UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI

Facultatea de Fizică

Școala Doctorală de Fizică

Rezumatul tezei de doctorat

Suprafețe plasmonice nanostructurate pentru detecția SERS rezonantă și non-rezonantă a nanoplasticelor: de la optimizarea moleculară la compatibilitatea nanoplastic-substrat

---

Ioana MARICA (căs. CÂRDAN)

Conducător Științific

Prof. dr. Simona CÎNTĂ PÎNZARU

Cluj-Napoca

2026

Cuprins

Cuprins i

Introducere 1

CAPITOLUL 1 4

Tehnici de detecție și aplicabilitatea acestora în analiza nanoplasticelor 4

1.1 Sursele și impactul poluării cu nanoplastice 5

1.2 Metode de referință în analiza nanoplasticului 5

1.3 Provocări și tendințe actuale în detecția nanoplasticelor în contextul reglementărilor în vigoare 7

CAPITOLUL 2 8

De la optimizarea SERS pentru analiți moleculari la detecția nanoplasticelor: limitări și considerații privind proiectarea substraturilor plasmonice 8

2.1 Introducere 9

2.2 Metodologia Experimentală 9

2.3 Rezultate și Discuții 10

2.3.1 Caracterizarea substraturilor SERS 10

2.3.2 Perfomanța SERS ale substraturilor optimizate pentru detecția nanopalsticelor 11

2.3.3 Interpretarea performanței SERS pentru analiți moleculari și nanoplastice pe baza simulărilor FDTD 12

CAPITOLUL 3 13

Substraturi plasmonice structurate cu rețea de nanoboluri pentru detecția nanoplasticelor prin SERS 13

3.1 Introducere 14

3.2 Metodologia Experimentală 14

3.3 Resultate și Discuții 15

3.3.1 Caracterizarea structurală și plasmonică a substraturilor cu rețeade nanoboluri 15

3.3.2 Influența dimensiunii particulelor și a geometriei substratului asupra detecției nanoplasticelor de PS de referință prin SERS 15

3.3.3 Detecția nanoplasticelor de PET relevante pentru contaminarea mediului 17

3.3.4 Analiza SERS cantitativă a nanoplasticelor de PS 18

CAPITOLUL 4 19

Abundența plasticului albastru, de la macro- la nanoplastic: metode de detecție și cuantificare 19

4.1 Introducere 20

4.2 Detecția nanoplasticelor albastre relevante pentru mediu prin spectroscopie Raman de rezonanță 20

4.2.1 Metodologia Experimentală 20

4.2.2 Rezultate și Discuții 21

4.2.2.1 Caracterizarea spectroscopică a pigmentului CuPc 21

4.2.2.2 Caracterizarea macro- și a microplasticleor albastre 22

4.2.2.3 Detecția nanoplasticelor albastre prin spectroscopie Raman de rezonanță 23

4.3 Detecția și cuantificarea microplasticelor și nanoplasticelor albastre relevante pentru mediu prin spectroscopie SERRS, utilizând substraturi plasmonice de tip nanobol 23

4.3.1 Metodologia Experimentală 23

4.3.2 Rezultate și Discuții 24

4.3.2.1 Caracterizarea suspensiilor de micro- și nanoplastice albastre 24

4.3.2.2 Detecția SERRS a micro- și nanoplasticelor albastre relevante pentru mediul înconjurător 25

4.3.2.3 Analiza cantitativă prin SERRS a micro- și nanoplasticelor albastre relevante pentru mediul înconjurător 25

Concluzii, relevanța rezultatelor și direcții viitoare de cercetare 27

Bibliografie 28

Lista publicațiilor științifice publicate în domeniul temei de doctorat 33

Alte publicații 35

Introducere

Poluarea cu materiale plastice a devenit o problemă majoră de mediu, iar în ultimii ani, atenția cercetătorilor s-a îndreptat tot mai mult asupra nanoplasticelor. Dimensiunile reduse, morfologia și compoziția eterogenă, precum și mobilitatea ridicată a acestora nu numai că amplifică potențialele efecte negative asupra ecosistemelor și sănătății umane, ci fac totodată ca detecția și caracterizarea lor să fie deosebit de dificile [1]. În ciuda conștientizării tot mai accentuate a riscurilor asociate prezenței nanoplasticelor, metodele eficiente pentru detecția și cuantificarea acestora sunt încă limitate. Spectroscopia Raman reprezintă una dintre cele mai utilizate tehnici pentru identificarea materialelor plastice. Cu toate acestea, aplicabilitatea sa în cazul nanoplasticelor este îngreunată de intensitatea intrinsec redusă a semnalului Raman generat de particulele de dimensiuni nanometrice. Spectroscopia Raman amplificată de suprafață (Surface-Enhanced Raman Scattering-SERS) este considerată o strategie promițătoare pentru depășirea acestei limitări [2]. Cu toate acestea, majoritatea substraturilor plasmonice raportate în literatura de specialitate au fost proiectate și optimizate pentru analiți moleculari, în timp ce nanoplasticele interacționează cu câmpurile electromagnetice localizate într-un mod fundamental diferit, ca urmare a dimensiunilor lor mai mari și a interacțiunilor complexe dintre particule și substrat. Prin urmare, principiile de proiectare a substratului stabilite pentru aplicațiile SERS dedicate moleculelor nu pot fi transferate în mod direct în domeniul detecției nanoplasticelor, ceea ce evidențiază necesitatea dezvoltării unor substraturi plasmonice adaptate în mod specific particulelor de plastic de dimensiuni nanometrice.

Această teză abordează această provocare prin dezvoltarea unor substraturi nanostructurate plasmonice și a unor metodologii analitice bazate pe spectroscopia Raman, dedicate detecției nanoplasticelor. În acest scop, cercetarea s-a concentrat asupra a trei direcții complementare. În primul rând, au fost fabricate și optimizate substraturi nanostructurate plasmonice pentru îmbunătățirea detecției nanoplasticelor prin SERS. În al doilea rând, a fost investigată sistematic relația dintre dimensiunea și morfologia particulelor de nanoplastic și geometria substratului plasmonic, în vederea identificării factorilor care guvernează amplificarea SERS în cazul analiților de tip nanoplastic. În cele din urmă, platformele plasmonice dezvoltate au fost combinate cu spectroscopia Raman în condiții de rezonanță, pentru a permite detecția și analiza cantitativă a nanoplasticelor albastre relevante din punct de vedere al prezenței lor în mediu, prin exploatarea efectului SERRS. Teza este structurată în patru capitole: un capitol dedicat stadiului actual al cercetărilor privind poluarea cu nanoplastice și metodele de analiză a acestora și trei capitole experimentale, care abordează în mod progresiv obiectivele propuse.

Capitolul 1 prezintă stadiul actual al cercetărilor în domeniul analizei nanoplasticelor, prin introducerea principalelor surse și a impactului asupra mediului asociate poluării cu nanoplastice, trecerea în revistă a tehnicilor analitice disponibile în prezent pentru detecția acestora și prezentarea principiilor spectroscopiei Raman, ale

spectroscopiei Raman amplificate de suprafață (SERS) și ale substraturilor nanostructurate plasmonice. O atenție deosebită este acordată provocărilor actuale privind detecția și cuantificarea nanoplasticelor, precum și limitărilor metodologiilor analitice existente în contextul cerințelor de reglementare aflate în continuă dezvoltare. Astfel, este fundamentată motivația științifică a prezentei cercetări.

Capitolul 2 investighează influența morfologiei substraturilor plasmonice asupra detecției nanoplasticelor prin SERS, utilizând substraturi de tip film de aur peste nano-sfere (gold film-over-nanosphere - AuFoN), obținute prin litografie coloidală. Prin compararea răspunsului SERS al analiților moleculari cu cel al nanoplasticelor, acest capitol demonstrează că geometriile substraturilor optimizate pentru molecule nu pot fi transferate în mod direct către detecția nanoplasticelor și introduce conceptul de compatibilitate nanoplastic-substrat ca un criteriu esențial în proiectarea substraturilor plasmonice.

Capitolul 3 prezintă fabricarea, optimizarea și evaluarea performanțelor analitice ale unor substraturi plasmonice bazate pe nanostructuri de tip nanobol, cu geometrii ajustabile. Performanțele acestora sunt evaluate în vederea detecției nanoplasticelor de polistiren utilizate ca materiale de referință, precum și a nanoplasticelor de PET relevante din punct de vedere al prezenței lor în mediu. Totodată, este propus un protocol de măsurare dedicat, care demonstrează capacitatea substraturilor dezvoltate de a permite analiza cantitativă a nanoplasticelor de referință.

Capitolul 4 extinde strategiile analitice dezvoltate către micro- și nanoplasticele albastre relevante din punct de vedere al poluării mediului, prin valorificarea răspunsului Raman în condiții de rezonanță al pigmentului de ftalocianină de cupru prezent în plasele de pescuit albastre din polipropilenă, supuse proceselor de degradare în mediul natural. În prima etapă, capitolul demonstrează posibilitatea detectării unor particule individuale de nanoplastic albastru, cu dimensiuni de până la 500 nm, prin spectroscopie Raman în condiții de rezonanță. Ulterior, această abordare este combinată cu substraturi plasmonice optimizate, bazate pe nanostructuri de tip nanobol, în vederea dezvoltării unei platforme de spectroscopie Raman amplificată de suprafață în condiții de rezonanță (Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering - SERRS). Performanțele analitice și potențialul de cuantificare ale metodologiei dezvoltate sunt evaluate utilizând probe de nanoplastic cu caracteristici similare probelor prezente în mediu, evidențiind atât avantajele combinării amplificării prin rezonanță cu amplificarea plasmonică, cât și provocările asociate analizei acestor nanoplastice.

Contribuțiile originale prezentate în această teză constau în demonstrarea faptului că principiile de proiectare a substraturilor nanostructurate plasmonice, stabilite pentru aplicațiile SERS dedicate analiților moleculari, nu pot fi transferate în mod direct către detecția nanoplasticelor. În schimb, dezvoltarea unor substraturi plasmonice eficiente necesită luarea în considerare a caracteristicilor fizice ale particulelor de nanoplastic prezente în probele reale de mediu. Conceptul de compatibilitate nanoplastic-substrat (particle-substrate matching), dezvoltat și investigat pe parcursul acestei teze, reprezintă contribuția științifică centrală a lucrării. În plus, teza prezintă dezvoltarea unor substraturi

plasmonice cu geometrie ajustabilă, bazate pe nanostructuri de tip nanobol, eficiente pentru detecția atât a nanoplasticelor de referință, cât și a celor relevante din punct de vedere al poluării mediului; elaborarea unei metodologii SERS pentru analiza cantitativă a nanoplasticelor de referință; demonstrarea aplicabilității spectroscopiei Raman în condiții de rezonanță pentru detecția nanoplasticelor albastre, supuse degradării naturale, cu dimensiuni de până la 500 nm; precum și dezvoltarea unei platforme SERRS dedicate analizei micro- și nanoplasticelor albastre relevante din punct de vedere al poluării mediului.

CAPITOLUL 1

Tehnici de detecție și aplicabilitatea acestora în analiza nanoplasticelor

1.1 Sursele și impactul poluării cu nanoplastice

Poluarea cu materiale plastice a devenit o provocare majoră la nivel global, ca urmare a creșterii producției de materiale plastice, a consumului pe scară largă și a gestionării necorespunzătoare a deșeurilor [3], [4], [5]. În urma proceselor de degradare sub acțiunea factorilor de mediu, deșeurile plastice de dimensiuni mari se fragmentează treptat, generând particule de microplastic (MPs, cu dimensiuni cuprinse între 1 μm și 1 mm) și nanoplastic (NPs, cu dimensiuni mai mici de 1 μm) [6], [7]. Aceste particule sunt răspândite pe scară largă în ecosistemele marine și de apă dulce, în soluri, sedimente și atmosferă, inclusiv în regiuni izolate, ceea ce demonstrează persistența lor în mediu și capacitatea de transport pe distanțe mari [8], [9], [10], [11]. Identificarea acestora în mediul acvatic, produsele agricole și țesuturile umane ridică îngrijorări cu privire la potențialele efecte asupra ecosistemelor și sănătății umane [12], [13], [14], [15].

Microplasticele pot provoca leziuni fizice, perturbarea proceselor de hrănire, reducerea creșterii și disfuncții reproductive la organismele expuse. Totodată, acestea pot facilita transferul substanțelor chimice periculoase și al agenților patogeni de-a lungul lanțurilor trofice [16], [17], [18]. Cu toate acestea, în ultimii ani, o atenție tot mai mare a fost acordată nanoplasticelor, deoarece dimensiunile lor reduse, suprafața specifică mai mare și reactivitatea fizico-chimică accentuată pot favoriza mobilitatea acestora în mediu și amplifica efectele biologice potențiale [1], [19]. Aceste proprietăți permit nanoplasticelor să rămână în suspensie în mediile acvatice, să interacționeze cu contaminanții din mediu și, potențial, să transporte substanțe toxice [20]. În plus, dimensiunile nanometrice pot facilita traversarea barierelor biologice, favorizând pătrunderea particulelor în celule și acumularea acestora la nivel intracelular [21], [22].

Prin urmare, răspândirea pe scară largă în mediu, toxicitatea și dificultățile asociate detectării nanoplasticelor transformă aceste particule într-o preocupare emergentă în domeniul protecției mediului. Aceste aspecte evidențiază necesitatea aprofundării cercetărilor privind comportamentul nanoplasticelor în mediu, precum și efectele pe termen lung ale acestora asupra ecosistemelor și sănătății umane.

