



“Alexandru Ioan Cuza” University of Iasi Facultatea de Fizică

Georgiana COCEAN

Rezumatul tezei de doctorat

Contributions to obtaining and characterizing special materials
with medical applications and environmental sensors

Contribuții la obținerea și caracterizarea unor materiale speciale
cu aplicații medicale și senzori de mediu

Conducător de doctorat

Prof. univ. dr. Habil. **Silviu-Octavian GURLUI**

Iași - 2025

**Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași,
Facultatea de Fizică**

În atenția:

Vă facem cunoscut că în ziua de 17 octombrie 2025, orele 14:00, în Sala L1, drd. **Georgiana C. COCEAN** va susține, în ședință publică, teza de doctorat intitulată:

"Contributions to obtaining and characterizing special materials with medical applications and environmental sensors"/

"Contribuții la obținerea și caracterizarea unor materiale speciale cu aplicații medicale și senzori de mediu"

în vederea obținerii titlului științific de Doctor în domeniul fundamental Științe Exacte, domeniul Fizică.

Comisia de doctorat are următoarea componență:

Președinte:

Prof. univ. dr. Diana-Mihaela MARDARE

Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași

Conducător științific:

Prof. univ. dr. habil. Silviu-Octavian GURLUI

Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași

Referenți:

Prof. univ. dr. habil. Felicia IACOMI

Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași

Prof. univ. dr. habil. Marius-Horea PAULESCU

Universitatea de Vest Timișoara

C.S.I dr. chim. habil. Mariana PINTEALĂ

Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași

Vă invităm pe această cale să participați la ședința publică de susținere a tezei de doctorat. Teza poate fi consultată la Biblioteca Facultății de Fizică.

Mulțumiri

Recunoștințele sunt adresate îndrumătorului meu de doctorat, Prof. Univ. Dr. Habil. Silviu-Octavian Gurlui, pentru tot sprijinul său și pentru expertiza cu care m-a îndrumat pe parcursul studiilor doctorale, precum și comitetului de îndrumare, și anume Prof. Univ. Dr. Habil. Emeritus Liviu Leontie, Prof. Univ. Dr. Habil. Dan-Gheorghe Dimitriu și Lector Universitar Dr. Bogdanel-Silvestru Munteanu, care au fost mereu de un real sprijin.

Table of contents

Introducere	7
Capitolul I. Depunerea cu laser pulsant (PLD) pentru dezvoltarea de tehnologii de vârf pentru producerea de noi materiale pentru aplicații medicale și optoelectronice pentru a reduce impactul negativ asupra parametrilor de calitate a mediului.	9
1.1. Importanța filmelor subțiri nano- și micro-structurate în fabricarea sistemelor de livrare transdermală a medicamentelor (TDD- transdermal drug delivery)	9
1.2. Problemele de mediu care necesită dezvoltarea de noi tehnologii sustenabile	13
1.3. Interacțiunea laserului pulsant cu materiale speciale (aplicații medicale). Instrumente și tehnici de diagnostic	13
1.4. Spectrometria de fluorescență indusă de laser în analiza biocompozitelor (LIF).....	16
1.5. Tehnici de spectroscopie IR: Spectroscopia în infraroșu cu transformare Fourier (FTIR), micro-FTIR și reflecția totală atenuată (ATR - în analize chimice de filme subțiri.	17
1.6. Microscopia electronică de baleaj cu spectroscopie de dispersie a energiei de raze X (SEM-EDX).....	22
1.7. Microscopia de Forță Atomică (AFM).....	23
Capitolul II Noi materiale produse prin tehnici PLD pentru aplicații medicale și de mediu.....	23
2.1. Instalația laser pentru tehnica PLD care funcționează în modul SPL și DPL și metodele de analiză utilizate în experimente	23
2.2. Filme subțiri de chitosan produse prin tehnici de laser pulsant unic și dual (SPL și DPL). Interacțiunea cu celulele biologice.	26
2.3. Transferul de biocomponente de tulpini de cânepă PLD în filme subțiri pentru a produce biocompozite artificiale pentru aplicații medicale și de mediu.....	42
Capitolul III Concluzii.....	56
Bibliografie.....	58
Lista publicațiilor.....	82

Introducere

Resursa de biocompozite naturale nu a fost niciodată valorificată suficient sau eficient. Extracția compușilor chimici necesari în diverse industrii, inclusiv în industria farmaceutică, alimentară și cosmetică, s-a confruntat întotdeauna cu procese și proceduri complicate, consumatoare de energie, care necesită reactivi, solvenți și utilaje elaborate care ocupă spații extinse [1-138]. Între timp, tehnologia laser a evoluat, oferind posibilități pentru exploatarea fenomenelor determinate de interacțiunea luminii coerente cu materia și pentru valorificarea energiei impulsurilor de lumină și efectele acestora asupra materialelor precum biocompozitele naturale, dar și metalele nobile, în scopul obținerii de materiale noi sau dezvoltării de noi procese de sinteză [139-184]. Straturile subțiri obținute direct din biocompozitele naturale prin tehnica de depunere cu laser pulsant (PLD) [145, 147, 152-154] reprezintă un domeniu recent pentru care sunt necesare studii pentru a elucida fenomenele fundamentale care stau la baza formării lor, pentru a controla fabricația acestora [145-155]. Domeniul medical [145-148, 152-155] și dispozitivele pentru prelevare [152] și analiza de mediu [145, 146, 148, 152-155, 185-189] pot beneficia de produse de înaltă performanță bazate pe materiale sintetizate cu tehnologie laser de vârf. De la plasturi transdermici sau sisteme de administrare a medicamentelor transdermice până la senzori de gaz pentru mediu, membrane pentru filtrare eficientă în scopuri medicale sau de mediu, și prelevarea și conservarea de probe chimice și biologice, aplicabilitatea filmelor subțiri produse prin tehnica laser poate fi extinsă într-o gamă largă de domenii. Pe măsură ce cercetările avansează în ceea ce privește performanța anumitor materiale sau compuși chimici, sinteza acestora poate fi preluată de metoda laser pulsatoriu, iar resursa de materie primă poate fi utilizată mai eficient prin dezvoltarea unor procese și tehnologii noi, durabile, cu un impact pozitiv asupra calității mediului.

În această privință, teza este alcătuită din trei capitole principale. Primul capitol, Capitolul I. Depunerea laser pulsantă (PLD) pentru dezvoltarea tehnologiilor de vârf pentru producerea de materiale noi pentru aplicații medicale și optoelectronice pentru reducerea impactului negativ asupra parametrilor de calitate a mediului, prezintă dispozitivele medicale vizate de filmele subțiri studiate, avantajele acestor dispozitive în general și ale celor obținute cu materiale produse prin tehnica laser în special, oferind de asemenea o prezentare generală asupra acestei probleme în subsecțiunea 1.1. Importanța filmelor subțiri nano- și micro-structurate în fabricarea sistemelor de livrare transdermică a medicamentelor (TDD). Subsecțiunea 1.2 Problemele de mediu care impun dezvoltarea de tehnologii noi durabile este o expunere succintă a situațiilor de mediu în care noile materiale pot găsi aplicare. Descrierea tehnicii cu laser pulsant urmează în subsecțiunea 1.3. Interacțiunea laserului puls cu materiale speciale (aplicații medicale). Instrumentele și tehnicile de diagnostic. Metodele de analize chimice sunt prezentate în subsecțiunile 1.4. Spectrometria de fluorescență indusă de laser (LIF) și 1.5. Tehnicile de spectroscopie IR: spectroscopie în infraroșu cu transformare Fourier (FTIR), micro-FTIR și reflexie totală atenuată (ATR) în analiza chimică a peliculelor subțiri. Subsecțiunile 1.6. Microscopia electronică de scanare cu spectroscopie de raze X dispersive în energie (SEM-EDX) și 1.7. Microscopia cu forță atomică (AFM) prezintă instrumentele pentru măsurători morfologice și topografice și pentru analiza compoziției elementare.

Capitolul II Materiale noi produse prin tehnici PLD pentru aplicații medicale și de mediu prezintă echipamentele experimentale și de analiză, precum și cele două studii experimentale în trei subsecțiuni: 2.1. Instalatie laser pentru tehnica PLD funcționând în mod SPL și DPL și metodele de analiză utilizate în experimente; 2.2. Filme subțiri de chitosan produse prin tehnici laser pulsate simple și duble (SPL și DPL). Interacțiunea cu celulele biologice și 2.3. Transferul componentelor biocompozitelor din tulpina de cânepă prin PLD în filme subțiri pentru a produce biocompozite artificiale pentru aplicații medicale și de mediu. Capitolul final este pentru concluzii: Capitolul III Concluzii. Referințele și lista publicațiilor sunt de asemenea incluse în această lucrare.

Capitolul I. Depunerea cu laser pulsant (PLD) pentru dezvoltarea de tehnologii de vârf pentru producerea de materiale noi pentru aplicații medicale și optoelectronice pentru a reduce impactul negativ asupra parametrilor de calitate a mediului.

1.1. Importanța straturilor subțiri nano- și micro-structurate în fabricarea sistemelor de livrare transdermală a medicamentelor (TDD- transdermal drug delivery)

Sistemele de livrare a medicamentelor transdermale (TDD), cunoscute și sub denumirea de plasturi transdermici, sunt dispozitive medicale care eliberează compuși activi prin epidermă, având efecte antiseptice și curative. Substanțele transferate prin acest mecanism pot acționa local, asupra pielii și a țesutului moale adiacent, sau pot migra în fluxul sanguin având același tip de acțiune ca medicamentele orale sau injectabile. Plasturii transdermici își au originea încă din timpurile antice sau poate chiar din timpurile preistorice [104], când anumite părți ale plantelor erau aplicate astfel pe răni sau folosite în diverse mixuri care erau impregnate în bucăți de țesătură și utilizate pentru a reduce febra, a vindeca răni sau pentru multe alte scopuri terapeutice prin aplicarea lor pe zona corpului afectată de boală sau răni, de obicei acolo unde se manifestau simptomele. În epoca modernă, construcția plasturilor a evoluat de-a lungul timpului de la plasturi dezinfectanți și hemostatici, constând dintr-un suport textil impregnat cu substanță activă și un material adeziv, până la construcții complexe în care o combinație de materiale și structuri asigură transferul transdermal al compusului activ. Plasturii transdermice au avantajul unei utilizări facile, fără durere, cu o eliberare treptată și controlată în timp și cu o reducere a eliminării efectelor secundare grave, deoarece la primele semne, pasturele poate fi îndepărtat. Moleculele substanțelor active pot penetra pielea prin glandele sudoripare, prin foliculii de păr sau direct prin stratul cornos al epidermului (Figura TDD1).

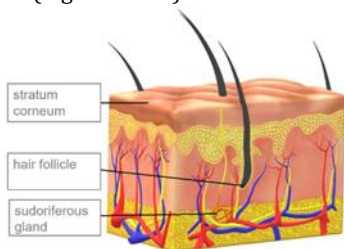


Figura TDD1. Căile de penetrare transdermică

Inițial, administrarea a fost bazată pe fenomenul de difuzie al medicamentelor lipofilice. Ulterior, au fost introduse metode de creștere a penetrației epidermului, cum ar fi interacțiunea dintre compusul activ și vehicul (precursorul medicamentului, schimbarea potențialului electric), utilizarea purtătorilor de substanțe (liposome, microemulsii sau nanoparticule, acestea din urmă putând acționa ca purtători ai substanței active sau chiar pot fi nanoparticule ale substanței active), modificarea stratului cornos (hidratarea,

promotorii de absorbție), trecerea prin stratul cornos (microneedles, ablație), metodele asistate electric (iontoforeză, fonoforeză, electroporare). Metodele ulterioare au fost introduse pentru a crește penetrarea epidermului. Producția plasturilor transdermici depinde de o serie de factori care pot influența stabilitatea compusului activ. Având în vedere că plasturii transdermali trebuie să conțină mai multe straturi componente reprezentate de compuși chimici depozitați ca atare sau încorporați în "rezervoare" realizate din materiale care permit eliberarea sub anumite condiții și stimuli a substanței active, precum și substanțe emoliente și/sau astringente prin care să se dilate sau să se îngusteze porii pentru a regla doza medicamentului care trece prin piele.

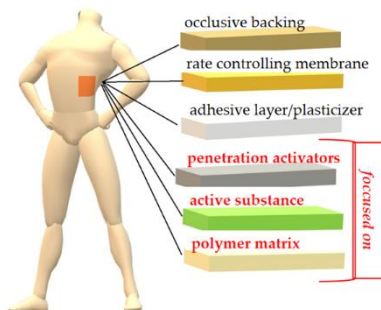


Figura TDD2. Componentele sistemului de livrare transdermică a medicamentelor

Practic, majoritatea sistemelor TDD constau dintr-un număr de componente cu un rol definit. Matricea polimerică sau rezervorul este suportul substanței active care este dizolvată într-un rezervor sau dispersată într-o matrice. Activatorii de penetrare sunt emolienții care facilitează trecerea substanței active prin bariera dermică. Stratului adeziv sau plastifiantul este stratul care se lipește de piele. Unele plasturi includ o membrană de control al ratei care reglează cantitatea de substanță activă eliberată în timp. Sprijinul occlusiv este suportul plasturelui transdermic. Începând cu 1979, un număr de medicamente transdermice au fost aprobate de FDA (Administrația pentru Alimente și Medicamente, SUA) - Figura TDD3.

Year of FDA approval	Active substance/Drug	Medical prescription	Trade Name	Marketing company
1979	Scopolamine	Motion sickness	Transderm-Scop	Novartis Consumer Health (Parsippany, NJ)
1981	Nitroglycerin	Angina pectoris	Transderm-Nitro	Novartis (East Hannover, NJ)
1984	Clonidine	Hypertension	Catapres-TTS	Boehringer Ingelheim (Ridgefield, CT)
1986	Estradiol	Menopausal symptoms	Estraderm	Novartis (East Hannover, NJ)
1990	Fentanyl	Chronic pain	Duragesic	Janssen Pharmaceutica (Titusville, NJ)
1991	nicotine	Smoking cessation	Nicoderm, Habitrol, ProStep	GlaxoSmithKline (Philadelphia, PA), Novartis Consumer Health (Parsippany, NJ) Elan (Gainesville, GA)
1993	Testosterone	Testosterone deficiency	Testoderm	Alza, Mountain View, CA
1995	Lidocaine/epinephrine (iontophoresis)	Local dermal analgesia	Iontocaine	Iomed (Salt Lake City, UT)
1998	Estradiol/norethidrone	Menopausal symptoms	Combipatch	Novartis (East Hannover, NJ)
1999	Lidocaine	Post-herpetic neuralgia pain	Lidoderm	Endo Pharmaceuticals (Chadds Ford, PA)
2001	Ethinyl estradiol/norelgestromin	Contraception	Ortho Evra	Ortho-McNeil Pharmaceutical (Raritan, NJ)
2003	Estradiol/levonorgestrel	Menopausal symptoms	Climara Pro	Bayer Healthcare Pharmaceuticals (Wayne, NJ)
2003	Oxybutynin	Overactive bladder	Oxytrol	Watson Pharma (Corona, CA)
2004	Lidocaine (ultrasound)	Local dermal anesthesia	SonoPrep	Echo Therapeutics (Franklin, MA)
2005	Lidocaine/tetracaine	Local dermal analgesia	Synera	Endo Pharmaceuticals (Chadds Ford, PA)
2006	Fentanyl HCl (iontophoresis)	Acute postoperative pain	Ionsys	Alza, Mountain View, CA
2006	Methylphenidate	Attention deficit hyperactivity disorder	Daytrana	Shire (Wayne, PA)
2006	Selegiline	Major depressive disorder	Emsam	Bristol-Myers Squibb (Princeton, NJ)
2007	Rotigotine	Parkinson's disease	Neupro	Schwarz Pharma (Mequon, WI)
2007	Rivastigmine	Dementia	Exelon	Novartis (East Hannover, NJ)

Figura TDD 3: Lista medicamentelor transdermice aprobată de FDA conform Prausnitz MR et al., 2008 and Chaudhary, H. et al., 2012 [23, 84].

Cele mai eficiente dintre sistemele TDD s-au dovedit a fi dispozitivele bazate pe substanțe active sub formă de micro- sau submicro-particule, iar cercetătorii au dezvoltat coloizi de purtători ai substanței active. Studiile recente, axate pe producția de sisteme TDD folosind tehnologia PLD, au evidențiat o metodă nouă și sustenabilă de obținere a straturilor subțiri direct din materiale biocompozite naturale, fără tratamente chimice prealabile. Straturile subțiri obținute în acest fel pot acționa atât ca substanțe active pentru diverse boli sau răni, cât și ca matrice în dispozitivul nou dezvoltat. Acest proces asigură, de asemenea, producția de materiale biocompatibile, o caracteristică esențială pentru plasturii transdermali.

Avantajele extragerii substanței active sau sintetizării acesteia prin procese induse de laser constau în timpul scurt necesar în comparație cu metodele de separare sau sinteză prin procese chimice și în reducerea reacțiilor adverse prin eliminarea prezenței în materialul produs a urmelor de compuși chimici care, în cazul metodelor chimice, sunt utilizați ca reactivi sau pentru dizolvarea substanței active în vederea extragerii acesteia.

Primul studiu privind obținerea straturilor subțiri prin tehnologia de ablație și depunere cu laser a fost publicat în 2019, raportând extragerea alfa-keratinei direct din horn și fibră de lână [154]. Până acum, o serie de straturi biocompozite subțiri au fost obținute folosind tehnica PLD în modul single (SPL-laser cu puls singular) dar și în modul dual (DPL-laser cu puls dublu), creând practic un biocompozit artificial pornind de la biocompozite naturale și folosind doar radiație laser pulsată. Lista acestor straturi biocompozite artificiale subțiri include, pe lângă alfa-keratină și curcuminoidi, straturile subțiri de chitosan și filmul subțire biocompozit obținut din tulpina de cânepă (Figura TDD 4) [145, 147, 152-154].

Natural biocomposite used as target	Thin film obtained by PLD	Physico-chemical processes	Publishing year	Article
Horn and wool fibers	alpha-keratin	Reduction of the degree of polymerization by breaking the sulfur bridges and recombination during ablation and plasma plume expansion	2019	Cocesan, I.; Cocesan, A.; Postolachi, C.; Pohoata, V.; Cimpoesu, N.; Bulai, G.; Iacom, F.; Gurlui, S. Alpha keratin amino acids BEHAVIOR under high FLUENCE laser interaction. Medical applications. Appl. Surf. Sci. 2019, 488, 418–426. ;
Turmeric powder	Curcuminoids	Extraction of curcuminoids with silanol groups and demethoxylation during ablation	2021	Cocesan, A.; Cocesan, I.; Cimpoesu, N.; Cocesan, G.; Cimpoesu, R.; Postolachi, C.; Popescu, V.; Gurlui, S. Laser Induced Method to Produce Curcuminoid-Silanol Thin Films for Transdermal Patches Using Irradiation of Turmeric Target. Appl. Sci. 2021, 11, 4030.
Oyster Shell	chitosan	Chitin deacetylation during SPL and DPL ablation	2022 2023	Cocesan, G.; Cocesan, A.; Postolachi, C.; Garofalide, S.; Bulai, G.; Munteanu, B.S.; Cimpoesu, N.; Cocesan, I.; Gurlui, S. High-Power Laser Deposition of Chitosan Polymers: Medical and Environmental Applications. Polymers 2022, 14, 1537. * Cocesan, G.; Cocesan, A.; Garofalide, S.; Pelin, V.; Munteanu, B.S.; Pricop, D.A.; Motrescu, I.; Dimitriu, D.G.; Cocesan, I.; Gurlui, S. Dual-Pulse Laser Ablation of Oyster Shell Producing Novel Thin Layers Deposited to <i>Saccharomyces cerevisiae</i> . Polymers 2023, 15, 3953. https://doi.org/10.3390/polym15193953
Hemp stalk	Composite of hemp stalk components	Transfer of substance by laser ablation	2023	Cocesan, A.; Cocesan, G.; Diaconu, M.; Garofalide S.; Husanu, F.; Munteanu, B.S.; Cimpoesu, N.; Motrescu, I.; Puiu, I.; Postolachi, C.; et al. Nano Biocomposite Materials Obtained from Laser Ablation of Hemp Stalks for Medical Applications and Potential Component in NewSolar Cells. Int. J. Mol. Sci. 2023, 24, 3892

Figura TDD 4. Lista filmelor subțiri pentru sistemele TDD obținute din biocompozite naturale prin tehnica PLD

Studii importante privind procesul de ablație laser au condus la realizarea sintezelor chimice controlate în camera de depunere în vid [146-150, 155]. Deoarece până acum, prin metodele utilizate în industria farmaceutică, numărul substanțelor active care ar putea fi incorporate în plasturii transdermici este foarte limitat, tehnica PLD poate reprezenta o oportunitate de a acoperi o gamă mai largă de medicamente care pot fi utilizate prin acest proces de administrare transdermică. În acest sens, studiul extracției compușilor activi, cum ar fi extracția curcuminoidelor din turmeric prin ablație laser, derivă din dificultatea utilizării metodelor clasice, cunoscute pentru solubilitatea slabă a curcuminoidelor (parțial în apă, parțial în alcool, dar cu randamente foarte mici). Solubilitatea lor scăzută este de asemenea motivul pentru care curcuminoidii, cu proprietăți vindecătoare dovedite, nu au putut fi utilizați cu succes în producția de

substanțe active farmaceutice, implicând costuri ridicate, dar și probleme în controlul purității, precum și în reproducerea tehnicii de sinteză. Având în vedere avantajele identificate de rezultatele cercetării până acum, studiul utilizării tehnicii PLD în scopul producerii dispozitivelor medicale pentru livrarea medicamentelor prin piele trebuie să continue și trebuie să treacă prin mai multe etape, atât pentru obținerea materialelor componente, cât și pentru investigațiile clinice.

1.2. Problemele de mediu care imping dezvoltarea de noi tehnologii durabile

Printre poluanții antropogenici, cei care rezultă din activitatea industrială direct (din procesul de producție) și cei indirecti (prin utilizarea produselor sintetice care necesită procese complicate și poluanți pentru distrugere sau neutralizare) sunt într-o proporție semnificativă și chiar majoritatea. Fenomenele naturale, cum ar fi transportul prafului saharian și alte roci și praf de origine terestră și extraterestră, pot constitui purtători de poluanți și chiar patogeni astfel încât poluanții industriali pot migra dintr-o zonă în alta, afectând zonele cu o industrie mai puțin prezentă sau mai puțin "agresivă". Pentru a reduce poluanții rezultati din procesul de producție industrială și utilizarea produselor sintetice, cercetarea s-a concentrat în special pe dezvoltarea filtrelor și a metodelor de filtrare a apelor uzate și gazelor rezultate, pe metodele de separare a compușilor solizi sau pe metodele de neutralizare și descompunere a materialelor sintetice într-o formă în care acestea să nu mai aibă un impact semnificativ asupra mediului. Cu toate acestea, există un aspect mai puțin acoperit de cercetarea industrială, și anume cel al schimbării radicale a procesului de producție în sine. Tehnologia laserului este o soluție pentru multe dintre problemele cu care se confruntă industria, precum și o metodă de distrugere a deșeurilor, în ambele cazuri ducând la o reducere substanțială a poluării. Cu toate acestea, până acum, tehnica laserului a fost folosită în principal pentru tratamentele suprafețelor materiale fie cu scopul de a le curăța, fie pentru a le conferi proprietăți mai bune de absorbție sau pentru scopuri decorative. Începând cu extracția alfa-keratinei prin ablație din corn și fibră de lână laser și depozitate în 2019 [154], precum și curcuminoizi din pulbere de curcuma [147], continuând cu obținerea chitosanului direct din scoica de stridie prin inducția laserului de deacetilare a chitinei [152, 153] și cu transferul de substanțe din tulpina de cânepă pe diverse substraturi, tot prin tehnica PLD [145], s-a deschis o nouă perspectivă pentru tehnologia laser. În plus, sinteza de citrat de argint indusă de laser [148] a extins utilizabilitatea tehnologiei laser. Avantajele extragerii substanței active sau sintezei acesteia prin procese induse de laser constau în timpul scurt necesar în comparație cu metodele de separare sau sinteză prin procese chimice și în reducerea reacțiilor adverse prin eliminarea prezenței în materialul produs a urmelor de compuși chimici care, în cazul metodelor chimice, sunt folosite ca reactivi sau pentru dizolvarea substanței active în scopul extragerii acesteia. Deși cercetarea se află la început, rezultatele obținute într-un timp scurt sunt relevante pentru ca tehnologia laser să primească atenția necesară și să efectueze studii ample asupra implementării și dezvoltării sistemelor operaționale de calitate industrială.

1.3. Interacțiunea laserului pulsat cu materiale speciale (aplicații medicale). Instrumente și tehnici de diagnosticare.

Fenomenele induse de acțiunea radiației laser asupra diferitelor materiale sunt complexe și implică cercetări profunde în încercarea de a găsi o descriere unitară și de a

elabora un model teoretic adecvat. Ablatia laser este procesul de îndepărtare a materialului dintr-un solid sau lichid, numit țintă, sub acțiunea radiației laser. Principala condiție pentru ca ablația să aibă loc este ca materialul/substanța din care este compus ținta să absoarbă la lungimea de undă a radiației laser cu care este iradiată. Ablatia este în general asociată cu acțiunea laserelor pulsate, dar poate apărea și cu iradierea laser continuu. Când iradierea se face cu lasere cu energie redusă, ablația are loc prin transformarea într-o stare lichidă, urmată de vaporizare sau sublimare. În cazul ablației cu lasere de înaltă energie, materialul trece în faza de plasmă (considerată în general un gaz ionizat), coexistența având loc atât cu fazele lichidă, cât și cu cea gazoasă într-o structură de nori în formă de pană, numită, de asemenea, 'plasmă de vapori'.

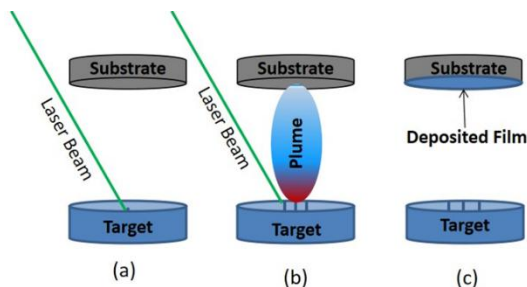


Figura PLD1. Reprezentare schematică a celor trei etape în Depozitarea prin laser pulsator (PLD): aprindere (a); formarea și expansiunea plasmei (b); răcirea plasmei și depunerea pe substrat (c)

Caracteristicile generale ale ablației laser sunt determinate de cele trei etape ale plasmei (Figura PLD1) descrise în general în literatură [140, 156, 158-161, 164-166, 175, 176]. Aprinderea sau inițierea, atunci când are loc absorbția radiației laser și transformarea acesteia în energie termică. De asemenea, în această etapă, au loc rupturi ale legăturilor chimice cu formarea de ioni, atomi, molecule mai mici sau chiar radicals, în funcție de complexitatea structurilor chimice ale materialului, precum și de celelalte sale caracteristici. La baza acestor fenomene se află excitația atomilor și electronilor din compoziția moleculelor, structurilor cristaline și altor tipuri de structuri specifice diferitelor materiale. Următoarea etapă în timpul vieții plasmelor de ablație este expansiunea și răcirea. Este etapa în care procesele de transformare a fazelor au loc în direcția opusă, către starea lichidă și solidă. De asemenea, în această etapă au loc procesele de recombinare ale „fragmentelor” chimice rezultate din ruperea legăturilor descrise în prima etapă, precum și emisiile ca urmare a revenirii atomilor și electronilor la starea lor fundamentală de energie. Ultima etapă sau condensarea reprezintă întoarcerea la starea specifică de agregare a materialului, precum și întoarcerea atomilor și electronilor la starea fundamentală de energie, fără a mai fi înregistrate emisii la un moment dat. Cele trei stadii de existență ale plasmei de ablație nu sunt strict delimitate, ci se împletesc. Aplicațiile ablației laser au început odată cu descoperirea fenomenului în anii 1960. Primele aplicații au fost unele spectroscopice, și anume spectroscopia plasmei de ablație

laser (LIBS = Laser Induced Brakedown Spectroscopy) și, imediat după, spectroscopia fluorescenței induse de laser (LIF = = Laser Induced Fluorescence).

O altă aplicație importantă a ablației cu laser este metoda de depozitare a straturilor subțiri și obținerea nanoparticulelor cu laser pulsant (PLD = Pulsed Laser Deposition). Se pot depozita atât materiale metalice, siliciu, cât și compuși complecși și chiar ablația biomoleculară și biopolimeri, cum ar fi alfa-keratina și curcuminioizii [140, 146-148, 154-156, 158-161, 164-166, 175, 176]. Metoda PLD în sine are o mulțime de aplicații datorită naturii filmelor subțiri depuse. Laserele de mare putere sunt de obicei definite ca având o densitate de putere de 10^{10} W/cm^2 până la 10^{22} W/cm^2 , care sunt obținute de la lasere de nanosecunde la lasere de femtosecunde care emit domenii, iar cu cât efectul radiației laser este mai mare, cu atât punctul este mai mic. Caracteristicile fasciculului laser sunt următoarele:

-densitatea de putere $I_0 \left(\frac{\text{W}}{\text{m}^2} \right) = \left(\frac{P_0(\text{W})}{A(\text{m}^2)} \right)$ [149-151]

- suprafața punctului laser (secțiunea transversală a fasciculului laser pentru un unghi de incidență de 45°)

$A(\text{m}^2) = \frac{1}{2} \pi r^2$ pentru secțiune circulară; unde r este raza fasciculului la FWHM (lățimea totală la jumătate din maxim) [149-151], Figura PLD2

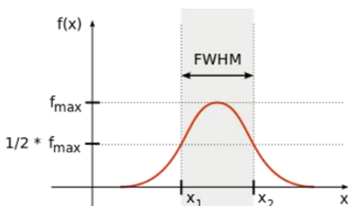


Figure PLD2. FWHM of the pulsed laser beam

$A(\text{m}^2) = \frac{1}{2} \pi \cdot \sigma_x \cdot \sigma_y$ pentru secțiune eliptică, unde $\sigma_x \sigma_y$ este deviația standard pe axele x și y [149-151]

- fluența, ca densitate de energie, descrie cel mai bine efectele cumulative ale energiei și mărirea spotului fasciculului laser, reprezentativă pentru puterea pulsantă a laserului.

$$F \left(\frac{\text{J}}{\text{m}^2} \right) = \frac{E(\text{J})}{A(\text{m}^2)} \quad [149-151]$$

Dacă un material va absorbi sau nu radiația laser depinde de proprietățile sale, și anume coeficientul de absorbție pentru o anumită lungime de undă (α). Atenuarea intensității fasciculului în grosimea materialului este dată de legea Beer-Lambert:

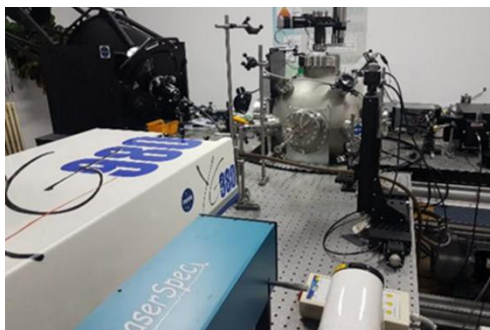
$$I_z = I_0 \cdot e^{-\alpha(T) \cdot |z|} \quad [149-151]$$

Laserele Nd:YAG sunt cele mai comune dintre laserele cu stare solidă. Garnetul de aluminiu de yttriu (Y3Al5O12 -YAG) este dopat cu neodim (Nd), care înlocuiește un procent mic din atomii de yttriu din rețeaua cristalină. Neodimiu este folosit ca dopant în alte matrice cristaline gazdă, cum ar fi fosfatul de aluminiu de itriu (YAP), fluorura de itriu și lantanu (YLF) sau altele. Laserele Nd:YAG pot funcționa atât în mod cu undă continuă, cât și în modul cu undă pulsantă, acest din urmă funcționând în modul Q-switch (se deschide

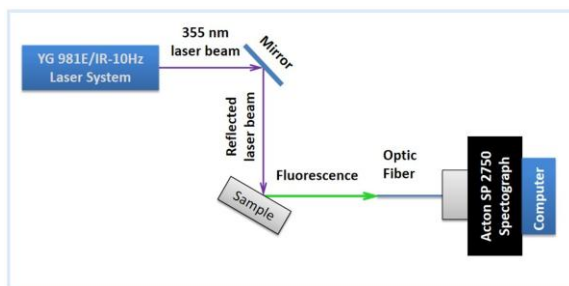
când se acumulează maximul populației inverse de Nb). Acest tip de lasere sunt eficiente în procesele de PLD și lungimea de undă de 355 nm s-a dovedit a fi eficientă pentru extragerea biomaterialelor, inclusiv biopolimeri, și pentru producerea biofilmelor pentru aplicații medicale, cum ar fi sistemele TDD.

1.4. Laser induced fluorescence spectroscopy

În cazul spectroscopiei de fluorescență, iradierea se realizează cu un laser cu lungime de undă în intervalul UV (de exemplu, 355 nm), iar emisia obținută în domeniul vizibil va avea loc după un anumit interval de timp. Acest tip de emisii este specific substanțelor cu caracteristici speciale (fluorescență) conferite de prezența grupurilor de fluorofor în structura lor chimică, adică cu conținut de electroni mobili. Un exemplu este alternarea legăturilor duble și simple (legături conjugate), dar și altele. Spectrele LIF oferă informații atât despre caracterul fluorescent al materialului de probă, cât și despre unele caracteristici ale structurii chimice [145, 147, 154, 177, 262-276].



