucrarea aduce contribuții originale în domeniul reutilizării materialelor biogenice, captării poluanților, protecției resurselor de apă și dezvoltării strategiilor specifice bioeconomiei circulare.

Cuprins

INTRODUCERE……..……..vii

1. Materiale biogenice și tehnici de characterizare…..……..…..1

1.1 Proprietățile fundamentale ale pulberilor biogenice…….…..1
1.2 Aplicarea carbonatilor biogenici pentru remedierea apelor uzate monitorizata prin tehnici spectroscopice…….3

1.3 SERS pentru evidențierea adsorbției poluanților din ape……..…....5

2. Tehnica SERS pentru analiza apelor din mediu……..…..……...……..…..6

2.1 Studiu de caz: Lacurile hipersaline de la Cojocna — monitorizarea echilibrului organic/anorganic prin SERS……...…..6

2.1.1. Ce se află în apă? Componentele principale și amprentele lor spectrale…..……...6

2.1.2 Evaluarea prin SERS a apelor hipersaline în cadrul unui program de monitorizare din sezonul estival(lunile de vara)……...9

2.1.3. Comparație cu studiul monitorizari apelor in sezonul rece…….……...……13

3. Evaluarea structurală și funcțională a pulberilor biogenice și conversia acestora în minerale fosfatice…..……..……15

3.1 Măcinarea cu bile a carbonaților biogenici: transformări structurale, fizico-chimice și funcționale…..…….……..15

3.2 Conversia calcitului biogenic îmbătrânit în minerale fosfatice..……22

4. Analiza SERS pentru adsorptia antibioticelor, coloranților și metalelor din apele uzate tratate cu nanopulberi de carbonat biogenic..……..……..26

4.1 Controlul cantitativ prin SERS al apelor uzate și al proceselor de remediere utilizând carbonat biogenic……..……..26

4.2 Adsorbția doxiciclinei hiclat și a albastrului de metilen în carbonatul biogenic poros …….……..……..28

4.3 SERS multiplex pentru tratarea apelor uzate utilizând pulberi biogenice cu capacitate ridicată de adsorbție a metalelor grele, antibioticelor și coloranților……..32

4.4. Adsorbția albastrului de metilen pe o membrana biogenica și adsorbția albastrului de metilen și a cristalului violet pe 4 tipuri de pulberi biogenice obținute în condiții diferite…….35

4.4.1 Tehnici ale spectroscopiei Raman pentru monitorizarea recuperării albastrului de metilen din ape uzate utilizând o membrană biologică ……..……35

4.4.2 Adsorbția cristalului violet și a albastrului de metilen pe carbonat biogenic……37

Concluzii și perspective……..……..……...40

Referinte..……..……42

Lista de publicatii……..……..51

Introducere

Cererea tot mai mare de producție industrială, urbanizarea accelerată și intensificarea agriculturii din ultimul secol au generat provocări majore pentru sustenabilitatea mediului. Una dintre cele mai presante probleme este prezența tot mai accentuată a poluanților în sistemele acvatice, de la coloranți și metale grele până la reziduuri farmaceutice, precum antibioticele [1–3]. Acești compuși sunt adesea foarte persistenți, rezistenți la degradarea naturală și capabili să se bioacumuleze în organisme, reprezentând astfel riscuri semnificative pentru ecosisteme și sănătatea umană [4–6]. În special, antibiotice precum doxiciclina și coloranți industriali precum albastrul de metilen și cristal violet au fost detectați în mod repetat în apele de suprafață, sedimente și efluenți de ape uzate [7–10]. Acumularea acestor contaminanți impune dezvoltarea unor strategii eficiente și rentabile pentru detectarea, monitorizarea și eliminarea lor.

În același timp, industria mondială a produselor marine generează anual cantități uriașe de deșeuri biogenice, în special sub formă de carapace de crustacee (crabi, creveți și homari). Se estimează că milioane de tone de astfel de deșeuri sunt produse anual, o mare parte dintre acestea fiind eliminate în depozite de deșeuri sau în zone costiere, generând presiuni suplimentare asupra mediului [11,12]. Cu toate acestea, aceste așa-numite „deșeuri” reprezintă, de fapt, o resursă regenerabilă bogată în carbonat de calciu ($CaCO_3$), chitină, proteine și pigmenți carotenoidici, precum astaxantina [13–15]. Aceste caracteristici unice transformă carapacele de crustacee în materii prime atractive în cadrul bioeconomiei albastre, oferind oportunități de valorificare sub formă de carbonați biogenic funcționali și alte produse cu valoare adăugată [16,17].

Carbonații biogenici derivați din carapace se regăsesc, de regulă, sub diferite forme polimorfe, inclusiv calcit, aragonit, vaterit și carbonat de calciu amorf (ACC) [18–20]. Microstructura lor ierarhică și porozitatea conferă proprietăți remarcabile de

adsorbție, în timp ce componentele organice încorporate contribuie la bioactivitate și la complexitatea chimică a materialului [21]. Ca urmare, pulberile obținute din carapace au fost propuse pentru aplicații diverse, de la inginerie biomedicală și sisteme de eliberare controlată a medicamentelor până la cataliză și remedierea mediului [22–24]. Totuși, pentru valorificarea eficientă a acestor proprietăți, este esențială înțelegerea modului în care procesările mecanice și chimice influențează matricea mineral-organică. De exemplu, tehnici precum măcinarea cu bile pot crește suprafața specifică și reactivitatea materialului, dar pot induce și amorfizare sau tranziții parțiale de fază [25–27].

Un obiectiv central al acestei teze este explorarea transformării deșeurilor provenite din carapace de crustacee îmbătrânite în pulberi funcționale, cu accent pe proprietățile lor fizico-chimice și pe interacțiunea acestora cu poluanții din sistemele acvatice. O atenție deosebită este acordată caracterizării spectroscopice, în special prin spectroscopia Raman și spectroscopia Raman amplificată de suprafață (SERS). Spectroscopia Raman, bazată pe împrăștierea inelastică a luminii, reprezintă un instrument puternic pentru investigarea modurilor vibraționale ale moleculelor, oferind informații detaliate atât despre fazele organice, cât și despre cele anorganice [28–30]. În cazul carbonaților biogenici, tehnica Raman permite identificarea benzilor caracteristice calcitului și aragonitului, precum și a semnalelor provenite de la chitină și carotenoizi [31,32]. Un avantaj important al spectroscopiei Raman este caracterul său nedistructiv și necesitatea minimă de pregătire a probelor, ceea ce o face deosebit de potrivită pentru studiul materialelor naturale complexe [33]. În cercetările de mediu, SERS a fost aplicată pentru detectarea coloranților, antibioticelor, pesticidelor și metalelor grele, cu sensibilitate și selectivitate ridicate [34–36]. Astfel, combinarea carbonaților biogenici cu SERS oferă o strategie dublă promițătoare: materialele funcționează ca adsorbanți pentru poluanți, iar SERS furnizează o platformă performantă de detecție pentru monitorizarea interacțiunilor și a eficienței proceselor de eliminare.

Carapacele de crustacee îmbătrânite în condiții naturale au fost supuse unor proceduri controlate de măcinare, obținându-se pulberi cu dimensiuni ale particulelor și grade de cristalinitate diferite. Acestea au fost caracterizate printr-o combinație de tehnici: difracția de raze X (XRD) pentru evaluarea fazelor cristalografice, spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR) pentru analiza grupărilor funcționale, împrăștierea dinamică a luminii (DLS) pentru determinarea distribuției dimensiunii particulelor și microscopia electronică de baleiaj cu analiză prin spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (SEM-EDX) pentru investigarea morfologiei și compoziției elementare.

Poluanții selectați ca studii de caz în această teză reprezintă trei categorii importante: (i) antibioticele (doxiciclină hiclat), utilizate pe scară largă în medicina veterinară și umană și persistente în apele uzate [37,38]; (ii) coloranții (albastru de metilen și cristal violet), compuși sintetici utilizați în industria textilă, a hârtiei și în diagnosticarea medicală, frecvent întâlniți în efluenții industriali [39,40]; și (iii) fungicidele pe bază de cupru, precum Champ 77, investigate datorită conținutului lor de metale grele și relevanței pentru mediu [41]. Prin focalizarea asupra acestor poluanți, studiul abordează atât contaminanți farmaceutici, cât și industriali, reflectând scenarii reale de poluare a apelor.

Prin integrarea caracterizării fundamentale cu testarea aplicată în domeniul mediului, această cercetare contribuie atât la știința materialelor, cât și la ingineria mediului. Ea demonstrează modul în care resursele naturale considerate deșeuri pot fi transformate în materiale funcționale și cum tehnicile spectroscopice avansate pot aprofunda înțelegerea proprietăților și interacțiunilor acestora. În acest fel, teza sprijină eforturile globale de promovare a reutilizării sustenabile a deșeurilor biogenice, dezvoltarea tehnologiilor ecologice de remediere și avansarea conceptului de bioeconomie albastră.

Scopul și obiectivele tezei

Cererea crescândă pentru materiale sustenabile a determinat un interes sporit pentru reutilizarea resurselor biogenice marine. Carapacele de crustacee, un produs secundar major al industriei produselor marine, reprezintă o sursă abundentă, dar insuficient valorificată, de biominerale, macromolecule organice și pigmenți. Aproximativ 18 milioane de tone sunt eliminate anual, generând presiuni asupra mediului și ignorându-se potențialul lor pentru aplicații cu valoare adăugată în remedierea mediului, biomedicină și știința materialelor [42,43].

Prezenta teză investighează strategii de transformare a deșeurilor provenite din carapace de crustacee îmbătrânite în pulberi funcționale pe bază de carbonați și evaluează proprietățile lor fizico-chimice, structurale și funcționale, utilizând spectroscopia Raman și spectroscopia Raman amplificată de suprafață (SERS) ca instrumente analitice principale. Un obiectiv major este determinarea modului în care măcinarea calibrată cu bile și tratamentele ulterioare influențează cristalinitatea, integritatea structurală și conservarea componentelor organice, permițând reutilizarea acestor materiale ca sorbanți sustenabili cu cost redus și ca precursori pentru sisteme funcționale avansate. Spectroscopia Raman este evidențiată datorită caracterului său nedistructiv și sensibilității față de componentele minerale și organice, în timp ce SERS îmbunătățește detectarea la nivel de urme și monitorizarea în timp real a proceselor de adsorbție.

Testările funcționale efectuate în sisteme model de ape uzate conținând albastru de metilen, cristal violet, doxiciclină hiclat și fungicide pe bază de cupru au permis evaluarea eficienței adsorbției, a interacțiunilor poluant–pulbere și a mecanismelor de eliminare în condiții apropiate de cele reale [44–46]. Monitorizarea bazată pe SERS oferă informații mecanistice privind dinamica poluanților și demonstrează modul în care instrumentele spectroscopice pot ghida strategiile de remediere.

Dincolo de aplicațiile de mediu, teza explorează și implicațiile biomedicale ale

acestor materiale. Conservarea carotenoizilor și a componentelor matricei organice sugerează un potențial pentru dezvoltarea biomaterialelor îmbogățite cu antioxidanți, în timp ce conversia carbonaților biogenici în faze de fosfat de calciu, precum brushitul și hidroxiapatita, evidențiază adecvarea acestora pentru substituenți osoși și platforme de administrare a medicamentelor [47,48].

În ansamblu, teza contribuie la dezvoltarea bioeconomiei albastre și la principiile sustenabilității circulare prin transformarea deșeurilor biogenice marine în materiale funcționale. Prin integrarea analizei structurale, a remedierei mediului și a explorării biomedicale, aceasta oferă un cadru multidisciplinar pentru valorificarea carbonaților biogenici și pentru dezvoltarea tehnologiilor sustenabile dedicate purificării apei și aplicațiilor farmaceutice.

Perspective și aplicații viitoare

Această cercetare deschide mai multe direcții pentru dezvoltări viitoare:

- Tratarea apelor: utilizarea carbonatului biogenic măcinat cu bile ca adsorbant eficient din punct de vedere economic pentru îndepărtarea coloranților, antibioticelor și metalelor grele din apele uzate.
- Aplicații biomedicale: dezvoltarea de sisteme pentru administrarea controlată a medicamentelor și de materiale pentru grefe osoase pe baza fosfaților de calciu obținuți prin conversia carbonaților biogenici.
- Economie circulară: transformarea deșeurilor provenite din industria alimentară în produse cu valoare adăugată ridicată, în concordanță cu obiectivele dezvoltării sustenabile.
- Monitorizare spectroscopică: aplicarea spectroscopiei Raman și a spectroscopiei Raman amplificate de suprafață (SERS) ca tehnici portabile, în timp real, pentru monitorizarea mediului și analiza materialelor.

Structura tezei

Prezenta teză de doctorat dezvoltă metode avansate bazate pe spectroscopia Raman și spectroscopia Raman amplificată de suprafață (SERS) pentru valorificarea materialelor biogenici de origine acvatică ca adsorbanți eficienți pentru poluanții din apă. Materialele pe bază de carbonat de calciu derivate din carapace de crustacee sunt investigate ca resurse sustenabile în cadrul economiei circulare, îmbinând caracterizarea structurală cu strategiile de detectare și remediere a poluanților.

Capitolul I prezintă fundamentele științifice privind contaminarea apelor cu poluanți persistenți, precum antibioticele, coloranții sintetici și metalele grele. Spectroscopia Raman și SERS sunt introduse ca tehnici analitice rapide și sensibile pentru detecția la nivel de urme. Această secțiune explorează eficiența carbonaților biogenici în captarea contaminanților din apă, utilizând SERS pentru caracterizarea mecanismelor de adsorbție la nivel molecular și pentru evaluarea potențialului materialului în tratarea apelor uzate industriale.

Capitolul II descrie un program de monitorizare desfășurat pe parcursul unui an, bazat pe tehnica SERS, aplicat asupra a două lacuri hipersaline. Parametrii fizico-chimici (pH, conductivitate electrică și salinitate) au fost corelați cu datele spectrale Raman și SERS pentru evaluarea influențelor sezoniere și antropice. Studiul, publicat în două articole din revista *Biosensors*, demonstrează fezabilitatea monitorizării de mediu pe termen lung utilizând SERS. Contribuția mea s-a concentrat asupra colectării și analizei datelor.

Capitolul III se concentrează asupra preparării și caracterizării pulberilor biogenice obținute prin măcinare calibrată cu bile și asupra funcționalizării acestora cu nanoparticule de argint. Materialele au păstrat structura cristalină și pigmenții naturali, prezentând în același timp o suprafață specifică și o capacitate de adsorbție crescute. Integrarea lor cu nanoparticule metalice a permis dezvoltarea unor substraturi active SERS pentru detectarea poluanților la nivel de urme.

Capitolul IV investighează aplicarea acestor materiale în procesele de remediere a poluanților. Studiile de caz includ albastru de metilen, cristal violet, doxiciclină hiclat și

pesticidul pe bază de cupru Champ 77. Pulberile biogenice obținute prin măcinare cu bile au demonstrat o capacitate eficientă de adsorbție, în timp ce analiza SERS a oferit informații mecanistice privind interacțiunile dintre poluanți și carbonat, precum și asupra formării „hot spot”-urilor plasmonice induse de cupru.

În ansamblu, teza demonstrează că deșeurile biogenice marine pot fi transformate în materiale multifuncționale pentru remedierea mediului și pentru potențiale aplicații biomedicale sau veterinare, contribuind la gestionarea sustenabilă a resurselor de apă și la dezvoltarea bioeconomiei albastre.

1. Materiale biogenice și tehnici de caracterizare

1.1.1 Proprietățile fundamentale ale pulberilor biogenice

Pulberile biogenice sunt materiale naturale derivate din structuri biologice formate prin biomineralizare sau prin asamblarea biopolimerilor, incluzând carapace, oase, corali, frustule de diatomee, coji de ou și exoschelete de crustacee. În urma proceselor naturale de alterare sau a prelucrărilor mecanice, precum măcinarea și măcinarea cu bile, aceste materiale sunt transformate în forme particulare fine, păstrându-și în același timp caracterul hibrid organic–anorganic. Această compoziție dual le diferențiază de mineralele exclusiv geologice și de compozitele sintetice și stă la baza importanței lor tot mai mari în domenii precum remedierea mediului, știința materialelor și aplicațiile biomedicale [49,50].

Importanța pulberilor biogenice derivă atât din caracterul lor sustenabil, cât și din caracteristicile structurale moștenite de la materialele biologice din care provin. Chiar și după conversia in pulberi, aceste materiale pot păstra polimorfismul natural, componentele organice reziduale și porozitatile caracteristice proceselor de [51]. Figura 1.1.1 prezintă spectre Raman reprezentative colectate de la diferite particule ale pulberii biogenice.

Materialele de origine marină, precum cochiliile de moluște, scheletele coralilor și exoscheletele crustaceelor, se numără printre cele mai studiate materiale biogenice. Acestea sunt, în general, bazate pe carbonat de calciu, fiind dominate de calcit și/sau aragonit [52].

Performanța funcțională a pulberilor biogenice depinde în mare măsură de proprietățile lor fizice, în special de dimensiunea particulelor, morfologie, suprafața specifică, porozitate și cristalinitate. Dimensiunea particulelor este influențată atât de structura biologică inițială, cât și de metoda de procesare. Materialele fragmentate natural pot avea dimensiuni cuprinse între micrometri și milimetri, în timp ce măcinarea mecanică poate reduce particulele la dimensiuni submicrometrice sau nanometrice [54].

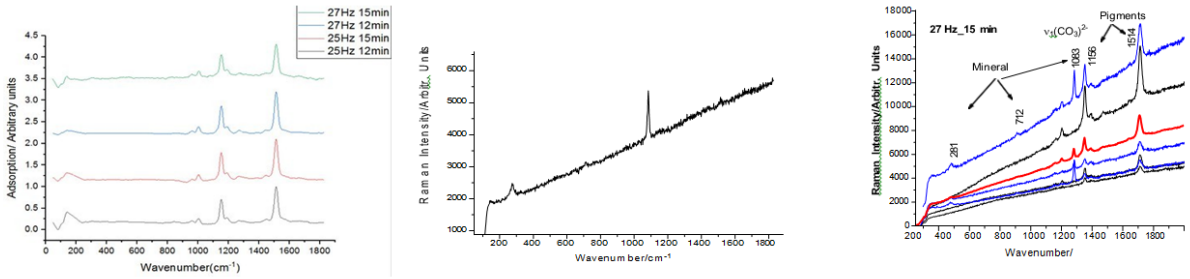


Figure 1.1.1 Spectre Raman reprezentative ale particulelor de pulbere biogenica care evidențiază exclusiv pigmenți, exclusiv componenta minerală și prezența simultană a componentei minerale și a pigmenților. Calcitul este identificat prin benzile sale caracteristice la 1084 cm^{-1} (vibrația de întindere simetrică a grupării CO_3^{2-}), 712 cm^{-1} (vibrația de deformare a grupării CO_3^{2-}) și 280 cm^{-1} (vibrații de rețea cristalină). Benzile Raman caracteristice astaxantinei au fost observate la 1512–1517 cm^{-1} (vibrația de întindere C=C), 1154–1157 cm^{-1} (vibrația de întindere C–C) și 1004–1006 cm^{-1} (gruparea CH_3) [50].

