



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENTIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00428**

(22) Data de depozit: **29/06/2017**

(41) Data publicării cererii:
28/12/2018 BOPI nr. **12/2018**

(71) Solicitant:

• UNIVERSITATEA DIN BUCUREŞTI,
BD. MIHAIL KOGĂLNICEANU NR. 36-46,
SECTOR 5, BUCUREŞTI, B, RO

(72) Inventatorii:

• IORDACHE ANA MARIA,
STR. LICURICILOR NR. 8A,
BĂILE HERCULANE, CS, RO;

• NICHITA CORNELIA, STR. ȘTIRBEI VODĂ
NR. 107, BL. C14, SC. 1, ET. 8, AP. 29,
SECTOR 1, BUCUREŞTI, B, RO;
• IORDACHE ŞTEFAN MARIAN,
STR. BUZOENI, BL. M43, SC. 1, ET. 6,
AP. 28, SECTOR 5, BUCUREŞTI, B, RO;
• STAMATIN IOAN, STR. LACUL PLOPULUI
NR. 2, BL. P65, SC. 1, AP. 13, SECTOR 5,
BUCUREŞTI, B, RO

(54) ARII DE SENZORI CROMOGENICI PENTRU VERIFICAREA CALITĂȚII PRODUSELOR DIN CARNE PROASPĂTĂ, ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTORA

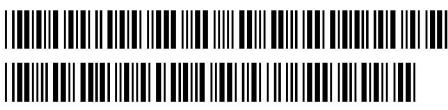
(57) Rezumat:

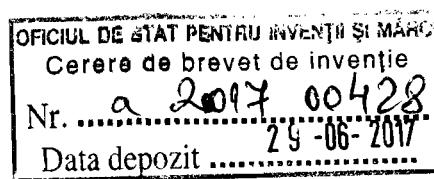
Invenția se referă la un procedeu de obținere a unei arii de senzori cromogenici pentru verificarea calității produselor din carne proaspătă. Procedeul, conform învenției, constă în imobilizarea pe suprafața nanoporoasă a unui suport de SiO_2 a patru indicatori specifici, și anume: acid 2-[(4-dimetilaminofenil)diazeni] benzoic; 4,4'-(1,1-dioxido-3H-2,1-benzoxatiol-3,3-diil) bis(2-metilfenol); 4,4''-(1,1-dioxido-3H-2,1-benzoxatiol-3,3-diil) difenol și azolitmină într-o concentrație de 500...1500 ppm, dizolvăți în soluții hidroalcoolice în

rapoarte volumetrice apă:etanol de 10:90, 50:50 și 95:5, corespunzătoare indicelui de solubilitate pentru fiecare dintre indicatori, prin dispersie ultrasonică la o putere de 800...1200 watt, timp de 20...40 s, rezultând patru senzori cromogenici aranjați într-o arie de senzori, cu o evaluare cromogenică în intervalul de 2...5 s din momentul contactului direct cu proba de carne analizată.

Revendicări: 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





ARII DE SENZORI CROMOGENICI PENTRU VERIFICAREA CALITĂȚII PRODUSELOR DIN CARNE PROASPĂTĂ ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTORA

Invenția se referă la fabricarea unei arii de senzori cromogenici pentru verificarea rapidă a calității produselor pe bază de carne. Aria de senzori cromogenici este constituită pe bază de indicatori de culoare, fiind obținută prin aplicarea tehnologiilor ecologice și având la bază materiale non-toxice. Aria de senzori cromogenici fabricată se bazează pe variația de culoare observată la simplul contact a stratului sensitiv cu proba de analizat, reacție cromosensibilă extrem de rapidă, ce permite verificarea eficientă a principalelor produse din carne proaspătă existente pe piată.