(a)



(b)

Figure LIF1. Instalația LIF (a) și reprezentarea ei schematică (b)

1.5 Tehnici de spectroscopie IR: spectroscopia de infraroșu cu transformare Fourier (FTIR), micro-FTIR și reflectanța totală atenuată (ATR) în analiza chimică a filmelor subțiri

Spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier (FTIR) este o metodă de investigare a grupurilor funcționale organice, dar și a celor prezente în substanțele anorganice, cu condiția ca acestea să aibă legături de tip covalent. Metoda se bazează pe răspunsul vibrațional al legăturii covalente la excitația generată de acțiunea fasciculului de laser IR, care are frecvențe specifice pentru a induce starea de excitație necesară în molecule. Frecvența specifică pentru fiecare legătură rezultă din diferența de energie ΔE între starea fundamentală și starea excitată.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Bazat pe legea lui Hooke care descrie mișcarea arcului vibrat, rezultă că numărul de undă este proporțional direct cu forța legăturii și invers proporțional cu masa atomilor. Aceasta înseamnă că atomii ușori și legăturile puternice vor genera benzi de absorbție la numere de undă

Hooke's Law

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \cdot \left[\frac{f(m_1 + m_2)}{m_1 \cdot m_2} \right]^{1/2} \longleftrightarrow \nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

mai mari.

Unde ν este numărul de undă, f este constanta de forță, m_1 și m_2 sunt masele celor două atomi, c este viteza luminii și μ este masa redusă a celor două atomi implicați în legătura covalentă.

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \frac{m_1 + m_2}{m_1 \cdot m_2}$$

În spectroscopia FTIR, convenția de reprezentare a datelor este că pe axa x este reprezentată numărul de undă în cm^{-1} . Pe axa y este reprezentată transmitanța în % sau în unități arbitrarii. Deși principiul spectrofotometriei în IR se bazează pe absorbția fotonilor de către molecule, spectrele IR sunt reprezentate ca transmitanță și inversul numărului de undă, iar vârfurile sunt orientate cu susul în jos. The IR beams ranges as it follows:

- intervalul numărului de undă: $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$
- intervalul frecvenței: $1013 \text{ Hz} - 1014 \text{ Hz}$
- intervalul lungimii de undă: $2.5 \mu\text{m} - 25 \mu\text{m}$

Există molecule IR inactive vibrante, cum ar fi legăturile duble simetrice sau legăturile triple simetrice. Setul de date este convertit în spectru utilizând transformata Fourier, care transformă spectrul în domeniul timpului al unui interferogram în spectrul în domeniul frecvenței.

$$\hat{f}(\theta) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cdot e^{-i2\pi\theta t} dt$$

Instalația pentru analiza spectroscopică FTIR include sursa, un interferometru (oglinză mobilă, oglinză fixă și un separator de fascicul), proba, detectorul și computerul. Cel mai comun este interferometrul Michaelson. Fasciculul IR trece prin materialul probei, care va absorbi frecvențele corespunzătoare stării vibrationale specifice legăturii din grupurile funcționale existente în moleculele probei. Un detector măsoară transmisia fasciculului, oferind

informații despre frecvența (transformată în număr de undă) pentru care absorbția este eficientă, precum și amplitudinea absorbției.

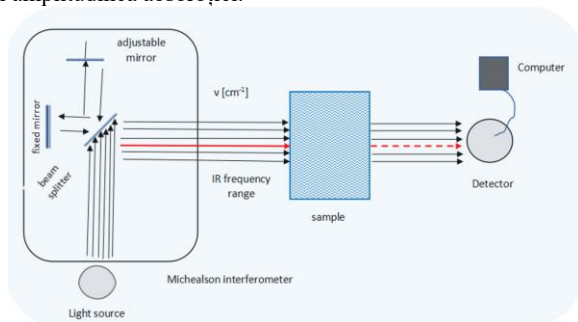


Figure IR1. Reprezentare schematică a sistemului spectroscopic IR

În Figura IR1, linia roșie continuă reprezintă frecvența absorbită de molecula probei și care, atunci când trece prin probă, va avea o intensitate mai mică (linia roșie întreruptă).

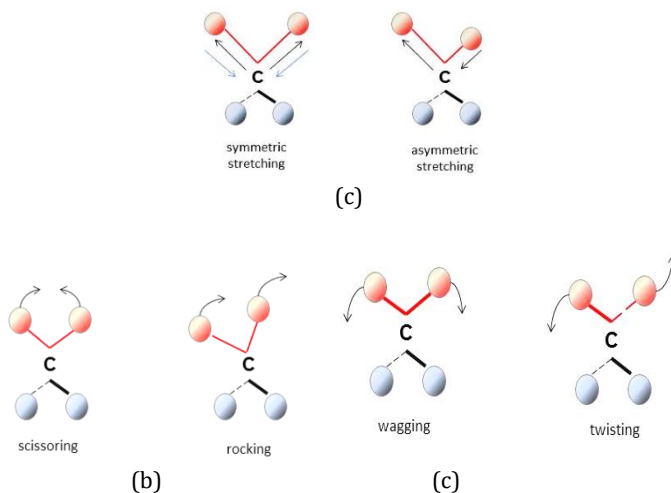


Figura IR2. Modurile de vibrație IR: vibrații de întindere (a), îndoire în plan (b) și îndoire în afara planului

Grupurile funcționale sunt caracterizate prin vibrații specifice. Modurile de vibrație sunt vibrații de întindere și vibrații de îndoire (Figura IR2). Vibrațiile de întindere sunt simetrice și asimetrice și se găsesc de obicei în intervalul de $4000-1500\text{ cm}^{-1}$. Există două tipuri de vibrații de îndoire: îndoire în plan (tăiere și balansare) și îndoire în afara planului (mișcare de zgâțire și răsucire) și sunt detectate în intervalul $1500 - 500\text{ cm}^{-1}$,

cunoscut și sub denumirea de „regiunea amprente”. În același interval, se găsesc vibrațiile scheletice.

IR Regions of Interest:

Organic compounds:

- 3400 -2500 cm^{-1} : N-H, O-H, C-H (H bonds stretching vibrations)
- 2500 - 2000 cm^{-1} : $\text{N}=\text{C}=\text{N}$; $\text{N}=\text{C}=\text{S}$; $\text{N}=\text{C}=\text{O}$; $\text{C} \equiv \text{C}$; $\text{C} \equiv \text{N}$ (triple bonds stretching vibrations)
- 2000 - 1500 : $\text{C} = \text{O}$; $\text{C} = \text{N}$; $\text{C} = \text{C}$ (double bonds stretching vibrations)
- 1800 -1500 cm^{-1} includes also N-H bonds in amines and primary, secondary and tertiary amides
- regions $<1400 \text{ cm}^{-1}$ there are specific vibrations, namely *fingerprint region* (usually *bending*, but also *stretching*) of the C-C; C-N; C-S; C-O; C-X; $(\text{SO}_4)^{2-}$; NO_3^- ; CO_3^{2-} functional groups. This is also the region of skeletal vibrations.

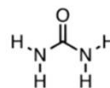
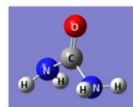
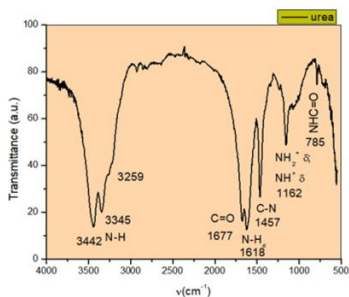
Inorganic compounds with functional groups with covalent bonds: exhibit vibration modes *in fingerprint region* .

- carbonate (CO_3^{2-}) : 1400 and 800 cm^{-1} regions,
- sulfate (SO_4^{2-}) : 1100 and 600 cm^{-1} regions;
- azotate (NO_3^-) : 1400 and 800 cm^{-1} regions,
- NH_4^+ : 3300- 3000 and 1485 - 1390 cm^{-1} regions.
- In the region of 4000 - 3400 cm^{-1} : O-H and N-H stretching vibrations in silanol (Si-OH) - 3800 cm^{-1} ; $\text{Mg}(\text{OH})_2$; $\text{Al}(\text{OH})_3$ - 3800-3700 cm^{-1} ; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ etc.
- hydrogen cyanide (HCN): 3311 and 712 cm^{-1} .
- Water molecules: 3700 și 712 cm^{-1} .

Figura IR3. Rezumatul regiunilor de interes în spectroscopia IR

Regiunile de interes în spectroscopia IR sunt enumerate în Figura IR3, iar un exemplu de spectru FTIR și interpretarea acestuia sunt prezentate în Figura IR4 unde este analizat molecula de uree.

Exemplification of
FTIR spectrum



UREA

- amino group (N-H) stretching and bending vibrations: 3442- 3345 cm^{-1} double peak (vampire teeth) and bending vibrations: 1618; 1162 cm^{-1}
- carbonyl group (C=O) stretching vibrations: 1677 cm^{-1}
- C-N group stretching vibrations: 1457 cm^{-1}
- $\text{NHC}=\text{O}$ group skeletal vibrations: 785 cm^{-1}

Figure IR4. Exemplu de spectru de uree al analizei FTIR

În procedeul de preparare a probelor pentru analiza FTIR, ca substanță standard cu cea mai mică interferență cu proba (opacă la radiația IR), cea mai recomandată este bromura de potasiu (KBr). Procedeul constă în amestecarea într-un mojar și măcinarea cu pistil a unei cantități foarte mici din proba solidă (de aproximativ 125 μm) cu aproximativ 280 mg bromură de potasiu (KBr) utilizată ca mediu de suspensie (Figura IR5 a). Din amestecul obținut de probă și KBr, aproximativ 250-260 mg au fost presate într-un inel din oțel inoxidabil cu un diametru interior de 12 mm sub o presiune de 100 atm, folosind un dispozitiv pneumatic de presare (Figura IR5 b și c). Inelul cu peletă este plasat după aceea în suportul pentru probe (Figura IR5 d) al spectrometrului (Figura IR5 e) [152-155, 277-282].



Figura IR5. Pregătirea probei pentru analiză și spectrometrul FTIR: măcinarea amestecului de probă încorporat în KBr în mojar (a), presa pneumatică (b), peletul obținut (c), suportul probei (d), Spectrometrul FT-IR Bomem MB154S cu o rezoluție instrumentală de 4 cm^{-1} (Bomem, grupul ABB, Canada)

Reflectanța Totală Atenuată (ATR-FTIR) este o altă metodă analitică care folosește spectroscopia FTIR, unde mostra nu necesită o pregătire specială. Principiul este că fasciculul IR este reflectat de suprafața unui cristal și interacționează cu mostra de index de refracție mai mic plasată în contact cu suprafața cristalului. Intensitatea luminii reflectate este înregistrată înainte și după plasarea unei mostre în contact cu suprafața cristalului, generând spectrul infrarod caracteristic al mostrei. Spectrul obținut prin metoda ATR [283] poate fi transformat cu ajutorul software-ului într-un spectru de transmitanță, putând fi comparat cu spectrele obținute prin transmisie.

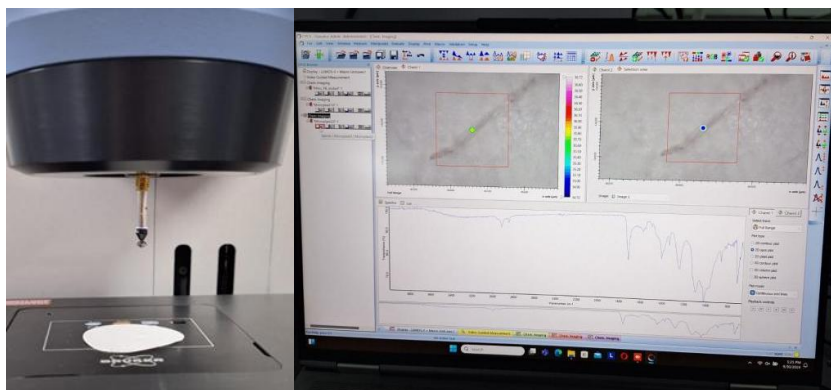


Figura IR 6. LUMOS II Bruker micro-FTIR în timpul operării în modul ATR (a) și cristalul ATR (b) și ecranul computerului în timp ce procesează datele și imaginile obținute (c)

Tehnica de analiză IR s-a dezvoltat și în domeniul microscopiei (microscopie IR și Microscopia cu Forță Atomică). Prin asocierea tehnologiei pentru analiza spectroscopică IR cu cea a microscopiei IR, au fost dezvoltate tehnici de analiză a materialelor mai eficiente, cum ar fi cea reprezentată de tehnica Micro-FTIR. Această tehnică are avantajul că incluziunile din diverse materiale pot fi analizate, vizualizând structura morfologică a probei în timpul analizei pe suprafețe de ordinul micrometrilor. Este foarte important, în special în analiza micro-compozitelor. Prin metoda FTIR clasică, materialul este analizat în întregime, în timp ce metoda Micro-FTIR permite o analiză distinctă a naturii chimice a formațiunilor structurale (Figura IR6). Spectroscopia FTIR are o gamă largă de aplicații, cum ar fi: cantitatea de substanțe poluante din atmosferă atunci când proba în fază gazoasă este adsorbită pe filtre speciale; cantitatea de substanțe poluante din apă atunci când apa din probă în fază lichidă este vaporizată pe suporturi speciale iar materialul rezidual este analizat [186, 187]; filme subțiri de compuși cu legături covalente obținute prin depuneri cu laser pulsate sau prin alte tehnici; compoziția atmosferei atât a Pământului cât și a altor planete; analiza polimerilor etc. [145-148, 151-155, 187-190, 235, 284-309]. Avantajele metodei constau în posibilitatea de analiză spectrală a lichidelor, gazelor, materialelor semisolide, pulberilor și polimerilor printr-o tehnică simplă și ușor de utilizat, fiind ieftină și foarte sensibilă (suficient fiind cantități de

micrograme). Dezavantajele sunt că atomii și ionii monatomici, precum și moleculele diatomice homonucleare nu posedă spectre IR, iar amestecurile de soluții complexe sunt dificile de analizat. Acest ultim dezavantaj poate fi corectat prin metode de separare bazate pe distilarea fracționată atunci când diferitele componente pot fi analizate.

1.6. Microscopia electronică de baleaj cu spectroscopie de dispersie a energiei de raze X (SEM-EDX) pentru evaluarea morfologică a filmelor subțiri și a compoziției lor elementare

Microscopia electronică de baleaj cu spectroscopie de dispersie a energiei (SEM-EDS) este o metodă de analiză a morfologiei suprafeței unei probe și a compoziției sale elementare în procente masice și procente atomice [145-148, 151-155, 187-190, 235, 310-351].

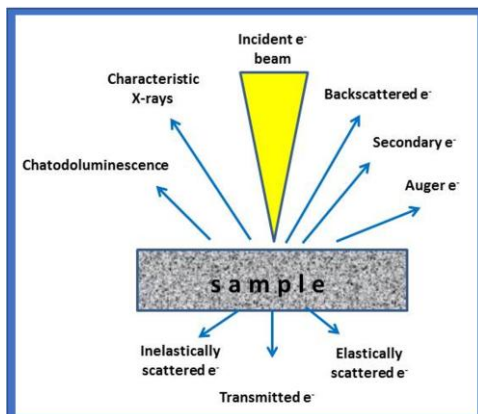


Figura SEM1. Interacțiunea fascicului de electroni cu proba și electronii rezultati în analiza SEM-EDX

Fasciculul incident de electroni furnizat de o sursă interacționează cu eșantionul de material și din această interacțiune se produc mai multe tipuri de electroni, fiecare oferind informații despre morfologia suprafeței, cât și despre compoziția elementală. Electronii secundari sunt generați la o adâncime nanometrică și oferă imagini analogice care sunt ulterior transformate în imagini digitale. Electronii dispersați înapoi (BSE) sunt electroni care rezultă din interacțiunile cu particulele și oferă informații despre cristalografia suprafeței eșantionului. Cathodoluminescența este o emisie de lumină similară fluorescenței și poate oferi imagini colorate, în timp ce electronii secundari și electronii dispersați înapoi oferă doar imagini alb-negru. Speciile atomice sunt identificate pe baza lungimii de undă sau a distribuției energiei razelor X emise de eșantion în analiza calitativă. Analiza cantitativă implică măsurători ale intensității emisiilor.

1.7. Microscopia de forță atomică (AFM- Atomic Force Microscopy) pentru profilul filmelor subțiri

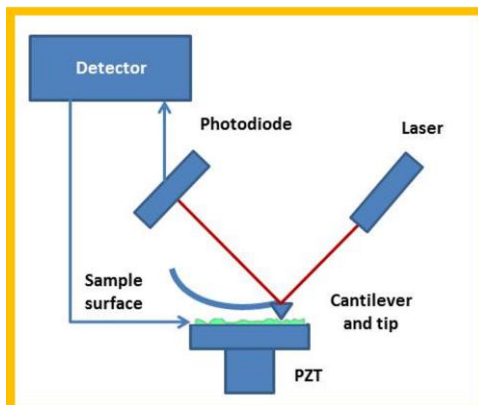


Figura AFM1. Principiul de construcție și funcționare al AFM

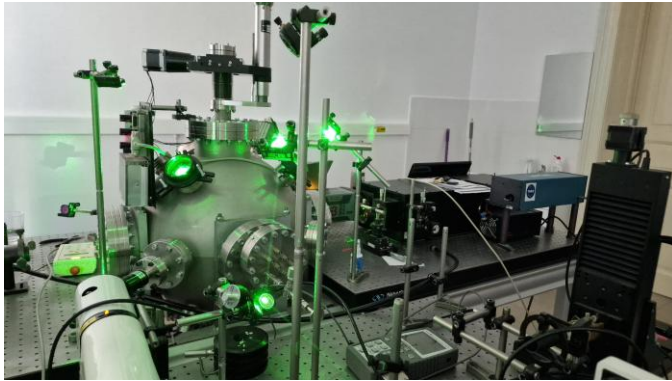
Microscopul de forță atomică (AFM- Atomic Force Microscope) este un dispozitiv pentru analiza topografică a suprafeței materialelor [145-148, 151-155]. Un braț de cantilever prevăzut cu o vârfă ascuțită în contact cu mostra este folosit pentru a scana suprafața. Vârful îndoaie cantileverul atunci când întâlnește denivelări ale suprafeței, modificând cantitatea de lumină care este reflectată asupra unui fotodiod. După întoarcerea cantileverului la înălțimea sa de bază, denivelările pot fi măsurate comparând înălțimile. Construcția cu componentele sistemului AFM este prezentată în Figura AFM1 împreună cu principiul de funcționare.

Capitolul II. Materiale noi produse prin tehnici PLD pentru aplicații medicale și de mediu

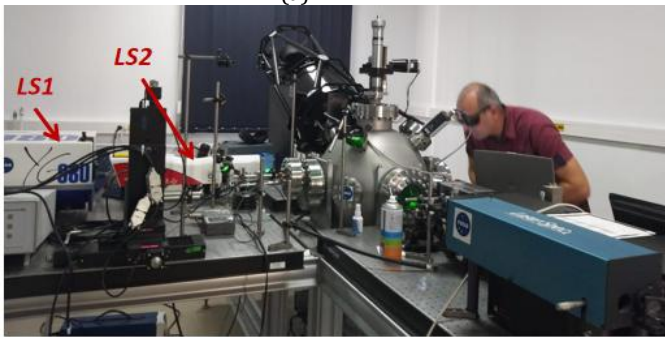
2.1. Instalatia laser pentru tehnica PLD care funcționează în modul SPL și DPL și metodele de analiză utilizate în experimente

2.1.1. Instalatia laser

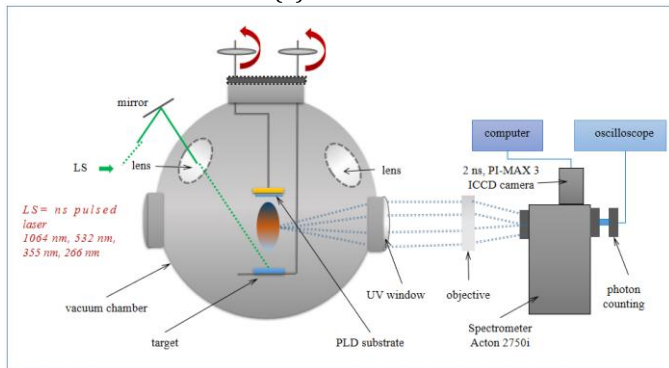
Instalarea din Laboratorul de Optică Atmosferică, Spectroscopie și Lasere - LOASL utilizată pentru depunerea prin ablație laser, metoda Depunerii cu Laser Pulsat (PLD) (Figura Inst.1) include două sisteme laser, o cameră de vid, un sistem de oglinzi care direcționează radiația laser în locul dorit și dispozitive de măsurare și spectroscopie, precum și pentru imagistică, cum ar fi camera de înregistrare a plasei de ablație optică (cameră ICCD). Sistemele laser sunt de tip YG 981E/IR-10, un laser Nd:YAG cu comutare rapidă Quantel-YG980, produs de Quantel, Les Ulis, Franța, care poate produce radiații la lungimi de undă (λ) atât în vizibil la 532 nm (Vis), cât și în ultraviolet la 355 nm și 266 nm (UV) și infraroșu 1064 nm (IR), în pulsații de 9 - 10 ns cu o frecvență de repetare de 10 Hz și cu energii de 1-150 mJ/puls.



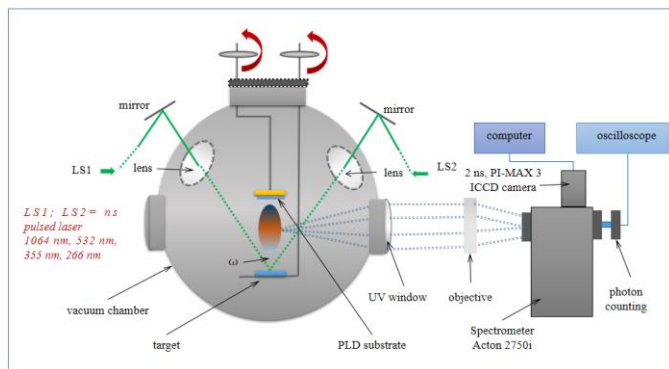
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura Inst. 1. Configurarea instalării laserului pentru modul SPL (a) și modul DPL (b) și reprezentarea schematică a configurării instalării pentru modul SPL (c) și modul DPL (d)

Fluența mare este dată de energia de iradiere mare și de raza mică a fasciculului laser de 300 μm . Instalarea include de asemenea un spectrometru de masă cu controller cu quadrupol (HAL RC9 (2U), dezvoltat de Hiden Analytical Ltd., Marea Britanie, pentru analiza ionilor direcți ai plamei de ablație. Cele două sisteme laser permit configurări pentru SPL - laser cu puls singular (Figura Inst.1 a, c) și DPL - laser cu puls dublu (Figura Inst. 1 b, d).

2.1.2. Metodele, instrumentele și procedura utilizate pentru a analiza noile materiale produse în cadrul experimentelor subiect al lucrării de cercetare prezentate

Analizele de spectroscopie FTIR au fost efectuate pe spectrometrul marca Bomem MB154S produs de grupul ABB, cu sediul companiei în Québec, QC, Canada. Rezoluția instrumentului este de 4 cm^{-1} . Analizele au fost efectuate pe un pellet obținut din materialul de analizat într-un amestec cu bromură de potasiu (KBr) fin măcinat într-un mojar și comprimat într-un inel din oțel inoxidabil sub o presiune de 100 atm folosind presa hidraulică, aceeași presiune ca pentru producerea țintei. Materialul țintei și materialul obținut prin răzuirea straturilor subțiri au fost măcinate și măcinate pentru a obține o pulbere fină înainte de a fi amestecate cu KBr. Procedura este prezentată în detaliu în Capitolul I, secțiunea 1.5 și ilustrată cu imaginile din Figura IR5. Analiza în spectroscopie LIF a implicat instalarea cu laser a LOASL (Figurile LIF1 și Inst1 a,b) cu sistemul laser Quantel-YG980 cu comutare Q Nd:YAG 981E/IR-10 care funcționează în gama UV, la lungimea de undă de 355 nm [145, 147, 153]. Datele au fost obținute cu spectrometrul Acton SP 2750 produs de Princeton Instruments ca spectre de emisie de fluorescență. Investigația SEM-EDX/SEM-EDS realizată cu instrumentul Vega Tescan LMH II, Brno, Cehia, a evidențiat microstructurile din morfologia probelor, precum și compoziția lor elementală. Topografia probelor a fost analizată folosind tehnica AFM cu instrumentul Nanosurf Easy Scan 2, produs în Liestal, Elveția, rezultând grafice 3D, 2D și

1D. Rugozitatea și subțierea straturilor depuse au fost măsurate pe graficele 1D cu profilometrul cu stilou DektakXT, fabricant Bruker, UK (Figura Profil. 1.9)

2.2. Filme subțiri de chitosan produse prin tehnici de laser pulsate simple și duale (SPL și DPL). Interacțiunea cu celulele biologice

2.2.1. Stadiul actual al cercetării privind fabricarea chitosanului și utilizările acestuia în medicină

Cercetarea asupra utilizărilor chitosanului este de mare interes datorită multiplelor sale aplicații într-o gamă largă de domenii și ca produs derivat dintr-o resursă de materiale brute abundente și regenerabile, constând din cochilii de stridii și alte crustacee. În medicină, efectul hemostatic al chitosanului a fost studiat pentru a produce plasturi pentru pansamente [12], nano-porturi pentru livrarea medicamentelor de substanțe active [39, 52] sau în reconstrucția ortopedică [128; 32, 49], și pentru ingineria țesutului nervos ca polimer conductiv [Baniasadi, H. Int. J. Biol. Macromol. 2015]. Suplimentele alimentare și ambalajele pentru conservarea alimentelor au fost produse din chitosan [125]. Tratamentul artefactelor datorită efectului său antifungal [34]. În plus, polisaharidele au fost evidențiate în ceea ce privește efectul lor protector asupra metalelor împotriva coroziunii [67]. Utilizarea chitosanului ca material sorbent pentru uree a fost de asemenea studiată [51], iar beneficiile chitosanului se referă la utilizarea sa pentru decontaminarea apelor poluate datorită proprietăților de sorbție sporite, ca material de decontaminare „biosorbent” [8, 31, 78, 95, 98]. Cimentul și pietrele artificiale produse din cochiliile crustaceelor sunt o realizare importantă în construcții [72, 118]. Compuși derivați din chitosan au fost obținuți pentru diferite aplicații avansate prin graftedarea grupurilor funcționale [35, 51] sau ca compozite pe bază de chitosan [98], nanocompozite pe bază de chitosan pentru electronică [68, 119] și pentru senzori [87], nanocompozite de chitosan cu incluziuni de nanoparticule de cupru [101], sisteme coloide de chitosan/lecitina [39] și modificarea proprietăților fizico-chimice ale chitosanului [77]. Modificări structurale au avut loc în celula fungică datorită depunerilor sporite de chitina atunci când concentrația de chitosan este crescută [123]. Studiile raportaau influența semnalelor electrice asupra modului de asamblare a lanțurilor de chitosan [122]. Deși studiile pentru dezvoltarea dispozitivelor și materialelor derivate din chitosan sunt numeroase, metoda de obținere a chitosanului a rămas în principal tehnica clasică, care constă în procese chimice de demineralizare și deproteinizare pentru a elimina impuritățile și a obține chitul. Hidroliza alcalină a chitinei la temperaturi ridicate duce la deacetilarea sa în chitosan, de asemenea îmbunătățită pentru a obține un grad mai mare de deacetilare. Pe baza studiului biodegradării naturale a chitinei, deacetilarea cu enzimele chitosanas a fost, de asemenea, realizată pe coji de crustacee și deacetilarea pe baza activității bacteriene și fungice. S-au propus și alte metode de a produce chitosan, cum ar fi utilizarea solventilor eutectici [82] sau alternative fără a implica reactivi chimici atunci când deformarea mecanică a produs un nivel ridicat de deacetilare și a redus zonele cristaline [50]. Este cunoscut faptul că chitina este caracterizată printr-un grad ridicat de cristalină și polimorfism datorită structurii sale fibroase organizate cu legături de hidrogen intra- și intermoleculare. Aranjamentul lanțului în regiunea cristalină este determinat de cele trei stări polimorfice: α -chitină (antiparalel), β -chitină (paralel) sau γ -chitină (o combinație a ambelor). Foliile din α -chitină sunt legate între ele prin legături de hidrogen și legături van der Waals, în timp ce în β -chitină, moleculele polare absorbite induc

o distorsionare mai mică a foi de chitină [76]. Două stări cristaline ortorombice de chitosan sunt identificate: alomorful hidratat și alomorful anhidru [76, 77]. Deacetilarea alcalină și bio (enzimatică, bacteriană, fungică) a chitinului sunt procese lungi, iar cele enzimatice sunt, de asemenea, foarte costisitoare [18, 55]. Ele nu sunt justificate economic și calitativ, cel puțin în cazul producerii nanoparticulelor și nanocompozitelor din chitosan sau pe baza chitosanului. Acest proces poate fi redus prin utilizarea unor tehnologii de vârf, printre care am ales-o pe cea bazată pe ablația laser aplicată direct asupra materiei prime reprezentate de cochiliile crustaceelor și am raportat două lucrări despre noua metodă de deacetilare a chitinului indusă de laser (LICD) [152, 153]. Metoda face parte dintr-un subiect de cercetare mai amplu, inițiat și dezvoltat de membrii LOASL, referitor la extracțiile de biocomponente din biocomposite naturale cu rezultate de succes obținute și pe pulberea de rădăcină de turmeric, fibră de corn și lână sau pe tulpina de cânepă [145, 147, 154]. O nouă provocare a apărut din necesitatea de a adapta metoda la fezabilitatea tehnologică din perspectiva industriei. Este vorba despre capacitatea de a utiliza lasere cu putere mai mică comparativ cu laserele pulsate de înaltă putere utilizate în laborator.. Prin urmare, utilizarea a două lasere pulsate aplicate simultan și în același punct pe materialul țintă reprezentat de biocompozitul natural a fost concepută. Unghiul dintre cele două radiații laser incidente a fost analizat prin metode de simulare numerică, iar pentru configurația instalației, unghiul optim a fost găsit a fi de 450 [152].

2.2.2. Scopul investigației

Studiile axate pe chitosan și derivatele sale sunt, așa cum am arătat, numeroase și în curs de desfășurare, valorificând atât proprietățile deja cunoscute, cât și cele recent identificate pentru aplicații într-o gamă largă de domenii, de la dispozitive de livrare a medicamentelor la senzori și filtre pentru utilizare medicală sau investigații de mediu, dispozitive optoelectronice, dispozitive pentru conservarea materialelor biologice, purtători de substanțe active, materiale absorbante și multe altele. În această privință, scopul studiului experimental prezentat mai jos este de a crea straturi subțiri de chitosan prin ablația cochiliilor de crustacee folosind sisteme laser de putere mică sau medie, având în vedere miniaturizarea echipamentului de lucru și/sau îmbunătățirea eficienței din punct de vedere industrial. În acest scop, lucrările pentru studiul propus își propun să compare rezultatele obținute prin depunerea straturilor subțiri cu un sistem laser pulsatoriu unic (SPL) sau cu un laser pulsatoriu dublu (DPL). Un alt obiectiv al studiului de depunere laser a chitosanului direct din cochiliile crustaceelor a fost identificarea aplicațiilor posibile ca rezultat al analizelor specifice privind morfologia, compoziția chimică, profilometria și interacțiunile cu celulele biologice.

Deoarece astfel de studii privind obținerea unor straturi subțiri prin iradierea cu laser și depozitarea directă din materiale biocompozite naturale sunt absolut noi și recente, ele sunt foarte concentrate pe latura analizei fundamentale, iar pe baza rezultatelor, vor fi identificate și recomandate aplicații și direcții viitoare de cercetare.

2.2.3. Materiale

Ținta utilizată pentru iradierea cu laser în scopul depunerii în regimul pulsant SPL și DPL a fost o scoică de stridie (Figura Chit1) luată de pe plaja Golden Sands de la Marea Neagră în Varna, Bulgaria. Așa cum s-a întâmplat în studiile anterioare [145, 147, 152-154], pregătirea materialului țintă a constat numai în spălarea cu apă și uscarea la temperatura camerei, fără tratamente fizico-chimice suplimentare. Biocompozitul

reprezentat de cochilia de stridii se caracterizează printr-o fază continuă sau matrice de compoziție chimică predominant carbonat de calciu, cu o fază dispersată constând în principal din chitină și incluzii de substanțe minerale și organice, inclusiv substanțe volatile sau gazoase adsorbite pe celelalte constituenți, așa cum este și cazul formaldehidei rezultate din procesul de digestie al crustaceelor.



