



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00606**

(22) Data de depozit: **30/08/2017**

(41) Data publicării cererii:  
**29/03/2019** BOPI nr. **3/2019**

(71) Solicitant:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA,  
SPLAIUL UNIRII NR. 313, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **BEIA CONSULT INTERNATIONAL,  
STR. PERONI NR. 12-22, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:  
• **HRISTEA GABRIELA,  
STR. LIVIU REBREANU NR. 27, BL. M12,  
ET. 4, AP. 39, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,  
RO;**

• **IORDOC MIHAI, ALEEA TERASEI NR. 4,  
BL. E 2, SC. 2, ET. 1, AP. 28, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **OVEZEĂ DRAGOȘ, CALEA CRÂNGAȘI,  
NR. 4, BL. 16A, SC. A, ET. 2, AP. 5, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **BARBU IONELA PAULA,  
ȘOS. PANTELIMON NR. 291, BL. 9, SC. C,  
AP. 109, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **LIPCINSKI DANIEL, STR. LABORATOR  
NR. 123, BL. V14, SC. 2, AP. 50, ET. 4,  
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **ȘTEFĂNESCU CARMEN ALINA,  
STR. BABA NOVAC NR. 22, BL. 24C, SC. B,  
AP. 64, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **SUCIU GEORGE,  
STR. POIANA NARCISELOR NR. 12, ET. 1,  
AP. 3, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **SENZOR CARBONIC PENTRU DETECȚIA  
DE CARBENDAZIM**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui senzor carbonic pentru detecția pesticidului carbendazim în medii apoase. Procedeu conform invenției constă în modificarea electrodului de lucru imprimat pe un substrat de AgCl, prin activare electrochimică în domeniul de potențial -0,2 V...-1 V în electrolit acid sulfuric 0,5 M, urmată de funcționalizare cu nanoparticule de tip xerogel carbonic, rezultând un electrod

funcționalizat, care este introdus într-un electrolit suport, împreună cu un electrod auxiliar de platină și un electrod de referință imprimat Ag/AgCl, rezultând un senzor care detectează prezența de carbendazim în medii apoase până la valori de minimum 10 nM.

Revendicări: 1  
Figuri: 3



## Senzor carbonic pentru detectia de carbendazim

Inventia se refera la un **senzor carbonic pentru detectia de carbendazim**, in medii apoase cu aplicatii in agricultura, industria si siguranta alimentara.

### Se cunosc urmatoarele procedee de detectie si tipuri de senzori:

Pesticidele joaca un rol major in imbunatatirea productivitatii agricole prin controlul populatiilor de daunatori precum insectele, buruienile si bolile plantelor. Proprietatile toxicologice ale pesticidelor le dau abilitatea de a controla daunatorii dar au ca rezultat un potential hazard pentru oameni, mediu si alte organisme ce nu reprezinta o tinta de tratament si care ar putea fi expuse intamplator la pesticide. In Uniunea Europeana, utilizarea pesticidelor este strict reglementata si toate Statele Membre UE aplica aceleasi proceduri de evaluare si criteriile de autorizare pentru a plasa pe piata un produs pentru protectia plantelor.

**Carbaril** (1-naftil N-metilcarbamate) si **carbendazim** (metil 1H-benzimidazol-2-carbamate) sunt reziduurile de pesticide cel mai des detectate in analizele alimentare din lumea intreaga. Prezenta urmelor acestor compusi in fructe si legume prezinta un potential pericol pentru consumatori si mediu, ambii compusi fiind monitorizati in mod curent in Uniunea Europeana. Identificarea si cuantificarea pesticidelor sunt in general bazate pe metode cromatografice (**gaz-cromatografie** (1-5), cromatografie de lichide- cuplate cu spectroscopie de masa (LC-MS) sau cromatografie de lichide de presiune inalta- (HPLC-MS) (6), spectrofluorimetrie (7,8). Majoritatea determinarilor se bazeaza pe metode alternative de tipul spectrofotometriei de UV/Vis (9), fluorimetrie (10,11) imunoteste (12,13) sau masuratori voltametrice (14-17).

