



Laboratorul Raman-AFM, UBB

<https://phys.ubbcluj.ro/raman/index.htm>

Responsabil lab, prof.dr. S. Pinzaru



Spectroscopia vibrațională, ce cuprinde spectroscopia Raman, bazată pe imprastierea inelastică a luminii pe materie, împreună cu spectroscopia de absorbție în infraroșu, este utilizată pe scară largă în diferite domenii științifice și industriale, prin multitudinea de soluții pe care le oferă în zona analitică, cu instrumentație, detecție, sensibilitate adaptată pentru aplicații specifice.

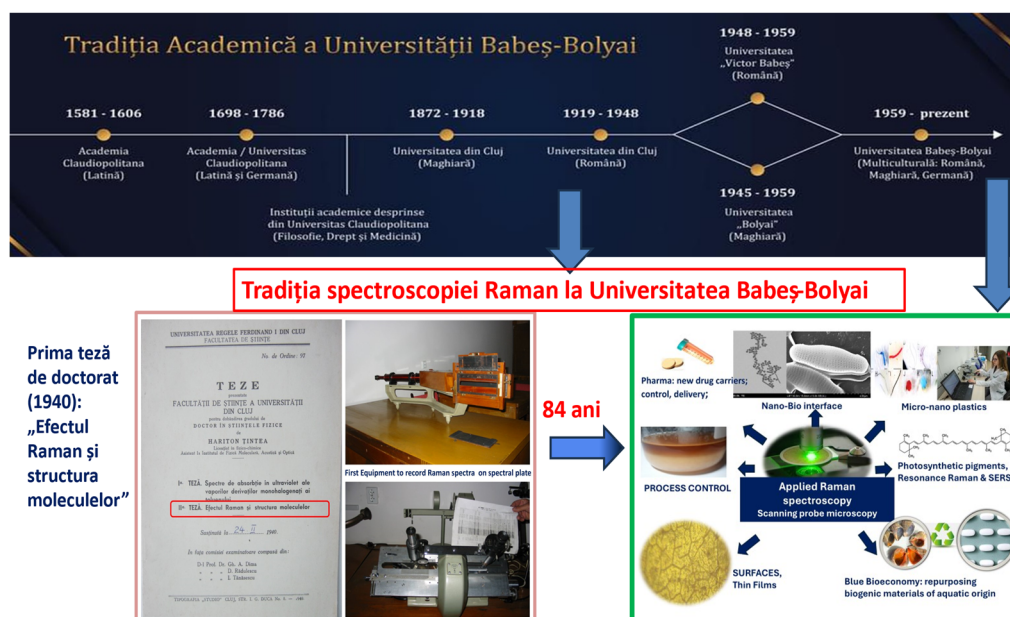


Fig 1. Tradiție și actualitate în spectroscopia Raman la UBB

Cu o tradiție de peste 84 ani la UBB (Fig 1), astăzi diferite tehnici Raman și echipamente performante sunt utilizate în dezvoltarea de aplicații care să răspundă nevoilor curente, atât în cercetarea avansată, educație, cât și pentru nevoile pieței și societății.



Principalele direcții de cercetare, rezultate, proiecte implementate recent cuprind:

1. Bioeconomie și economie circulară

În cadrul conceptului de bioeconomie albastră, dezvoltăm noi produse din materiale nanostructurate 3D ordonate, de origine acvatică, care în prezent sunt considerate deșeuri. Studii de caz, bazate pe tehnici avansate de cercetare analitică și cooperare multidisciplinară, se concentrează pe obținerea, caracterizarea și validarea de noi produse cu valoare adăugată recent dezvoltate la scară de laborator și pe perspectiva potențialului lor de producere la scară ridicată, în condiții industriale (*TRL up-scale*), pentru diferite sectoare. Astfel de produse cuprind (dar nu se limitează la) noi materiale nanostructurate, compozite cu proprietăți speciale, utilizabile în noi formulări farmaceutice mai eficiente pentru eliberare lentă și țintită a ingredientelor active, adsorbanti pentru purificarea apelor, bioplastic, purtători inovatori de ingrediente active (medicamente), noi biostimulatori ecologici, adsorbanti de pesticide, metale grele și alți poluanți sau compozite inteligente pentru medicina regenerativă, fabricarea aditivilor pentru industria alimentară, noi nutraceutice inovative și altele.