Măcinarea prelungită cu bile conduce, în general, la reducerea dimensiunii cristalitelor, creșterea suprafeței specifice și sporirea densității defectelor structurale. Aceste modificări favorizează o reactivitate chimică mai ridicată și viteze mai mari de dizolvare, îmbunătățind capacitatea de adsorbție și adecvarea materialului pentru obținerea de compozite [55].

În ansamblu, proprietățile fizice combinate — dimensiunea particulelor, morfologia, porozitatea, cristalinitatea, culoarea, densitatea, răspunsul optic și comportamentul termic — definesc potențialul funcțional al pulberilor biogenice. Acești parametri influențează interacțiunile cu mediul, adaptabilitatea la diferite procese de prelucrare și adecvarea pentru aplicații de remediere a mediului, dezvoltarea de materiale compozite și utilizări biomedicale.

Din perspectivă chimică, pulberile biogenice reprezintă sisteme intrinsec complexe. Fazele lor minerale (carbonat de calciu, fosfat de calciu sau silice) coexistă cu

macromolecule organice precum proteine, polizaharide, lipide și pigmenți. Elemente în urme, inclusiv magneziul și stronțiul, pot fi incorporate în rețeaua cristalină, modificând stabilitatea și solubilitatea materialului [56]. Această chimie organică–anorganică interconectată controlează în ultimă instanță reactivitatea și performanța funcțională, poziționând pulberile biogenice ca materiale versatile și sustenabile la interfața dintre biologie și știința materialelor.

1.2 Aplicarea carbonaților biogenici pentru remedierea apelor uzate monitorizată prin tehnici spectroscopice

Carbonații biogenici derivați din cochilii, corali, coji de ou și exoschelete de crustacee sunt biominerale naturale abundente, formate prin procese de mineralizare controlate biologic. Atunci când sunt procesate sub formă de pulberi, aceste materiale furnizează o sursă regenerabilă și cu cost redus de $CaCO_3$, caracterizată prin porozitate ierarhică și funcționalitate de suprafață care îi diferențiază de analogii sintetici [57–59]. Natura lor hibridă, mineral–organică, îi face deosebit de potriviți pentru remedierea apelor uzate.

Capacitatea lor de remediere este guvernată de chimia suprafeței și de reactivitatea structurală. Grupările carbonat și hidroxil facilitează schimbul ionic, atracția electrostatică și precipitarea la suprafață, permițând adsorbția poluanților organici, imobilizarea metalelor grele și neutralizarea efluenților acizi. Procesul de măcinare îmbunătățește suplimentar performanțele prin creșterea suprafeței specifice și a densității defectelor structurale.

Spectroscopia Raman oferă un instrument nedistructiv și foarte specific pentru caracterizarea acestor procese. Carbonatul de calciu prezintă o bandă dominantă de întindere simetrică ν_1 în jurul valorii de 1085 cm^{-1}, împreună cu moduri vibraționale de deformare si de latice specifice polimorfilor, care permit diferențierea între calcit, aragonit și vaterit [60,61]. De asemenea, spectroscopia Raman detectează componentele organice conservate, precum proteinele, chitina și pigmenții

carotenoidici, reflectând structura hibridă a pulberilor biogenice.

În timpul interacțiunii cu poluanții, spectroscopia Raman permite monitorizarea in situ a modificărilor structurale și chimice. Deplasarea sau lărgirea benzilor carbonatului poate indica deformări ale rețelei cristaline sau procese de schimb ionic, în timp ce apariția unor noi caracteristici vibraționale evidențiază precipitarea fazelor secundare. Metalele grele, precum Pb^{2+}, Cd^{2+} și Cu^{2+}, pot forma compuși metal–carbonat detectabili prin modificări în regiunea spectrală specifică carbonatului [62]. In prezenta acidului fosforic, calcitul biogenic se poate converi in minerale fosfatice (de exemplu, brushit sau hidroxiapatită), însoțite de apariția unor benzi Raman în intervalul 950–1000 cm^{-1} [63]. Adsorbția poluanților organici, inclusiv a coloranților și compușilor farmaceutici, este confirmată prin apariția benzilor lor vibraționale caracteristice suprapuse peste semnalele carbonatului [64,65]. Această dovadă spectroscopică directă permite diferențierea dintre adsorbția la suprafață și transformările structurale ale materialului.

Spectroscopia Raman amplificată de suprafață (SERS) crește și mai mult sensibilitatea prin integrarea carbonaților biogenici cu nanoparticule plasmonice (Ag sau Au). În astfel de sisteme, carbonatul acționează ca sorbant, în timp ce nanoparticulele metalice generează „hot spot”-uri electromagnetice care amplifică semnalele Raman, permițând detectarea la nivel nanomolar și oferind informații privind configurațiile de legare moleculară [66].

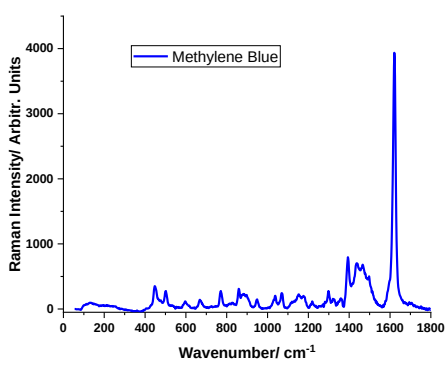
Tehnicile Raman permit, de asemenea, evaluarea stabilității structurale și a posibilității de reutilizare a materialelor. Condițiile acide pot induce dizolvarea carbonatului, fenomen reflectat prin scăderea intensității benzii ν_1 sau prin apariția caracteristicilor spectrale specifice bicarbonatului [67]. Ciclurile repetate de adsorbție–desorbție pot modifica cristalinitatea sau reduce intensitatea semnalelor organice, evidențiind importanța strategiilor de regenerare a materialului [68].

În ansamblu, carbonații biogenici reprezintă alternative sustenabile la sorbanții convenționali. Abundența lor, biodegradabilitatea și chimia multifuncțională a

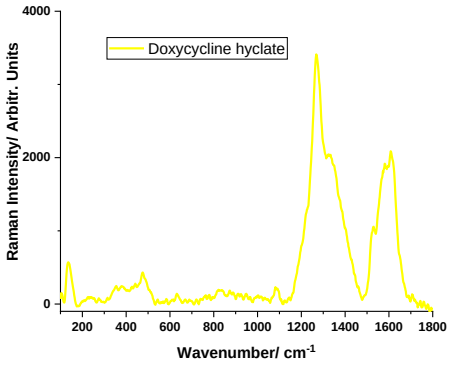
suprafeței, combinate cu monitorizarea prin tehnicile Raman și SERS, permit realizarea simultană a proceselor de remediere și a analizelor la nivel molecular. Această integrare susține dezvoltarea unor strategii eficiente și adaptabile pentru tratarea apelor uzate, bazate pe materiale regenerabile.

1.3 SERS pentru evidențierea adsorbției poluanților din ape

Spectroscopia Raman amplificată de suprafață (Surface-Enhanced Raman Scattering – SERS) este o metodă de înaltă sensibilitate utilizată pentru detectarea poluanților din apă prin amplificarea semnalelor Raman cu ajutorul nanoparticulelor plasmonice, de regulă din argint sau aur. Adsorbția moleculelor pe aceste substraturi conduce la intensificarea semnalelor moleculare care, în mod normal, sunt foarte slabe, permițând astfel confirmarea legării poluanților la suprafață și furnizând informații privind orientarea moleculară și mecanismele de interacțiune.



(a)



(b)

Figure 1.3.1 Spectre Raman ale colorantului albastru de metilen (a) și ale doxiciclinei hiclat (b).

Carbonații biogenici funcționalizați cu nanoparticule metalice acționează ca sisteme cu dublă funcționalitate, combinând capacitatea de adsorbție cu amplificarea semnalului prin intermediul „hot spot”-urilor electromagnetice. Coloranții organici

(Figura 1.3.1 (a) și (b) prezintă spectrele Raman a doi dintre aceștia), pesticidele și compușii farmaceutici prezintă benzi vibraționale caracteristice după adsorbție, în timp ce măsurătorile SERS realizate în funcție de timp permit evaluarea cineticii adsorbției, în paralel cu analiza UV–Vis. Deși metalele grele sunt inactive Raman, imobilizarea acestora poate fi dedusă din modificările spectrale indirecte asociate formării complecșilor metal–carbonat.

Interpretarea corectă a rezultatelor necesită experimente de control și o dispersie uniformă a nanoparticulelor pentru a asigura reproductibilitatea măsurătorilor. În ansamblu, SERS oferă sensibilitate ridicată, specificitate moleculară și posibilitatea monitorizării în timp real, ceea ce transformă materialele biogenice funcționalizate pentru SERS în platforme promițătoare pentru detectarea și monitorizarea poluanților din apă.

2. Tehnica SERS pentru analiza apelor din mediu

2.1 Studiu de caz: Lacurile hipersaline de la Cojocna — monitorizarea echilibrului organic/anorganic prin SERS

Zona stațiunii Cojocna (județul Cluj, România) cuprinde două lacuri hipersaline (L1 și L2), formate prin prăbușirea unor vechi mine de sare și umplerea acestora cu apă subterană. Deși sunt utilizate în mod tradițional pentru balneoterapie, compoziția lor moleculară a fost puțin investigată. Molnár și colaboratorii (2024) au realizat un studiu pilot de monitorizare prin SERS în sezonul rece (noiembrie–aprilie), cu scopul de a minimiza influența activităților turistice și de a evidenția variațiile naturale ale sistemului [69].

Probele de apă au fost colectate lunar, în triplicat, atât de la suprafață (~15 cm), cât și de la adâncimea de un metru, fiind efectuate simultan măsurători in situ ale pH-ului și conductivității electrice. Studiul a pornit de la ipoteza că caracteristicile spectrale

SERS, în special benzile asociate pigmenților, reflectă activitatea microbiană, în timp ce agregarea nanoparticulelor de argint (indusă de halogenuri) oferă informații despre compoziția anorganică a apei. Raportul dintre intensitatea benzii Ag–Cl la 245 cm^{-1} și intensitatea benzii β-carotenului la 1512 cm^{-1} (I_{245}/I_{1512}) a fost utilizat ca indicator semi-cantitativ al echilibrului dintre componentele anorganice și organice din lacuri.

2.1.1. Ce se află în apă? Componentele principale și amprentele lor spectrale

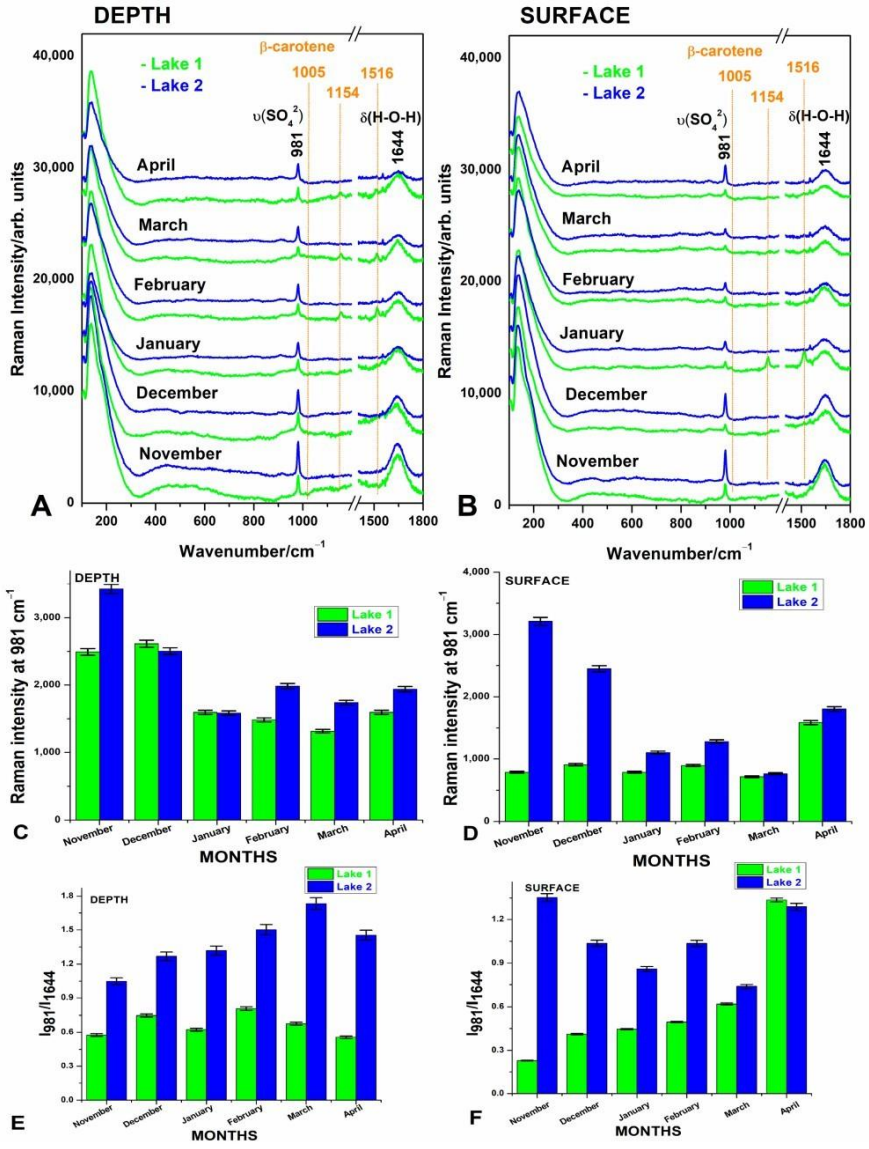


Figure 2.1.1.1. Valorile pH-ului și ale conductivității electrice, măsurate in situ, pentru apele

saline din Lacul 1 și Lacul 2, la adâncimea de 1 metru (A, C) și la suprafață (B, D), în perioada lunilor de iarnă, din noiembrie 2022 până în aprilie 2023. Barele de eroare reprezintă un procent din valorile măsurate. În toate graficele, legenda culorilor corespunde verde pentru Lacul 1 și albastru pentru Lacul 2, conform indicațiilor din fiecare reprezentare. Barele de eroare reprezintă 1,94% din valoarea măsurată. Figura este preluată din articolul: Molnár, C.; Drigla, T.D.; Barbu-Tudoran, L.; Bajama, I.; Curean, V.; Cîntă Pînzaru, S. Pilot SERS Monitoring Study of Two Natural Hypersaline Lake Waters from a Balneary Resort during Winter-Months Period.

Monitorizarea din sezonul rece (noiembrie 2022 – aprilie 2023) a evidențiat diferențe fizico-chimice clare între Lacul 1 și Lacul 2 (Figura 2.1.1.1). Lacul 1 a prezentat în mod constant valori mai ridicate ale pH-ului, indicând condiții mai alcaline, în timp ce variațiile conductivității electrice au reflectat compoziții ionice distincte. Apele de suprafață au fost ușor mai variabile decât cele de la adâncime, datorită influenței factorilor atmosferici, în timp ce straturile mai profunde au rămas relativ stabile. Eroarea generală redusă (1,94%) confirmă fiabilitatea măsurătorilor (Molnár et al., 2024). Spectrele Raman au evidențiat prezența ionilor sulfat (979 cm^{-1}), efecte de agregare asociate clorurilor și benzi caracteristice carbonaților, în concordanță cu natura hipersalină și bogată în minerale a apelor investigate (Figura 2.1.1.2) [70].

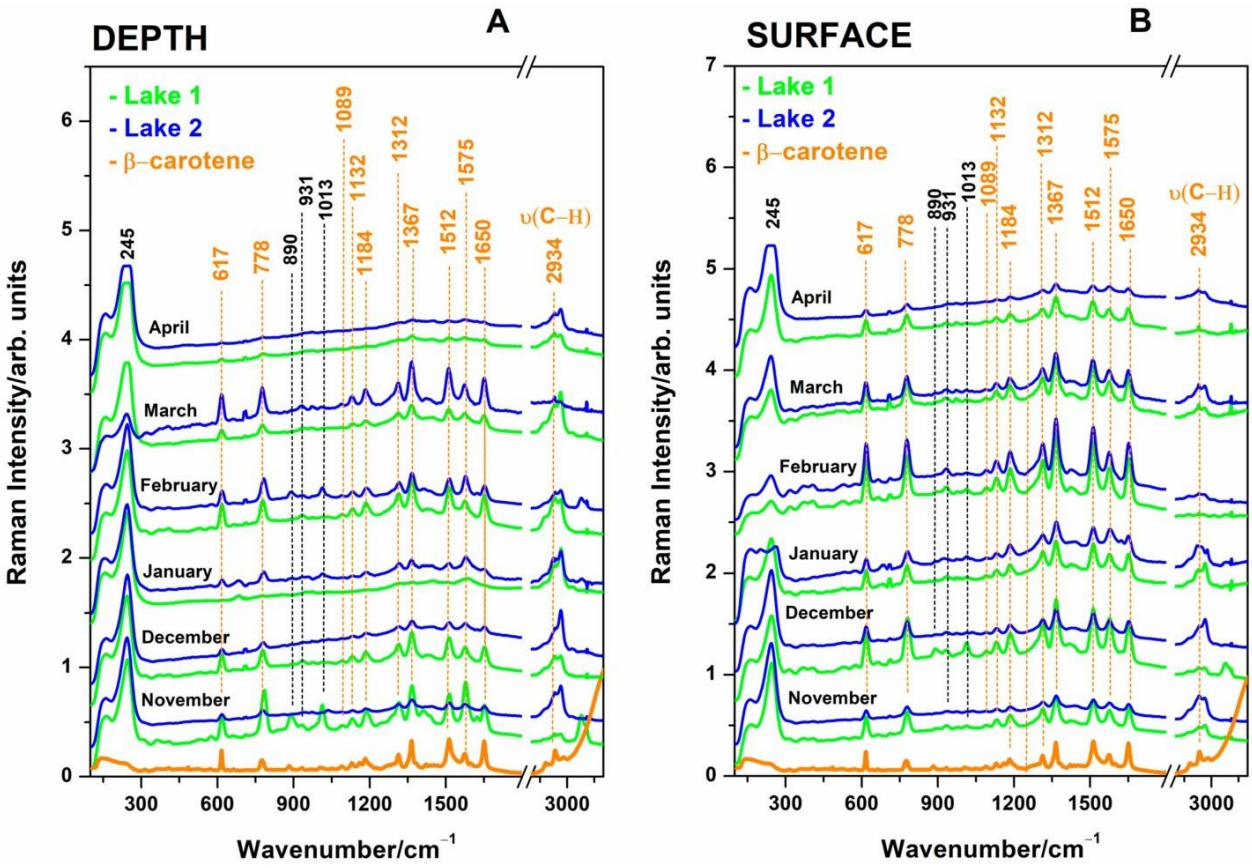


Figure 2.1.1.2. Spectrele SERS înregistrate din apele saline ale Lacului 1 și Lacului 2, prelevate de la adâncimea de 1 m (A) și de la suprafață (B), pe parcursul perioadei de iarnă de șase luni, așa cum este indicat în fiecare spectru. Cu portocaliu este reprezentat, pentru comparație, spectrul SERS al β-carotenului pur dizolvat în soluție de etanol, la o concentrație finală SERS de 0,27 μM. Figura este preluată din articolul: Molnár, C.; Drigla, T.D.; Barbu-Tudoran, L.; Bajama, I.; Curean, V.; Cîntă Pînzaru, S. Pilot SERS Monitoring Study of Two Natural Hypersaline Lake Waters from a Balneary Resort during Winter-Months Period. Biosensors 2024, 14, 19. https://doi.org/10.3390/bios14010019, la care am contribuit parțial la obținerea și caracterizarea spectrelor SERS ale apelor de mediu.