Preocuparea privind prezenta reziduurilor de pesticide in apa, sol si alimente a determinat identificarea unor noi metode alternative capabile sa detecteze nivele in urme ale acestor compusi intr-o maniera simpla. In acest sens, metodele electrochimice, datorita sensibilitatii, simplitatii, costului scazut si a determinarii rapide au devenit o varianta agreata ca metoda de detectie si analiza. Cu toate acestea, in literatura de specialitate sunt amintite numai cateva metode electrochimice de analiza a carbendazimului. De ex. , Manisankar et al.(18) a utilizat un electrod modificat pe baza de montmorilonit de sodiu pentru determinarea izoproturonului si a carbendazimului via compusi de tipul hibridilor de tip grafena-ciclodextrina ( ca platforma senzitiva optimizata pentru imbunatatirea semnalului furnizat de carbendazim).

In vederea identificarii electrochimice a carbendazimului un factor cheie il reprezinta materialul electrodului de lucru, respectiv materialul electrodului modificat care afecteaza in mod direct sensibilitatea si selectivitatea determinarii.

Dintre materialele utilizate in decorarea/modificarea diferitilor electrozi pentru detectia de carbendazim se cunosc in principal :

- Nanostraturi de hibridi grafena- ciclodextrina (19)
- argile sau montmorilonit (20)
- nanotuburi carbonice (21)
- rosu de metil - polymeric methyl red ( designated as PMRE) (22)
- oxid de grafit (GO) (23)
- tricresyl phosphate (designated as TCP) (24-26) electrozi modificati pe baza de carbon sticlos (ERGO/GCE -modified glassy carbon electrode (ERGO/GCE)

**Dezavantajele solutiilor cunoscute sunt urmatoarele ;**

- aceste metode conventionale de monitorizare a pesticidelor sunt consumatoare de timp (durata mare a analizelor) ;
- necesita etape complexe si multiple de preparare si analiza a esantioanelor;
- necesar de personal cu pregatire profesionala de specialitate;
- echipament specializat scump;
- in unele cazuri (gas-cromatografia) fungicidele pe baza de benzimidazol nu pot fi detectate/analizate direct datorita caracterului polar si a naturii lor termolabile fiind necesara cuplarea cu o alta metoda (HPLC cu sistem de diode (DA-diode array)- (27)- sau HPLC cuplat cu electroforeza capilara -(28)

**Problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in realizarea unui senzor carbonic pentru detectia carbendazimului, care datorita modificarilor aplicate electrozilor de lucru ce face parte dintr-un sistem de 3 electrozi imprimati, astfel in prima etapa se activeaza electrochimic urmat in etapa 2 de de functionalizare cu nanoparticule de tip xerogel carbonic, si a unui electrolit purtator ce faciliteaza raspunsul electrozilor central, permite detectia rapida si directa a carbendazimului si care este caracterizat si printr-un sistem electronic de masurare a semnalului furnizat de senzor ca urmare a detectiei carbendazimului in medii apoase ce cuprinde celula galvanica, sistem de separare a celulei galvanice prin repetoare cu impedanta ridicata la intrare, convertor curent-tensiune, sumator de semnale analogice pentru compensarea tensiunii electrozilor de referinta, interfata cu un sistem de calcul, sistem de calcul ; senzorul poate detecta prezenta carbendazimului in medii apoase pana la valori de min. 10 nM.**