Rezultatele cercetării noastre în cadrul proiectului **BlueBioSustain** (PN-III-P2-2.1-PED-2019-4777, PNCDI, director Prof. dr. Simona Cîntă Pinzaru), recent implementat cu calificativul “excelent”, utilizând metode bazate pe nanotehnologie și tehnici Raman, dezvăluie fațete și proprietăți uimitoare ale biomaterialelor reziduale de origine acvatică și potențialul lor pentru bioeconomie și economie circulară (Fig. 2). Mai multe detalii, pe pagina web a proiectului (<https://bluebiosustain.granturi.ubbcluj.ro/>)

și video (<https://www.youtube.com/watch?v=MeNiA-BvoMo>)

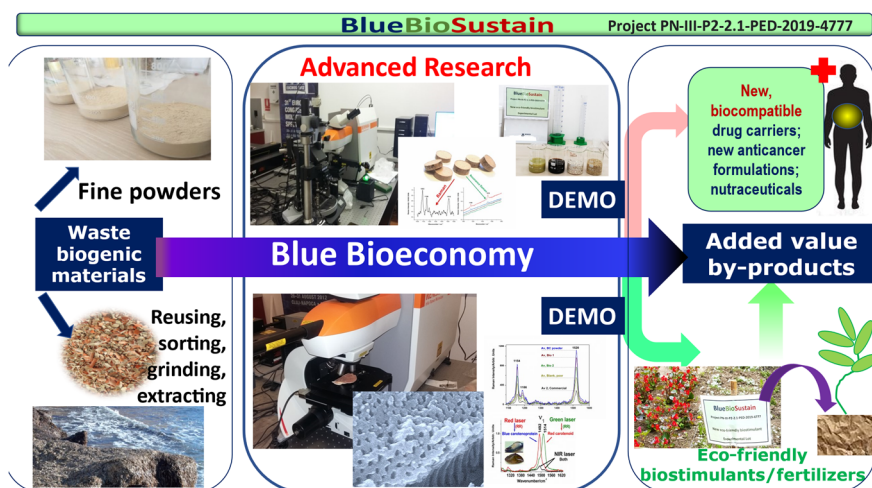


Fig. 2 Ilustrarea proiectului *BlueBioSustain*.



Proiectul **BlueBioSustain** a deschis noi proiecte implementate cu success sau in curs, noi cooperari si.. ne largim permanent echipa si expertiza. Cateva exemple:

Project **MARIFERT** -Proiectul **MARIFERT** “Abordarea bioeconomiei albastre a biomasei marine considerate deseu - un îngrășământ inovator pentru economie și agricultură verde” (Dr. Fran Nekvapil <https://shellpolads.granturi.ubbcluj.ro/marifert.html>), derulează experimente fundamentale privind încărcarea pulberilor poroase de carbonat biogenic din crustacee cu extract de alge și plante marine și propune o formulă nouă de fertilizator sau stimulent al creșterii plantelor pentru agricultură ecologică, prietenoasă cu mediul. De la mostre de laborator, s-a propus și producția la scală medie (> 5 kg produs total) și s-a promovat cel mai fezabil design. În plus, pentru a reduce costurile logistice viitoare, procedurile de producție ale compozitelor sunt adaptate astfel încât să permită producerea compozitului la unitățile locale din apropierea surselor de materii prime. Detalii in publicatiile specifice, în reviste Materials (<https://doi.org/10.3390/ma14164558>) si Sustainability (<https://doi.org/10.3390/su13168777>).



Proiectul **Shell-Pol-Ads** (PN-III-P1-1.1-PD-2021-0477, “Noi compozite pe bază de carbonat biogenic din crustacee, epuizat de carotenoizi, cu

adsorbție eficientă a poluanților de mediu, director: Dr. Fran Nekvapil, finalizat cu cateva publicatii valoroase si o **cerere de brevet** “ *Material adsorbant pentru poluanți obținut din deșeuri de cochilii de crab –metoda de obținere*” ; nr. inregistrare: OSIM A00596 - 777 - 18.10.2023), detalii la <https://shellpolads.granturi.ubbcluj.ro/> , preia si duce mai departe solutii concrete in bioeconomie. In plus, este demonstrata extragerea si valorificarea inteligentă a astaxantinului, un pigment natural pretios, abundent in carbonati biogenici de la crustacee, ca o etapa intermediara in biorafinaria (reutilizarea inteligenta, completă si sustenabila) a deseurilor de origine acvatică.