2.1.2 Evaluarea prin SERS a apelor hipersaline în cadrul unui program de monitorizare din sezonul estival(lunile de vara)

Rezultatele

Analiza Raman a sulfatului

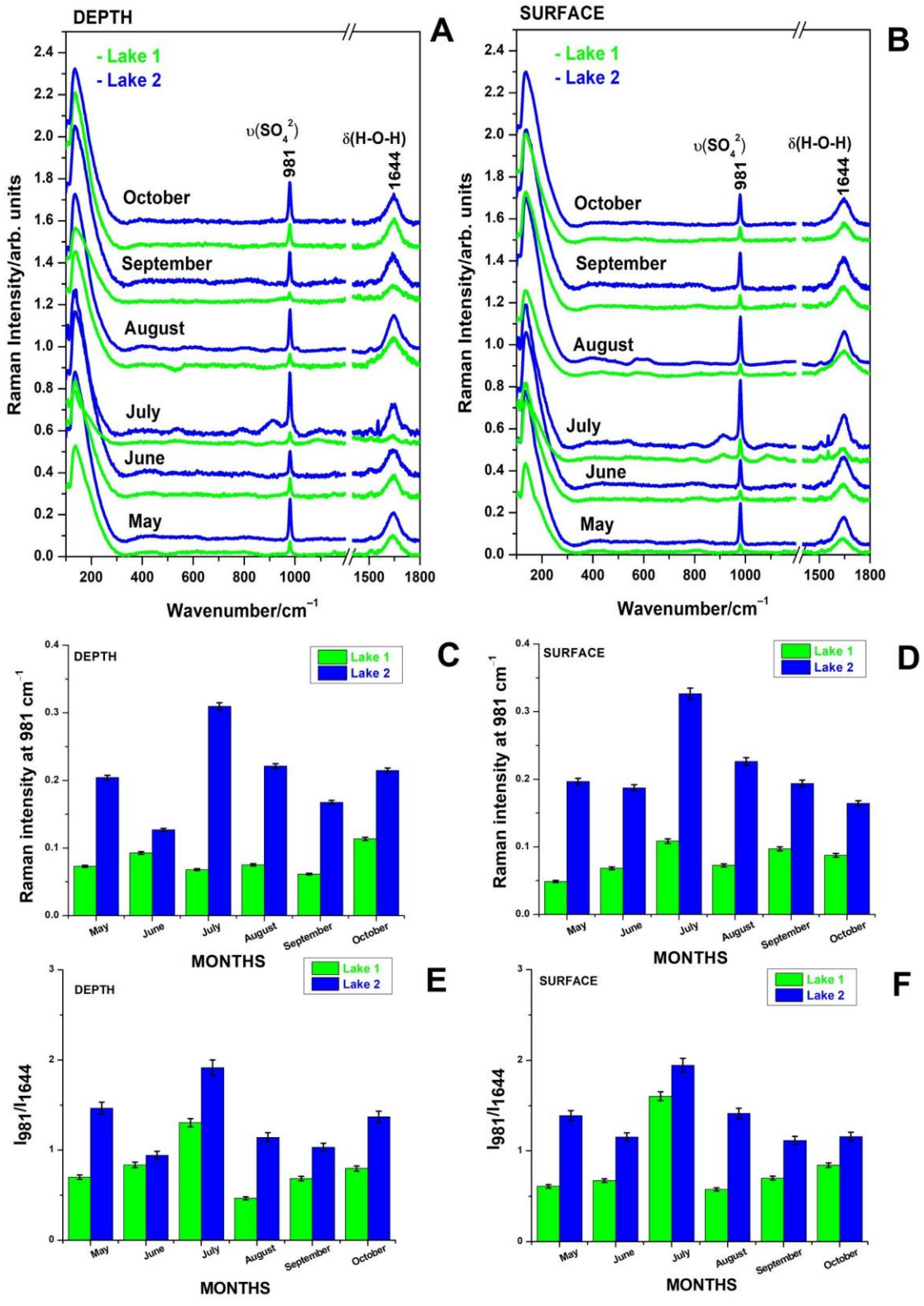


Figure 2.1.2.1 Spectre Raman ale apelor lacurilor, evidențiind intensitatea benzii sulfatului la 981 cm^{-1} în Lacul 1 (L1) și Lacul 2 (L2) pe parcursul monitorizării din sezonul estival. Molnár C., Maškarić K., Barbu-Tudoran L., Tămaș T., Bajama I., Pînzaru S.C. SERS Detection

of Environmental Variability in Balneary Salt Lakes During Tourist Season: A Pilot Study. Biosensors (Basel). 1 octombrie 2025; 15(10):655. doi: 10.3390/bios15100655.

Spectrele SERS (Figura 2.1.2.1.) au evidențiat benzi caracteristice β-carotenului la 1512 cm^{-1}, indicând prezența cianobacteriilor [71,72]. Variabilitatea intensității acestor benzi a reflectat activitatea sezonieră a cianobacteriilor, cu valori maxime observate în lunile iulie și septembrie. În plus, banda Ag–Cl la 245 cm^{-1} a fost utilizată ca indicator al agregării nanoparticulelor induse de ionii de clor, fenomen influențat direct de concentrațiile ionice ale apei lacurilor [73,74].

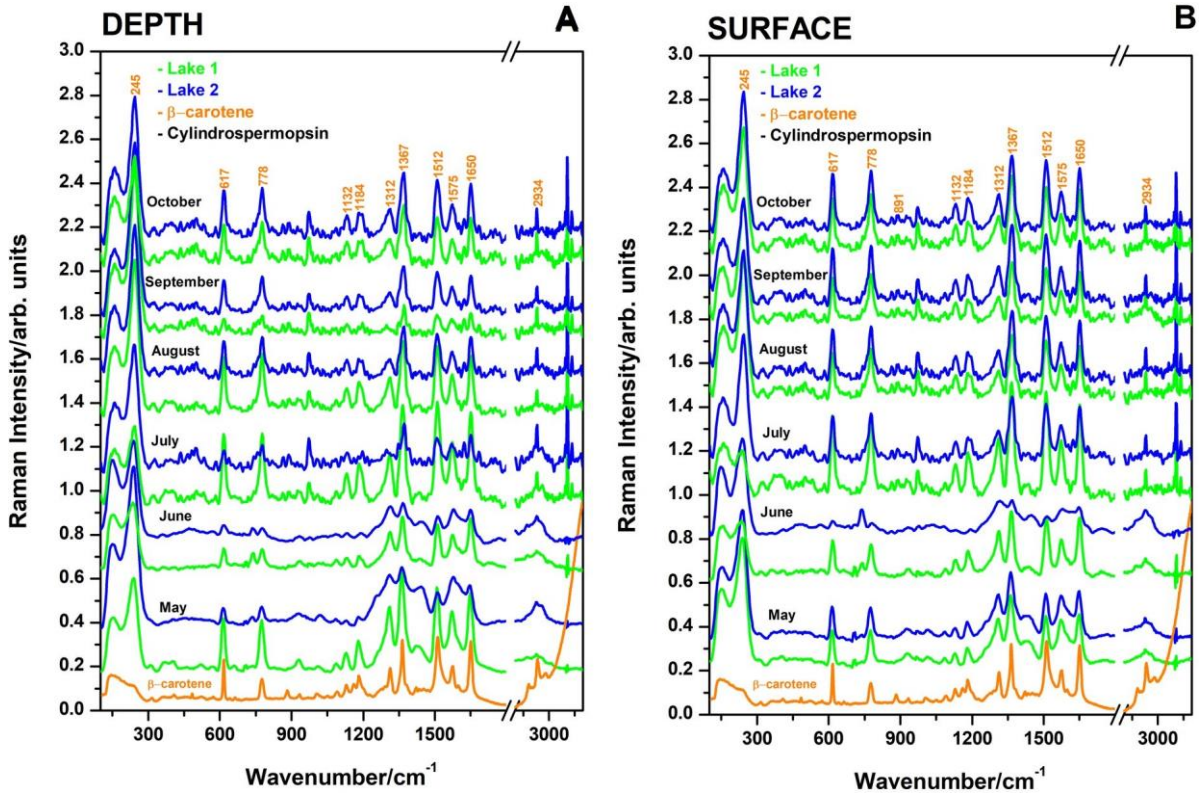


Figure 2.1.2.2. Spectre SERS reprezentative ale apelor din Lacul 1 (L1) și Lacul 2 (L2), evidențiind benzile caracteristice β-carotenului la 1512 cm^{-1} și Ag–Cl la 245 cm^{-1}. Molnár C., Maškarić K., Barbu-Tudoran L., Tămaș T., Bajama I., Pînzaru S.C. SERS Detection of Environmental Variability in Balneary Salt Lakes During Tourist Season: A Pilot Study. Biosensors (Basel). 1 octombrie 2025; 15(10):655. doi: 10.3390/bios15100655.

Discutii

Analizele combinate Raman și SERS au evidențiat faptul că intensitatea semnalului sulfatului se corelează puternic cu conductivitatea electrică (EC), confirmând predominanța sulfaților în aceste sisteme hipersaline. Lacul 2 (L2) a prezentat o stabilitate verticală mai mare, în concordanță cu observațiile raportate pentru alte lacuri hipersaline bogate în sulfați. Detectarea carotenoizilor prin SERS a indicat prezența unor populații active de cianobacterii, ale căror creșteri sezoniere au fost asociate cu variațiile temperaturii și cu procesele de evaporare.

Banda Ag–Cl (245 cm^{-1}) a reflectat agregarea nanoparticulelor indusă de cloruri și interacțiunea acestora cu semnalele de origine microbiană, demonstrând sensibilitatea tehnicii SERS atât față de componentele anorganice, cât și față de cele organice. La valori ridicate ale forței ionice nu a fost observată o corelație liniară între salinitate și conductivitatea electrică, confirmând faptul că aceasta din urmă nu poate fi utilizată singură ca indicator indirect al salinității.

Analiza comparativă a tendințelor din sezonul estival a evidențiat un comportament sezonier similar pentru L1 și L2, însă cu diferențe semnificative la niveluri ridicate de salinitate, sugerând existența unor influențe specifice fiecărui sit. În ansamblu, integrarea analizelor Raman/SERS cu măsurătorile de pH și conductivitate electrică contribuie la îmbunătățirea monitorizării mediului și la dezvoltarea unor strategii de management balnear fundamentate științific.

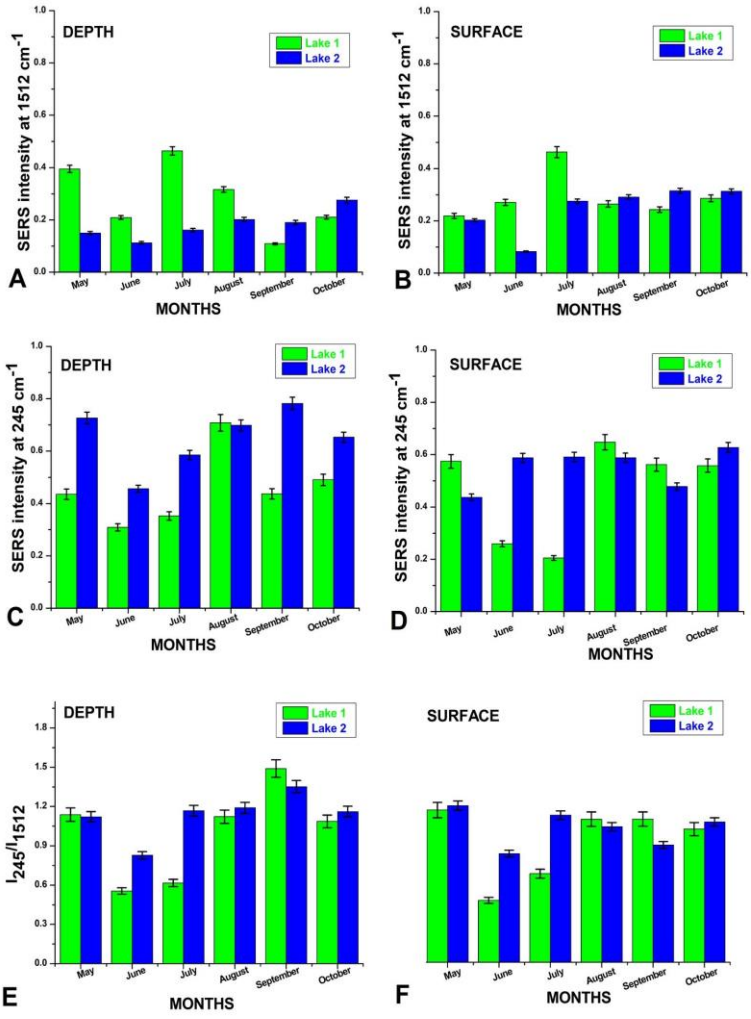


Figure 2.1.2.3. Evoluția comparativă a salinității și conductivității electrice în Lacul 1 (L1) și Lacul 2 (L2) pe parcursul monitorizării din sezonul estival, evidențiind divergențe la concentrații ridicate de săruri. Molnár C., Maškarić K., Barbu-Tudoran L., Tămaș T., Bajama I., Pînzaru S.C. SERS Detection of Environmental Variability in Balneary Salt Lakes During Tourist Season: A Pilot Study. Biosensors (Basel). 1 octombrie 2025; 15(10):655. doi: 10.3390/bios15100655.

2.1.3. Comparație cu studiul monitorizari apelor in sezonul rece

Acest studiu a investigat lacurile hipersaline de la Cojocna în timpul sezonului turistic de vară (mai–octombrie 2023), caracterizat prin evaporare intensă, productivitate microbiană crescută și influență antropică accentuată. În contrast, Molnár și colaboratorii (2024) au monitorizat aceste lacuri în sezonul rece (octombrie

2022–aprilie 2023), când condițiile de mediu au fost mai stabile, iar impactul activităților turistice a fost minim [75]. Compararea acestor seturi de date evidențiază variabilitatea determinată atât de factorii sezonieri, cât și de activitățile umane.

În sezonul rece, valorile pH-ului au variat între 7,2 și 8,5, fiind ușor mai ridicate în Lacul 1 (L1). În timpul verii, pH-ul a prezentat o variabilitate mai mare (7,2–10,2), cu ape de suprafață mai alcaline și valori maxime de până la 10,2 în L1, reflectând o influență mai puternică a factorilor de mediu [75,76]. În mod similar, valorile conductivității electrice (EC) din timpul iernii (110–120 mS/cm) au fost relativ stabile, în timp ce vara EC a atins 122,8 mS/cm în L1 și 120,8 mS/cm în L2, valorile mai ridicate la suprafață fiind asociate proceselor de evaporare și activității biologice [75,77].

Analiza Raman a identificat în mod constant sulfatul (981 cm^{-1}) ca principal marker anorganic. Deși L2 a menținut concentrații mai ridicate de sulfați în ambele sezoane, măsurătorile din timpul verii au evidențiat fluctuații mai accentuate, în special la mijlocul sezonului [75,78]. Rezultatele SERS au arătat semnale stabile ale β-carotenului în timpul iernii, indicând prezența persistentă a cianobacteriilor, în timp ce vara au fost observate maxime pronunțate asociate înfloririlor microbiene [75,79]. Banda Ag–Cl (245 cm^{-1}) a fost prezentă în ambele sezoane, însă a manifestat o variabilitate mai mare vara, ca urmare a interacțiunilor complexe dintre componentele organice și cele anorganice [75,80].

Din punct de vedere statistic, condițiile din sezonul rece au generat corelații mai puternice și mai stabile, în timp ce datele din sezonul estival au prezentat o variabilitate mai ridicată, dar și o sensibilitate mai mare la schimbările ecologice [75,81]. În ansamblu, sezonul rece oferă un reper de bază stabil, în timp ce sezonul estival amplifică dinamica proceselor fizico-chimice și biologice. Integrarea celor două seturi de date permite realizarea unei monitorizări mai complete a mediului și a sistemelor balneare.

3 Evaluarea structurală și funcțională a pulberilor biogenice și conversia acestora în minerale fosfatice

3.1 Măcinarea cu bile a carbonaților biogenice: transformări structurale, fizico-chimice și funcționale

Măcinarea cu bile este un proces mecanic care reduce dimensiunea particulelor, crește suprafața specifică și modifică cristalinitatea și reactivitatea materialului prin impacturile repetate dintre corpurile de măcinare și pulbere [25–27]. Prin controlul timpului și frecvenței de măcinare pot fi obținute pulberi reproductibile, adaptate pentru aplicații specifice [54].