1.2 Metode de referință în analiza nanoplasticului

Analiza nanoplasticelor rămâne o provocare, în principal din cauza absenței unor metodologii analitice standardizate, a dimensiunilor extrem de reduse și a masei scăzute a particulelor, a intensității reduse a semnalelor analitice, precum și a limitărilor tehnicilor convenționale de detecție. În consecință, abundența acestora în mediu poate fi subestimată considerabil [23]. Pentru caracterizarea nanoplasticelor au fost dezvoltate diverse tehnici complementare, care permit investigarea dimensiunii particulelor, a morfologiei, a compoziției chimice și a concentrației acestora [24]. Microscopia electronică (SEM și TEM) și microscopia de forță atomică (AFM) furnizează informații morfologice la rezoluție înaltă, în timp ce tehnici precum împrăștierea dinamică a luminii (DLS), analiza urmăririi nanoparticulelor (NTA - Nanoparticle Tracking Analysis) și

fracționarea prin curgere în câmp (FFF - Field-Flow Fractionation) permit determinarea dimensiunii particulelor, măsurarea concentrației și separarea acestora din probe complexe [25], [26], [27], [28], [29], [30], [31].

În ceea ce privește identificarea chimică, spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) și spectroscopia Raman sunt utilizate pe scară largă ca metode analitice de referință, în timp ce tehnicile bazate pe spectrometria de masă permit identificarea polimerilor și cuantificarea acestora [32], [33], [34]. Cu toate acestea, aceste metode prezintă limitări în ceea ce privește rezoluția spațială sau capacitatea de a furniza simultan informații despre morfologia și numărul particulelor, ceea ce îngreunează caracterizarea eficientă a nanoplasticelor [35]. Pentru a depăși aceste limitări, au fost dezvoltate și aplicate tehnici avansate, precum spectroscopia Raman amplificată de suprafață (SERS - Surface-Enhanced Raman Spectroscopy), spectroscopia Raman amplificată de suprafață cuplată cu microscopia de scanare cu sondă (TERS - Tip-Enhanced Raman Spectroscopy), spectroscopia în infraroșu cuplată cu microscopia de forță atomică (AFM-IR) și spectroscopia în infraroșu prin fototermie optică (O-PTIR), care oferă sensibilitate îmbunătățită și rezoluție spațială ridicată [36], [37], [38], [39]. Dintre aceste abordări, tehnica SERS prezintă un interes deosebit, deoarece amplificarea plasmonică intensifică semnificativ semnalele Raman, permițând identificarea chimică sensibilă a nanoplasticelor chiar și la concentrații foarte scăzute [2], [40], [41].

Performanța tehnicii SERS depinde în mare măsură de substratul activ utilizat, care trebuie să asigure un factor ridicat de amplificare, uniformitate, reproductibilitate, stabilitate, interferențe reduse ale semnalului de fond și un proces de fabricație eficient din punct de vedere al costurilor [42], [43]. Substraturile SERS sunt clasificate, în general, în două categorii: sisteme coloidale și sisteme în stare solidă. Deși nanoparticulele coloidale de aur și argint prezintă avantajul unei preparări simple și pot genera amplificări puternice ale semnalului Raman, substraturile solide oferă o uniformitate mai bună a semnalului, stabilitate și reproductibilitate mare, precum și o compatibilitate mai bună cu analiza cantitativă și monitorizarea de rutină a probelor de mediu [37], [42].

Fabricarea substraturilor solide se bazează pe abordări de tip “top-down”, precum litografia, care permit controlul precis al geometriei nanostructurilor, dar implică adesea costuri ridicate și proceduri complexe, sau pe abordări de tip „bottom-up”, care includ autoasamblarea, litografia coloidală și depunerea electrochimică și oferă alternative mai accesibile din punct de vedere economic și mai ușor de extins la scară largă. Strategiile hibride combină avantajele ambelor abordări [44], [45]. Dezvoltarea unor substraturi solide reproductibile, stabile și compatibile cu procese de fabricație la scară largă este deosebit de importantă pentru creșterea fiabilității analitice și pentru extinderea aplicabilității tehnicii SERS în monitorizarea mediului.

Cu toate acestea, majoritatea abordărilor raportate până în prezent pentru detecția nanoplasticelor prin SERS se află încă în stadiul demonstrațiilor de tip “proof-of-concept”, validarea acestora fiind limitată în cazul nanoplasticelor eterogene și al probelor relevante din punct de vedere al condițiilor reale de mediu. Dezvoltările viitoare

ar trebui să urmărească, cu prioritate, îmbunătățirea sensibilității, reproductibilității și stabilității substraturilor, precum și optimizarea proceselor de fabricație pentru obținerea unor structuri reproductibile la scară largă. În cele din urmă, combinarea proiectării raționale a substraturilor cu metode computaționale avansate reprezintă o direcție esențială pentru consacrarea tehnicii SERS ca platformă analitică standardizată, destinată monitorizării de rutină a nanoplasticelor.

1.3 Provocări și tendințe actuale în detecția nanoplasticelor în contextul reglementărilor în vigoare

Prezența pe scară largă a microplasticelor și nanoplasticelor în mediu, produse alimentare și probe biologice a determinat o creștere a interesului și a evidențiat necesitatea dezvoltării unor metode analitice fiabile. La nivelul Uniunii Europene, Regulamentul (UE) 2023/2055 al Comisiei Europene a introdus restricții privind microparticulele de polimeri sintetici adăugate în mod intenționat, în cadrul regulamentului REACH, în timp ce Directiva (UE) 2020/2184 privind calitatea apei destinate consumului uman a stat la baza adoptării unei metodologii armonizate, bazate pe spectroscopia Raman și spectroscopia în infraroșu, pentru monitorizarea microplasticelor din apa potabilă [46], [47], [48]. Cu toate acestea, măsurile de reglementare actuale vizează în principal microplasticele, nanoplasticele fiind încă excluse din programele de monitorizare de rutină, din cauza absenței unor metode analitice validate. Organizația Mondială a Sănătății (OMS) și Autoritatea Europeană pentru Siguranța Alimentară (EFSA) au identificat dezvoltarea unor metodologii analitice eficiente pentru identificarea și caracterizarea microplasticelor și nanoplasticelor drept o prioritate de cercetare, în vederea evaluării expunerii și a potențialelor riscuri asupra sănătății umane [49], [50].

Dintre tehnicile analitice emergente, SERS a atras un interes considerabil datorită sensibilității ridicate, specificității chimice și potențialului de analiză la nivelul particulelor individuale. Cu toate acestea, aplicabilitatea acestei tehnici în cazul probelor de mediu reale rămâne încă în dezvoltare. În plus, limitările privind reproductibilitatea și comparabilitatea rezultatelor obținute în diferite studii, precum și absența materialelor de referință certificate, a procedurilor standardizate de validare și a studiilor comparative interlaboratoare îngreunează integrarea acestei tehnici în procedurile de monitorizare și în cadrul metodologiilor de reglementare.

În acest context, cercetările actuale se concentrează asupra dezvoltării unor substraturi cu morfologie optimizată care să favorizeze interacțiunile dintre particulele de nanoplastic și substratul plasmonic. În paralel, sunt investigate metode de analiză spectrală bazate pe algoritmi de învățare automată (machine learning), cu scopul de a îmbunătăți identificarea și interpretarea semnalelor analitice. Combinarea platformelor SERS optimizate cu metode automatizate de procesare a datelor reprezintă o direcție esențială pentru creșterea fiabilității rezultatelor și pentru fundamentarea viitoarelor reglementări privind monitorizarea nanoplasticelor.

CAPITOLUL 2

De la optimizarea SERS pentru analiți moleculari la detecția nanoplasticelor: limitări și considerații privind proiectarea substraturilor plasmonice

2.1 Introducere

În acest capitol s-a investigat în ce măsură strategiile de optimizare ale substraturilor nanostructurate SERS dezvoltate pentru detecția analiților moleculari pot fi transpuse în mod direct în identificarea particulelor individuale de nanoplastic. Pentru a răspunde acestei întrebări, au fost fabricate substraturi plasmonice nanostructurate, cu morfologii de suprafață distincte și răspunsuri plasmonice ajustabile, prin combinarea autoasamblării coloidale cu corodarea cu plasmă și depunerea unui strat metalic. În prima parte a capitolului, performanțele substraturilor au fost evaluate prin măsurători SERS în domeniul infraroșu apropiat, utilizând benzentiolul ca moleculă de referință pentru analiza spectroscopică Raman. Pe baza rezultatelor obținute, substraturile au fost ulterior testate pentru detecția particulelor individuale de nanoplastic din polistiren, cu diametre de 300 și 500 nm. Observațiile experimentale au fost completate și susținute prin simulări numerice bazate pe metoda diferențelor finite în domeniul timpului (Finite-Difference Time-Domain - FDTD).

2.2 Metodologia Experimentală

Substraturi SERS având o configurație de nanosfere acoperite cu un strat de Aur (AuFoN) au fost fabricate prin litografie coloidală. În prima etapă, nanosfere de polistiren (PS), cu diametrul de 460 nm, au fost autoasamblate la interfața aer-apă și transferate pe plăci de PS. Ulterior, rețelele de nanosfere au fost supuse corodării în plasmă de aer, timp de 150 sau 270 s, pentru obținerea unor morfologii distincte. În continuare, prin metoda depunerii fizice din fază de vapori, utilizând tehnica evaporării cu fascicul de electroni, a fost depus un film de aur cu grosimea de 150 nm, rezultând trei tipuri de substraturi: AuFoN, AuFoEN-150 și AuFoEN-270. Morfologia acestora a fost caracterizată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), iar analiza imaginilor obținute a fost realizată cu ajutorul programului *ImageJ*. Răspunsul optic al substraturilor a fost evaluat prin spectroscopie de reflexie speculară.

Performanțele de amplificare ale substraturilor au fost investigate prin măsurători SERS in intervalul spectral 710 - 850 nm, utilizând benzentiolul ca moleculă de referință pentru spectroscopia Raman. Aceste măsurători au permis determinarea factorilor de amplificare SERS. În plus, substratul AuFoEN-270 a fost evaluat pentru detecția tiabendazolului, utilizând un spectrometru Raman confocal. Experimentele privind detecția nanoplasticelor au fost efectuate cu particule monodisperse de polistiren, cu diametre de 300 și 500 nm. După centrifugare și spălare, particulele au fost redispersate în etanol și depuse pe substraturile AuFoN și AuFoEN-270 tratate cu UV-ozon, utilizând sticla ca substrat de referință. Spectrele Raman și SERS ale particulelor individuale de nanoplastic au fost colectate folosind o lungime de undă de excitație de 785 nm.

În etapa finală, au fost realizate simulări prin metoda FDTD, utilizând programul *Ansys Lumerical*, pentru investigarea distribuției câmpului electromagnetic în vecinătatea structurilor AuFoN și AuFoEN-270, atât în absența, cât și în prezența particulelor de

nanoplastic PS cu diametre de 100, 300 și 500 nm. Simulările au fost efectuate la o lungime de undă de 785 nm. De asemenea, au fost calculate valorile medii ale intensității câmpului electric pe suprafața substratului și în volumul particulelor. Abordarea integrată, experimentală și computațională, a permis evaluarea influenței morfologiei substraturilor, a amplificării plasmonice și a interacțiunilor particulă-substrat asupra performanțelor detecției nanoplasticelor prin spectroscopie SERS.

2.3 Rezultate și Discuții

2.3.1 Caracterizarea substraturilor SERS

Substraturile SERS AuFoN au fost fabricate în vederea investigării influenței morfologiei suprafeței asupra performanțelor spectroscopice SERS. Analiza prin microscopie SEM a evidențiat faptul că procesul de corodare în plasmă determină reducerea diametrului nanosferelor și creșterea distanței dintre particule, precum și a rugozității suprafeței, conducând la obținerea unei structuri cvasi-tridimensionale (3D). Dintre substraturile investigate, AuFoEN-270 a prezentat cea mai mare rugozitate a suprafeței, caracteristică ce poate favoriza formarea zonelor unde campul electromagnetic este amplificat (hot spots) și, implicit, amplificarea locală a semnalului Raman. Măsurătorile de reflectanță optică au evidențiat, de asemenea, faptul că, corodarea în plasmă modifică răspunsul plasmonic al substraturilor, proprietățile optice ale acestora permițând excitarea SERS într-un interval spectral care acoperă domeniul vizibil și infraroșu apropiat.

Performanțele SERS ale substraturilor fabricate au fost evaluate utilizând benzentiolul (BT) ca moleculă test pentru spectroscopia Raman. Toate substraturile au prezentat benzile vibraționale caracteristice BT, în timp ce factorii de amplificare calculați au crescut odată cu creșterea lungimii de undă de excitație în intervalul investigat. Substratul AuFoEN-270 a înregistrat cea mai puternică amplificare, acest rezultat fiind atribuit rugozității mai ridicate și morfologiei cvasi-tridimensionale. Cu toate acestea, reproductibilitatea semnalului a scăzut odată cu creșterea timpului de corodare. Testele ulterioare, efectuate utilizând tiabendazolul (TBZ), au evidențiat amprente spectrale Raman caracteristice și o reproductibilitate bună a semnalului de la un punct de măsurare la altul. Analiza cantitativă a permis obținerea unei curbe de calibrare cu un coeficient de corelație liniară $R^2 = 0,97$ și o limită de detecție (LOD) de aproximativ $2 \cdot 10^{-7}$ M. Aceste rezultate demonstrează potențialul substratului AuFoEN-270 pentru detecția moleculară cu sensibilitate ridicată și evidențiază importanța morfologiei substratului în optimizarea performanțelor SERS.

2.3.2 Perfomanța SERS ale substraturilor optimizate pentru detecția nanopalsticelor

În urma optimizării substraturilor SERS pentru analiza analiților moleculari, a fost investigată aplicabilitatea substraturilor AuFoN și AuFoEN-270 pentru detecția particulelor de nanoplastic de polistiren, cu diametre de 300 și 500 nm. Rezultatele obținute (Fig. 2.1 a și b) au evidențiat faptul că substratul AuFoN permite obținerea unor semnale Raman caracteristice polistirenului, bine definite, inclusiv benzi intense în jurul valorilor de 1003 și 1033 cm^{-1}, atribuite modurilor de întindere simetrică de tip respirație (breathing mode) al inelului benzenic și deformărilor legăturilor C-H [51], [52].