Figura Chit. 1. Ținta din cochilia stridiei (a) și vedere în interiorul camerei de depozitare în timpul ablației cu laser

Pentru depunerea unor straturi subțiri, au fost folosite plăci de sticlă și țesătură de cânepă de 1 inch lățime și 3 inches lungime, la fel ca în cazul PLD al compozitelor organice raportate în studiile noastre publicate [145, 147, 152, 153]. Pentru a investiga interacțiunile cu celulele biologice, a fost folosit *Saccharomyces cerevisiae*, cunoscut în mod obișnuit sub numele de drojdie de panificație. Tulpina utilizată a fost drojdia uscată produsă de Dr. August Oetker Nahrungsmittel K. G., 33547 Bielefeld, Germania. Drojdia în formă de pulbere granule a fost folosită pentru a pregăti o pastă cu care au fost acoperite suprafețele plăcilor de sticlă, precum și o bucată de țesătură din cânepă. Acoperirea a fost realizată prin întinderea pastei cu o spatulă și răzuirea excesului. Țesătura 100% din cânepă a fost furnizată de SC Hemp Supply SRL din Fălticeni, județul Suceava, România. Depunerea unor straturi subțiri a fost realizată atât pe substraturi de plăci de sticlă, pe țesătura de cânepă neacoperită, cât și pe cele acoperite cu drojdie, așa cum a fost descris. În plus, au fost păstrate și probe de control sub formă de plăci de sticlă acoperite cu drojdie și țesătura de cânepă acoperită cu drojdie pentru analiza comparativă [152].

2.2.4. Organizarea experimentului și metoda

Fabricarea filmelor subțiri a fost realizată în camera de depunere a instalației prezentate în Figura Inst 1, la o presiune de lucru de 2·10⁻² Torr. Lucrările s-au desfășurat atât în mod SPL, cât și în mod DPL, pentru a compara calitatea fizicochimică a filmelor subțiri obținute în cele două moduri, utilizând cele două sisteme cu laser Nd:YAG cu comutare rapidă cu care este echipată instalația de depunere, ambele fiind de la Quantel, Les Ulis, Franța. A fost utilizat un fascicul cu o lungime de undă de 532 nm și o lățime de puls de 10 nm la o rată de repetare de 10 Hz. Lungimea de undă de 532 nm a fost aleasă deoarece s-a demonstrat că nu afectează compușii organici stabili atâta timp cât nu sunt prezente în cameră sau pe substrat compuși care pot reacționa chimic, fiind afectate doar lanțurile laterale ale lanțurilor polimerice.

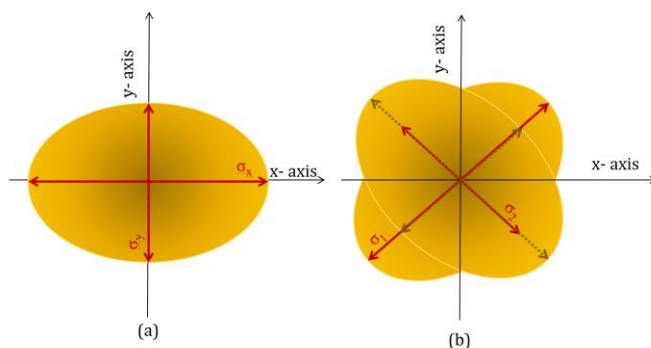


Figura Chit 2. Punctul laser în interacțiune cu suprafața țintei

În modul SPL, a fost folosită o energie a fascicului laser de 60 mJ/puls, cu un raiidus de 325 μm și o dimensiune a peticului eliptic rezultată din incidența cu un unghi de $\alpha = 45^\circ$ al radiației asupra unei suprafețe țintă dată de abaterile standard pe cele două axe $\sigma_x = 650 \mu\text{m}$ și $\sigma_y = 919 \mu\text{m}$ (Figura Chit. 2 a). Fabricarea filmelor subțiri în modul DPL a fost realizată folosind cele două sisteme laser ale instalației, fiecare lovind suprafața țintă la un unghi de $\alpha = 45^\circ$, unghiul dintre cele două fascicule laser fiind $\omega = 45^\circ$. Energia fiecărui fascicul era de 30 mJ/puls. Proiecția fasciculelor cu un raiidus de 325 μm asupra suprafeței țintă este o elipsă cu abaterile standard $\sigma_1 = 919 \mu\text{m}$ și $\sigma_2 = 650 \mu\text{m}$ (Figura Chit. 2 b). Unghiul de 45 de grade dintre cele două fascicule în modul DPL a rezultat din simulările numerice ca fiind optimal pentru maximizarea energiei de lucru pe puls cumulativ pentru cele două fascicule cuplate [152]. Efecul interacțiunii radiației laser cu suprafața țintei asupra petelor eliptice prezentate în Figura Chit 2 a fost evidențiat prin simulări numerice prezentate în literatura științifică [152]. Pentru producția fiecărei straturi subțiri, s-au efectuat depuneri timp de 30 de minute. Durata de 30 de minute reprezintă timpul necesar pentru a acumula o cantitate suficientă de particule pentru a forma stratul subțire. Distanța dintre țintă și substratul de depunere a fost setată la 3 cm [150, 163].

2.2.5. Rezultatele depunerii pe substraturi neacoperite Analiza morfologică și compoziția elementară prin SEM-EDX

Analizele SEM-EDX au fost efectuate comparând ținta din scoică de stridie (ținta OS) și straturile subțiri depozitate în modul SPL și modul DPL (Figura Chit 3a-h).

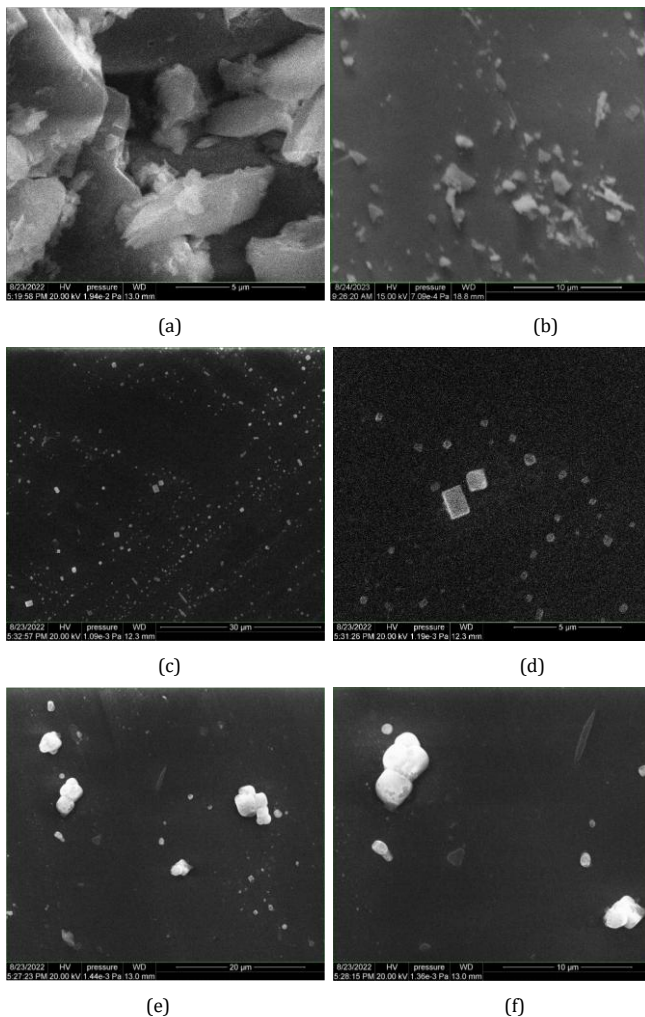


Figura Chit3. Imaginile SEM ale țintei/cochilia de stridie (a); stratul subțire produs în modul SPL - 60 mJ/puls pe suport de sticlă - SPL-OS/sticlă (b); stratul subțire produs în modul DPL - 2×30 mJ/puls pe suport de sticlă - DPL-OS/sticlă (c-f); țesătura de cânepă utilizată ca suport (g); stratul subțire produs în modul DPL - 2×30 mJ/puls pe suport de țesătură de cânepă DPL-OS/ țesătură de cânepă (h)

Din imaginile SEM (Figura Chit 3), se poate observa o morfologie complet diferită între straturile subțiri obținute prin cele două metode de depunere, deși parametrii și condițiile au fost similare, cu excepția metodei de iradiere. Astfel, particulele constitutive ale stratului subțire format în modul SPL au aceeași structură morfologică ca cea a componentelor biocompozite naturale ale cochiliei de stridie folosite ca țintă, dar sunt mai mici ca dimensiune. Esențial, se poate spune că din procesul de depunere în modul SPL a rezultat un biocompozit artificial. Dimensiunile particulelor din stratul subțire obținut prin depunerea pe sticlă, notate ca SPL-OS/sticlă (Figura Chit.3 b), variază între 2.85 μm și 0.3 μm , comparativ cu cele măsurate în imaginile SEM ale țintei OS (Figura Chit2 a), care măsoară între 10 μm și 7.5 μm , și chiar mai mari. Spre deosebire de depunerea prin metoda SPL, în modul DPL au fost obținute două tipuri de structuri morfologice ale particulelor constitutive pentru filmele subțiri produse - DPL-OS/sticlă, care sunt diferite de morfologia constituenților țintei și de cele ale SPL-OS/sticlă, așa cum se arată în imaginile din Figura Chit. 3 c, d comparativ cu Figura 3b. Morfologia predominantă a peliculelor subțiri DPL-OS/sticlă este caracterizată de o structură cristalină ortorhombică, cu dimensiuni variate. În imaginea din Figura Chit 4 a, sunt prezentate cele mai mari cristale ortorhombice observate în analiza SEM (Figura Chit. 3 c,d), măsurând 1.2 μm x 0.8 μm și 1.0 μm x 0.8 μm , respectiv, în timp ce majoritatea sunt de dimensiuni mult mai mici, de ordinul a 200 nm. Structurile cristaline rezultante din depunerea DPL-OS/sticlă sunt aranjate într-o formă repetată de V, sau în model 'herringbone' (Figura Chit 3 c,d). Aranjamentul particulelor constitutive ale stratului subțire DPL-OS/sticlă într-un model de forme V repetate sau 'herringbone' urmează traiectoria celor două fascicule de laser. Studiile suplimentare sunt necesare pentru a oferi o explicație detaliată a formării acestor structuri și a modului în care sunt aranjate pentru a le obține într-un mod controlat și, în cele din urmă, pentru o uniformitate mai bună în ceea ce privește atât dimensiunile lor, cât și regularitatea modelului.

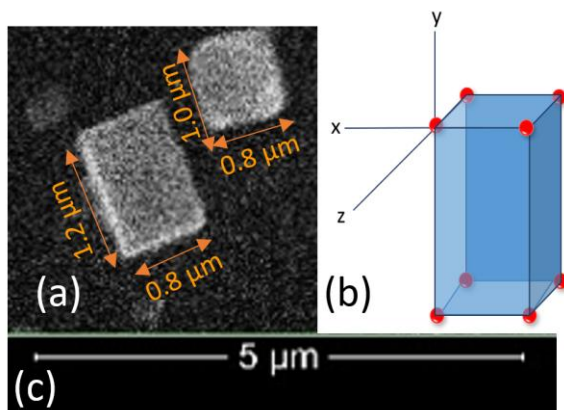


Figura Chit4. Imagini cu cristale de chitozan obținute cu microscopul electronic (a); Reprezentare schematică a sistemului cristalin primitiv ortorhombic unde toate cele trei

axe (x,y,z) au lungimi inegale și sunt perpendiculare între ele (b) și scala de 5 μm furnizată de software-ul cu imaginile.

Pe suprafața aceleași straturi subțiri de DPL-OS/sticlă, într-o altă zonă, analiza morfologică utilizând tehnica SEM a evidențiat structuri granulate, asemănătoare perlelor cu o formă aproape ovoidă (Figura Chit 4 e,f). Dimensiunile acestor perle variază între 1 μm , 2 μm și 2,5 μm , formând aglomerări sau clustere cu dimensiuni de 6,25 μm /3,75 μm . Totuși, structurile ovoidale sunt rare, iar condițiile lor de formare necesită studii și măsurători suplimentare, inclusiv în timpul depunerii, pentru a controla depunerea straturilor subțiri în vederea obținerii morfologiei dorite pentru utilizare într-o aplicație specifică. Imaginile SEM ale straturilor subțiri depuse în modul DPL pe țesătura din cânepă, DPL-OS/țesătură din cânepă, prezentate în Figura Chit 4 h, ilustrează o netezire a suprafeței fibrelor constitutive ale țesăturii din cânepă observată în Figura Chit 4 g. Cu toate acestea, morfologia particulelor constitutive ale stratului subțire DPL-OS/țesătură din cânepă nu este observabilă în imaginea SEM. Acest lucru poate fi datorat unei interpenetrări cu fibrele de cânepă induse de interacțiunile van der Waals și legăturile de hidrogen.

Analiza chimică prin spectroscopie FTIR

Compoziția chimică a fost analizată prin identificarea grupurilor funcționale pe baza spectrelor FTIR ale materialelor de film subțire obținute în modurile SPL și DPL (SPL-OS/sticlă și respectiv DPL-OS/sticlă) folosind spectrul țintei de cochilie de stridie OS-target ca referință (Figura Chit5)

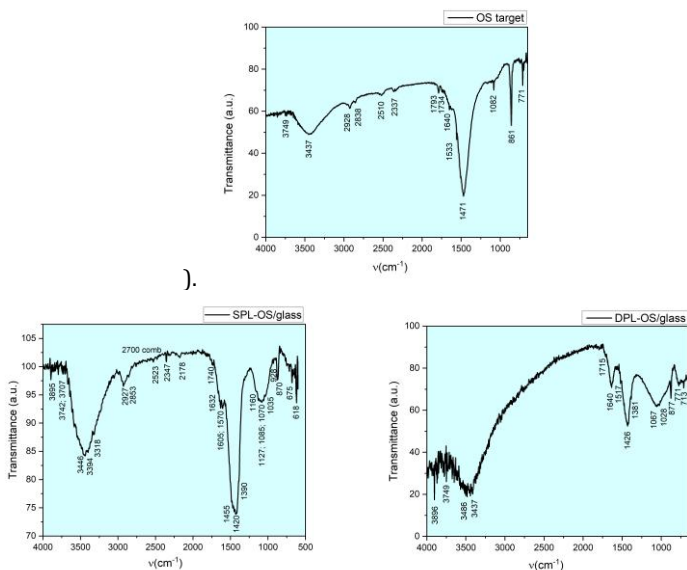


Figura Chit5. Spectre FTIR comparate ale țintei din cochilie de stridie (ținta OS); Depunerea peliculei din cochilie de stridie SPL pe placa de sticlă (SPL-OS/sticlă – SPL-

OS/glass); Depunerea peliculei din cochilie de stridie DPL pe placa de sticlă (DPL-OS/sticlă – DPL-OS/glass)

Rezultatele măsurătorilor de vibrație IR au fost rezumate în tabela prezentată în Figura Chit6, unde componentele corespunzătoare și grupurile funcționale au fost indicate folosind datele raportate de literatura de specialitate pe baza datelor experimentale [76, 77, 152, 153, 281, 287, 306], precum și cele obținute teoretic, prin simulare numerică, pentru cele trei componente principale, cum ar fi chitina, chitosanul, carbonatul de calciu [152].

Spectral Vibrations Wavenumber (cm ⁻¹)			Functional groups
OS Target	SPL-OS/glass	DPL-OS/glass	
-	3895	3896	OH free stretching
3749	3742 3707	3749	OH free stretching Si-OH, Al-OH, H-OH
3437	3446	3437	O-H free and H-bonded stretching, NH free and H-bonded stretching
-	3394 3318	-	O-H free and H-bonded stretching, NH free and H-bonded stretching
-	-	-	Aromatic C – H stretching
2928	2927	-	Aliphatic C – H stretching
2838	2853	-	C – H stretching, cyclohexanes H – C(–N) stretching in amines
2510	2523	-	Chelates in CaCO ₃ 
2337	2347	-	Adsorbed gas phase; CO ₂ molecule adsorbed C–N in primary amines
-	2178	-	Adsorbed CO (usually on metal oxides or generally metals ionic state) C≡N stretching C–N in primary amines
1793 1734	1740	1715	C=O stretching in carbonyl and also in calcium carbonate CaCO ₃ NH bending
1640	1632	1640	NH bending in primary amines C=C stretching CH aromatic bending O–C bending
1533	1605 1570	1517	NH bending vibration in amines

Spectral Vibrations Wavenumber (cm ⁻¹)			Functional groups
OS Target	SPL- OS/glass	DPL- OS/glass	
1471	1455 1420	1426 1381	–COOH (carboxyl) –(COO) [–] (carboxylate) bending vibrations symmetric stretch of carbonate ions CO_3^{2-} Lattice vibration CH ₃ asymmetric; acetyl group CH ₃ – C = O OH bending
-	1229	-	skeletal vibrations
-	1160 1127	-	assigned to the bridge C – O – C symmetric vibrations
1082	1085 1070 1035	1067; 1028;	C-O stretching CH ₂ –OH; CH–OH stretching C–O–C stretching asymmetric C-O-O stretching carbonate ions CO_3^{2-} symmetric stretching skeletal vibrations due to C – O stretching; oxane (oxacyclohexane) in glucosamine ring
-	928	-	–COOH (carboxyl) –(COO) [–] (carboxylate) bending vibrations; ~925 acetates (acetates and acetic acid resulted from chitin deacetylation) assigned to the bridge C – O – C asymmetric vibrations
861	870	877	Carbonate ions CO_3^{2-} out-of-plane bending modes assigned to the bridge C – O bending vibrations
771	-	771	CH ₂ bending in carbonate ions C=O bending vibrations
-	-	713	C=O out-of-plane bending modes
-	675 618	-	CO ₂ molecule adsorbed

Figura Chit6. Tabelul grupurilor funcționale bazat pe spectrele FTIR ale OS-target și ale straturilor subțiri: SPL-OS/sticlă (SPL-OS/glass) și DPL-OS/sticlă (DPL-OS/glass), comparativ cu informațiile furnizate de literatură [76, 77, 152, 153, 281, 287, 306].

Procesul de deacetilare a chitinului este evidențiat în spectrele filmelor subțiri obținute în ambele moduri prin existența unei singure vârf semnificativ în intervalul 1800–1700 cm⁻¹ în spectrele SPL-OS/sticlă și DPL-OS/sticlă, asociat cu grupurile funcționale C=O din

amide, respectiv la 1740 cm^{-1} (în spectrul SPL-OS/sticlă) și la 1715 cm^{-1} (în DPL-OS/sticlă), care este evaluat ca formaldehidă adsorbită. În plus, această vibrație are o intensitate scăzută, în timp ce spectrul de referință al cochiliei de stridii arată un vârf la 1792 cm^{-1} care denotă grupul carbonil, $\text{C}=\text{O}$, din lanțul lateral acetil al chitinului, și banda de vibrație foarte slabă la 1734 cm^{-1} corespunzătoare formaldehidei adsorbite. De asemenea, vibrația în intervalul $1800\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ este specifică carbonatului de calciu, iar intensitatea foarte scăzută în straturile subțiri indică descompunerea acestuia în timpul procesului de ablare cu laser atât în modul SPL, cât și în modul DPL. Îndepărtarea prin descompunere a carbonatului de calciu este totală în cazul stratului subțire obținut prin metoda DPL, așa cum este evidențiat de absența vibrațiilor în intervalul de 2500 cm^{-1} (2510 cm^{-1} în spectrul SPL-OS/sticlă și 2523 cm^{-1} în spectrul OS-țintă). În plus, vibrațiile la 1426 cm^{-1} în spectrul DPL-OS/sticlă și 1455 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} în spectrul SPL-OS/sticlă arată o deplasare de la OS-target unde ionii de carbonat au fost înregistrați la 1470 cm^{-1} , conform literaturii de specialitate [76, 77, 152, 153, 281, 287, 306]. În aceeași gamă, există, de asemenea, vibrații OH, precum și vibrații ale rețelei cristaline [152, 153]. Reducerea semnificativă a intensității în spectrul DPL-OS/sticlă indică, de asemenea, eliminarea carbonatului în acest caz. O vibrație puternică la 1640 cm^{-1} , atribuită grupului NH_2 format în molecula de chitosan după eliminarea $\text{C}=\text{O}$ prin procesul de deacetilare indus de laserul pulsatoriu LID (Figura Chit7), este observată în spectrul DPL-OS/sticlă.

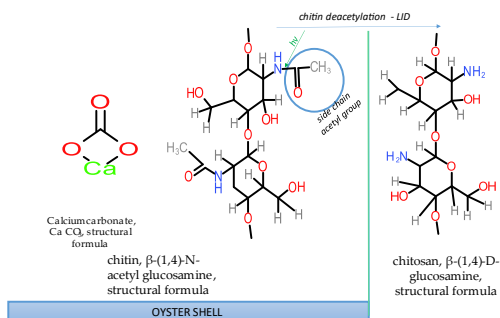


Figura Chit7. Deacetilarea indusă prin laser (LID). Reprezentare schematică a procesului.

Linia de bază a spectrului DPL-OS/sticlă este puternic înclinată ca urmare a efectului de dispersie Mie [152, 153], specific structurilor cristaline și particulelor dure care nu au fost măcinat în timpul procesului de preparare a peletelor pentru analiza prin spectroscopie FTIR. Aspectul "zgomotos" al spectrelor SPL-OS/sticlă și DPL-OS/sticlă, în special în intervalul $4000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, dar și în intervalul $3500\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, arată proprietățile foarte bune de absorbție a apei și gazelor ale materialelor obținute în procesele de depunere a peliculelor subțiri bazate pe chitosan din scoici de stridii, utilizând metodele SPL și DPL. Foarte buna adsorbție și absorbție a gazelor este, de asemenea, demonstrată de formaldehida adsorbită în materialul de scoică și găsită în

pelicula subțire, așa cum este evidențiat de spectrele FTIR din Figura Chit 5. Aceste proprietăți ale absorbției în faza lichidă și gaz sunt importante pentru valorificarea straturilor subțiri bazate pe chitosan și reprezintă un potențial pentru industria farmaceutică atât pentru plasturi hemostatici, cât și ca matrice în dispozitivele TDD, dar și în dializă și alte aplicații medicale. Aceleași proprietăți le califică pentru utilizarea în fabricarea senzorilor de mediu, filtre speciale, optoelectronice și multe alte domenii de înaltă tehnologie. Simulările numerice în software-urile COMSOL și Gaussian 6 raportate în literatură [152, 153] susțin de asemenea interpretarea rezultatelor experimentale prezentate aici.

Analiza profilometrică a filmelor subțiri

În analiza profilometrică a filmelor subțiri, au fost măsurate două componente: pașul sau adâncimea filmului subțire, care reprezintă grosimea filmului subțire consistent măsurată față de substratul pe care este depozitat, și rugozitatea, care reprezintă neregularitățile de pe suprafața filmului subțire. Pentru a determina pașul stratului subțire, măsurătorile au fost efectuate atât la marginea stratului în raport cu substratul (Figura Chit 8 a), cât și în interiorul stratului, unde a fost realizat un zgârietură până la nivelul substratului (Figura Chit 8 b). Astfel, a fost determinat un pas de 76.5 - 79.4 nm, având în vedere înălțimea stratului consistent. Rugozitatea a fost măsurată pe suprafața stratului subțire, luând în considerare vârfurile, iar valori între 40 nm și 690 nm au fost determinate [152]. Astfel, conform rezultatelor prezentate în Figura 9a, o grosime de 417 nm poate fi atribuită peliculei subțiri. Vârfuri de până la 1 micrometru sau mai mult (Figura 9a) sunt de asemenea prezente pe suprafața stratului subțire. Grosimea peliculei subțiri este influențată semnificativ de rugozitate, care este o caracteristică specifică straturilor subțiri obținute prin depunere laser pulsată. Rugozitatea stratului subțire este conformă cu structurile morfologice observate în imaginile obținute în analiza SEM (Figura 5e-h) [152].

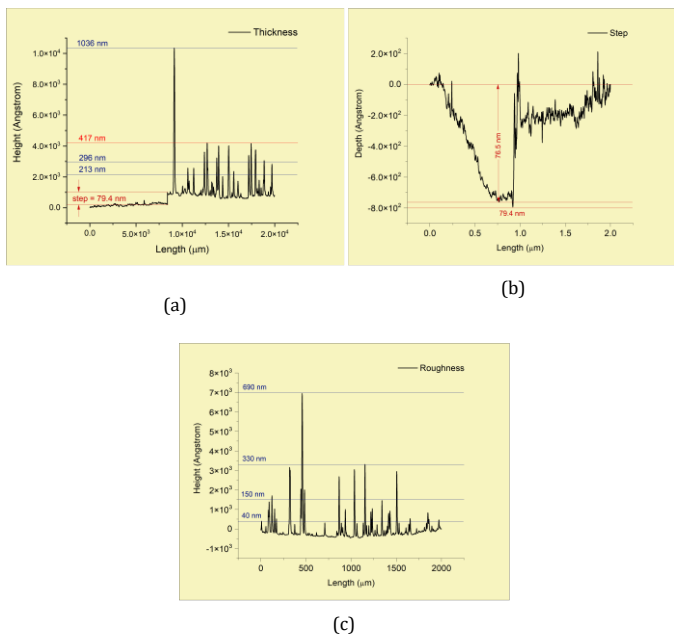


Figura Chit 8. Măsurători de profil ale stratului subțire DPL-OS/sticlă: grosime (a), treaptă (b) și rugozitate (c).

Timpul de depunere influențează grosimea filmului subțire prin numărul de pulsi laser care duc la o anumită cantitate de nanoparticule și microparticule rezultate din ablație. Timpul de 30 de minute folosit în studiu a avut în vedere rezultatele simulărilor numerice prezentate în literatura de specialitate pentru a acumula o cantitate suficientă de particule pe substrat pentru a forma filmul subțire. Un alt factor care influențează grosimea este distanța dintre țintă și substrat, precum și fluenta (energie pe puls și pe unitate de suprafață), aceasta din urmă contribuind și la creșterea rugozității.

DISCUȚII

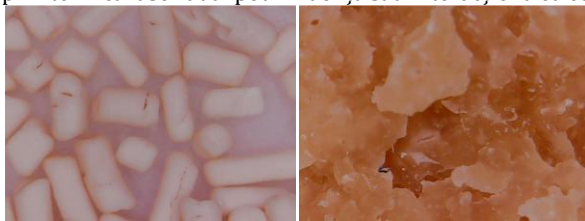
Rezultatele analizei depozitelor în cele două moduri, SPL la 60 mJ/puls și DPL 2x 30 mJ/puls, au arătat proprietăți excepționale în cazul filmelor subțiri DPL-OS/sticlă, atât din punct de vedere morfologic, cât și în ceea ce privește compoziția chimică, cu puritatea chitosanului fiind mai mare comparativ cu SPL-OS/sticlă. Puritatea ridicată a chitosanului din stratul subțire DPL-OS/sticlă îi îmbunătățește aplicabilitatea pentru dispozitive medicale, precum și pentru mediu. Studiile trebuie să continue în ceea ce privește farmacocinetica și bioactivitatea acestor straturi, precum și capacitatea lor de a interacționa cu substanțele farmaceutice ca o matrice de stocare și de eliberare ulterioară prin piele. Din perspectiva utilizării ca matrice în dispozitivele TDD, straturile subțiri de chitosan obținute prin metoda depunerii prin laser pulsator au avantajul că nanoparticulele și microparticulele de chitosan pot acționa ca purtători ai moleculelor de

substanță activă. Structura chimică a chitosanului, cu grupuri funcționale hidroxil și amină, îi conferă capacitatea de a adsorbi compuși cu grupuri funcționale carbonil, carboxil, cianură, apă sau alte compuși organici și anorganici. Adsorbția se bazează pe formarea de legături de hidrogen sau interacțiuni van der Waals și, împreună cu proprietățile conductive ale chitosanului și polizaharidelor în general, oferă straturi subțiri obținute prin ablație laser și depunere cu aplicabilitate în fabricarea senzorilor de mediu pentru compușii chimici care au fost determinați în investigațiile de mediu raportate în lucrările noastre publicate [187, 220, 235]. Este important deoarece metoda de obținere a materialelor pentru aplicații avansate utilizând tehnica laserului pulsator necesită un regim de lucru accesibil și, în această privință, obținerea de rezultate favorabile la energii de impuls scăzute reprezintă un succes. Un alt avantaj al posibilității de a obține straturi subțiri de chitosan la energii mici pe impuls, folosind tehnica DPL, este de asemenea potențialul de a dezvolta o tehnologie de fabricație pentru materiale 3D cu diverse aplicații, inclusiv în tehnica de reconstrucție a țesuturilor medicale.

Pentru extinderea aplicațiilor de depozit de tip DPL-OS, voi prezenta în secțiunea următoare a acestui subcapitol un studiu asupra interacțiunii depozitelor de chitosan din cochiliile de stridii cu celulele biologice utilizând metoda DPL.

. 2.2.6. Rezultate privind depunerea pe substraturi acoperite. Reactivarea și conservarea celulelor de *Saccharomyces Cerevisiae* prin encapsulare într-un strat subțire de chitina.

Ca rezultat al depunerilor de chitosan din ținta de scoică de stridie în modul DPL pe un substrat de sticlă și pe o țesătură din cânepă, acestea au fost repetate pe substraturi acoperite cu drojdie pentru a studia modul în care morfologia și compoziția filmelor subțiri obținute prin tehnica laser dual pot influența sau interacționa cu celulele biologice.



(a)

(b)

Figura Chit 3. Imagini microscopice ale drojdiei uscate (a) și ale pastei de drojdie uscate utilizate ca suport (b)

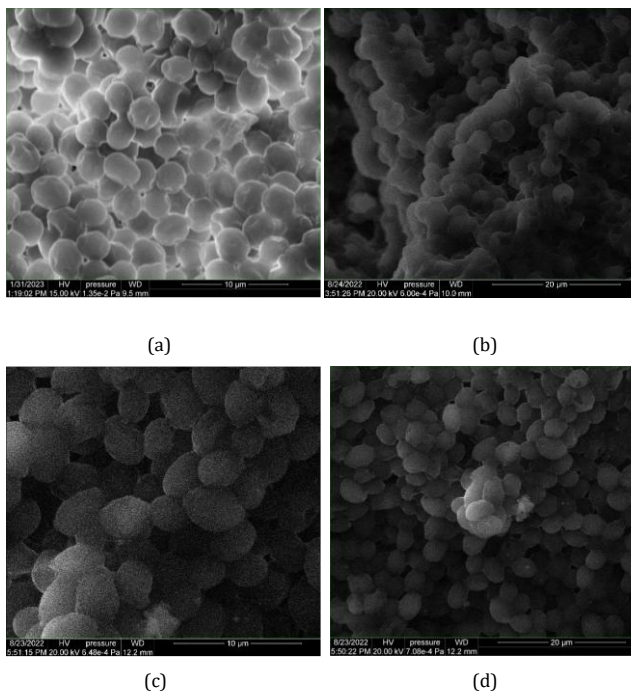


Figura Chit9. Imagini SEM ale drojdiei uscate (a); pasta de drojdie utilizată pentru acoperirea suportului de depunere (b); DPL-OS/drojdia/sticlă (c); DPL-OS/drojdia/material textil de cânepă (d)

Folosind metoda DPL aplicată pe ținti de cochilie de stridie, straturi subțiri au fost depuse pe un substrat de sticlă acoperit cu pastă de drojdie și pe țesătură de cânepă acoperită cu pastă de drojdie [152]. Materialele utilizate și pregătirea acestora au fost indicate în secțiunea 2.2.3. Materiale, iar parametrii de lucru au fost indicați în secțiunea 2.2.4. Configurație experimentală și metodă. Depozitele denumite DPL-OS/yeast/glass și DPL-OS/yeast/hemp au fost obținute. Din imaginile SEM de pe suprafața celor două mostre (Figura Chit. 9) comparativ cu cele pentru drojdia uscată (*Saccharomyces Cerevisiae*) și cu stratul de drojdie obținut din pastă uscată, rezultă un strat subțire de encapsulare de chitosan în jurul celulelor de drojdie cu restructurarea acestora..

Analiza chimică prin spectroscopie FTIR

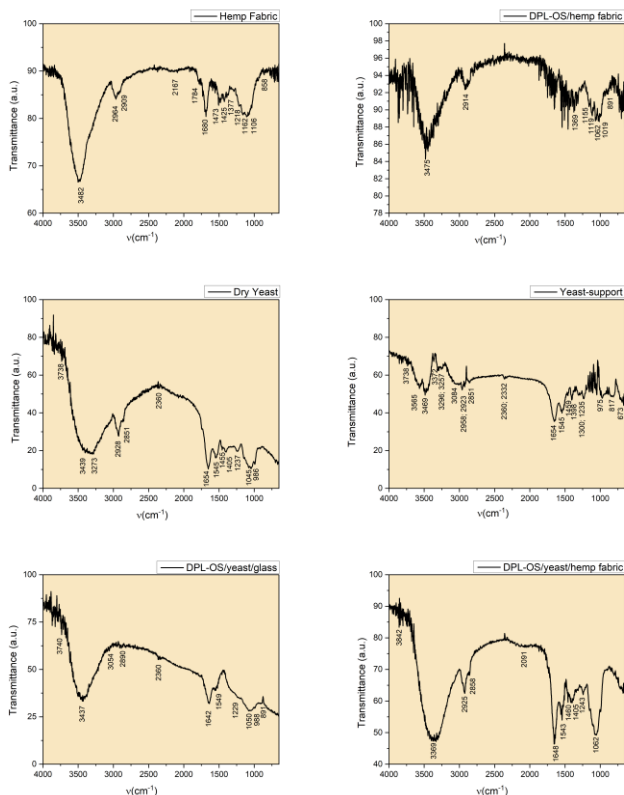


Figura Chit.10 Spectre FTIR ale țesăturii de cânepă; DPL-OS/ țesătura cânepă; drojdie uscată; pastă de drojdie utilizată ca suport (Suport de drojdie); straturi subțiri DPL-OS/drojdie/sticlă și (DPL-OS/yeast/glass); DPL-OS/drojdie/țesătură de cânepă (DPL-OS/yeast/hemp fabric).