Modificările structurale sunt monitorizate utilizând spectroscopia Raman (vibrațiile carbonaților), spectroscopia FT-IR (reziduuri organice), difracția de raze X (XRD) pentru identificarea tranzițiilor de fază și microscopia electronică de scanare (SEM) pentru analiza morfologiei [28–30,82–86].

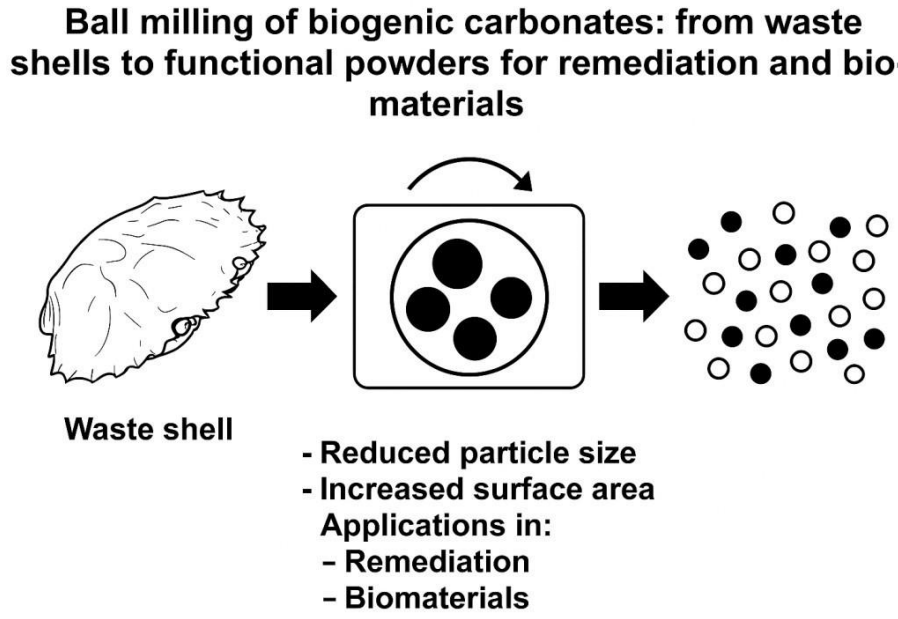


Figure 3.1.1. Reprezentare schematică a procesului de măcinare cu bile aplicat carbonaților biogenici. Procesul conduce la reducerea dimensiunii particulelor, creșterea suprafeței specifice și modificarea cristalinității, permițând transformarea deșeurilor provenite din carapace în pulberi funcționale destinate aplicațiilor de remediere a mediului, dezvoltării

biomaterialelor și sintezei sustenabile de materiale.

Fragmentele de carapace au fost măcinate până la obținerea unor pulberi fine utilizând o moară Retsch Mixer Mill MM 400, în condiții controlate de frecvență și timp. Au fost utilizate șase bile de măcinare, procesul fiind realizat la frecvențe cuprinse între 22 și 27 Hz, pentru durate de 12 sau 15 minute, rezultând patru grupe de probe diferențiate în funcție de frecvența și durata măcinării.

Rezultate si discutii

În mod surprinzător, în ciuda variațiilor frecvenței și duratei de măcinare, microscopia optică nu a evidențiat diferențe semnificative în dimensiunea particulelor între cele patru grupe de pulberi. La toate nivelurile de mărire (5×, 20×, 50× și 100×), probele au prezentat morfologii comparabile, caracterizate prin particule cu forme neregulate și distribuții largi ale dimensiunilor, variind de la aproximativ 1–2 μm până la câteva sute de micrometri (Figura 3.1.2).

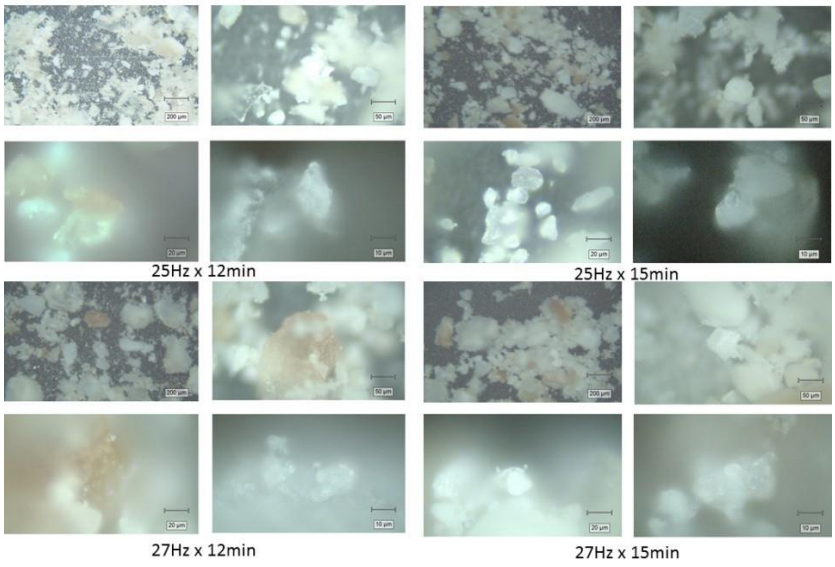


Figure 3.1.2. Imagini reprezentative obținute prin microscopie optică cu ajutorul camerei video a microscopului Raman, înaintea efectuării măsurătorilor, evidențiind morfologia pulberii biogenice îmbătrânite obținute în condițiile de măcinare: 25 Hz timp de 12 min, 25 Hz timp de 15 min, 27 Hz timp de 12 min și 27 Hz timp de 15 min, la măriri de 5×, 20×, 50× și 100×, respectiv. Figura este preluată din: Bajama, I.; Maškarić, K.; Lazar, G.; Tamaş, T.;

Costinaş, C.; Barbu-Tudoran, L.; Pinzaru, S.C. Aged Biogenic Carbonates from Crustacean Waste: Structural and Functional Evaluation of Calibrated Fine Powders and Their Conversion into Phosphate Minerals. Materials 2025, 18, 5119. https://doi.org/10.3390/ma18225119

Analiza pulberilor îmbătrânite prin difracție de raze X (XRD)

Difracția de raze X (XRD) a fost utilizată pentru evaluarea cristalinității și a compoziției de fază a celor patru pulberi obținute prin măcinare (Figura 3.1.3). Toate probele au prezentat maxime dominante caracteristice calcitului ($CaCO_3$) (Figura 3.1.3) la valori ale unghiului 2θ de aproximativ 23,1°, 29,4°, 31,6°, 36,1°, 39,4°, 43,1°, 47,5°, 48,5° și 57,5°, confirmând faptul că această fază minerală este predominantă. De asemenea, au fost identificate reflexii de intensitate redusă atribuite aragonitului (26,2° și 27,2°), precum și o bandă largă în jurul valorii de 19,5°, asociată prezenței chitinei reziduale. Nu au fost observate diferențe semnificative între diferitele condiții de măcinare, ceea ce indică păstrarea structurii cristaline a materialului după procesare.

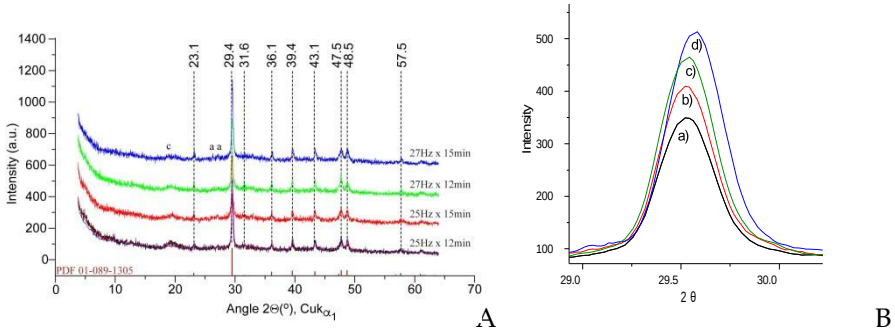


Figure 3.1.3. (A) Difractogramele de raze X ale pulberilor biogenice măcinate în diferite condiții, comparate cu modelul de calcit magnezian din fișierul PDF 01-089-1305 [23]. Sunt prezente, de asemenea, maxime de intensitate redusă atribuite aragonitului (a) și chitinei (c). (B) Detaliu al benzii principale de calcit la unghiul 2θ = 29,4°, prezentat pentru a evidenția modificările subtile ale profilului benzii în funcție de condițiile de măcinare. Figura este

preluată din: Bajama, I.; Maškarić, K.; Lazar, G.; Tamaş, T.; Costinaş, C.; Barbu-Tudoran, L.; Pinzaru, S.C. Aged Biogenic Carbonates from Crustacean Waste: Structural and Functional Evaluation of Calibrated Fine Powders and Their Conversion into Phosphate Minerals. Materials 2025, 18, 5119. https://doi.org/10.3390/ma18225119

Analiza pulberilor prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)

Spectroscopia FT-IR a fost utilizată pentru analiza grupărilor funcționale și a eventualelor modificări chimice induse de procesul de măcinare. Toate cele patru grupe de pulberi au prezentat benzi caracteristice carbonatului de calciu, în principal calcitului și carbonatului de calciu amorf (ACC) (Figura 3.1.5). Un umăr spectral la 1483 cm^{-1} a indicat prezența ACC și s-a suprapus parțial cu benzile organice provenite de la proteinele și chitina reziduale. În ansamblu, spectrele au confirmat compoziția hibridă mineral–organică a materialului și nu au evidențiat diferențe majore între diferitele condiții de măcinare.

Spectrele FT-IR ale tuturor celor patru pulberi au prezentat benzi caracteristice atât componentelor anorganice, cât și celor organice (Figura 3.1.5). Semnale intense atribuite grupărilor carbonat au fost observate la 1401 cm^{-1} (vibrația de întindere asimetrică) și 873 cm^{-1} (vibrația de deformare în afara planului), confirmând conservarea fazei de calcit. O bandă largă în intervalul 3600–3200 cm^{-1} a fost asociată vibrațiilor de întindere O–H provenite de la grupările hidroxil de suprafață sau de la apa adsorbită, în timp ce benzile din jurul valorii de 1650 cm^{-1} au indicat prezența chitinei și a proteinelor reziduale (banda amidă I), confirmând natura hibridă a materialului.

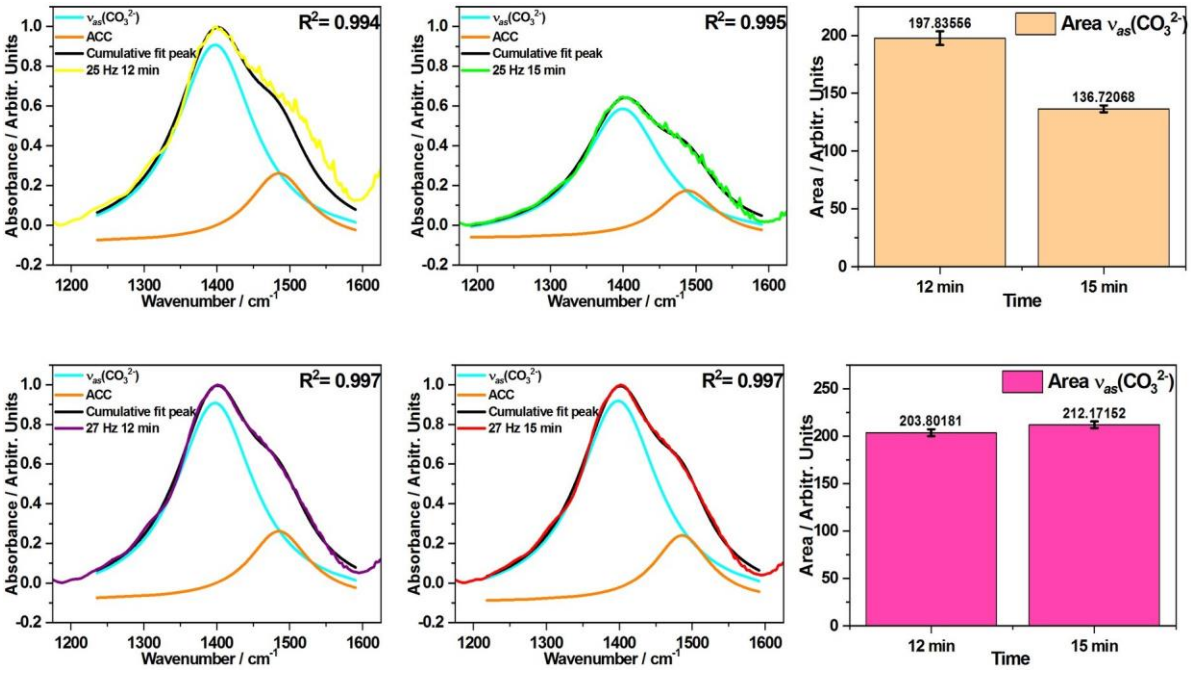


Figure 3.1.4. Deconvoluția benzii FT-IR din domeniul spectral 1200–1600 cm^{-1}, care cuprinde banda principală atribuită modului de vibrație ν_3 de întindere asimetrică a grupării carbonat (CO_3^{2-}), cu maxim la 1401 cm^{-1} (linie roșie), precum și contribuția carbonatului de calciu amorf (ACC) (linie verde), ale cărui caracteristici spectrale se modifică în funcție de timpul și frecvența măcinării cu bile. În partea dreaptă este prezentată comparația ariei benzii corespunzătoare modului ν_3 asim(CO_3^{2-}) pentru două durate distincte de măcinare, la frecvențele de 25 Hz și 27 Hz. Cea mai mare arie a benzii a fost înregistrată pentru proba măcinată la 27 Hz timp de 15 minute. Figura este preluată din: Bajama, I.; Maškarić, K.; Lazar, G.; Tamaş, T.; Costinaş, C.; Barbu-Tudoran, L.; Pinzaru, S.C. Aged Biogenic Carbonates from Crustacean Waste: Structural and Functional Evaluation of Calibrated Fine Powders and Their Conversion into Phosphate Minerals. Materials 2025, 18, 5119. https://doi.org/10.3390/ma18225119.

Spectroscopia micro-Raman a pulberilor îmbătrânite

Spectroscopia Raman (excitație la 532 nm) a fost utilizată pentru analiza fazelor minerale și a pigmenților nativi prezenți în pulberile măcinate (Figurile 3.1.7). Benzile caracteristice carotenoizilor, în special banda de întindere C=C situată la aproximativ 1513 cm^{-1}, au fost conservate în toate pulberile analizate și au prezentat o corespondență foarte bună cu

spectrele obținute pentru carapacele proaspete și pentru astaxantina pură, indicând o stabilitate remarcabilă a pigmenților pe termen lung, în ciuda proceselor de îmbătrânire a materialului.

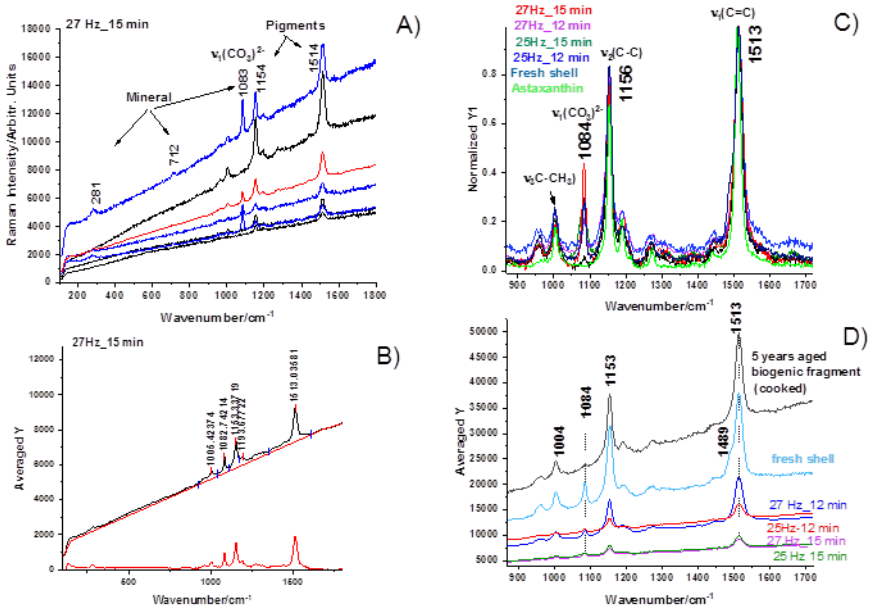


Figure 3.1.5. Spectre micro-Raman excitate la 532 nm ale celor patru pulberi obținute prin măcinarea în condiții diferite a materialului biogenic îmbătrânit. (A) Spectre Raman brute reprezentative (27 Hz timp de 15 min) și spectrul mediu corespunzător (linie roșie); se observă particule cu semnal Raman de rezonanță puternic al carotenoizilor (linii negre) și particule la care predomină benzile caracteristice calcitului (linie albastră). (B) Spectru Raman brut al unei particule de pulbere selectate aleatoriu, care evidențiază simultan benzile caracteristice calcitului și pigmentului astaxantină. (C) Comparația semnalelor Raman pentru cele patru pulberi obținute la 25 Hz timp de 12 min, 25 Hz timp de 15 min, 27 Hz timp de 12 min și 27 Hz timp de 15 min, raportate la semnalul Raman de rezonanță al astaxantinei pure (linie verde) și la semnalul materialului biogenic proaspăt (linie albastru deschis). (D) Detaliu al domeniului spectral 900–1700 cm^{-1} din spectrele medii brute ale celor patru pulberi, comparate cu semnalul provenit de la un fragment de carapace îmbătrânită (nemăcinată) și de la un fragment proaspăt (linie albastru deschis), sugerând o ușoară lărgire a benzii caracteristice carotenoizilor. Figura este preluată din: Bajama, I.; Maškarić, K.; Lazar, G.; Tamaş, T.; Costinaş, C.; Barbu-Tudoran, L.; Pinzaru, S.C. Aged Biogenic Carbonates from Crustacean Waste: Structural and Functional Evaluation of Calibrated Fine Powders and

Their Conversion into Phosphate Minerals. Materials 2025, 18, 5119. https://doi.org/10.3390/ma18225119

Analiza prin împrăștierea dinamică a luminii (DLS)

Distribuția dimensiunii particulelor a fost analizată prin tehnica de împrăștiere dinamică a luminii (Dynamic Light Scattering – DLS) pe dispersii netratate, pentru a păstra polidispersitatea naturală a pulberilor obținute prin măcinare cu bile. Rezultatele (Figura 3.1.8) au evidențiat două maxime dominante, situate în jurul valorilor de ~255 nm și ~1290 nm, indicând coexistența particulelor fine și a agregatelor de dimensiuni mai mari. Un al treilea maxim, trunchiat, în apropierea valorii de 5500 nm, a sugerat prezența unor particule foarte mari, predispuse la sedimentare.