Rezultatele au arătat că, intensitatea semnalului SERS a fost mai ridicată în cazul particulelor cu dimensiunea de 500 nm. În schimb, substratul AuFoEN-270 a generat semnale considerabil mai slabe, în ciuda performanței superioare demonstrate de acesta în detecția SERS a benzentiolului. Imaginile SEM prezentate în Fig. 2.1 c și d au evidențiat acumularea preferențială a nanoparticulelor în regiunile interstițiale dintre trei nanosfere învecinate, pentru ambele tipuri de substraturi.

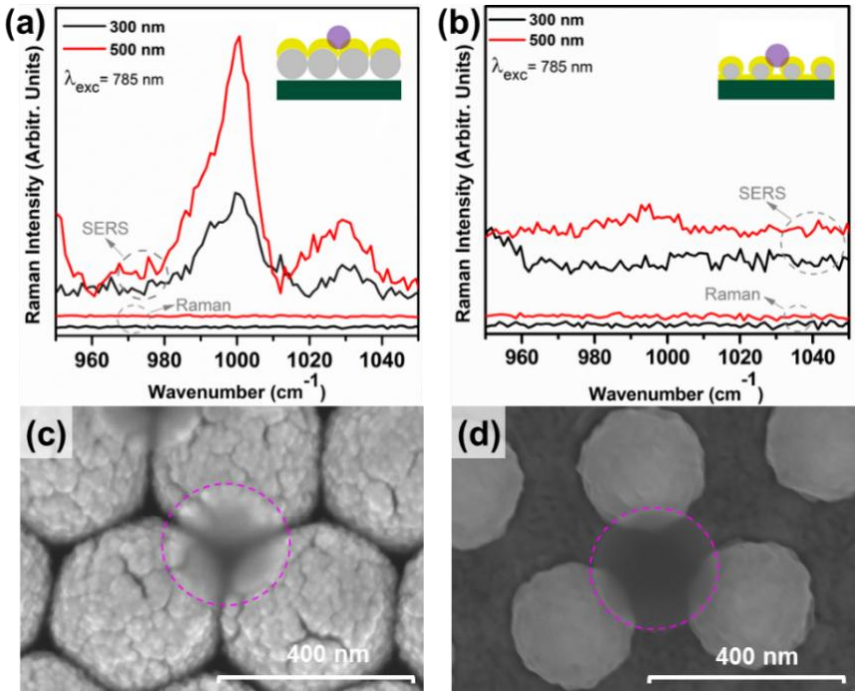


Figura 2.1. Spectrele SERS medii ale particulelor individuale de nanoplastic din polistiren (PS SNPs), cu diametre de 300 nm și 500 nm, depuse pe substraturile **(a)** AuFoN și **(b)** AuFoEN, respectiv, comparativ cu spectrele Raman ale particulelor de PS SNPs de 300 nm și 500 nm depuse pe lamele de sticlă (excitație la 785 nm). Imagini SEM ale particulelor individuale de PS SNPs cu diametrul de 300 nm, dispersate pe substraturile **(c)** AuFoN și **(d)** AuFoEN-270, respectiv. Adaptat după: I. Cârdan, V. Zani, A. Maria, M. Gherman, R. Signorini, R. Pilot and C. Farcău. From molecular to nanoplastic SERS detection: insights into the role of analytes in plasmonic substrate design. Nanoscale, 2025, 17 (44), 25680-25690 [53].

Aceste rezultate sugerează că performanța SERS în cazul detecției nanoplasticelor nu este determinată exclusiv de amplificarea electromagnetică, ci depinde și de dimensiunea particulelor, morfologia substratului, precum și de interacțiunea spațială dintre particulele analizate și nanostructurile metalice. Prin urmare, substraturile optimizate pentru detecția analiților moleculari nu asigură în mod necesar și performanțe optime în analiza nanoplasticelor, ceea ce evidențiază importanța fabricării și optimizării substraturilor SERS în funcție de aplicația specifică vizată.

2.3.3 Interpretarea performanței SERS pentru analiți moleculari și nanoplastice pe baza simulărilor FDTD

Spre deosebire de moleculele de dimensiuni mici, care se pot adsorbi direct pe suprafețele metalice și pot accesa zonele cu amplificare electromagnetică intensă, nanoplasticele interacționează cu substratul printr-o suprafață de contact limitată. Astfel, eficiența detecției SERS depinde în mare măsură de distribuția câmpului electric amplificat în interiorul particulelor. Pentru investigarea acestui aspect, au fost realizate simulări tridimensionale prin metoda FDTD, utilizând particule de polistiren cu diametre de 300 și 500 nm, plasate pe substraturi de sticlă, si pe substarturile SERS, AuFoN și AuFoEN-270.

Rezultatele au arătat că substratul AuFoN generează un câmp electric mai intens și distribuit mai uniform în volumul particulelor, comparativ cu AuFoEN-270, în ciuda unor valori similare ale amplificării câmpului la suprafața substraturilor neacoperite cu particule. Calculele intensității medii a câmpului electric și ale factorilor de amplificare estimați au confirmat performanța superioară a AuFoN, în special pentru particulele de dimensiuni mai mici. Simulările suplimentare, care au vizat particule cu diametre de 100, 300 și 500 nm, precum și influența corodării substratului și a grosimii filmului de aur (50 și 150 nm), au evidențiat importanța compatibilității geometrice dintre nanoplastic și substrat.

În ansamblu, rezultatele demonstrează că optimizarea substraturilor SERS trebuie adaptată tipului de analit investigat. Astfel, AuFoEN-270 este mai eficient pentru moleculele de dimensiuni mici, datorită zonelor de amplificare electromagnetică (hotspots) localizate la suprafață, în timp ce AuFoN oferă performanțe superioare pentru detecția nanoplasticelor, prin amplificarea câmpului electric în volumul particulelor. Aceste observații evidențiază rolul dimensiunii particulelor, al morfologiei substratului și al grosimii filmului de aur în dezvoltarea platformelor SERS pentru detecția nanoplasticelor.

CAPITOLUL 3

Substraturi plasmonice structurate cu rețea de nanoboluri pentru detecția nanoplasticelor prin SERS

3.1 Introducere

Capitolul anterior a evidențiat faptul că optimizarea substraturilor SERS utilizând analiți moleculari nu asigură în mod necesar performanțe optime în analiza nanoplasticelor, întrucât amplificarea semnalului este influențată și de dimensiunea particulelor, morfologia substratului, suprafața de contact și interacțiunea acestora cu câmpurile electromagnetice localizate. Pentru a aborda aceste aspecte, în acest capitol sunt investigate substraturi plasmonice structurate cu rețea de nanoboluri, obținute prin autoasamblare coloidală și litografie "soft". Morfologia acestora favorizează acumularea particulelor, iar absența nanosferelor de polistiren în componența substratului elimină posibilitatea interferențelor generate de materialul polimeric. În plus, dimensiunile nanobolurilor pot fi ajustate în funcție de matrița utlizată, permițând totodată controlul răspunsului plasmonic.

Performanța substraturilor este evaluată utilizând nanopalstic cu un grad diferit de complexitate, pornind de la nanoplastice monodisperse de polistiren, continuând cu particule neregulate de PET și, în final, prin realizarea unor măsurători cantitative. Prin modificarea geometriei nanobolurilor și a grosimii stratului metalic, rezonanța plasmonică de suprafață localizată poate fi ajustată astfel încât să corespundă lungimii de undă de excitație. Această abordare permite investigarea sistematică a factorilor care influențează amplificarea semnalului SERS și contribuie la dezvoltarea unor substraturi optimizate pentru detecția nanoplasticelor.

3.2 Metodologia Experimentală

Metodologia experimentală a inclus fabricarea și caracterizarea substraturilor plasmonice de tip nanobol destinate detecției SERS, prepararea probelor de nanoplastic de referință și a celor relevante din punct de vedere al contaminării mediului, precum și evaluarea performanței substraturilor pentru detecția și cuantificarea nanoplasticelor.

Substraturile SERS au fost fabricate printr-o metodă hibridă, bazată pe utilizarea matrițelor coloidale și litografie "soft". Sferele de polistiren, cu diametre de 600 și 750 nm, au fost organizate în rețele ordonate, compacte, prin autoasamblare convectivă. Ulterior, aceste structuri au fost replicate în polidimetilsiloxan (PDMS), prin turnarea și întărirea elastomerului la 80 °C, timp de 2 ore, obținându-se replici negative cu structuri de tip nanoboluri hexagonale. Replicile au fost apoi acoperite prin metoda depunerii fizice din fază de vapori, utilizând tehnica evaporării cu fascicul de electroni, cu un strat de titan de 3 nm, cu rol de adeziune, și un strat metalic de aur de 100 nm sau de argint de 120 nm. Astfel, au fost obținute patru tipuri de substraturi: Au-NBL^{600}, Ag-NBL^{600}, Au-NBL^{750} și Ag-NBL^{750}.

Nanoparticulele de polistiren utilizate ca probe de referință, cu diametre de 100, 300 și 500 nm, au fost supuse unor procese de centrifugări repetate și spălări cu etanol, și unui proces cu ultrasunete pentru asigurarea unei dispersii corespunzătoare. Nanoplasticele de tip PET, relevante din punct de vedere al contaminării mediului, au fost

obținute din sticle PET uzate, printr-un proces de mărunțire criogenică, măcinare, filtrare și evaporare a solventului, conform unui protocol publicat anterior [54].

Măsurătorile Raman și SERS au fost realizate cu ajutorul unui spectrometru Raman confocal Renishaw inVia Reflex. Nanoparticulele individuale de PS au fost analizate atât pe substrat de sticlă, cât și pe substraturile Au-NBL^{600} și Au-NBL^{750}, utilizând o lungime de undă de excitație de 632.8 nm, un obiectiv 100x, un timp de achiziție de 40 s și o putere laser de 1.7 mW. De asemenea, au fost efectuate măsurători SERS prin scanare pentru particulele de PS cu diametre de 300 și 500 nm. Nanoplasticele de PET au fost investigate utilizând substraturi de aur și argint, la o lungime de undă de excitație de 532 nm, cu un timp de achiziție de 10 s și o putere laser de 20 mW. Factorii de amplificare analitică (AEF) au fost calculați conform definiției convenționale [43], fiind introdus și un factor de amplificare analitică per particulă (AEF^{P}), pentru evaluarea amplificării obținute în cazul particulelor individuale de nanoplastic.

În final, analiza cantitativă a fost realizată utilizând particule de PS cu diametrul de 500 nm, la concentrații de 200, 100, 20 și 2 μg/mL. Probele au fost depuse pe substratul Ag-NBL^{600} și analizate prin măsurători de scanare SERS, utilizând o lungime de undă de excitație de 532 nm.

3.3 Resultate și Discuții

3.3.1 Caracterizarea structurală și plasmonică a substraturilor cu rețeade nanoboluri

Proprietățile structurale și optice ale substraturilor SERS fabricate pe bază de nanoboluri au fost investigate pentru evaluarea aplicabilității acestora în detecția nanoplasticelor. Analizele prin microscopie optică și microscopie SEM au confirmat reproducerea cu succes a morfologiei matrițelor în replicile de PDMS.

Imaginile SEM au evidențiat formarea unor structuri de tip nanobol bine ordonate, după depunerea stratului metalic. Diametrul mediu al nanobolurilor a fost de 445 ± 2 nm pentru substraturile obținute utilizând sfere de PS de 600 nm și de 552 ± 5 nm pentru cele fabricate cu sfere de 750 nm. Măsurătorile de reflectanță au evidențiat două caracteristici spectrale principale, asociate răspunsului plasmonic al substraturilor.

În ansamblu, rezultatele demonstrează că metoda de fabricație permite obținerea unor substraturi SERS cu structuri ordonate de tip nanobol și proprietăți structurale și optice reglabile. Morfologia specifică a acestora poate favoriza acumularea particulelor de nanoplastic în interiorul nanobolurilor și în zonele adiacente, facilitând astfel interacțiunea acestora cu regiunile active SERS și contribuind la îmbunătățirea detecției.

3.3.2 Influența dimensiunii particulelor și a geometriei substratului asupra detecției nanoplasticelor de PS de referință prin SERS

Influența dimensiunii particulelor de nanoplastic și a morfologiei substratului asupra performanței SERS a fost investigată utilizând nanoparticule comerciale de

polistiren, cu diametre de 100, 300 și 500 nm, depuse pe substraturile Au-NBL^{600} și Au-NBL^{750}. Pentru a permite compararea răspunsurilor obținute, măsurătorile au fost efectuate în condiții experimentale identice. Ambele substraturi au generat semnale SERS detectabile, confirmând aplicabilitatea acestora pentru detecția nanoplasticelor. S-a observat că intensitatea absolută a semnalelor SERS crește, în general, odată cu dimensiunea particulelor, în special în cazul substratului Au-NBL^{750} (Fig. 3.1). În schimb, AEF^{P} a prezentat, în general, o tendință inversă, particulele de dimensiuni mai mici evidențiind o eficiență de amplificare mai ridicată.

