

RAPORT ȘTIINȚIFIC FINAL

Titlu proiectului:

Compozite noi din deșeuri biogenice de crustacee fara carotenoizi, cu adsorbție eficientă a poluanților de mediu

Cod proiect:

PN-III-P1-1.1-PD-2021-0477

Director de proiect :

Dr. Fran Nekvapil, *Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca*

Mentor:

**Dr. Habil. Maria-Loredana Soran
*Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare de Tehnologii Izotopice și
Moleculare, Cluj-Napoca (Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca)***

Cluj-Napoca

Decembrie 2023

A. Introducere

Acest raport conține rezumatul tuturor obiectivelor și rezultatul acestora, indicatori de rezultate și discuții despre impactul socio-economic și academic al rezultatului cel mai semnificativ. De asemenea, sunt indicate disponibilitatea și modul de utilizare a metodelor și brevetul care decurg din acest proiect.

Contextul și scopul proiectului

Încadrat în conceptele de bioeconomie albastră și economie circulară, scopul acestui proiect este de a explora dacă cochiliile de crustacee și bivalve de proveniență locală pot fi redirecționate către producția de materiale adsorbante de poluanți, mai degrabă decât să fie depozitate la gropile de gunoi împreună cu alte deșeuri alimentare. Acest proiect se diferențiază de testarea obișnuită a materialelor adsorbante prin scopul său: în loc să ne limităm doar la testele de adsorbție, ne propunem să dezvoltăm un proces integrat de valorificare a învelișului de la aprovizionarea materialelor până la manipularea lor după utilizarea ca adsorbant.

Poluarea mediului cu pesticide devine o problemă globală din ce în ce mai mare, ca urmare a intensificării agriculturii și a aplicării sporite a acestora. Situația este agravată de faptul că sistemele agricole și de producție alimentară din țările mai puțin dezvoltate tind să fie mai puțin reglementate, compensând astfel eforturile de limitare a utilizării pesticidelor dăunătoare în țările dezvoltate (Hassaan și colab., 2020).

Unul dintre mecanismele comune de îndepărtare a poluanților din mediile apoase este utilizarea materialelor adsorbante, care prezintă o suprafață mare și/sau proprietăți specifice de suprafață care permit atașarea moleculelor de poluanți și îndepărtarea fizică a acestora împreună cu materialul adsorbant. Cochili de crustacee au fost considerate materiale adsorbante de mai multe grupuri de cercetare în trecut, pentru îndepărtarea metalelor grele, coloranților sau a altor compuși dăunători (Morris și colab., 2011; Fabbicino și colab., 2016; Rissouli și colab., 2017 ; Londono-Zuluaga și colab., 2018). Cu toate acestea, studiile menționate sunt limitate în scopul abordării experimentale, de obicei, doar la testarea capacității de adsorbție, fără a se lua în considerare în mod concret manipularea materialului înainte și după procesul de adsorbție.

Pe de altă parte, în acest proiect, luăm în considerare un context mai larg al economiei circulare și al bioeconomiei albastre, în care cochili, un deșeu alimentar obișnuit, sunt privite ca o materie primă secundară cu potențiale aplicații. Astfel, urmărim producția de material adsorbant din cochili de deșeuri, dar acordăm, de asemenea, atenția cuvenită pregătirii materialului, reutilizabilității și manipulării acestuia după ce durata de viață utilă (pentru adsorbție) a expirat. Transformarea deșeurilor sub formă de pulbere într-un nou material adsorbant are potențialul de a rezolva mai multe probleme actuale:

- prevenirea creșterii gropilor de gunoi prin redirecționarea deșeurilor înapoi în circuitul industrial;

- va fi benefic pentru sănătatea umană și a mediului prin încetinirea creșterii depozitelor de gunoi și a costurilor de gestionare aferente;
- materialul obținut este unul non-toxic, prietenos față de mediu;
- previne introducerea inutilă în producția de adsorbanți, de materiale originale, noi, pentru prepararea cărora este necesar un consum mare de materiale costisitoare.

Acestea sunt doar câteva dintre puținele beneficii potențiale. Cu siguranță există adsorbanți obținuți din alte surse, dintre care unii cu suprafață a porilor chiar mai mare decât cochiliile derivate din deșeurile alimentare, dar subliniem din nou interesul general de a dezvolta o metodă de prelucrare și aplicare completă și rotundă, bazată pe cunoștințe, pentru diferite tipuri majore de deșeuri, pentru a permite beneficiile de mai sus și circulația materialelor între industrii, cu consecințe negative minime.

Perioada de raportare ianuarie – decembrie 2023 conține și rezultatele Obiectivelor 2. și 3. Raportul 2022 a descris detaliat Obiectivul 1, care a cuprins descrierea detaliată a proprietăților fizico-chimice ale cochiliilor a trei specii de crustacee. Acest raport prezintă rezultatele întregii durate a proiectului, în mod sintetic.

Plan de realizare, preluat din Contractul de proiect

Nr. crt.	An	Etapă		Rezultate estimative verificabile ale activității	Data de finalizare a etapei	Finanțare de la Buget de Stat [1]	Total [1+2]
		Denumirea Activității	Instituție implicată	Categoria de Activitate			
1	2022	Etapa 1 - Obținerea unei noi micropulberi adsorbante din deșeuri biominerale.		- Metodă de obținere a materialului adsorbant din deșeuri de cochilii de crustacee și bivalve. - Participare la o conferință internațională.	31/12/2022	67.680,00	67.680,00
2	2022	Act 1.1 - Analiza materialului de cochilie de crab înainte și după extracția carotenoidelor, prin difracție de raze X, SEM, EDX, BET, RMN în stare solidă, spectroscopie Raman și DT/TGA, pentru a prospecta dacă extracția induce modificări chimice sau structurale.		A1 - Cercetare fundamentală		20.000,00	20.000,00
3	2022	1.1.1 - Inst - UNIVERSITATEA BABES BOLYAI		Analiza materialului de cochilie de crab înainte și după extracția carotenoidelor, prin difracție de raze X, SEM, EDX, BET, RMN în stare solidă, spectroscopie Raman și DT/TGA, pentru a prospecta dacă extracția induce modificări chimice sau structurale.		20.000,00	20.000,00
4	2022	Act 1.2 - Analiza deșeurilor de cochilii de bivalve, prin difracție de raze X, SEM, EDX, BET, RMN în stare solidă, spectroscopie Raman și DT/TGA pentru a stabili metodele adecvate de obținere a materialului adsorbant nou.		A1 - Cercetare fundamentală		27.680,00	27.680,00
5	2022	1.2.1 - Inst - UNIVERSITATEA BABES BOLYAI		Analiza deșeurilor de cochilii de bivalve, prin difracție de raze X, SEM, EDX, BET, RMN în stare solidă, spectroscopie Raman și DT/TGA pentru a stabili metodele adecvate de obținere a materialului adsorbant nou.		27.680,00	27.680,00
6	2022	Act 1.3 - Efectuarea tratamentului termic al materialului poros din cochilii, pe baza concluziilor Activităților 1.1. și 1.2., obținându-se microparticule cu potențială capacitate de adsorbție.		A1 - Cercetare fundamentală		20.000,00	20.000,00
7	2022	1.3.1 - Inst - UNIVERSITATEA BABES BOLYAI		Efectuarea tratamentului termic al materialului poros din cochilii, pe baza concluziilor Activităților 1.1. și 1.2., obținându-se microparticule cu potențială capacitate de adsorbție.		20.000,00	20.000,00
8	2023	Etapa 2 - Evaluarea capacității de adsorbție a doua medicamente uzuale și a două pesticide, pe adsorbenții noi obținuți. Prospectarea scalării design-ului dezvoltat pentru reciclarea cochiliilor.		- Metode de cuantificare a poluanților studiați. - Cunoașterea capacității de adsorbție a adsorbantului. - Metodă de tratare a apelor reziduale. - Metodă de regenerare și grad de reutilizare a adsorbantului. - Proiect conceptual al unei linii de reciclare a cochiliilor, completă și scalabilă. - Articol științific. - O cerere de brevet. - Participare la o conferință internațională.	31/12/2023	150.920,00	150.920,00