**Senzorul carbonic pentru detectia de carbendazim, conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate prin aceea ca in prima etapa se activeaza electrochimic in domeniul de potential-0.2V...-1V cu o viteza de balaiere : de 100mV/s in electrolit: H2SO4 0.5M (30 de cicluri) urmat in etapa 2 de functionalizare cu nanoparticule de tip xerogel carbonic prin picurarea unei solutii de nanoparticule de xerogel carbonic cunoscute( A/00560- 0.08.2017) obtinute prin ultrasonare in etanol/apa mentinut la vid timp de 1 ora si la temp. de 50°C, si caracterizat printr-un electrolit purtator ce faciliteaza raspunsul electrozilor central obtinut prin amestecarea a 0.01 mol/l H3PO4 + 1 mol/l H3BO3 + 1 mol/l CH3COOH , si caracterizat de un sistem electronic de masurare a semnalului furnizat ca urmare a detectiei carbendazimului in medii apoase ce cuprinde celula galvanica, sistem de separare a celulei galvanice prin repetoare cu impedanta ridicata la intrare, convertor curent-tensiune, sumator de semnale analogice pentru compensarea tensiunii electrozilor de referinta, interfata cu un sistem de calcul, sistem de calcul ; senzorul poate detecta prezenta carbendazimului in medii apoase pana la valori de min. 10 nM.**

**Avantajele inventiei sunt urmatoarele :**

- senzorul utilizeaza metoda simpla (electrochimica), rapida in detectarea carbendazimului;
- numarul etapelor de procesare este redus
- conditiile de sinteza nu implica temperaturi sau presiuni mari, nu sunt necesare instalatii speciale-
- Limita de detectie scazuta (detectie a carbendazimului pana la concentratii de min. 10 nM (10<sup>-4</sup> ppm);
- utilizarea de nanoparticule de tip xerogel carbonic permit proiectarea unei interfete

sensibile astfel incat analitul de interes sa interactioneze cu suprafata sensibila (a nanoparticulelor);

- traducerea eficienta a procesului de recunoastere (a carbendazimului);
- cresterea selectivitatii si sensitivitatii unui senzor pentru carbendazim;
- posibilitatea de dezvoltare de etichete electroactive adaptate pentru tehnici electrochimice de stripping pentru a genera un semnal electrochimice;
- utilizarea acestui senzor este simplă, selectiva și rentabila cu potential de a fi dezvoltata in aplicatii mobile de detectare a a pesticidului de interes pe teren ;
- detectia carbendazimului prin utilizarea senzorului descris este rapida si directa ( timp de raspuns : **instantaneu**);
- utilizarea senzorului in detectia carbendazimului nu necesita personal calificat ;
- numarul etapele de procesare /modificare a electrozilor imprimati este redus;
- condițiile de modificare a electrodului de lucru nu implică temperaturi sau presiuni mari, nu sunt necesare instalatii speciale, ci doar echipamente uzuale de laborator;
- *sistemul electronic de masurare* a semnalului furnizat de senzor format din celula galvanica (ce contine electrodul modificat conform inventiei), sistem de separare a celulei galvanice prin repetoare cu impedanta ridicata la intrare, convertor curen-tensiune, sumator de semnale analogice pentru compensarea tensiunii electrodului de referinta, interfata cu un sistem de calcul si sistem de calcul, prezinta *urmatoarele avantaje*:
  - o imbunatatirea preciziei masuratorilor prin evitarea sumarii digitale a semnalelor si introducerea de erori de conversie;
  - o scaderea pretului de cost prin utilizarea unui sumator analogic (7)-fig.1 in locul unui canal suplimentar de conversie analog-digitala ce ar fi fost necesar pentru a se citi tensiunea furnizata de repetorul (11)-fig.1;
  - o prezinta un numar redus de componente electronice necesare si deci un cost scazut; poate fi utilizat cu diferite sisteme de calcul cum ar fi: computer personal, laptop, sisteme embedded sau de tip SoC (system on chip);

**Se da in continuare un exemplu de realizare a inventiei in legatura cu figura 1,2 si 3 care reprezinta :**

Fig.1 Curba de calibrare senzor carbonic pentru detectie carbendazim, conform inventiei

Fig.2. Schema bloc a sistemul electronic de masurare a semnalului preluat de la senzor, conform inventiei

Componente:

- (1) celula galvanica cu trei electrozi (2), (3) si (4)
- (2) electrodul de lucru
- (3) contraelectrod
- (4) electrodul de referinta,
- (5) sistem de calcul dotat cu o interfata analogica (6), un sumator (7), un convertor curen-tensiune (8), precum si repetoarele (9), (10) si (11).