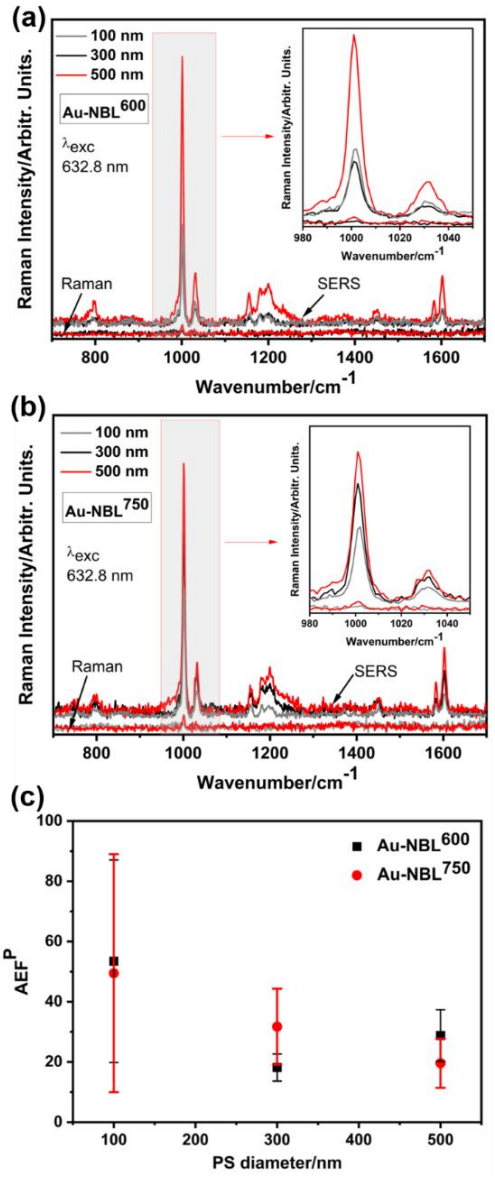


Figura 3.1. Spectrele SERS ale nanoplasticelor de PS, cu diametre de 100, 300 și 500 nm, obținute cu cele două substraturi de tip nanobol: **(a)** Au-NBL^{600} și **(b)** Au-NBL^{750}. Spectrele Raman ale nanoplasticelor de PS cu diametre de 300 și 500 nm sunt de asemenea incluse. **(c)** Variația factorului de amplificare analitică per particulă (AEF^{P}) în funcție de diametrul particulelor de PS, pentru cele două substraturi.

Acest comportament poate fi explicat prin distribuția puternic localizată a câmpului electromagnetic în vecinătatea suprafeței metalice și în interiorul structurilor de tip nanobol [55]. În cazul particulelor mai mari, doar o fracțiune din volumul acestora se află în regiunile cu amplificare electromagnetică intensă, în timp ce particulele mai mici pot interacționa mai eficient cu zonele active SERS. De asemenea, măsurătorile de scanare SERS și analiza SEM-EDX au evidențiat faptul că poziționarea particulelor în interiorul nanobolurilor influențează atât intensitatea semnalului, cât și reproductibilitatea măsurătorilor. Astfel, particulele mai mici pot ocupa mai eficient cavitățile, în timp ce particulele mai mari se pot extinde dincolo de regiunile cu amplificare electromagnetică intensă.

Rezultatele prezentate în Fig. 3.1 evidențiază legătura dintre dimensiunea particulelor, geometria substratului, intensitatea semnalului SERS și valoarea AEF^P. Aceste observații demonstrează că detecția eficientă a nanoplasticelor depinde atât de dimensiunea particulelor, cât și de interacțiunea spațială a acestora cu substratul nanostructurat. Pentru clarificarea influenței poziționării și confinării particulelor în interiorul nanobolurilor, sunt necesare investigații suplimentare prin simulări electromagnetice.

3.3.3 Detecția nanoplasticelor de PET relevante pentru contaminarea mediului

Aplicabilitatea substraturilor SERS de tip nanobol a fost evaluată în continuare utilizând nanoplastice de PET relevante pentru contaminarea mediului, obținute prin fragmentarea mecanică a sticlelor PET. Spre deosebire de nanoparticulele sferice și monodisperse de polistiren, particulele de PET au prezentat forme neregulate și o distribuție largă a dimensiunilor, caracteristici confirmate din imaginile SEM.

Pentru investigarea influenței materialului plasmonic, nanoplasticele de PET au fost analizate utilizând substraturile $Au\text{-}NBL^{600}$ și $Ag\text{-}NBL^{600}$, care prezintă aceeași morfologie, dar diferă prin natura stratului metalic. Ambele substraturi au generat benzi Raman caracteristice PET, situate în jurul valorilor de 1613 și 1725 cm^{-1}, atribuite vibrației inelului aromatic și, respectiv, vibrației de întindere a grupării carbonil din ester [56], [57]. Factorii de amplificare analitică per particulă calculați au fost de 4.0 ± 2.3 pentru $Au\text{-}NBL^{600}$ și 8.5 ± 5.9 pentru $Ag\text{-}NBL^{600}$.

Deși substratul $Ag\text{-}NBL^{600}$ a prezentat o eficiență de amplificare mai ridicată, acesta a evidențiat și o variabilitate considerabilă a măsurătorilor. Acest comportament poate fi atribuit morfologiei neregulate a particulelor de PET, care determină diferențe în suprafața de contact, orientarea particulelor și distanța față de zonele cu amplificare electromagnetică intensă (hotspots). Prin comparație cu nanoparticulele sferice de PS, particulele de PET beneficiază astfel de o amplificare mai puțin uniformă, ceea ce conduce la valori AEF^P mai reduse și mai variabile.

În ansamblu, rezultatele demonstrează că substraturile de tip nanobol acoperite cu argint oferă performanțe SERS superioare pentru detecția nanoplasticelor de PET la o lungime de undă de excitație de 532 nm. Totodată, acestea evidențiază importanța morfologiei particulelor și a interacțiunii dintre particule și substrat. Rezultatele subliniază necesitatea validării metodelor de detecție SERS utilizând nanoplastice relevante pentru mediul înconjurător, deoarece particulele sferice de referință nu reproduc în totalitate complexitatea și provocările analitice asociate probelor reale din mediu.

3.3.4 Analiza SERS cantitativă a nanoplasticelor de PS

Performanța cantitativă a platformei SERS bazate pe substraturi de tip nanobol a fost evaluată utilizând nanoplastice de PS cu diametrul de 500 nm și substratul Ag-NBL6^{600}, selectat datorită răspunsului său plasmonic în regiunea spectrală verde, corespunzătoare lungimii de undă de excitație de 532 nm. Pentru optimizarea analizei, a fost dezvoltat un protocol experimental care combină utilizarea unui volum redus de probă (0,5 µL), proprietățile hidrofobe ale substratului și efectuarea scanării SERS pe o suprafață extinsă, permițând analizarea unui număr cât mai mare de particule într-un timp de achiziție rezonabil.

Intensitatea medie a semnalului SERS a crescut odată cu concentrația particulelor de PS, iar integrarea benzii Raman caracteristice, situată în jurul valorii de 1000 cm^{-1}, a evidențiat un răspuns liniar în intervalul de concentrații investigat, fiind posibilă detecția particulelor până la o concentrație de 2 µg/mL (Fig. 3.2).

Aceste rezultate confirmă potențialul substratului Ag-NBL^{600} pentru analiza cantitativă a nanoplasticelor și evidențiază importanța optimizării atât a proprietăților substratului, cât și a condițiilor experimentale. În ansamblu, substraturile de tip nanobol reprezintă o platformă versatilă pentru detecția cantitativă a nanoplasticelor prin SERS, cu posibilități de adaptare la o gamă largă de aplicații analitice.

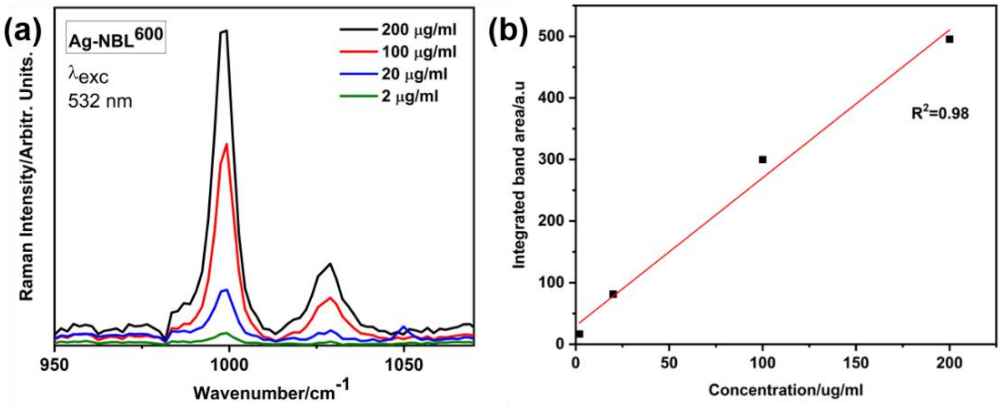


Figura 3.2. (a) Spectrele SERS medii ale suspensiei de particule de PS cu diametrul de 500 nm, la diferite concentrații; **(b)** aria integrată a benzii Raman situate în jurul valorii de 1000 cm^{-1}, în funcție de concentrația particulelor de PS.

CAPITOLUL 4

Abundența plasticului albastru, de la macro- la nanoplastic: metode de detecție și cuantificare

4.1 Introducere

În acest capitol s-au investigat metode bazate pe spectroscopia Raman pentru identificarea și cuantificarea materialelor plastice albastre care conțin ftalocianină de cupru (CuPc/PB15), în diferite categorii dimensionale. Într-o primă etapă, spectroscopia Raman de rezonanță (RR) a fost utilizată pentru identificarea nanoplasticelor albastre provenite din degradarea naturală a unor fragmente de plase de pescuit vechi de aproximativ 20 de ani, fiind detectate particule cu dimensiuni de până la 500 nm. Aceste rezultate demonstrează potențialul semnalului caracteristic pigmentului albastru PB15 de a fi utilizat ca marker pentru detecția materialelor plastice în probe de mediu. Ulterior, pentru creșterea sensibilității detecției, semnalul Raman de rezonanță a CuPc a fost combinat cu substraturi SERS de tip nanobol. Performanța acestor substraturi a fost evaluată prin analiza individuală a particulelor albastre. În continuare, a fost dezvoltat un protocol de cuantificare utilizând microplastice și nanoplastice albastre obținute prin măcinare mecanică cu bile (ball milling). În ansamblu, studiul stabilește strategii complementare bazate pe spectroscopia Raman pentru detecția nanoplasticelor albastre și evidențiază, totodată, provocările asociate cuantificării acestora în probe de mediu eterogene.

4.2 Detecția nanoplasticelor albastre relevante pentru mediu prin spectroscopie Raman de rezonanță

4.2.1 Metodologia Experimentală

Pigmentul de ftalocianină de cupru (CuPc), sintetizat la Universitatea Babeș-Bolyai, a fost investigat împreună cu alte materiale plastice albastre, reprezentative pentru diferite categorii dimensionale, de la macroplastice la microplastice. Colecția de macroplastice a cuprins 26 de obiecte de culoare albastră și verde, supuse proceselor naturale de degradare, aparținând următoarelor tipuri de polimeri: polietilenă de joasă densitate (LDPE), polietilenă de înaltă densitate (HDPE), polipropilenă (PP) și polistiren (PS). De asemenea, au fost colectate 81 de particule de microplastic albastru din ape de izvor și de râu din România [58], [59], [60]. În plus, au fost analizate filamente albastre provenite din plase de pescuit, recuperate din Golful Bistrina în iunie 2019. Se estimează că acestea au fost supuse unui proces de degradare marină de aproximativ 15 de ani, fiind foarte fragile și fragmentându-se în pulbere fină de culoare albastră, cel mai probabil ca urmare a expunerii îndelungate la factorii de degradare din mediul marin. Pigmentul CuPc și probele de materiale plastice albastre au fost caracterizate cu ajutorul unui spectrometru Raman confocal Renishaw InVia Reflex. Măsurătorile au fost realizate utilizând lungimi de undă de excitație de 785, 632.8 și 532 nm, iar puterea laserului și parametrii de achiziție au fost adaptați în funcție de specificul fiecărui experiment. Pentru pulberea albastră rezultată în urma fragmentării naturale a plaselor de pescuit, analiza micro-Raman a fost efectuată utilizând o lungime de undă de excitație de 632.8 nm și un obiectiv cu mărirea de 100x (NA = 0.9). Această configurație a permis identificarea unor fragmente albastre de dimensiuni extrem de reduse.

4.2.2 Rezultate și Discuții

4.2.2.1 Caracterizarea spectroscopică a pigmentului CuPc

Spectrul de absorbție UV-Vis al ftalocianinei de cupru (CuPc), cunoscută și sub denumirea de "Pigment Blue 15" (PB15), prezintă o bandă B în regiunea ultravioletă apropiată și o bandă Q în regiunea vizibilă, cu maxime de absorbție în jurul valorilor de 611, 645 și 718 nm, atribuite tranzițiilor electronice de tip $\pi \rightarrow \pi^*$ [61], [62]. Pentru investigarea efectului Raman de rezonanță (RR), pigmentul CuPc a fost analizat utilizând lungimi de undă de excitație de 532, 632.8 și 785 nm. După cum se observă în Fig. 4.1, excitația la 632.8 nm a determinat o amplificare pronunțată a benzilor caracteristice pigmentului, situate la 951, 1107, 1305 și 1452 cm^{-1}, atribuite vibrațiilor cromoforului CuPc [63], [64]. Cea mai intensă bandă, observată pentru toate lungimile de undă de excitație, a fost identificată la 1528 cm^{-1} și corespunde vibrației de întindere a legăturii C–N–C. Aceste rezultate confirmă faptul că excitația în domeniul roșu al spectrului vizibil asigură o amplificare selectivă a semnăturii Raman caracteristice pigmentului PB15.