Produs nou. In calitate de “Black Sea Young Ambassador” al echipei noastre în cadrul inițiativei **Connect2BlackSea** (<http://connect2blacksea.org/outreach-youth-ambassadors-2ndcohort/>), Danuț-Alexandru Dumitru, cercetator asociat, doctorand, a dezvoltat recent, impreuna cu echipa Lab Raman- AFM coordonata de catre Prof Dr. Simona Pinzaru, un proces ecologic de producere de acetat de calciu de puritate analitică, din deșeuri de cochilii de gasteropod *Rapana venosa* de la Marea Neagră. Rapana este un melc considerat printre primele 100 specii invazive cu impact economic si ecologic negativ. **Noul produs** obtinut in laborator intr-un process controlat prin metode Raman, si validat prin metode complementare (XRD, IR, SEM-EDX) intitulat “**acetat de calciu marin**” intruneste calitatile unui medicament larg utilizat in tratamentul litiazei renale, dar si in multe alte domenii. Detalii: <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c04138>). Rezultatele reprezintă oportunități la scară locală, națională și regională, demonstrând în același timp abordarea pe mai multe planuri adoptată de #BRIDGEBS (*Bridge Black Sea*), dar si câteva provocări legate de transferul tehnologic *lab → market*.



Fig. 3. Ilustrarea producerii de acetat de calciu marin din cochilie de Rapana de la Marea Neagra.

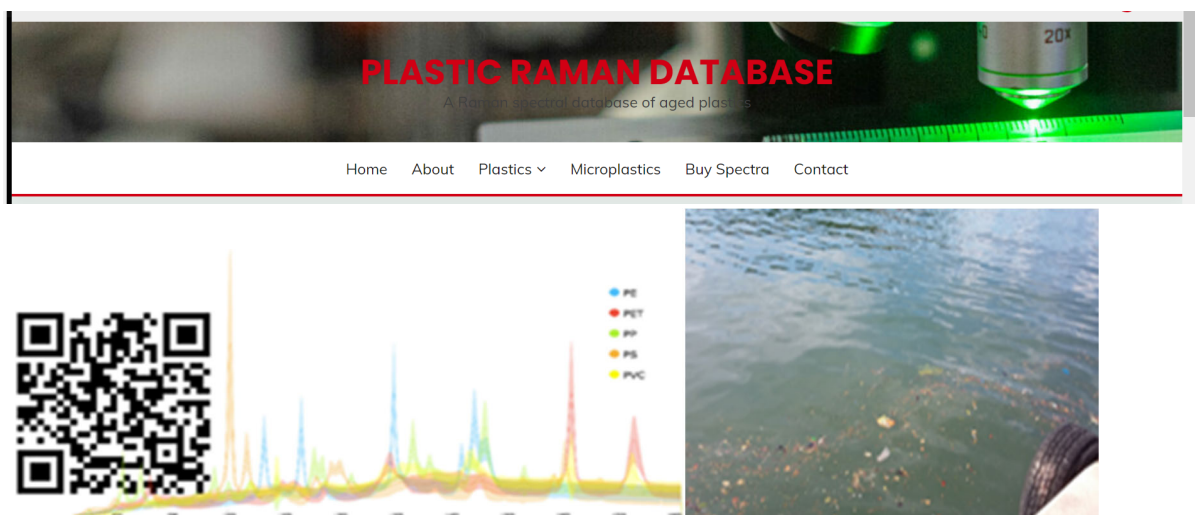
De la un mediu academic recunoscut la nivel internațional la sectorul de afaceri, rezultatele cercetarii noastre deschid o punte de translație pentru transfer tehnologic.



Produs nou: Bioplastic. Dezvoltarea unui control de proces de demineralizare a deseului de carbonat biogenic din carapace de crustacee cu

obținerea unor folii flexibile, semitransparente de chitina. Detalii: *Processes* **2024**, 12(4), 832; <https://doi.org/10.3390/pr12040832>

2. Plastisfera si solutii din Lab Raman -AFM



Baza de date creată în laborator (<https://plasticramandatabase.phys.ubbcluj.ro/>

(Drd Ioana Marica, Prof. Dr. S. Pinzaru), cuprinde spectre Raman ale materialelor plastice îmbătrânite natural de ani de zile în condiții terestre sau acvatice, atât macro- și microplastice, inclusiv materiale plastice standard. Cuprinde și informații spectrale caracteristice, imagini ale probelor și descrierea relevantă a diferitelor mostre de deșeuri din plastic colectate din mediul natural. Acesta acoperă 6 tipuri de plastic reciclabile: tereftalat de polietilenă (PET), polietilenă de înaltă densitate (HDPE), clorură de polivinil (PVC), polietilenă de joasă densitate (LDPE), polipropilenă (PP) și polistiren (PS).

