



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2017 00508**

(22) Data de depozit: **24/07/2017**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/04/2022** BOPI nr. **4/2022**

(41) Data publicării cererii:
30/01/2019 BOPI nr. **1/2019**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
TIMIȘOARA, PIAȚA VICTORIEI NR.2,
TIMIȘOARA, TM, RO**

(72) Inventatori:
• **POP ANIELA CARMEN,**
STR. AVRAM IANCU NR. 58, SC. A, ET. 3,
AP. 10, SATU MARE, SM, RO;
• **MANEA FLORICA,**
STR. SURORILE MARTIR CACEU NR. 14,
BL. C4/A, AP. 17, TIMIȘOARA, TM, RO;
• **VODĂ RALUCA DIANA,**
STR.BABA DOCHIA, BL.D1, SC.A, AP.15,
TIMIȘOARA, TM, RO

(54) **ELECTROD ȘI PROCEDEU DE DETECȚIE VOLTAMETRICĂ
SIMULTANĂ ȘI SELECTIVĂ A CARBARILULUI
ȘI PARAQUATULUI DIN SOLUȚII APOASE**



RO 133045 B1

1 Invenția se referă la elaborarea unui procedeu de detecție simultană și selectivă a
2 carbarilului și paraquatului din soluții apoase, două pesticide aflate pe lista substanțelor
3 prioritar periculoase. Procedeu de detecție implică obținerea unui nou electrod de diamant
4 dopat cu bor (BDD) modificat cu un strat intermediar de grafen acoperit cu particule de cobalt
5 (BDD|G|Co), prin metode electrochimice în vederea îmbunătățirii performanțelor electroana-
6 litice de detecție în prezența celor două pesticide. Electrocul modificat va putea fi aplicat în
7 detecția altor analiți țintă din clasa pesticidelor, dar și a altor micropoluanți organici prezenți
8 în apă, dată fiind sensibilitatea electroanalitică crescută a electrodului înregistrată pentru
9 analiții țintă ce fac obiectul acestei invenții.

10 Detecția electrochimică individuală a celor doi analiți țintă a fost raportată în literatura
11 de specialitate folosind ca și electrod de lucru diamantul dopat cu bor. Astfel, detecția
12 individuală a carbarilului din apă a fost realizată cu o limită de detecție de $8,2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,
13 folosind electrodul comercial de BDD (**Codognoto L., Tanimoto S.T., Pedrosa V.A.,**
14 **Suffredini H.B., Machado S.A.S., Avaca L.A., Electroanalysis, 2005, 18(3), 253**). Un alt
15 studiu raportează efectuarea cu succes a detecției directe a paraquatului folosind electrodul
16 de BDD, cu atingerea unei limite de detecție de $1,5 \text{nM} \cdot \text{L}^{-1}$ (**Tyszcuk-Rotko K.,**
17 **Beczowska I., Nosal-Wiercitiska A., Diamond & Related Materials, 2014, 50, 86**).
18 Modificarea materialului de electrod diamant dopat cu bor cu particule metalice și/sau mate-
19 riale nanostructurate carbonice (grafen și nanotuburi de carbon) în vederea creșterii substan-
20 țiale a activității electrocatalitice a electrodului modificat este prezentată într-o invenție
21 recentă, **CN 106435518 (A)**-2017, cu recomandări din partea autorilor pentru potențiale
22 aplicații în detecția electrochimică.

23 Îmbunătățirea performanțelor electroanalitice pentru detecția individuală a carbarilului
24 a fost realizată prin modificarea suprafeței electrodului de carbon sticlos (GC) cu materiale
25 nanostructurate pe bază de carbon (nanotuburi de carbon) și cu ftalocianină de cobalt,
26 atingându-se astfel o limită de detecție de $5,46 \text{nM} \cdot \text{L}^{-1}$ (**Moraes F.C., Mascaro L.H.,**
27 **Machado S.A.S., Brett C.M.A., Talanta, 2009, 79, 1406**). De asemenea, în invenția **CN**
28 **105136887 (A)**-2015, prin detecția enzimatică a carbarilului la electrodul GC modificat cu
29 oxid de grafen și chitosan s-a reușit atingerea unei limite de detecție de $3,3 \text{nM} \cdot \text{L}^{-1}$. Deși
30 folosirea biosenzorilor pe bază de grafen s-a dovedit a da posibilitatea obținerii unor
31 performanțe de detecție foarte bune, în special în ceea ce privește selectivitatea, în același
32 timp prezintă dezavantaje majore în ceea ce privește reproductibilitatea imobilizării enzi-
33 melor, riscul de inactivare a enzimelor, precum și costul ridicat. În urma studierii literaturii de
34 specialitate, până în prezent nu a fost raportată detecția simultană și/sau selectivă a
35 carbarilului și paraquatului prin metode electrochimice de analiză pentru detecția acestora
36 în concentrații foarte mici, „în urme” din ape.