Ulterior, a fost investigată influența lungimii de undă de excitație asupra identificării pigmentului în materialele plastice albastre, prin analiza unor probe albastre de macroplastic. În funcție de contribuția relativă a semnalelor provenite de la pigment și de la matricea polimerică, au fost observate trei tipuri de comportament spectral. În cazul excitației la 632.8 nm, semnalele caracteristice pigmentului au predominat, în general, în timp ce utilizarea lungimii de undă de 785 nm a permis evidențierea frecventă a unor benzi suplimentare, specifice polimerilor. Măsurătorile efectuate la 532 nm au fost adesea afectate de fluorescență, ceea ce a îngreunat interpretarea spectrelor.

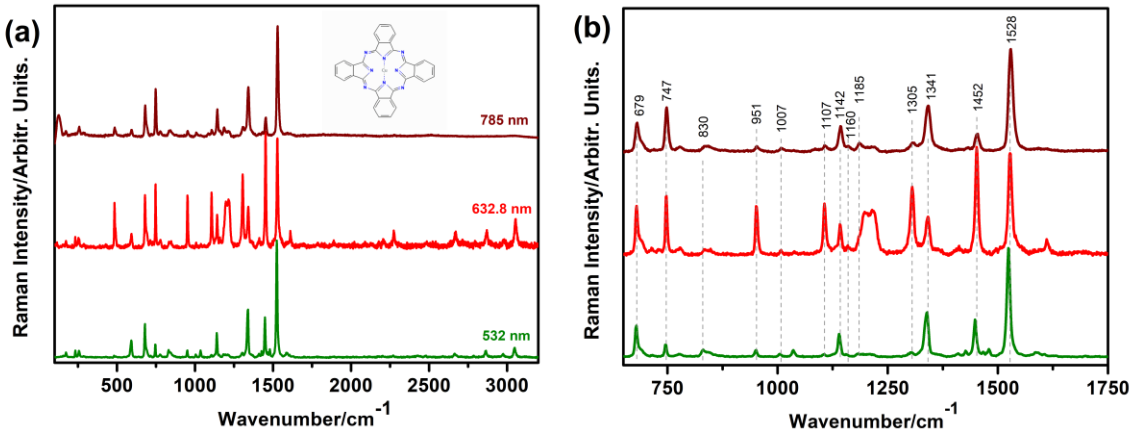


Figura 4.1. Spectrele Raman ale pigmentului CuPc înregistrate la trei lungimi de undă de excitație: 532 nm, 632.8 nm și 785 nm, în intervalele spectrale **(a)** 100-3200 cm^{-1} și **(b)** 600-1750 cm^{-1}. Imaginea inserată prezintă structura moleculară a CuPc. Adaptat după I. Cârdan, I. Nesterovschi, L. Barbu-Tudoran & S. C. Pînzaru. Blue micro-/nanoplastics abundance in the environment: a double threat as a Trojan horse for a plastic-Cu-phthalocyanine pigment and an opportunity for nanoplastic detection via micro-Raman spectroscopy. Environ Sci Nano. 2025; 12 (4), 2357–2370 [65].

Diferențele observate între punctele de măsurare au indicat, de asemenea, o distribuție neomogenă a pigmentului în anumite matrici polimerice, sugerând că fragmentele de plastic pot conține predominant pigment, matrice polimerică sau o combinație a celor două componente.

În ansamblu, excitația la 632.8 nm s-a dovedit a fi cea mai fiabilă pentru detecția pigmentului PB15, datorită amplificării prin efect Raman de rezonanță. Totuși, intensitatea ridicată a semnalului pigmentului poate masca benzile caracteristice polimerilor, îngreunând identificarea acestora. Prin urmare, măsurătorile complementare la 785 nm pot contribui la evidențierea caracteristicilor matricei polimerice, în timp ce fondul de fluorescență asociat excitației la 532 nm limitează aplicabilitatea acestei lungimi de undă.

4.2.2.2 Caracterizarea macro- și a microplasticleor albastre

Un total de 107 probe de materiale plastice albastre și verzi, dintre care 26 de macroplastice și 81 de microplastice colectate din surse de mediu, au fost analizate prin spectroscopie micro-Raman, utilizând o lungime de undă de excitație de 785 nm, în vederea investigării prezenței pigmentului PB15 și a influenței acestuia asupra identificării polimerilor. Dintre macroplastice, 21 de probe au prezentat benzi Raman caracteristice pigmentului PB15, concomitent cu semnale specifice polimerilor, indicând încorporarea pigmentului în matricea plastică. PB15 a fost identificat în toate probele de polipropilenă (PP) analizate, precum și în toate obiectele de culoare verde și turcoaz, în timp ce cinci probe albastre nu au prezentat o semnătură spectrală detectabilă a pigmentului. Caracteristicile spectrale ale acestuia au variat în funcție de tipul de polimer și de proba analizată, parțial ca urmare a suprapunerii benzilor Raman. Benzile PB15 identificate cu cea mai mare consecvență au fost cele situate la 748 și 1528 cm^{-1}, reprezentând un indicator spectral util pentru detecția pigmentului.

În ceea ce privește cele 81 de microplastice analizate, 41 (51%) au prezentat semnale caracteristice pigmentului PB15. În numeroase cazuri, benzile pigmentului au dominat spectrele, în timp ce semnalele specifice polimerilor au fost slab reprezentate sau absente, împiedicând identificarea fiabilă a compoziției polimerice. Microplasticele provenite din apele de izvor și din cele de râu au prezentat profile spectrale diferite pentru PB15, inclusiv variații ale intensității benzilor și ușoare deplasări ale poziției acestora, care ar putea indica modificări ale caracteristicilor pigmentului. De asemenea, a fost investigată posibila interferență a biofilmelor, având în vedere că semnalele Raman caracteristice carotenoizilor se pot suprapune peste banda principală a pigmentului PB15.

În ansamblu, rezultatele demonstrează că pigmentul PB15 poate constitui un indicator spectral Raman util pentru detecția microplasticelor albastre și verzi, inclusiv în situațiile în care compoziția polimerică a acestora nu poate fi determinată. Semnătura spectrală caracteristică a pigmentului oferă perspective promițătoare pentru monitorizarea contaminării cu materiale plastice și a proceselor de degradare a acestora în sistemele de mediu, în special prin combinarea cu lungimi de undă de excitație complementare și tehnici Raman avansate.

4.2.2.3 Detecția nanoplasticelor albastre prin spectroscopie Raman de rezonanță

Posibilitatea detecției nanoplasticelor albastre relevante pentru mediu, pe baza semnăturii spectrale Raman de rezonanță a pigmentului PB15, a fost investigată utilizând proba de polipropilenă PP-BL-003, supusă unui proces natural de degradare. După aproximativ 20 de ani de expunere la mediul marin și depozitare ulterioară, materialul a devenit extrem de susceptibil la fragmentare, generând particule de dimensiuni micro- și nanometrice. Ulterior, particulele individuale au fost analizate prin spectroscopie micro-Raman, iar diametrul Feret minim al acestora a fost estimat utilizând programul *ImageJ*.

Particulele de plastic cu diametre medii de aproximativ 500 și 800 nm au fost detectate cu succes prin spectroscopia Raman de rezonanță, spectrele acestora prezentând benzile Raman caracteristice pigmentului PB15, în timp ce semnalul specific polipropilenei nu a putut fi detectat. Acest rezultat demonstrează că amplificarea prin efect Raman de rezonanță permite detecția materialelor plastice albastre submicrometrice pe baza semnăturii spectrale a pigmentului. În schimb, alte particule din domeniul micrometric au prezentat exclusiv semnale caracteristice polipropilenei, confirmând distribuția neomogenă a pigmentului în matricea polimerică. Analizele SEM-EDX au susținut suplimentar această variabilitate, evidențiind diferențe între particule în ceea ce privește raportul dintre conținutul de carbon și cel de cupru.

Măsurătorile efectuate la diferite lungimi de undă de excitație au arătat că excitația la 785 nm nu a permis detecția eficientă a particulelor cu dimensiuni de aproximativ 1 μm sau mai mici, în timp ce excitația la 632.8 nm a asigurat un semnal intens al pigmentului pentru particulele plastice submicrometrice. În schimb, utilizarea lungimii de undă de 532 nm a permis evidențierea mai echilibrată a semnalelor provenite atât de la pigment, cât și de la polimer. Însă, datorită posibilelor interferențe cauzate de fluorescență la această lungime de undă, excitația la 632.8 nm s-a dovedit a fi o abordare mai practică pentru identificarea nanoplasticelor care conțin PB15.

În concluzie, rezultatele evidențiază potențialul pigmentului PB15 ca indicator spectral pentru detecția și monitorizarea micro- și nanoplasticelor albastre provenite din degradarea materialelor plastice din mediu, inclusiv în studiile privind preluarea acestora de către organismele vii și evoluția lor în sistemele biologice. De asemenea, acestea subliniază importanța materialelor plastice care conțin pigmenți ca vectori pentru transportul aditivilor chimici, ale căror efecte asupra mediului și organismelor vii necesită investigații suplimentare.

4.3 Detecția și cuantificarea microplasticelor și nanoplasticelor albastre relevante pentru mediu prin spectroscopie SERRS, utilizând substraturi plasmonice de tip nanobol

4.3.1 Metodologia Experimentală

Substraturile plasmonice SERS de tip nanobol au fost fabricate printr-o abordare bazată pe litografia coloidală și litografia “soft”, descrisă în Capitolul 3. Au fost investigate două seturi

de microplastice și nanoplastice albastre: particule provenite din plase de pescuit albastre degradate, supuse degradării naturale în mediul marin, și particule obținute prin fragmentare mecanică. Pentru analiza cantitativă au fost preparate suspensii de lucru cu concentrații de 200, 100 și 20 μg/mL.

Distribuțiile dimensionale ale particulelor au fost caracterizate prin împrăștierea dinamică a luminii (DLS), iar morfologia și compoziția elementală a acestora au fost investigate prin măsurători SEM-EDX. Măsurătorile Raman și de împrăștiere Raman de rezonanță amplificată la suprafață (SERRS) au fost efectuate cu ajutorul unui spectrometru Raman confocal Renishaw InVia Reflex. Măsurătorile particulelor individuale de nanoplastice supuse degradării naturale au fost realizate la o lungime de undă de excitație de 632.8 nm, pe substraturile Au-NBL^{600}, Au-NBL^{750} și Ag-NBL^{750}, utilizând un obiectiv de 100x, un timp de achiziție de 10 s și o putere laser de 8,5 mW. Pentru analiza cantitativă, nanoplasticele obținute prin fragmentare mecanică au fost depuse pe substraturile Ag-NBL^{600}, la cele trei concentrații, iar apoi au fost efectuate măsurători de scanare pe o suprafață de 10.600 μm², utilizând o lungime de undă de excitație de 532 nm, un obiectiv de 20x și un pas de scanare de 0.8 μm.

4.3.2 Rezultate și Discuții

4.3.2.1 Caracterizarea suspensiilor de micro- și nanoplastice albastre

Morfologia și distribuția dimensională a celor două probe de micro- și nanoplastice albastre au fost investigate. Prima probă a fost alcătuită din materiale plastice degradate în mod natural, care au fost supuse unui proces de îmbătrânire în mediul acvatic timp de aproximativ 15 ani, urmat de cinci ani de degradare în condiții de interior. Analiza SEM a evidențiat particule cu forme neregulate și o distribuție dimensională largă, reflectând efectele proceselor de degradare din mediu [66], [67]. Măsurătorile DLS au identificat două populații principale de particule, cu diametre hidrodinamice mediane de aproximativ 163 nm și, respectiv, 1370 nm. Indicele de polidispersitate (PDI) a avut valoarea de 0.39, indicând o distribuție eterogenă a dimensiunilor și tendința particulelor de a forma aglomerate. Cea de-a doua probă a fost obținută prin măcinarea mecanică, într-o moară cu bile, a materialului provenit dintr-o plasă de pescuit de culoare albastră. Analiza SEM a evidențiat particule cu forme neregulate, asemănătoare celor identificate în proba degradată natural. Analiza DLS a relevat populații de particule cu diametre hidrodinamice mediane cuprinse între 245 și 376 nm, respectiv între 1.5 și 1.7 μm, cu valori ale indicelui PDI situate între 0.21 și 0.36. De asemenea, a fost observată o a treia populație de particule, cu dimensiuni de aproximativ 10 μm, a cărei dimensiune nu a putut fi determinată cu precizie din cauza limitărilor instrumentului utilizat.

În concluzie, ambele probe au prezentat o eterogenitate morfologică și o distribuție dimensională largă, caracteristici care le recomandă drept modele adecvate pentru evaluarea performanței substraturilor SERS în condiții experimentale reprezentative pentru micro- și nanoplasticele prezente în mediul înconjurător.

4.3.2.2 Detecția SERRS a micro- și nanoplasticelor albastre relevante pentru mediul înconjurător

Detecția nanoplasticelor albastre relevante pentru mediul înconjurător a fost investigată prin tehnica de spectroscopie Raman amplificată de suprafață în condiții de rezonanță. Această abordare combină răspunsul Raman de rezonanță al pigmentului CuPc încorporat în materialul plastic, sub excitare cu laser roșu, cu amplificarea electromagnetică furnizată de substraturile plasmonice de tip nanobol. În acest scop, au fost selectate două substraturi acoperite cu aur (Au-NBL^{600} și Au-NBL^{600}) și un substrat acoperit cu argint (Ag-NBL^{750}), pe baza răspunsului lor plasmonic în regiunea spectrală corespunzătoare luminii roșii. Particule individuale au fost analizate pentru evaluarea performanței substraturilor și a interacțiunilor dintre particule și suprafața acestora. Spectrele SERRS au fost dominate de benzile caracteristice pigmentului PB15, situate la 747, 1452 și 1528 cm^{-1}. Nu au fost observate deplasări semnificative ale benzilor spectrale sau modificări ale intensităților relative ale acestora comparativ cu spectrul Raman de rezonanță, ceea ce indică absența unor efecte evidente de chemisorbție.

