



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/01/2022** BOPI nr. 1/2022

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

(73) Titular:  
• **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, SC.2, AP.28,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **OVEZEA 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**CN 103472122 (A); CN 104090013 A**

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



# RO 133207 B1

1           Invenția se referă la un senzor carbonic pentru detecția de carbendazim, în medii  
apoașe cu aplicații în agricultură și industria alimentară.

3           Pesticidele joacă un rol major în îmbunătățirea productivității agricole prin controlul  
populațiilor de dăunători precum insectele, buruienile și bolile plantelor. Proprietățile toxico-  
5           logice ale pesticidelor le dau abilitatea de a controla dăunătorii dar au ca rezultat un potențial  
hazard pentru oameni, mediu și alte organisme ce nu reprezintă o țintă de tratament și care  
7           ar putea fi expuse întâmplător la pesticide. În Uniunea Europeană, utilizarea pesticidelor este  
strict reglementată și toate Statele Membre UE aplică aceleași proceduri de evaluare și  
9           criterii de autorizare pentru a plasa pe piață un produs pentru protecția plantelor.

11          Carbaril (1-naftil N-metilcarbammat) și carbendazim (metil 1H-benzimidazol-2carbammat)  
sunt reziduurile de pesticide cel mai des detectate în analizele alimentare din lumea întreagă.  
Prezența urmelor acestor compuși în fructe și legume prezintă un potențial pericol pentru  
13          consumatori și mediu, ambii compuși fiind monitorizați în mod curent în Uniunea Europeană.  
Identificarea și cuantificarea pesticidelor sunt în general bazate pe metode cromatografice  
15          (gaz-cromatografie (1-5), cromatografie de lichide- cuplate cu spectroscopie de masă (LC-  
MS) sau cromatografie de lichide de presiune înaltă - (HPLC-MS) (6), spectrofluorimetry (7,  
17          8). Majoritatea determinărilor se bazează pe metode alternative de tipul spectrofotometriei  
de UV/Vis (9), fluorimetrie (10, 11) imunoteste (12, 13) sau măsurători voltametrice (14-17).

19          Preocuparea privind prezența reziduurilor de pesticide în apă, sol și alimente a  
determinat identificarea unor noi metode alternative capabile să detecteze nivele în urme ale  
21          acestor compuși într-o manieră simplă. În acest sens, metodele electrochimice, datorită  
sensitivității, simplității, costului scăzut și a determinării rapide au devenit o variantă agreată  
23          ca metodă de detecție și analiză. Cu toate acestea, în literatura de specialitate sunt amintite  
numai câteva metode electrochimice de analiză a carbendazimului. De exemplu: Manisankar  
25          et al. (18) a utilizat un electrod modificat pe bază de montmorilonit de sodiu pentru determi-  
narea izoproturonului și a carbendazimului via compuși de tipul hibridilor de tip grafenă-  
27          ciclodextrină (ca platforma senzitivă optimizată pentru îmbunătățirea semnalului furnizat de  
carbendazim).

29          În vederea identificării electrochimice a carbendazimului un factor cheie îi reprezintă  
materialul electrodului de lucru, respectiv materialul electrodului modificat care afectează în  
31          mod direct sensibilitatea și selectivitatea determinării.

33          Dintre materialele utilizate în decorarea/modificarea diferiților electrozi pentru detecția  
de carbendazim se cunosc în principal:

- 35           - nanostraturi de hibridi grafenă-ciclodextrină (19);
- argile sau montmorilonit (20);
- 37           - nanotuburi carbonice (21);
- roșu de metil - polymeric methyl red (designated as PMRE) (22);
- oxid de grafit (GO) (23);
- 39           - tricresyl phosphate (TCP) (24-26) electrozi modificați pe bază de carbon sticlos  
(ERGO/GCE - modified glassy carbon electrode (ERGO/GCE)).

41          Dezavantajele soluțiilor cunoscute sunt următoarele:

- 43           - aceste metode convenționale de monitorizare a pesticidelor sunt consumatoare de  
timp (durata mare a analizelor);
- necesită etape complexe și multiple de preparare și analizare a eșantioanelor;
- 45           - necesar de personal cu pregătire profesională de specialitate;
- echipament specializat scump;
- 47           - în unele cazuri (gaz-cromatografia) fungicidele pe bază de benzimidazol nu pot fi  
detectate/analizate direct datorită caracterului polar și a naturii lor termolabile fiind necesară  
49           cuplarea cu o altă metodă (HPLC cu sistem de diode (DA-diode array) - (27) - sau HPLC  
cuplat cu electroforeză capilară - (28).