37 Prezenta invenție propune ca rezolvare a problemei detecției selective a analiților
38 țintă mai sus amintiți din clasa pesticidelor, anume carbarilul și paraquatul, cu performanțe
39 electroanalitice superioare celor raportate până în prezent, prin elaborarea unui procedeu
40 de obținerea a unui nou electrod prin modificarea suprafeței electrodului de lucru, urmat de
41 aplicarea tehnicii electrochimice voltametrie ciclică pentru determinarea cantitativă și
42 calitativă a celor două pesticide din soluții apoase la concentrații foarte scăzute.

43 În continuare se dă un exemplu de realizare a invenției cu referire la figurile atașate,
44 care reprezintă:

45 - fig. 1, schema de obținere a electrodului de diamant dopat cu bor modificat cu un
46 strat intermediar de grafen acoperit cu particule de cobalt;

47 - fig. 2, schema simplificată a ansamblului de detecție voltametrică simultană și
48 selectivă a carbarilului și paraquatului.

RO 133045 B1

| | |
|--|----|
| Astfel, modificarea suprafeței electrodului s-a realizat în două etape succesive: | 1 |
| 1. Pe suprafața sub formă de disc a electrodului comercial de BDD 1 s-a procedat la electrodepunerea grafenului 2 la un potențial de -1,2 V, timp de 60 s, folosind o soluție apoasă se oxid de grafen dispersat în apă (concentrație 4 mg/mL) și KClO ₄ 0,1 M (pentru asigurarea unui mediu reducător). | 3 |
| 2. În a două etapa a avut loc electrodepunerea particulelor de cobalt (3), aceasta s-a efectuat la un potențial de -1,2 V, timp de 30 s, utilizând o soluție de CoCl ₂ 10 mM și KClO ₄ 0,1 M. | 5 |
| În urma celor două etape s-a obținut electrodul de diamant dopat cu bor cu suprafața modificată cu un strat intermediar de grafen acoperit cu particule de cobalt (BDD G Co) 4 . | 7 |
| Procedeul de obținere a electrodului se referă la modificarea succesivă a suprafeței electrodului de diamant dopat cu bor prin depunere electrochimică. | 9 |
| Ansamblul de detecție pentru realizarea procedeeului de detecție (fig. 2) este constituit din potențiostatul 5 conectat la o celulă electrochimică cu trei electrozi 6 : electrodul de lucru de diamant dopat cu bor modificat cu un strat intermediar de grafen acoperit cu particule de cobalt (BDD G Co) 7 , contraelectrodul de platină 8 și electrodul de referință - electrod saturat de calomel (SCE) 9 . | 11 |
| Procedeul de detecție a implicat alte două etape: cea de stabilizare a suprafeței electrodului și cea de detecție voltametrică simultană și selectivă a carbarilului și paraquatului din soluție. | 13 |
| Electrodul de lucru BDD G Co 7 a fost stabilizat printr-o serie de 20 scanări prin voltametrie ciclică în domeniul de potențial între -1,00 și +1,75 V/SCE folosind ca și electrolit suport soluție tampon acid acetic/acetat de sodiu la pH = 5,6. Compoziția electrolitului suport constă din 27,215 g acetat de sodiu, 6 ml acid acetic glacial și 200 ml acetonitril, diluate la un volum de 1000 ml cu apă distilată. | 15 |
| Aplicarea tehnicii de voltametrie ciclică a oferit informații referitoare la mecanismul care permite detecția selectivă a celor doi analiți țintă. Astfel, detecția carbarilului (CR) la suprafața electrodului BDD G Co se realizează datorită procesului de oxidare care decurge la valoarea potențialului de electrod de +1,48 V/SCE, conform reacției (Moraes F.C., Mascaro L.H., Machado S.A.S., Brett C.M.A., Talanta, 2009, 79, 1406): | 17 |
| $CR^+ \rightarrow CR^{\bullet+} + e^-$ | 19 |
| Detecția paraquatului (PQ) la suprafața electrodului este posibilă datorită procesului de reducere care decurge la valoarea potențialului de electrod de -0,76 V/SCE, pe baza reacției (Li J., Lei W., Xu Y., Zhang Y., Xia M., Wang F., Electrochimica Acta, 2015, 174, 464): | 21 |
| $PQ^{2+} + e^- \rightarrow PQ^+$ | 23 |
| Folosirea tehnicii de voltametrie ciclică a permis detecția voltametrică simultană a CR și PQ din soluția apoasă, cu limite de detecție foarte scăzute anume, o limită de detecție pentru CR de 2,3 nM, iar pentru PQ de 0,2 nM prin tehnica de voltametrie ciclică. Domeniul de potențial pentru care se aplică tehnica de voltametrie ciclică reprezintă parametrul de operare care permite detecția simultană sau detecția selectivă a unui analit în prezența celuilalt. Detecția selectivă a carbarilului în prezența unei concentrații de 1,2 μM PQ s-a realizat pentru domeniul de potențial cuprins în intervalul -1,00 și 0 V/SCE, iar detecția selectivă a PQ în prezența unei concentrații de 6 μM CR s-a realizat în domeniul de potențial cuprins în intervalul +0,5 și +1,75 V/SCE. Utilizarea domeniului extins de potențial, de la -1,00 la +1,75 V/SCE, asigură detecția simultană a celor doi analiți. | 25 |