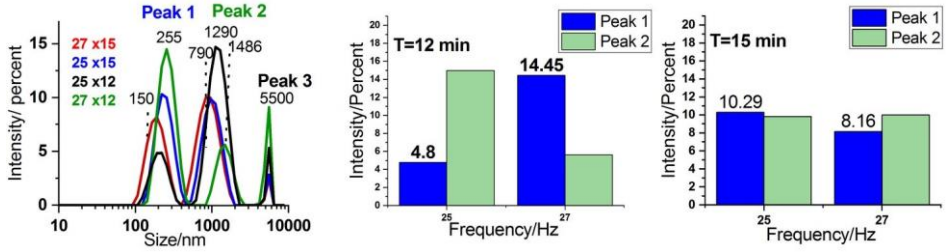


Figure 3.1.6. Analiza prin împrăștierea dinamică a luminii (DLS) a pulberilor obținute din carapace de crab măcinate în diferite condiții: (a) suprapunerea spectrelor DLS pentru toate probele măcinate la 27 Hz timp de 15 min, 25 Hz timp de 15 min, 25 Hz timp de 12 min și 27 Hz timp de 12 min; (b) diagramă cu coloane care evidențiază dependența intensității maximelor de frecvența de măcinare pentru o durată de 12 min și (c) pentru o durată de 15 min. Figura este preluată din: Bajama, I.; Maškarić, K.; Lazar, G.; Tamaş, T.; Costinaş, C.; Barbu-Tudoran, L.; Pinzaru, S.C. Aged Biogenic Carbonates from Crustacean Waste: Structural and Functional Evaluation of Calibrated Fine Powders and Their Conversion into Phosphate Minerals. Materials 2025, 18, 5119. https://doi.org/10.3390/ma18225119.

3.2 Conversia calcitului biogenic îmbătrânit în minerale fosfatice

Pulberile au fost tratate cu acid fosforic, conform stoechiometriei necesare conversiei în hidroxiapatită. Adăugarea acidului, picătură cu picătură, pentru a preveni pierderea de material, a declanșat o reacție efervescentă. Microscopia optică a evidențiat formarea rapidă a cristalelor de brushit pe suprafața calcitului, proces care s-a produs aproape instantaneu în condiții ambientale.

Figure 3.2.1. Reacția rapidă de conversie la adăugarea acidului fosforic în carbonatul biogenic, cu formarea instantanee a cristalelor de brushit (mineral hidratat de fosfat de calciu).

Analiza FT-Raman a materialului inițial și a produselor de conversie

Utilizând excitația FT-Raman ne-rezonantă la 1064 nm, spectrele FT-Raman au permis evidențierea clară atât a componentelor minerale, cât și a celor organice, cu un nivel minim de fluorescență. După tratamentul cu acid fosforic, apariția unor noi benzi caracteristice fosfaților la 986 și 879 cm^{-1} a confirmat formarea brushitului ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) (Figura 3.2.2B). În mod important, benzile caracteristice carotenoizilor la 1151 și 1515 cm^{-1} s-au păstrat în produșii de reacție, demonstrând conservarea pigmenților bioactivi pe parcursul transformării. Compararea raportului dintre intensitatea benzii fosfatului (986 cm^{-1}) și cea a carbonatului (1083 cm^{-1}) a evidențiat o eficiență de conversie mai ridicată pentru probele supuse unor condiții de măcinare mai intense, reflectând reactivitatea crescută a particulelor de dimensiuni

mai mici. În ansamblu, brushitul a reprezentat faza predominantă în toate probele, confirmând conversia cu succes a calcitului biogenic îmbătrânit în fosfat de calciu, concomitent cu păstrarea componentelor organice.

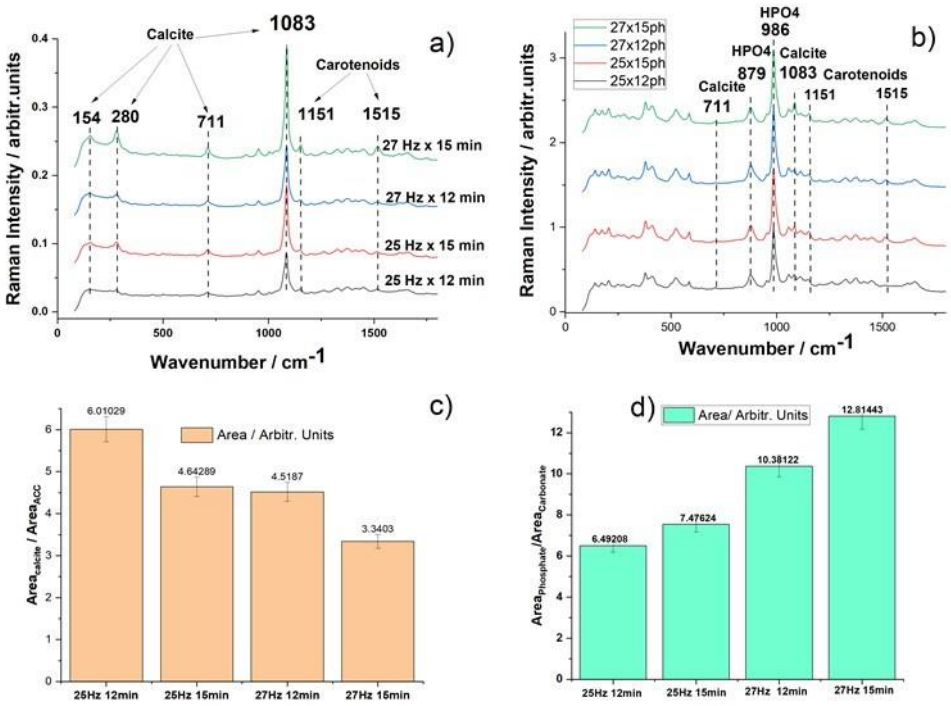


Figure 3.2.2. (a) Spectre FT-Raman ale pulberilor provenite din carapace de crustacee îmbătrânite, obținute în diferite condiții de frecvență și timp de măcinare; (b) spectrele produselor de conversie, evidențiind benzile dominante ale brushitului ($CaHPO_4{\cdot}2H_2O$), urme reziduale de calcit și benzile suplimentare caracteristice carotenoizilor, indicate în figură; (c) reprezentarea raportului dintre aria benzilor calcit/ACC în pulberile inițiale și (d) raportul fosfat/carbonat în produsul final, calculat utilizând banda HPO_4 la 986 cm^{-1} și banda carbonatului la 1083 cm^{-1}. Figura este preluată din: Bajama, I.; Maškarić, K.; Lazar, G.; Tamaş, T.; Costinaş, C.; Barbu-Tudoran, L.; Pinzaru, S.C. Aged Biogenic Carbonates from Crustacean Waste: Structural and Functional Evaluation of Calibrated Fine Powders and Their Conversion into Phosphate Minerals. Materials 2025, 18, 5119. https://doi.org/10.3390/ma18225119.

Analiza produsului de conversie prin difracție de raze X (XRD)

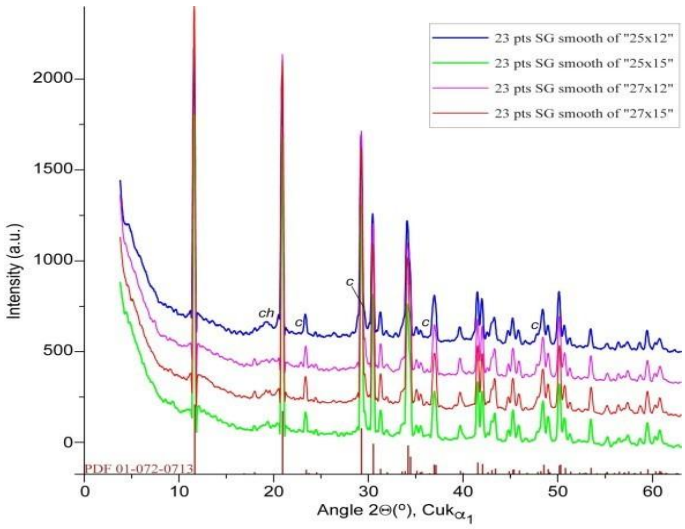


Figure 3.2.3. Difractograme XRD ale pulberilor de calcit biogenic după tratamentul cu acid fosforic, comparate cu modelul de brushit (hidrogenortofosfat de calciu dihidrat) din fișierul PDF 01-0720713 [36]. Vârfurile marcate au fost atribuite chitinei (ch) și calcitului nereacționat (c). Figura este preluată din: Bajama, I.; Maškarić, K.; Lazar, G.; Tamaş, T.; Costinaş, C.; Barbu-Tudoran, L.; Pinzaru, S.C. Aged Biogenic Carbonates from Crustacean Waste: Structural and Functional Evaluation of Calibrated Fine Powders and Their Conversion into Phosphate Minerals. Materials 2025, 18, 5119. https://doi.org/10.3390/ma18225119.

Analiza XRD (Figura 3.2.3) a confirmat transformarea calcitului biogenic în brushit ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$), evidențiată prin dispariția maximelor caracteristice calcitului și apariția reflexiilor specifice brushitului, în concordanță cu datele de referință ICDD. Conversia s-a realizat eficient în toate probele prin schimb ionic între calciu și fosfat, conducând la formarea unei faze cristaline stabile, fără amorfizare semnificativă. Prezența unor maxime de difracție bine definite indică păstrarea unui grad ridicat de cristalinitate, aspect avantajos pentru aplicații biomedicale, precum materialele destinate regenerării osoase. Aceste rezultate demonstrează că deșeurile de calcit biogenic îmbătrânit pot reprezenta precursori sustenabili pentru obținerea biomaterialelor funcționale pe bază de fosfați.

Analiza SEM-EDX

O analiză comparativă a rapoartelor elementare obținute prin măsurători EDX este prezentată în Figura 3.2.4. Datele evidențiază rapoartele fosfor/calciu (P) și calciu/carbon (Ca) pentru produșii de brushit obținuți din pulberi măcinate la frecvențe de 25 Hz și 27 Hz, pentru timpi de măcinare de 12 și 15 minute. Compararea raporturilor fosfor/calciu și calciu/carbon calculate din datele EDX ale produsului de reacție (brushit), corespunzătoare celor patru loturi măcinate la 25 Hz timp de 12 min, 25 Hz timp de 15 min, 27 Hz timp de 12 min și 27 Hz timp de 15 min arata ca cel mai mare raport P:Ca de 74,3% pentru condițiile de reacție date a fost atins pentru lotul (25 Hz_12 min), urmat de 67,5% pentru (25 Hz_15 min) și 58% și 59% pentru loturile (27 Hz_12 min și 27 Hz_15 min). Aceste rezultate, deși semicantitative, se datorează limitărilor tehnicii pentru micro-suprafețe aleatorii; cu toate acestea, ele sunt validate de rezultatele spectroscopiei Raman , care indică benzile brushitului cu cea mai mare intensitate din spectre înregistrate pe mineralele fosfatice din același lot de carbonat. Astfel, se sugerează că măcinarea excesivă cu bile nu ar duce neapărat la un raport de conversie mai bun, ci mai degrabă pentru fiecare lot, un set optim de timp-frecvență ar fi corelat cu condițiile de reacție optimizate.

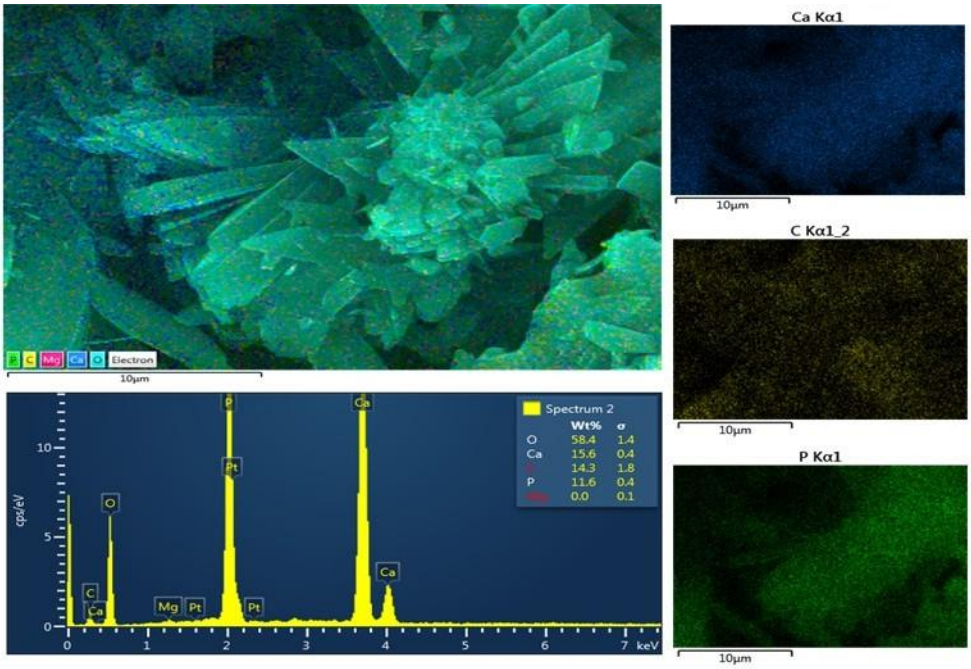


Figure 3.2.4. Imagine SEM reprezentativă a mineralului fosfatic, împreună cu spectrul EDX și hărțile de distribuție elementară (suprapunere și distribuții individuale pentru P, Ca și C) corespunzătoare morfologiei mineralului fosfatic obținut din pulbere biogenica măcinată la 25 Hz timp de 12 minute. Figura este preluată din: Bajama, I.; Maškarić, K.; Lazar, G.; Tamaş, T.; Costinaş, C.; Barbu-Tudoran, L.; Pinzaru, S.C. Aged Biogenic Carbonates from Crustacean Waste: Structural and Functional Evaluation of Calibrated Fine Powders and Their Conversion into Phosphate Minerals. Materials 2025, 18, 5119. https://doi.org/10.3390/ma18225119.

Concluzii

În ciuda procesului îndelungat de îmbătrânire, carotenoizii încorporați în matricea minerală poroasă s-au conservat remarcabil, păstrându-și potențialul bioactiv concomitent cu reactivitatea minerală. Analizele combinate Raman, FT-IR, XRD, DLS și SEM-EDX au demonstrat că măcinarea a indus doar modificări subtile și controlabile, calcitul rămânând faza minerală predominantă.

Natura hibridă mineral–organică a pulberilor susține utilizarea acestora în aplicații de adsorbție a poluanților și remediere a mediului. Conversia cu succes în brushit demonstrează, de asemenea, potențialul lor ca precursori pentru biomateriale destinate aplicațiilor biomedicale. Un aspect deosebit de important este faptul că

pigmenții carotenoidici au rămas stabili chiar și după transformarea în fosfat de calciu, sugerând posibilitatea dezvoltării unor biominerale îmbogățite cu antioxidanți. În ansamblu, măcinarea calibrată cu bile permite valorificarea sustenabilă a deșeurilor biogenice marine îmbătrânite în materiale funcționale, în concordanță cu principiile economiei circulare și ale bioeconomiei albastre.

4 Analiza SERS pentru adsorptia antibioticelor, coloranților și metalelor din apele uzate tratate cu nanopulberi de carbonat biogenic

4.1 Controlul cantitativ prin SERS al apelor uzate și al proceselor de remediere utilizând carbonat biogenic

Monitorizarea poluanților din apele uzate necesită metode analitice care să fie atât sensibile, cât și capabile să asigure cuantificarea acestora în condiții complexe de mediu. Deși cromatografia convențională și spectrometria de masă oferă rezultate precise, acestea sunt adesea consumatoare de timp și costisitoare. Spectroscopia Raman amplificată de suprafață (Surface-Enhanced Raman Scattering – SERS) s-a impus ca o alternativă performantă, permițând detectarea cu sensibilitate și selectivitate ridicate, precum și controlul cantitativ al poluanților atunci când este integrată cu substraturi pe bază de carbonat biogenic [73,74].

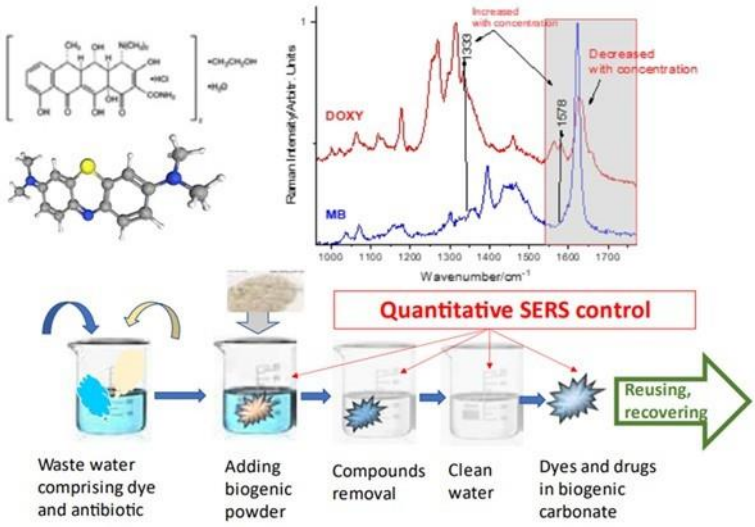


Fig. 4.1.1. Reprezentare grafică a conceptului de utilizare a tehnicii SERS ca instrument eficient pentru managementul și remedierea apelor uzate prin utilizarea pulberilor de carbonat biogenic.

Structura poroasă a acestor materiale oferă situsuri naturale de adsorbție, iar funcționalizarea cu nanoparticule de argint sau aur introduce „hot spot"-urile plasmonice necesare amplificării semnalului SERS. Antibiotice precum doxiciclina hiclat, o tetraciclină cu spectru larg care inhibă sinteza proteinelor bacteriene, pot perturba comunitățile microbiene esențiale din ecosistemele acvatice [68]. În mod similar, coloranții sintetici, precum albastrul de metilen, reduc pătrunderea luminii și activitatea fotosintetică și pot genera amine aromatice toxice și chiar cancerigene. Pentru evaluarea eficienței materialelor biogenice, în acest studiu au fost selectați trei poluanți reprezentativi:

Albastru de metilen – colorant sintetic model și fotosensibilizator.