# RO 133207 B1

|  |                                    |
|--|------------------------------------|
| Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în detectarea instantanee printr-o metodă simplă electrochimică a carbendazimului la temperaturi mari.  | 1                                  |
| Senzorul carbonic pentru detecția de carbendazim cu un electrod imprimat modificat, înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că, în prima etapă acesta se activează electrochimic în domeniul de potențial -0,2 V...-1 V cu o viteză de balaiere: de 100 mV/s în electrolit: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M (30 de cicluri) urmat în etapa 2 de funcționalizare cu nanoparticule de tip xerogel carbonic prin picurarea unei soluție de nanoparticule de xerogel carbonic cunoscute, obținute prin ultrasonare în etanol/apă menținut la vid timp de 1 h și la temperatura de 50°C, și caracterizat printr-un electrolit purtător ce facilitează răspunsul electrodului central obținut 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, și caracterizat de un sistem electronic de măsurare a semnalului furnizat ca urmare a detecției carbendazimului în medii apoase. Sistemul cuprinde celula galvanică, sistemul de separare a celulei galvanice prin repetoare cu impedanță ridicată la intrare, convertorul curen-tensiune, sumatorul de semnale analogice pentru compensarea tensiunii electrodului de referință, interfața cu un sistem de calcul, sistem de calcul; senzorul poate detecta prezența carbendazimului în medii apoase până la valori de minimum 10 nM. | 3<br>5<br>7<br>9<br>11<br>13<br>15 |
| Avantajele invenției sunt următoarele:   | 17                                 |
| - senzorul utilizează metoda simplă (electrochimică), rapidă în detectarea carbendazimului; numărul etapelor de procesare este redus;  | 19                                 |
| - condițiile de sinteză nu implică temperaturi sau presiuni mari, nu sunt necesare instalații speciale;  | 21                                 |
| - limita de detecție scăzută (detecție a carbendazimului până la concentrații de minimum 10 nM (10 <sup>-4</sup> ppm);   | 23                                 |
| - utilizarea de nanoparticule de tip xerogel carbonic permite proiectarea unei interfețe sensibile astfel încât analitul să interacționeze cu suprafața sensibilă (a nanoparticulelor);  | 25                                 |
| - traducerea eficientă a procesului de recunoaștere (a carbendazimului);   |                                    |
| - creșterea selectivității și sensibilității unui senzor pentru carbendazim;   | 27                                 |
| - posibilitatea de dezvoltare de etichete electroactive adaptate pentru tehnici electrochimice de striping pentru a genera un semnal electrochimic;  | 29                                 |
| - utilizarea acestui senzor este simplă, selectivă și rentabilă cu potențial de a fi dezvoltată în aplicații mobile de detectare a pesticidului de interes pe teren;   | 31                                 |
| - detecția carbendazimului prin utilizarea senzorului descris este rapidă și directă (timp de răspuns: instantaneu);   | 33                                 |
| - utilizarea senzorului în detecția carbendazimului nu necesită personal calificat;  |                                    |
| - numărul etapele de procesare/modificare a electrozilor imprimați este redus;   | 35                                 |
| - condițiile de modificare a electrodului de lucru nu implică temperaturi sau presiuni mari, nu sunt necesare instalații speciale, ci doar echipamente uzuale de laborator;  | 37                                 |
| - sistemul electronic de măsurare a semnalului furnizat de senzor format din celula galvanică (ce conține electrodul modificat conform invenției), sistem de separare a celulei galvanice prin repetoare cu impedanță ridicată la intrare, convertor curen-tensiune, sumator de semnale analogice pentru compensarea tensiunii electrodului de referință, interfața cu un sistem de calcul și sistemul de calcul, prezintă următoarele avantaje:   | 39<br>41                           |
| - îmbunătățirea preciziei măsurătorilor prin evitarea sumării digitale a semnalelor și introducerea de erori de conversie;   | 43                                 |
| - scăderea prețului de cost prin utilizarea unui sumator analogic (7) - fig. 1 în locul unui canal suplimentar de conversie analog-digitală ce ar fi fost necesar pentru a se citi tensiunea furnizată de repetorul (11) - fig. 1;   | 45<br>47                           |

# RO 133207 B1

1 - prezintă un număr redus de componente electronice necesare și deci un  
cost scăzut; poate fi utilizat cu diferite sisteme de calcul cum ar fi: computer personal, laptop,  
3 sisteme embedded sau de tip SoC (system on chip).