RO 133045 B1

- 1 Electrocul obținut și procedeul de detecție selectivă a carbarilului și paraquatului din
soluții apoase conform invenției prezintă următoarele avantaje:
- 3 - oxidul de grafen a fost redus la suprafața electrocului atât prin menținerea
potențialului de electrodepunere ales la $-1,2$ V/SCE, timp de 60 s, proces favorizat prin
5 asigurarea mediului reducător de către KClO_4 0, 1M. Rolul stratului intermediar de grafen
este de creștere a sensibilității și scădere a limitei de detecție pentru pesticidele analizate;
- 7 - particulele de cobalt acoperă stratul intermediar de grafen prin electrodepunere
în aceleași condiții selectate pentru depunerea oxidului de grafen, însă pentru un timp mai
9 scurt, anume 30 s pentru a se evita acoperirea completă a grafenului cu particule de cobalt.
Cobaltul are rolul de catalizator de suprafață pentru reacțiile de oxido-reducere, îmbunătățind
11 de asemenea sensibilitatea și limita de detecție pentru detecția carbarilului și paraquatului;
- 13 - simultaneitate sau selectivitate pentru detecția celor două pesticide din soluții
apoase. Selectivitatea este conferită de domeniul de potențial aplicat care conține potențialul
de oxidare sau/și de reducere a celor doi analiți țintă.
- 15 - performanțe electroanalitice superioare (în termeni de limită de detecție și
sensibilitate) la detecția carbarilului și paraquatului din soluții apoase;
- 17 - răspuns rapid (comparativ cu tehnicile cromatografice folosite în prezent pentru
detecția reziduurilor de pesticide);
- 19 - versatilitate, dată de posibilitatea aplicării și pentru alți compuși din clasa
pesticidelor prezenți în concentrații foarte scăzute în diferite tipuri de ape, precum și pentru
21 analiza reziduurilor de pesticide din produse alimentare (sucuri naturale).

