

Наставно-научном већу Универзитета у Београду – Хемијског факултета

Молим Наставно-научно веће Универзитета у Београду – Хемијског факултета да одобри пријаву теме докторске дисертације под називом:

„Развој и интеграција флексибилних електрохемијских сензора у рукавице за *in situ* одређивање пестицида у узорцима хране“

Образложење теме:

1. Научна област: Хемијске науке

Ужа научна област: Аналитичка хемија

2. Предмет научног истраживања

Предмет научног истраживања предложене докторске дисертације је развој преносивих и флексибилних електрохемијских сензора и аналитичких метода за детекцију и квантификацију пестицида директним мерењем на лицу места, тзв. „on-site“ мониторинг. Развој ове методологије ће бити заснован на примени модификованих штампаних електрода на прстима лабораторијских рукавица и њиховом купловању са потенциостатом контролисаним преко мобилног телефона и одговарајуће апликације. Истраживање ће обухватити штампање троелектродних система, синтезу оксидних наноматеријала и њихових композита, модификацију радних електрода штампаног троелектродног система, оптимизацију експерименталних услова снимања и параметара методе у циљу развоја осетљивих и селективних сензора за детекцију и квантификацију пестицида у узорцима хране.

3. Основне хипотезе

Током протеклих двадесет година, са порастом светске популације и повећаном потражњом за пољопривредним производима дошло је до значајног пораста употребе пестицида у гајењу воћа и поврћа¹. Пестициди се у пољопривреди користе за заштиту семена и усева од инсеката, корова, гљивица и других штетних организама². Пестициди се класификују према врсти штеточина на које делују, укључујући инсектициде, хербициде, родентициде, авициде и фунгициде³. Пестициди се такође могу категорисати према својој хемијској структури, као што су оргонофосфорна једињења, карбамати, оргонохлорна једињења, пиретрини и пиретроиди, бензоичне киселине, триазини, феноксиацетатни деривати, дипиридилни деривати, глицински деривати и дитиокарбамати⁴.

Интензивна употреба пестицида представља озбиљан ризик по људско здравље, изазивајући штетне ефекте на нервни, репродуктивни и ендокрини систем, а у тешким случајевима може довести и до смртног исхода⁵. Пестициди су постојане загађујуће супстанце присутне у земљишту, подземним и отпадним водама, прехранбеним

производима и води за пиће⁶. Имајући у виду њихову присутност у животној средини, као и низ негативних здравствених ефеката које изазивају, праћење штетних и отровних пестицида је од изузетне важности за заштиту животне средине и генералног очувања здравља људи.

Електрохемијски сензори представљају једноставне, брзе, јефтине уређаје за детекцију пестицида са одличном осетљивошћу и селективношћу, без потребе или са минималном потребом за припремом узорака⁷. Применом штампаних, преносивих електрода омогућава се анализа узорака на лицу места, што омогућава тестирање великог броја узорака за кратко време анализе⁸. Модификација електрода унапређује кинетику електрона на електродној површини, осетљивост и селективност методе, што омогућава анализу молекула у траговима⁹. Оксидни нанооматеријали и њихови композити се често користе за модификацију електрода у развоју сензора и детектора због својих електричних, магнетних, оптичких и каталитичких својстава¹⁰.

4. Циљ истраживања и очекивани резултати

У оквиру овог истраживања планиран је развој преносивих, флексибилних, штампаних, електрохемијских сензора за детекцију и квантификацију одабраних пестицида у узорцима хране. Главни циљеви предложене докторске дисертације биће:

- Хемијска синтеза наночестица оксида елемената ретких земаља и њихових композита као и морфолошка/електрокаталитичка карактеризација синтетисаних материјала
- Оптимизација штампања троелектродног система (радна електрода – угљенична или модификована електрода; референтна електрода – сребрна електрода; помоћна електрода – угљенична електрода) на прстима лабораторијских рукавица и њихова додатна модификација синтетисаним материјалима
- Електрохемијска карактеризација произведених сензора
- Оптимизација експерименталних услова у виду одабира помоћног електролита и оптималне рН вредности за детекцију и квантификацију одабраног пестицида
- Примена различитих волтаметријских метода (DPV, SWV, NPV) и оптимизација параметара за детекцију и квантификацију одабраних пестицида
- Аналитичка карактеризација метода (линеарни радни опсег сензора, граница детекције, граница квантификације, репродуцибилност, поновљивост, тачност и прецизност) применом волтаметријских техника
- Транфер методе ка преносивим уређајима контролисаним мобилним телефоном са одговарајућом апликацијом
- Примена развијених метода за одређивање одабраних пестицида у узорцима хране.