Realizarea unui senzor carbonic pentru detecția carbendazimului, se referă la  
5 modificări aplicate electrodului de lucru care face parte dintr-un sistem de 3 electrozi  
imprimați, astfel în prima etapă acesta se activează electrochimic urmat în etapa 2 de  
7 funcționalizare cu nanoparticule de tip xerogel carbonic, și a unui electrolit purtător ce  
facilitează răspunsul electrodului central, permite detecția rapidă și directă a carbendazimului  
9 și care este caracterizat și printr-un sistem electronic de măsurare a semnalului furnizat de  
senzor ca urmare a detecției carbendazimului în medii apoase ce cuprinde celula galvanică,  
11 sistem de separare a celulei galvanice prin repetoare cu impedanță ridicată la intrare,  
convertor curent-tensiune, sumator de semnale analogice pentru compensarea tensiunii  
13 electrodului de referință, interfața cu un sistem de calcul, sistem de calcul; senzorul poate  
detecta prezența carbendazimului în medii apoase până la valori de minimum 10 nM.

15 Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției în legătură cu fig. 1...3 care  
reprezintă :

17 - fig. 1, curba de calibrare senzor carbonic pentru detecție carbendazim, conform  
invenției;

19 - fig. 2, schema bloc a sistemul electronic de măsurare a semnalului preluat de la  
senzor, conform invenției; componente:

21 (1) celula galvanică cu trei electrozi (2), (3) și (4);

(2) electrodul de lucru;

23 (3) contraelectrod;

(4) electrodul de referință;

25 (5) sistem de calcul dotat cu o interfață analogică (6), un sumator (7), un convertor  
curent-tensiune (8), precum și repetoarele (9), (10) și (11);

27 - fig. 3, interfața software pentru detecția carbendazimului cu evidențierea vârfului de  
răspuns caracteristic pesticidului de interes (tensiune aproximativ 0,9 V), conform invenției.

29 Senzorul pentru detecția de carbendazim constă din:

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

31 - un contraelectrod imprimat pe același substrat;

- un electrod de referință imprimat pe același substrat ca mai sus (AgCl);

33 - o asperizare a suprafeței electrodului de lucru prin activare electrochimică;

- o acoperire/funcționalizare a electrodului de lucru (central) cu nanoparticule  
35 cunoscute (xerogel carbonic: cerere brevet de invenție A/00560/09.08.2017) prin picurare;

37 - sistemul de 3 electrozi imprimați ce cuprinde electrodul modificat pentru identificarea  
carbendazimului în soluții apoase - introdus într-un electrolit suport formează celula  
galvanică a sistemului de detecție a carbendazimului;

39 - sistemul electronic de măsurare a semnalului preluat de la senzor (fig. 2) constă din:  
celula galvanică (sistem de 3 electrozi imersați într-un electrolit suport), sistem de separare  
41 a celulei galvanice prin repetoare cu impedanță ridicată la intrare, convertor curent-tensiune,  
sumator de semnale analogice pentru compensarea tensiunii electrodului de referință,  
43 interfața cu un sistem de calcul, și sistemul de calcul.

*Etapa 1. Activarea electrochimică a electrozilor imprimați de tip SPEs (screen printed  
45 electrodes)*

47 Activarea electrochimică a suprafeței electrodului de lucru a fost realizată în vederea  
asigurării unei mai bune umectări cu soluția de interes;