Baza de date a fost creată pentru a sprijini cercetătorii, mediul academic, întreprinderile, factorii de decizie politică, părțile interesate care se ocupă de gestionarea globală a deșeurilor de materiale plastice, pentru colectarea, sortarea și reutilizarea plasticului recuperat din mediu. Structura și proprietățile plasticului la nivel molecular, în special atunci când a devenit deșeu învechit (ani) în condiții naturale, terestre sau acvatice, și trebuie gestionat conform inițiativelor globale, este crucială iar datele sunt utilizabile în algoritmi de sortare automată. Rezultatele contribuie la înțelegerea procesului de degradare lentă, cu impact asupra proceselor de la interfața nanoplastic- organism viu.

2.1. Microplasticul apare într-o largă varietate de culori, de la pigmentii încorporați industrial. Recunoașterea spectroscopică a pigmentilor și microplasticului necesită un algoritm suplimentar (Detalii <https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122811>.)

2.2. Microplasticul poate fi și învechit în mediu natural, acvatic sau terestru și îmbătrânirea produce modificări în amprenta spectrală (vedeți publicațiile noastre aici <https://doi.org/10.1002/jrs.6484> și aici <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.04.021>). x

2.3. Baza de date poate susține inițiativele comitetelor tehnice ISO pentru pregătirea criteriilor de aprobare necesare implementării reglementărilor privind controlul microplasticelor folosind tehnici de spectroscopie Raman. Presupunând că se va adopta varianta finală, cum se va implementa, concret, la nivel național analiza apei privind conținutul de micro și nanoplastic? **Cu ce, cu cine, cum?**

Laboratorul oferă câteva soluții tehnice, analitice, consultative și educaționale.

Conștientizare: prin Parteneriat Lab -Raman -AFM cu mediul preuniversitar



Scop: Identificarea și cuantificarea microplasticului pe cursul râului Someș și afluenții acestuia în zona urbană Cluj-Napoca, analiza distribuției spațiale și evaluarea nivelului de conștientizare în rândul tinerilor cu privire la această problemă și eventuale soluții venite din partea tinerei generații.

Solicitarea de a “vedea” cum arată un microplastic și cum se identifică utilizând o bază de date și o “amprentă” spectrală specifică, combinată cu curiozitatea și ambiția specifică tinerilor liceeni, s-a concretizat în abordări de anvergură, colectare sistematică și analiză de probe de apă relevante statistic, care au dezvăluit rezultate alarmante privind abundența microfibrilor și microfragmentelor de PE, PP, PVC și alte tipuri de plastic, deosebirea lor față de microfibrele de origine vegetală sau animală și elaborarea unei hărți de distribuție în zona urbană.

Sub coordonarea prof. dr. S. Pinzaru, elevii au realizat activități de colectare, filtrare și analize microscopice conform nivelului lor de pregătire, iar studenții au utilizat spectroscopia Raman ca metodă robustă de identificare a microfragmentelor ce prezintă suspiciune.



Rezultate comunicate și impact: David-Bogdan Condor, de la Liceul Teoretic „Nicolae Bălcescu”, **medalie de aur și premiul I la *International Conference of***

Young Scientist (ICYS), Izmir, Turcia, 2024, <https://www.icys2024.com/awards>, environmental category

<https://www.icys2024.com/gallery?pgid=lvnkqvsb-9bac344e-819e-4490-82ee-7296d79fe099>

3. Dezvoltarea unor metode SERS ultrasensibile pentru detectia, cuantificarea si controlul unor toxine si poluanti din ape si produse alimentare



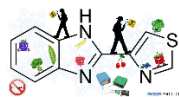
Cyanotox (PN-III-P1-1.1-PD-2019-0562, director, Dr. Csilla MOLNÁR; mentor, Prof. Dr. S. Pinzaru

<https://www.itim-cj.ro/PNCIDI/cyanotoxro/results/>) Postdoctoral research project- in colaborare cu INCDTIM, Cluj-Napoca