Absența în spectre a filmelor subțiri DPL-OS/drojdie/sticlă și DPL-OS/drojdie/cânepă a benzilor de vibrație în intervalul $1800\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ asociate cu grupurile funcționale C=O din amide se datorează procesului de deacetilare indus de laser al chitinului din cochilia de stridie utilizată ca țintă, rezultând formarea de chitosan. Un alt aspect este aspectul zgomotos al liniei spectrale în intervalul $4000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ din cauza proceselor de absorbție a apei și a gazelor de către filmul subțire.

Spectral Vibrations Wavenumber (cm ⁻¹)							Functional Groups
OS Target	Hemp fabric	Dry Yeast	Yeast-Support	DPL-OS/Yeast/glass	DPL-OS/hemp fabric	DPL-OS/yeast/hemp fabric	
-	-	-	-	-	-	3842	OH free stretching
3749	-	3738	3738	3740	-	-	OH free stretching Si-OH, Al-OH, H-OH
-	-	-	3565	-	-	-	O-H free and H-bonded stretching, NH free and H-bonded stretching
3437	3482	3439	3469	3437	3475	-	O-H free and H-bonded stretching, NH free and H-bonded stretching
-	-	-	3372	-	-	3369	NH free and H-bonded stretching
-	-	3273	3296, 3257	-	-	-	O-H free and H-bonded stretching, NH free and H-bonded stretching
-	-	-	3084	3054	-	-	Aromatic C – H stretching
2928	2964 2909	2928, 2923	2958, 2923,	-	2914	2925	Aliphatic C – H stretching
2838	-	2851	2851	2890	-	2858	C – H stretching, cyclohexanes H – C – N stretching in amines Chelates in CaCO ₃
2510	-	-	-	-	-	-	
2337	-	2360	2360, 2332	-	-	-	Adsorbed gas phase; CO ₂ molecule adsorbed C – N in primary amines
-	2167	-	-	-	-	-	Adsorbed CO (usually on metal oxides or generally metals ionic state)
-	-	-	-	-	-	2091	C≡N stretching C – N in primary amines
1793	1784	-	-	-	-	-	C≡C stretching monosubstituted CH aromatic bending
1640	1680	1654	1654	1642	-	1648	C=O stretching, also in calcium carbonate CaCO ₃ NH bending
1533	-	1545	1545	1549	-	1543	C=O stretching in primary amides –NHC=O NH bending in primary amines C=C stretching CH aromatic bending NH bending NH bending vibration in amines NH bending

Spectral Vibrations Wavenumber (cm ⁻¹)							Functional Groups
OS Target	Hemp fabric	Dry Yeast	Yeast-Support	DPL-OS/Yeast/glass	DPL-OS/hemp fabric	DPL-OS/yeast/hemp fabric	
1471	1473	1455	1459	-	-	1460; 1405	–COOH (carboxyl) –(COO) [–] (carboxylate) bending vibrations symmetric stretch of carbonate ions CO ₃ ^{2–} Lattice vibration CH ₃ asymmetric; acetyl group CH ₂ – C = O OH bending
-	1377	-	-	-	1369	-	OH alcoholic bending Corresponds to 
-	-	1237	-	1229	-	-	OH bending skeletal vibrations
-	1162; 1106	-	-	-	1155	-	–C – O – C – stretching symmetric vibrations C – O – C symmetric vibrations
1082	1045	-	-	1050	1062	1062	C – O stretching CH ₂ – OH; CH-OH stretching C – O – C stretching asymmetric C – O – O stretching carbonate ions CO ₃ ^{2–} symmetric stretching skeletal vibrations due to C – O stretching 
-	-	986	975	988	-	-	oxane (oxacyclohexane) in glucosamine ring –COOH (carboxyl)
861	858	-	817	891	891	-	–(COO) [–] (carboxylate) bending vibrations; –925 acetates [acetates and acetic acid resulted from chitin de-acetylation] assigned to the bridge C – O – C asymmetric vibrations
771	-	-	-	-	-	-	Carbonate ions CO ₃ ^{2–} out-of-plane bending modes assigned to the bridge C – O bending vibrations
-	-	-	673	-	-	-	CH ₃ bending assigned to the C=O out-of-plane bending in carbonate ions CO ₂ molecule adsorbed

Figura Chit. 11. Tabelul grupurilor funcționale identificate pe spectrele IR ale drojdiei uscate, țesăturii din cânepă, suportului de drojdie și filmelor subțiri DPL-OS/drojdie/sticlă (DPL-OS/yeast/glass) și DPL-OS/drojdie/țesătură din cânepă (DPL-OS/yeast/hemp fabric) [Cocean, G. Polymers 2022; Okuyama, K 1997; Ogawa, Y. 2019; Pretsch, E.; 2009; Miller, F.A. 1952; Bertolo, A.P. 2019; Cocean, G. Polymers 2023]

Din modificările din spectrelor DPL-OS/yeast/glass și DPL-OS/yeast/hemp comparativ cu cel al drojdiei de suport, se observă efectul chitosanului asupra drojdiei de suport inactivate, indicând schimbări chimice legate de modificările morfologice observate în imaginile SEM din Figura Chit9. Vârful dublu de la 3565 cm^{-1} – 3469 cm^{-1} în spectrul drojdiei de suport indică formarea grupului NH_2 în molecula de drojdie datorită eliminării grupului C=O sub formă de CO_2 în timpul procesului de fermentație.

DISCUȚII

Prin acoperirea celulelor de drojdie cu un strat subțire de chitosan, celulele de drojdie afectate de amestecarea cu apă urmată de uscare au fost sigilate, iar procesul de fermentație a fost întrerupt, astfel încât celulele au fost restructurate și păstrate într-un proces care poate fi considerat "vindecare celulară" datorită interacțiunii cu stratul subțire de polisacarid. Practic, alimentarea celulară a avut loc datorită interacțiunii cu polisacaridul din stratul subțire. Fenomenul este mai pronunțat în cazul depunerii pe țesătura de cânepă acoperită cu pastă DPL-OS/drojdie, așa cum se poate observa în imaginile SEM din Figura Chit9, unde celulele de drojdie sunt evidențiate distinct la fel ca în starea lor inițială din drojdia uscată [152]. Studii microbiologice aprofundate sunt necesare pentru o explicație mai bună a fenomenelor și proceselor care au loc ca urmare a interacțiunilor prin acoperire la nivel celular cu chitosan, extinzând studiul la alte celule biologice de asemenea.

2.2.7. Concluzii

Utilizarea unui sistem cu dublu puls laser (DPL), fiecare funcționând cu o energie de 30 mJ/puls cu un unghi de 45° între fasciculele incidente pe suprafața țintei de cochilie de stridie, de asemenea la un unghi de 45° , a produs efecte diferite comparativ cu un sistem cu laser puls unic (SPL) cu fasciculul incident ținând la un unghi de 45° și o energie de 60 mJ/puls . Realizarea structurilor cristaline prin procesul DPL, precum și aranjarea cristalelor pe substrat pe o traiectorie în formă de V, conduce la ideea că studiul ar trebui să continue în direcția dezvoltării tehnicilor DPL pentru obținerea structurilor cristaline și traiectoriilor controlate. Metoda DPL pentru depozitarea chitosanului din cochilia de stridie, prin miniaturizarea adecvată a sistemelor laser, are potențial de aplicare în colectarea materialelor biologice din medii inospitaliere, inclusiv în cazul misiunilor spațiale, permițând encapsularea celulelor în timp ce organismul rămâne intact.

2.3. Transferul componentelor biocompozitelor din tulpini de cânepă în filme subțiri pentru a produce biocomposite artificiale pentru aplicații medicale și de mediu

2.3.1. Stadiul actual al cercetării privind componentele de cânepă și utilizările lor în medicină și aplicații de mediu

Tulpina de cânepă (*Cannabis Sativa*) este o materie primă de mare interes pentru industrie, fiind utilizată în diverse domenii: textile, construcții, combustibil și altele. Fiind un biocompost cu o structură complexă, tulpina de cânepă are un mare potențial de exploatare care se extinde odată cu dezvoltarea de noi tehnologii. Descoperirile arheologice au oferit dovezi ale utilizării cânepii care datează de cel puțin cinci mii de ani. Având în vedere utilizarea sa extinsă, tulpina de cânepă a fost studiată și analizată atât ca întreg, cât și în componentele sale în ceea ce privește compoziția chimică și caracteristicile tehnice. Structura și componentele tulpinii de cânepă au fost studiate și analizate în ceea ce privește compoziția chimică și caracteristicile tehnice. În funcție de compoziția solului,

caracteristicile de creștere variază, iar din acest motiv, au fost studiate tratamente pentru a crește producția de plante de cânepă, precum și pentru a îmbunătăți cantitatea anumitor părți ale plantei care sunt de interes [33]. În prezent, există un interes crescut pentru cânepă și beneficiile pe care le aduce mediului, agriculturii și industriei. Utilizările sale s-au extins din ce în ce mai mult, acoperind industriile alimentară, farmaceutică, cosmetică și altele. Proprietățile antioxidante și antibacteriene care au fost observate cu mult timp în urmă ar putea fi explicate și utilizate ca urmare a studiilor efectuate asupra compușilor cânepii [125, 134, 296], iar polimerii specifici ai cânepii, cum ar fi celuloza, au găsit aplicații în industriile farmaceutică și cosmetică, inclusiv ca nano-cristale [79, 114]. Efectele curative ale ligninei au fost de asemenea studiate, iar ca un compus fenolic, și-a demonstrat proprietățile antioxidante, care oferă perspective pentru aplicații în tratamentele metabolice (obezitate, diabet), precum și în tromboză, infecții virale, cancer, sau ca un component fotoprotector în cremele pentru piele. Lignina, datorită capacității sale antioxidante, are utilizări potențiale în tratamentul obezității, diabetului, trombozei, infecțiilor virale și cancerului, iar efectele fotoprotectoare ale nanoparticulelor de lignină asupra pielii au fost demonstrate. Acizii fenolici p-cumaric și ferulic s-au dovedit a fi eficienți în tratamentele pentru piele [25, 99], cum ar fi cele pentru depigmentare și hipopigmentare [9, 277]. Cercetătorii au propus producția de materiale tehnice din tulpinile de cânepă, cum ar fi lemnul transparent optic pentru materiale cu ceață optică, inclusiv pentru celulele solare [63], în timp ce au studiat parametrii optici specifici ai ligninei [10]. De asemenea, s-a studiat posibilitatea utilizării ligninei în optoelectronică și biosenzori [24, 85].

2.3.2. Scopul investigației

Deoarece tulpina de cânepă a devenit din ce în ce mai interesantă pentru alte industrii în afara utilizărilor sale tradiționale și deoarece extracția componentelor se face în prezent prin tehnologii clasice complexe care implică tratamente fizice și chimice complicate și de lungă durată, tehnologia laser poate aborda unele dintre problemele de fabricație și sinteză a materialelor pornind de la ținta din tulpina de cânepă. Scopul experimentului prezentat în această subsecțiune este de a studia efectele interacțiunii laser de mare putere asupra tulpinilor de cânepă pentru a valorifica tehnologia laser în vederea obținerii de noi materiale de înaltă puritate, în sensul că nu se adaugă noi substanțe chimice în sintezele și extracțiile compușilor conform proceselor clasice. Metoda este interesantă cel puțin pentru dispozitive și sisteme mici și miniaturizate, cum ar fi sistemele medicale TDD sau senzorii de mediu și dispozitivele de analiză medicală, precum senzorii.

2.3.3. Materiale

Obiectivul pentru depunerea laser pulsatorie folosind metoda PDL a fost tulpina de cânepă din varietatea monoecie Secuieni-Jubilee, care a fost creată de S.C.D.A. Secuieni și aprobată în 2012, și care a fost cultivată în România în 2017 de ferma SC Milen Tech SRL, Ripiceni, județul Botoșani, România.

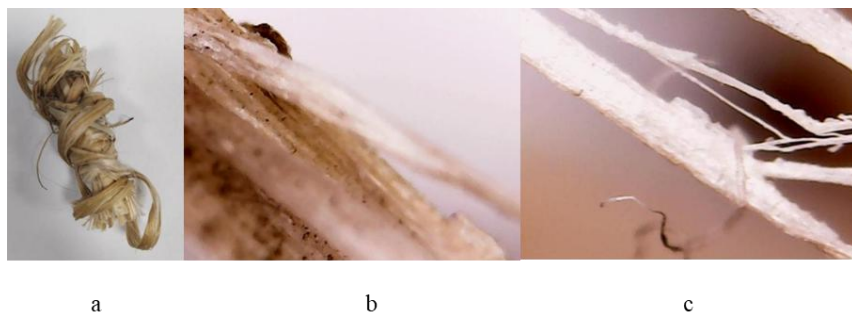


Figura HMP 2. Imagini ale materialului țintă: pachetul de tulpini de cânepă măcinată (a) și imagini obținute cu microscopul optic ale tulpinii de cânepă măcinată după iradiere (b,c).

Pentru iradierea cu laser, s-a folosit configurația prezentată în Figura INST1 a, c, funcționând în modul SPL cu o lungime de undă a fasciculului de 532 nm pentru a păstra structura polimerică a componentelor de cânepă [145, 147, 152-154]. Energia impulsului laser folosit pentru ablație a fost de 150 mJ/impuls, cu o durată a impulsului de 10 ns și o frecvență de 10 Hz, iar fluenta ridicată este asigurată de raza mică a fasciculului laser de 300 μm [145].

2.3.5. Rezultatele depunerii PLD-Țesătură de cânepă Analiza morfologică și compoziția elementală prin SEM-EDX

Analiza cu microscopie electronică de scanare (SEM) a țintei de Tulpină de Cannabis (Figura HMP3 a, c, e) a evidențiat morfologia sa compozită, caracterizată prin structuri liniare/fibroase și granulare. Imaginile SEM obținute în timpul scanării suprafeței stratului subțire de PLD-Tulpină de Cannabis arată o depunere a fazei continue, constând din componente sub formă de picături și aglomerate acestora (Figura HMP3 b, d, e, f).

De asemenea, straturile subțiri PLD-tulpinade cânepă/sticlă și PLD-tulpina de cânepă/țesătură de cânepă prezintă o culoare brun-roșiatică în imaginile obținute cu microscopul optic (Figura HMP1 b, c), ceea ce poate fi atribuit conținutului semnificativ de compuși fenolici, în special lignină. Transparența stratului subțire depus pe sticlă (PLD-tulpina de cânepă/sticlă) poate fi observată în imaginile de microscopie optică din Figura HMP1 (c), cu incluziuni albe opace sub formă de picături. În figura HMP3 (d) este imaginea stratului subțire PLD-tulpina de cânepă/ sticlă după multiple manipulări, inclusiv operațiuni de răzuire pentru prelevarea materialului pentru analiza FTIR. Cu toate acestea, între crăpăturile observate, materialul din stratul subțire este intact și în bună stare, prezentând proprietăți tribologice ridicate (rezistență mecanică și adeziune la substrat). Analiza EDX arată similarități în compoziția elementală a filmelor subțiri PLD-tulpina de cânepă/sticlă și PLD-tulpină de cânepă/țesătură din cânepă și ținta din tulpină de cânepă cu ușoare neomogenități.

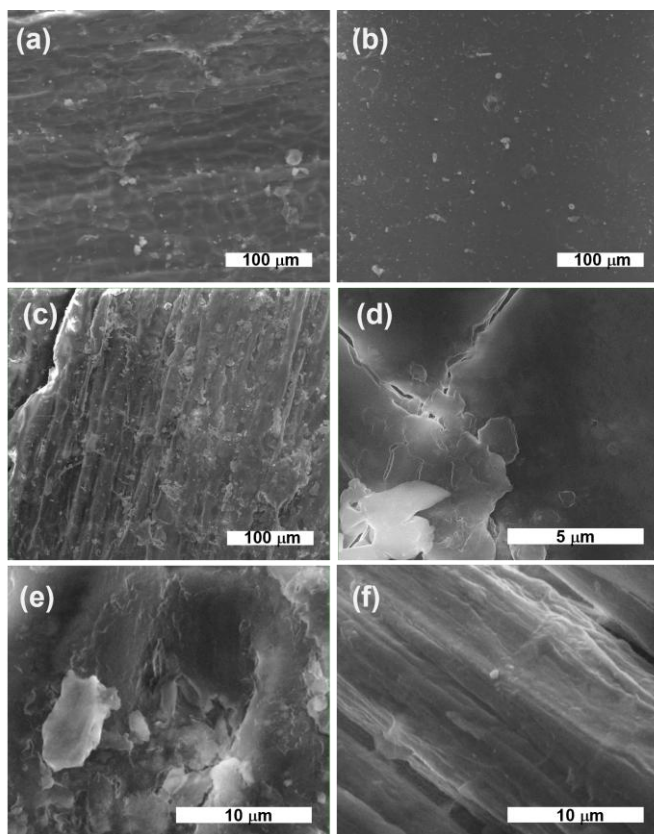


Figura HMP3. Imagini SEM ale țintei din tulpină de cânepă (a, c, e); film subțire PLD-tulpină de cânepă/sticlă (b, d); film subțire PLD- tulpină de cânepă /țesătură de cânepă (f).

Conținutul de metale alcaline calciu și magneziu s-a modificat ușor în cazul straturilor subțiri comparativ cu ținta. Astfel, dacă pentru ținta Stuf de Canabis au fost obținute valori medii de 1.5% pentru calciu și 0.2% pentru magneziu în diverse zone analizate, pe straturile subțiri PLD-Stuf de Canabis au fost obținute valori medii de 2.2% calciu și 1.2% magneziu. În ceea ce privește carbonul, se observă o scădere a concentrației de la 66% în Stuf de Canabis la 50% în PLD-Stuf de Canabis. Totuși, deoarece s-a constatat o dispersie neomogenă a constituenților biocompozitului tulpină de cânepă, precum și a stratului subțire compozit PLD-tulpină de cânepă, nu se poate trasa o concluzie în acest sens. Datorită aranjamentului neomogen al constituenților, nu se poate trasa o concluzie cu privire la această problemă.

Topografia analizată prin AFM

Analiza AFM evidențiază prin grafice 2D și în special prin grafice 3D și 1D (Figura HMP4) o structură rugoasă a peliculei subțiri PLD-Hemp-Stalk/sticlă, cu topografie inegală. Există, de asemenea, 'cratere' cu dimensiuni de 151 nm și 290 nm. Acestea sunt cele observate în imaginile SEM (Figura HMP3d) și sunt interpretate ca fiind fisuri cauzate de intervenții mecanice în timpul prelevării materialului pentru analize. De asemenea, se observă că există particule de dimensiuni variate, care sunt structurate și în agregate. Dimensiunile formațiunilor măsurate în graficele topografice 2D variază de la 100 nm la 1,5 μm și chiar până la 6 μm (Figura HMP4 a, d, g). În graficele 1D din Figura HMP4 (e) și (h), formațiunile observate sunt cele ale particulelor. Lățimea formațiunilor a fost măsurată în grafice 1D pe axa x la jumătatea vârfului maxim (FWHM), în timp ce înălțimea (grosimea formațiunilor) a fost măsurată pe axa z a graficului 1D. Dimensiuni de 4.780 μm și 2.610 μm au fost obținute pentru lățimea particulelor, în timp ce pentru înălțimea particulelor, dimensiuni de 357 nm și 98 nm au fost măsurate. În imaginile din Figura HMP4 (b), (e), (h), (k), aspectul ondulat al liniilor topografice [153] indică structuri asemănătoare cu particule agregate sau aglomerate. Aceasta sugerează că putem atribui dimensiunile micrometrice formațiunilor rezultate din agregarea sau aglomerarea nanostructurilor. Rugozitatea pronunțată a stratului subțire rezultă de asemenea din graficele 3D (Figura HMP4 c, f, i, l) unde fisurile pot fi măsurate sub forma canalelor cu adâncimi cuprinse între 623 nm și 1.42 μm (Figura HMP4 l, l).

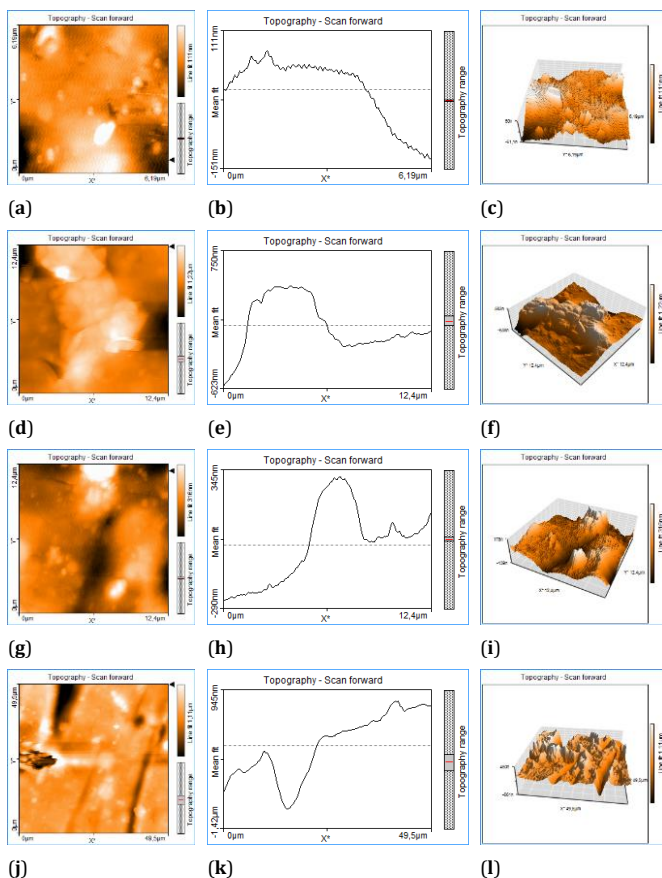


Figura HMP4. Imagini AFM ale stratului subțire PLD-tulpină de cânepă (PLD-Hemp-Stalk): topografia suprafeței în ploturi 2D (a,d,g,j), topografia grosimii în ploturi 1D (b,e,h,k) și ploturi 3D în topografia volumetrică în ploturi 3D (c,f,i,l).

Analiza AFM confirmă rezultatele obținute prin tehnica SEM în ceea ce privește structura micrografică a straturilor subțiri de PLD-Hemp-Stalk. Particulele nanometrice, agregatele și aglomerările acestora au fost de asemenea evidențiate prin tehnica AFM. Proprietățile tribologice favorabile au fost, de asemenea, confirmate, deoarece "canalele" formate ca urmare a zgârieturilor în timpul prelevării materialului nu au pătruns în stratul subțire pe toată grosimea acestuia și nu s-au desprins bucăți.

Analiza chimică prin spectroscopie FTIR

Peletul pentru analiza FTIR a fost pregătit prin tăierea unor piese la o lungime de 0,5 cm și apoi tăierea fină, urmată de măcinare și amestecare cu KBr. Amestecul rezultat

a fost presat într-un inel metalic cu o presă hidraulică, obținându-se un pellet care să se potrivească în suportul pentru probe. Proba din materialul depus a fost obținută prin răzuirea stratului subțire, formând apoi pelletul pentru analiză. În Figura HMP5, spectrele stratului subțire PLD-Hemp-Stalk sunt comparate cu cele ale țintei din tulpină de cânepă (Hemp-Stalk) și cu cele ale țesăturii din cânepă (Hemp-Fabric). Se observă că spectrul PLD-Hemp-Stalk este aproape identic cu cel al țintei, ceea ce reprezintă o dovadă a conservării complete a structurilor compușilor din tulpina de cânepă, fără modificări la nivel individual și compus în proporția dintre componente. Vibrațiile grupurilor funcționale măsurate în IR sunt interpretate în conformitate cu literatura de specialitate [26, 47, 103, 134, 135, 145, 152, 153, 235, 279, 281, 288, 296, 306] în tabelele din Figura HMP6. În tulpina de cânepă și în stratul subțire PLD-Hemp-Stalk, compușii fenolici din lignină și acizii fenolici p-cumaric și ferulic, care provin din parenchimă, sunt identificați prin grupurile O-H cu vibrații de întindere la $3938/3938\text{ cm}^{-1}$ și $3533/3522\text{ cm}^{-1}$, împreună cu deformarea caracterizată prin benzi la $1359/1359\text{ cm}^{-1}$ și $675/696\text{ cm}^{-1}$, precum și prin grupurile aril date de benzile de întindere C-H la $3025/3025\text{ cm}^{-1}$ și benzile de deformare la $1510/1510\text{ cm}^{-1}$ împreună cu benzile $1359/1359\text{ cm}^{-1}$ specifice pentru C=C aromatic. În plus, acizii p-cumaric și ferulic manifestă vibrații identificate în spectrele IR la $1790/1790\text{ cm}^{-1}$ și $1747/1747\text{ cm}^{-1}$ [145, 281]. As a reference material in the spectral analysis in IR of the thin film made from hemp tulpini folosind metoda PLD (PLD-Hemp Stalk), a fost folosit și un material textil din cânepă produs prin tehnologie clasică. Materialul textil din cânepă a fost realizat din fir de cânepă pentru care au fost utilizate fibre obținute din tulpini de cânepă îmbibate în apă. Materialul textil din cânepă a fost realizat din ațe de cânepă pentru care au fost utilizate fibre obținute din tulpini de cânepă îmbibate în apă. Procesele fizico-chimice în tehnologia de filare și finisare chimică au eliminat componentele lemnoase (puzderia) care conțineau lignină și au modificat structura chimică a componentelor restante, astfel încât compararea materialului textil cu stratul subțire PLD-Hemp-Fabric evidențiază importanța utilizării tehnologiei laser pentru a conserva componentele nealterate ale biocompozitului natural atunci când este necesar [145]. Cu toate acestea, în analiza FTIR, spectrul țesăturii de cânepă evidențiază faptul că compușii fenolici nu au fost complet eliminați, deoarece fibra de cânepă este un compus polimeric și nu un singur polimer, precum bumbacul. Astfel, prezența ligninei în țesătura de cânepă rezultă din vibrațiile de întindere aromatică C-H la 2971 cm^{-1} , prin vibrațiile de întindere aromatică simetrice C=C la 1510 cm^{-1} [26, 135, 145, 148] și prin banda de vibrație de îndoiră O-H din fenoli și alcool la 1359 cm^{-1} [26, 135, 145, 148], alături de vibrațiile de întindere O-H la 3480 cm^{-1} . În spectrele Hemp-Stalk și PLD-Hemp-Stalk, sunt observate benzi de vibrații specifice libere O-H în intervalul $4000\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$, provenind mai degrabă din natura anorganică, și anume din hidroxizii metalelor alcaline. Benzile de deformare în afara planului pentru grupurile aromatice C-H în intervalul de $650\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ din C-H aromatic sunt de intensitate slabă în spectrul Hemp-Fabric. Lignina evidențiată de spectrele FTIR pentru Hemp-Fabric este cea conținută în fibra de cânepă, care este un material polimeric compozit. În contrast, lignina din PLD-Hemp-Stalk provine din componentele mari ale compozitului, și anume din părțile lemnoase și fibroase ale tulpinii de cânepă. Prin urmare, cele mai multe benzi sunt identice în spectrele FTIR ale PLD-Hemp-Stalk și cele ale Hemp-Stalk, cu doar o mică deplasare a benzilor de deformare

în afara planului, de la 675 cm^{-1} la 696 cm^{-1} pentru C-H aromatic. Această deplasare, totuși, poate fi atribuită tautomerismului specific al legăturilor conjugate.

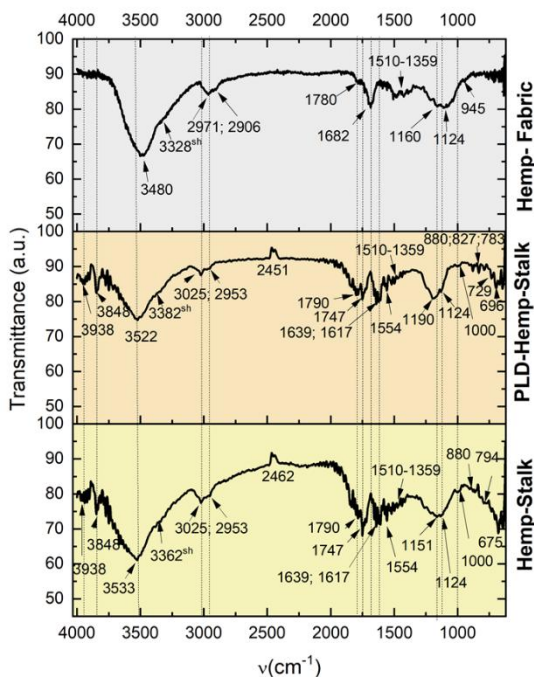


Figura HMP5. Spectre FTIR ale Tulpinii de Canepa, (Hemp Stalk), film subțire PLD-Hemp-Stalk și țesătură de canepă produsă prin tehnologie clasică (Hemp-Fabric)

În toate cele trei spectre, și anume tulpină de cânepă (Hemp-Stalk) PLD-Hemp Stalk și Hemp-Fabric, celuloza este identificată prin benzile de vibrație de întindere specifice grupelor alcoolice O-H în starea legată intermoleculară a polimerilor la $3362/3382/3328\text{ cm}^{-1}$. Grupurile O-H libere în alcool sunt reprezentate de vibrațiile la 3848 cm^{-1} cu o intensitate foarte slabă în spectrele Stuls de Canabis și Stuls de Canabis PLD și sunt aproape inexistente în spectrul Țesăturii de Canabis. Benzile de vibrație de întindere la $2953/2953/2906\text{ cm}^{-1}$ în spectrele Hemp-Stalk, PLD-Hemp-Stalk și Hemp Fabric identifică grupurile specifice alifactice C-H ale carbohidraților. Benzile de deformare ale grupelor O-H sunt prezente în toate cele trei spectre la $1359/1359/1359\text{ cm}^{-1}$, $729/729/729\text{ cm}^{-1}$. Structura eterilor ciclici ai celulozei este caracterizată prin vibrații de schelet C-O-C identificate prin benzi în intervalul de 1151 cm^{-1} până la 880 cm^{-1} . În același interval cu benzile de vibrație specifice pentru celuloză se află cele pentru hemiceluloză, amidon și zahăr datorită grupurilor funcționale similare. În acest sens, alături de celuloză,

au fost identificate și alte compuși chimici din categoria carbohidraților sau polizaharidelor.

Spectral Vibrations [cm ⁻¹]			Assigned Functional Groups	Components
Hemp-Stalk	PLD-Hemp-Stalk	Hemp-Fabric		
3938	3938	-	O-H stretching free and bonded in phenols O-H stretching in adsorbed/absorbed water or in Mg-OH; Ca-OH	lignin <i>p</i> -coumaric and ferulic acids (phenolic acids of parenchyma provenience) Mg-OH Ca-OH Adsorbed water
3848	3848	-	O-H stretching free in alcohols O-H stretching in carboxylic acid, known to be typical carbohydrates O-H stretching in adsorbed/absorbed water or in Mg-OH; Ca-OH	cellulose, hemicellulose starch sugars Mg-OH Ca-OH adsorbed water
3533 3362	3522 3382	3480 3328	O-H stretching intermolecular bonded in alcohols and phenols in polymers O-H stretching in carboxylic acids	cellulose, hemicellulose, starch, sugars, lignin <i>p</i> -coumaric and ferulic acids
3025	3025	-	Aryl C-H groups stretching	lignin <i>p</i> -coumaric and ferulic acids
2953	2953	2971 2906	Alkyl C-H groups stretching 2971 cm ⁻¹ -possible Aryl C-H stretching in lignin	cellulose, hemicellulose starch sugars Possible lignin
2462	2451	-	O=C=O stretching (carbon dioxide)	adsorbed CO ₂
1790	1790	1780	C=O stretching in carboxyl groups in conjugated acids and aldehydes, esters C=O stretching in vinyl/phenyl ester	lignin pectin <i>p</i> -coumaric and ferulic acids waxes
1747	1747	-	C=O st in esters C=O stretching in carboxyl groups in conjugated acids of parenchyma and aldehydes, esters (in pectin, lignin, wax) Adsorbed formaldehyde $H_2C=O$	waxes <i>p</i> -coumaric and ferulic acids pectin lignin adsorbed formaldehyde
-	-	1682	C=O stretching in carboxyl groups in carboxylic acids C=O stretching in conjugated aldehyde or ketone	<i>p</i> -coumaric and ferulic acids
1639	1639	-	O-H of adsorbed water C=C stretching in monosubstituted alkene	adsorbed water <i>p</i> -coumaric and ferulic acids
-	-	1617	C=C stretching in α,β -unsaturated ketone	
1554	1554	-	Adsorbed formaldehyde $H_2C=O$ C=O stretching in carboxyl groups	adsorbed formaldehyde <i>p</i> -coumaric and ferulic acids
1510	1510	1510	C=C aromatic symmetrical stretching	lignin

Spectral Vibrations [cm ⁻¹]			Assigned Functional Groups	Components
Hemp-Stalk	PLD-Hemp-Stalk	Hemp-Fabric		
1359	1359	1359	C-H bending methoxyphenolic substitution in the aromatic ring O-H in-plane bending in phenols in lignin O-H in-plane bending, intermolecular bonded in alcohols in polymers	cellulose, hemicellulose starch sugars lignin
1151	1190	1160	Skeletal vibrations due to C-O-C asymmetric stretching in the oxane ring (cyclic ethers)	cellulose (amorphous to crystalline 1160; 1190) Hemicellulose Starch pectin
1124	1124	1124	Skeletal vibrations due to C-O-C asymmetric stretching in the oxane ring (cyclic ethers)	cellulose (amorphous to crystalline 1160; 1190) Hemicellulose Starch pectin
1000	1000	945	Skeletal vibrations due to C-O-C asymmetric stretching in the oxane ring (cyclic ethers) Side groups vibrations C=C bending in alkene in the carboxylic acids	cellulose Hemicellulose Starch Pectin p-coumaric and ferulic acids
880	880	-	Skeletal vibrations due to C-O-C symmetric stretching, C-C-O and C-C-H bendings C=C bending in alkene in the carboxylic acids	cellulose Hemicellulose Starch Pectin p-coumaric and ferulic acids
-	827	-	C=C bending in alkene trisubstituted	p-coumaric and ferulic acids
794	783	-	Out-of-plane bending in alkene in the carboxylic acids	p-coumaric and ferulic acids
729	729	729	CH ₂ rocking C=C bending in alkene disubstituted (cis) in the carboxylic acids O-H out-of-plane bending C-H bending	Cellulose p-coumaric and ferulic acids
675	696	-	C-H bending and ring bending C=C bending in alkene disubstituted (cis) in the carboxylic acids C-H aromatic bending-out-of-plane modes Adsorbed molecular CO ₂ O-H out-of-plane bending C-OH out-of-plane bending	cellulose crystalline state, hemicellulose, starch, sugars, lignin p-coumaric and ferulic acids adsorbed CO ₂
650 624	650 624	650 624	O-H out-of-plane bending C-OH out-of-plane bending	cellulose, hemicellulose, starch, sugars, lignin p-coumaric and ferulic acids adsorbed water

Figura HMP6. Tabel cu benzile de vibrație identificată în spectrele FTIR ale tulpinii de cânepă (Hemp Stalk), stratului subțire (PLD-Hemp Stalk) și țesăturii de cânepă (Hemp Fabric) și grupările funcționale atribuite pe baza literaturii de specialitate.