Literatură de specialitate menționează faptul că senzorii colorimetrii au fost identificați ca o alternativă ieftină și extrem de utilă pentru determinarea gradului de prospetime a alimentelor, deoarece utilizează o tehnologie accesibilă și materiale non-toxice, iar răspunsul rezultat se prezintă sub formă de imagini diferențiale obținute digital, imagini ce necesită un soft de procesare dedicat. Prințipiu de funcționare se referă la modificarea culorii stratului sensibil în prezența contaminanților, fiecare tip de substanță interacționând diferit la contactul cu stratul activ. Ariile cromogenice conțin un număr definit de senzori colorimetrii, fiecare dintre aceștia corespunzând tipului de indicator chimic utilizat.

Sunt cunoscute dispozitive senzoriale care au la bază arii cromogenice ce utilizează hârtie de filtru ca strat suport sau fază staționară, pe care sunt imobilizați 64 de senzori cromogenici individuali, sistemul fiind aplicat pentru identificarea microorganismelor dezvoltate pe diferite medii de cultură. Stratul sensibil este reprezentat de indicatori de culoare solubilizați în diferiți solvenți, în funcție de solabilitatea selectivă a fiecărui indicator.

Senzorii cromogenici pe bază de indicatori de culoare și procedeele de obținere a acestora prezintă o serie de dezavantaje cum ar fi: instrumentația staționară, greoaie și scumpă, prezența unui personal înalt calificat necesar pentru analiza și procesarea microbiologică a probelor și rezultatelor, timp prelungit de analiză, utilizarea solvenților toxici (cloroform) în procesul de imobilizare a stratului sensibil, precum și necesitatea elaborării procedeului de fabricație într-un mediu steril. De asemenea, utilizarea stratului suport pe bază de hârtie de filtru, material susceptibil la deteriorare rapidă sub influența factorilor de mediu (lumină, temperatură) constituie un dezavantaj suplimentar, deoarece aria cromogenică nu ocupă un contur fix, bine determinat, datorită procesului de difuziune necontrolată a fazei mobile și evaporare a solventului. Utilizarea cloroformului ca solvent încearcă să reducă procesul de difuziune necontrolată prin scăderea timpului de evaporare, dar hidrofilicitatea extremă a hârtiei de filtru îngreunează acest proces, determinând variații drastice ale dimensiunilor senzorilor cromogenici.

Problema tehnică pe care o rezolvă inventia constă în aceea că se obține o arie de senzori extrem de sensibilă la detectarea și la variația încărcăturii microbiene, astfel încât să avem o certitudine asupra calității produsului din carne proaspătă. Aria de senzori este fabricată printr-un procedeu special conceput, bazat pe procesele de absorție fizico-chimică și de capilaritate, manifestate de nanoporii suportului de SiO_2 , procedeu prin care se elimină inconveniențele senzorilor utilizați la ora actuală. Menționăm faptul că nu există pe piață un dispozitiv care să indice calitatea produselor alimentare într-un timp scurt (câteva minute) și care să fie destinat consumatorilor. În același timp, utilizarea unui substrat nanoporous, cu o capacitate mare de retenție, permite imobilizarea unei cantități maxime de indicator cuprinsă între 250...450 μL , ceea ce duce la fabricarea unui dispozitiv senzitiv miniaturizat, cu caracteristici performante.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele produselor prin aceea că oferă un timp de analiză scurt, cuprins între 2-10 sec, poate fi utilizat atât de specialiști cât și de consumatori, prezintă dimensiuni reduse cuprinse între 25...40 mm^2 pentru un senzor, este portabil și are costuri mici de fabricație.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele procedeelor cunoscute prin aceea că utilizează solventi non-toxici, folosește un suport flexibil, care nu este susceptibil la deteriorare rapidă sub influența factorilor de mediu (lumină, temperatură) și înlătură necesitatea elaborării procedeului într-un mediu steril.