9	2023	Act 2.1 - Evaluarea suspensiilor sintetice de poluanți/adsorbant nou, în diferite condiții (pH, temperatură, doză de adsorbant, timp de contact, concentrație inițială de poluant) pentru a stabili cele mai bune condiții de adsorbție.	A1 - Cercetare fundamentală	60.000,00	60.000,00
10	2023	2.1.1 - Inst - UNIVERSITATEA BABES BOLYAI	Evaluarea suspensiilor sintetice de poluanți/adsorbant nou, în diferite condiții (pH, temperatură, doză de adsorbant, timp de contact, concentrație inițială de poluant) pentru a stabili cele mai bune condiții de adsorbție.	60.000,00	60.000,00
11	2023	Act 2.2 - Teste preliminare de reutilizare a adsorbantilor noi, prin testarea diferitelor tipuri de eluenți (EtOH, EDTA, NaOH, HCl, H2SO4).	A1 - Cercetare fundamentală	35.920,00	35.920,00
12	2023	2.2.1 - Inst - UNIVERSITATEA BABES BOLYAI	Teste preliminare de reutilizare a adsorbantilor noi, prin testarea diferitelor tipuri de eluenți (EtOH, EDTA, NaOH, HCl, H2SO4).	35.920,00	35.920,00
13	2023	Act 2.3 - Reevaluare critică a procesului de reciclare a cochiliei propus (legături între etapa de extracție a carotenoidelor și utilizarea completă a micropulberii).	A1 - Cercetare fundamentală	15.000,00	15.000,00
14	2023	2.3.1 - Inst - UNIVERSITATEA BABES BOLYAI	Reevaluare critică a procesului de reciclare a cochiliei propus (legături între etapa de extracție a carotenoidelor și utilizarea completă a micropulberii).	15.000,00	15.000,00
15	2023	Act 2.4 - Proiectarea procedurii de reciclare a cochiliei de crab (și bivalve) ca un proces complet, bazat pe cunoștințe, care va fi scalabil la situația socio-economică reală.	A1 - Cercetare fundamentală	20.000,00	20.000,00
16	2023	2.4.1 - Inst - UNIVERSITATEA BABES BOLYAI	Proiectarea procedurii de reciclare a cochiliei de crab (și bivalve) ca un proces complet, bazat pe cunoștințe, care va fi scalabil la situația socio-economică reală.	20.000,00	20.000,00
17	2023	Act 2.5 - Evaluarea dispozitivelor analitice și a utilajelor disponibile pe piață, inclusiv a capacității lor volumetrice, și formularea unei soluții tehnice reale și concrete, pentru procesul complet de reciclare a cochiliilor.	A1 - Cercetare fundamentală	20.000,00	20.000,00
18	2023	2.5.1 - Inst - UNIVERSITATEA BABES BOLYAI	Evaluarea dispozitivelor analitice și a utilajelor disponibile pe piață, inclusiv a capacității lor volumetrice, și formularea unei soluții tehnice reale și concrete, pentru procesul complet de reciclare a cochiliilor.	20.000,00	20.000,00
TOTALURI Plan de Realizare				218.600,00	218.600,00

B. Rezultate principale ale proiectului

Obiectivul 1: Obținerea unei noi micropulberi adsorbante din deșeuri biominerale (etapa I, 2022).

- Activitate 1.1. Analiza materialelor din cochilile de crab înainte și după extracția carotenozilor, prin difracție de raze X, SEM, EDX, BET, RMN în stare solidă, spectroscopie Raman și DT/TGA, pentru a prospecta dacă extracția induce modificări chimice sau structurale.

- Activitate 1.2. Analiza deșeurilor din cochili de bivalve, prin difracție de raze X, SEM, EDX, BET, RMN in stare solida, spectroscopie Raman și DT/TGA, pentru a stabili metodele adecvate pentru obținere materialului adsorbant nou.

Caracterizarea micropulberilor biogenice

Principalele rezultate privind caracterizarea cochiliei crustacee nanoporoase au fost publicate cu o descriere mai detaliată în articolul nostru recent (Nekvapil et al., 2023a).

Particulele de pulbere obținute din cochiliile post-extrakție nu par mult diferite ca morfologie decât cele obținute din cochilii brute. Cu toate acestea, este evident că particulele prezintă o suprafață aspră extinsă, care reprezintă probabil rămășița rețelei de nanocanale observate in cochili intregi. În plus, nanoporozitatea pulberii de înveliș și a suprafeței particulelor extinse este mai bine vizibilă în cazul învelișurilor post-extrakție (Figura 1).

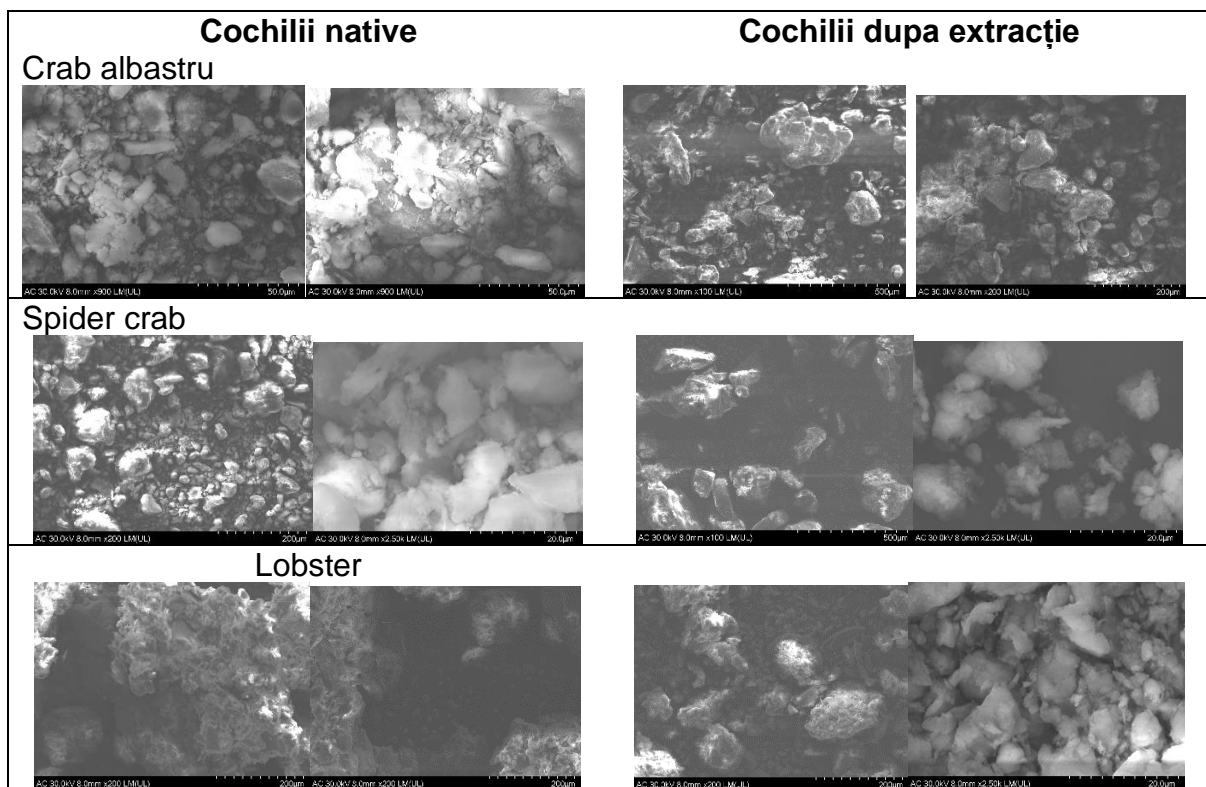


Figura 1. Imagini SEM ale particulelor de pulbere biogene de crustacee, obținute prin măcinarea fragmentelor de coajă din aceleași stocuri înainte și după extrakție.

Pulberea obținută din cochilii de crab albastru și crab păianjen, post-extrakție, prezintă o suprafață specifică BET de până la 10 ori mai mare decât omologii lor nativi (Tabelul 1). Acest fapt poate fi datorat dizolvării lipidelor și denaturării anumitor proteine și, în consecință, eliberării porilor. Materialul adsorbant final, denumit BC1, prezintă o porozitate și mai mare după tratamentele noastre bazice, termice și acide care fac obiectul cererii de brevet discutată mai târziu în acest raport.

Tabelul 1. Rezultatele BET privind volumul și diametrul porilor în pulberile biogene obținute din cochilii native și coji de crustacee după extracție.

Probe	^a S _{BET} (m ² /g)	^b V _p (cm ³ /g)
Blue crab, înainte de extracție	8.21	0.029
Blue crab, după extracție	32.94	0.078
BC1 adsorbant	250.33	0.45
Spider crab, înainte de extracție	3.18	0.029
Spider crab, după extracție	32.57	0.086
Spiny lobster, înainte de extracție	0	0
Spiny lobster, după extracție	1.38	0.010
Mediterranean mussel	0	0
European flat oyster	0	0

^aS_{BET} – suprafața ariei specifice; ^bV_p – volumul porilor.

Analiza termogravimetrică a fost efectuată pentru a identifica treptele de temperatură la care anumiți constituenți ai cochiliei pot fi îndepărtați prin volatilizare. Două evenimente principale de pierdere de masă au putut fi observate din curbele TG ale eșantioanelor noastre (Tabel 2; Figura 2): (1) 260 – 370°C, corespunzătoare descompunerii chitinei și a altor componente organice, în care cochiliile de crustacee au pierdut aproximativ 20-25 % din greutate și (2) 620 – 720°C, corespunzătoare decarboxilării CaCO₃, în care cochiliile de crustacee au pierdut suplimentar 20 % din masă. S-au făcut și măsurători pentru carapacea de crab albastru în flux de argon. Aceste măsurători sunt direct legate de cererea de brevet depusă de noi și sunt discutate mai detaliat în articolul publicat în Nanomaterials. Pe scurt, cele două evenimente termice principale care au fost observate cu tratamentele termice în aer se observă și în fluxul de Ar, totuși, evenimentele sunt întârziate din punct de vedere al temperaturii, probabil din cauza diferitelor căi de reacție în atmosfera cu deficit de oxigen. Acest lucru ne permite să obținem adsorbantul BC1 cu structură minerală de calcit, și nu oxid de calciu, așa cum ar fi în cazul tratamentului în atmosfera de aer.

Tabel 2. Rezultatele TGA obținute pe pulberi biogene de crustacee și cochilii de bivalve în aer, încălzite de la 100 la 1100 °C cu rampă de temperatură de 10 °C/min.