Fig.3. Interfata software pentru detectia carbendazimului cu evidentierea varfului de raspuns caracteristic pesticidului de interes (tens. aproximativ 0,9V), conform inventie

**Senzor carbonic pentru detectia de carbendazim conform inventiei, se realizeaza dupa urmatoarea tehnologie :**

Senzorul pentru detectia de carbendazim consta din:

- un electrod de lucru imprimat pe un substrat (polimeric/ceramic);

- un contraelectrod imprimat pe acelasi substrat;
- un electrod de referinta imprimat pe acelasi substrat ca mai sus (AgCl)
- o asperizare suprafetei electrodului de lucru prin activare electrochimica;
- o acoperire/functionalizare a electrodului de lucru (central) cu **nanoparticule cunoscute** (xerogel carbonic :cerere brevet de inventie A/00560/09.08.2017) prin picurare;
- sistemul de 3 electrozi imprimati ce cuprinde electrodul modificat pentru identificarea carbendazimului in solutii apoase- introdus intr-un electrolit suport formeaza celula galvanica a sistemului de detectie a carbendazimului;
- sistemul electronic de masurare a semnalului preluat de la senzor (fig.2) consta din : celula galvanica (sistem de 3 electrozi imersati intr-un electrolit suport), sistem de separare a celulei galvanice prin repetoare cu impedanta ridicata la intrare, convertor curent-tensiune, sumator de semnale analogice pentru compensarea tensiunii electrodului de referinta, interfata cu un sistem de calcul, sistem de calcul.

### **Etapa 1. Activarea electrochimica a electrozilor imprimati de tip SPEs (screen printed electrodes)**

Activarea electrochimica a suprafetei electrodului de lucru a fost realizata in vederea asigurarii unei mai bune umectari cu solutia de interes;

Conditii de activare a SPE (electrozilor printati):

- Domeniul de potential: - 0.2V...-1V
- Viteza de balaiere : 100mV/s;
- Electrolit: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M (30 de cicluri)
- 

### **Etapa 2. Modificare electrod de lucru**

- a fost pregatita o solutie de nanoparticule de xerogel carbonic cunoscute( cerere brevet de inventie A/00560- 0.08.2017) prin ultrasonare in etanol/apa timp de 3 ore. Pe electrodul central (de lucru) al unui electrod imprimat tip SPE (screen printed electrode) a fost dispersata o cantitate de aprox. 1μl de solutie de nanoparticule (prin picurare)
- Suprafata de lucru (dim. electrod de lucru) : φ= 2mm;
- Electrodul a fost lasat sa se usuce in vid timp de 1 ora, la temp. de 50°C

### **Etapa 3. Testarea comportarii electrochimice a carbendazimului pe electrozi modificati cu nanoparticule carbonice de tip xerogel carbonic**

Testarea activitatii electrochimice (pentru validare) a electrozilor modificati cu nanoparticule carbonice de tip xerogel carbonic s-a realizat prin *voltametrie cicilica*

*Echipament utilizat:*

- potentiostat/galvanostat VoltaLab 40 conectat la calculator prin interfata grafica VoltaMaster 4;
- a fost folosita o celula standard cu 3 electrozi, respectiv un electrod auxiliar de platina, un electrod de referinta Ag/AgCl si electrodul de lucru (proba de analiza)

### **Mod de lucru:**

1. Conditii de testare:
  - variatia densitatii de curent,  $i$ , in functie de potentialul aplicat, cu baleiere in domeniul  $E = -100\text{mV} \div +1200\text{mv}$  vs. Ag/AgCl;
  - viteza de baleiere a potentialului de 100 mV/s; nr de cicluri=30
  - Temp: 25 °C
2. Electrolitul suport:
 