Avantajele produsului conform invenției constau în aceea că prezintă evaluare rapidă, în decurs de 2-10 secunde, a alimentelor pe bază de carne, prin schimbarea culorii ariei de senzori la contactul cu produsul analizat. Schimbarea de culoare este evidentă cu ochiul liber, nefiind necesar un instrumentar spectrofotometric, iar consumatorul poate deduce singur calitatea produsului. Astfel, menținerea culorii initiale indică un produs proaspăt, necontaminat, în timp ce modificarea culorii indică prezenta unui produs contaminat. Produsul este fabricat prin tehnologii ecologice, din materiale non-toxice și are un cost de producție foarte scăzut. Totodată, aria de senzori are o structură tridimensională, ce poate fi ușor integrată în ambalaje alimentare sau în alte sisteme de monitorizare a alimentelor, cum sunt autocolantele cu cod de bare.

Avantajele procedeului conform invenției se referă la automatizarea procesului de producție a ariei de senzori și la ușurința de integrare a procedeului de fabricare în schema de manufactură deja existentă. Utilizarea soluțiilor hidroalcoolice pentru solubilizarea indicatorilor precum și utilizarea SiO_2 nanoporous ca suport conduc la realizarea unei eficiențe maxime de imobilizare a indicatorilor pe suprafața suportului, precum și la obținerea unei arii colorimetrice fixe, bine determinate. Materiile prime sunt accesibile și prelucrate ușor, fiind necesar un minim de echipamente. Un alt avantaj este reprezentat de procesarea la temperatură camerei, precum și de faptul că aria de senzori cromogenici poate fi utilizată pe un interval de temperatură cuprins între

4...25°C. De asemenea utilizarea suportului inert din SiO₂ nanoporos generează un grad înalt de omogenitate al suprafeței ariei de senzori.

Produsul este obținut prin imobilizarea unor indicatori specifici pe suprafața nanoporoasă a unui suport ieftin și non-toxic, reprezentat de SiO₂. Indicatorii specifici (acid 2-[(4-dimetilaminofenil) diazenil] benzoic, 4,4'-(1,1-dioxido-3H-2,1-benzoxatiol-3,3-diil)bis(2-metilfenol), 4,4'-(1,1-dioxido-3H-2,1-benzoxatiol-3,3-diil) difenol și azolitmină) sunt aleși astfel încât modificarea culorii să corespundă variației de pH pe intervalul cuprins între 4,2 și 8,3.

Mod de lucru

Obținerea soluției de impregnare

La fabricarea soluțiilor hidroalcoolice s-a utilizat apă ultrapură Milipore, cu o rezistență R > 18 MΩ, în rapoarte apă:etanol variabile, alese astfel încât să corespundă indicelui de solubilitate pentru fiecare indicator în parte: 10:90 v/v, 50:50 v/v și 95:5 v/v.

S-a utilizat 1 mg din următorii indicatori: acid 2-[(4-dimetilaminofenil) diazenil] benzoic, 4,4'-(1,1-dioxido-3H-2,1-benzoxatiol-3,3-diil)bis(2-metilfenol), 4,4'-(1,1-dioxido-3H-2,1-benzoxatiol-3,3-diil) difenol și azolitmină ce au fost dizolvați într-un ml de soluție hidroalcoolică, corespunzătoare rapoartelor menționate mai sus. Solubilizarea s-a realizat printr-un proces de dispersie ultrasonică la o putere cuprinsă între 800... 1200 watt, pe un interval de timp cuprins între 20...40s. Concentrația de indicator a fost cuprinsă între 500...1500 ppm. Utilizarea sonochimiei în procesul de fabricare aduce o componentă ecologică și reduce timpul de fabricare a ariei de senzori, în același timp asigurând imobilizarea unei cantități maxime de indicator la suprafața fazei staționare, cuprinsă între 500...1000 µg/cm².