Tip cochilie	Stare	Primul interval (°C)	Masa de pornire și masa de sfârșit (%)	Al doilea interval (°C)	Masa de pornire și masa de sfârșit (%)
Crab albastru	Native	260 - 370	87 – 67	620 - 720	59 – 40
	Post-extr.	260 - 370	89 - 69	620 - 720	62 – 41
Spider crab	Native	260 - 370	96 - 74	620 - 740	67 – 46
	Post-extr.	260 - 371	89 - 69	620 - 760	61 – 40
Homar	Native	260 - 370	81 - 59	620 - 700	39 – 26
	Post-extr.	250 - 370	84 - 57	620 - 730	40 - 24
Stridii	Native			620 - 770	104 - 64
Midii	Native	240 - 370	99 - 96	610 - 780	96 - 56

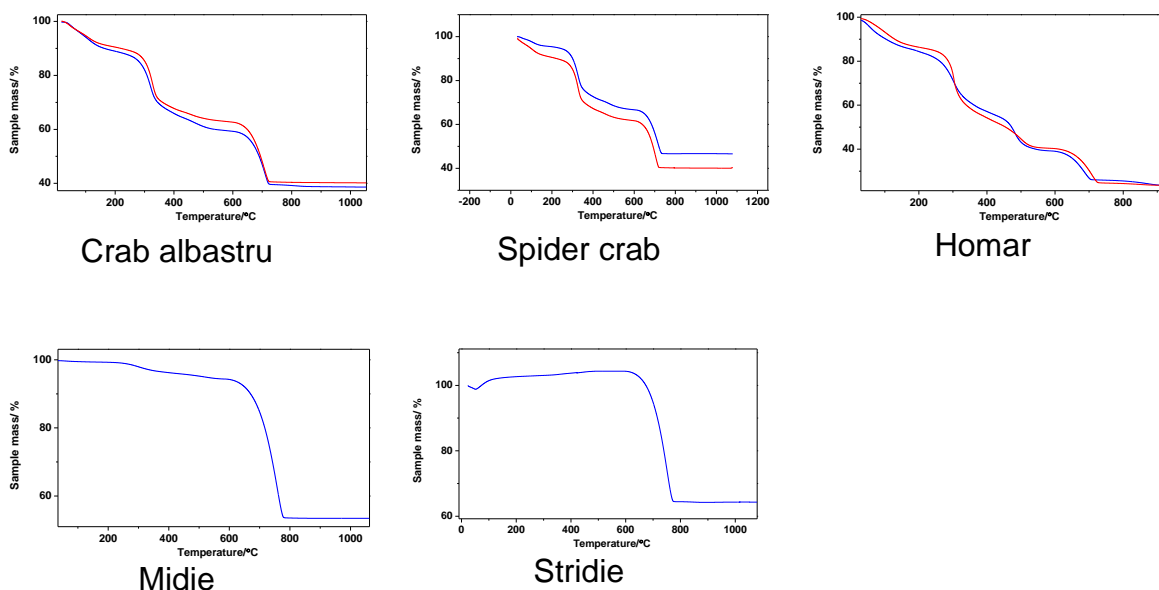


Figura 2. Curbele TGA obținute din pulbere de crustacee și bivalve biogene, în aer, încălzită de la 100 la 1100 °C cu rampă de temperatură de 10 °C/min. Roșu = cochilii native, Albastru = cochilii post-extracție. Notă: bivalvele (midii și stridii) nu au fost extrase, astfel curbele se referă la pulbere de cochilii netratată.

Cochilia de stridii este alcătuită exclusiv din calcit cristalin, în timp ce învelișul scoicilor prezintă un amestec de calcit și aragonit (Figura 3). Ambele prezintă cantități neglijabile de componentă organică. Aragonitul și calcitul sunt doi polimorfi ai carbonatului de calciu care prezintă o orientare spațială ușor diferită a ionului CO_3^{2-} în rețea.

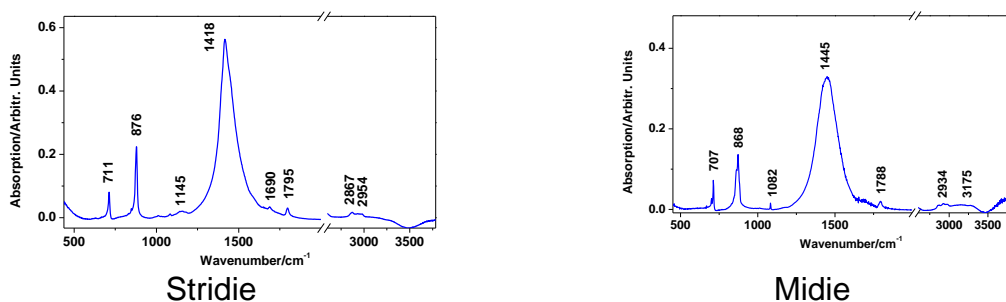


Figura 3. Spectrele FTIR ale pulberii de scoici de stridii și midii.

Rezultatele FTIR (Figura 4) obținute pentru pulberea de carapace de crab albastru și crab păianjen au prezentat două componente principale: (1) semnalul CaCO_3 (luați în considerare semnalul de stridii) și (2) semnalul componentei organice de natură proteică - chitină în jurul valorii de 570, 1026, 1067, 1149 și 1667 cm^{-1} . Benzile de la 2800 – 3200 cm^{-1} pot apărea pentru orice biomolecule cu grupări CH_2 , în timp ce banda de aproximativ 3480 cm^{-1} este atribuită vibrației -OH, probabil datorită apei structurale. O altă caracteristică organică în jurul valorii de 1580 cm^{-1} , atribuită fragmentului amidă secundară, este ascunsă în intervalul 1200 – 1700 cm^{-1} .

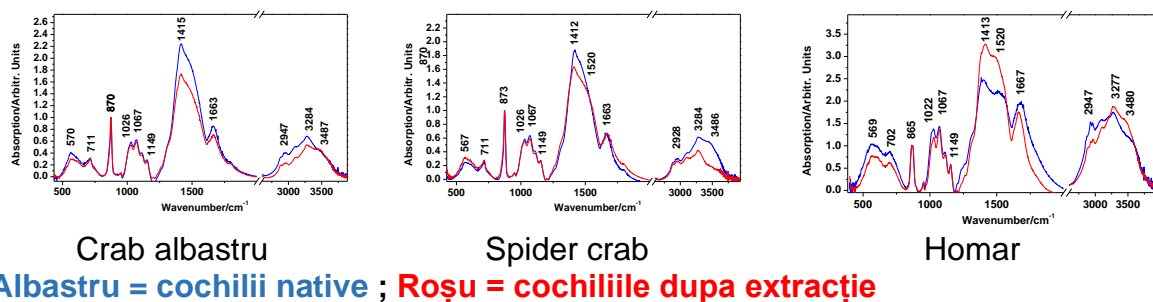


Figura 4. Spectrele FTIR ale pulberilor biogene obținute prin măcinarea cochiliilor de crustacee din același stoc înainte și după extracție.

Spectrele Raman ale speciilor de crab arată semnalul calcitului, cu benzile la 275, 713 și 1086 cm^{-1} (Behrens și colab., 1995). Benzile la < 953 și 1152 cm^{-1} reprezintă vibrațiile scheletice ale chitinei, banda la 1664 cm^{-1} grupele sale amidice I, iar benzile din domeniul 1200-1500 cm^{-1} sunt specifice pentru C-H. Benzile altor compuși (proteine) nu sunt clar vizibile (Figura 9).

Spectrul Raman al cochiliei homarului este de calitate scăzută, cu toate acestea, banda de monohidroxicalcit (MHC) este observată la 1067 cm^{-1} . Spectrul Raman al stridiilor prezintă exclusiv benzi de calcit, în timp ce spectrul scoicii de midii prezintă un amestec de contribuții de calcit și aragonit.

Tratamentul termic în flux de argon și metoda de obținere a materialului adsorbant

Tratamentele termice în fluxul de argon au fost, de asemenea, efectuate pentru a îmbunătăți controlul asupra procesului de degradare a cochiliei. Fiecare tratament termic a fost urmat de o analiză BET a porozității. Această măsurătoare a fost utilizată pentru a stabili dezirabilitatea etapei de tratament termic și doar condițiile de tratament care au arătat o creștere semnificativă a parametrilor de porozitate (suprafață, volumul porilor) au fost luate în considerare pentru teste ulterioare.

Ambele prezintă o creștere promițătoare a porozității în timpul transformării în adsorbanti. BC1 a început cu un tratament termic în flux de argon la 500 °C, urmat de o spălare cu NaOH cu concentrație mai mică, în timp ce metoda pentru obținerea probei BC4 a început cu o spălare cu NaOH mai puternică urmată de un tratament la 500 °C în flux de argon. La finalul tratamentelor, proba BC1 a prezentat o porozitate semnificativă mai mare (250,33 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) decât BC4, prin urmare, s-a ales pentru brevetare metoda de obținere a probei BC1.

Metoda de obținere a probei BC1 a cuprins două etape principale. În primul rând, cochiliile de crab albastru post-extracție sunt încălzite la un tratament de 500 °C în flux de argon, urmat de spălare cu NaOH, concepută pentru a elimina toate materialele organice care pot înfunda nanopori. După aceea, învelișurile sunt încălzite la 700 °C în flux de argon, urmată de o spălare cu HCl concepută pentru a grava în continuare matricea de nanopori și pentru a crește proprietățile finale de porozitate. Metoda detaliată care include toți pașii intermediari și parametrii experimentali este

descrișă în cererea de brevet pe care echipa proiectului a depus-o în octombrie 2023 (prezentată în secțiunea C. Indicatori de proiect).