Spectrele FTIR evidențiază fenomenele de adsorbție. Astfel, vibrațiile indicate de benzile la 1554 cm⁻¹ și 1747 cm⁻¹ în spectrele Hemp-Stalk și PLD-Hemp-Stalk arată adsorbția formaldehidei, dar sunt absente în spectrul Hemp-Fabric. Acest lucru duce la păstrarea unor proprietăți foarte bune de adsorbție ale biocompozitului Hemp-Stalk chiar și în produsul obținut din acesta prin depunerea cu laser pulsant (PLD-Hemp-Stalk), spre deosebire de produsul obținut prin tehnologia tradițională de procesare industrială (Hemp-Fabric). Adsorbția apei și a dioxidului de carbon este observată în spectrele Hemp-

Stalk și PLD-Hemp Stalk, unde se găsesc benzi vibraționale la 3938 cm^{-1} , 3848 cm^{-1} și 1639 cm^{-1} pentru apă și o bandă vibrațională la 2462 cm^{-1} pentru dioxidul de carbon care nu se găsesc în spectrul țesăturii de cânepă (Hemp Fabric).

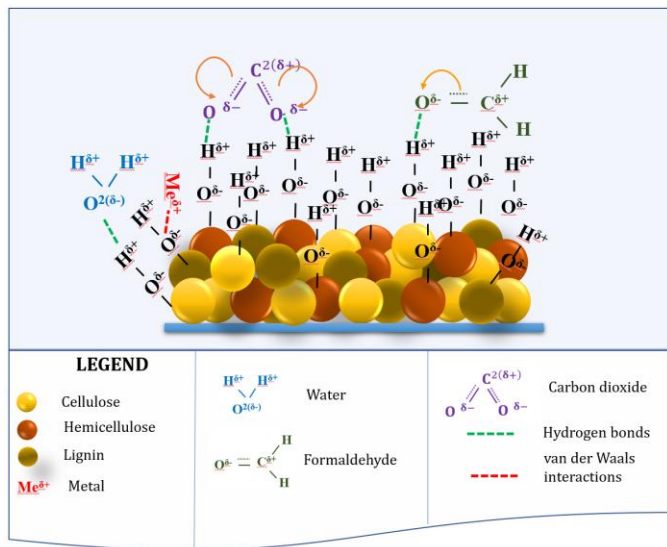


Figura HMP7. Ilustrarea interacțiunilor dintre formaldehidă, apă și CO_2 cu stratul subțire PLD-Hemp-Stalk prin legături de hidrogen și forțe van der Waals în procesul de adsorbție.

Proprietățile de adsorbție observate pe spectrele PLD-Hemp-Stalk se datorează structurii microporoase observate în graficele rezultatelor analizei topografice AFM (Figura HMP 4) și în special din graficele 1D. Capacitatea de adsorbție se datorează în principal grupurilor funcționale fenolice O-H din lignină și grupurilor alcoolice din celuloză, hemiceluloză, amidon și zahăr. Se referă în mod specific la grupurile O-H libere (3938 cm^{-1} și 3848 cm^{-1}) care pot forma legături de hidrogen cu grupurile funcționale C=O caracteristice dioxidului de carbon și formaldehidei (Figura HMP7).

În plus, capacitatea de absorbție a acestor materiale obținute sub formă de straturi subțiri PLD-Hemp-Stalk poate fi utilizată și în fabricarea membranelor pentru reținerea toxinelor uremice în dializă, așa cum a fost deja raportat despre producția de membrane din acetat de celuloză de către De Pascale, M. și colab., 2022 [29]

Analiza compozițiilor stratului subțire prin Spectroscopia LIF

Spectroscopia LIF a fost utilizată pentru a analiza componentele biocompozitului sub formă de peliculă subțire produsă din tulpina de cânepă folosind metoda PLD (PLD-Hemp-Stalk/Glass și PLD-Hemp-Stalk/Hemp Fabric). Măsurătorile de fluorescență indusă de laser au fost efectuate pe configurația arătată în Figura LIF.1 (a) și (b) cu un fascicul

laser la o lungime de undă de 355 nm în mod pulsant cu durata pulsului de 10 ns, cu o rată de repetare de 10 Hz. Rezultatele sunt prezentate în spectrele figurilor HMP8 și HMP9. Stratul depus pe țesătura de cânepă (PLD-Hemp-Stalk/Hemp Fabric) emite la 508 nm, arătând de asemenea un număr de emisiuni secundare datorate reacțiilor chimice [145, 147, 153, 154], precum și emisiuni de la unii constituenți ai stratului subțire, și anume acidul p-cumaric care emite la 430 nm și 455 nm [145, 263, 269] și acidul ferulic care emite la 480 nm și 498 nm [86, 145, 267]. Stratul subțire depus pe sticlă (PLD-Hemp-Stalk/Glass) prezintă, de asemenea, emisi fluorescente caracteristice ale acizilor fenolici cumaric la 424 nm, 443 nm, 452 nm, 482 nm și ferulic la 498 nm, precum și emisiuni specifice de clorofilă la 603 nm și 627 nm [86, 145, 263, 264]. Emisiile secundare la 549 nm, 561 nm, 587 nm, 603 nm, 614 nm, 640 nm și 668 nm sunt atribuite reacțiilor inițiate de fasciculul laser de 355 nm în interacțiune cu componentele filmului subțire PLD-Hemp-Stalk/Hemp Fabric. Intensitatea crescută a emisiilor fluorescente din PLD-Hemp-Stalk/Glass comparativ cu cea din PLD-Hemp-Stalk/Hemp Fabric poate fi datorată fazei continue a stratului subțire depus pe sticlă, în timp ce stratul subțire depus pe țesătura de cânepă reprezintă o dispersie de particule printre fibre. Spectrul de fluorescență LIF al PLD-Hemp-Stalk/Glass prezintă două benzi de emisie sub formă de vârfuri în intervalele 482–508 nm și 587–627 nm, care sunt atribuite radicalilor formați sub acțiunea radiației laser în intervalul UV, indicând procesele de depolimerizare induse de laser [145, 154]. Acest fenomen de descompunere în radicali și depolimerizare este unul dintre motivele pentru care lungimile de undă ale fasciculului laser în intervalul UV nu sunt preferate în procesele PLD aplicate polimerilor și, în general, compușilor organici când se caută păstrarea structurilor chimice ale țintei de ablație.

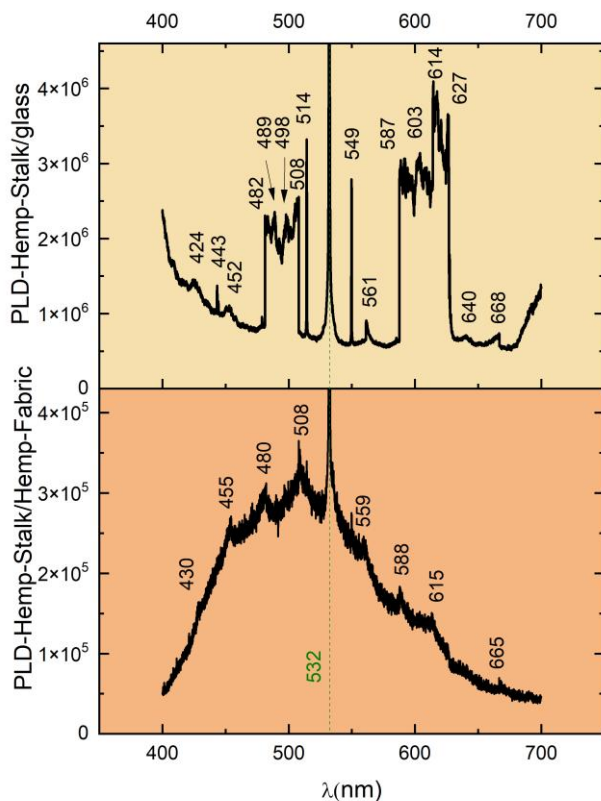


Figura HMP8. Spectre LIF ale filmelor subțiri depuse pe țesătura de cânepă (PLD-Hemp-Stalk/Hemp-Fabric) și pe placa de sticlă (PLD-Hemp Stalk/glass)

Spectrul de fluorescență LIF al PLD-Hemp-Stalk/Glass prezintă două benzi de emisie sub formă de vârfuri în intervalele 482–508 nm și 587–627 nm, care sunt atribuite radicalilor formați sub acțiunea radiației laser în intervalul UV, indicând procesele de depolimerizare induse de laser [145, 154]. Acest fenomen de descompunere în radicali și depolimerizare este unul dintre motivele pentru care lungimile de undă ale fasciculului laser în intervalul UV nu sunt preferate în procesele PLD aplicate polimerilor și, în general, compușilor organici când se caută păstrarea structurilor chimice ale țintei de ablație.

Fluorecence [nm]		Emission and Fluorophores
PLD-Hemp-Stalk/Hemp-Fabric	PLD-Hemp-Stalk/Glass	
430	424	Violet-blue due to <i>p</i> - coumaric acid and its derivatives; bathochromic shift on PLD-Hemp-Stalk/Glass
-	443	Blue due to coumaric acid derivatives
455	452	Blue due to coumaric acid; bathochromic shift on PLD-Hemp-Stalk/Glass
480	482 v. strong	Blue-green due to ferulic acid; slight hypsochromic shift
498	489 v. strong	Blue-green due to ferulic acid; bathochromic shift and enhanced intensity due to the <i>p</i> -coumaric acid concentration on PLD-Hemp-Stalk/Glass
508 (max)	508 v. strong	Green; enhanced fluorescence intensity on PLD-Hemp-Stalk/Glass
-	549	Green-yellow
559	561	Yellow-green; hypsochromic shift and enhanced fluorescence intensity on PLD-Hemp-Stalk/Glass
588	587 v. strong	Yellow; slight hypsochromic shift and enhanced fluorescence intensity on PLD-Hemp-Stalk/Glass
-	603 v. strong	Yellow-red; assigned to chlorophyll
615	614 v. strong	Yellow-red; slight hypsochromic shift and enhanced fluorescence intensity on PLD-Hemp-Stalk/Glass
-	627 v. strong	Red-yellow; assigned to chlorophyll
-	640	Red-yellow
665	668	Red; slight hypsochromic shift and enhanced fluorescence intensity on PLD-Hemp-Stalk/Glass

Figura HMP9. Tabel cu vârfurile de fluorescență ale straturilor subțiri obținute pe suporturi de sticlă și țesătură, PLD- Tulpină-Câneapă /Țesătură-Câneapă (PLD-Hemp-Stalk/Hemp Fabric) și PLD- Tulpină-Câneapă /Sticlă (PLD-Hemp-Stalk/Glass).

În spectrele LIF din Figura HMP8 a celor două depozite (PLD-Hemp-Stalk/Glass și PLD-Hemp-Stalk/Hemp Fabric), se observă deplasări batocrome și hipsochrome pentru benzi de emisie similare. Aceste deplasări pot fi datorate influenței substratului pe care s-a făcut depunerea, precum și aranjamentului materialului depus.

Discuții

Pe baza compoziției chimice, structura compusă și capacitatea de absorbție ridicată, straturile subțiri obținute din tulpina de câneapă prin tehnica PLD sunt candidați puternici pentru includerea în sistemele medicale TDD ca o matrice polimerică complexă, precum și ca substanță activă pentru tratamente dermatologice și cosmetice și alte acțiuni antioxidante specifice componentelor remodelate dimensional pentru a facilita traversarea barierei dermale și pătrunderea în sânge cu o distribuție mai eficientă și mai sigură în corp decât în alte tehnici de administrare. Dispozitivele de detectare a gazelor reprezintă o altă zonă de aplicare pentru filmele subțiri obținute din tulpinile de câneapă în analizele de mediu, precum și pentru analiza cantităților urmă de compuși chimici din atmosferă sau din apă. Structurile “solar cells window” poate folosi, de asemenea, filme subțiri produse din tulpini de câneapă prin tehnica PLD.

2.3.6. Concluzii

Prin depunerea de pelicule subțiri utilizând tehnica PLD începând de la un țintă realizată din tulpină de câneapă, a fost realizat transferul cu succes al componentelor din biocompozitul natural (lignină, celuloză, hemiceluloză, acizi fenolici cum ar fi acidul cumaric și acidul ferulic, amidon, zahăr etc.), așa cum demonstrează spectrele de vibrație FTIR identice ale țintei și ale peliculei subțiri produse. Compoziția chimică reprezentată de compușii fenolici (lignină, acizi cumarici și ferulici), celuloză și alte carbohidrați conferă straturilor subțiri obținute calitatea de a fi utilizate în fabricarea sistemelor TDD, cum ar fi plasturii transdermici cu proprietăți de transfer asigurate de structura micro și nano

particulelor. Proprietățile de adsorție, tribologice și optice ale stratului subțire obținut îl califică pentru a fi utilizat în construirea senzorilor de mediu, precum și în celulele solare.

Capitolul III. Concluziile lucrării

3.1. Concluzii privind potențialul aplicațiilor medicale

Cele două studii experimentale prezentate în această lucrare fac parte dintr-un număr mai mare de studii la care am contribuit, având ca scop producția de materiale sub formă de filme subțiri realizate din polimeri derivați din biocompoziții naturale [145, 147, 152, 153] și argint, precum și sinteza derivatelor acestora [146,148]. Tehnica folosită pentru fabricarea lor este depozitia cu laser pulsatoriu (PLD). Materialele rezultate sunt destinate utilizării în scopuri medicale și pentru aplicații în analiza de mediu. Datorită structurii lor morfologice, straturile subțiri au un potențial mare de aplicare în industria farmaceutică pentru producția de sisteme TDD sau plasturi transdermici. Avantajele acestui tip de materiale constau în faptul că pot funcționa în sistemele TDD atât ca matrice, cât și ca substanță activă sau ca matrice purtătoare. Deoarece sunt compuse din particule micrometrice sau submicrometrice, trecerea barierei dermice ar fi posibilă chiar și fără adăugarea de substanțe emoliente. În același timp, prin metoda cu laser puls strălucitor aplicată biocompozitelor naturale, vor fi găsite doar compuși inițiali în stratul subțire, fără a fi necesare reactivi pentru sinteză sau solvenți pentru extragerea compușilor activi. Metoda de depunere cu laser puls strălucitor permite obținerea unor filme subțiri sterile fără a fi necesare tratamente specifice suplimentare, ceea ce reprezintă un avantaj suplimentar pentru utilizarea acestor materiale în construcția dispozitivelor medicale de tip TDD.

În plus, posibilitatea de a sintetiza citrat de argint direct din interacțiunea nanoparticulelor de argint cu substratul de acid citric a fost demonstrată, iar produsul rezultat și-a dovedit eficacitatea prin inactivarea drojdiilor. Acest aspect a condus ulterior la utilizarea drojdiilor pentru analize privind depunerile de chitosan, atunci când s-au realizat încapsularea și conservarea celulelor de drojdie. Metoda poate fi aplicată atât în domeniul medical, cât și în colectarea și analiza de mediu. Pentru o mai bună înțelegere a compușilor cu impact poluant, am contribuit de asemenea la investigații de mediu care oferă o imagine de ansamblu asupra modului în care materialele noi pot fi utilizate în dispozitive destinate monitorizării, prelevării de probe și analizei de mediu. Prin urmare, prin analizele de mediu efectuate [187, 220, 235], am identificat compuși chimici organici și anorganici capabili să interacționeze prin forțe van der Waals și legături de hidrogen cu filme subțiri polimerice de chitosan, precum și cu cele compozite care conțin lignină, celuloză, hemiceluloză, amidon și alți compuși fenolici. Posibilitatea utilizării laserilor pulsati cu energie redusă incorporate în sisteme duale cu efecte eficiente de ablație a fost demonstrată experimental în această lucrare. Această realizare va permite producția de dispozitive robotice miniaturale care pot fi utilizate pentru prelevarea și analiza specimenelor din medii ostile, inclusiv în misiuni spațiale și în zone extrem de poluate sau riscante. De asemenea, straturile compozite subțiri cu componente polimerice obținute din biocompozite au perspective de aplicare în senzori de gaze, precum și pentru identificarea compușilor chimici în stare lichidă sau solidă din aerosoli. Astfel de straturi subțiri trebuie să fie analizate suplimentar din punct de vedere funcțional. Studiul prafului saharian și urmărirea traiectoriei acestuia ar putea fi îmbunătățite, la fel ca și analiza

rocilor provenite din meteoriți, printr-o înțelegere mai bună a fenomenelor fundamentale de interacțiune cu radiațiile de anumite lungimi de undă.

Bibliografie

- [1]. Abarzhi, S.I.; Herrmann, M. New Type of the Interface Evolution in the Richtmyer-Meshkov Instability. Available online: <https://ntrs.nasa.gov/api/citations/20040027954/downloads/20040027954.pdf> accessed on 19 March 2024).
- [2]. Abramov, E.; Garti, N. Incorporation of curcumin in liquid nanodomains embedded into polymeric films for dermal application. *Colloids Surf. B Biointerfaces* 2021, 198, 111468.
- [3]. Abu-Rizq, H.A.; Mansour, M.H.; Safer, A.M.; Afzal, M. Cyto-protective and immunomodulating effect of *Curcuma longa* in Wistar rats subjected to carbon tetrachloride-induced oxidative stress. *Inflammopharmacology* 2008, 16, 87–95.
- [4]. Affes, S.; Aranaz, I.; Hamdi, M.; Acosta, N.; Ghorbel-Bellaaj, O.; Heras, Á.; Nasri, M.; Maalej, H. Preparation of a crude chitosanase from blue crab viscera and its application in the production of biologically active chito-oligosaccharides from chitosan shrimp shells. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019, 139, 558–569. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.07.116>.
- [5]. Ahyat, N.M.; Mohamad, F.; Ahmad, A.; Azmi, A.A. Chitin and chitosan extraction from *Portunus pelagicus*. *Malays. J. Anal. Sci.* 2017, 21, 770–777.
- [6]. John, A. T.; Mary, J. Chemical Composition of the Edible Oyster Shell *Crassostrea Madrasensis* (Preston 1916), *J Marine Biol Aquacult*, 2016, 2(2): 1- 4, DOI: 10.15436/2381-0750.16.972
- [7]. Akinyeye, O.J. Effect of Chitosan Powder Prepared from Snail Shells to Remove Lead (II) Ion and Nickel (II) Ion from Aqueous Solution and Its Adsorption Isotherm Model. *Am. J. Appl. Chem.* 2016, 4, 146.
- [8]. Jabbar Al-Manhel, A.; Saeed Al-Hilphy, A. R.; Niamah, A. K.; Extraction of chitosan, characterisation and its use for water purification, *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 2018 17, 186–190, doi.org/10.1016/j.jssas.2016.04.001
- [9]. Aldaba-Muruato, L.R.; Ventura-Juárez, J.; Perez-Hernandez, A.M.; Hernández-Morales, A.; Muñoz-Ortega, M.H.; Martínez-Hernández, S.L.; Alvarado-Sánchez, B.; Macías-Pérez, J.R. Therapeutic perspectives of p-coumaric acid: Anti-necrotic, anticholestatic and anti-amoebic activities. *World Acad. Sci. J.* 2021, 3, 47.
- [10]. Alipoormazandarani, N.; Fokkink, R.; Fateh, P. Deposition behavior of lignin on solid surfaces assessed by stagnation point adsorption reflectometry. *RSC Adv.* 2021, 11, 16980.
- [11]. Al-Manhel, A.; Al-Hilphy, A.R.S.; Niamah, A.K. Extraction of chitosan, characterisation and its use for water purification. *J. Saudi Soc. Agric. Sci.* 2018, 17, 186–190.
- [12]. Stricker-Krongra, A-H.; Zahra Alikhassy, Z.; Matsangos, N.; Sebastian, R.; Marti, G.; Lay, F.; Harmon, J. W. FACS, Efficacy of Chitosan-Based Dressing for Control of Bleeding in Excisional Wounds, *EPlasty*, 2018
- [13]. Ansari, A.; Ali, A.; Asif, M.; Shamsuzzaman, S. Microwave-assisted MgO NP catalyzed one-pot multicomponent synthesis of polysubstituted steroidal pyridines. *New J. Chem.* 2017, 42, 184–197.

- [14]. Aziz, S.B. Morphological and Optical Characteristics of Chitosan(1-x):Cux ($4 \leq x \leq 12$) Based Polymer Nano-Composites: Optical Dielectric Loss as an Alternative Method for Tauc's Model. *Nanomaterials* 2017, 7, 444.
- [15]. Aziz, S.B.; Abidin, Z.H.Z.; Arof, A.K. Influence of silver ion reduction on electrical modulus parameters of solid polymer electrolyte based on chitosan-silver triflate electrolyte membrane. *Express Polym. Lett.* 2010, 4, 300–310.
- [16]. Azofeifa, D.E.; Arguedas, H.J.; Vargas, W.E. Optical properties of chitin and chitosan biopolymers with application to structural color analysis. *Opt. Mater.* 2012, 35, 175–183.
- [17]. Baniasadi, H.; Ramazani, S.A.A.; Mashayekhan, S. Fabrication and characterization of conductive chitosan/gelatin-based scaffolds for nerve tissue engineering. *Int. J. Biol. Macromol.* 2015, 74, 360–366. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.12.014>.
- [18]. Beier, S.; Bertilsson, S. Bacterial chitin degradation—Mechanisms and ecophysiological strategies. *Front. Microbiol.* 2013, 4, 149. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2013.00149>.
- [19]. Butch, C.; Cope, E.D.; Pollet, P.; Gelbaum, L.; Krishnamurthy, R.; Liotta, C.L. Production of Tartrates by Cyanide-Mediated Dimerization of Glyoxylate: A Potential Abiotic Pathway to the Citric Acid Cycle. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 13440–13445.
- [20]. Cai, G.-B.; Chen, S.-F.; Liu, L.; Jiang, J.; Yao, H.-B.; Xu, A.-W.; Yu, S.-H. 1,3-Diamino-2-hydroxypropane-N,N,N0,tetraacetic acid stabilized amorphous calcium carbonate: Nucleation, transformation and crystal growth. *CrystEngComm* 2010, 12, 234–241.
- [21]. Carvalho, D.D.M.; Takeuchi, K.P.; Geraldine, R.M.; De Moura, C.J.; Torres, M.C.L. Production, solubility and antioxidant activity of curcumin nanosuspension. *Food Sci. Technol.* 2015, 35, 115–119.
- [22]. Motta de Moura, C.; Motta de Moura, J.; Madeira Soares, N.; de Almeida Pinto, L. A. Evaluation of molar weight and deacetylation degree of chitosan during chitin deacetylation reaction: Used to produce biofilm, *Chemical Engineering and Processing* 2011, 50, 351–355, doi:10.1016/j.cep.2011.03.003
- [23]. Chaudhary, H.; Saini, S.; Singh, G.; FORMULATION AND EVALUATION OF FEXOFENADINE HYDROCHLORIDE TRANSDERMAL PATCH, *Journal of Drug Delivery and Therapeutics*, 2012, 2, doi: 10.22270/jddt.v2i5.266
- [24]. Chen, J.; Liu, C.; Wu, S.; Liang, J.; Lei, M. Enhancing the quality of bio-oil from catalytic pyrolysis of kraft black liquor lignin. *RSC Adv.* 2016, 6, 107970.
- [25]. Chool Boo, Y. p-Coumaric Acid as An Active Ingredient in Cosmetics: A Review Focusing on its Antimelanogenic Effects. *Antioxidants* 2019, 8, 275.
- [26]. Dai, D.; Fan, M. Characteristic and Performance of Elementary Hemp Fibre. *Mater. Sci. Appl.* 2010, 1, 336–342. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24, 3892 15 of 16
- [27]. Daniel E. Azofeifa, Humberto J. Arguedas, William E. Vargas, Optical properties of chitin and chitosan biopolymers with application to structural color analysis, *Optical Materials* 35 (2012) 175–183, doi.org/10.1016/j.optmat.2012.07.024
- [28]. De Moura, C.M.; de Moura, J.M.; Soares, N.M.; de Almeida Pinto, L.A. Evaluation of molar weight and deacetylation degree of chitosan during chitin deacetylation reaction: Used to produce biofilm. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 2011, 50, 351–355.

- [29]. De Pascale, M.; De Angelis, M.G.; Boi, C. Mixed Matrix Membranes Adsorbers (MMAs) for the Removal of Uremic Toxins from Dialysate. *Membranes* 2022, 12, 203.
- [30]. De Queiroz Antonino, R.S.C.M.; Lia Fook, B.R.P.; De Oliveira Lima, V.A.; De Farias Rached, R.Í.; Lima, E.P.N.; Da Silva Lima, R.J.; Peniche Covas, C.A.; Lia Fook, M.V. Preparation and Characterization of Chitosan Obtained from Shells of Shrimp (*Litopenaeus vannamei* Boone). *Mar. Drugs* 2017, 15, 141.
- [31]. Dewage, N.B.; Fowler, R.E.; Pittman, C.U.; Mohan, D.; Mlsna, T. Lead (Pb²⁺) sorptive removal using chitosan-modified biochar: Batch and fixed-bed studies. *RSC Adv.* 2018, 8, 25368–25377.
- [32]. Di Martino, A.; Sittinger, M.; Risbud, M.V. Chitosan: A versatile biopolymer for orthopaedic tissue-engineering. *Biomaterials* 2005, 26, 5983–5990.
- [33]. Di Mola, I.; Conti, S.; Cozzolino, E.; Melchionna, G.; Ottaiano, L.; Testa, A.; Sabatino, L.; Roupael, Y.; Mori, M. Plant-Based Protein Hydrolysate Improves Salinity Tolerance in Hemp: Agronomical and Physiological Aspects. *Agronomy* 2021, 11, 342.
- [34]. El-Gamal, R.; Nikolaivits, E.; Zervakis, G.I.; Abdel-Maksoud, G.; Topakas, E.; Christakopoulos, P. The use of chitosan in protecting wooden artifacts from damage by mold fungi. *Electron. J. Biotechnol.* 2016, 24, 70–78. <https://doi.org/10.1016/j.ejbt.2016.10.006>.
- [35]. Fauzi, I.; Arcana, I.M.; Wahyuningrum, D. Synthesis and Characterization of Solid Polymer Electrolyte from N-Succinyl Chitosan and Lithium Perchlorate. *Adv. Mater. Res.* 2014, 896, 58–61.
- [36]. Flemming A. Andersen and Ljerka Brecevic, Infrared of amorphous and Crystalline Calcium Carbonate, 1018 *Acta Chemica Scandinavica* 45 (1991) 1018 – 1024
- [37]. Gokila, S.; Gomathi, T.; Sudha, P.N.; Anil, S. Removal of the heavy metal ion chromium(VI) using Chitosan and Alginate nanocomposites. *Int. J. Biol. Macromol.* 2017, 104, 1459–1468.
- [38]. Guo-Bin Cai, Shao-Feng Chen, Lei Liu, Jun Jiang, Hong-Bin Yao, An-Wu Xu and Shu-Hong Yu, 1,3-Diamino-2-hydroxypropane-N,N,N',N'-tetraacetic acid stabilized amorphous calcium carbonate: nucleation, transformation and crystal growth, *CrystEngComm*, 2010, 12, 234–241, DOI: 10.1039/b911426m
- [39]. Hafner, A.; Lovrić, J.; Pepić, I.; Filipović-Grčić, J. Lecithin/chitosan nanoparticles for transdermal delivery of melatonin. *J. Microencapsul.* 2011, 28, 807–815.
- [40]. Hamdan, H.; Endud, S.; He, H.; Muhid, M.N.M.; Klinowski, J. Alumination of the purely siliceous mesoporous molecular sieve MCM-41 and its hydrothermal conversion into zeolite Na-A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1998, 24, 3527–3780.
- [41]. Hamdan, H.; Endud, S.; He, H.; Muhid, M.N.M.; Klinowski, J. Alumination of the purely siliceous mesoporous molecular sieve MCM-41 and its hydrothermal conversion into zeolite Na-A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1998, 24, 3527–3780.
- [42]. Herreros, F.O.C.; Cintra, M.L.; Adam, R.L.; De Moraes, A.M.; Metze, K. Remodeling of the human dermis after application of salicylate silanol. *Arch. Dermatol. Res.* 2007, 299, 41–45.
- [43]. Hospodarova, V.; Singovszka, E.; Stevulova, N. Characterization of Cellulosic Fibers by FTIR Spectroscopy for Their Further Implementation to Building Materials. *Am. J. Anal. Chem.* 2018, 9, 303–310.

- [44]. Hosseini, A.; Hosseinzadeh, H. Antidotal or protective effects of *Curcuma longa* (turmeric) and its active ingredient, curcumin, against natural and chemical toxicities: A review. *Biomed. Pharmacother.* 2018, 99, 411–421.
- [45]. Hu, Z.; Lu, S.; Cheng, Y.; Kong, S.; Li, S.; Li, C.; Yang, L. Investigation of the Effects of Molecular Parameters on the Hemostatic Properties of Chitosan. *Molecules* 2018, 23, 3147.
- [46]. Hussain, M.R.; Iman, M.; Maji, T.K. Determination of degree of deacetylation of chitosan and their effect on the release behavior of essential oil from chitosan and chitosan-gelatin complex microcapsules. *Int. J. Adv. Eng. Appl.* 2013, 6, 4–12.
- [47]. Hussien, S.S. Biosynthesis, Extraction and Characterization of Extracellular Polymeric Substances (EPSs) from *Aspergillus clavatus*. *Adv. Environ. Stud.* 2019, 3, 216–228.
- [48]. Fauzi, I.; Arcana, M.; Wahyuningrum, D. Synthesis and Characterization of Solid Polymer Electrolyte from N-Succinyl Chitosan and Lithium Perchlorate, *Advanced Materials Research Vol 896* (2014) pp 58-61 Online: 2014-02-19© (2014) Trans Tech Publications, Switzerland, doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.896.58
- [49]. Roy, J. C.; Salaün, F.; Giraud, S.; Ferri, A.; Chen, G.; Guan, J. Solubility of Chitin: Solvents, Solution Behaviors and Their Related Mechanisms, INTECH, 2017, <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.71385>
- [50]. Jampafuang, Y.; Tongta, A.; Waiprib, Y. Impact of Crystalline Structural Differences Between α - and β -Chitosan on Their Nanoparticle Formation Via Ionic Gelation and Superoxide Radical Scavenging Activities. *Polymers* 2019, 11, 2010. <https://doi.org/10.3390/polym11122010>.
- [51]. Liu, J.; Chen, X.; Shao, Z.; Zhou, P. Preparation and Characterization of Chitosan/Cu(II) Affinity Membrane for Urea Adsorption, *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, Vol. 90, 1108–1112
- [52]. Li, Jianghua; Cai, Chao; Li, Jiarui; Li, Jun; Li, Jia. Tiantian Sun, Lihao Wang, Haotian Wu and Guangli Yu, Chitosan-Based Nanomaterials for Drug Delivery, *Molecules* 2018, 23, 2661; doi:10.3390/molecules23102661
- [53]. John, A.T. Chemical Composition of the Edible Oyster Shell *Crassostrea Madrasensis* (Preston 1916). *J. Mar. Biol. Aquac.* 2016, 2, 1–4.
- [54]. Jyoti, K.; Baunthiyal, M.; Singh, A. Characterization of silver nanoparticles synthesized using *Urtica dioica* Linn. leaves and their synergistic effects with antibiotics. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* 2015, 9, 217–227. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.10.002>.
- [55]. Kaczmarek, M.B.; Struszczyk-wita, K.; Li, X.; Szczesna-Antczak, M.; Daroch, M. Enzymatic modifications of chitin, chitosan, and chitoooligosaccharides. *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2019, 7, 243. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2019.00243>.
- [56]. Karthik, L.; Kumar, G.; Vishnu Kirthi, A.; Rahuman, A.A.; Bhaskara Rao, K.V. *Streptomyces* sp. LK3 mediated synthesis of silver nanoparticles and its biomedical application. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 2014, 37, 261–267. <https://doi.org/10.1007/s00449-013-0994-3>.
- [57]. Kazachenko, A.S.; Akman, F.; Malyar, Y.N.; Issaoui, N.; Vasilieva, N.Y.; Karacharov, A.A. Synthesis optimization, DFT and physicochemical study of chitosan sulfates. *J. Mol. Struct.* 2021, 1245, 131083.