Obținerea ariei de senzori cromogenici

În continuare, soluțiile obținute au fost utilizate ca fază mobilă pentru impregnarea indicatorilor pe stratul suport, fabricat din SiO₂ nanoporos, cu o distribuție uniformă a porilor, flexibil și transparent, debitat sub diferite forme geometrice și având o greutate cuprinsă între 41...46 mg. Raportul de încărcare pe suport pentru fiecare indicator este de 71%...73%, corespunzător unei cantități de indicator maxime absorbite cuprinsă între 500...1000 µg/cm², rămasă după evaporarea solventului.

S-au obținut 4 senzori cromogenici, ce au fost aranjați într-o arie de senzori. Această arie de senzori cromogenici a fost supusă testelor cu o serie de tipuri de carne, aflate în diferite stadii de alterare și contaminate cu microorganisme specifice (*Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 și *Proteus vulgaris* ATCC 29905), având o încărcare microbiană bine determinată, la valori de 10², 10³, 10⁴ CFU/g. Variația culorii ariei de senzori a fost rapidă, aproape instantanee, fiind cuprinsă între 2...5 secunde, în momentul contactului direct dintre proba de carne analizată și aria de senzori. Se observă modificarea culorii de la verde, în cazul utilizării azolitminei și de la roșu, în cazul

utilizării indicatorilor acid 2-[(4-dimetilaminofenil) diazenil] benzoic, 4,4'-(1,1-dioxido-3H-2,1-benzoxatiol-3,3-diil)bis(2-metilfenol) și 4,4'-(1,1-dioxido-3H-2,1-benzoxatiol-3,3-diil) difenol pentru carne proaspătă, la o culoare galben deschis, pentru probele de carne alterată. Modificarea culorii se produce la trecerea de la nivelul de încărcătură microbiană 10^2 la 10^3 CFU/g. Culoarea inițială este menținută pentru valori mai mici de 10^2 CFU/g, corespunzătoare cărnii proaspete, în timp ce modificarea culorii are loc la valori mai mari de 10^2 CFU/g ale încărcăturii microbiene, valoare care corespunde unui produs alimentar alterat. Temperatura la care este utilizată aria de senzori este cuprinsă în intervalul $4\text{--}25^{\circ}\text{C}$. Răspunsul ariei de senzori nu este influențat de temperatura la care sunt depozitate alimentele, aceștia putând fi utilizați pentru evaluarea cromogenică a gradului de contaminare a produselor din carne proaspătă.

REVENDICĂRI

1. Produsul arie de senzori cromogenici, caracterizat prin aceea că prezintă o suprafață specifică cuprinsă între 25...40 mm², fabricat din SiO₂ nanoporos pe care sunt imobilizați indicatori specifici: acid 2-[(4-dimetilaminofenil) diazenil] benzoic, 4,4'-(1,1-dioxido-3H-2,1-benzoxatiol-3,3-diil)bis(2-metilfenol), 4,4'-(1,1-dioxido-3H-2,1-benzoxatiol-3,3-diil) difenol și azolitmină, având un grad de încărcare de 70%...73%, corespunzător unei concentrații de indicator de 500...1500 ppm.
2. Produsul arie de senzori cromogenici, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că prezintă timp de răspuns instantaneu, cuprins între 2...5 secunde, poate fi utilizat în intervalul de temperatură 4...25°C și este destinat evaluării gradului de prospetime a produselor din carne proaspătă.
3. Procedeul de obținere a ariei de senzori cromogenici, caracterizat prin aceea că soluția de impregnare este obținută prin dispersie ultrasonică de înaltă putere a indicatorilor menționați la punctul 1 într-o soluție hidroalcoolică formată din apă ultrapură, cu R > 18 MΩ și alcool etilic, în diferite rapoarte, cuprinse între 10:90 v/v, 50:50 v/v și 95:5 v/v și realizate în conformitate cu indicele de solubilitate al fiecărui indicator, urmată de procesul de fabricare a senzorilor individuali, prin impregnarea fiecărui indicator pe suportul de SiO₂ nanoporos și finalizată cu aranjarea adecvată a senzorilor individuali, rezultând aria de senzori cromogenici.