Conform Planului de realizare, această etapă are ca rezultat o metodă de obținere a unei pulberi adsorbante din cochilii. Metoda de obținere a pulberii adsorbante din cochili de crab albastru a fost descrișă în detaliu în cererea de brevet menționată. Obținerea de pulbere adsorbantă din cochili de bivalve se realizează printr-o metodă similară cu cea pentru cochiliile de crab albastru. Cu toate acestea, după cum arată BET, porozitatea cochililor de stridii și scoici este scăzută comparativ cu cea al crabilor, și, conform rapoartelor din literatura de specialitate disponibile (ex. Intapanya et al., 2019), tratamentul termic al unui astfel de material (calcit cu porozitate scăzută și fără un conținut notabil de materie organică) nu ar avea ca rezultat o porozitate finală semnificativă. Prin urmare, echipa de realizare a proiectului a decis să investească efortul în dezvoltarea unei metode mai bune de obținere a unui adsorbant din coajă de crab albastru, care reprezintă un material candidat mult mai bun.

Obiectivul 2: Evaluarea capacității de adsorbție pentru un antibiotic (ciprofloxacină) și 2 pesticide (glifosat, acetamiprid) pe noi adsorbanti pregătiți, în model static (etapa II, 2023)

- Activitatea 2.1. Evaluarea suspensiilor sintetice de poluanți/adsorbant nou cu diferite proprietăți (pH-ul soluției, temperatură, doza de adsorbant, timpul de contact, concentrația inițială a poluantului) pentru a stabili cele mai bune condiții și capacitate de adsorbție.
- Activitatea 2.2. Teste preliminare de reutilizare a adsorbantilor noi prin teste de diferite tipuri de eluanți (EtOH, EDTA, NaOH, HCl, H₂SO₄)

Punctul de sarcină zero

Punctul de sarcină zero (point of zero charge, pH_{pzc}) este o proprietate importantă a materialului adsorbant, deoarece arată ce încărcare electrică de suprafață este de așteptat să aibă particulele la anumite valori ale pH-ului soluției. La pH sub pH_{pzc}, adsorbantul ar trebui să aibă o suprafață încărcată pozitiv, în timp ce peste acest punct, suprafața este de așteptat să fie încărcată negativ. Trebuie remarcat faptul că anumiți poluanți pot avea afinitatea de a se adsorbi pe o suprafață încărcată. De exemplu, datele din literatură indică faptul că acetamipridul se adsorbe bine pe suprafața încărcată pozitiv. Adsorbantul nostru BC1 prezintă pH_{pzc} = 9,14 (Figura 5), iar rezultatele testelor de adsorbție arată că eficiența maximă de adsorbție are loc la pH 8.

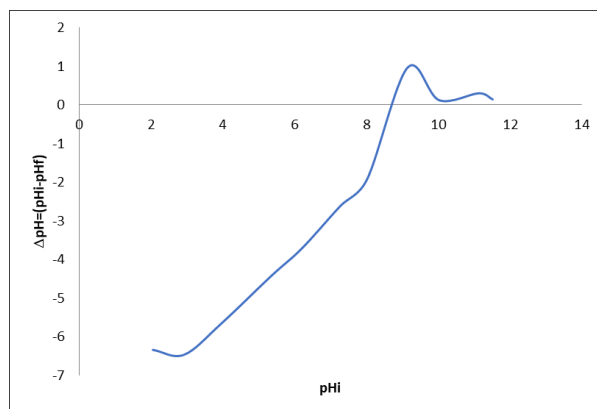


Figura 5. Diagrama de încărcare a noului adsorbant BC1.

Studiile de adsorbție

Acetamidul este considerat un insecticid cu profil de risc scăzut pentru oameni, dar cu risc specific pentru diferite tipuri de biotă. De exemplu, mamiferele, plantele tinere și nevertebratele acvatice se pot confrunta cu intoxicație acută și cronică la consumul de fructe sau semințe tratate, stropite, sau care au ajuns în contact cu acetamidul (EPA, 2020). Glifosatul este un erbicid, cu risc estimat scăzut dacă produsul este utilizat conform instrucțiunilor de pe etichetă. Riscul său principal este intoxicația plantelor nețintă prin pulverizare (EPA, 2023). Ciprofloxacina este un antibiotic utilizat pentru tratamentul infecțiilor necomplicate, complicate și severe cauzate de bacterii sensibile la acest compus. Modul său de activitate cuprinde inhibarea replicării ADN-ului. Datorită faptului că ciprofloxacina nu este degradabilă imediat, se acumulează în sol și apă (Gaubă și Saxena, 2023; EMA).

Eficacitatea de adsorbție a acestor poluanți pe materialul BC1 preparat în cadrul acestui proiect a fost, de asemenea, determinată. Toți poluanții au fost testați în sisteme echivalente, iar prin urmare, acetamidul va fi utilizat ca exemplu pentru studiile descrise în continuare.

Pentru stabilirea eficienței adsorbției au fost optimizați următorii parametri ai procesului: pH (2-10), temperatura (20-45 °C), doza de adsorbant (0,2-1,2 g L⁻¹), timpul de contact (5-60 min) și concentrația inițială de pesticid (10-60 g L⁻¹). Adsorbția s-a realizat în sistem static și a constat în punerea în contact a unei soluții de acetamid la un anumit pH, cu adsorbantul, într-un pahar Berzelius (Figura 6). Amestecul a fost agitat la 300 rpm pentru o anumită perioadă de timp și o anumită temperatură. La final, cele două faze au fost separate prin centrifugare, iar acetamidul a fost determinat prin cromatografie de lichide de înaltă performanță (HPLC).

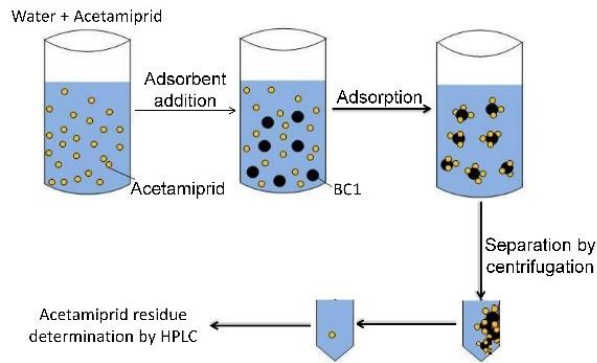


Figura 6. Prezentarea schematică a sistemului static de testare a eficienței adsorbției, utilizat pentru fiecare poluant.

Gradul de îndepărtare a poluanților (η , %) pe BC1 și capacitatea de adsorbție (q_t) a adsorbantului au fost determinate din ecuațiile:

$$\eta(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} 100 \quad (1)$$

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (2)$$

unde: C_0 și C_t (mg l^{-1}) reprezintă concentrația de poluant în soluție la momentul inițial și la momentul t (min), V (ml) este volumul soluției poluante și m (g) cantitatea de BC1.

Adsorbția de acetamidrid

În urma studiului privind influența pH-ului (Figura 7a) asupra adsorbției acetamidridului pe BC1, s-a constatat că gradul de îndepărtare a pesticidului este maxim la pH 8. Studiul influenței temperaturii asupra procesului de adsorbție (Figura 7b) a arătat că gradul de îndepărtare a acetamidridului crește foarte mult de la 20°C la 25°C. De asemenea, gradul de îndepărtare crește odată cu creșterea dozei de adsorbant (Figura 7c), ajungând la 90,68% pentru 1,2 g L⁻¹ BC1. După cum se poate observa în Figura 7d, în primele 15 minute s-a obținut o creștere rapidă a ratei de îndepărtare a acetamidridului, după care s-a înregistrat o scădere. Concentrația de 20 mg L⁻¹ a fost concentrația optimă de acetamidrid (Figura 7e) la care s-a obținut cel mai înalt grad de îndepărtare. În condiții optime, capacitatea BC1 de adsorbție a acetamidridului este de 17,8 mg g⁻¹ (mg poluant per g BC1).