- [58]. Khenfouch, M.; Buttner, U.; Baïtoul, M.; Maaza, M. Synthesis and Characterization of Mass Produced High Quality Few Layered, Graphene Sheets via a Chemical Method. *Graphene* 2014, 3, 7–13.
- [59]. Konwar, A.; Gogoi, N.; Majumdar, G.; Chowdhury, D. Green chitosan–carbon dots nanocomposite hydrogel film with superior properties. *Carbohydr. Polym.* 2015, 115, 238–245.
- [60]. Kumar, A.; Singh, A.K.; Kaushik, M.S.; Mishra, S.K.; Raj, P.; Singh, P.K.; Pandey, K.D. Interaction of turmeric (*Curcuma longa* L.) with beneficial microbes: A review. *3 Biotech* 2017, 7, 357.
- [61]. Kumari, S.; Annamareddy, S.H.K.; Abanti, S.; Rath, P.K. Physicochemical properties and characterization of chitosan synthesized from fish scales, crab and shrimp shells. *Int. J. Biol. Macromol.* 2017, 104, 1697–1705. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.04.119>.
- [62]. Li, J.; Cai, C.; Li, J.; Li, J.; Sun, T.; Wang, L.; Wu, H.; Yu, G. Chitosan-Based Nanomaterials for Drug Delivery. *Molecules* 2018, 23, 2661.
- [63]. Li, Y.; Fu, Q.; Yu, S.; Min Yan, M.; Berglund, L. Optically Transparent Wood from a Nanoporous Cellulosic Template: Combining Functional and Structural Performance. *Biomacromolecules* 2016, 17, 1358–1364.
- [64]. Li, Y.; Ye, Y.; Fan, Y.; Zhou, J.; Jia, L.; Tang, B.; Wang, X. Silver Nanoprism-Loaded Eggshell Membrane: A Facile Platform for In Situ SERS Monitoring of Catalytic Reactions. *Crystals* 2017, 7, 45.
- [65]. Lippert, T.; Wokaun, A.; Lenoir, D. Surface reactions of brominated arenes as a model for the formation of chlorinated dibenzodioxins and -furans in incineration: Inhibition by ethanolamine. *Environ. Sci. Technol.* 1991, 25, 1485–1489.
- [66]. Liu, J.; Chen, X.; Shao, Z.; Zhou, P. Preparation and Characterization of Chitosan/Cu(II) Affinity Membrane for Urea Adsorption. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 90, 1108–1112.
- [67]. Liu, Z.; Fan, B.; Zhao, J.; Yang, B.; Zheng, X. Benzothiazole derivatives-based supramolecular assemblies as efficient corrosion inhibitors for copper in artificial seawater: Formation, interfacial release and protective mechanisms. *Corros. Sci.* 2023, 212, 110957. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110957>.
- [68]. Marroquin, J.B.; Rhee, K.Y.; Park, S.J. Chitosan nanocomposite films: Enhanced electrical conductivity, thermal stability, and mechanical properties. *Carbohydr. Polym.* 2013, 92, 1783–1791. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.11.042>.
- [69]. Mathaba, M.; Daramola, M.O. Effect of Chitosan's Degree of Deacetylation on the Performance of PES Membrane Infused with Chitosan during AMD Treatment. *Membranes* 2020, 10, 52. <https://doi.org/10.3390/membranes10030052>.
- [70]. Mogilevskaya, E.L.; Akopova, T.A.; Zelenetskii, A.N.; Ozerin, A.N. The Crystal Structure of Chitin and Chitosan. *Polym. Sci.* 2006, 48, 116–123. <https://doi.org/10.1134/S0965545X06020039>.
- [71]. Molgó, J.; Marchot, P.; Araoz, R.; Benoit, E.; Iorga, B.I.; Zakarian, A.; Taylor, P.; Bourne, Y.; Servent, D. Cyclic imine toxins from dinoflagellates: A growing family of potent antagonists of the nicotinic acetylcholine receptors. *J. Neurochem.* 2017, 142 (Suppl. 2), 41–51.

- [72]. Morris, J.P.; Thierry, B.; Gauthier, C. Shells from aquaculture: A valuable biomaterial, not a nuisance waste product. *Rev. Aquac.* 2019, 11, 42–57., doi: 10.1111/raq.12225
- [73]. Dewage, N. B.; Fowler, R. E.; Pittman Jr, C. U.; Mohana, D.; Mlsn, T. Lead (Pb²⁺) sorptive removal using chitosanmodified biochar: batch and fixed-bed studies, *RSC Adv.*, 2018, 8, 25368, DOI: 10.1039/c8ra04600j
- [74]. Niranjana, A.; Prakash, D. Chemical constituents and biological activities of turmeric (*Curcuma longa* L.)—A review. *J. Food Sci. Technol.* 2008, 45, 109–116.
- [75]. Norhidayah M. Ahyat, Faridah Mohamad, Azrilawani Ahmad, Alyza A. Azmi, CHITIN AND CHITOSAN EXTRACTION FROM *Portunus pelagicus*, *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, Vol 21 No 4 (2017): 770 – 777 DOI: <https://doi.org/10.17576/mjas-2017-2104-02>
- [76]. Ogawa, Y.; Naito, P.K.; Nishitama, Y. Hydrogen Bond Network in Anhydrous Chitosan from Neutron Crystallography and Periodic Density Functional Theory Calculations. *Carbohydr. Polym.* 2019, 207, 211–217. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.11.04>.
- [77]. Okuyama, K.; Noguchi, K.; Miyazawa, T.; Yui, T.; Ogawa, K. Molecular and Crystal Structure of Hydrated Chitosan. *Macromolecules* 1997, 30, 5849–5855. <https://doi.org/10.1021/ma00104a014>.
- [78]. Akinyeye, O. J.; Tope Babatunde Ibigbami, T. B.; Odeja, O. Effect of Chitosan Powder Prepared from Snail Shells to Remove Lead (II) Ion and Nickel (II) Ion from Aqueous Solution and Its Adsorption Isotherm Model, *American Journal of Applied Chemistry* 2016; 4(4): 146-156 <http://www.sciencepublishinggroup.com/j/ajac> doi: 10.11648/j.ajac.20160404.15
- [79]. Pacheco, G.; Véspoli de Mello, C.; Chiari-Andréo, G.; Borges Isaac, V.L.; Sidney José Lima Ribeiro, S.J.; Edison Pecoraro, E.; Trovatti, E. Bacterial cellulose skin masks- Properties and sensory tests, *Review. J. Cosmet. Dermatol.* 2018, 17, 840–847.
- [80]. Palpandi, C.; Shanmugam, V.; Shanmugam, A. Extraction of chitin and chitosan from shell and operculum of mangrove gastropod *Nerita* (Dostia) *crepidularia* Lamarck. *Int. J. Med. Med. Sci.* 2009, 1, 198–205.
- [81]. Pilar Vinardell, M.; Montserrat Mitjans, M. Lignins and Their Derivatives with Beneficial Effects on Human Health. *Int. J. Mol.Sci.* 2017, 18, 1219.
- [82]. Podgorbunskikh, E.; Kuskov, T.; Rychkov, D.; Lomovskii, O.; Bychkov, A. Mechanical Amorphization of Chitosan with Different Molecular Weights. *Polymers* 2022, 14, 4438. <https://doi.org/10.3390/polym14204438>.
- [83]. Pogorielov, M.V.; Sikora, V.Z. Chitosan as a Hemostatic Agent: Current State. *Eur. J. Med. Ser. B* 2015, 2, 24–33.
- [84]. Prausnitz MR, Langer R. Transdermal drug delivery. *Nat Biotechnol.* 2008 Nov;26(11):1261-8. doi: 10.1038/nbt.1504. PMID: 18997767; PMCID: PMC2700785.
- [85]. Puiy, M.; Bala, C. Affinity Assays for Cannabinoids Detection: Are They Amenable to On-Site Screening? *Biosensors* 2022, 12, 608.
- [86]. Putschögl, M.; Zirač, P.; Penzkofer, A. Absorption and emission behaviour of trans-p-coumaric acid in aqueous solutions and some organic solvents. *Chem. Phys.* 2008, 343, 107–120.

- [87]. Qi, P.; Zhanga, T.; Shao, J.; Yang, B.; Fei, T.; Wang, R. A QCM humidity sensor constructed by graphene quantum dots and chitosan composites. *Sens. Actuators A Phys.* 2019, 287, 93–101.
- [88]. Qiu, S.; Zhou, S.; Tan, Y.; Feng, J.; Bai, Y.; He, J.; Cao, H.; Che, Q.; Guo, J.; Su, Z. Biodegradation and Prospect of Polysaccharide from Crustaceans. *Mar. Drugs* 2022, 20, 310. <https://doi.org/10.3390/md20050310>.
- [89]. Rabasovic, D.; Pantelic, D.V.; Jelenkovic, B.M.; Curcic, S.B.; Rabasovic, M.S.; Vrbica, M.D.; Lazovic, V.M.; Curcic, B.P.M.; Krmpot, A.J. Nonlinear microscopy of chitin and chitinous structures: A case study of two cave-dwelling insects. *J. Biomed. Opt.* 2015, 20, 016010.
- [90]. Raimundo, I.; Silva, R.; Meunier, L.; Valente, S.M.; Lago-Lestón, A.; Keller-Costa, T.; Costa, R. Functional metagenomics reveals differential chitin degradation and utilization features across free-living and host-associated marine microbiomes. *Microbiome* 2021, 9, 43. <https://doi.org/10.1186/s40168-020-00970-2>.
- [91]. Rayane Santa Cruz Martins de Queiroz Antonino, Bianca Rosa Paschoal Lia Fook, Vítor Alexandre de Oliveira Lima, Raid Ícaro de Farias Rached, Eunice Paloma Nascimento Lima, Rodrigo José da Silva Lima, Carlos Andrés Peniche Covas, Marcus Vinícius Lia Fook, Preparation and Characterization of Chitosan Obtained from Shells of Shrimp (*Litopenaeus vannamei* Boone), *Mar. Drugs* 2017, 15, 141; doi:10.3390/md1505014
- [92]. Rinaudo, M.; Pavlov, G.; Desbrieres, J. Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan. *Polymer* 1999, 40, 7029–7032. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00056-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00056-7).
- [93]. Rinaudo, M.; Pavlov, G.; Desbrieres, J. Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan. *Polymer* 1999, 40, 7029–7032. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00056-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00056-7).
- [94]. Roy, J.C.; Salaün, F.; Giraud, S.; Ferri, A.; Chen, G.; Guan, J. Solubility of Chitin: Solvents, Solution Behaviors and Their Related Mechanisms. *Solubility Polysach.* 2017, 3, 20–60.
- [95]. S. Gokila, T. Gomathi, P.N. Sudha, Sukumaran Anil, Removal of the heavy metal ion chromium(VI) using Chitosan and Alginate nanocomposites, *Int. J. Biol. Macromol.* (2017), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.05.117>
- [96]. S. Gupta, K. Dubey, R. Prakash, Analytical Methods modified glassy carbon electrode for *Listeria*, *Anal. Methods*. 7 (2015) 2616–2622. doi:10.1039/C5AY00167F
- [97]. Senthilkumar, S.; Rajendran, A. Synthesis, Characterization and Electrical Properties of Nano Metal and Metal-Oxide Doped with Conducting Polymer Composites by in-Situ Chemical Polymerization. *MOJ Poly. Sci.* 2017, 1, 00031.
- [98]. Yasmeen, S.; Kabiraz, M. K.; Saha, B.; Qadir, R.; Gafur, A.; Masum, S. Chromium (VI) Ions Removal from Tannery Effluent using Chitosan-Microcrystalline Cellulose Composite as Adsorbent, *International Research Journal of Pure & Applied Chemistry* 10(4): 1-14, 2016, Article no.IRJ PAC.23315, DOI: 10.9734/IRJPAC/2016/23315 ISSN: 2231-3443, NLM ID: 101647669
- [99]. Shena, Y.; Songa, X.; Lic, L.; Sun, J.; Jaiswal, Y.; Huang, J.; Liu, C.; Yang, W.; Williams, L.; Zhang, H.; et al. Protective effects of p-coumaric acid against oxidant and hyperlipidemia-an in vitro and in vivo evaluation. *Biomed. Pharmacother.* 2019, 111, 579–587.

- [100]. Shoba, G.; Joy, D.; Joseph, T.; Majeed, M.; Rajendran, R.; Srinivas, P.S.S.R. Influence of Piperine on the Pharmacokinetics of Curcumin in Animals and Human Volunteers. *Planta Med.* 1998, 64, 353–356.
- [101]. Aziz, S. B. Morphological and Optical Characteristics of Chitosan(1-x): [Cuo] $x^{*}0$ (4 < x < 12) Based PolymerNano-Composites: Optical Dielectric Loss as an Alternative Method for Tauc's Model, *Nanomaterials* 2017, 7, 444; doi:10.3390/nano7120444
- [102]. Silva, T.H.; Mesquita-Guimarães, J.; Henriques, B.; Silva, F.S.; Fredel, M.C. The Potential Use of Oyster Shell Waste in New Value-Added By-Product. *Resources* 2019, 8, 13.
- [103]. Singh, J.; Kaur, N.; Kaur, P.; Kaur, S.; Kaur, J.; Kukkar, P.; Kumar, V.; Kukkar, D.; Rawat, M. Piper betle leaves mediated synthesis of biogenic SnO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of reactive yellow 186 dye under direct sunlight. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 2018, 10, 331–338.
- [104]. Singh, M.; Sardesai, M.M. Cannabis sativa (Cannabaceae) in ancient clay plaster of Ellora Caves, India. *Curr. Sci.* 2016, 110, 884–891.
- [105]. Snegireva, A.; Chernova, T.; Ageeva, M.; Lev-Yadun, S.; Gorshkova, T. Intrusive growth of primary and secondary phloem fibres in hemp stem determines fibre-bundle formation and structure. *AoB PLANTS* 2015, 7, plv061.
- [106]. Sood, S.; Nagpal, M. Role of curcumin in systemic and oral health: An overview. *J. Nat. Sci. Biol. Med.* 2013, 4, 3–7.
- [107]. Soon, C.Y.; Tee, Y.B.; Tan, C.H.; Rosnita, A.T.; Khalina, A. Extraction and physicochemical characterization of chitin and chitosan from *Zophobas morio* larvae in varying sodium hydroxide concentration. *Int. J. Biol. Macromol.* 2018, 108, 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.11.138>.
- [108]. Srinivasan, H.; Kanayairam, V.; Ravichandran, R. Chitin and chitosan preparation from shrimp shells *Penaeus monodon* and its human ovarian cancer cell line, PA-1. *Int. J. Biol. Macromol.* 2018, 107, 662–667. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.09.035>.
- [109]. Stevulova, N.; Cigasova, J.; Estokova, A.; Terpakova, E.; Geffert, A.; Kacik, F.; Singovszka, E.; Holub, M. Properties Characterization of Chemically Modified Hemp Hurds. *Materials* 2014, 7, 8131–8150.
- [110]. Stricker-Krongrad, A.H.; Alikhassy, Z.; Matsangos, N.; Sebastian, R.; Marti, G.; Lay, F.; Harmon, J.W. Efficacy of Chitosan-Based Dressing for Control of Bleeding in Excisional Wounds. *EPlasty* 2018, 18, e14.
- [111]. Subtaweesin, C.; Woraharn, W.; Taokaew, S.; Chiaoprakobkij, N.; Sereemaspun, A.; Phisalaphong, M. Characteristics of CurcuminLoaded Bacterial Cellulose Films and Anticancer Properties against Malignant Melanoma Skin Cancer Cells. *Appl. Sci.* 2018, 8, 1188.
- [112]. Suresh, K.; Nangia, A. Curcumin: Pharmaceutical solids as a platform to improve solubility and bioavailability. *CrystEngComm* 2018, 20, 3277–3296.
- [113]. T. Lippert, A. Wokaun, D. Lenoirt, Surface Reactions of Brominated Arenes as a Model for the Formation of Chlorinated Dibenzodioxins and -furans in Incineration: Inhibition by Ethanolamine, *Environmental Science & Technology*, 25, 1991, pp. 1485-1489.

- [114]. Tang, J.; He, H.; Wan, R.; Yang, Q.; Luo, H.; Li, L.; Xiong, L. Cellulose Nanocrystals for Skin Barrier Protection by Preparing a Versatile Foundation Liquid. *ACS Omega* 2021, 6, 2906–2915.
- [115]. Taokaew, S.; Kriangkrai, W. Chitinase-Assisted Bioconversion of Chitinous Waste for Development of Value-Added Chito-Oligosaccharides Products. *Biology* 2023, 12, 87. <https://doi.org/10.3390/biology12010087>.
- [116]. Téllez-Salazar, W.; Ovalle-Encinia, O.; Ramírez-Rosales, D.; Ma, X.; Dorantes-Rosales, H.; Lara-García, H.; Ortiz-Landeros, J. Chemical synthesis and evaluation of Co₃O₄/Ce_{0.9}Zr_{0.05}Y_{0.05}O₂-mixed oxides for the catalytic-assisted combustion of soot. *Chem. Eng. Sci.* 2021, 234, 1164432.
- [117]. Thamilarasan, V.; Sethuraman, V.; Gopinath, K.; Balalakshmi, C.; Govindarajan, M.; Mothana, R.A.; Siddiqui, N.A.; Khaled, J.M.; Benelli, G. Single Step Fabrication of Chitosan Nanocrystals Using *Penaeus semisulcatus*: Potential as New Insecticides, Antimicrobials and Plant Growth Promoters. *J. Clust. Sci.* 2018, 29, 375–384.
- [118]. Silva, T. H.; Mesquita-Guimarães, J.; Henriques, B.; Silva, F. S.; Fredel, M. C. The Potential Use of Oyster Shell Waste in New Value-Added By-Product, *Resources* 2019, 8, 13; doi:10.3390/resources8010013
- [119]. Tommalieh, M.J.; Ibrahim, M.J.; Awwad, N.S.; Menazea, A.A. Gold nanoparticles doped Polyvinyl Alcohol/Chitosan blend via laser ablation for electrical conductivity enhancement. *J. Mol. Struct.* 2020, 1221, 128814. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128814>.
- [120]. Tsao, C.T.; Chang, C.H.; Lin, Y.Y.; Wu, M.F.; Han, J.L.; Hsieh, K.H. Kinetic study of acid depolymerization of chitosan and effects of low molecular weight chitosan on erythrocyte rouleaux formation. *Carbohydr. Res.* 2011, 346, 94–102 <https://doi.org/10.1016/j.carres.2010.10.010>.
- [121]. van den Boom, A.F.J.; Pujari, S.P.; Bannani, F.; Driss, H.; Zuilhof, H. Fast room-temperature functionalization of silicon nanoparticles using alkyl silanols. *Faraday Discuss.* 2020, 222, 82–94.
- [122]. Vicente, F.A.; Hus, M.; Likozar, B.; Novak, U. Chitin Deacetylation Using Deep Eutectic Solvents: An Initio Supported Process Optimization. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2021, 9, 3874–3886. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c08976>.
- [123]. Wu, S.; Yan, K.; Li, J.; Huynh, R.N.; Raub, C.B.; Shen, J.; Shi, X.G.; Payne, F. Electrical cuing of chitosan's mesoscale organization, Reactive and Functional. *Polymers* 2020, 148, 104492. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104492>.
- [124]. Wu, W.; Zhang, F.; Li, Y.; Song, L.; Jiang, D.; Zeng, R.-C.; Tjong, S.C.; Chen, D.-C. Corrosion resistance of dodecanethiol-modified magnesium hydroxide coating on AZ31 magnesium alloy. *Appl. Phys. A* 2019, 126, 8.
- [125]. Zhang, X.; Geng, X.; Jiang, H.; Li, J.; Huang, J. Synthesis and characteristics of chitin and chitosan with the (2-hydroxy-3-trimethylammonium)propyl functionality, and evaluation of their antioxidant activity in vitro, *Carbohydrate Polymers* 89 (2012) 486–491
- [126]. Yang, J.; Tian, F.; Wang, Z.; Wang, Q.; Zeng, Y.-J.; Chen, S.-Q. Effect of chitosan molecular weight and deacetylation degree on hemostasis. *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* 2008, 84, 131–137.

- [127]. Yasmeen, S.; Kabiraz, M.K.; Saha, B.; Qadir, G.; Masum, S. Chromium (VI) Ions Removal from Tannery Effluent using Chitosan/Microcrystalline Cellulose Composite as Adsorbent. *Int. Res. J. Pure Appl. Chem.* 2016, 10, 1–14.
- [128]. Yuan, Y.; Chesnutt, B. M.; Haggard, W. O.; Bumgardner, J. D. Deacetylation of Chitosan: Material Characterization and in vitro Evaluation via Albumin Adsorption and Pre-Osteoblastic Cell Cultures, *Materials* 2011, 4, 1399–1416; doi:10.3390/ma4081399
- [129]. Yu, X.; Jiang, Z.; Xu, X.; Huang, C.; Yao, Z.; Yang, X.; Zhang, Y.; Wang, D.; Wei, C.; Zhuang, X. Mechano-Enzymatic Degradation of the Chitin from Crustacea Shells for Efficient Production of N-acetylglucosamine (GlcNAc). *Molecules* 2022, 27, 4720. <https://doi.org/10.3390/molecules27154720>.
- [130]. Yuan, Y.; Chesnutt, B.M.; Haggard, W.O.; Bumgardner, J.D. Deacetylation of Chitosan: Material Characterization and in vitro Evaluation via Albumin Adsorption and Pre-Osteoblastic Cell Cultures. *Materials* 2011, 4, 1399–1416.
- [131]. Zhang, J.; Gao, J.; Chen, Y.; Hao, X.; Jin, X. Characterization, preparation, and reaction mechanism of hemp stem based activated carbon. *Results Phys.* 2017, 7, 1628–1633.
- [132]. Zhang, L.V.; Brunet, P.; Eggers, J.; Deegan, R.D. Wavelength selection in the crown splash. *Phys. Fluids* 2010, 22, 122105.
- [133]. Zhang, X.; Geng, X.; Jiang, H.; Li, J.; Huang, J. Synthesis and characteristics of chitin and chitosan with the (2-hydroxy-3-trimethylammonium)propyl functionality, and evaluation of their antioxidant activity in vitro. *Carbohydr. Polym.* 2012, 89, 486–491.
- [134]. Zimniewska, M. Hemp Fibre Properties and Processing Target Textile: A Review. *Materials* 2022, 15, 1901.
- [135]. Zimniewska, M.; Rozanska, W.; Gryszczyńska, A.; Romanowska, B.; Kicińska-Jakubowska, A. Antioxidant Potential of Hemp and Flax Fibers Depending on Their Chemical Composition. *Molecules* 2018, 23, 1993.
- [136]. S.B. Aziz, Z.H.Z. Abidin, A.K. Arof, Influence of silver ion reduction on electrical modulus parameters of solid polymer electrolyte based on chitosan- silver triflate electrolyte membrane, *EXPRESS Polym. Lett.*, 2010, 4, 300–310. doi:10.3144/expresspolymlett.2010.38.
- [137]. Said, R.B.; Kolle, J.M.; Essalah, K.; Tangour, B.; Sayari, A. A Unified Approach to CO₂-Amine Reaction Mechanisms. *ACS Omega* 2020, 5, 26125–26133. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03727>.
- [138]. Alok, A.; Singh, I.D.; Singh, S.; Kishore, M.; Jha, P.C. Curcumin—Pharmacological Actions and its Role in Oral Submucous Fibrosis: A Review. *J. Clin. Diagn. Res.* 2015, 9, ZE01–ZE03.
- [139]. Aguilera, J.A.; Aragón, C.; Peñalba, F. Plasma shielding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis. *Appl. Surf. Sci.* 1998, 127–129, 309–314. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)00648-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00648-X).
- [140]. Alonso, J.C.; Diamant, R.; Castillo, P.; Acosta-García, M.C.; Batina, N.; Haro-Poniatowski, E. Thin films of silver nanoparticles deposited in vacuum by pulsed laser ablation using a YAG:Nd laser. *Appl. Surf. Sci.* 2009, 255, 4933–4937. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.12.040>.

- [141]. Anabitarte, F.; Cobo, A.; Lopez-Higuera, J.M. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges. *Int. Sch. Res. Notices* 2012, 2012, 285240. <https://doi.org/10.5402/2012/285240>.
- [142]. Andrei, F.; Vlad, A.; Birjega, R.; Tozar, T.; Secuc, M.; Urzica, I.; Dinescu, M.; Zavoianu, R. Hybrid layered double hydroxidescurcumin thin films deposited via Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation-MAPLE with photoluminescence properties. *Appl. Surf. Sci.* 2019, 478, 754–761.
- [143]. Bechtel, J.H. Heating of solid targets with laser pulses. *J. Appl. Phys.* 1975, 46, 1585–1593.
- [144]. Becker, J.S.; Becker, J.S. Imaging of metals, metalloids, and non-metals by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) in biological tissues. *Methods Mol. Biol.* 2010, 656, 51–82. https://doi.org/10.1007/978-1-60761-746-4_3.
- [145]. Cocean, A.; Cocean, G.; Diaconu, M.; Garofalide, S.; Husanu, F.; Munteanu, B.S.; Cimpoesu, N.; Motrescu, I.; Puiu, I.; Postolachi, C.; et al. Nano-Biocomposite Materials Obtained from Laser Ablation of Hemp Stalks for Medical Applications and Potential Component in New Solar Cells. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24, 3892. <https://doi.org/10.3390/ijms24043892>.
- [146]. Cocean, A.; Cocean, G.; Postolachi, C.; Garofalide, S.; Pricop, D.A.; Munteanu, B.S.; Bulai, G.; Cimpoesu, N.; Motrescu, I.; Pelin, V.; Ababei, R. V.; Dimitriu, D.-G.; Cocean, I.; Silviu Gurlui, S., High Energy Pulsed Laser Beam to Produce a Thin Layer of Crystalline Silver without Heating the Deposition Substrate and Its Catalytic Effects. *Quantum Beam Sci.* 2024, 8, 16. <https://doi.org/10.3390/qubs8020016>
- [147]. Cocean, A.; Cocean, I.; Cimpoesu, N.; Cocean, G.; Cimpoesu, R.; Postolachi, C.; Popescu, V.; Gurlui, S. Laser Induced Method to Produce Curcuminoid-Silanol Thin Films for Transdermal Patches Using Irradiation of Turmeric Target. *Appl. Sci.* 2021, 11, 4030. <https://doi.org/10.3390/app11094030>.
- [148]. Cocean, A.; Cocean, I.; Cocean, G.; Postolachi, C.; Pricop, D.A.; Munteanu, B.S.; Cimpoesu, N.; Gurlui, S. Study of Physico-Chemical Interactions during the Production of Silver Citrate Nanocomposites with Hemp Fiber. *Nanomaterials* 2021, 11, 2560. <https://doi.org/10.3390/nano11102560>.
- [149]. Cocean, A.; Cocean, I.; Gurlui, S. Influence of the Impurities to the Composite Materials in Laser Ablation Phenomena. *Univ. Politeh. Buchar. Sci. Bull. Ser. A Appl. Math. Phys.* 2021, 83, 225–238.
- [150]. Cocean, A.; Cocean, I.; Gurlui, S.; Iacom, F. Study of the pulsed laser deposition phenomena by means of Comsol Multiphysics. *Univ. Politeh. Buchar. Sci. Bull. Ser. A Appl. Math. Phys* 2017, 79, 263–274.
- [151]. Cocean, A.; Pelin, V.; Cazacu, M.M.; Cocean, I.; Sandu, I.; Gurlui, S.; Iacom, F. Thermal effects induced by laser ablation in non-homogeneous limestone covered by an impurity layer. *Appl. Surf. Sci.* 2017, 424, 324–329. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.172>.
- [152]. Cocean, G.; Cocean, A.; Garofalide, S.; Pelin, V.; Munteanu, B.S.; Pricop, D.A.; Motrescu, I.; Dimitriu, D.G.; Cocean, I.; Gurlui, S. Dual-Pulsed Laser Ablation of Oyster Shell Producing Novel Thin Layers Deposited to *Saccharomyces cerevisiae*. *Polymers* 2023, 15, 3953. <https://doi.org/10.3390/polym15193953>.

- [153]. Cocean, G.; Cocean, A.; Postolachi, C.; Garofalide, S.; Bulai, G.; Munteanu, B.S.; Cimpoesu, N.; Cocean, I.; Gurlui, S. High-Power Laser Deposition of Chitosan Polymers: Medical and Environmental Applications. *Polymers* 2022, 14, 1537. <https://doi.org/10.3390/polym14081537>.
- [154]. Cocean, I.; Cocean, A.; Postolachi, C.; Pohoata, V.; Cimpoesu, N.; Bulai, G.; Iacomi, F.; Gurlui, S. Alpha keratin amino acids behavior under high fluence laser interaction. Medical applications. *Appl. Surf. Sci.* 2019, 488, 418–426. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.207>.
- [155]. Cocean, A.; Cocean, I.; Cocean, G.; Postolachi, C.; Pricop, D.A.; Munteanu, B.S.; Cimpoesu, N.; Gurlui, S. Study of Physico Chemical Interactions during the Production of Silver Citrate Nanocomposites with Hemp Fiber. *Nanomaterials* 2021, 11, 2560.
- [156]. Bauerle, D. Laser processing and chemistry, Springer – Verlag, 2000
- [157]. Fazio, B.; Trusso, S.; Fazio, E.; Neri, F.; Ossi, P.M.; Santo, N. Nanostructured silver thin films deposited by pulsed laser ablation. *Radiat. Eff. Defects Solids* 2008, 163, 673–683. <https://doi.org/10.1080/10420150701781001>.
- [158]. Gurlui, S.; Agop, M.; Nica, P.; Ziskind, M.; Focsa, C. Experimental and Theoretical Investigations of a Laser Produced Aluminum. *Plasma Phys. Rev. E* 2008, 78, 026405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.78.026405>.
- [159]. Gurlui, S.; Focsa, C. Plasma Science, Laser Ablation Transient Plasma Structures Expansion in Vacuum, *IEEE Transactions on Volume: PP, Issue: 99* , DOI: 10.1109/TPS.2011.2151884, Publication Year: (2011).
- [160]. Gurlui, S.; Pompilian, G.O.; Nemec, P.; Nazabal, V.; Ziskind, M.; Focsa, C. Plasma Diagnostics in Pulsed Laser Deposition of GaLaS Chalcogenides. *Appl. Surf. Sci.* 2013, 278, 352–356.
- [161]. Gurlui, S.; Sanduloviciu, M.; Strat, M.; Strat, G.; Mihesan, C.; Ziskind, M.; Focsa, C. Dynamic space charge structures in high fluence laser ablation plumes. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2006, 8, 148–151.
- [162]. Israel, F.P. *Light on Dark Matter*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 1986.
- [163]. J.C. Alonso, R. Diamant, P. Castillo, M.C. Acosta–Garcia, N. Batina, E. Haro-Poniatowski, Thin films of silver nanoparticles deposited in vacuum by pulsed laser ablation using a YAG:Nd laser, *Applied Surface Science*, Volume 255, Issue 9, p. 4933–4937, February 2009 DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.12.040
- [164]. Kuznetsov, I.A.; Garaeva, M.Y.; Mamichev, D.A.; Grishchenko, Y.V.; Zhanaveskin, M.L. Formation of ultrasmooth thin silver films by pulsed laser deposition. *Crystallogr. Rep.* 2013, 58, 739–742.
- [165]. Kukreja, L. M.; Verma, S.; Pathrose, D. A.; Rao, B. T. Pulsed laser deposition of plasmonic-metal nanostructures, *Journal of Physics D: Applied Physics*
- [166]. Stafe, M. et al., “Pulsed Laser Ablation of Solids”, *Romanian Reports in Physics*, Vol. 62, No. 4, P. 758 – 770, 2010
- [167]. Machmudah, S.; Wahyudiono; Kuwahara, Y.; Sasaki, M.; Goto, M. Pulsed laser ablation in pressurized CO₂ for nanoparticles fabrication. In *Proceedings of the TENCON 2011–2011 IEEE Region 10 Conference*, Bali, Indonesia, 21–24 November 2011; pp. 792–796. <https://doi.org/10.1109/TENCON.2011.6129219>.
- [168]. Maillard, M.; Huang, P.; Brus, L. Nano-Silver Nanodisk Growth by Surface Plasmon Enhanced Photoreduction of Adsorbed [Ag⁺]. *Nano Lett.* 2003, 3, 1611–1615.