Очекивани исход ове студије је добијање брзих, јефтиних, прецизних, осетљивих и селективних преносивих електрохемијских сензора за „on-site“ праћење концентрације

пестицида у узорцима хране. Резултати добијени у оквиру ове докторске дисертације могу допринети даљем развоју метода за одређивање садржаја пестицида у већем броју узорака, а касније и у контроли квалитета и примени у индустрији. Додатно, савладаће се начин штампања нових троелектродних система на различитим подлогама као и трансфер технологије ка савременим методама управљања и контроле, као што су мобилни телефони и одговарајуће апликације. Тиме ће се обезбедити потпуна независност рада од присуства у лабораторији и омогућити теренска примена развијених метода праћења пестицида.

5. Методе истраживања

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације ће се одвијати у неколико фаза. У почетној фази, кандидат ће се бавити синтезом оксида елемената ретких земаља, са фокусом на серију лантаноида, којима би се модификовале електроде. Материјали који ће се синтетисати су прасеодимијум-оксид, неодимијум-оксид, церијум-оксид, холмијум-оксид, диспрозијум-оксид и лантан-оксид. Наночестице оксида лантаноида ће бити морфолошки окарактерисане применом скенирајућег електронског микроскопа (*енг.* scanning electron microscope, SEM), трансмисионом електронском микроскопијом (*енг.* transmission electron microscope, TEM), анализе рендгенске дифракције (*енг.* X-Ray Diffraction, XRD) и инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом (*енг.* Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR).

У наредној фази биће испитане различите технологије припреме електродних површина одговарајућом методом штампања. Након тога ће модификоване електроде бити електрохемијски испитане применом цикличне волтаметрије (*енг.* cyclic voltammetry, CV) и спектроскопијом електрохемијске импедансе (*енг.* Electrochemical impedance spectroscopy, EIS). Затим ће се радити на оптимизацији експерименталних услова, у циљу одабира погодног помоћног електролита и одређивања опсега рН вредности помоћног електролита. Такође ће се испитивати проценат модификатора у штампаним електродама. Након морфолошке и електрохемијске карактеризације електрода, као и оптимизације експерименталних услова, користиће се одговарајуће волтаметријске технике у циљу квантификације потенцијалних анализата. Упоредиће се пулсне методе, диференцијална пулсна волтаметрија (*енг.* differential pulse voltammetry, DPV) и скенирајућа волтаметрија са правоугаоним таласима (*енг.* square wave voltammetry, SWV). Након оптимизације радних параметара изабране методе тестираће се линеарни концентрациони опсег, граница детекције, граница квантификације, поновљивост, репродуцибилност и стабилност сензора. Део истраживања ће бити испитивање потенцијално интерферирајућих супстанци, укључујући катјоне и ањоне који се често могу наћи у реалним узорцима, и испитивање утицаја других пестицида на сигнал праћеног пестицида. Посебан део истраживања ће бити усмерен на трансфер технологије ка савременим методама управљања системом. У том делу ће се конвенционални инструмент заменити са преносивим потенциостатом који се напаја и у исто време контролише одговарајућом

апликацијом на мобилном телефону. На крају, конструисани сензор биће практично примењен за детекцију и квантификацију пестицида у различитим узорцима хране (воће, поврће и вода за пиће) кроз „on-site“ мониторинг и теренске услове рада.