Solutie tampon *Britton-Robinson (BR)* modificata: preparata prin amestecarea sol. :

0.01 mol/l H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 1 mol/l H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 1 mol/l CH<sub>3</sub>COOH

3. Solutiile de carbendazim de concentratii diferite au fost obtinute plecandu-se de la o sol de 100  $\mu\text{M}$  carbendazim (in sol **BR modificata**); val pH-ului a fost reglata cu o sol de 0.2 mol/l NaOH ( pH sol : 4)

- pe baza voltamogramelor s-a putut identifica curentul de oxidare al carbendazimului  $I_{\text{peak}}$  clar definit.
- Prin masurarea  $I_{\text{peak}}$  s-a putut trasa curba de calibrare a electrodului pe baza careia se poate corela intensitatea crt. obtinut cu concentratia analitului de interes ( in cazul de fata a carbendazimului ) ;
- Consecinta imediata a corelarii  $I_{\text{peak}} = f(\text{Conc})$ , a constat in dezvoltarea unei metode de identificare a carbendazimului pe baza voltametriei ciclice pe baza unui tip de electrod modificat conform inventiei

## Revendicare

**Senzor carbonic pentru detectia de carbendazim** caracterizat prin modificarile aplicate unui electrod imprimat (de tip screen printed electrode) ,caracterizat prin aceea ca **in prima etapa** se activeaza electrochimic in domeniul de potential- 0.2V...-1V cu o viteza de balaiere : de 100mV/s in electrolit: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M (30 de cicluri) **urmat in etapa 2** de functionalizare cu nanoparticule de tip xerogel carbonic prin picurarea unei solutie de nanoparticule de xerogel carbonic cunoscute( A/00560- 0.08.2017) obtinute prin ultrasonare in etanol/apa mentinut la vid timp de 1 ora si la temp. de 50<sup>0</sup>C, si caracterizat printr-un electrolit purtator ce faciliteaza raspunsul electrodului central obtinut prin amestecarea a 0.01 mol/l H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 1 mol/l H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 1 mol/l CH<sub>3</sub>COOH , si caracterizat de un sistem electronic de masurare a semnalului furnizat ca urmare a detectiei carbendazimului in medii apoase ce cuprinde celula galvanica, sistem de separare a celulei galvanice prin repetoare cu impedanta ridicata la intrare, convertor curent-tensiune, sumator de semnale analogice pentru compensarea tensiunii electrodului de referinta, interfata cu un sistem de calcul, sistem de calcul ; senzorul poate detecta prezenta carbendazimului in medii apoase pana la valori de min. 10 nM.