- [169]. Mercadier, L.; Hermann, J.; Grisolia, C.; Semerok, A. Analysis of deposited layers on plasma facing components by laser-induced breakdown spectroscopy: Towards ITER tritium inventory diagnostics. *J. Nucl. Mater.* 2011, 415, S1187–S1190.
- [170]. Mohammed, A.Z.; Menazea, A.A.; Mostafa, A.M.; Al-Ashkar, E.A. Ultra-thin silver nanoparticles film prepared via pulsed laser deposition: Synthesis, characterization, and its catalytic activity on reduction of 4-nitrophenol. *Surf. Interfaces* 2020, 19, 100438. <https://doi.org/10.1016/j.surf.2020.100438>.
- [171]. Mohan, J.C.; Praveen, G.; Chennazhi, K.; Jayakumar, R.; Nair, S. Functionalised gold nanoparticles for selective induction of in vitro apoptosis among human cancer cell lines. *J. Exp. Nanosci.* 2013, 8, 32–45.
- [172]. Paramelle, D.; Sadovoy, A.; Gorelik, S.; Free, P.; Hobley, J.; Fernig, D. A rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra. *Analyst* 2014, 139, 4855–4861.
- [173]. Pisonero, J.; Günther, D. Femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: fundamentals and capabilities for depth profiling analysis. *Mass Spectrom. Rev.* 2008, 27, 609–623. <https://doi.org/10.1002/mas.20180>.
- [174]. Seaman, C. Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Imaging of Plant Metabolites. *Methods Mol. Biol.* 2017, 1618, 125–135. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-7051-3_11.
- [175]. Stafe, M.; Negutu, C.; Puscas, N.N.; Popescu, I.M. Pulsed laser ablation of solids. *Rom. Rep. Phys.* 2010, 62, 758–770.
- [176]. Stafe, M.; Vladoiu, I.; Negutu, C.; Popescu, I.M. Experimental investigation of the nanosecond laser ablation rate of aluminum. *Rom. Rep. Phys.* 2008, 60, 789–796.
- [177]. Tsuboi, Y.; Kimoto, N.; Kabeshita, M.; Itaya, A. Pulsed laser deposition of collagen and keratin. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2001, 145, 209–214.
- [178]. Pop, V.; Chicinaș, I.; Jumate, N. *Fizica materialelor. Metode experimentale*, Presa Universitară Clujeană, 2001, ISBN 973-610-036-7
- [179]. Wu, B.; Zoriy, M.; Chen, Y.; Becker, J.S. Imaging of nutrient elements in the leaves of *Elsholtzia splendens* by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Talanta* 2009, 78, 132–137. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.10.061>.
- [180]. Yang, Y.; Long, C.-L.; Yang, Z.-G.; Li, H.-P.; Wang, Q. Characterization and Determination of Silver Nanoparticle Using Single Particle-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Chin. J. Anal. Chem.* 2014, 42, 1553–1560. [https://doi.org/10.1016/S18722040\(14\)60777-5](https://doi.org/10.1016/S18722040(14)60777-5).
- [181]. Yasuyuki Tsuboi, Naohisa Kimoto, Masashi Kabeshita, Akira Itaya, Pulsed laser deposition of collagen and keratin, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 145 (2001) 209–214, 2 May 2001
- [182]. Zakaria, M.A.; Menazea, A.; Mostafa, A.M.; Al-Ashkar, E.A. Ultra-thin silver nanoparticles film prepared via pulsed laser deposition: Synthesis, characterization, and its catalytic activity on reduction of 4-nitrophenol. *Surf. Interfaces* 2020, 19, 100438.
- [183]. Zeng, J.; Tao, J.; Li, W.; Grant, J.; Wang, P.; Zhu, Y.; Xia, Y. A Mechanistic Study on the Formation of Silver Nanoplates in the Presence of Silver Seeds and Citric Acid or Citrate Ions. *Chem.-Asian J.* 2010, 6, 376–379.
- [184]. König, J.; Nolte, S.; Tünnermann, A. Plasma evolution during metal ablation with ultrashort laser pulses. *Opt. Express* 2005, 13, 10598.

- [185]. Cocean, I.; Diaconu, M.; Cocean, A.; Postolachi, C.; Gurlui, S. Landfill Waste Fire Effects over Town Areas under Rainwaters. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2020, 877, 012048.
- [186]. Cocean, I.; Cocean, A.; Iacomi, F.; Gurlui, S. City water pollution by soot-surface-active agents revealed by FTIR spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.* 2020, 499, 142487. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.179>.
- [187]. Diaconu, M.; Garofalide, S.; Cocean, G.; Cocean, A.; Pricop, D. A.; Cocean, I. and Gurlui, S. Physico-Chemical Degradation of Some Land-Fill Wastes Contaminating on Surface and Ground Surrounding Waters, *INTERNATIONAL JOURNAL OF CONSERVATION SCIENCE*, ISSN: 2067-533X, Volume 14, Issue 3, July-September 2023: 1045-1056, DOI: 10.36868/IJCS.2023.03.17
- [188]. Cocean, A.; Cocean, I.; Cazacu, M.; Bulai, G.; Iacomi, F.; Gurlui, S. Atmosphere self-cleaning under humidity conditions and influence of the snowflakes and artificial light. *Appl. Surf. Sci.* 2018, 443, 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.156>.
- [189]. Garofalide, S.; Diaconu, M.; Cocean, I.; Cocean, A.; Pelin, V.; Gurlui, S.; Leontie, L. Study of physico-chemical characteristics of some major urban air pollutants. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2020, 877, 012049.
- [190]. Postolachi, C.; Cocean, A.; Garofalide, S.; Munteanu, B.S.; Cocean, G.; Cimpoesu, N.; Pelin, V.; Cocean, I.; Gurlui, S. Urban Exotic Pollution: The Harmful Environmental Footprint for Health and Historical Architecture. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2023, 20, 4715. <https://doi.org/10.3390/>
- [191]. Zhang, Q.-Q.; Tian, B.-H.; Zhang, X.; Ghulam, A.; Fang, C.-R.; He, R. Investigation on characteristics of leachate and concentrated leachate in three landfill leachate treatment plants, *Waste Management*, 33, 2013, pp. 2277-2286, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.07.021>
- [192]. Maheshwari, R.; Gupta, S.; Das, K. Impact of landfill waste on health: an overview, *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, 1, 2015, pp. 1723.
- [193]. **, Acute Exposure Guideline Levels for Selected Airborne Chemicals, Vol. 2. National Research Council (US) Subcommittee on Acute Exposure Guideline Levels, National Academies Press, Washington (DC), 2002. 5, Hydrogen Cyanide: Acute Exposure Guideline Levels, pp. 211-276, DOI: <https://doi.org/10.17226/10522>.
- [194]. A Comparison between Calcium Chloride and Magnesium Chloride as Dust-Binding Agents on Gravel Roads; Examination Project; The Institute for Road-Building, Royal Technical College: Stockholm, Sweden, 1972.
- [195]. Iravanian, Sh.O. Ravari, Types of Contamination in Landfills and Effects on The Environment: A Review Study, *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, 614, 2020, Article Number: 012083.
- [196]. Siddiqua, J.N. Hahladakis, W.A.K.A Al-Attiya, An overview of the environmental pollution and health effects associated with waste landfilling and open dumping. *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 2022, pp. 58514–58536, <https://doi.org/10.1007/s11356-022-21578-z>.
- [197]. Domínguez, J.R.; González, T.; García, H.M.; Sánchez-Lavado, F.; de Heredia, J.B. Aluminium sulfate as coagulant for highly polluted cork processing wastewaters: Removal of organic matter. *J. Hazard. Mater.* 2007, 148, 15–21.

- [198]. Marfe, G.; Di Stefano, C. The evidence of toxic wastes dumping in Campania, Italy, *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, 105, 2016, pp. 84-91, <https://doi.org/10.1016/j.critrevonc.2016.05.007>.
- [199]. Giorio, C.; Marton, M.; Formenton, G.; Tapparo, A. Formation of Metal-Cyanide Complexes in deliquescent airborne particles. *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51, 24.
- [200]. Jiang, J.-Q. The role of coagulation in water treatment. *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2015, 8, 36–44.
- [201]. Kotsyfakis, M.; Zarogiannis, S.G.; Patelarou, E. The health impact of Saharan dust exposure, Review Paper. *Int. J. Occup. Med. Environ. Health* 2019, 32, 749–760.
- [202]. Matilainen, A.; Vepsäläinen, M.; Sillanpää, M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2010, 159, 189–197.
- [203]. Mellouki, A.; Ravishankara, A.R. Regional Climate Variability and Its Impacts in the Mediterranean Area; Nato Science Series; Springer Nature: Berlin, Germany, 2006; pp. 28–34.
- [204]. O.O. Sonibare, J.A. Adeniran, I.S. Bello, Landfill air and odour emissions from an integrated waste management facility, *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 17, 2019, pp. 13–28, <https://doi.org/10.1007/s40201-018-00322-1>.
- [205]. Pelin, V.; Răţoi, B.; Apăvăloaei, B.; Vasilache, V.; Sandu, I.; Brânzilă, M. Monument Future: Decay and Conservation of Stone: Proceedings of the 14th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone/Siegfried Siegesmund/Bernhard Middendorf (Eds.); Mitteldeutscher Verlag: Halle an der Saale City, Germany, 2020; pp. 1089–1904.
- [206]. Plant, J.A.; Voulvoulis, N.; Ragnarsdottir, K.V. Pollutants, Human Health and the Environment: A Risk Based Approach; John Wiley & Sons, Ltd.: Hoboken, NJ, USA, 2012; p. 278.
- [207]. S. Indelicato, S. Orecchio, G. Avellone, S. Bellomo, L. Ceraulo, R. Leonardo, V. Di Stefano, R. Favara, E. Gagliano Candela, L. Pica, S. Morici, G. Pecoraino, A.F. Pisciotta, C. Scaletta, F. Vita, S. Vizzini, D. Bongiorno, Effect of solid waste landfill organic pollutants on groundwater in three areas of Sicily (Italy) characterized by different vulnerability, *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 2017 <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9198-8>.
- [208]. S. Renou, J.G. Givaudan, S. Poulain, F. Dirassouyan, P. Moulin, Landfill leachate treatment: Review and opportunity, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 2008, pp. 468–493.
- [209]. Sedwick, P.N.; Sholkovitz, E.R.; Church, T.M. Impact of anthropogenic combustion emissions on the fractional solubility of aerosol iron: Evidence from the Sargasso Sea: Fractional Solubility of Aerosol Iron. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 2007, 8.
- [210]. The Barcelona Dust Forecast Center. Available online: <https://dust.aemet.es> (accessed on 10 July 2021).
- [211]. Tomasi, C.; Fuzzi, S.; Kokhanovsky, A. Atmospheric Aerosols: Life Cycles and Effects on Air Quality and Climate; Wiley-VCH: Hoboken, NJ, USA, 2017; pp. 578–676.
- [212]. Martí, V.; Jubany, I.; Pérez, C.; Rubio, X.; De Pablo, J.; Giménez, J. Human health risk assessment of a landfill based on volatile organic compounds emission, emission and

- soil gas concentration measurements, *Applied Geochemistry*, 49, 2014, pp. 218–224, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.06.018>.
- [213]. Warner, T.T. *Desert Meteorology*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2004; pp. 16–32.
- [214]. Weil, T.; de Filippo, C.; Albanese, D.; Donati, C.; Pindo, M.; Pavarini, L.; Carotenuto, F.; Pasqui, M.; Poto, L.; Gabrieli, J.; et al. Legal immigrants: Invasion of alien microbial communities during winter occurring desert dust storms. *Microbiome* 2017, 5, 32.
- [215]. Wozniak, A.S.; Shelley, R.U.; Sleighter, R.L.; Abdulla, H.A.; Morton, P.L.; Landing, W.M.; Hatcher, P.G. Relationships among aerosol water soluble organic matter, iron and aluminum in European, North African, and Marine air masses from the 2010 US GEOTRACES cruise. *Mar. Chem.* 2013, 154, 24–33.
- [216]. Wu, H.J.; Goodwin, D.G., Jr.; Peter, K.; Benoit, D.; Li, W.; Fairbrother, D.H.; Fortner, J.D. Photo-Oxidation of Hydrogenated Fullerene (Fullerane) in Water. *Environ. Sci. Technol.* 2014, 1, 490–494.
- [217]. Y. Jayawardhana, P. Kumarathilaka, I. Herath, M. Vithanage, Chapter 6 - Municipal solid waste biochar for prevention of pollution from landfill leachate, *Environmental Materials and Waste*, (Editors: M.N.V Prasad and K. Shih), Academic Press, London, 2016, pp. 117–148.
- [218]. Nicolae, V.; Talianu, C.; Andrei, S.; Antonescu, B.; Ene, D.; Nicolae, D.; Dandocsi, A.; Toader, V.; Stefan, S.; Savu, T.; et al. Multiyear Typology of Long-Range Transported Aerosols over Europe. *Atmosphere* 2019, 10, 482.
- [219]. Männikkö, J.P.; Niemi, J.; Ritola, R.; Kupiainen, K.; Pirjola, L.; Väkevä, O.; Virtanen, T. REDUST: Best Practices in Winter Maintenance to Reduce Respirable Street Dust; REDUST Project: Helsinki, Finland, 2014; ISBN 978-952-272-794-7; ISBN (PDF) 978-952-272-795-4.
- [220]. Garofalide, S.; Postolachi, C.; Cocean, A.; Cocean, G.; Motrescu, I.; Cocean, I.; Munteanu, B.S.; Preliceanu, M.; Gurlui, S.; Leontie, L. Saharan Dust Storm Aerosol Characterization of the Event (9 to 13 May 2020) over European AERONET Sites. *Atmosphere* 2022, 13, 493. <https://doi.org/10.3390/atmos13030493>
- [221]. Pitta, P.; Herut, B.; Tsagaraki, T.M. Impact of Aerosols (Saharan Dust and Mixed) on the East Mediterranean Oligotrophic Ecosystem, Results from Experimental Studies. *Front. Mar. Sci.* 2017, 4, 3–20.
- [222]. Journet, E.; Desboeufs, K.V.; Caquineau, S.; Colin, J.-L. Mineralogy as a critical factor of dust iron solubility. *Geophys. Res. Lett.* 2008, 35.
- [223]. Kandler, K.; Benker, N.; Bundke, U.; Cuevas, E.; Ebert, M.; Knippertz, P.; Rodríguez, S.; Schütz, L.; Weinbruch, S. Chemical composition and complex refractive index of Saharan Mineral Dust at Izaña, Tenerife (Spain) derived by electron microscopy. *Atmos. Environ.* 2007, 41, 8058–8074.
- [224]. Knippertz, P.; Stuut, J.W. Mineral Dust: A Key Player in the Earth System; Springer Science and Business Media, B.V.:Berlin/Heidelberg, Germany, 2014; p. 331.
- [225]. De Angelis, M.; Gaudichet, A. Saharan dust deposition over Mont Blanc (French Alps) during the last 30 years. *Tellus B* 1991, 43, 64–71.
- [226]. Ravelo-Pérez, L.M.; Rodríguez, S.; Galindo, L.; García, M.I.; Alastuey, A.; López-Solano, J. Soluble iron dust export in the high altitude Saharan Air Layer. *Atmos. Environ.* 2016, 133, 49–59.

- [227]. Reid, E.A.; Reid, J.S.; Meier, M.M.; Dunlap, M.R.; Cliff, S.S.; Broumas, A.; Perry, K.; Maring, H. Characterization of African dust transported to Puerto Rico by individual particle and size segregated bulk analysis. *J. Geophys. Res.* 2003, 108.
- [228]. Longo, A.F.; Feng, Y.; Lai, B.; Landing, W.M.; Shelley, R.U.; Nenes, A.; Mihalopoulos, N.; Violaki, K.; Ingall, E.D. Influence of Atmospheric Processes on the Solubility and Composition of Iron in Saharan Dust. *Environ. Sci. Technol.* 2016, 50, 6912–6920.
- [229]. Goudie, A.S.; Middleton, N.J. *Desert Dust in the Global System*; Springer Science and Business Media, B.V.: Berlin/Heidelberg, Germany, 2006; pp. 1–5.
- [230]. Guerzoni, S.; Chester, R. *The Impact of Desert Dust across the Mediterranean*; Springer Science and Business Media, B.V.: Dordrecht, The Netherlands, 1996; p. 360.
- [231]. Garrison, V.H.; Shinn, E.A.; Foreman, W.T.; Griffin, D.W.; Holmes, C.W.; Kellogg, C.A.; Majewski, M.S.; Richardson, L.L.; Ritchie, K.B.; Smith, G.W. African and Asian Dust: From Desert Soils to Coral Reefs. *BioScience* 2003, 53, 469.
- [232]. Aeronet (AErosolROboticNETwork). Available online: https://aeronet.gsfc.nasa.gov/new_web/index.html (accessed on 11 August 2021).
- [233]. Available online: https://aeronet.gsfc.nasa.gov/cgi-bin/webtool_aod_v3 (accessed on 5 May 2021).
- [234]. Available online: <https://www.wunderground.com/history/monthly/ro/ia%C8%99i/LRIA/date/2021-3> (accessed on 5 May)
- [235]. Cocean, A.; Postolachi, C.; Cocean, G.; Bulai, G.; Munteanu, B.S.; Cimpoesu, N.; Cocean, I.; Gurlui, S. The Origin and Physico-Chemical Properties of Some Unusual Earth Rock Fragments. *Appl. Sci.* 2022, 12, 983. <https://doi.org/10.3390/app12030983>
- [236]. Kebukawa, Y.; Kobayashi, H.; Urayama, N.; Baden, N.; Kondo, M.; Zolensky, M.E.; Kobayashi, K. Nanoscale infrared imaging analysis of carbonaceous chondrites to understand organic-mineral interactions during aqueous alteration. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2019, 116, 753–758.
- [237]. Kööp, L.; Heck, P.R.; Busemann, H.; Davis, A.M.; Greer, J.; Maden, C.; Meier, M.M.M.; Wieler, R. High early solar activity inferred from helium and neon excesses in the oldest meteorite inclusions. *Nat. Astron.* 2018, 2, 709–713.
- [238]. Lee, M.R.; Ellen, R. Aragonite in the Murray (CM2) carbonaceous chondrite: Implications for parent body compaction and aqueous alteration. *Meteorit. Planet. Sci.* 2008, 43, 1219–1231.
- [239]. Lovering, J.F.; Morgan, J.W. Uranium and thorium abundances in stony meteorites: 1. The chondritic meteorites. *J. Geophys. Res.* 1964, 69, 1979–1988.
- [240]. Matsumoto, M.; Tsuchiyama, A.; Nakato, A.; Matsuno, J.; Miyake, A.; Kataoka, A.; Ito, M.; Tomioka, N.; Kodama, Y.; Uesugi, K.; et al. Discovery of fossil asteroidal ice in primitive meteorite Acfer 094. *Sci. Adv.* 2019, 5, eaax5078.
- [241]. Pizzarello, S.; Shock, E. The Organic Composition of Carbonaceous Meteorites: The Evolutionary Story Ahead of Biochemistry. *Cold Spring Harb. Perspect. Biol.* 2010, 2, a002105.
- [242]. Weisberg, M.K.; McCoy, T.J.; Krot, A.N. Systematics and Evaluation of Meteorite Classification. In *Meteorites and the Early Solar System II*; Lauretta, D.S., McSween, H.Y., Jr., Eds.; The University of Arizona Press: Tucson, AZ, USA, 2006; p. 34.

- [243]. Sephton, M.A. Organic matter in ancient meteorites. *Astron. Geophys.* 2004, 45, 2.8–2.14.
- [244]. Van Steen, E.; Callanan, L.H. Recent advances in the science and technology of zeolites and related materials. In *Proceedings of the 14th International Zeolite Conference, Cape Town, South Africa, 25–30 April 2004*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2004; Volume 154.
- [245]. Bate, L.; Huizenga, J.R.; Potratz, H.A. Thorium in stone meteorites by neutron activation analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1959, 16, 88–100.
- [246]. Becker, L.; Poreda, R.J.; Nuth, J.A.; Ferguson, F.T.; Liang, F.; Billups, W.E. Fullerenes in Meteorites and the Nature of Planetary Atmospheres. In *Natural Fullerenes and Related Structures of Elemental Carbon. Developments in Fullerene Science*; Rietmeijer, F.J.M., Ed.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2006.
- [247]. Bradley, J.P. Early Solar Nebula Grains—Interplanetary Dust Particles. In *Treatise on Geochemistry*, 2nd ed.; Holland, H.D., Turekian, K.K., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2014; pp. 287–308.
- [248]. Callahan, M.P.; Smith, K.E.; Cleaves II, H.J.; Ruzickad, J.; Sterna, C.J.; Glavina, D.P.; House, C.H.; Dworkina, J.P. Carbonaceous meteorites contain a wide range of extraterrestrial nucleobases. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2011, 108, 13995–13998.
- [249]. Coulson, S.G.; Wallis, M.K.; Wickramasinghe, N.C. On the dynamics of volatile meteorites. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 2014, 445, 3669–3673.
- [250]. Endreß, M.; Bischoff, A. Carbonates in CI chondrites: Clues to parent body evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1996, 60, 489–507.
- [251]. Chuvochina, M.S.; Alekhina, I.A.; Normand, P.; Petit, J.-R.; Bulat, S.A. Three events of Saharan dust deposition on the Mont Blanc glacier associated with different snow-colonizing bacterial phylotypes. *Microbiology* 2011, 80, 125–131.
- [252]. Dao, V.-D.; Vu, N.H.; Yun, S. Recent advances and challenges for solar-driven water evaporation system toward applications. *Nano Energy* 2019, 68, 104324.
- [253]. Dartois, E.; Engrand, C.; Duprat, J.; Godard, M.; Charon, E.; Delauche, L.; Sandt, C.; Borondics, F. Dome C ultracarbonaceous Antarctic micrometeorites Infrared and Raman Öngerprints. *Astron. Astrophys.* 2018, 609, A65.
- [254]. Dayou, J.; Chang, J.H.; Sentian, J. *Ground-Based Aerosol Optical Depth Measurement Using Sunphotometers*; Springer Science and Business Media, B.V.: Berlin/Heidelberg, Germany, 2014; p. 46.
- [255]. De National Research Council; Division on Earth and Life Studies; Board on Atmospheric Sciences and Climate; Committee on the Significance of International Transport of Air Pollutants. *Global Sources of Local Pollution: An Assessment of Long-Range Transport of Key Air Pollutants to and from the United States*; National Research Council of the National Academies: Washington, DC, USA, 2010; pp. 67–76.
- [256]. Glavin, D.P.; Alexander, C.M.D.; Aponte, J.C.; Dworkin, J.P.; Elsila, J.E.; Yabuta, H. The Origin and Evolution of Organic Matter in Carbonaceous Chondrites and Links to Their Parent Bodies. In *Primitive Meteorites and Asteroids*; Abreu, N., Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2018; pp. 205–271.
- [257]. Guaita, C. SEM exploration of carbonaceous chondrites. *Mem. Della Soc. Astron. Ital. Suppl.* 2012, 20, 74.

- [258]. Haack, H.; Grau, T.; Bischoff, A.; Horstmann, M.; Wasson, J.; Sørensen, A.; Laubenstein, M.; Ott, U.; Palme, H.; Gellissen, M.; et al. Maribo—A new CM fall from Denmark. *Meteorit. Planet. Sci.* 2011, 47, 30–50.
- [259]. Hutchison, R. *Meteorites: A Petrologic, Chemical and Isotopic Synthesis*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2004.
- [260]. Hyman, H.; Fegley, B.; Prinn, R.G.; Lewis, J.S. Carbonaceous chondrites and the origin of life. *LPI Contrib.* 1982, 497, 36.
- [261]. J.E. Leeson, J.A. Tomenson, D.D. Bryson, A cross-sectional study of the health of cyanide salt production workers. Report No. OHS/R/2, ICI Central Toxicology Laboratory, Alderley Park, Macclesfield, Cheshire, U.K., 1990.
- [262]. Alexander P. Demchenko, *Introduction to Fluorescence Sensing*, 2009. XXVI, 590 p. Hardcover, ISBN 978-1-4020-9002-8
- [263]. Buschmann, C.; Langsdorf, G.; Lichtenthaler, H.K. Imaging of the blue, green, and red fluorescence emission of plants: An overview. *Photosynthetica* 2000, 38, 483–491.
- [264]. Demchenko, A.P. *Introduction to Fluorescence Sensing*; Springer International Publishing Ag: New York, NY, USA, 2009; Volume 26, 590p, ISBN 978-1-4020-9002-8.
- [265]. Donaldson, L.; Radotic, K.; Kalauzi, A.; Djikanovic, D.; Jeremic, M. Quantification of compression wood severity in tracheids of *Pinus radiata* D. Don using confocal fluorescence imaging and spectral deconvolution. *J. Struct. Biol.* 2010, 169, 106–115.
- [266]. El Sayed, S.; De La Torre, C.; Santos-Figueroa, L.E.; Pérez-Payá, E.; Martínez-Mañez, R.; Sancenón, F.; Costero, A.M.; Parra, M.; Gil, S. A new fluorescent “turn-on” chemodosimeter for the detection of hydrogen sulfide in water and living cells. *RSC Adv.* 2013, 3, 25690.
- [267]. Garcia-Sanchez, F.; Carnero, C.; Heredia, A. Fluorometric determination of p-coumaric acid in beer. *J. Agric. Food Chem.* 1988, 36, 80–82.
- [268]. Liang, J.; Nguyen, Q.L.; Matsika, S. Exciplexes and conical intersections lead to fluorescence quenching in π -stacked dimers of 2-aminopurine with natural purine nucleobases. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2013, 12, 1387–1400.
- [269]. Ndolo, V.U.; Beta, T.; Fulcher, R.G. Ferulic acid fluorescence intensity profiles and concentration measured by HPLC in pigmented and non-pigmented cereals. *Food Res. Int.* 2013, 52, 109–118.
- [270]. NIST Chemistry WebBook. Available online: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7440224&Units=SI&Mask=20#Ion-Energetics> (accessed on 10 January 2024).
- [271]. Optical Constants of Ca (Calcium). Available online: <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=Ca&page=Mathewson> (accessed on 20 October 2022).
- [272]. Optical Constants of CaCO₃ (Calcium Carbonate, Calcite). Available online: [http://refractiveindex.info/?shelf=main&book=CaCO₃&page=](http://refractiveindex.info/?shelf=main&book=CaCO3&page=) (accessed on 31 January 2022).
- [273]. Radotic, K.; Kalauzi, A.; Djikanovic, D.; Jeremic, M.; Leblanc, R.M.; Cerovic, Z.G. Component analysis of the fluorescence spectra of a lignin model compound. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 2006, 83, 1–10.
- [274]. Tango, W.J.; Link, J.K.; Zare, R.N. Spectroscopy of K₂ Using Laser-Induced Fluorescence. *J. Chem. Phys.* 1968, 49, 4264–4268. <https://doi.org/10.1063/1.1669869>.

- [275]. Wang, Y.; Haze, O.; Dinnocenzo, J.P.; Farid, S.; Farid, R.S.; Gould, I.R. Bonded Exciplexes. A New Concept in Photochemical Reactions. *J. Org. Chem.* 2007, 72, 6970–6981.
- [276]. Wang, Yingsheng; Haze, Olesya; Dinnocenzo, Joseph P.; Farid, Samir; Farid, Ramy S.; Gould, Ian R. (2007). "Bonded Exciplexes. A New Concept in Photochemical Reactions". *The Journal of Organic Chemistry*. 72 (18): 6970–6981. doi:10.1021/jo071157d. ISSN 0022-3263. PMID 17676917
- [277]. Zduńska, K.; Dana, A.; Kolodziejczak, A.; Rotsztein, H. Antioxidant Properties of Ferulic Acid and Its Possible Application. *Ski. Pharmacol. Physiol.* 2018, 31, 332–336.
- [278]. Taylor, G.I. The instability of liquid surfaces when accelerated in a direction perpendicular to their planes. I. *Proc. R. Soc. Lond. A* 1950, 201, 192–196. <https://doi.org/10.1098/rspa.1950.0052>.
- [279]. Thirumal, S.; Duraikannu, G. Fourier-transform Infrared Analysis and In Vitro Antibacterial Activity of *Ormocarpum cochinchinense* (Elumbotti). *Int. J. Pharm. Biol. Arch.* 2019, 10, 78–82.
- [280]. Ozkan, S.A.; Ahmed, R. (Eds.) . *Novel Developments in Pharmaceutical and Biomedical Analysis*; Bentham Science Publishers: Sharjah, United Arab Emirates, 2018.
- [281]. Pretsch, E.; Buhlmann, P.; Badertscher, M. Structure Determination of Organic Compounds: Tables of spectral data. *Struct. Determin. Org. Compd.* 2009, 10, 978–1007.
- [282]. Pretsch, E.; Buhlmann, P.; Badertscher, M. Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data, 4th ed.; Revised and Enlarged Edition; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2009; ISBN 978-3-540-93810-1.
- [283]. ATR-FT-IR Spectrum of Sucrose (4000–225 cm⁻¹). Available online: <https://spectra.chem.ut.ee/paint/binders/sucrose/> (accessed on 4 September 2021).
- [284]. Ali, M.; Aslani, A.; Celik, F.; Mermer, O.; Aslani, C.K. Assessment of reaction between thorium and polyelectrolyte nano-thin film using Box-Behnken design. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2018, 36, 586–607.
- [285]. Alves, G.C.; Ladeira, L.O.; Righi, A.; Krambrock, K.; Calado, H.D.; Pereira de Freitas Gil, R.; Pinheiro, M.V.B. Synthesis of C60(OH)18-20 in Aqueous Alkaline Solution Under O₂-Atmosphere. *J. Braz. Chem. Soc.* 2006, 17, 1186–1190.
- [286]. Andersen, F.A.; Brecevic, L.; Beuter, G.; Dell'Amico, D.B.; Calderazzo, F.; Bjerrum, N.J.; Underhill, A.E. Infrared Spectra of Amorphous and Crystalline Calcium Carbonate. *Acta Chem. Scand.* 1991, 45, 1018–1024.
- [287]. Bertolo, A.P.; Biz, A.P.; Kempka, A.P.; Rigo, E.; Cavalheiro, D. Yeast (*Saccharomyces cerevisiae*): Evaluation of cellular disruption processes, chemical composition, functional properties and digestibility. *J. Food Sci. Technol.* 2019, 56, 3697–3706. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-03833-3>.
- [288]. Blanchard, M.; Méheut, M.; Delon, L.; Poirier, M.; Micoud, P.; Le Roux, C.; Martin, F. Infrared spectroscopic study of the synthetic Mg–Ni talc series. *Phys. Chem. Miner.* 2018, 45, 843–854.
- [289]. Bókea, H.; Akkurtb, S.; Özdemirb, S.; Göktürk, E.H.; Saltikd, E.N.C. Quantification of CaCO₃–CaSO₃·0.5H₂O–CaSO₄·2H₂O mixtures by FTIR analysis and its ANN mode. *Mater. Lett.* 2004, 58, 723–726.

- [290]. Boom, A.F.J.V.D.; Pujari, S.P.; Bannani, F.; Driss, H.; Zuilhof, H. Fast room-temperature functionalization of silicon nanoparticles using alkyl silanols. *Faraday Discuss.* 2020, 222, 82–94.
- [291]. Borchert, A.J.; Ernst, D.C.; Downs, D.M. Reactive enamines and imines in vivo: Lessons from the RidA paradigm. *Trends Biochem. Sci.* 2019, 44, 849–860.
- [292]. Contreras, C.A.; Sugita, S.; Ramos, E. Preparation of sodium aluminate from basic aluminium sulfate. *AZO J. Mater.* 2006, 2.
- [293]. Cotton, F.A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th ed.; Interscience: New York, NY, USA, 1980.
- [294]. Davidson, G.; Carpenter, J.H. *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds*; Royal Society of Chemistry: London, UK, 1993; Volume 26.
- [295]. Djokic', S. Synthesis and Antimicrobial Activity of Silver Citrate Complexes. *Bioinorg. Chem. Appl.* 2008, 2008, 436458.
- [296]. Dorado, J.; Almendros, G.; Field, J.A.; Sierra-Alvarez, R. Infrared spectroscopy analysis of hemp (*Cannabis sativa*) after selectivedelignification by *Bjerkandera* sp. at different nitrogen levels. *Enzym. Microb. Technol.* 2001, 28, 550–559.
- [297]. G. Davidson, J. H. Carpenter, *Spectroscopic Properties of Inorganic and organometallic Compounds*, Volume 26, Royal Society of Chemistry, 1993
- [298]. Galichet, A.; Sockalingum, G.D.; Belarbi, A.; Manfait, M. FTIR spectroscopic analysis of *Saccharomyces cerevisiae* cell walls: Study of an anomalous strain exhibiting a pink-colored cell phenotype. *FEMS Microbiol. Lett.* 2001, 197, 179–186.
- [299]. Gates, B.C.; Knozinger, H. (Eds.) *Advances in Catalysis*; Elsevier Science: Amsterdam, The Netherlands, 2014; Volume 46.
- [300]. Homan, K.A.; Souza, M.; Truby, R.; Luke, G.P.; Green, C.; Vreeland, E.; Emelianov, S. Silver Nanoplate Contrast Agents for In Vivo Molecular Photoacoustic Imaging. *ACS Nano* 2012, 6, 641–650.
- [301]. Kawamoto, H. Lignin pyrolysis reactions. *J. Wood Sci.* 2017, 63, 117–132.
- [302]. Kotz, J.C.; Treichel, P.M.; Townsend, J.R. *Chemistry & Chemical Reactivity*, 8th ed.; Brooks/Cole, Cengage Learning: Belmont, CA, USA, 2012; p. 120. ISBN 978-0-8400-4828.
- [303]. Lide, D.R. (Ed.) *Handbook of Chemistry and Physics*, 73th ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 1992; pp. 10–211.
- [304]. Lutoshkin, M.A.; Kazachenko, A.S. Assessment of various density functionals and solvation models to describe acid-base, spectral and complexing properties of thiobarbituric and barbituric acids in aqueous solution. *J. Comput. Methods Sci. Eng.* 2017, 17, 851–863.
- [305]. Martins, Z.; Chan, Q.H.S.; Bonal, L.; King, A.; Yabuta, H. Organic Matter in the Solar System—Implications for Future on-Site and Sample Return Missions. *Space Sci. Rev.* 2020, 216, 54.
- [306]. Miller, F.A.; Wilkins, C.H. Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions. Their Use in Qualitative Analysis. *Anal. Chem.* 1952, 24, 1253–1294. <https://doi.org/10.1021/ac60068a007>.
- [307]. Mohlenhoff, B.; Romeo, M.; Diem, M.; Woody, B.R. Mie-Type Scattering and Non-Beer-Lambert Absorption Behavior of Human Cells in Infrared Microspectroscopy. *Biophys. J.* Vol. 2005, 88, 3635–3640.