Doxiciclină hiclat – antibiotic cu spectru larg, utilizat ca model pentru poluanții farmaceutici persistenți.

Champ 77 (WG) – fungicid/bactericid pe bază de cupru, utilizat pentru inhibarea dezvoltării agenților patogeni la culturile agricole.

4.2 Adsorbția doxiciclinei hiclat și a albastrului de metilen în carbonatul biogenic poros

Materiale și metode

Carbonatul biogenic a fost obținut din carapace de crab prin spălare, uscare și măcinare cu bile de înaltă energie, pentru obținerea unei distribuții uniforme a dimensiunii particulelor. Doxiciclina hiclat (DOXY) și albastrul de metilen (MB) au fost selectate ca poluanți model. Măsurătorile Raman au fost efectuate utilizând un spectrometru Renishaw InVia Reflex echipat cu un laser de excitație de 532 nm, inițial pe DOXY solid și pe soluții apoase de MB. Materialele utilizate sunt prezentate în Figura 4.2.1.

Pentru investigarea comportamentului de adsorbție și eliberare, au fost preparate tablete utilizând 3,68 g de carbonat biogenic. Tabletele cu DOXY au conținut aproximativ 93 mg de antibiotic adsorbit, în timp ce tabletele DOXY+MB au încorporat 52 mg de DOXY împreună cu albastru de metilen adsorbit. Analizele Raman, FT-IR și XRD au confirmat că în tabletele solide au fost detectate exclusiv semnalele caracteristice calcitului, indicând adsorbția eficientă a poluanților în matricea poroasă de carbonat biogenic.

Cinetica eliberării a fost monitorizată în apă distilată timp de șapte ore, prin colectarea probelor din supernatant la intervale de 30 de minute pentru analiza Raman. Modificările benzilor Raman caracteristice DOXY și MB au fost utilizate pentru cuantificarea profilurilor de eliberare, a capacității de retenție și a posibilelor interacțiuni dintre poluanți și suportul biogenic sustenabil.

Figure 4.2.1 (a) Pulbere biogenica proaspăt preparată; (b) cele trei soluții utilizate: DOXY 10%, MB 10^{-3} și DOXY 10% + MB 10^{-3}; (c) tableta DOXY+MB și tableta DOXY; (d) tabletă dispersată în apă; (e) spectrometrul Raman Renishaw InVia Reflex.

Rezultate și discuții

Analiza tabletelor încărcate cu DOXY și MB prin spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)

Analiza FT-IR a fost realizată pentru evaluarea caracteristicilor structurale și a interacțiunilor moleculare din tabletele alcătuite din carbonat biogenic încărcat cu doxiciclină (DOXY) și albastru de metilen (MB). Carbonatul biogenic netratat a prezentat benzile caracteristice calcitului la 712, 873 și 1415 cm^{-1}, care au rămas nemodificate în toate formulările de tablete, confirmând conservarea structurii carbonatului după încărcarea cu compușii activi. Nu au fost observate benzi vibraționale distincte corespunzătoare DOXY sau MB nici în tabletele care conțineau doar DOXY, nici în cele DOXY+MB, indicând faptul că substanțele active nu erau accesibile la suprafață, ci erau încapsulate în matricea poroasă de carbonat.

Tableta DOXY+MB mărunțită a prezentat doar variații spectrale minore, sugerând o expunere limitată a compușilor încapsulați, fără apariția unor semnale clare caracteristice DOXY sau MB.

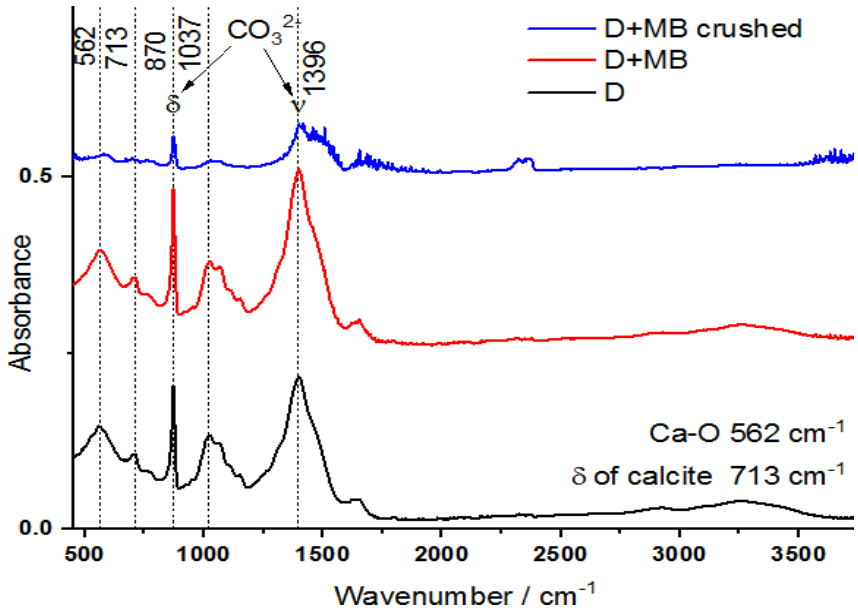


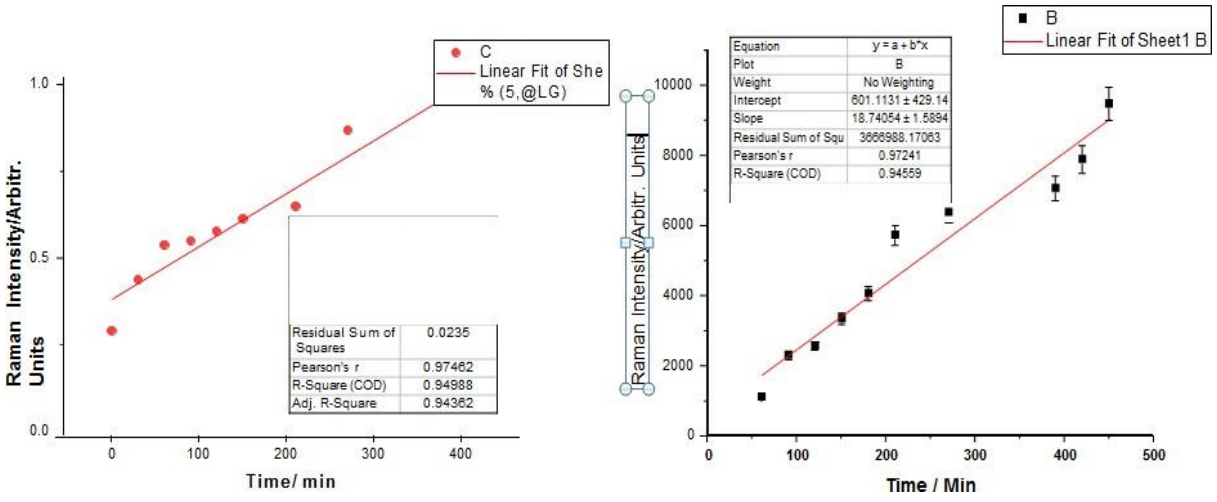
Figure 4.2.2 Spectre FT-IR ale tabletelor de carbonat biogenic încărcate cu doxiciclină (D, negru), doxiciclină în amestec cu albastru de metilen (D+MB, roșu) și amestecul mărunțit (D+MB mărunțit, albastru). Benzile caracteristice de absorbție sunt atribuite vibrației de întindere Ca–O la 562 cm^{-1}, modului de deformare δ al calcitului la 713 cm^{-1}, vibrațiilor grupării carbonat la 870 și 1037 cm^{-1} și vibrației de întindere asimetrică a CO_3^{2-} la 1396 cm^{-1}.

Eliberarea compușilor activi din tablete

Comportamentul de eliberare al doxiciclinei (DOXY) și al albastrului de metilen (MB) din tabletele de carbonat biogenic a fost investigat prin monitorizarea semnalelor lor caracteristice SERS în soluție apoasă pe o perioadă de 7–8 ore. DOXY a prezentat benzi intense la 1333 și 1578 cm^{-1}, iar eliberarea rapidă din prima oră a indicat o desorbție eficientă din matricea poroasă de carbonat. În schimb, MB a prezentat un semnal slab la 1623 cm^{-1} pe întreaga durată a experimentului, sugerând o eliberare mai lentă.

În cazul tabletelor DOXY+MB, prezența MB a influențat detectarea spectroscopică a DOXY, suprimând semnalele acestuia în etapele inițiale ale eliberării, în timp ce benzile caracteristice DOXY au devenit vizibile abia după aproximativ 6 ore. Intensitatea maximă a semnalelor a fost atinsă după aproximativ 35 de minute în

suspensia de 10 mL și după aproximativ 60 de minute în suspensia de 5 mL, demonstrând dependența cineticii de eliberare de volumul soluției.



(a) (b)

Figure 4.2.3 (a) Evoluția intensității benzii SERS a doxiciclinei la 1333 cm^{-1} în probe succesive din soluția eliberată pe parcursul experimentului de 7 ore cu tableta suspendată în apă, utilizând alicote de 10 µL soluție adăugate la 500 µL nanoparticule de argint (AgNPs). (b) Evoluția intensității benzii SERS a sistemului DOXY+MB la 1324 cm^{-1} în probe succesive din soluția eliberată în experimentul de 7 ore cu tableta suspendată în apă.

Concluzii

Acest studiu demonstrează potențialul carbonatului biogenic derivat din carapace de crab ca material multifuncțional pentru adsorbția și eliberarea controlată a compușilor activi. Analiza FT-IR a confirmat încorporarea cu succes a doxiciclinei (DOXY) și a albastrului de metilen (MB), concomitent cu păstrarea structurii de calcit a suportului, indicând încapsularea eficientă a compușilor în rețeaua poroasă a acestuia.

Monitorizarea prin SERS a evidențiat eliberarea dependentă de timp a ambilor compuși, DOXY generând semnale mai intense decât MB. În sistemele încărcate simultan cu cei doi compuși, detectarea întârziată și de intensitate mai redusă a MB

sugerează existența unor interacțiuni competitive care influențează cinetica procesului de eliberare.

4.3 SERS multiplex pentru tratarea apelor uzate utilizând pulberi biogenice cu capacitate ridicată de adsorbție a metalelor grele, antibioticelor și coloranților

Prezența simultană a antibioticelor, coloranților și metalelor grele în apele uzate reprezintă o provocare majoră pentru mediu datorită persistenței, toxicității și interacțiunilor reciproce dintre acești contaminanți. Aceste substanțe își pot influența reciproc adsorbția, mobilitatea și biodisponibilitatea, complicând atât monitorizarea, cât și procesele de remediere. De exemplu, antibiotice precum doxiciclina pot forma complecși cu ionii metalici, în timp ce coloranții pot concura pentru situsurile disponibile de adsorbție.

Înțelegerea acestor interacțiuni este esențială pentru proiectarea unor strategii eficiente de tratare a sistemelor contaminate cu mai mulți poluanți. În acest context, materialele biogenice obținute din deșeuri naturale reprezintă o alternativă sustenabilă, oferind structuri poroase adecvate pentru adsorbția poluanților și studiul interacțiunilor dintre aceștia. Astfel de materiale susțin dezvoltarea unor tehnologii ecologice pentru tratarea apelor uzate și permit evaluarea eficienței proceselor de remediere.

Materiale si metode

Pulberile biogenice au fost obținute prin măcinare controlată cu bile la frecvențe de 25 Hz și 27 Hz timp de 15 minute, pentru a evalua influența frecvenței de măcinare asupra proprietăților pulberilor. Ulterior, au fost preparate tablete compozite care conțineau 10% doxiciclină hiclat, albastru de metilen și fungicidul pe bază de cupru Champ 77, reprezentând contaminanți din categoria antibioticelor, coloranților și metalelor grele. O atenție deosebită a fost acordată obținerii unei distribuții omogene a compușilor activi în matricea poroasă de carbonat biogenic. Tabletele au fost

imersate în apă, iar comportamentul de eliberare a fost monitorizat timp de 9 ore în condiții controlate. Caracterizarea structurală a confirmat faptul că această abordare combinată permite corelarea cristalinității pulberilor cu performanța de eliberare a poluanților.

Rezultate

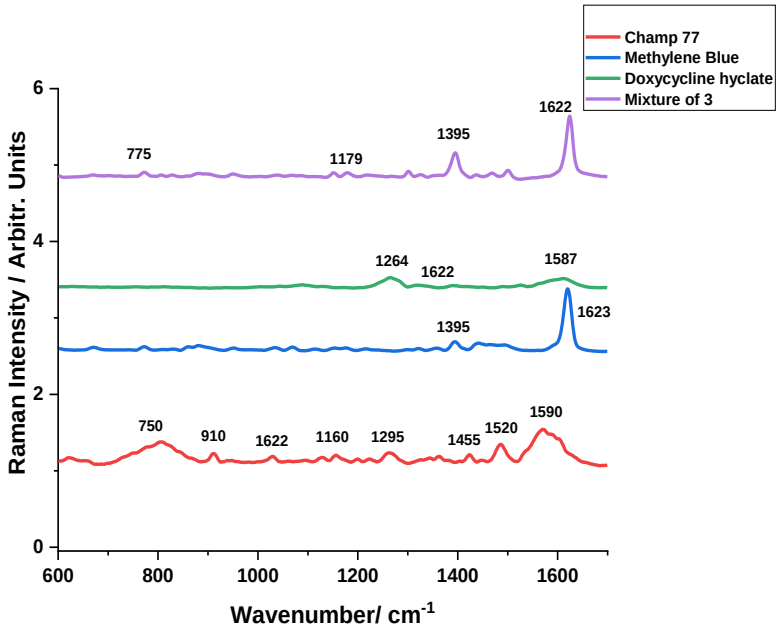


Figure 4.3.1 Spectre SERS ale fungicidului Champ 77, albastrului de metilen, doxiciclinei hiclat și ale amestecului acestora. Excitație: 633 nm pentru Champ 77 și amestecul celor trei compuși, respectiv 532 nm pentru albastru de metilen și doxiciclină.

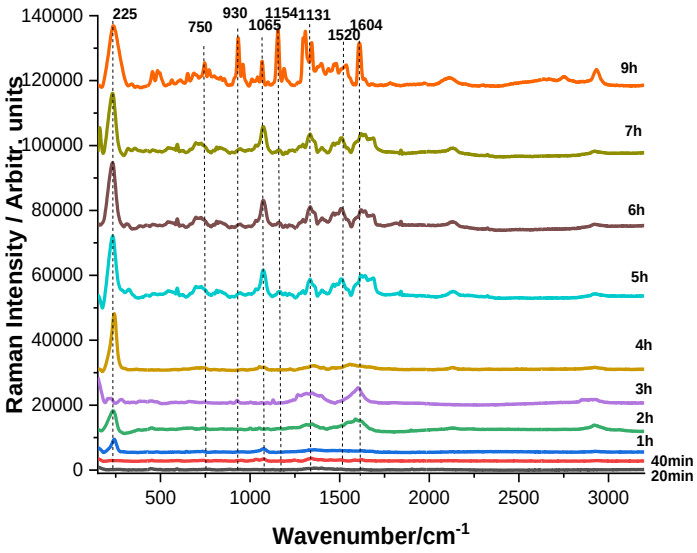


Figure 4.3.2 Spectre SERS ale soluției eliberate din tableta formulată cu pulbere biogenica măcinată la 25 Hz timp de 15 minute, încărcată cu DOXY, MB și Champ 77. Excitație: 633 nm.

Spectrele SERS ale doxiciclinei hiclat, albastrului de metilen (MB) și fungicidului Champ 77, precum și ale amestecurilor acestora, sunt prezentate în Figurile 4.3.1 și 4.3.2. Experimentele de eliberare realizate utilizând pulberi măcinate la 25 Hz și 27 Hz timp de 15 minute au evidențiat semnăturile vibraționale caracteristice ale compușilor, doxiciclina fiind monitorizată prin benzile de la 1333 cm^{-1} (25 Hz) și 1345 cm^{-1} (27 Hz) pe parcursul experimentului de eliberare desfășurat timp de 9 ore.

Doxiciclina a prezentat benzi intense la 1085, 1153, 1262, 1436, 1578 și 1623 cm^{-1}, în timp ce albastrul de metilen a evidențiat un maxim dominant la 1623 cm^{-1}, însoțit de benzi secundare în jurul valorilor de 1396 și 1436 cm^{-1}. În prezența fungicidului Champ 77, benzile doxiciclinei au prezentat variații de intensitate și ușoare deplasări spectrale, sugerând interacțiuni cu speciile de cupru, în timp ce spectrul albastrului de metilen a rămas practic neschimbat. Spectrele obținute pentru probele măcinate la 25 Hz au fost mai bine definite și au prezentat intensități mai mari comparativ cu cele măcinate la 27 Hz, indicând o calitate superioară a semnalului și o accesibilitate

crescută a situsurilor active, deși interacțiunile moleculare dintre compuși au rămas similare pentru ambele condiții de măcinare.

4.4 Adsorbția albastrului de metilen pe o membrana biogenica și adsorbția albastrului de metilen și a cristal violet pe patru tipuri de pulberi obținute în condiții diferite

4.4.1. Tehnici de spectroscopie Raman pentru monitorizarea recuperării albastrului de metilen din apele uzate utilizând o membrană biologică

Membranele epidermice de ceapă reprezintă materiale biogenice simple, ușor accesibile, cu potențial de utilizare în aplicații de remediere a mediului și biosenzori. Bogate în celuloză, hemiceluloză și pectină, aceste structuri biologice prezintă caracteristici moleculare specifice care facilitează atât caracterizarea structurală, cât și studiile de adsorbție. Cercetări anterioare au demonstrat eficiența biomaterialelor derivate din ceapă și a formelor lor carbonizate în aplicații de îndepărtare a coloranților și filtrare.

În această lucrare, membranele de ceapă au fost investigate ca platformă sustenabilă și cu cost redus pentru adsorbția albastrului de metilen din apele uzate, oferind totodată informații privind stabilitatea structurală și proprietățile de adsorbție ale materialelor biologice de origine vegetală.

Metodologie

Pregătirea probelor

Bulbii proaspeți de ceapă au fost decojiți pentru izolarea membranei epidermice interne, care a fost spălată cu apă distilată, uscată la aer și tăiată în fragmente uniforme pentru asigurarea reproductibilității experimentelor. Membranele (0,656 g)

au fost imersate în 30 mL soluție de albastru de metilen (MB) cu concentrația de 1 × 10^{-4} M, în condiții ambientale, pentru a permite adsorbția colorantului pe structura bogată în celuloză și pectină. Membranele au fost prelevate la intervale prestabilite (12 h, 23 h, 36 h, 74 h și 7 zile) și uscate ușor înainte de analiză, pentru monitorizarea în timp a comportamentului de adsorbție și a interacțiunilor dintre colorant și material.