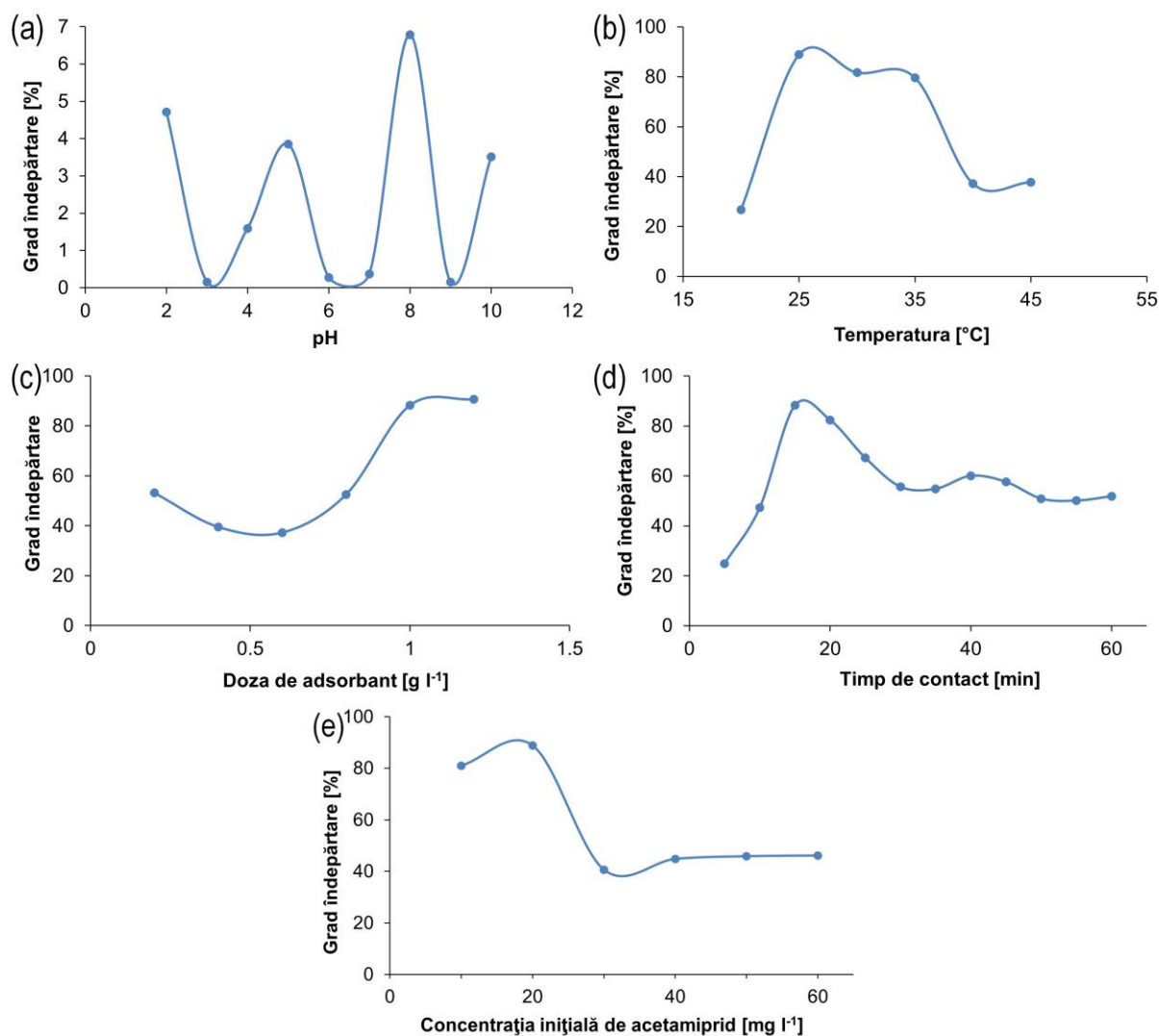


Figura 7. Efectul pH-ului (a), al temperaturii (b), al dozei de adsorbant (c), al timpului de contact (d) și al concentrației inițiale de acetamiprid (e) asupra procesului de adsorbție.

Datele experimentale de adsorbție a acetamipridului au fost evaluate folosind ecuațiile liniarizate ale modelelor izotermelor Langmuir și Freundlich. Izotermele se aplică pentru a examina mecanismul de adsorbție. Astfel, izoterma Langmuir descrie adsorbția ca o formare de monostrat pe o suprafață omogenă, în timp ce izoterma Freundlich reprezintă adsorbția pe suprafețe eterogene cu energii de adsorbție diferite. Parametrii determinați din cele două modele sunt prezentați în tabelul 3.

Tabel 3. Parametrii izotermelor pentru adsorbția acetamipridului pe BC1.

Modelul izotermei	Constante	Valori
Langmuir	q_m [mg g ⁻¹]	26,4550
	K_L [L g ⁻¹]	0,1927
	R^2	0,9123
Freundlich	K_F [L mg ⁻¹]	9,5258
	$1/n$	0,2463
	R^2	0,5862

Comparând cele două modele se poate observa că izotermă Langmuir se potrivește cel mai bine adsorbției acetamipridului pe BC1, deoarece în cazul acestuia coeficientul de determinare R^2 are valoarea cea mai apropiată de unitate. Prin urmare, adsorbția acetamipridului pe BC1 este monostrat.

Pentru ceilalți doi poluanți studiați, gradul de îndepărtare a fost de 7,94% în cazul glifosatului și 50,78% în cazul ciprofloxacinei.

În vederea reutilizării adsorbantului au fost efectuate teste preliminare, utilizând ca și eluenți EtOH, NaOH 0,1M, HCl 0,1M, H₂SO₄ și EDTA.

Experimentele de desorbție s-au efectuat în pahare Berzelius în care adsorbantul încărcat cu poluant (acetamiprid, glifosat sau ciprofloxacina) a fost suspendat în 5 ml soluție de eluent. Amestecurile au fost agitate la 300 rpm, 25°C timp de 20 min. La sfârșitul fiecărui experiment adsorbantul a fost separat de solut prin centrifugare, iar concentrația poluantului a fost determinată prin HPLC.

Eficiența de desorbție (D, %) a poluantului a fost calculată folosind ecuația:

$$D \% = \left(\frac{q_{e,desorbție}}{q_{e,adsorbție}} \right) \times 100 \quad (3)$$

Rezultatul studiului privind regenerarea adsorbantului BC1 pentru toți poluanții este prezentată în Figura 8.

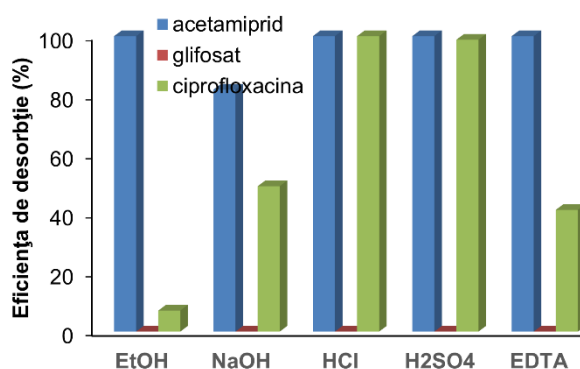


Figura 8. Efectul eluentului asupra eficienței de desorbție a poluanților studiați de pe adsorbantul BC1.

Acetamipridul se desoarbe foarte bine cu EtOH, HCl, H₂SO₄ și EDTA, ciprofloxacina cu HCl și H₂SO₄, în timp ce glifosatul nu se desoarbe cu niciunul dintre eluenții testați.

În vederea stabilirii capacității de regenerare a adsorbantului BC1, au fost efectuate patru cicluri de studii de adsorbție-desorbție pentru acetamiprid utilizând ca și eluent EtOH, iar rezultatele sunt prezentate în Figura 9.

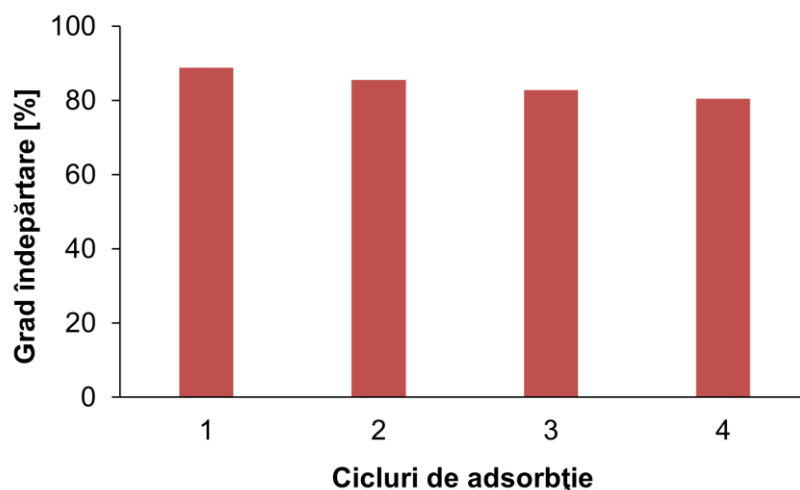


Figura 9. Adsorbția acetamidului pe BC1 în patru cicluri consecutive.

După cum se poate observa din figură, nu s-a obținut o scădere semnificativă a gradului de îndepărtare a pesticidului după cele patru cicluri, adsorbantul putând fi utilizat într-o serie de cicluri de tratare.

Obiectivul 3: Creșterea perspectivelor de proiectare dezvoltată de reciclare a cochililor, introducerea unei scheme de management bazate pe cunoștințe;

- Activitatea 3.1. Reevaluare critică a procesului de reciclare a cochiliei propus (legături între etapa de extracție a carotenoizilor și utilizarea completă a micropulberii)
- Activitatea 3.2. Proiectarea procedurii de reciclare a cochilii de crab (și bivalve) ca un proces complet, gestionat de cunoștințe, care va fi scalabil la situația socio-economică reală
- Activitatea 3.3. evaluarea dispozitivelor și utilajelor analitice disponibile pe piață, inclusiv a capacităților volumetrice ale acestora, și alcătuirea unei soluții tehnice concrete, concrete, pentru procesul complet de reciclare a cochililor de la Activitate 3.2.

Reciclare cochililor – legături între etapa de extracție a carotenoizilor și utilizarea completă a micropulberii

Conform studiilor de termogravimetrie anterioare (Nekvapil și colab. 2019; Cho și colab. 2022) și foarte recente (Nekvapil și colab., 2023b), coaja acestei specii de crabi este compusă din aproximativ 30% degradabile. materie organică (în cea mai mare parte chitină), în timp ce restul masei reprezintă faza biominerală. Analiza imaginii prin microscopie electronică oferă o perspectivă asupra dimensiunilor canalului porilor, raportate mai precis pentru mai multe specii de crabi. De exemplu, Yao și colab. (2013) au raportat diametrele canalului de 40 până la 50 nm la crabul albastru, 70 nm la crabul de piatră și 50 până la 70 nm la crabul dungeness, în timp ce. Nekvapil și colab. (2020) au raportat diametre de canal de 42, 20 și 33 nm pentru cochilia de crab albastru (*C. sapidus*) alb, albastru și, respectiv, roșu, și 45 nm pentru cochilia de crab verde (*Carcinus aestuarii*), provenită din sudul Mării Adriatice..