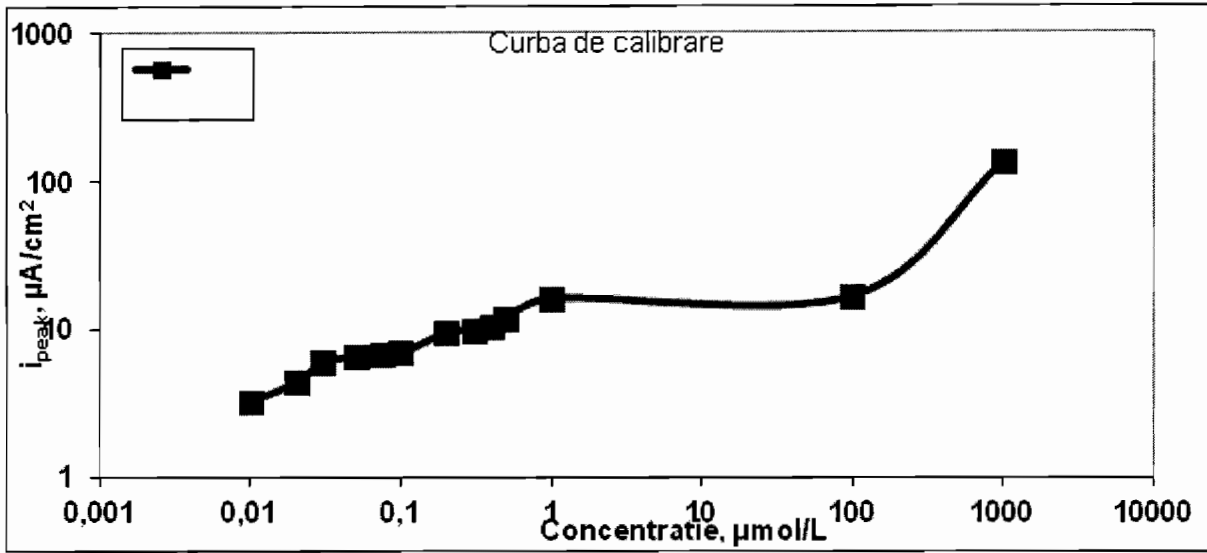


Fig. 1.





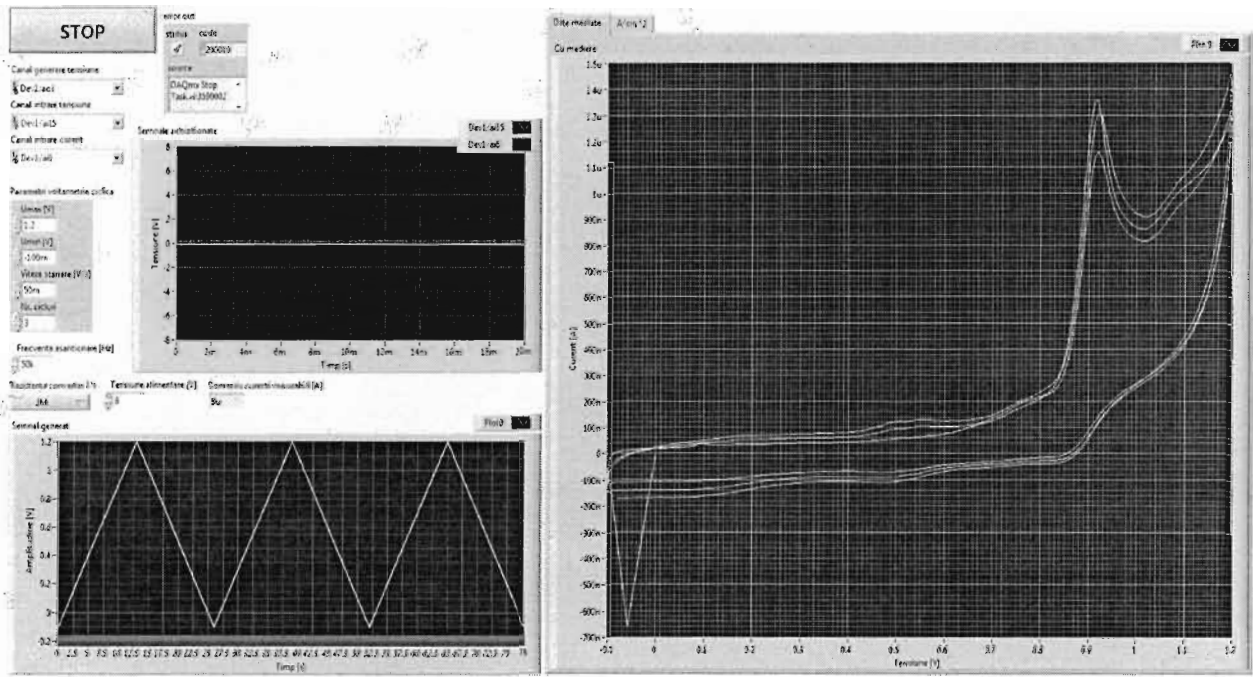


Fig.3.