6. Литература

- (1) Ssemugabo, C.; Guwatudde, D.; Ssempebwa, J. C.; Bradman, A. Pesticide Residue Trends in Fruits and Vegetables from Farm to Fork in Kampala Metropolitan Area, Uganda—A Mixed Methods Study. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2022**, *19* (3), 1350. <https://doi.org/10.3390/ijerph19031350>.
- (2) Ahmad, M. F.; Ahmad, F. A.; Alsayegh, A. A.; Zeyauallah, Md.; AlShahrani, A. M.; Muzammil, K.; Saati, A. A.; Wahab, S.; Elbendary, E. Y.; Kambal, N.; Abdelrahman, M. H.; Hussain, S. Pesticides Impacts on Human Health and the Environment with Their Mechanisms of Action and Possible Countermeasures. *Heliyon* **2024**, *10* (7), e29128. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e29128>.
- (3) Bhatt, P.; Joshi, T.; Bhatt, K.; Zhang, W.; Huang, Y.; Chen, S. Binding Interaction of Glyphosate with Glyphosate Oxidoreductase and C–P Lyase: Molecular Docking and Molecular Dynamics Simulation Studies. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *409*, 124927. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124927>.
- (4) Bernardes, M. F. F.; Pazin, M.; Pereira, L. C.; Dorta, D. J. Impact of Pesticides on Environmental and Human Health. In *Toxicology Studies - Cells, Drugs and Environment*; InTech, 2015. <https://doi.org/10.5772/59710>.
- (5) Pathak, V. M.; Verma, V. K.; Rawat, B. S.; Kaur, B.; Babu, N.; Sharma, A.; Dewali, S.; Yadav, M.; Kumari, R.; Singh, S.; Mohapatra, A.; Pandey, V.; Rana, N.; Cunill, J. M. Current Status of Pesticide Effects on Environment, Human Health and It's Eco-Friendly Management as Bioremediation: A Comprehensive Review. *Front. Microbiol.* **2022**, *13*. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2022.962619>.
- (6) Teixeira, S. C.; Gomes, N. O.; Calegari, M. L.; Machado, S. A. S.; de Oliveira, T. V.; de Fátima Ferreira Soares, N.; Raymundo-Pereira, P. A. Sustainable Plant-Wearable Sensors for on-Site, Rapid Decentralized Detection of Pesticides toward Precision Agriculture and Food Safety. *Biomaterials Advances* **2023**, *155*, 213676. <https://doi.org/10.1016/j.bioadv.2023.213676>.
- (7) Mariyappan, V.; Keerthi, M.; Chen, S.-M. Highly Selective Electrochemical Sensor Based on Gadolinium Sulfide Rod-Embedded RGO for the Sensing of Carbofuran. *J. Agric. Food Chem.* **2021**, *69* (9), 2679–2688. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c07522>.
- (8) Baksh, H.; Buledi, J. A.; Khand, N. H.; Solangi, A. R.; Mallah, A.; Sherazi, S. T.; Abro, M. I. Ultra-Selective Determination of Carbofuran by Electrochemical Sensor Based on Nickel Oxide Nanoparticles Stabilized by Ionic Liquid. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* **2020**, *151* (11), 1689–1696. <https://doi.org/10.1007/s00706-020-02704-4>.
- (9) Gowthaman, N. S. K.; Farithkhan, A.; Narayanamoorthi, E.; Arul, P.; Nandhini, C.; Balakumar, V.; Selvarajan, S. Sustainable Flower-like Cu-Ni Metal-Organic Frameworks Catalyst for Enhanced Electrochemical Sensing and Photocatalytic Degradation of Antibiotic Pollutants. *Microchemical Journal* **2025**, *214*, 114115. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.114115>.

- (10) Chai, S.-S.; Zhang, W.-B.; Yang, J.-L.; Zhang, L.; Theint, M. M.; Zhang, X.-L.; Guo, S.-B.; Zhou, X.; Ma, X.-J. Sustainability Applications of Rare Earths from Metallurgy, Magnetism, Catalysis, Luminescence to Future Electrochemical Pseudocapacitance Energy Storage. *RSC Sustainability* **2023**, *1* (1), 38–71. <https://doi.org/10.1039/D2SU00054G>.