Proiectul a dezvoltat o metodologie analitică rapidă, sensibilă, promptă și ieftină pentru evaluarea cyanotoxinelor în ape naturale din Transilvania (România). Bazată pe tehnica de împrăștiere Raman, în combinație cu proprietățile plasmonice ale nanoparticulelor de metal nobil exploatate cu metoda SERS, metoda include caracterizarea vibrațională a cyanotoxinei cylindrospermopsin (CY) folosind strategia de micro-eșantionare pentru toxina standard, micro-SERS pentru recunoaștere, caracterizarea moleculară, înțelegerea mecanismului său de absorbție moleculară, stabilirea limitei de detecție SERS și a profilului de excitație și prospectarea identificării acestuia în corpuri de apă (bazine, iazuri cu pești, ape naturale de recreere sau chiar în produse de acvacultura. Abordarea micro-SERS a fost extinsă la analiza in situ cu instrumente portabile extrem de sensibile, deschizând o cale pentru programe fiabile de monitorizare in situ ale apelor ambientale. Rezultatele au fost publicate in Spectrochimica Acta A (<https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121984>Get rights and content, Int. J. Mol. Sci. 2022, 23(24), 15741; <https://doi.org/10.3390/ijms232415741> si Biosensors (<https://doi.org/10.3390/bios14010019>); prezentate in conferinte de profil.

Colaborare cu INCDTIM la implementarea proiectului

“Rapid detection of Thiabendazole pesticide in frozen fruits and vegetables commercialized on Romanian stores”



PN-III-P2-2.1-PED-2019-3004. Project number 359PED from 23/10/2020 (director, Dr. Csilla MOLNÁR.

Utilizarea pe scară largă a pesticidului Thiabendazol (TBZ, Mintezol, Tresaderm și Arbotech) ca si conservant, agent antifungic și agent antiparazitar pentru a asigura prospețimea produselor alimentare, a dus la detectarea sa frecventă în resursele de apă și în sol din zonele de producție de fructe și legume. Reglementarea UE privind nivelurile maxime de reziduuri pentru tiabendazol în sau pe anumite produse, definește reziduurile de pesticide și nivelurile maxime de reziduuri în mg/kg în fructele și legumele proaspete sau congelate. Reziduurile conțin substanțe toxice care s-au dovedit a cauza probleme grave sănătății chiar și în concentrații foarte mici si necesa metode ultrasensibile si efective de detecție. În acest proiect ne-am propus să punem în practică și să validăm în laborator o metodologie analitică rapidă, sensibilă, promptă

și ieftină pentru evaluarea TBZ în fructe și legume congelate, Metoda este bazată pe spectroscopie Raman, combinată cu SERS. Abordarea noastră este de a testa și valida în laborator metoda de detectare a TBZ pentru diferitele fructe și legume congelate, comercializate în magazinele românești, și de a prospecta identificarea și cuantificarea TBZ în produse congelate. Abordarea micro-SERS a fost extinsă la analiza in situ cu instrumente Raman portabile extrem de sensibile, deschizând o cale pentru programe fiabile de monitorizare *in situ* a alimentelor în România. Detalii în publicatie: Chemosensors, 2023, <https://doi.org/10.3390/chemosensors11090505>.



În urma unei alte colaborări dintre grupul de cercetare de la Facultatea de Fizică, coordonat de Prof. dr. Monica Baia și colegi de la Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică (dr. Virginia Danciu), desfășurată în cadrul unui proiect de cercetare TE, au fost dezvoltate compozite pe bază de aerogel de TiO_2 și metale nobile cu dublă funcționalitate utilizate pentru detectarea și descompunerea unor specii poluante din apă. Procedeele de obținere a acestor compozite au fost brevetate (**OSIM Brevet RO 129023 A2**, [https://patents.google.com/patent/RO129023A2/en?q=\(Monica+Baia\)&oq=Monica+Baia&page=1](https://patents.google.com/patent/RO129023A2/en?q=(Monica+Baia)&oq=Monica+Baia&page=1)). Invenția combină proprietățile aerogelurilor de TiO_2 cu cele ale nanoparticulelor de metal nobile (Au și Ag) rezultând compozite capabile să descompună poluanți ai apei cu ajutorul luminii prin fotocataliză și să detecteze poluanți din medii apoase în concentrații foarte mici, de până la 10^{-10} M. Proprietatea materialelor nou preparate de detecție a poluanților a fost testată cu ajutorul tehnicii spectroscopice SERS.