Factorii medii de amplificare calculați (AEF^{P}) au fost de 7.2 $\pm$ 3.2 pentru Au-NBL^{600}, 7.0 $\pm$ 3.2 pentru Au-NBL^{750} și, respectiv, 3.7 $\pm$ 2.7 pentru Ag-NBL^{750}. Aceste valori relativ scăzute reflectă caracterul practic al parametrului AEF^{P}, care ia în considerare întreaga populație de analit, deși numai regiunile particulelor aflate în contact direct cu zonele de amplificare electromagnetică intensă (hot spots) beneficiază de o amplificare semnificativă. Performanțele similare ale celor două substraturi acoperite cu aur pot fi explicate prin faptul că particulele de dimensiuni micrometrice acoperă mai multe nanoboluri, reducând astfel influența dimensiunilor individuale ale acestora. Chiar dacă răspunsurilor plasmonice în câmp îndepărtat ale celor două substraturi au fost similare, substratul Au-NBL^{750} a prezentat o performanță superioară celui Ag-NBL^{750}, sugerând că distribuția locală a câmpului electromagnetic, morfologia suprafeței și stabilitatea metalului influențează, de asemenea, eficiența SERRS.

Dimensiunea particulelor s-a dovedit a fi un factor determinant în obținerea amplificării semnalului. Particulele de dimensiuni mai mici au generat semnale mai intense și rapoarte semnal-zgomot mai ridicate, datorită posibilității de a se poziționa mai eficient în interiorul nanobolurilor individuale, ceea ce favorizează interacțiunea cu câmpurile electromagnetice localizate. În schimb, particulele mai mari se extind peste mai multe nanoboluri, limitând proporția de analit expusă regiunilor cu amplificare electromagnetică maximă. În ansamblu, aceste rezultate demonstrează că eficiența detecției prin SERRS depinde nu doar de proprietățile plasmonice ale substratului, ci și de relația geometrică dintre dimensiunea analitului și caracteristicile nanostructurii utilizate.

4.3.2.3 Analiza cantitativă prin SERRS a micro- și nanoplasticelor albastre relevante pentru mediul înconjurător

În urma analizei cantitative cu succes a nanoplasticelor de polistiren monodisperse, cu dimensiunea de 500 nm, utilizând substratul Ag-NBL^{600}, abordarea cantitativă a fost extinsă

pentru analiza micro- și nanoplasticelor albastre eterogene, obținute prin măcinare mecanică la concentrații de 200, 100 și 20 µg/mL. Obiectivul a fost evaluarea metodei de detecție în condiții mai apropiate de cele întâlnite în mediul înconjurător, în care particulele prezintă distribuții largi ale dimensiunilor și morfologii variate.

Spectrele SERRS medii au evidențiat o creștere aparentă a intensității benzii caracteristice pigmentului PB15, situată la 1528 cm^{-1}, odată cu creșterea concentrației (Fig. 4.2 a). Cu toate acestea, integrarea acestei benzi nu a evidențiat o relație liniară clară între intensitatea semnalului și concentrația probei (Fig. 4.2 b), spre deosebire de rezultatele obținute în cazul nanoplasticelor de polistiren monodisperse. Această limitare a fost atribuită în principal eterogenității probelor, care a determinat variații ale proporției de microparticule și nanoparticule prezente în fiecare zonă scanată. Întrucât dimensiunea, morfologia, orientarea și gradul de agregare al particulelor, precum și proximitatea acestora față de regiunile active SERS influențează intensitatea semnalului, variațiile locale ale distribuției particulelor au generat fluctuații considerabile ale măsurătorilor.

În concluzie, aceste rezultate demonstrează că analiza cantitativă prin SERS a probelor de materiale plastice relevante pentru mediul înconjurător este considerabil mai dificilă decât detecția particulelor model monodisperse. Factori precum stabilitatea dispersiei, comportamentul probelor în timpul procesului de uscare și eterogenitatea populațiilor de particule introduc surse suplimentare de variabilitate, care împiedică transferul direct al protocoalelor de calibrare deja stabilite. Abordarea acestor limitări este esențială pentru dezvoltarea unor metodologii SERS cantitative fiabile, destinate analizei probelor complexe de mediu.

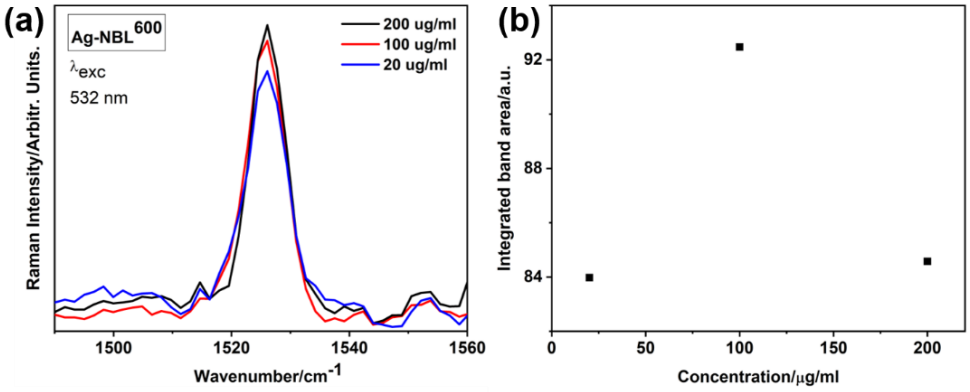


Figura 4.2. (a) Spectrele SERRS medii ale suspensiei de micro- și nanoplastice albastre la diferite concentrații și **(b)** aria integrată a benzii spectrale situate la 1528 cm^{-1} în funcție de concentrația suspensiei de micro- și nanoplastice albastre.

Concluzii, relevanța rezultatelor și direcții viitoare de cercetare

Rezultatele prezentate pe parcursul acestei teze conturează un cadru complex pentru proiectarea substraturilor plasmonice nanostructurate destinate detecției nanoplasticelor prin tehnici spectroscopice bazate pe efectul Raman. Cercetarea contribuie la extinderea abordărilor convenționale de optimizare SERS, centrate în principal pe analiți moleculari, către proiectarea substraturilor adaptate caracteristicilor fizice ale analiților de tip particulă. Pornind de la compararea substraturilor AuFoN și AuFoEN, obținute prin litografie coloidală, s-a demonstrat că arhitecturile plasmonice optimizate pentru detecția analiților moleculari nu asigură în mod necesar o amplificare optimă în cazul nanoplasticelor. Rezultatele au evidențiat importanța dimensiunii și morfologiei particulelor, precum și a accesibilității acestora la zonele de amplificare electromagnetică intensă (hot spots), ca factori determinanți ai răspunsului SERS. Acest concept a stat la baza dezvoltării substraturilor plasmonice de tip nanobol, a căror geometrie reglabilă permite poziționarea și acumularea eficientă a nanoparticulelor în regiunile active SERS. Aceste substraturi au asigurat detecția sensibilă și analiza cantitativă a nanoplasticelor de referință, demonstrând totodată aplicabilitatea metodei pentru particule de PET relevante pentru mediul înconjurător.

Cercetarea a extins, de asemenea, posibilitățile analitice ale spectroscopiei Raman prin valorificarea răspunsului Raman de rezonanță al pigmentului ftalocianină de cupru (CuPc), prezent în plasticele albastre. Această abordare a permis detecția individuală și fiabilă a nanoplasticelor albastre relevante pentru mediul înconjurător, cu dimensiuni de până la 500 nm, fără a fi necesară utilizarea amplificării plasmonice. Ulterior, combinarea efectului Raman de rezonanță cu substraturile nanostructurate de tip nanobol, optimizate plasmonic, a condus la dezvoltarea unei platforme SERRS capabile să amplifice semnalul provenit de la micro- și nanoplasticele albastre cu caracteristici apropiate de cele ale particulelor întâlnite în probele de mediu. În același timp, studiul a evidențiat dificultățile asociate analizei cantitative a probelor eterogene, în care distribuția dimensională, morfologia și comportamentul particulelor influențează semnificativ reproductibilitatea și intensitatea semnalului spectral.

În ansamblu, rezultatele obținute demonstrează că proiectarea eficientă a substraturilor plasmonice destinate detecției nanoplasticelor presupune nu doar optimizarea amplificării electromagnetice, ci, mai ales, adaptarea atentă a morfologiei substratului la caracteristicile fizice și dimensionale ale particulelor investigate. Prin trecerea de la optimizarea substraturilor pentru analiți moleculari la corelarea caracteristicilor nanostructurii cu proprietățile particulelor de plastic și prin validarea strategiilor dezvoltate pe sisteme cu un grad progresiv mai ridicat de complexitate și relevanță pentru mediu, această teză oferă atât o mai bună înțelegere a mecanismelor de amplificare SERS/SERRS în cazul analiților de tip particulă, cât și repere practice pentru

dezvoltarea viitoare a unor metodologii spectroscopice Raman robuste, sensibile și fiabile pentru analiza nanoplasticelor din probe de mediu.

Bibliografie

[1] T. Yang, J. Liu, J. Nicell, A. Praetorius, M. Fang, and Z. Wang, "Diverse origins and chemical complexity of nanoplastics," *Nature Nanotechnology 2026 21:5*, vol. 21, no. 5, pp. 628–634, May 2026, doi: 10.1038/s41565-026-02168-3.

[2] M. Moskovits, "Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: a Brief Perspective," in *Surface-Enhanced Raman Scattering: Physics and Applications*, Topics in Applied P…., vol. 103, K. Kneipp, M. Moskovits, and H. Kneipp, Eds., Springer, Berlin & Heidelberg , 2006, pp. 1–17. doi: 10.1007/3-540-33567-6_1.

[3] R. C. Thompson, C. J. Moore, F. S. V. Saal, and S. H. Swan, "Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends," *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, vol. 364, no. 1526, pp. 2153–2166, Jul. 2009, doi: 10.1098/RSTB.2009.0053.

[4] A. L. Andrady and M. A. Neal, "Applications and societal benefits of plastics," *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, vol. 364, no. 1526, pp. 1977–1984, Jul. 2009, doi: 10.1098/RSTB.2008.0304.

[5] P. G. C. Nayanathara Thathsarani Pilapitiya and A. S. Ratnayake, "The world of plastic waste: A review," *Cleaner Materials*, vol. 11, p. 100220, Mar. 2024, doi: 10.1016/J.CLEMA.2024.100220.

[6] S. S. Ali *et al.*, "Degradation of conventional plastic wastes in the environment: A review on current status of knowledge and future perspectives of disposal," *Science of The Total Environment*, vol. 771, p. 144719, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2020.144719.

[7] "ISO/TR 21960:2020 - Plastics — Environmental aspects — State of knowledge and methodologies." Accessed: May 23, 2025. [Online]. Available: https://www.iso.org/standard/72300.html

[8] C. Shi *et al.*, "Emergence of nanoplastics in the aquatic environment and possible impacts on aquatic organisms," *Science of the Total Environment*, vol. 906, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.167404.

[9] Y. Arif, A. R. Mir, P. Zieliński, S. Hayat, and A. Bajguz, "Microplastics and nanoplastics: Source, behavior, remediation, and multi-level environmental impact," *J. Environ. Manage.*, vol. 356, p. 120618, Apr. 2024, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2024.120618.

[10] I. Goßmann *et al.*, "Occurrence and backtracking of microplastic mass loads including tire wear particles in northern Atlantic air," *Nat. Commun.*, vol. 14, no. 1, pp. 1–9, Jun. 2023, doi: 10.1038/s41467-023-39340-5.

[11] D. K. Gupta, D. Choudhary, A. Vishwakarma, M. Mudgal, A. K. Srivastava, and A. Singh, "Microplastics in freshwater environment: occurrence, analysis, impact, control measures and challenges," *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 20, no. 6, pp. 6865–6896, Apr. 2022, doi: 10.1007/S13762-022-04139-2.

[12] I. V. Kirstein, A. Gomiero, and J. Vollertsen, "Microplastic pollution in drinking water," *Curr. Opin. Toxicol.*, vol. 28, pp. 70–75, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.COTOX.2021.09.003.

[13] J. Zhang *et al.*, “Identification of Poly(ethylene terephthalate) Nanoplastics in Commercially Bottled Drinking Water Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 57, no. 22, pp. 8365–8372, Jun. 2023, doi: 10.1021/ACS.EST.3C00842.

[14] N. Qian *et al.*, “Rapid single-particle chemical imaging of nanoplastics by SRS microscopy,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 121, no. 3, 2024, doi: 10.1073/PNAS.2300582121.

[15] E. P. on C. in the F. C. (CONTAM), “Presence of microplastics and nanoplastics in food, with particular focus on seafood,” *EFSA Journal*, vol. 14, no. 6, p. e04501, Jun. 2016, doi: 10.2903/J.EFSA.2016.4501.

[16] T. S. Galloway, M. Cole, and C. Lewis, “Interactions of microplastic debris throughout the marine ecosystem,” *Nature Ecology & Evolution 2017 1:5*, vol. 1, no. 5, pp. 0116-, Apr. 2017, doi: 10.1038/s41559-017-0116.

[17] C. J. Foley, Z. S. Feiner, T. D. Malinich, and T. O. Höök, “A meta-analysis of the effects of exposure to microplastics on fish and aquatic invertebrates,” *Science of the Total Environment*, vol. 631–632, pp. 550–559, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.046.

[18] M. Marelja, C. Ma, B. W. Ibelings, and V. I. Slaveykova, “Species-specific impacts of fibrous microplastics on behavior, survival and oxidative stress in freshwater zooplankton,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 501, p. 140718, Jan. 2026, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2025.140718.

[19] N. Joksimovic *et al.*, “Nanoplastics as an Invisible Threat to Humans and the Environment,” *J. Nanomater.*, vol. 2022, no. 1, p. 6707819, Jan. 2022, doi: 10.1155/2022/6707819.