RO 133045 B1

Revendicări

1. Electrode pentru detecția electrochimică simultană și selectivă a carbarilului și paraquatului prevăzut cu un substrat de diamant dopat cu bor, **caracterizat prin aceea că**, pe suprafața substratului de diamant dopat cu bor (1) este depus un strat de grafen (2) care constituie substratul pentru depunerea particulelor de cobalt (3) rezultând o compoziție diamant dopat cu bor/grafen/cobalt care reprezintă partea electroactivă a electrodului (4) care interacționează cu soluția de analizat. 3 5 7
2. Procedeu de obținere a electrodului definit în revendicarea 1 **caracterizat prin aceea că** într-o primă etapă pe suprafața sub formă de disc a substratului de diamant dopat cu bor (1) se electrodepozează grafenul la un potențial de -1,2 V/ESC timp de 60 s prin imersare într-o suspensie apoasă de oxid de grafen cu o concentrație de 4 mg/mL și o soluție de perclorat de potasiu 0,1 M, urmată de electrodepoziția particulelor de cobalt (3) prin aplicarea unui potențial de -1,2 V/ESC timp de 30 s utilizând o soluție de clorură de cobalt 10 mM și perclorat de potasiu 0,1 M. 9 11 13 15
3. Procedeu de detecție voltametrică simultană și selectivă a carbarilului și paraquatului din soluții apoase, **caracterizat prin aceea că**, folosește un electrod conform revendicării 1 ca electrod de lucru într-un sistem clasic de trei electrozi compus din: electrod de referință (9), contraelectrod de platină (8) și electrod de lucru (7) imersați în celula electrochimică (6), în care se află un electrolit suport și o soluție apoasă de tampon acid acetic/acetat de sodiu, pH = 5,6, în amestec cu apa poluată cu carbaril și paraquat, electrozii fiind conectați la un potențostat (5) care permite aplicarea domeniului de potențial cuprins între -1,00 și +1,75 V, necesar pentru detecția simultană și selectivă a carbarilului și paraquatului. 17 19 21 23
4. Procedeu de detecție voltametrică simultană și selectivă a carbarilului și paraquatului din soluții apoase conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că**, pentru detecția selectivă a paraquatului în prezența carbarilului se aplică un potențial cuprins între -1,00 și +0,01 V. 25 27
5. Procedeu de detecție voltametrică simultană și selectivă a carbarilului și paraquatului din soluții apoase conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că**, pentru detecția selectivă a carbarilului în prezența paraquatului se aplică un potențial cuprins între +0,01 și +1,75 V. 29 31

(51) Int.Cl.

G01N 27/26 (2006.01);

G01N 27/30 (2006.01);

G01N 33/18 (2006.01)