# RO 133207 B1

|   |    |
|---|----|
| Condiții de activare a SPE (electrozilor printați):   | 1  |
| - domeniul de potențial: - 0,2...-1 V;  |    |
| - viteza de balaiere: 100 mV/s;   | 3  |
| - Electrolit: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M (30 de cicluri).   |    |
| <i>Etapa 2. Modificare electrod de lucru</i>  | 5  |
| A fost pregătită o soluție de nanoparticule de xerogel carbonic cunoscute (cerere brevet de invenție A/00560-0.08.2017) prin ultrasonare în etanol/apă timp de 3 h. Pe  | 7  |
| electrodul central (de lucru) al unui electrod imprimat tip SPE (screen printed electrode) a  |    |
| fost dispersată o cantitate de aproximativ 1 μl de soluție de nanoparticule (prin picurare);  | 9  |
| - suprafața de lucru (dimensiune electrod de lucru): $\phi = 2$ mm;   |    |
| - electrodul a fost lăsat să se usuce în vid timp de 1 h, la temperatura de 50°C.   | 11 |
| <i>Etapa 3. Testarea comportării electrochimice a carbendazimului pe electrozi modificați cu nanoparticule carbonice de tip xerogel carbonic</i>  | 13 |
| Testarea activității electrochimice (pentru validare) a electrozilor modificați cu nanoparticule carbonice de tip xerogel carbonic s-a realizat prin voltametrie ciclică.   | 15 |
| Echipament utilizat:  |    |
| - potențiostat/galvanostat VoltaLab 40 conectat la calculator prin interfața grafică VoltaMaster4;  | 17 |
| - a fost folosită o celulă standard cu 3 electrozi, respectiv un electrod auxiliar de platină, un electrod de referință Ag/AgCl și electrodul de lucru (proba de analiză).  | 19 |
| Mod de lucru:   | 21 |
| 1. Condiții de testare:   |    |
| - variația densității de curent, $i$ , în funcție de potențialul aplicat, cu baleiere în domeniul $E = -100$ mV ÷ +1200 mv vs. Ag/AgCl;   | 23 |
| - viteza de baleiere a potențialului de 100 mV/s; număr de cicluri = 30   | 25 |
| - Temperatura: 25°C.  |    |
| 2. Electrolitul suport:   | 27 |
| Soluție tampon Britton-Robinson (BR) modificată: preparată prin amestecarea soluției:   | 29 |
| 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. Soluțiile de carbendazim de concentrații diferite au fost obținute plecându-se de la o soluția de 100 μM carbendazim (în sol BR modificată); valoarea pH-ului a fost reglată cu o sol de 0,2 mol/L NaOH (pH sol: 4):       | 31 |
| - pe baza voltamogramelor s-a putut identifica curentul de oxidare al carbendazimului $I_{peak}$ clar definit;  | 35 |
| - prin măsurarea $I_{peak}$ s-a putut trasa curba de calibrare a electrodului pe baza căreia se poate corela intensitatea curentului obținut cu concentrația analitului de interes (în cazul de față a carbendazimului);      | 37 |
| - consecința imediată a corelării $I_{peak} = f(\text{Conc})$ , a constat în dezvoltarea unei metode de identificare a carbendazimului pe baza voltametriei ciclice pe baza unui tip de electrod modificat conform invenției. | 39 |
|   | 41 |
|   | 43 |
| <b>Bibliografie</b>   | 45 |
| 1. R. P. Mathur, S. Sharma, R. Bhushan, J. Liquid Chromatogr., 11, (1988) 26219.  |    |
| H. X. Kong, H. Yun, N.X. Qiu, Chin. J. Anal. Lab., 26 (2007), 65;   | 47 |
| 2. S. X. Liu, F. Z. Tong, L. Zheng, Chin. J. Anal. Lab., 25 (2006), 74;   |    |
| 3. R. Halko, C. P. Sanz, Z. S. Ferrera, J. J. S. Rodriguez, Chromatographia, 60 (2004) 151;   | 49 |