Rezultate

Microscopia optică a evidențiat modificări morfologice progresive ale membranei de ceapă în timpul expunerii la albastru de metilen. După 12 ore, membrana și-a păstrat structura celulară uniformă, în timp ce după 23 de ore au fost observate primele agregări ale colorantului la suprafață, indicând debutul procesului de adsorbție. După 74 de ore s-a constatat o acumulare mai pronunțată a pigmentului la nivelul joncțiunilor celulare, iar după 7 zile membrana a prezentat o colorare uniformă și intensă. Aceste observații confirmă adsorbția progresivă a albastrului de metilen, cu o acumulare semnificativă după perioade îndelungate de expunere.

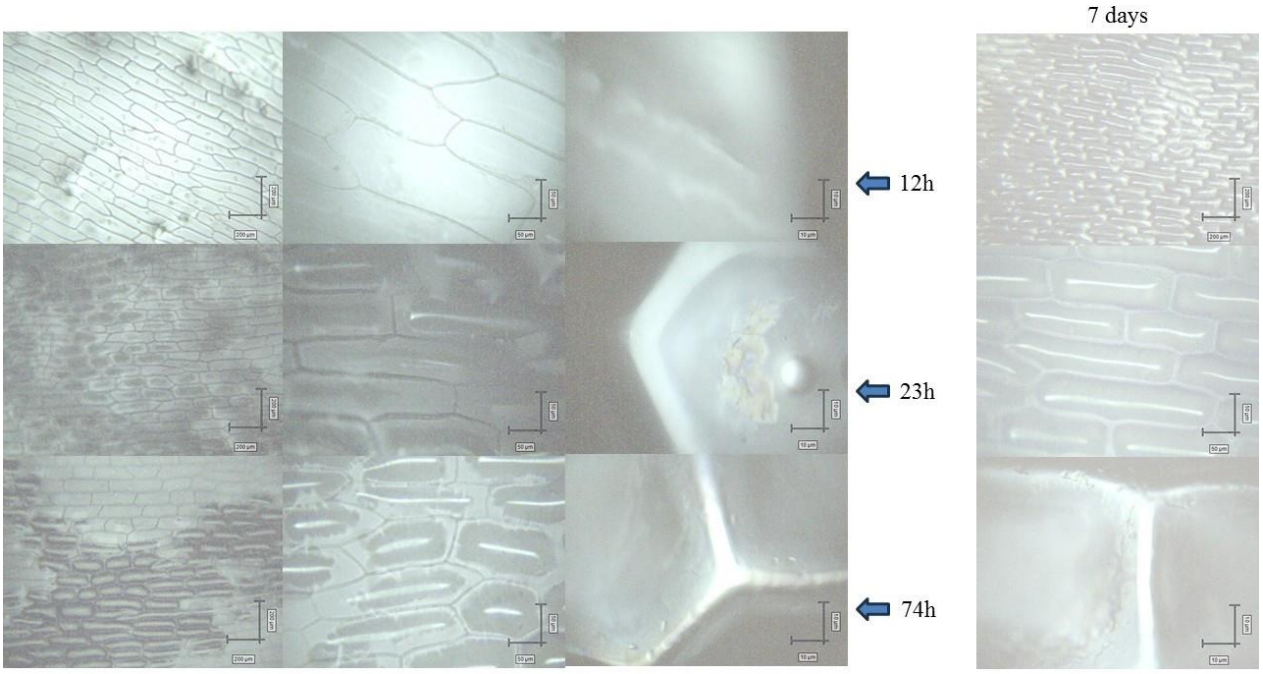


Figure 4.4.1.1. Imagini ale membranei de ceapă obținute prin microscopie optică utilizând obiective de 5×,20× și 100×,pentru timpi de expunere de 12 h, 23 h, 74 h și 7z.

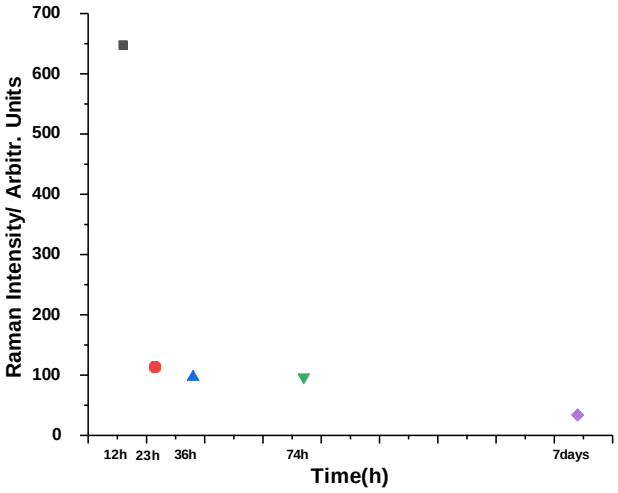


Fig. 4.4.1.2 Evoluția în timp a intensității benzii Raman a albastrului de metilen la 1623 cm^{-1}, măsurată după 12 h, 23 h, 36 h, 74 h și 7 zile de incubare în suspensia conținând membrana biogenica.

Figure 4.4.1.2 ilustrează evoluția în timp a benzii Raman caracteristice albastrului de metilen (MB) la 1623 cm^{-1} în timpul incubării în suspensia cu membrană biogenică. Banda de la 1623 cm^{-1}, atribuită vibrației de întindere a legăturilor aromatice C–C ale MB, a prezentat o scădere progresivă a intensității în timp. Această tendință reflectă diminuarea treptată a amplificării SERS, pe măsură ce moleculele de MB, inițial adsorbite la suprafața membranei și accesibile „hot spot”-urilor plasmonice, au devenit din ce în ce mai imobilizate în matricea membranei. Aceste rezultate confirmă faptul că tehnica SERS poate monitoriza eficient interacțiunile dintre colorant și membrană și poate furniza informații privind redistribuirea și stabilizarea dinamică a moleculelor în structurile biogenice.

4.4.2 Adsorbția cristal violet și a albastrului de metilen pe carbonatul biogenic

Cristalul violet(CV) și albastrul de metilen (MB) sunt coloranți cationici utilizați pe scară largă, caracterizați prin persistență ridicată în mediu și toxicitate potențială, ceea ce face ca îndepărtarea lor din apele uzate să reprezinte o provocare importantă.

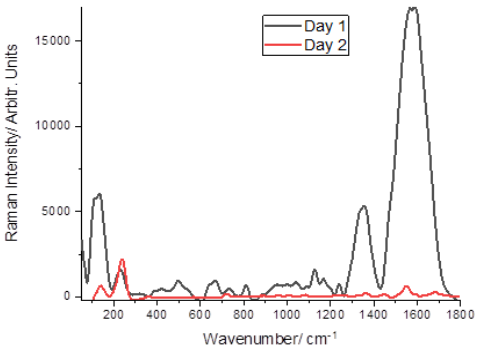
Pentru evaluarea procesului de adsorbție a coloranților, a fost preparată o soluție mixtă conținând $0,8 \times 10^{-5}$ M MB și $0,4 \times 10^{-5}$ M CV, care a fost combinată cu suspensii de carbonat biogenic obținute în diferite condiții de măcinare (25 și 27 Hz, timp de 12 și 15 minute). În fiecare experiment au fost utilizate 0,5 g de pulbere, corespunzând la aproximativ 0,816 mg CV și 0,00128 mg MB per probă.

Amestecurile au fost menținute în condiții statice, la temperatura camerei, pentru a reproduce sisteme pasive de remediere. Analizele spectroscopice efectuate înainte și după tratament au fost utilizate pentru evaluarea eficienței adsorbției și a interacțiunilor dintre coloranți și carbonatul biogenic.

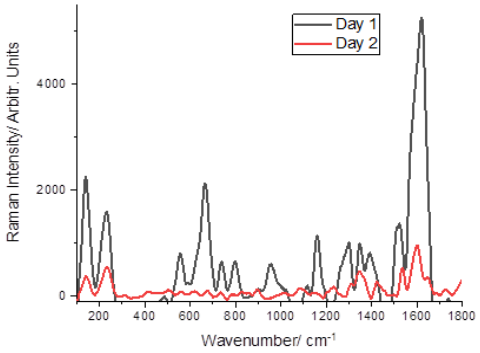
Rezultate

În prima zi, toate probele au prezentat benzi Raman intense caracteristice albastrului de metilen și cristal violet, confirmând prezența moleculelor de colorant adsorbite pe suprafața carbonatului biogenic. Reducerea pronunțată a intensității semnalelor observată în cea de-a doua zi a indicat o adsorbție eficientă a coloranților și posibile procese de degradare, performanța adsorbției îmbunătățindu-se odată cu creșterea frecvenței și duratei măcinării.

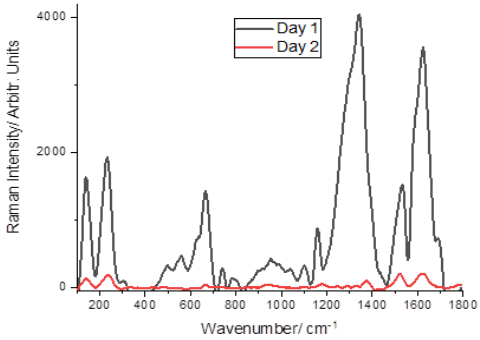
Pulberea procesată la 27 Hz timp de 15 minute a prezentat cea mai puternică diminuare a semnalului, în concordanță cu o adsorbție superioară determinată de creșterea suprafeței specifice și reducerea dimensiunii particulelor. În schimb, proba măcinată la 25 Hz timp de 12 minute a păstrat semnale ale coloranților ușor mai intense. Aceste rezultate demonstrează eficiența pulberilor de carbonat biogenic în îndepărtarea coloranților organici și evidențiază importanța condițiilor de măcinare în optimizarea performanței procesului de adsorbție.



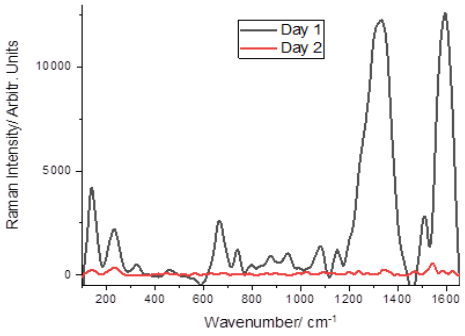
25Hz x 12min



27Hz x 12min



25Hz x 15min



27Hz x 15min

Figure 4.4.2.1. Spectre SERS ale amestecurilor de albastru de metilen și cristal violet înregistrate pentru patru loturi diferite de pulberi de carbonat biogenic preparate în condiții calibrate de măcinare cu bile: (a) 25 Hz × 12 min, (b) 25 Hz × 15 min, (c) 27 Hz × 12 min și (d) 27 Hz × 15 min. În fiecare reprezentare sunt comparate spectrele înregistrate după 1 zi (negru) și după 2 zile (roșu) de expunere.

Concluzii și perspective

Această teză a demonstrat că carapacele de crustacee îmbătrânite reprezintă o sursă valoroasă de carbonați biogenici, cu un potențial semnificativ pentru aplicații în domeniul protecției mediului și biomedical. Deși sunt considerate în mod obișnuit deșeuri, aceste materiale își păstrează compoziția complexă alcătuită din carbonat de calciu, matrice organică și pigmenți carotenoidici, care rămân stabili chiar și după perioade îndelungate de depozitare. Analizele spectroscopice și structurale au confirmat conservarea fazei de calcit și persistența carotenoizilor, evidențiind rolul

protector al matricei organo-minerale și conferind materialului o valoare funcțională suplimentară asociată proprietăților antioxidante.

Măcinarea controlată cu bile a indus modificări favorabile, incluzând reducerea dimensiunii particulelor și creșterea suprafeței specifice, fără a compromite integritatea fazei minerale. Aceste transformări structurale au îmbunătățit capacitatea de adsorbție și reactivitatea materialului, demonstrând că procesarea mecanică permite adaptarea eficientă a carbonaților biogenici pentru aplicații specifice. Conversia cu succes a pulberilor măcinate în brushit a confirmat suplimentar potențialul acestora ca precursori pentru biomateriale, iar detectarea componentelor organice conservate sugerează posibilitatea dezvoltării unor materiale fosfatice multifuncționale cu bioactivitate îmbunătățită.

Capacitatea de adsorbtie a pulberilor a fost validată prin studii de adsorbție asupra coloranților, antibioticelor și compușilor pe bază de cupru. Rezultatele au demonstrat o îndepărtare eficientă a poluanților, însoțită de dovezi spectroscopice privind interacțiunile moleculare, condițiile de măcinare influențând eficiența adsorbției prin modificarea suprafeței specifice. Aceste rezultate susțin utilizarea carbonaților derivați din carapace de crustacee ca sorbanți sustenabili, cu cost redus, pentru tratarea apelor uzate și monitorizarea poluanților.

În ansamblu, această lucrare aduce contribuții atât științifice, cât și practice, demonstrând rezistența structurală a carapacelor îmbătrânite, posibilitatea ajustării proprietăților acestora prin procesare mecanică și aplicabilitatea lor multifuncțională ca adsorbanți și precursori pentru biomateriale. Deși sunt necesare studii suplimentare pentru evaluarea scalabilității și a performanței în sisteme complexe, rezultatele obținute stabilesc o bază solidă pentru valorificarea circulară a deșeurilor provenite din carapace. În concluzie, carapacele îmbătrânite de crustacee pot fi reinterpretate ca o resursă stabilă și adaptabilă, capabilă să susțină dezvoltarea de materiale sustenabile, remedierea mediului și viitoare inovații în domeniul biomedical.

References:

[1] T. aus der Beek, F.-A. Weber, A. Bergmann, S. Hickmann, I. Ebert, A. Hein, and A. Küster, "Pharmaceuticals in the environment—Global occurrences and perspectives," Environ. Toxicol. Chem., vol. 35, no. 4, pp. 823 –835, 2016, doi: 10.1002/etc.3339.

[2] K. Kümmerer, "The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use—Present knowledge and future challenges," J. Environ. Manage., vol. 90, no. 8, pp. 2354–2366, 2009, doi: 10.1016/j.jenvman.2009.01.023.

[3] B. Petrie, R. Barden, and B. Kasprzyk-Hordern, "A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations," Water Res., vol. 72, pp. 3 –27, 2015, doi: 10.1016/j.watres.2014.08.053.

[4] A. B. A. Boxall, "Pharmaceuticals and personal care products in the environment: What are the big questions?," Environ. Health Perspect., vol. 122, no. 5, pp. 513–521, 2014, doi: 10.1289/ehp.1307667.

[5] S. R. Hughes, P. Kay, and L. E. Brown, "Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical data sets collected from river systems," Environ. Sci. Technol., vol. 47, no. 2, pp. 661–677, 2013, doi: 10.1021/es3030148.

[6] D. J. Lapworth, N. Baran, M. E. Stuart, and R. S. Ward, "Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence," Environ. Pollut., vol. 163, pp. 287–303, 2012, doi: 10.1016/j.envpol.2011.12.034.

[7] A. J. Watkinson, E. J. Murby, D. W. Kolpin, and S. D. Costanzo, "Antibiotic-resistant bacteria in sewage treatment plants: A novel pathway for resistance spread?," Water Res., vol. 43, no. 3, pp. 863–871, 2009, doi: 10.1016/j.watres.2008.11.021.

[8] R. Zhang, S. Tang, L. Wang, Z. Zhou, and Z. Guo, "Occurrence, sources, and risks of antibiotics in the environment," Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., vol. 51, no. 22, pp. 2511–2545, 2021, doi: 10.1080/10643389.2020.1807452.

[9] C. G. Daughton and T. A. Ternes, “Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change?,” Environ. Health Perspect., vol. 107, suppl. 6, pp. 907–938, 1999, doi: 10.1289/ehp.99107s6907.

[10] L. Rizzo, et al., “Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic-resistant bacteria and genes spread into the environment,” Sci. Total Environ., vol. 447, pp. 345–360, 2013, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.01.032.

[11] FAO, The State of World Fisheries and Aquaculture. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2018.

[12] S. K. Kim and E. Mendis, “Bioactive compounds from marine processing byproducts – A review,” Food Res. Int., vol. 39, no. 4, pp. 383–393, 2006, doi: 10.1016/j.foodres.2005.10.010.

[13] L. Addadi, S. Raz, and S. Weiner, “Taking advantage of disorder: Amorphous calcium carbonate and its roles in biomineralization,” Adv. Mater., vol. 15, no. 12, pp. 959–970, 2003, doi: 10.1002/adma.200300381.

[14] H. Ehrlich, Biomimetic and Bioinspired Materials: Structure and Applications. Berlin: Springer, 2010.

[15] T. Nagai, N. Izumi, T. Ishii, T. Hattori, and N. Kanamori, “Preparation and characterization of chitin and chitosan from crab shell waste,” Polym. Degrad. Stab., vol. 91, no. 2, pp. 314–320, 2006, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.05.020.

[16] J. Venkatesan, et al., “Chitin and chitosan from marine organisms: A review,” Food Hydrocoll., vol. 38, pp. 24–30, 2014, doi: 10.1016/j.foodhyd.2013.11.003.

[17] J. Blau, “Blue bioeconomy—A new wave of innovation,” Mar. Policy, vol.123, p. 104310, 2021, doi: 10.1016/j.marpol.2020.104310.

[18] S. Weiner and P. M. Dove, “An overview of biomineralization processes and the problem of the vital effect,” Rev. Mineral. Geochem., vol. 54, no. 1, pp. 1–29, 2003, doi: 10.2113/0540001.

[19] N. Nassif, et al., “Amorphous and crystalline calcium carbonate nanoparticles:

Preparation, characterization, and application," J. Mater. Chem., vol. 15, no. 35–36, pp. 3628–3636, 2005, doi: 10.1039/b504465a.

[20] F. C. Meldrum and H. Cölfen, "Controlling mineral morphologies and structures in biological and synthetic systems," Chem. Rev., vol. 108, no. 11, pp. 4332–4432, 2008, doi: 10.1021/cr8002856.

[21] Z. Chen, et al., "Biomineralization inspired material design for environmental remediation," Acc. Chem. Res., vol. 49, no. 4, pp. 442 –451, 2016, doi: 10.1021/acs.accounts.5b00544.