- [308]. Molon, M.; Zebrowski, J. Phylogenetic relationship and FTIR spectroscopy-derived lipid determinants of lifespan parameters in the *Saccharomyces cerevisiae* yeast. *FEMS Yeast Res.* 2017, 17.
- [309]. Ravindra Reddy, T.; Kaneko, S.; Endo, T.; Lakshmi Reddy, S. Spectroscopic Characterization of Bentonite. *J. Lasers Opt. Photonics* 2017, 4, 3.
- [310]. Emslie, A. G. Formation of a Gas Layer on a Silver Surface, *Physica Review*, 1941, Vol. 60.
- [311]. Ahern, A.M.; Garrell, R.L. In situ photoreduced silver nitrate as a substrate for surface-enhanced Raman spectroscopy. *Anal. Chem.* 1987, 59, 2813–2816
- [312]. Bagherzade, G.; Tavakoli, M.M.; Namaei, M.H. Green synthesis of silver nanoparticles using aqueous extract of saffron (*Crocus sativus* L.) wastages and its antibacterial activity against six bacteria. *Asian Pac. J. Trop. Biomed.* 2017, 7, 227–233. <https://doi.org/10.1016/j.apjtb.2016.12.014>.
- [313]. Becker, J.S.; Jakubowski, N. The synergy of elemental and biomolecular mass spectrometry: new analytical strategies in life sciences. *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1969–1983. <https://doi.org/10.1039/b618635c>.
- [314]. Bera, R.K.; Raj, C.R. A facile photochemical route for the synthesis of triangular Ag nanoplates and colorimetric sensing of H₂O₂. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2013, 270, 1–6.
- [315]. Chavaraddi, K.B.; Chandaragi, P.I.; Gouder, P.M.; Marali, G.B. Effect of Electromagnetic field on Rayleigh-Taylor instability in a power-law fluid in presence of boundary roughness. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021, 1849, 012019. <https://doi.org/10.1088/17426596/1849/1/012019>.
- [316]. Choi, B.-H.; Lee, H.-H.; Jin, S.; Chun, S.; Kim, S.-H. Characterization of the optical properties of silver nanoparticle films. *Nanotechnology* 2007, 18, 075706.
- [317]. Dao, V.-D.; Choi, H.-S. Highly-Efficient Plasmon-Enhanced Dye-Sensitized Solar Cells Created by Means of Dry Plasma Reduction. *Nanomaterials* 2016, 6, 70.
- [318]. Dao, V.-D.; Tran, C.Q.; Ko, S.-H.; Choi, H.-S. Dry plasma reduction to synthesize supported platinum nanoparticles for flexible dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A* 2013, 1, 4436.
- [319]. Freemeteo. Available online: <https://freemeteo.ro> (accessed on 8 July 2021).
- [320]. Galazzi, R.; Santos, E.; Caurin, T.; Pessoa, G.; Mazali, I.; Arruda, M.A.Z. The importance of evaluating the real metal concentration in nanoparticles post-synthesis for their applications: A case-study using silver nanoparticles. *Talanta* 2016, 146, 795–800.
- [321]. Hajakbari, F.; Ensandoust, M. Study of Thermal Annealing Effect on the Properties of Silver Thin Films Prepared by DC Magnetron Sputtering. *Acta Phys. Pol. A* 2016, 129, 680–682. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.129.680>.
- [322]. Jia, H.; Xu, W.; An, J.; Li, D.; Zhao, B. A simple method to synthesize triangular silver nanoparticles by light irradiation. *Spectrochim. Acta* 2006, 64, 956–960.
- [323]. Nicholls, R.; Beaven, R.; Stringfellow, A.; Monfort, D.; Le Cozannet, G.; Wahl, T.; Gebert, J.; Wadey, M.; Arns, A.; Spencer, K.; Reinhart, D.; Heimovaara, T.; Malagón Santos, V.; Rodríguez, A.; Cope, S. Coastal Landfills and Rising Sea Levels: A Challenge for the 21st Century, *Frontiers in Marine Science*, 2021, 8, 10.3389/fmars.2021.710342
- [324]. Resource web:
[http://refractiveindex.info/?shelf=main&book=CaCO3&page=Reyier, J.](http://refractiveindex.info/?shelf=main&book=CaCO3&page=Reyier,J)

- [325]. Sucrose. Available online: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C57501&Type=IR-SPEC&Index=0> (accessed on 4 September 2021).
- [326]. Wozniak, A.S.; Shelley, R.U.; McElhenie, S.D.; Landing, W.M.; Hatcher, P.G. Aerosol water soluble organic matter characteristics over the North Atlantic Ocean: Implications for iron-binding ligands and iron solubility. *Mar. Chem.* **2015**, *173*, 162–172.
- [327]. Homan, K.A.; Souza, M.; Truby, R.; Luke, G.P.; Green, C.; Vreeland, E.; Emelianov, S. Silver Nanoplate Contrast Agents for In Vivo Molecular Photoacoustic Imaging. *ACS Nano* **2012**, *6*, 641–650.
- [328]. Taylor, G.I. The instability of liquid surfaces when accelerated in a direction perpendicular to their planes. I. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1950**, *201*, 192–196. <https://doi.org/10.1098/rspa.1950.0052>.
- [329]. Kukreja, L. M.; Verma, S.; Pathrose, D. A.; Rao, B. T. Pulsed laser deposition of plasmonic-metal nanostructures, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2018**, *51*, 045401.
- [330].
- [331]. Mercadier, L.; Hermann, J.; Grisolia, C.; Semerok, A. Analysis of deposited layers on plasma facing components by laser-induced breakdown spectroscopy: Towards ITER tritium inventory diagnostics. *J. Nucl. Mater.* **2011**, *415*, S1187–S1190.
- [332]. Zakaria, M.A.; Menazea, A.; Mostafa, A.M.; Al-Ashkar, E.A. Ultra-thin silver nanoparticles film prepared via pulsed laser deposition: Synthesis, characterization, and its catalytic activity on reduction of 4-nitrophenol. *Surf. Interfaces* **2020**, *19*, 100438.
- [333]. J.E. Leaser, J.A. Tomenson, D.D. Bryson, A cross-sectional study of the health of cyanide salt production workers. Report No. OHS/R/2, ICI Central Toxicology Laboratory, Alderley Park, Macclesfield, Cheshire, U.K., 1990.
- [334]. Dartois, E.; Engrand, C.; Duprat, J.; Godard, M.; Charon, E.; Delauche, L.; Sandt, C.; Borondics, F. Dome C ultracarbonaceous Antarctic micrometeorites Infrared and Raman Fingerprints. *Astron. Astrophys.* **2018**, *609*, A65.
- [335]. Glavin, D.P.; Alexander, C.M.D.; Aponte, J.C.; Dworkin, J.P.; Elsila, J.E.; Yabuta, H. The Origin and Evolution of Organic Matter in Carbonaceous Chondrites and Links to Their Parent Bodies. In *Primitive Meteorites and Asteroids*; Abreu, N., Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, **2018**; pp. 205–271.
- [336]. Paramelle, D.; Sadovoy, A.; Gorelik, S.; Free, P.; Hobley, J.; Fernig, D. A rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra. *Analyst* **2014**, *139*, 4855–4861.
- [337]. Zhang, X.; Geng, X.; Jiang, H.; Li, J.; Huang, J. Synthesis and characteristics of chitin and chitosan with the (2-hydroxy-3-trimethylammonium)propyl functionality, and evaluation of their antioxidant activity in vitro. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *89*, 486–491.
- [338]. Snegireva, A.; Chernova, T.; Ageeva, M.; Lev-Yadun, S.; Gorshkova, T. Intrusive growth of primary and secondary phloem fibres in hemp stem determines fibre-bundle formation and structure. *AoB PLANTS* **2015**, *7*, plv061.
- [339]. Wu, W.; Zhang, F.; Li, Y.; Song, L.; Jiang, D.; Zeng, R.-C.; Tjong, S.C.; Chen, D.-C. Corrosion resistance of dodecanethiol-modified magnesium hydroxide coating on AZ31 magnesium alloy. *Appl. Phys. A* **2019**, *126*, 8.
- [340]. Rabasovic, D.; Pantelic, D.V.; Jelenkovic, B.M.; Curcic, S.B.; Rabasovic, M.S.; Vrbica, M.D.; Lazovic, V.M.; Curcic, B.P.M.; Krmpot, A.J. Nonlinear microscopy of chitin and

chitinous structures: A case study of two cave-dwelling insects. *J. Biomed. Opt.* 2015, 20, 016010.

[341]. Akinyeye, O. J.; Tope Babatunde Ibigbami, T. B.; Odeja, O. Effect of Chitosan Powder Prepared from Snail Shells to Remove Lead (II) Ion and Nickel (II) Ion from Aqueous Solution and Its Adsorption Isotherm Model, *American Journal of Applied Chemistry* 2016; 4(4): 146-156 <http://www.sciencepublishinggroup.com/j/ajac> doi: 10.11648/j.ajac.20160404.15

[342]. Stevulova, N.; Cigasova, J.; Estokova, A.; Terpakova, E.; Geffert, A.; Kacik, F.; Singovszka, E.; Holub, M. Properties Characterization of Chemically Modified Hemp Hurds. *Materials* 2014, 7, 8131–8150.

[343]. Pisonero, J.; Günther, D. Femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: fundamentals and capabilities for depth profiling analysis. *Mass Spectrom. Rev.* 2008, 27, 609–623. <https://doi.org/10.1002/mas.20180>.

[344]. Fazio, B.; Trusso, S.; Fazio, E.; Neri, F.; Ossi, P.M.; Santo, N. Nanostructured silver thin films deposited by pulsed laser ablation. *Radiat. Eff. Defects Solids* 2008, 163, 673–683. <https://doi.org/10.1080/10420150701781001>.

[345]. Benincasa, P.; Tosti, G.; Farneselli, M.; Maranghi, S.; Bravi, E.; Marconi, O.; Falcinelli, B.; Guiducci, M. Phenolic content and antioxidant activity of einkorn and emmer sprouts and wheatgrass obtained under different radiation wavelengths, *Annals of Agricultural Sciences*, Volume 65, Issue 1, 2020, Pages 68-76, ISSN 0570-1783, <https://doi.org/10.1016/j.aas.2020.02.001>.

[346]. Kapuge Dona, N.L.; Smith, R.C. Tailoring Polymer Properties through Lignin Addition: A Recent Perspective on Lignin-Derived Polymer Modifications. *Molecules* 2025, 30, 2455. <https://doi.org/10.3390/molecules30112455>

[347]. Mohamed G. Shehata, Amira M.G. Darwish, Sobhy A. El-Sohaimy, Physicochemical, structural and functional properties of water-soluble polysaccharides extracted from Egyptian agricultural by-products, *Annals of Agricultural Sciences*, 2020, Volume 65, Issue 1, Pages 21-27, <https://doi.org/10.1016/j.aas.2020.05.004>

[348]. Yu, J.; Zhao, X.; He, Y.; Zhang, Y.; Tang, C. An Innovative Strategy for Untargeted Mass Spectrometry Data Analysis: Rapid Chemical Profiling of the Medicinal Plant *Terminalia chebula* Using Ultra-High-Performance Liquid Chromatography Coupled with Q/TOF Mass Spectrometry–Key Ion Diagnostics–Neutral Loss Filtering. *Molecules* 2025, 30, 2451. <https://doi.org/10.3390/molecules30112451>

[349]. Bazan, P.; Jacobsen, E.E.; Olsen, A.; Paso, K.G. Biocomposites Based on Biopolyamide with Reduced Water Absorption and Increased Fatigue Strength. *Polymers* 2025, 17, 1559. <https://doi.org/10.3390/polym17111559>

[350]. Bartels-Ellis, A.; Hayashi, S.; Hiraishi, T.; Tsuge, T.; Abe, H. Surface Morphology and Degradation of Poly[(R)-3-Hydroxybutyrate]-block-Poly(ε-Caprolactone) and Poly[(R)-3-Hydroxybutyrate]-block-Poly(L-Lactide) Biodegradable Diblock Copolymers. *Polymers* 2025, 17, 1558. <https://doi.org/10.3390/polym17111558>

[351]. Mecca, F.G.; Muniz, N.O.; Bellucci, D.; Legallais, C.; Baudequin, T.; Cannillo, V. Inclusion of Magnesium- and Strontium-Enriched Bioactive Glass into Electrospun PCL Scaffolds for Tissue Regeneration. *Polymers* 2025, 17, 1555. <https://doi.org/10.3390/polym17111555>

Lista publicațiilor și participării la conferințe

Punctaj AIS: 6.005

1. Articole științifice publicate in extenso în reviste cotate Web of Science cu factor de impact

WOS: H-index 4; 10 articole; 25 citări (fără autocitări) - (<https://www.webofscience.com/wos/author/record/6715818>)

1. Cocean, A.; Cocean, I.; Cimpoesu, N.; Cocean, G.; Cimpoesu, R.; Postolachi, C.; Popescu, V.; Gurlui, S. Laser Induced Method to Produce Curcuminoid-Silanol Thin Films for Transdermal Patches Using Irradiation of Turmeric Target. Appl. Sci. 2021, 11, 4030. <https://doi.org/10.3390/app11094030> [IF= 2.838 (Q2); AIS=0.409 (Q3)]
2. Cocean, A.; Cocean, I.; Cocean, G.; Postolachi, C.; Pricop, D.A.; Munteanu, B.S.; Cimpoesu, N.; Gurlui, S. Study of Physico-Chemical Interactions during the Production of Silver Citrate Nanocomposites with Hemp Fiber. Nanomaterials 2021, 11, 2560. <https://doi.org/10.3390/nano11102560>. [IF=5.719 (Q1); AIS = 0.737 (Q2)]
3. Cocean, A.; Postolachi, C.; Cocean, G.; Bulai, G.; Munteanu, B.S.; Cimpoesu, N.; Cocean, I.; Gurlui, S. The Origin and Physico-Chemical Properties of Some Unusual Earth Rock Fragments. Appl. Sci. 2022, 12, 983. <https://doi.org/10.3390/app12030983> [IF= 2.7 (Q2); AIS=0.413 (Q3)]
4. Garofalide, S.; Postolachi, C.; Cocean, A.; Cocean, G.; Motrescu, I.; Cocean, I.; Munteanu, B.S.; Prelipceanu, M.; Gurlui, S.; Leontie, L. Saharan Dust Storm Aerosol Characterization of the Event (9 to 13 May 2020) over European AERONET Sites. Atmosphere 2022, 13, 493. <https://doi.org/10.3390/atmos13030493> [IF=2.9 (Q3); AIS=0.586 (Q3)]
5. Cocean, G.; Cocean, A.; Postolachi, C.; Garofalide, S.; Bulai, G.; Munteanu, B.S.; Cimpoesu, N.; Cocean, I.; Gurlui, S. High-Power Laser Deposition of Chitosan Polymers: Medical and Environmental Applications. Polymers 2022, 14, 1537. <https://doi.org/10.3390/polym14081537>. [IF=5 (Q1); AIS=0.604 (Q1)]
6. Cocean, A.; Cocean, G.; Diaconu, M.; Garofalide, S.; Husanu, F.; Munteanu, B.S.; Cimpoesu, N.; Motrescu, I.; Puiu, I.; Postolachi, C.; Cocean, I. and Gurlui, S. Nano-Biocomposite Materials Obtained from Laser Ablation of Hemp Stalks for Medical Applications and Potential Component in New Solar Cells. Int. J. Mol. Sci. 2023, 24, 3892. <https://doi.org/10.3390/ijms24043892> [IF=4.9 (Q1); AIS=1.053 (Q2)]
7. Cocean, G.; Cocean, A.; Garofalide, S.; Pelin, V.; Munteanu, B.S.; Pricop, D.A.; Motrescu, I.; Dimitriu, D.G.; Cocean, I.; Gurlui, S. Dual-Pulsed Laser Ablation of Oyster Shell Producing Novel Thin Layers Deposited to *Saccharomyces cerevisiae*. Polymers 2023, 15, 3953. <https://doi.org/10.3390/polym15193953> [IF=4.7 (Q1); AIS=0.657 (Q1)]
8. Diaconu, M.; Garofalide, S.*; Cocean, G.; Cocean, A.; Pricop, D. A.; Cocean, I. and Gurlui*, S. Physico-Chemical Degradation of Some Land-Fill Wastes Contaminating on Surface and Ground Surrounding Waters, INTERNATIONAL JOURNAL OF CONSERVATION SCIENCE, ISSN: 2067-533X, Volume 14, Issue 3, July-September 2023: 1045-1056, DOI: 10.36868/IJCS.2023.03.17 [IF=0.6; AIS=0.086 (Q3)]
9. Cocean, A.; Cocean, G.; Postolachi, C.; Garofalide, S.; Pricop, D.A.; Munteanu, B.S.; Bulai, G.; Cimpoesu, N.; Motrescu, I.; Pelin, V.; Ababei, R. V; Dimitriu, D.-G.*; Cocean, I; Silviu Gurlui, S.*, High Energy Pulsed Laser Beam to Produce a Thin Layer of Crystalline Silver without Heating the Deposition Substrate and Its Catalytic Effects. Quantum Beam Sci.

2024, 8, 16. <https://doi.org/10.3390/qubs8020016> [2023: IF=1.3 (Q3); AIS=0.339 (Q2)]

10. Cocean, A.; Cocean, G.; Garofalide, S.; Cimpoesu, N.; Alexa, D.; Cocean, I.; Gurlui, S. Laser-Induced Ablation of Hemp Seed-Derived Biomaterials for Transdermal Drug Delivery. *Int. J. Mol. Sci.* 2025, 26, 7852. <https://doi.org/10.3390/ijms26167852> [IF=4.9 (Q1); AIS=1.121 (Q1)]

2. Articole științifice publicate în extenso în reviste fără factor de impact
(<https://www.researchgate.net/profile/Georgiana-Cocean>)

11. Postolachi, C.; Cocean, A.; Garofalide, S.; Munteanu, B.S.; Cocean, G.; Cimpoesu, N.; Pelin, V.*; Cocean, I.; Gurlui, S.* Urban Exotic Pollution: The Harmful Environmental Footprint for Health and Historical Architecture. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2023, 20, 4715. <https://doi.org/10.3390/ijerph20064715>

3. Conferințe

1. Alexandru COCEAN, Iuliana COCEAN, Cristina POSTOLACHI, Georgiana COCEAN and Silviu GURLUI, Laser induced chitin deacetylation- cutting-edge technology for "natural biological waste", The 3rd International Workshop Advances on Photocatalysis including Environmental and Energy Applications AdvPhotoCat-EE 2021, <https://photocatalysis-workshop.eu/> Poster presentation Alexandru Cocean

2. Alexandru COCEAN, Iuliana Cocean, Georgiana Cocean, Cristina Postolachi, Bogdanel Silvestru Munteanu, Nicanor Cimpoesu and Silviu Gurlui, Keratin-based polymer nanofilm membranes for medical applications, 13th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-13), September 24 – 30, 2021, Poster Presentation Iuliana Cocean

3. Cristina POSTOLACHI, Alexandru COCEAN, Iuliana COCEAN, Georgiana COCEAN, Bogdanel Silvestru MUNTEANU Nicanor CIMPOESU and Silviu GURLUI, Study of SiO₂/HORN Quantum Dots produced by Pulsed Laser Deposition, 13th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-13), September 24 – 30, 2021 Oral presentation Cristina Postolachi

4. C. Postolachi, M. Sucheai, I.-V. Tudose, A. Cocean, G. Cocean, B.S. Munteanu, N. Cimpoesu, G. Bulai, I. Cocean, S. Gurlui, "Study of the Behavior of CdSe Nanoparticles in Hexane Suspension at the Interaction with the Thin Layer of Keratin Deposited on the Glass", "XXV Galyna Puchkovska International School-Seminar", 21-24 Septembrie 2021 – Oral presentation Cristina Postolachi

5. Cocean, A., Postolachi, C., Cocean, G., Garofalide, S., Bulai, G., Munteanu, B. S., Cimpoesu, N., Motrescu, I., Pelin, V., Cocean, I. and Gurlui, S., High pulsed power laser inducing phase change - chemical transformations. Coupled modeling and analytical chemistry techniques. International Conference on Analytical and Bioanalytical Techniques, Bio Analytica 2022 - oral presentation, Invited Speaker: Alexandru Cocean <https://magnusconferences.com/bio-analytical-chemistry/speakers/2022> ; <https://magnusconferences.com/bio-analytical-chemistry/speaker/alexandru-cocean>

6. Cocean, A., Garofalide, S., Pelin, V., Cocean, G., Postolachi, C., Motrescu, I., Leontie, L., Cocean, I. and Gurlui, S., Study of the efficiency of solar cells in polluted environments: advanced analysis techniques in vivo and in the laboratory, through COMSOL type simulations, 14th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-14)

and the 5th Autumn School on Physics of Advanced Materials (PAMS-5); 8-15 September 2022, Dubrovnik, Croatia, presenting author: Silvia Garofalide.

7. Cocean, A., Postolachi, C., Cocean, G., Bulai, G., Garofalide, S., Pelin, V., Munteanu, B. S., Cimpoesu, N., Motrescu, I., Cocean, I. and Gurlui, S., Laser plasma threshold. Numerical study in COMSOL, International Conference 3NANO 2022; Nano Science/ Technology/ Biotechnology; ROMA, 20 - 23 September 2022; Topic: Theoretical modeling and computer simulations; presenting author: Georgiana Bulai (<https://www.3nano.it/home>)

8. Pelin, V., Cocean, A., Postolachi, C., Cocean, G., Garofalide, S., Munteanu, B. S., Bulai, G., Motrescu, I., Cimpoesu, N., Cocean, I. and Gurlui, S., Natural stone preservation by film coating hydrophobization. Preliminary evaluation on the rock of Repedea Hill (Iași area - Romania), Conferința Științifică Internațională „Patrimoniul cultural de ieri – implicații în dezvoltarea societății durabile de mâine”, ediția a VI-a, Chișinău, 27 septembrie 2022, organizatori: Academia de Științe a Moldovei & Universitatea de Stat din Moldova; prezentare: Vasile Pelin <https://www.asm.md/conferinta-stiintifica-internationala-patrimoniul-cultural-de-ieri-implicatii-dezvoltarea-0>

9. Maria Diaconu, Iuliana Cocean, Alexandru Cocean, Silvia Garofalide, Vasile Pelin, Georgiana Bulai, Cristina Postolachi, Georgiana Cocean, Nicanor Cimpoesu, Bogdanel Silvestru Munteanu, Silviu Gurlui, Studiul caracteristicilor fizico-chimice ale unor poluanți majori prezenti în aerul urban, Conferința Științifică Studențească Fundamental and Applied Research in Physics FARPHYS 2022, Universitatea Alexandru Ioan Cuza din Iași, Facultatea de Fizică, 04 Noiembrie 2022, <https://www.phys.uaic.ro/index.php/cercetare-conferinte-cercetare-conferinte-cercetare-2022/>

10. Georgiana Cocean, Alexandru Cocean, Silvia Garofalide, Cristina Postolachi, Georgiana Bulai, Bogdanel Silvestru Munteanu, Iuliana Motrescu, Vasile Pelin, Nicanor Cimpoesu, Iuliana Cocean, Silviu Gurlui, Tehnologia cu laser pulsant de mare putere în obținerea de straturi subțiri pentru dispozitive medicale TDD (sisteme transdermice de cedare a medicamentelor), Conferința Științifică Studențească Fundamental and Applied Research in Physics FARPHYS 2022, Universitatea Alexandru Ioan Cuza din Iași, Facultatea de Fizică, 04 Noiembrie 2022, <https://www.phys.uaic.ro/index.php/cercetare-conferinte-cercetare-conferinte-cercetare-2022/>

11. Cristina Postolachi, Alexandru Cocean, Bogdanel Silvestru Munteanu, Nicanor Cimpoesu, Georgiana Bulai, Silvia Garofalide, Georgiana Cocean, Iuliana Cocean, Maria Diaconu, Silviu Gurlui, Studiul interacțiunilor straturilor subțiri de keratină depusă pe sticlă cu particule de seleniură de cadmiu (CdSe), Conferința Științifică Studențească Fundamental and Applied Research in Physics FARPHYS 2022, Universitatea Alexandru Ioan Cuza din Iași, Facultatea de Fizică, 04 Noiembrie 2022, <https://www.phys.uaic.ro/index.php/cercetare-conferinte-cercetare-conferinte-cercetare-2022/>

12. Alexandru Cocean, Georgiana Cocean, Silvia Garofalide, Vasile Pelin, Dana Angelica Pricop, Bogdanel Silvestru Munteanu, Nicanor Cimpoesu, Dan Gheorghe Dimitriu, Iuliana Cocean and Silviu Gurlui, Numerical simulation in assisting the experimental study as a tool for estimating the working parameters, anticipating and explaining the experimental results. COMSOL Multiphysics and Gaussian 6 software, Conferința FTEM (Fizica și Tehnologiile Educaționale Moderne) 20 mai 2023, <http://fitem.faculty.ro/>

13. Georgiana Cocean, Alexandru Cocean, Silvia Garofalide, Cristina Postolachi, Maria Diaconu, Francisca Husanu, Bogdanel Silvestru Munteanu, Nicanor Cimpoesu, Iuliana Motrescu, Ioan Puiu, Iuliana Cocean and Silviu Gurlui, Hemp stalk components transfer into composite nanostructures under high power pulsed laser ablation and deposition to produce functional materials, Conferința FTEM (Fizica și Tehnologiile Educaționale Moderne) 20 mai 2023, <http://fitem.faculty.ro/>
14. Cocean, A.; Postolachi, C.; Cocean, G.; Garofalide, S.; Diaconu, M.; Pelin, V.; Pricop, D.A.; Munteanu, B.S.; Motrescu, I.; Dimitriu, D.; Cocean, I. and Gurlui, S.; Detection of IR vibration bands in environmental analysis using GAUSSIAN 6 software, 4th International Workshop Advances on Photocatalysis (<https://photocatalysis-workshop.eu/>), 25-28 iulie 2023, online poster session (<https://photocatalysis-workshop.eu/program/>).
15. Cocean, G.; Cocean, A.; Postolachi, C.; Garofalide, S.; Pricop, D.A.; Munteanu, B.S.; Cocean, I.; Gurlui, S.; *Saccharomyces cerevisiae* and Fourier Transform Infrared Spectroscopy technique used to identify photo-chemical processes during laser ablation of hemp stalk, 4th International Workshop Advances on Photocatalysis (<https://photocatalysis-workshop.eu/>), 25-28 iulie 2023, online poster session (<https://photocatalysis-workshop.eu/program/>).
16. Postolachi, C.; Cocean, A.; Cocean, G.; Garofalide, S.; Pricop, D.A.; Munteanu, B.S.; Cimpoesu, N.; Motrescu, I.; Cocean, I.; Gurlui, S.; High pulsed laser energy to produce structural morphology of thin layers for green chemical processes, 4th International Workshop Advances on Photocatalysis (<https://photocatalysis-workshop.eu/>), 25-28 iulie 2023, online poster session (<https://photocatalysis-workshop.eu/program/>).
17. Cocean, A.; Motrescu, I.; Bulai, G.; Garofalide, S.; Pricop, D.; Pelin, V.; Cocean, G.; Diaconu, M.; Postolachi, C.; Husanu, F.; Pata, D.; Ababei, R.; Munteanu, B.; Cimpoesu, N.; Puiu, I.; Dimitriu, D.; Cocean, I.; Gurlui, S. Natural and anthropogenic phenomena that have played an important role in Romania in the last 5 years, European Lidar Conference ELC 2023, Cluj-Napoca, Romania, 13.09.2023-15.09.2023, <https://enviro.ubbcluj.ro/european-lidar-conference-2023/> - prezentare Silviu Gurlui
18. ZILELE ACADEMICE IEȘENE, Ediția a XXXVIII-a, Sesiunea științifică națională Vectori ai dezvoltării rurale în Regiunea Nord-Est a României (ediția a III-a) Sisteme agroalimentare durabile 12 octombrie 2023, Alexandru Cocean, Georgiana Cocean, Cristina Postolachi, Silvia Garofalide, Diana Manuela Lina, Vasile Pelin, Maria Diaconu, Daniela Angelica Pricop, Răzvan Ababei, Dan Gheorghe Dimitriu, Bogdanel Silvestru Munteanu, Georgiana Bulai, Nicanor Cimpoeșu, Iuliana Motrescu, Ioan Puiu, Iuliana Cocean and Silviu Gurlui, Tehnologia de vârf bazată pe interacțiunea laserului cu materia implicată în dezvoltarea economiei rurale. Aplicabilitatea acesteia pe termen scurt și pe termen lung /Cutting-edge technology based on the interaction of laser with matter involved in the development of rural economy. Its short-term and long-term applicability; Sesiunea științifică a avut loc online, în data de 12 octombrie 2023, între orele 9:30 – 16:30, pe platforma Zoom. <https://us02web.zoom.us/j/83863323372?pwd=UDNmV1NJM3F5eEJ4SHR0Y1h1cFExZz09; Meeting ID: 838 6332 3372; Passcode: 941046-prezentare Iuliana Cocean>
19. S. Garofalide, A. Cocean, G. Cocean, D.A. Pricop, R. Ababei, C. Postolachi, V. Pelin, I. Cocean, L. Leontie, S. Gurlui, Understanding and Mitigating Urban Heat Island Effect,

ICPAM-15; PAMS-6; November 19-26, 2023; Sharm El Sheikh, Egypt, <https://icpams.com/main/programme-pams/>

20. Georgiana Cocean, Alexandru Cocean, Cristina Postolachi, Silvia Garofalide, Maria Diaconu, Daniela Angelica Pricop, Razvan Ababei, Bogdănel Silvestru Munteanu, Georgiana Bulai, Nicanor Cimpoesu, Iuliana Motrescu, Vasile Pelin, Dan Gheorghe Dimitriu, Iuliana Cocean and Silviu Gurlui, Nanomaterials produced by laser techniques for TDD applications, ICPAM-15; PAMS-6; November 19-26, 2023; Sharm El Sheikh, Egypt, <https://icpams.com/main/programme-pams/>

21. Cristina Postolachi, Alexandru Cocean, Georgiana Cocean, Silvia Garofalide, Daniela Angelica Pricop, Bogdănel Silvestru Munteanu, Georgiana Bulai, Iuliana Motrescu, Vasile Pelin, Iuliana Cocean and Silviu Gurlui, Study of nano- and micro-particulate structure of the silver thin films deposited by high-energy pulsed laser ablation, ICPAM-15; PAMS-6; November 19-26, 2023; Sharm El Sheikh, Egypt, <https://icpams.com/main/programme-pams/>

22. Daniela Angelica Pricop, Alexandru Cocean, Georgiana Cocean, Cristina Postolachi, Silvia Garofalide, Georgiana Bulai, Laura Ursu, Vasile Pelin, Iuliana Cocean and Silviu Gurlui, Aerosol heavy metals photodetection techniques using novel gold nanoparticles systems coated with chitosan and lipids, ICPAM-15; PAMS-6; November 19-26, 2023; Sharm El Sheikh, Egypt, <https://icpams.com/main/programme-pams/>

23. Pricop S.E., Garofalide S., Cocean A., Cocean G., Munteanu B.S., Bulai G., Cimpoesu N., Motrescu I., Pelin V., Ababei R.V., Pricop D.A., Cocean I., Gurlui S., Modificări rezonantei plasmonice de suprafață (LSPR) induse prin iradiere AuNPfuncț, ionalizate cu chitosan și lipide, Conferința științifică studențească Fundamental and Applied Research in Physics FARPHYS 2024, Iasi Romania, Book of Abstracts, oral presentation, 26 octombrie 2024 https://www.phys.uaic.ro/wp-content/uploads/2024/11/Abstracte_FARPHYS_2024_v4.pdf

24. Alexandru COCEAN, Georgiana COCEAN, Cristina POSTOLACHI, Silvia GAROFALIDE, Vasile PELIN, Daniela-Angelica PRICOP, Dan-Gheorghe DIMITRIU, Bogdanel-Silvestru MUNTEANU, Georgiana BULAI, Nicanor CIMPOESU, Iuliana MOTRESCU, Ioan PUIU, Iuliana COCEAN, Silviu-Octavian GURLUI, Numerical simulation and experiment in fundamental research and development of cutting-edge technologies based on laser interaction with matter, Recent Advances in Natural Sciences Yield the Future for the European Citizens and Society, Ready For Europe, RARE 2024 - 1st Edition, 12 -13 September 2024, <https://recent-air.uaic.ro/uploads/media/documents/PROGRAM-RARE-2024.pdf>.