# RO 133207 B1

- 1 4. B. A. Vega, G. A. Frenich, M. L. J. Vidai, *Anal. Chim. Acta*, 538 (2005) 117;  
5. P. Cheng, H. M. Tang, S. X. Yang, L. Wang., *Modern Agrochemicals*, 3 (2009)  
3 3614. K. Kaltsonoudis, F. N. Lamari, K. P. Prousalis, N. K. Karamanos, T. Tsegenidis,  
*Chromatogr.*, 57 (2003) 181;  
5 6. Kong X.H., Yun H., Qiu X.N. (2007) *Chin J Anal Lab* 26:65-67;  
7. Pacionia N.L., Valeria N., Occello S., Lazzarotto M., Veglia A.V., (2008) *Anal Chim*  
7 *Acta* 624:133-140], UV-Vis spectroscopy;  
8. Li Q, Li W.X. (2007) *Deciduous Fruits* 3:47-48;  
9 9. Q. Li, X. W. Li, *Deciduous Fruits*, 3 (2007) 47;  
10. T. X. Hang, M. Ding, *Chin. J. Anal. Chem.*, 17 (1989) 82317;  
11 11. H. S. Zhu, L.H. Wu, R. B. Li, L. A. Xia, J. Q. Han, Q. 1. Zhang, Y. C. Bian, Q. R.  
Yu, *Anal. Chim. Acta*, 619 (2008) 165;  
13 12. J. A. Itak, M. Y. Selisker, S. W. Jourdan, J. R. Fleeker, D. P. Herzogt, *J. Agric.*  
*Food Chem.*, 41, (1993), 232919.  
15 13. P. Manisankar, G. Selvanathan, S. Viswanathan, H. G. Prabu, *Electroanalysis*,  
14, (2002), 1722.  
17 14. P. Hernández, S. Garda, L. Hernández, *Anal. Chim. Acta*, 259, (1992), 325.  
15. P. Hernández, Y. Ballesteros, F. Galán, L. Hernández, *Electroanalysis*, 8 (1996)  
19 941.  
16. J. Li, Y. Chi, *Pesticide Biochem. Physiol.*, 93, (2009), 101.  
21 17. W. F. Ribeiro, T. M. G. Selva, I.C. Lopes, E. C. S. Coelho, S. G. Lemos, F. C. de  
Abreu, V. B. do Nascimento, M. C. U. de Araujo, *Anal. Methods*, 3, (2011), 1202.  
23 18. Manisankar P., Selvanathan G., Vedhi C. (2005), *Appl. Clay. Sci.* 29:249.  
19. Guo, S. Guo, J. Li, E. Wang and S. Dong, *Talanta*, 84, (2011), 60.  
25 20. NaMM- P. Manisankar, G. Selvanathan and C. Vedhi, *Applied clay science*, 29,  
(2005), 249.  
27 21. W.F. Ribeiro, T.M.G. Selva, I.C. Lopes, E.C.S. Coelho, S.G. Lemos, F.C. de  
Abreu, V.B. do Nascimento and M.C.U. de Araujo, *Analytical Methods*, 3 (2011) 1202.  
29 22. J. Li and Y. Chi, *Pesticide biochemistry and physiology*, 93 (2009) 101.  
23. R.F. Franca, H.P.M. de Oliveira, V.A. Pedrosa and L. Codognoto, *Diamond and*  
31 *Related Materials*, 27, (2012), 54.  
24. A.M. Ashrafi, J. Dorăevic, V. Guzsany, I. Svancara, T. Trtic-Petrovic, M.  
33 Purenovic and K. Vytras, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, (2012), 9717.  
25. Y. Ya, C. Hang, L. Mo, T. Li, L. Xie, J. He, L. Tang, D. Ning and F. Yan, *Food*  
35 *Anal. Methods*, (2016), 1.  
26. Y. Ya, T. Wang, L. Xie, J. Zhu, L. Tang, D. Ning and F. Yan, *Analytical Methods*,  
37 7, (2015), 1493.  
27. S. X. Liu, F. Z. Tong, L. Zheng, *Chin. J. Anal. Lab.*, 25, (2006), 74.  
39 28. K. Kaltsonoudis, F. N. Lamari, K. P. Prousalis, N. K. Karamanos, T. Tsegenidis,  
*Chromatogr.*, 57, (2003), 181).

# RO 133207 B1

## Revendicări

1. Senzor carbonic pentru detecția de carbendazim cu un electrod imprimat modificat, **caracterizat prin aceea că**, în prima etapă are loc activarea electrochimică a acestuia în domeniul de potențial  $-0,2 \text{ V} \dots -1 \text{ V}$  cu o viteză de baleiere de  $100 \text{ mV/s}$  în electrolit:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ M}$  30 de cicluri urmată în etapa 2 de funcționalizare cu nanoparticule de tip xerogel carbonic prin picurarea unei soluție de nanoparticule de xerogel carbonic cunoscute obținute prin ultrasonare în etanol/apă menținut la vid timp de  $1 \text{ h}$  și la temperatura de  $50^\circ\text{C}$ , și caracterizat printr-un electrolit purtător ce facilitează răspunsul electrodului central obținut prin amestecarea a  $0,01 \text{ mol/L H}_3\text{PO}_4 + 1 \text{ mol/l H}_3\text{BO}_3 + 1 \text{ mol/L CH}_3\text{COOH}$ , senzorul rezultat putând detecta prezența carbendazimului în medii apoase până la valori de minimum  $10 \text{ nM}$ .
2. Sistem de măsurare a semnalului furnizat de senzorul carbonic definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde celula galvanică, un sistem de separare a celulei galvanice prin repetoare cu impedanță ridicată la intrare, un convertor curent-tensiune, un sumator de semnale analogice pentru compensarea tensiunii electrodului de referință și interfața cu un sistem de calcul.