După cum s-a menționat într-o lucrare deja publicată (Nekvapil și colab., 2023a; în cadrul acestui proiect), cochilile de crab conțin cantități semnificative de carotenoid astaxantina valoros, care este un compus extractibil de interes pentru industria nutrițională și farmaceutică. Conceptul de „biorafinărie de cochilii” se referă la procesul care cuprinde pași de reciclare a cochiliilor de crustacee cât mai complet posibil. După cum s-a menționat în prezentarea noastră orală dată la conferința RETASTE 2023 (prezentate în secțiunea C. Indicatori de proiect), biorafinăria de cochilile cuprinde de obicei extracția carotenoidelor ca prim pas, cu toate acestea, divergența ideilor urmează ulterior. În mod tradițional, reciclarea învelișului se termină cu dizolvarea CaCO_3 și recuperarea peptidelor și a chitinei. Abordarea noastră ia în considerare, în schimb, utilizarea arhitecturii nanoporoase ordonate naturale a ccochiliojii de crab din Mg-calcit (Figura 10) ca un adsorbant poros (sau eventual și ca un nanoșablon pentru ingineria avansată a materialelor).

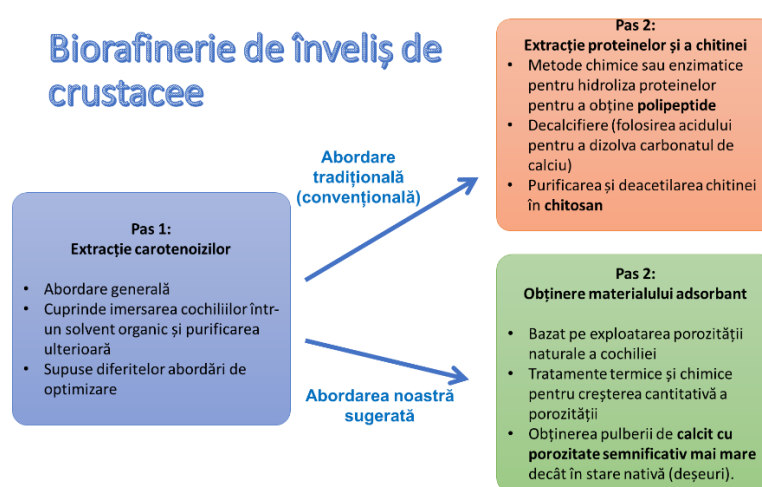


Figura 10. Prezentarea schematică a conceptului de biorafinărie de înveliș, așa cum a fost prezentat la conferința RETASTE 2023.

Suprafața specifică a pulberii de cochili variază de la 7,17 la 11,05 m² g⁻¹, în funcție de specie (Pessoa și colab., 2021; Lazar și colab., 2021; Nekvapil și colab., 2023a). Acest lucru este în contrast cu exoscheletele fibroase și flexibile ale creveților și homarilor, care, deși au o textură fragilă și fibroasă (Cheng și colab., 2008; Nekvapil și colab., 2021), nu sunt potrivite pentru măsurarea BET. și, în plus, ele nu prezintă tipul de po-rozitate în fază minerală considerată aici.

S-ar putea argumenta că îndepărtarea chitinei a afectat proprietățile de absorbție ale pulberii de coajă nanoporoasă. Într-adevăr, chitina și derivatul său, chitosanul, s-a dovedit anterior a avea capacitate de adsorbție pentru o serie de substanțe, așa cum a fost revizuit recent de da Silva Alves și colab. (2021). Calcitul, pe de altă parte, a primit mai multă atenție în contextul adsorbției metalelor și ionilor (Londono-Zuluaga și colab. 2018). Cu toate acestea, aici se susține că exploatarea fibrelor de chitină poate să nu fie cea mai bună utilizare a biomineralului nanoporos din cochili de crab în toate cazurile. Din nou, se reiterează importanța cunoașterii detaliate a structurii cochiliei anumitor specii de crustacee în cauză, pentru a alege cea mai bună cale de valorizare. Rezultatele noastre TGA indică faptul că masa eșantionului

își pierde masa în intervalul de 270 – 370 ° C, unde chitina este degradată., a Se ridică la aproximativ 14 %, indicând că acest polimer este o componentă minoră a cojii de crab albastru. Pe de altă parte, prin aceste tratamente prezentate, porozitatea pulberii nanoporoase BC1 a crescut de aproximativ 32 de ori față de materialul nativ. Aceasta se traduce printr-o suprafață minerală liberă substanțial mai mare pentru contactul cu poluanții.

Proiectarea procedurii de reciclare a cochilii de crab (și bivalve)

O schemă a procesului de reciclare a cochililor, bazată pe cunoștințe, a fost realizată și prezentată pe site-ul proiectului (<https://shellpolads.granturi.ubbcluj.ro/concept.html>). Schema prezintă etapele necesare pentru reciclarea cochililor prin transformarea lor în adsorbantul BC1. De asemenea, prezintă tipurile concrete de echipamente și punctele și soluțiile tehnice critice. Cantitățile de materiale, capacitățile echipamentelor și recomandări practice sunt date, acolo unde este cazul..

C. Indicatori de realizare proiectului (referitor la Rezultate estimate, rânduri 1 și 8 in Plan de realizare)

Indicator – articole de cercetare publicate in reviste ISI

1. **Titlu:** Comparative Analysis of Composition and Porosity of the Biogenic Powder Obtained from Wasted Crustacean Exoskeletons after Carotenoids Extraction for the Blue Bioeconomy
Autori: F. Nekvapil, M. Mihet, G. Lazar, S. Cinta Pinzaru, A. Gavrilovic, A. Ciorita, E. Levei, T., Tamas, M.-L. Soran
Date bibliografice: Water (2023), 15: 2591; DOI: 10.3390/w15142591
Link: <https://www.mdpi.com/2073-4441/15/14/2591>
2. **Titlu:** A novel nanoporous adsorbent for pesticides obtained from biogenic calcium carbonate, derived from waste crab shells
Autori: F. Nekvapil, A. Stegarescu, I. Lung, R. Hirian, D. Cosma, E. Levei, M.L. Soran
Date bibliografice: Nanomaterials (2023), 13(23), 3042; DOI: <https://doi.org/10.3390/nano13233042>
Link: <https://www.mdpi.com/2079-4991/13/23/3042>

Indicator - Cerere de brevet

Titlu: Material adsorbant pentru poluanți obținut din deșeuri de cochilii de crab – metoda de obținere ; nr. inregistrare: OSIM A00596 - 777 - 18.10.2023

Indicator – participare la conferințe internaționale

Nr. Crt.	Prezentare (all events were international conferences)	Format prezentare
----------	--	-------------------

1	<p>Titlu: Screening of waste shell biomaterials for recycling as adsorbents for water-borne pollutants</p> <p>Autori: F. Nekvapil, G. Lazar, M-L. Soran, M. Mihet, R. Hirian, A. Ciorita, S.B. Angyus, T. Kusovac, M. Precanica, S. Tomšić, B. Glamuzina, S. Cînta Pinzaru</p> <p>Conferința: 14th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-14), held in Dubrovnik (8.-15. September 2022)</p>	Orală
2	<p>Titlu: Innovative biofertilizer from two aquatic waste materials and its influence on carotenoid content in lettuce crop</p> <p>Autori: F. Nekvapil, G. Lazar, R. Hirian, M. Aluas, M. Suci, T. Tamaș, L. Barbu-Tudoran, S. Tomšić, B. Glamuzina, S. Cînta Pinzaru</p> <p>Conferința: 14th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-14), held in Dubrovnik (8.-15. September 2022)</p>	Orală
3	<p>Titlu: A modified crustacean biorefinery approach: carotenoids extraction and porous magnesian calcite powder</p> <p>Autori: F. Nekvapil, A. Stegarescu, M. Mihet, S. Cînta Pinzaru, M.-L. Soran</p> <p>Conferința: Rethink food resources, losses, and waste (RETASTE), held in Athens (27.-29. September 2023) – online participation and presentation</p>	Orală

Indicator – metode realizate

Nr. Crt.	Metoda	Status
1	Metodă de obținere a materialului adsorbant din deșeurile de cochilii de crustacee și bivalve	Realizat
2	Metode de cuantificare a poluanților studiați	Realizat
3	Metodă de tratare a apelor reziduale	Realizat
4	Metodă de regenerare și grad de reutilizare a adsorbantului	Realizat

Pașina web proiectului: <https://shellpolads.granturi.ubbcluj.ro/>

Descriere scurtă a metodelor

1. Metodă de obținere a materialului adsorbant din deșeurile de cochilii de crustacee și bivalve: Cochilile de crab albastru (*Callinectes sapidus*) sunt fierte în apă timp de 10 minute, iar țesutul moale este curățat mecanic, cochilile sunt clătite și uscate în etuvă. O masă de 20 g cochilii este măcinată mecanic până la diametru de particule < 500 μm. Micropulberii sunt apoi spălate cu soluție de NaOH 24% pentru a îndepărta orice urme organice reziduale. După acest tratament, NaOH este spălat de trei ori cu apă distilată, prin centrifugare. Pasta rezultată se usucă în cuptor la 150 °C, timp de minim 4 ore și apoi se păstrează în condiții ambientale, în recipient închis. În a doua etapă se realizează un nou tratament termic care constă în calcinarea micropulberii

rezultate în prima etapă, în argon, la 700 °C timp de 1,5 ore. Viteza de încălzire este setată la 20 °C/min și trebuie aplicată o răcire rapidă. Ulterior, micropulberea este spălată cu acid clorhidric 1 M (1 g probă : 25 ml HCl 1M), apoi cu apă bidistilată până la pH- 6,5. După spălare, precipitatul se usucă în etuvă la 65°C.