[20] V. K. Sharma, X. Ma, E. Lichtfouse, and D. Robert, “Nanoplastics are potentially more dangerous than microplastics,” *Environ. Chem. Lett.*, vol. 21, no. 4, pp. 1933–1936, Aug. 2023, doi: 10.1007/S10311-022-01539-1.

[21] A. Khan and Z. Jia, “Recent insights into uptake, toxicity, and molecular targets of microplastics and nanoplastics relevant to human health impacts,” *iScience*, vol. 26, no. 2, p. 106061, Feb. 2023, doi: 10.1016/J.ISCI.2023.106061.

[22] Y. Lee *et al.*, “Potential lifetime effects caused by cellular uptake of nanoplastics: A review,” *Environmental Pollution*, vol. 329, p. 121668, Jul. 2023, doi: 10.1016/J.ENVPOL.2023.121668.

[23] B. E. Cunningham, E. E. Sharpe, S. M. Brander, W. G. Landis, and S. L. Harper, “Critical gaps in nanoplastics research and their connection to risk assessment,” *Frontiers in Toxicology*, vol. 5, p. 1154538, Apr. 2023, doi: 10.3389/FTOX.2023.1154538/BIBTEX.

[24] R. Zhang *et al.*, “A review of advancements and challenges in nanoplastics detection,” *Cell Rep. Phys. Sci.*, vol. 7, no. 1, p. 103042, Jan. 2026, doi: 10.1016/J.XCRP.2025.103042.

[25] Akira. Otsuki, “Non-destructive material characterization methods,” p. 842, 2024, Accessed: Jul. 14, 2026. [Online]. Available: https://books.google.com/books/about/Non_Destructive_Material_Characterizatio.html?id=CIysEAAAQBAJ

[26] I. Ali *et al.*, “Micro- and nanoplastics in the environment: Occurrence, detection, characterization and toxicity – A critical review,” *J. Clean. Prod.*, vol. 313, p. 127863, Sep. 2021, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2021.127863.

[27] C. M. Maguire, M. Rösslein, P. Wick, and A. Prina-Mello, “Characterisation of particles in solution – a perspective on light scattering and comparative technologies,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 19, no. 1, pp. 732–745, Dec. 2018, doi: 10.1080/14686996.2018.1517587.

[28] V. Filipe, A. Hawe, and W. Jiskoot, “Critical Evaluation of Nanoparticle Tracking Analysis (NTA) by NanoSight for the Measurement of Nanoparticles and Protein Aggregates,” *Pharmaceutical Research 2010 27:5*, vol. 27, no. 5, pp. 796–810, Mar. 2010, doi: 10.1007/S11095-010-0073-2.

[29] K. Altmann *et al.*, “Characterizing nanoplastic suspensions of increasing complexity: inter-laboratory comparison of size measurements using dynamic light scattering,” *Environ. Sci. Nano*, vol. 12, no. 12, pp. 5242–5256, Dec. 2025, doi: 10.1039/D5EN00645G.

[30] M. Baalousha, B. Stolpe, and J. R. Lead, “Flow field-flow fractionation for the analysis and characterization of natural colloids and manufactured nanoparticles in environmental systems: A critical review,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1218, no. 27, pp. 4078–4103, Jul. 2011, doi: 10.1016/J.CHROMA.2011.04.063.

[31] C. Schwaferts, R. Niessner, M. Elsner, and N. P. Ivleva, “Methods for the analysis of submicrometer- and nanoplastic particles in the environment,” *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 112, pp. 52–65, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.TRAC.2018.12.014.

[32] M. Kaur, C. T. Gibson, S. J. Fraser-Miller, S. C. Leterme, and M. Macgregor, “A physical chemistry lens on environmental nanoplastics analysis challenges. Part II: detection techniques – principles, limitations and future directions,” *Environ. Sci. Nano*, vol. 13, no. 6, pp. 2585–2603, Jun. 2026, doi: 10.1039/D5EN00630A.

[33] A. Käppler *et al.*, “Analysis of environmental microplastics by vibrational microspectroscopy: FTIR, Raman or both?,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 408, no. 29, pp. 8377–8391, Nov. 2016, doi: 10.1007/S00216-016-9956-3/TABLES/3.

[34] J. Zhang *et al.*, “Mass spectrometry detection of environmental microplastics: Advances and challenges,” *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 170, p. 117472, Jan. 2024, doi: 10.1016/J.TRAC.2023.117472.

[35] H. Cai, E. G. Xu, F. Du, R. Li, J. Liu, and H. Shi, “Analysis of environmental nanoplastics: Progress and challenges,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 410, p. 128208, Apr. 2021, doi: 10.1016/J.CEJ.2020.128208.

[36] R. S. Das and Y. K. Agrawal, “Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 57, no. 2, pp. 163–176, Nov. 2011, doi: 10.1016/J.VIBSPEC.2011.08.003.

[37] N. K. Mogha and D. Shin, “Nanoplastic detection with surface enhanced Raman spectroscopy: Present and future,” *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 158, p. 116885, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.TRAC.2022.116885.

[38] S. L. Belontz, J. Brahney, C. E. Caplan, E. Dillon, T. Yan, and G. Dominguez, “Combining Submicron Spectroscopy Techniques (AFM-IR and O-PTIR) To Detect and Quantify Microplastics and Nanoplastics in Snow from a Utah Ski Resort,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 59, no. 26, p. 13362, Jul. 2025, doi: 10.1021/ACS.EST.4C12170.

[39] J. R. Macairan, A. Saherwala, F. Li, F. Monteil-Rivera, and N. Tufenkji, “Label-Free Identification and Imaging of Microplastic and Nanoplastic Biouptake Using Optical Photothermal Infrared Microspectroscopy,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 59, no. 30, pp. 15612–15622, Aug. 2025, doi: 10.1021/ACS.EST.4C14367.

[40] R. Pilot, R. Signorini, C. Durante, L. Orian, M. Bhamidipati, and L. Fabris, “A Review on Surface-Enhanced Raman Scattering,” *Biosensors (Basel).*, vol. 9, no. 2, p. 57, Apr. 2019, doi: 10.3390/BIOS9020057.

[41] X. X. Han, R. S. Rodriguez, C. L. Haynes, Y. Ozaki, and B. Zhao, “Surface-enhanced Raman spectroscopy,” *Nature Reviews Methods Primers*, vol. 1, no. 1, pp. 1–17, Jan. 2022, doi: 10.1038/S43586-021-00083-6.

[42] M. J. Natan, “Concluding Remarks: Surface enhanced Raman scattering,” *Faraday Discuss.*, vol. 132, no. 0, pp. 321–328, Apr. 2006, doi: 10.1039/B601494C.

[43] E. C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, and P. G. Etchegoint, “Surface enhanced raman scattering enhancement factors: A comprehensive study,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 37, pp. 13794–13803, Sep. 2007, doi: https://doi.org/10.1021/jp0687908.

[44] M. E. Stewart *et al.*, “Nanostructured Plasmonic Sensors,” *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 2, pp. 494–521, Feb. 2008, doi: 10.1021/CR068126N.

[45] K. Srivastava, H. Le-The, J. J. A. Lozeman, A. van den Berg, W. van der Stam, and M. Odijk, “Prospects of nano-lithographic tools for the fabrication of surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) substrates,” *Micro and Nano Engineering*, vol. 23, p. 100267, Jun. 2024, doi: 10.1016/J.MNE.2024.100267.

[46] “Regulation - 2023/2055 - EN - EUR-Lex.” Accessed: Jul. 16, 2026. [Online]. Available: https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2023/2055/oj

[47] “Delegated decision - EU - 2024/1441 - EN - EUR-Lex.” Accessed: Jul. 16, 2026. [Online]. Available: https://eur-lex.europa.eu/eli/dec_del/2024/1441/oj/eng

[48] D. MĖHN, C. CELLA, G. BUCHER, F. S. FUMAGALLI, H. H. EL, and D. GILLILAND, “Analysing microplastics in drinking water,” vol. JRC143205, 2025, doi: 10.2760/1240697.

[49] World Health Organization, *Microplastics in drinking-water*. World Health Organization, 2019.

[50] E. Food *et al.*, “Literature review on micro- and nanoplastic release from food contact materials during their use,” *EFSA Supporting Publications*, vol. 22, no. 10, p. 9733E, Oct. 2025, doi: 10.2903/SP.EFSA.2025.EN-9733.

[51] A. Palm, “Raman spectrum of polystyrene,” *Journal of Physical and Colloid Chemistry*, vol. 55, no. 8, pp. 1320–1324, 1951, doi: 10.1021/J150491A005.

[52] J. R. Anema, A. G. Brolo, A. Felten, and C. Bittencourt, “Surface-enhanced Raman scattering from polystyrene on gold clusters,” *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 41, no. 7, pp. 745–751, Jul. 2010, doi: 10.1002/JRS.2504.

[53] I. Cârdan *et al.*, “From molecular to nanoplastic SERS detection: insights into the role of analytes in plasmonic substrate design,” *Nanoscale*, 2025, doi: 10.1039/D5NR02181B.

[54] S. Ducoli *et al.*, “Characterization of polyethylene terephthalate (PET) and polyamide (PA) true-to-life nanoplastics and their biological interactions,” *Environmental Pollution*, vol. 343, p. 123150, Feb. 2024, doi: 10.1016/J.ENVPOL.2023.123150.

[55] F. Xing *et al.*, “Superhydrophobic Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) Substrates for Sensitive Detection of Trace Nanoplastics in Water,” *Anal. Chem.*, vol. 97, no. 4, pp. 2293–2299, Feb. 2025, doi: 10.1021/ACS.ANALCHEM.4C05554.

[56] D. O. Sigle, E. Perkins, J. J. Baumberg, and S. Mahajan, “Reproducible Deep-UV SERRS on Aluminum Nanovoids,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 9, pp. 1449–1452, May 2013, doi: 10.1021/JZ4004813.

[57] F. J. Boerio, S. K. Bahl, and G. E. McGraw, “VIBRATIONAL ANALYSIS OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE AND ITS DEUTERATED DERIVATIVES.,” *J Polym Sci Part A-2 Polym Phys*, vol. 14, no. 6, pp. 1029–1046, Jun. 1976, doi: 10.1002/POL.1976.180140607;PAGE:STRING:ARTICLE/CHAPTER.

[58] C. Zhu, N. Tong, L. Song, and G. Zhang, “Investigation of Raman spectra of polyethylene terephthalate,” *https://doi.org/10.1117/12.2205157*, vol. 9656, p. 72, Aug. 2015, doi: 10.1117/12.2205157.

[59] I. Nesterovschi *et al.*, “Subterranean transport of microplastics as evidenced in karst springs and their characterization using Raman spectroscopy,” *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 298, p. 122811, Oct. 2023, doi: 10.1016/J.SAA.2023.122811.

[60] I. Nesterovschi *et al.*, “Have You Ever Seen a Microplastic? A Collaborative High School–Academia Approach for Identification, Quantification and Raising Awareness of Microplastics in a River Crossing Urban Area,” *J. Chem. Educ.*, Jul. 2025, doi: 10.1021/ACS.JCHEMED.4C01484.

[61] “ROMÂNIA, TE IUBESC! - ROMÂNIA LA PET,” PROTV documentary. Accessed: May 27, 2024. [Online]. Available: https://www.youtube.com/watch?v=DYb3MtMRwMk&t=423s&ab_channel=ROMANIA%2CTEIUBESC%21

[62] B. W. Caplins, T. K. Mullenbach, R. J. Holmes, and D. A. Blank, “Femtosecond to nanosecond excited state dynamics of vapor deposited copper phthalocyanine thin films,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 16, pp. 11454–11459, Apr. 2016, doi: 10.1039/C6CP00958A.

[63] N. Touka, H. Benelmadjat, B. Boudine, O. Halimi, and M. Sebais, “Copper phthalocyanine nanocrystals embedded into polymer host: Preparation and structural characterization,” *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, vol. 13, no. 1, pp. 52–56, 2013, doi: 10.1016/J.JAUBAS.2012.03.002.

[64] W. Fremout and S. Saverwyns, “Identification of synthetic organic pigments: the role of a comprehensive digital Raman spectral library,” *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 43, no. 11, pp. 1536–1544, Nov. 2012, doi: 10.1002/JRS.4054.

[65] C. Li, L. Zhang, M. Yang, H. Wang, and Y. Wang, “Dynamic and steady-state behaviors of reverse saturable absorption in metallophthalocyanine,” *Phys. Rev. A (Coll. Park).*, vol. 49, no. 2, p. 1149, Feb. 1994, doi: 10.1103/PhysRevA.49.1149.

[66] I. Cârdan, I. Nesterovschi, L. Barbu-Tudoran, and S. C. Pînzaru, “Blue micro-/nanoplastics abundance in the environment: a double threat as a Trojan horse for a plastic-Cu-phthalocyanine pigment and an opportunity for nanoplastic detection via micro-Raman spectroscopy,” *Environ. Sci. Nano*, vol. 12, pp. 2357–2370, 2025, doi: 10.1039/D4EN00820K.

[67] A. L. Andrady, “Microplastics in the marine environment,” *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 62, no. 8, pp. 1596–1605, Aug. 2011, doi: 10.1016/J.MARPOLBUL.2011.05.030.

[68] S. N. Dimassi, J. N. Hahladakis, M. N. D. Yahia, M. I. Ahmad, S. Sayadi, and M. A. Al-Ghouti, “Degradation-fragmentation of marine plastic waste and their environmental implications: A critical review,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 15, no. 11, p. 104262, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.ARABJC.2022.104262.