[22] T. H. Silva, et al., "Marine origin collagens and its potential applications," Mar. Drugs, vol. 12, no. 12, pp. 5881–5901, 2012, doi: 10.3390/md12125881.

[23] Z. Li, et al., "Porous calcium carbonate microparticles as carriers for drug delivery," J. Mater. Chem. B, vol. 5, no. 18, pp. 3531–3541, 2017, doi: 10.1039/c7tb00346g.

[24] A. Arakaki, et al., "Biomineralization-inspired material synthesis," MRS Bull., vol. 40, no. 6, pp. 509–516, 2015, doi: 10.1557/mrs.2015.113.

[25] P. Baláž, Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering.Berlin: Springer, 2008.

[26] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," Prog. Mater. Sci., vol. 46, no. 1–2, pp. 1–184, 2001, doi: 10.1016/S0079-6425(99)00010-9.

[27] V. V. Boldyrev, "Mechanochemistry and mechanical activation of solids," Russ. Chem. Rev., vol. 75, no. 3, pp. 177–189, 2006, doi: 10.1070/RC2006v075n03ABEH001205.

[28]D. A. Long, The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules. Chichester: Wiley, 2002.

[29] E. Smith and G. Dent, Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach. Chichester: Wiley, 2005.

[30] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, and C. W. Brown, Introductory Raman Spectroscopy. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 2003.

[31] J. De Gelder, K. De Gussem, P. Vandenabeele, and L. Moens, "Reference database of Raman spectra of biological molecules," J. Raman Spectrosc., vol. 38, no. 9, pp. 1133–1147, 2007, doi: 10.1002/jrs.1734.

[32] J. Jehlička and H. G. M. Edwards, "Raman spectroscopy as a tool for the non-destructive identification of organic minerals in the geological record," Org. Geochem., vol. 39, no. 4, pp. 371–386, 2008, doi: 10.1016/j.orggeochem.2007.11.004.

[33] P. Matousek and M. D. Morris, Emerging Raman Applications and Techniques in Biomedical and Pharmaceutical Fields. Springer Series in Optical Sciences, vol. 168. Berlin: Springer, 2010.

[34] M. Fan, G. F. S. Andrade, and A. G. Brolo, "A review on the fabrication of substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry," Anal. Chim. Acta, vol. 1097, pp. 1 –29, 2020, doi: 10.1016/j.aca.2019.11.049.

[35] D. Cialla-May, et al., "Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): Progress and trends," Anal. Bioanal. Chem., vol. 409, no. 27, pp. 641 –657, 2017, doi: 10.1007/s00216-017-0180-z.

[36] L. Guerrini and D. Graham, "Molecularly-mediated assemblies of plasmonic nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering applications," Chem. Soc. Rev., vol. 41, no. 21, pp. 7085–7107, 2012, doi: 10.1039/c2cs35117a.

[37] K. Choi, D. Kim, J. Kim, and P. Kim, "Risk assessment of antibiotics detected in Korean aquatic environments," Ecotoxicol. Environ. Saf., vol. 71, no. 1, pp. 168–175, 2008, doi: 10.1016/j.ecoenv.2007.08.017.

[38] A. K. Sarmah, M. T. Meyer, and A. B. A. Boxall, "A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics in the environment," Chemosphere, vol. 65, no. 5, pp. 725 –759, 2006, doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.03.026.

[39] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, and P. Nigam, "Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative," Bioresour. Technol., vol. 77, no. 3, pp. 247 –255, 2001, doi: 10.1016/S0960-8524(00)00080-8.

[40] E. Forgacs, T. Cserháti, and G. Oros, "Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review," Environ. Int., vol. 30, no. 7, pp. 953–971, 2004, doi: 10.1016/j.envint.2004.02.001.

[41] M. Komarek, V. Cadkova, D. Chrastny, F. Bordas, and J. Bollinger, "Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects," Environ. Int., vol. 36, no. 1, pp. 138–151, 2010, doi: 10.1016/j.envint.2009.09.007.

[42] T. aus der Beek, F.-A. Weber, A. Bergmann, S. Hickmann, I. Ebert, A. Hein, and A. Küster, "Pharmaceuticals in the environment—Global occurrences and perspectives," Environ. Toxicol. Chem., vol. 35, no. 4, pp. 823 –835, 2016, doi: 10.1002/etc.3339.

[43] K. Kümmerer, "The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use—Present knowledge and future challenges," J. Environ. Manage., vol. 90, no. 8, pp. 2354–2366, 2009, doi: 10.1016/j.jenvman.2009.01.023.

[44] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, and P. Nigam, "Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative," Bioresour. Technol., vol. 77, no. 3, pp. 247 –255, 2001, doi: 10.1016/S0960-8524(00)00080-8.

[45] E. Forgacs, T. Cserháti, and G. Oros, "Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review," Environ. Int., vol. 30, no. 7, pp. 953–971, 2004, doi: 10.1016/j.envint.2004.02.001.

[46] M. Komarek, V. Cadkova, D. Chrastny, F. Bordas, and J. Bollinger, "Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects," Environ. Int., vol. 36, no. 1, pp. 138–151, 2010, doi:

10.1016/j.envint.2009.09.007.

[47] Z. Li, et al., "Porous calcium carbonate microparticles as carriers for drug delivery," J. Mater. Chem. B, vol. 5, no. 18, pp. 3531–3541, 2017, doi: 10.1039/c7tb00346g.

[48] A. Arakaki, et al., "Biomineralization-inspired material synthesis," MRS Bull., vol. 40, no. 6, pp. 509–516, 2015, doi: 10.1557/mrs.2015.113.

[49] L. Addadi and S. Weiner, "Biomineralization: Mineral formation by organisms," Angew. Chem. Int. Ed., vol. 31, no. 2, pp. 153–169, 1992, doi: 10.1002/anie.199201531.

[50] H. Ehrlich, Biological Materials of Marine Origin: Vertebrates. Dordrecht: Springer, 2010.

[51] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, and C. W. Brown, Introductory Raman Spectroscopy, 2nd ed. San Diego: Academic Press, 2003.

[52] S. Mann, Biomineralization: Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry. Oxford: Oxford University Press, 2001.

[53] T. Nagai, N. Izumi, and T. Ishii, "Preparation and characterization of chitin and chitosan from crab shell waste," Polym. Degrad. Stab., vol. 91, no. 2, pp. 314–320, 2006, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.06.020.

[54] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," Prog. Mater. Sci., vol. 46, no. 1–2, pp. 1–184, 2001, doi: 10.1016/S0079-6425(99)00010-9.

[55] P. Baláž, Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering. Berlin: Springer, 2008.

[56] A. Gago-Duport, P. Briones, R. Rodríguez, and M. Covelo, "Amorphous calcium carbonate biomineralization in the earthworm's calciferous gland: Pathways to the formation of crystalline phases," J. Struct. Biol., vol. 162, no. 3, pp. 422–435, 2008, doi: 10.1016/j.jsb.2008.02.008

[57] L. Addadi, S. Raz, and S. Weiner, "Taking advantage of disorder: Amorphous calcium carbonate and its roles in biomineralization," Adv. Mater., vol. 15, no. 12, pp.

959–970, 2003, doi: 10.1002/adma.200300381.

[58] S. Weiner and P. M. Dove, “An overview of biomineralization processes and the problem of the vital effect,” Rev. Mineral. Geochem., vol. 54, no. 1, pp. 1–29, 2003, doi: 10.2113/0540001.

[59] Z. Chen, J. Cao, J. Lu, H. Zhang, and R. Xu, “Biomineralization-inspired material design for environmental remediation,” Acc. Chem. Res., vol. 49, no. 4, pp. 442–451, 2016, doi: 10.1021/acs.accounts.5b00518.

[60] D. A. Long, The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules. Chichester: Wiley, 2002.

[61] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, and C. W. Brown, Introductory Raman Spectroscopy, 2nd ed. San Diego: Academic Press, 2003.

[62] P. U. P. A. Gilbert, R. Abrecht, and C. S. Frazer, “The organic–mineral interface in biominerals,” Rev. Mineral. Geochem., vol. 59, no. 1, pp. 157–185, 2005, doi: 10.2138/rmg.2005.59.7.

[63] D. Cialla-May, X. Zheng, K. Weber, P. Popp, and J. Popp, “Surface- enhanced Raman spectroscopy (SERS): Progress and trends,” Anal. Bioanal. Chem., vol. 409, no. 27, pp. 641–657, 2017, doi: 10.1007/s00216-017-0180-z.

[64] E. Forgacs, T. Cserháti, and G. Oros, “Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review,” Environ. Int., vol. 30, no. 7, pp. 953–971, 2004, doi: 10.1016/j.envint.2004.02.001.

[65] M. Komárek, V. Chrastný, and D. Tlustos, “Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects,” Environ. Int., vol. 36, no. 1, pp. 138–151, 2010, doi: 10.1016/j.envint.2009.10.005.

[66] Z. Li, Y. Deng, X. Li, R. Ding, and Q. Tang, “Phosphate adsorption by calcined oyster shell powders: Mechanisms and performance,” J. Environ. Manage., vol. 196, pp. 476–484, 2017, doi: 10.1016/j.jenvman.2017.03.050.

[67] J. Jehlička and H. G. M. Edwards, “Raman spectroscopy as a tool for the non-

destructive identification of organic minerals in the geological record," Org. Geochem., vol. 39, no. 4, pp. 371–386, 2008, doi: 10.1016/j.orggeochem.2008.01.018.

[68] P. Baláž, Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering.
Berlin: Springer, 2008.

[69] E. Kočišová and A. Kuižová, "Drop coating deposition Raman spectroscopy for bioanalytical applications," Appl. Spectrosc. Rev., 59(8), 717 – 731, 2024, doi:10.1080/05704928.2024.2314534.

[70] R. A. Halvorson and P. J. Vikesland, "Drop coating deposition Raman (DCDR) for microcystin-LR identification and quantitation," Environ. Sci. Technol., 45(13), 5644–5651, 2011, doi:10.1021/es200255y.

[71] C. Ortiz, D. Zhang, Y. Xie, A. Ribbe, and D. Ben-Amotz, "Validation of the drop coating deposition Raman method for protein detection," Anal. Chem., 78(8), 2859–2865, 2006, doi:10.1021/ac0602053.

[72] L. R. Terry, K. P. Johnston, and P. B. Johnson, "Applications of surface- enhanced Raman spectroscopy in environmental contaminant monitoring," Environ. Sci.: Processes Impacts, 24(3), 432–453, 2022, doi:10.1039/D1EM00376A.

[73] J. Jehlička, "Potential and limits of Raman spectroscopy for carotenoid biomarkers in microorganisms," Philos. Trans. R. Soc. A, 372(2029), 20140199, 2014, doi:10.1098/rsta.2014.0199.

[74] J. Robinson and A. J. Szy, "Raman spectroscopy of microbial pigments: β-carotene detection in cyanobacteria," Appl. Environ. Microbiol., 80(5), 1531 – 1539, 2014, doi:10.1128/AEM.00699-14.

[75] F. Nekvapil, M. Venter, I. Brezestean, and S. Cîntă Pînzaru, "Single-cell Raman microspectroscopy for carotenoid stress responses in cyanobacteria," J. Raman Spectrosc., 52(7), 1074–1083, 2021, doi:10.1002/jrs.6101.

[76] B. D. Cullity and S. R. Stock, Elements of X-ray Diffraction, 3rd ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2001.

[77] W. H. Bragg and W. L. Bragg, “The reflection of X-rays by crystals,” Proc. R. Soc. Lond. A, vol. 88, no. 605, pp. 428–438, 1913.

[78] C. Hammond, The Basics of Crystallography and Diffraction, 4th ed. Oxford: Oxford University Press, 2015.

[79] H. P. Klug and L. E. Alexander, X-ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd ed. New York: Wiley, 1974.

[80] R. Jenkins and R. Snyder, Introduction to X-ray Powder Diffractometry. New York: Wiley, 1996.

[81] Y. Xu, J. Zhou, “A practical approach to quantitative analytical surface-enhanced Raman spectroscopy,” Chem. Sci., (to appear) 2025, doi:10.1039/d4cs00861h.

[82] P. A. Mosier-Boss, “Review of SERS substrates for chemical sensing,” Nanomaterials, 7(6), 142, 2017, doi:10.3390/nano7060142.

[83] G. Bodelón, I. Pastoriza-Santos, “Recent progress in surface-enhanced Raman scattering for detection of chemical contaminants in water,” Front. Chem., 8, 478, 2020, doi:10.3389/fchem.2020.00478.

[84] R. Al-Tohamy, et al., “A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Azo dye removal techniques and mechanisms,” J. Hazard. Mater., 424, 127691, 2022.

[85] K. Ramamurthy, “Hues of risk: investigating genotoxicity and environmental impact of azo dyes,” Environ. Pollut. (2024).

[86] An overview of azo dyes environmental impacts, GSC Online Press, 2025.

List of Publications

- **Ilirjana Bajama**, Karlo Maškarić, Geza Lazar, Tudor Tamaş, Codruţ Costinaş, Lucian Barbu-Tudoran, Simona Cîntă Pinzaru.

Aged Biogenic Carbonates from Crustacean Waste: Structural and Functional Evaluation of Calibrated Fine Powders and Their Conversion into Phosphate Minerals.

Materials 2025, 18, 5119. https://doi.org/10.3390/ma18225119

AIS: 0.534 ; IF: 3.7 ; Quartile: Q2

- Csilla Molnár , Karlo Maškarić, Lucian Barbu - Tudoran, Tudor Tămaș, **Ilirjana Bajama**, Simona Cîntă Pînzaru.

SERS Detection of Environmental Variability in Balneary Salt Lakes During Tourist Season: A Pilot Study.

Biosensors 2025, 15, 655. https://doi.org/10.3390/bios15100655

AIS: 0.852 ; IF:6.2 ; Quartile: Q1

- Molnár, C.; Drigla, T.D.; Barbu-Tudoran, L.**; Bajama, I**; Curean, V.; Cîntă Pînzaru, S.

Pilot SERS Monitoring Study of Two Natural Hypersaline Lake Waters from a Balneary Resort during Winter-Months Period.

Biosensors 2024, 14, 19. https://doi.org/10.3390/bios14010019

AIS: 0.861 ; IF: 5.6 ; Quartile: Q1

- Geza Lazar, Tudor Tămaş, Lucian Barbu-Tudoran, Monica M.Venter, **Ilirjana Bajama**, and Simona Cintă Pinzaru.

Biowaste Valorisation: Conversion of Crab Shell-Derived Mg-Calcite into Calcium Phosphate Minerals Controlled by Raman Spectroscopy.

Processes 2025, 13, 3413. https://doi.org/10.3390/pr13113413

AIS: 0.477 ; IF: 3.4 ; Quartile: Q3

Total: AIS: 2.724 ; IF: 18.9 ;

Conference Contributions

Fine powders from aged waste: pollutant adsorbents or new, enriched phosphate minerals? Raman tools to decide. **Ilirjana Bajama**, Karlo Maskaric, Geza Lazar, Tudor Tamas, Codrut Costinas , Lucian-Barbu Tudoran, Supervisor Prof. Dr. Simona Pinzaru Oral: RamanFest 2025, Frankfurt, Germany 2-3 July 2025
https://www.ramanfestconf.com/2025/Abstracts/2025_Bajama_Ilirjana_11.pdf

Marine biowaste-derived materials for medical applications. Iuliana-Cornelia Poplacean, Karlo Maskaric, Geza Lazar, Ilirjana Bajama, Tudor Tamas, Lucian Barbu-Tudoran, Simona Cinta Pinzaru. Poster: Cluj Innovation Days, Cluj-Napoca, Romania 29-30 May 2025
https://2025.clujinnovationdays.com/agenda/

Multiplexed SERS for wastewater treatment utilizing highly absorbent biogenic powders to eliminate environmentally realistic mixtures comprising inorganic pollutants. **Ilirjana Bajama**, Geza Lazar, Tudor-Liviu Tamas, Simona Cinta Pinzaru. Poster: ICORS 2024, Rome, Italy 28 July - 2 August 2024.
https://icors2024.org/wp-content/uploads/2024/08/ICORS2024_Abstracts_oral_and_poster_FINAL_compressed.pdf

Raman technology for the development of a novel biogenic calcite based bone substitute material. Geza Lazar, **Ilirjana Bajama**, Tudor Tamas, Simona Pinzaru. Accepted abstract. Poster: ICORS 2024. Rome, Italy 28 July - 2 August 2024.

https://icors2024.org/wp-content/uploads/2024/08/ICORS2024_Abstracts_oral_and_poster_FINAL_compressed.pdf

Dual-tag paradigm in SERS analysis for removal of antibiotics and dyes from waste water treated with biogenic carbonate powder nanoparticles.**Ilirjana Bajama**, Geza Lazar, Fran Nekvapil, Tudor Tămaș, Lucian Barbu-Tudoran, Simona Cîntă Pînzaru, Poster: ICAVS 12, Krakow, Poland , 27th August – 1st of September 2023

Doxycycline hyclate loaded in porous biogenic carbonate: new drug formulation and characterization using SERS techniques and XRD. **Ilirjana Bajama**, Geza Lazar, Tudor Tămaș, Simona Cîntă Pînzaru, Poster: ICPAM 14, Dubrovnik, Croatia 7-16 September 2022 https://icpams.com/main/wp-content/uploads/BoA-ICPAM14-webfriendly.pdf

Effects of ocean acidification on the morphology and structure of Hexaplex trunculus sea snail shell biomaterial revealed by Raman, XRD AND SEM-EDX data. G. Lazar, F. Nekvapil, **I. Bajama**, T. Tamas, M. Suciu, L. BarbuTodoran, S. Grdan, S. Cinta Pinzaru, S. Dupont, A. Bratos Cetinic, L. Glamuzina. Oral presentation: ICPAM 14, Dubrovnik, Croatia 7-16 Septembrer 2022.
https://icpams.com/main/wp-content/uploads/BoA-ICPAM14-webfriendly.pdf

New biocomposites from waste materials S. Cinta Pinzaru, G. Lazar, F. Nekvapil, R. Hirian, T. Tamas, L. Barbu-Tudoran, M. Suciu, M. Aluas, **I. Bajama**, D. A. Dumitru, S. Tomsic, B. Glamuzina. . ICPAM 14, Dubrovnik, Croatia 7-16 Septembrer 2022.
https://icpams.com/main/wp-content/uploads/BoA-ICPAM14-webfriendly.pdf