Micropulberea adsorbantă obținută are structură minerală de calcit, așa cum se observă din difracția de raze X (XRD) (Figura 11a) și spectrul de absorbție în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) (Figura 11b). Măsurătorile de fizisorbție a azotului (BET) arată că materialul prezintă mezopori (conform clasificării IUPAC), suprafața specifică între 150 și 300 m² g⁻¹ și volumul porilor între 0,35 și 0,45 cm³ g⁻¹.

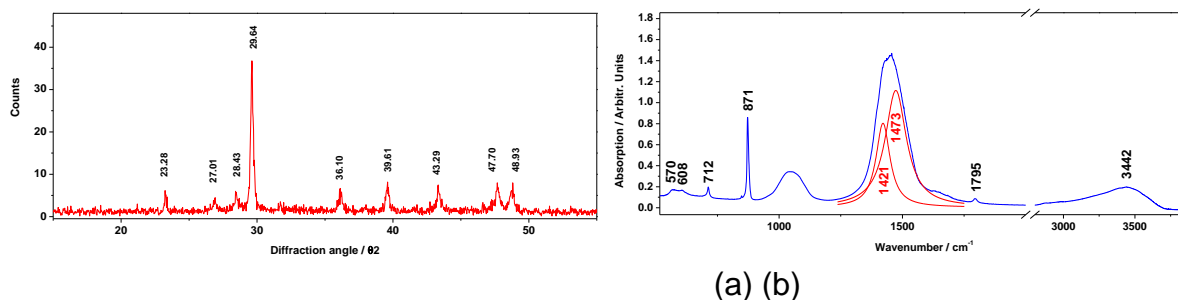


Figura 11. Structura materialului adsorbant BC1: (a) difractograma materialului adsorbant BC1; (b) spectrul de absorbție în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)

2. Metode de cuantificare a poluanților studiați: Analiza acetamidridului din soluții apoase se realizează utilizând un cromatograf de lichide de înaltă performanță LC2010 Shimadzu (Shimadzu, Japonia), echipat cu detector cu șir de diode (DAD). Acetamidridul este separat pe o coloană EC 250/4,6 NUCLEOSIL 100-5 C-18 (Macherey-Nagel, Germania), termostată la 40°C. Acetamidridul a fost eluat izocratic cu acetonitril și apă ultrapură cu acid formic 0,1% (50:50, v/v) la un debit de 0,8 ml/min. După ce probele de apă au fost filtrate prin filtre de naylon (0,45 μm x 13 mm), 5 μL de probă a fost injectată la HPLC. Pentru fiecare probă au fost înregistrate trei cromatograme.

O cromatogramă reprezentativă a acetamidridului este prezentată în Figura 12a, alături de curba de calibrare (Figura 12b). Cu ajutorul software-ului SMAC au fost determinate limita de detecție (LOD) și limita de cuantificare (LOQ) a acetamidridului ca fiind 0.0018, respectiv 0.0033 mg ml⁻¹.

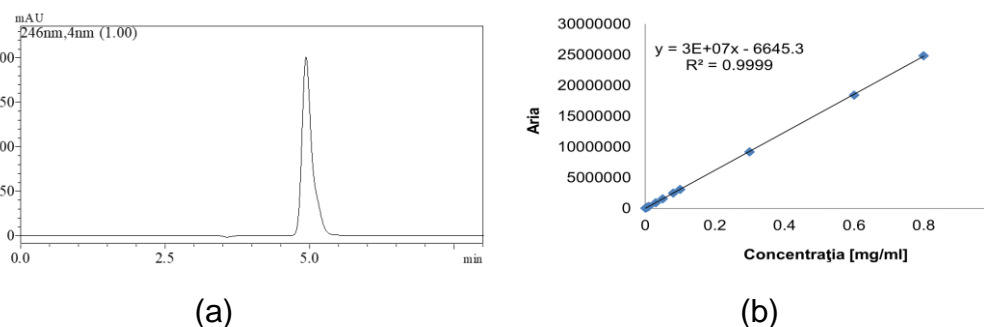


Figura 12. Cromatograma acetamidridului(a) și curba de calibrare a acestuia (b).

Analiza glifosatului din soluții apoase se realizează utilizând un cromatograf lichid de înaltă performanță LC2010 Shimadzu (Shimadzu, Japonia), echipat cu detector cu șir de diode (DAD) și spectrometru de masă. Separarea s-a realizat pe o coloană EC 250/4,6 NUCLEOSIL 100-5 C-18 (Macherey-Nagel, Germania), termostată la 40°C, folosind ca fază mobilă metanol cu 1% acid acetic și apă ultrapură cu 1% acid acetic (15:85, v/v). Eluția s-a realizat izocratic la un debit de 0,2 ml/min. Volumul de probă injectat a fost de 20 μl.

Parametrii pentru detecția MS au fost: 1,5 kV tensiunea capilară, 250°C temperatura de desolvatare și 200°C temperatura interfeței. Pentru înregistrarea spectrelor de masă se utilizează modulul de ionizare negativă, prin electropulverizare (ESI - electrospray ionization).

Detecția și determinarea glifosatului s-a realizat cu MS având următorii parametrii caracteristici (Tabel 4):

Tabel 4. Parametrii HPLC-MS corespunzători glifosatului.

Pesticid	Timpul de retenție (min)	Ionul molecular (m/z)
Glifosat	2,89	337

Spectrul de masă și curba de calibrare a glifosatului sunt prezentate în Figura 10. LOD și LOQ pentru glifosat au fost 0,0304, respectiv 0,0596 mg/ml.

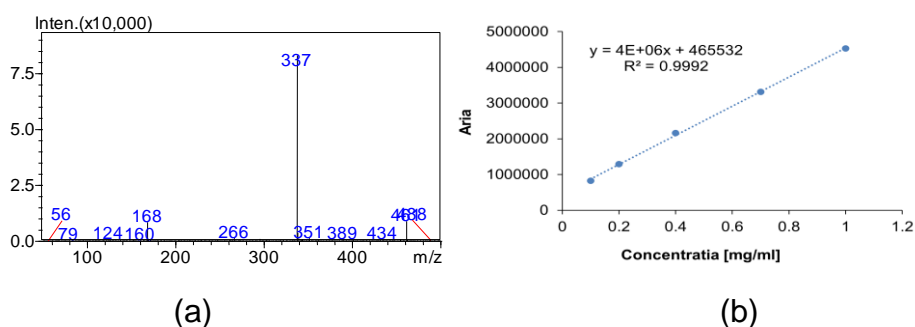


Figura 13. Spectrul de masă (a) și curba de calibrare (b) pentru glifosat.

Analiza ciprofloxacinei din probele de ape este realizată prin cromatografie de lichide de înaltă performanță (HPLC-DAD/MS) pe o coloană C18 Grace Alltima (100 × 3 mm, 3 μm) termostată la 40°C. Faza mobilă utilizată a fost acetonitril – apă ultrapură (90:10, v/v) (A) și apă ultrapură cu acid formic 0,1% (B). Eluția ciprofloxacinei este realizată cu gradientul prezentat în Tabel 4, la un debit de 0,3 ml/min. Timpul de echilibrare al coloanei a fost de 5 min, iar volumul de injecție utilizat 40 μl.

Tabel 5. Programul de gradient utilizat pentru separarea cromatografică a ciprofloxacinei. Faza mobilă: acetonitril – apă ultrapură (90:10, v/v) (A) și apă ultrapură cu acid formic 0,1% (B).

Timp (min)	A (%)	B (%)
0	5	95

1	5	95
9	50	50
15	85	15
20	85	15
25	5	95

Parametrii pentru detecția MS sunt: 1,5 kV tensiunea capilară, 250°C temperatura de desolvatare și 200°C temperatura interfeței. Pentru înregistrarea spectrelor de masă se utilizează modulul de ionizare pozitivă, prin electropulverizare (ESI - electrospray ionization).

Detecția ciprofloxacinii se poate realiza atât cu DAD, cât și cu MS având următorii parametrii caracteristici (Tabel 4):

Tabel 6. Parametrii HPLC-MS corespunzători ciprofloxacinii.

Antibiotic	Timpul de retenție (min)	Ionul molecular (m/z)	Lungime de undă unde prezintă maxim (nm)
Ciprofloxacină	11,62	332	278

Cromatograma, spectrul de masă și curba de calibrare a ciprofloxacinii este prezentată în Figura 14. LOD și LOQ au fost 0.0014, respectiv 0.0026 mg/ml.

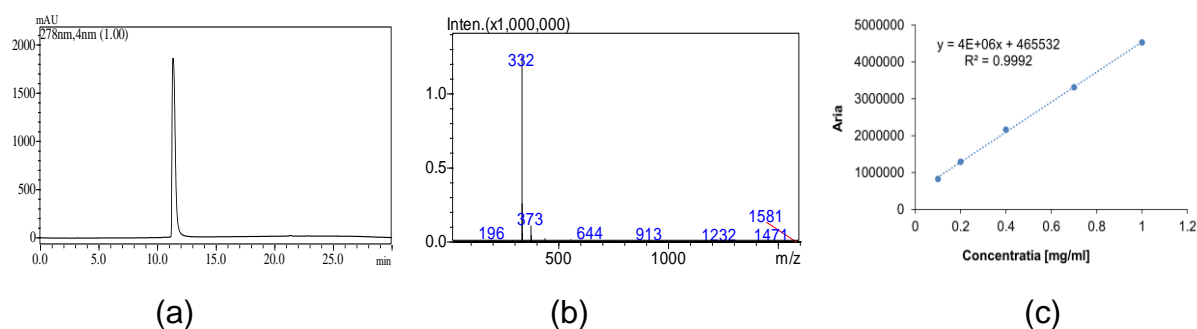


Figura 14. Cromatograma (a), spectrul de masă (b) și curba de calibrare (c) pentru ciprofloxacină.