În cadrul unui proiect internațional (COST-Raman4Clinics) coordonat la nivel național de Prof. dr. Monica Baia câțiva membrii ai grupului de cercetare au participat la experimentul inter-laboratoare care a avut ca scop compararea rezultatelor unei analize SERS cantitative a unui analit standard într-o matrice simplă folosind același protocol în laboratoare diferite. Cu alte cuvinte, acest experiment a încercat să răspundă la întrebarea: Este metoda SERS reproductibilă în diferite laboratoare? La acest experiment au participat 18 laboratoare din 11 țări din Europa, fiind implicați efectiv 60 de cercetători. Reproducibilitatea rezultatelor obținute în laboratoare diferite, utilizând echipamente diferite și parametri de achiziție diferiți este o condiție care trebuie îndeplinită pentru a putea trece la aplicații directe care implică medicina personalizată. Rezultatele acestui studiu au fost publicate în *Analytical Chemistry* **2020** 92 (5), 4053-4064, DOI: 10.1021/acs.analchem.9b05658.

4. Parteneriat public- privat

Recent, cercetători din cadrul Lab Raman-AFM UBB, în colaborare cu Facultatea de Biologie- Geologie UBB și INCDTIM Cluj –Napoca, au derulat un program de monitorizare a caracteristicilor fizice, chimice și biologice ale apelor din lacurile sărate în cadrul stațiunii Cojocna Bai, utilizând metode ultrasensibile, să extragă informații pertinente cu privire la conținutul organic/anorganic și dinamica în cele două lacuri sărate utilizate pentru balneoterapie. Promovarea pe baze științifice a resurselor locale și al potențialului turistic și balnear s-a realizat prin furnizarea unor modalități de

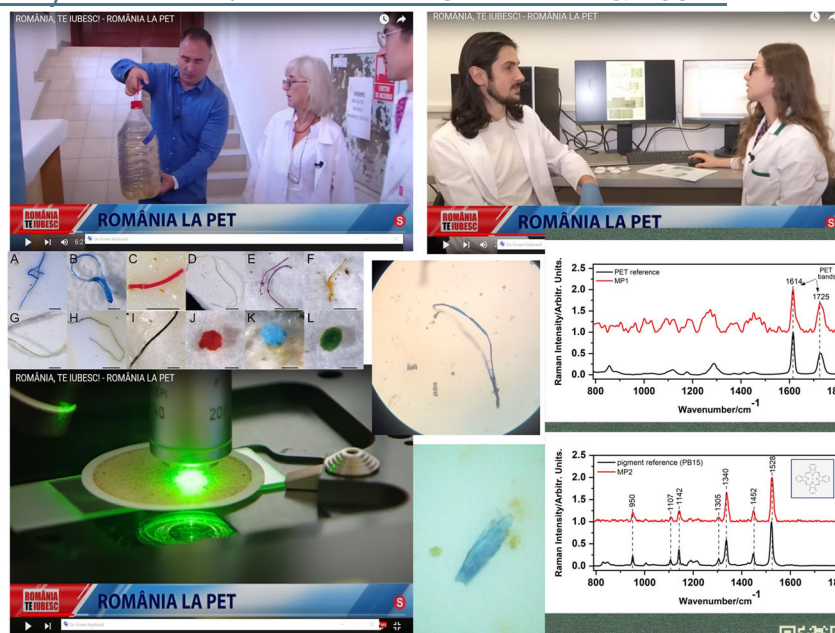
comunicare a rezultatelor cercetării pentru publicul larg și elaborarea de materiale informative și activități media. Publicație: Molnár, C.; Drigla, T.D.; Barbu-Tudoran, L.; Bajama, I.; Cărean, V.; Cîntă Pînzaru, S. Pilot SERS Monitoring Study of Two Natural Hypersaline Lake Waters from a Balneary Resort during Winter-Months Period. Biosensors 2024, 14, 19. <https://doi.org/10.3390/bios14010019>



5. Laboratorul Raman-AFM in Media

5.1. Lab Raman-AFM UBB- participare activă la realizarea documentarului PRO TV “Romania la PET”

<https://www.youtube.com/watch?v=DYb3MtMRwMk&t=392s>



<https://youtu.be/8LeyTnewls8?t=424>

5.2. TVR Cluj: În cadrul emisiunii “Vara pentru voi”: monitorizarea parametrilor fizico- chimici și compoziția lacurilor sărate din stațiunea balneară Cojocna Băi



Comunicarea rezultatelor la **28th International Conference on Raman Spectroscopy – ICORS 2024**
July 28 – August 2, 2024 – Rome, Italy