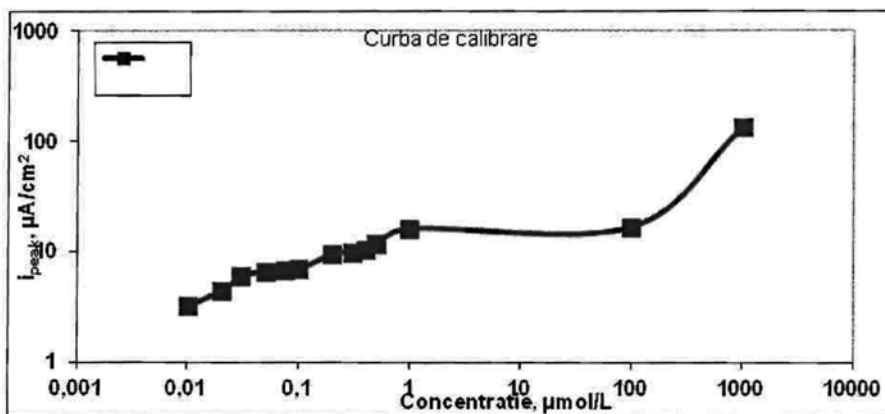


Fig. 1

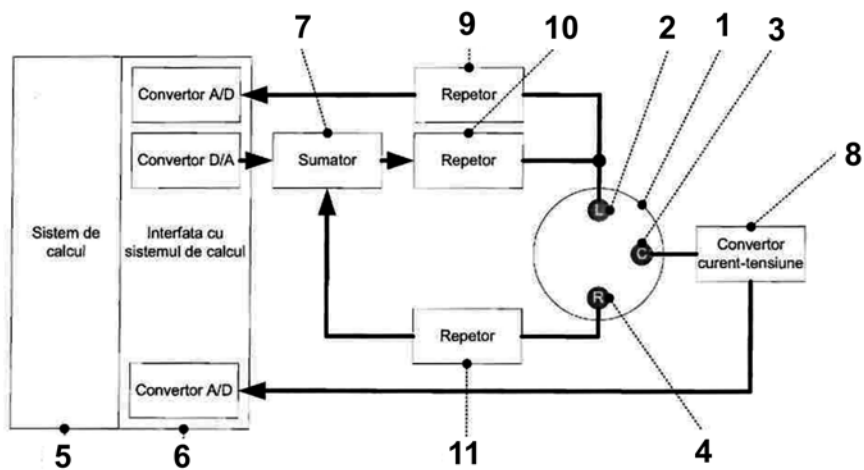


Fig. 2



(51) Int.Cl.

G01N 27/30 (2006.01);

B82Y 40/00 (2011.01)

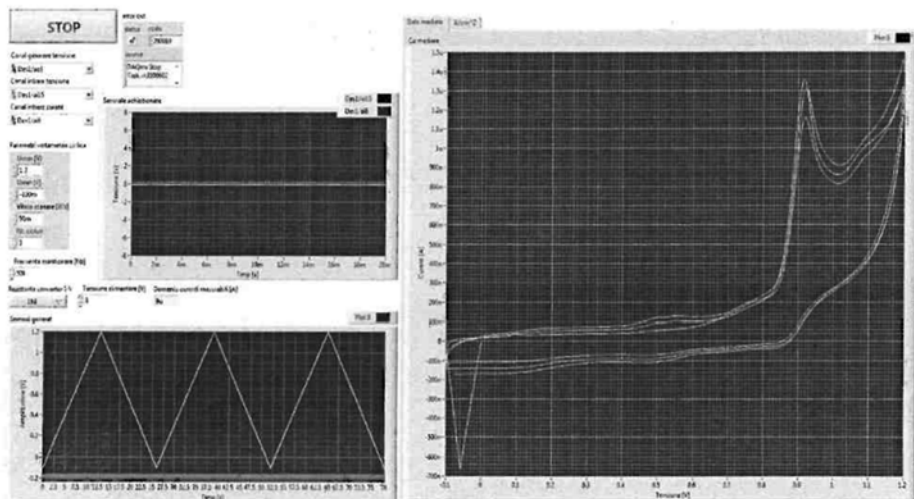


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 26/2022