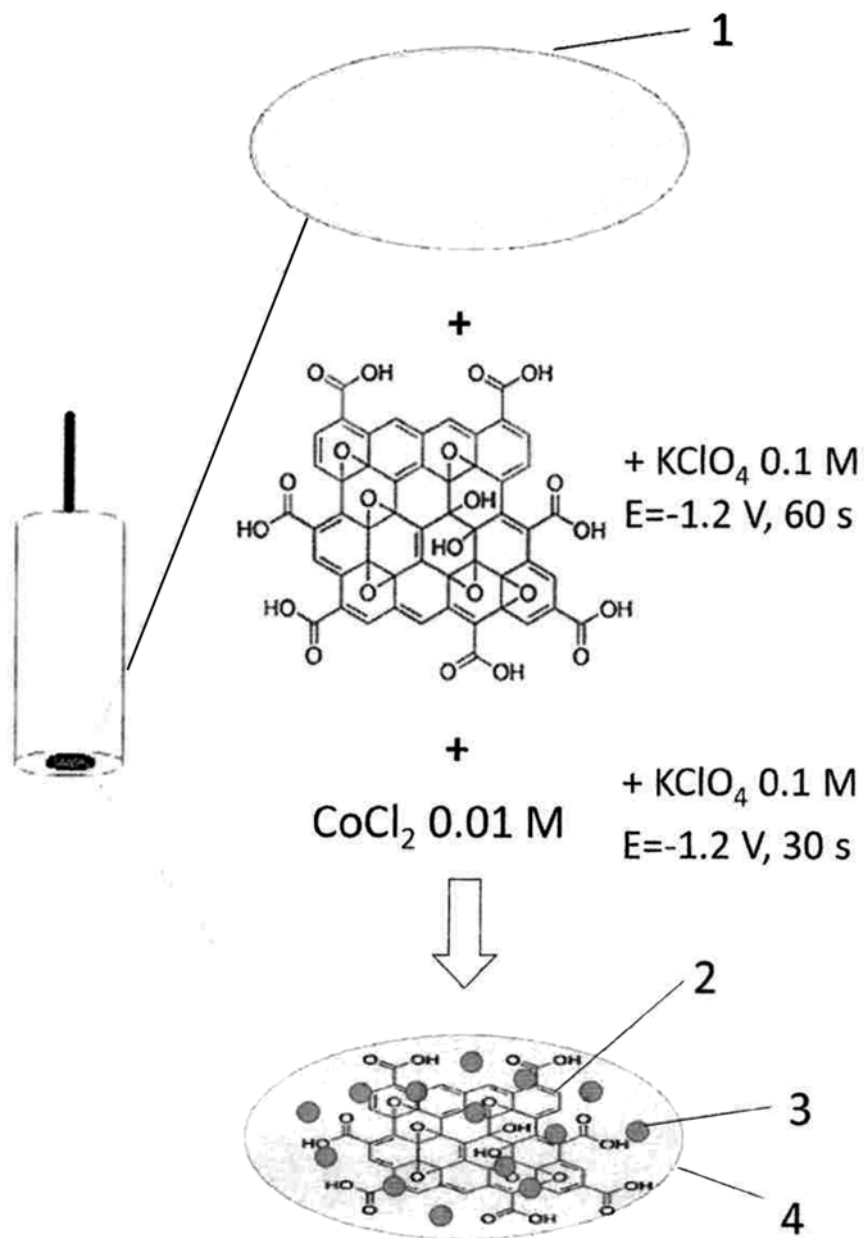


Fig. 1

(51) Int.Cl.

G01N 27/26 (2006.01);

G01N 27/30 (2006.01);

G01N 33/18 (2006.01)

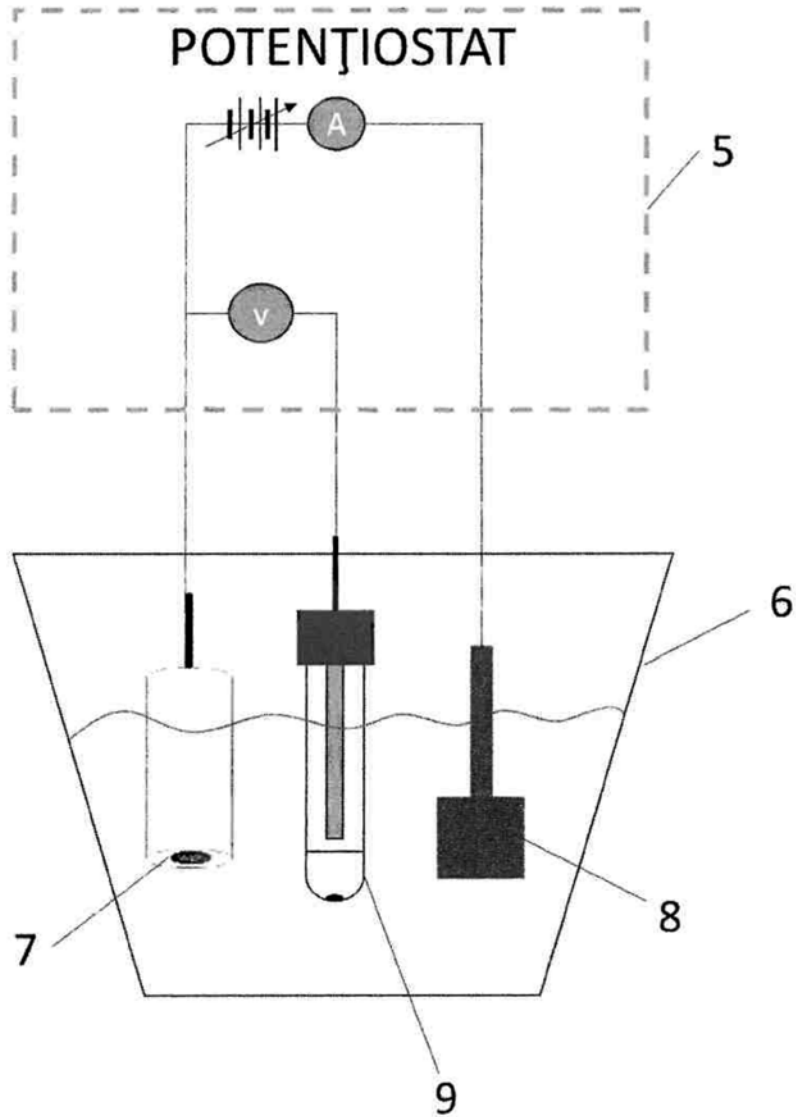


Fig. 2



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 181/2022