Lista publicațiilor științifice publicate în domeniul temei de doctorat

Web of Science: https://www.webofscience.com/wos/author/record/KCJ-8441-2024
H-index: 8
Citări: 204; 180 fără auto-citări
Nr. publicațiilor: 19

Google Scholar:
https://scholar.google.com/citations?user=gLl9F8IAAAAJ&hl=en&authuser=1
H-index: 8
Citări: 262
Nr. publicațiilor: 19

- **Publicații științifice**

No.	ISI Ranking zone[a]	Title	Authors, bibliographic information	Year	Impact factor[b]	AIS InCites JCR[c]
1	Q1	Quasi-3D sculpted gold film over nanospheres (AuFoN) for enhanced SERS detection of emerging pollutants	**I. Cârdan**, A. Fălămaș, D. Cuibus, V. Zani, R. Signorini, R. Pilot and C. Farcău *Microchemical Journal*. 228, 118905. DOI10.1016/j.microc.2026.118905	2026	5.2	0.538
2	Q1	SERS of Bottled Water: Automated PET Nanoplastic Detection and Quantification	I. Nesterovschi**, I. Cârdan**, K. Maskaric, A. Couți, L. Barbu-Tudoran, S. Cîntă Pînzaru *Analytical Chemistry*. DOI10.1021/acs.analchem.6c04234.	2026	7.3	1.054
3	Q2	From molecular to nanoplastic SERS detection: insights into the role of analytes in plasmonic substrate design	**I. Cârdan**, V. Zani, A. Maria, M. Gherman, R. Signorini, R. Pilot and C. Farcău *Nanoscale*, 17 (44), 25680-25690 DOI10.1039/d5nr02181b	2025	5.2	0.851
4	Q2	Have You Ever Seen a Microplastic? A Collaborative High School–Academia Approach for Identification, Quantification and Raising Awareness of Microplastics in a River Crossing Urban Area	I. Nesterovschi, **I. Cârdan**, D. Condor, A. Couţi, E. Levei, V. Pop and S. C. Pînzaru, *J Chem Educ*. 102 (8), 3277-3287 DOI10.1021/acs.jchemed.4c01484	2025	3	0.272
5	Q2	Blue micro-/nanoplastics abundance in the environment: a double threat as a Trojan horse for a plastic-Cu-phthalocyanine pigment and an opportunity for nanoplastic detection via micro-Raman spectroscopy	**I. Cârdan**, I. Nesterovschi, L. Barbu-Tudoran & S. C. Pînzaru *Environ Sci Nano*. 12 (4), 2357–2370 DOI10.1039/d4en00820k	2025	5.6	0.850
6	Q1	Interaction of Low-Density Polyethylene Nanofragments with Autotrophic and Chemotrophic Bacteria	A. Ciorîţă, M. Suciu, A. M. Rostas, A. Tarţa., G. Popovici, M. Bocăneală, F. Nekvapil, S. G. Macavei, M. Potara, **I. Marica**, I. Kacso, C. S. Moldovan, R. I. Ştiufiuc, C. S. Tuta, S.C. Pînzaru, & L. Barbu-Tudoran *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 12 (29): 10831–10840 DOI10.1021/acssuschemeng.4c02440	2024	7.3	1.289
7	Q2	A Raman spectral database of naturally aged plastics: A proof-of-concept study for waste plastic sorting	**I. Marica**, S.C. Pînzaru, J. Raman Spectrosc. 54 (3), 305–313 DOI10.1002/jrs.6484	2023	2.4	0.534
8	Q1	Subterranean transport of microplastics as evidenced in	I. Nesterovschi, **I. Marica**, E. Andrea Levei, S. Bogdan Angyus, M. Kenesz, O.	2023	4.3	0.522

		karst springs and their characterization using Raman spectroscopy	Teodora Moldovan, S. C. Pînzaru Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 298, 122811 DOI10.1016/j.saa.2023.122811			
9	non-ISI (BDI)	Detection of blue nanoplastics using resonance Raman spectroscopy coupled with plasmonic nanostructured substrates	**I. Cârdan**, S. Cîntă-Pînzaru, L. Barbu-Tudoran and C. Farcău, https://doi.org/10.1117/12.3062631, 13570, 20–26	2025	-	-
				Total	**40.3**	**5.91**

[a]ISI ranking zone as of date of publication (or most recent available data)
[b]Impact factor according to Clarivate Journals Citation Report (publication year or most recent available data)
[c]AIS InCites JCR – Article influence score according to InCites Journal Citation Reports (publication year or most recent available data)

- **Conferințe**

Contribuții orale

1. **I. Cârdan,** S. Cîntă Pînzaru and C. Farcău, "Addressing Nanoplastic Detection and Quantification with Customized Nanostructured SERS Substrates". *International Conference MICRO 2026: Plastic Pollution from Macro to Nano*. [12/10/2026 – 16/10/2026] Cadiz, Spain
2. **I. Cardan**, S. Cîntă Pînzaru, L. Barbu-Tudoran and C. Farcău, "Detection of blue nanoplastics using resonance Raman spectroscopy coupled with plasmonic nanostructured substrates". *SPIE Optical Metrology - Multimodal Sensing and Artificial Intelligence for Sustainable Future*. [23/06/2025 – 27/06/2025] Munich, Germany
3. **I. Marica**, I. Nesterovschi, C. Farcău, S. Cîntă Pînzaru. "Blue, naturally degraded nanoplastics abundance and their detection via two Raman-based approaches". *28th International Conference on Raman Spectroscopy – ICORS 2024* [27/07/2024 – 02/08/2024] Rome, Italy

Postere

1. **I. Cârdan**, D. Cuibus, A. Fălămaș, S. Cîntă Pînzaru and C. Farcău, "Nanostructured SERS platforms fabricated by colloidal lithography for trace detection of emerging pollutants" *21st European Conference on the Spectroscopy of Biological Molecules (ECSBM 2026)* [30/08/2026 – 03/09/2026] Cluj-Napoca, Romania
2. **I. Cârdan**, A. M. M. Gherman, L. Barbu-Tudoran, S. Tripon, D. Cuibus, S. Ducoli, S. Federici, S. Cîntă Pînzaru, C. Farcău, "Nanostructured SERS Substrates Engineered via Colloidal Lithography for Environmental Nanoplastics Detection". *International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS)* [23/08/2026 – 27/08/2026] Istanbul, Turkiye
3. **I. Cardan**, I. Nesterovschi, A. Couți, S. Ducoli, S. Federici, S. Cîntă Pînzaru, and C. Farcău, " SERS detection of environmental nanoplastics by using customized plasmonic nanostructured substrates". *Microplastic Days 2026 Conference* [03/02/2026 – 05/02/2026] Ljubljana, Slovenia
4. **I. Cârdan**, S. Cîntă Pînzaru, V. Zani, A. M. M. Gherman, R. Signorini, R. Pilot, L. Barbu-Tudoran and C. Farcău, "Blue nanoplastics detection by SERRS: insights from molecules

to single-nanoplastic particle detection". *15th International Conference on Processes in Isotopes and Molecules - PIM 2025* [16/09/2026 – 19/09/2026] Cluj-Napoca, Romania

5. **I. Cardan**, S. Cîntă Pînzaru, L. Barbu-Tudoran and C. Farcău, "Resonance Raman-assisted SERS detection of blue nanoplastics: blue pigment as an analytical marker". *Final Conference of the Cost Action PRIORITY* [02/09/2025 – 05/09/2025] Leoben, Austria
6. **I. Marica**, A M M Gherman, A Colnita, V Zani, R Signorini, R Pilot, and C Farcau, "Plasmonic nanostructured substrates fabricated by colloidal lithography for nanoplastics SERS detection". *International Conference on Processes in Isotopes and Molecules (PIM 2023)* [19/09/2023 – 22/09/2023] Cluj-Napoca, Romania.
7. **I. Marica**, V. Zani, R. Signorini, R. Pilot, S. Cîntă Pinzaru, C. Farcău, "Optical properties and SERS analysis of quasi-3D plasmonic nanostructures fabricated by colloidal lithography". *International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS12)* [27/08/2023 – 01/09/2023] Krakow, Poland.
8. **I. Marica**, I Nesterovschi and S Cîntă Pînzaru "A sustainable plastic waste initiative from macro- to microplastics based on Raman spectroscopy technique" *International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-14)* [08/09/2022 – 15/09/2022] Dubrovnik, Croatia

- **Aplicație de brevet**

I. Cârdan, C-A. Farcău. A method based on colloidal lithography for obtaining SERS substrate consisting of quasi-three-dimensional plasmonic nanostructures. Patent Application no. A/00291. 09.07.2025.

Alte publicații

- **Publicații științifice**

No.	ISI Ranking zone[a]	Title	Authors, bibliographic information	Year	Impact factor[b]	AIS InCites JCR[c]
1	Q1	Nanomolar concentration tracking of the carotenoid astaxanthin by surface-enhanced Raman spectroscopy	F. Nekvapil, **I. Cârdan**, D. Cuibus, and C. Farcău, Microchemical Journal. 226, 118424 DOI10.1016/j.microc.2026.118424	2026	5.2	0.538
2	Q1	Camera-based colorimetric refractive index sensing using silver film over nanospheres (AgFoN) plasmonic substrates	F. Toadere, D. Cuibus, **I. Cârdan**, and C. Farcău, Sensors and Actuators A: Physical. 412 DOI10.1016/j.sna.2026.118564	2026	5.1	0.752
3	Q2	Self-Assembly Route Controls Nanoscale Structural Order and SERS Sensing Performance in Ag Film-over-Nanosphere Plasmonic Substrates	D. Cuibus, **I. Cârdan**, N. Toșa, A. M. M. Gherman, and C. Farcău, *ACS Appl. Nano Mater*. 9, 14177–14187 DOI10.1021/acsanm.6c01583	2026	5.8	0.764
4	Q2	Dye-Dependent Fluorescence Enhancement in ZnO Nanorod–Polymer Films: Excitation and Emission Contributions Probed by Time-Resolved Fluorescence	A. Falamas, **I. Cardan**, D. Cuibus, M. Stefan, and C. Farcau *Appl. Spectrosc.* https://doi.org/10.1177/00037028261470429	2026	2.2	0.530

5	Q1	A simple approach for coffee-ring suppression yielding homogeneous drying patterns of ZnO and TiO2 nanoparticles	**I. Marica**, M. Stefan, S. Boca, A. Falamaș, C. Farcău J. Colloid Interface Sci. 2023; 635, 117–127 DOI10.1016/j.jcis.2022.12.113	2023	9.4	1.235
6	Q2	Surface enhanced fluorescence potential of ZnO nanoparticles and gold decorated ZnO nanostructures embedded in a polyvinyl alcohol matrix	A. Falamas, **I. Marica**, F. Nekvapil, M. Stefan, G.S. Macavei, L. Barbu-Tudoran, C. Farcau J. Photochem. Photobiol. A Chem. 438, 114516 DOI10.1016/j.jphotochem.2022.114516	2023	4.1	0.485
7	Q1	Raman technology application for plastic waste management aligned with FAIR principle to support the forthcoming plastic and environment initiatives	**I. Marica**, M. Aluaș, S. Cîntă Pînzaru Waste Manag. 144, 479–489 DOI10.1016/j.wasman.2022.04.021	2022	8.1	1.248
8	Q3	Zinc oxide nanostructures for fluorescence and Raman signal enhancement: a review.	**I. Marica**, F. Nekvapil, M. Ștefan, C. Farcău, A. Falamaș Beilstein J. Nanotechnol. 1340 13, 472–490 DOI10.3762/bjnano.13.40	2022	3.1	0.477
9	Q2	Size-dependent spectroscopic insight into the steady-state and time-resolved optical properties of ZnO photocatalysts	A. Falamas, **I. Marica**, A. Popa, D. Toloman, S. Pruneanu, F. Pogacean, F. Nekvapil, T. D. Silipas, M. Stefan. Mater. Sci. Semicond. Process. 145, 106644 DOI10.1016/j.mssp.2022.106644	2022	4.1	0.511
10	Q2	A novel observation upon the near-resonant Raman excitation of zinc oxide nanoparticles: Widening of the E2(high) band	F. Nekvapil, M. Stefan, **I. Marica**, A. Falamaș J. Raman Spectrosc. 53, 872–879 DOI10.1002/jrs.6323	2022	2.5	0.491
11	non-ISI (BDI)	The management and stewardship of medical plastic waste using raman spectroscopy to sustain circular economy	**I. Marica**, M. Aluas, S.C. Pinzaru 7th E-Health Bioeng. Conf. EHB 2019. 2019. ISSN 2575-5137 DOI10.1109/ehb47216.2019.8970076	2019	-	-
				Total	**49.6**	**7.031**

[a]ISI ranking zone as of date of publication (or most recent available data)
[b]Impact factor according to Clarivate Journals Citation Report (publication year or most recent available data)
[c]AIS InCites JCR – Article influence score according to InCites Journal Citation Reports (publication year or most recent available data)

- **Conferințe**

Postere

1. **I. Marica**, M. Stefan, S. Boca, A. Falamaș, C. Fracau, "Evaporation induced self-assembly of ZnO and TiO2 colloidal nanoparticles into highly uniform films for spectroscopic applications". *14th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NANOSMAT)* [10/07/2023 – 14/07/2023] Athens, Greece
2. **I**. **Marica**, I. Nesterovschi, M. Aluaș, S. Cîntă Pînzaru, "Environmental degradation and pigments influence on plastics waste determined by Raman Spectroscopy: sorting algorithm and plastic Raman database". International Conference “Processes in Isotopes and Molecules (PIM 2021) [22/09/2021 – 24/09/2022] Cluj-Napoca, Romania
3. **I. Marica**, M. Aluaș and S. Cîntă Pînzaru, "Sorting of mixed plastic waste using the Raman spectroscopy technique as a sustainable solution". International Conference “Life sciences for sustainable development [23/09/2021 – 24/09/2021] Cluj-Napoca, Romania