3. Metodă de tratare a apelor reziduale: condițiile optime pentru utilizarea adsorbentului BC1 în scopul depoluării apelor contaminate cu acetamiprid sunt prezentate în următorul tabel (Tabel 5):

Tabel 7. Condițiile optime pentru tratarea apei contaminate cu BC1.

Parametru	pH	Temperatura	Timp de contact	Doza de BC1	Doza inițială de acetamiprid	Capacitatea de adsorbție a BC1
Valoare	8	25 °C	15 min	1 g L ⁻¹	20 mg L ⁻¹	17.8 mg g ⁻¹

4. Metodă de regenerare și grad de reutilizare a adsorbantului: Testele de regenerare și reutilizare a adsorbantului BC1 au inclus testarea diferitelor tipuri de eluenți (EtOH, EDTA, NaOH, HCl și H₂SO₄). Au fost efectuate mai multe teste și s-a urmărit influența tipului de eluent. Adsorbantul încărcat cu poluanți a fost suspendat în soluție de eluent, agitat la temperatura camerei timp de 20 minute. La sfârșitul fiecărui experiment compozitul a fost separat de solut și s-a determinat concentrația de poluant, stabilindu-se eficiența de desorbție a acestora. Concentrațiile de poluanți au fost determinate prin metode HPLC-DAD/MS dezvoltate de echipa proiectului și prezentate ca Metoda 2.

D. Impactul proiectului

Prin munca la acest proiect, director de proiect (PL) a obținut noi cunoștințe privind conversia deșeurilor de fructe de mare sărăcite în carotenoizi, în adsorbanți noi, evaluarea eficacității acestora și metodele de cercetare a depoluării medicamentelor/pesticidelor prin materiale adsorbante. Finalizarea acestui proiect va reprezenta, de asemenea, eforturile continue de cercetare ale PL pentru a dezvolta tehnologii durabile pentru tratarea deșeurilor acvatice. Instituția gazdă și colaboratorii (coautori ai publicațiilor) și organizația de finanțare au beneficiat de o vizibilitate internațională sporită.

Îmbunătățirile în domeniul științific s-au manifestat prin deschiderea unor noi căi de cercetare și prin îmbogățirea cunoștințelor privind conversia deșeurilor în adsorbanti, a metodelor de testare a compoziției acestora și a testării eficacității lor pentru îndepărtarea poluanților. De asemenea, lucrările din cadrul acestui proiect pot avea impact și asupra cercetărilor altor grupuri prin publicarea în jurnalele cu acces deschis Water și Nanomaterials, făcând astfel descoperirile disponibile gratuit tuturor.

Beneficiile socio-economice și de mediu includ posibila reducere a cantității de deșeuri alimentare create la nivel local, existând o cale suplimentară de valorificare în loc de depozitare la gropile de gunoi. Legat atât de aspectele economice, cât și de mediu, va fi stabilită o nouă modalitate de decontaminare a apei poluate cu medicamente și pesticide, folosind resursele (cochilii) considerate în prezent drept deșeuri, în spiritul economiei circulare.

Rezultatele au fost diseminate prin 3 prezentări orale la 2 conferințe internaționale majore, s-au publicat 2 articole în reviste open-access (Nanomaterials : Q1 și Water : Q2 după IF), s-a depus o cerere de brevet și au fost depuse fișe de metodă cuprinzând fragmente de material CDI. De asemenea, a fost creat un site web, care a adus tehnologia de reciclare a carcasei la publicul larg într-un mod ușor de înțeles (site-ul proiectului, <https://shellpolads.granturi.ubbcluj.ro/>).

E. Referințe bibliografice

Cheng, L.; Wang, L.; Karlsson, A. Image analyses of two crustacean exoskeletons and implications of the exoskeletal microstructure on the mechanical behavior. *J. Mater. Res.* 2008, 23, 2854-2872.

Cho, B.; Kim, D.; Kim, T. Exceptional properties of hyper resistant armor of a hydrothermal vent crab. *Sci. Rep.-UK* 2022, 12, 11816.

da Silva Alves, D.C.; Healy, B.; de Almeida Pinto, L.A.; Sant'Anna Cadaval, T.R.; Breslin, C.B. Recent developments in chitosan-based adsorbents for the removal of pollutants from aqueous environments. *Molecules* 2021, 26, 596.

EMA – European Medicines Agency. Ciprofloxacin Bayer. URL: <https://www.ema.europa.eu/en/medicines/human/referrals/ciprofloxacin-bayer> (accessed 07. Nov 2023).

EPA – United States Environmental Protection Agency, Pesticide Re-evaluation Division. Acetamiprid: Proposed Interim Registration Review Decision Case Number 7617. EPA: Washington, DC, USA, 2020.

EPA – United States Environmental Protection Agency. Glyphosate. URL: <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/glyphosate> (accessed 07. Nov 2023).

Fabbricino, M., Pontoni, L. Use of non-treated shrimp-shells for textile dye removal from wastewater. *J. Environ. Chem. Eng.* 2016, 4: 4100-4106.

Gauga, P., Saxena, A. Ciprofloxacin properties, impacts, and remediation. *CABI Reviews*, 17. Feb. 2023; <https://doi.org/10.1079/cabireviews.2023.00>

Hassaan, M., El Nemr, A. Pesticides pollution: Classifications, human health impact, extraction and treatment techniques. *Egypt. J. Aquat. Res.* 2020, 46: 207-220.

Inthapanya, X., Wu, S., Han, Z., Zheng, G., Wu, M., Yang, C. Adsorptive removal of anionic dye using calcined oyster shells: isotherms, kinetics, and thermodynamic. *Environ. Sci. Pol. Res.* 2019, 26: 5944-4954.

Lazar, G.; Nekvapil, F.; Hirian, R.; Glamuzina, B.; Tamas, T.; Barbu-Tudoran, L.; Pinzaru, S.C. Novel drug carrier: 5-Fluorouracil formulation in nanoporous biogenic Mg-calcite from blue crab shells—Proof of concept. *ACS Omega* 2021, 6, 27781–27790.

Londono-Zuluaga, C.; Jameel, H.; Gonzalez, R.W.; Lucia, L. Crustacean shell-based biosorption water remediation plat-forms: Status and perspectives. *J. Environ. Manag.* 2018, 231, 757–762.

Morris, A., Sneddon, J. Use of Crustacean Shells for Uptake and Removal of Metal Ions in Solution. *Appl. Spectrosc. Rev.* 2011, 46: 242-250.

Nekvapil, F., Aluas, M., Barbu-Tudoran, L., Suci, M., Bortnic, R-A, Glamuzina, B., Cintă Pinzaru, S. From Blue Bioeconomy toward Circular Economy through High-Sensitivity Analytical Research on Waste Blue Crab Shells. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019, 7: 16820-16827. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b04362.

Nekvapil, F.; Pinzaru, S.C.; Barbu–Tudoran, L.; Suci, M.; Glamuzina, B.; Tamas, T.; Chis, V. Color-specific porosity in double pigmented natural 3d-nanoarchitectures of blue crab shell. *Sci. Rep.* 2020, 10, 3019.

Nekvapil, F., Glamuzina, B., Barbu-Tudoran, L., Suci, M., Tamas, T., Cinta Pinzaru, S. Promoting hidden natural design templates in wasted shells of the mantis shrimp

into valuable biogenic composite. *Spectrochim. Acta A*, 2021a, 250: 119223. DOI: 10.1016/j.saa.2020.119223.

Nekvapil, F.; Mihet, M.; Lazar, G.; Cinta Pinzaru, S.; Gavrilovic, A.; Ciorita, A.; Levei, E.; Tamas, T.; Soran, M.-L. Comparative analysis of composition and porosity of the biogenic powder obtained from wasted crustacean exoskeletons after carotenoids extraction for the blue bioeconomy. *Water* 2023a, 15, 2591.

Nekvapil, F., Stegarescu, A., Lung, I., Hirian, R., Cosma, D., Levei, E., Soran, M.-L. A Novel Nanoporous Adsorbent for Pesticides Obtained from Biogenic Calcium Carbonate Derived from Waste Crab Shells. *Nanomaterials* 2023b, 13: 3042.

Pessoa, M.E.A.; Gadelha de Sousa, K.S.M.; Clericuzi, G.Z.; Ferreir, A.L.O.; Soares, M.C.S.; Neto, J.C.Q. Adsorption of reactive dye onto uçá crab shell (*Ucides cordatus*): Scale-up and comparative studies. *Energies* 2021, 14, 5876.

Rissouli, L., Beenicha, M., Chafik, T., Chabbi, M. Decontamination of water polluted with pesticide using biopolymers: Adsorption of glyphosate by chitin and chitosan. *J. Mater. Environ. Sci.* 2017, 8: 4544-4549.

Yao, H.; Zheng, G.; Li, W.; McDowell, M.T.; Seh, Z.W.; Liu, N.; Lu, Z.; Cui, Y. Crab shells as sustainable templates from nature for nanostructured battery electrodes. *Nano Lett.* 2013, 13, 3385–3390.

Director Proiect,
Dr. Fran Nekvapil