



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

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

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

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI,**
ȘOS.PANDURI NR.90, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **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, BUCUREȘTI, B, RO;
• **IORDACHE ȘTEFAN MARIAN,**
STR. BUZOENI, BL. M43, SC. 1, ET. 6,
AP. 28, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;

• **STAMATIN IOAN, STR. LACUL PLOPULUI**
NR. 2, BL. P65, SC. 1, AP. 13, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
VIVEK SHUKIA, G. KANDEEPAN AND M.
R. VISHNURAJ, "DEVELOPMENT OF ON
PACKAGE INDICATOR SENSOR FOR
REAL-TIME MONITORING OF MEAT
QUALITY", ABSTRACT, VETWORLD, 2015;
ZHENG LI AND KENNETH S. SUSLICK,
"PORTABLE OPTOELECTRONIC NOSE
FOR MONITORING MEAT FRESHNESS",
ACS PUBLICATIONS, 2016

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



1 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
3 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
5 de culoare observată la simplul contact a stratului sensibil cu proba de analizat, reacție
cromosensibilă extrem de rapidă, ce permite verificarea eficientă a principalelor produse din
7 carne proaspătă existente pe piață.

 Literatura de specialitate menționează faptul că senzorii colorimetrice au fost identi-
9 ficați ca o alternativă ieftină și extrem de utilă pentru determinarea gradului de prospețime
al alimentelor, deoarece utilizează o tehnologie accesibilă și materiale non-toxice, iar
11 răspunsul rezultat se prezintă sub formă de imagini diferențiale obținute digital, imagini ce
necesită un soft de procesare dedicat. Principiul de funcționare se referă la modificarea
13 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
15 colorimetrice, fiecare dintre aceștia corespunzând tipului de indicator chimic utilizat.

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

21 Din **Vivek Shukia, G. Kandeepan and M.R. Vishnuraj, "Development of on
package indicator sensor for real-time monitoring of meat quality", VetWorld, 8.03
23 2015, abstract** este cunoscut un sensor indicator pe bază de albastru de bromfenol pe
suport de hârtie de filtru care își schimbă culoarea de la galben la albastru pe durata unei
25 perioade de depozitare de 24 h la temperatura camerei, schimbare care este corelată cu
parametrii de calitate ai cărnii. Senzorul a fost obținut prin acoperirea suportului cu soluția
27 de indicator prin centrifugare.

 De asemenea, în **Zheng Li și Kenneth S. Suslick, "Portable Optoelectronic Nose
29 For Monitoring Meat Freshness", ACS Publications 2.11.2016** este descris un nas
optoelectronic portabil pentru monitorizarea prospețimii cărnii. Acesta constă dintr-o arie de
31 senzori colorimetrice care prezintă o sensibilitate pentru analiții gazoși la niveluri reduse. De
asemenea este adecvat pentru soluții apoase și pentru identificarea rapidă a culturilor de
33 bacterii și fungi. Sunt utilizați pentru identificare ioni metalici cromogeni (de exemplu: Pb(II))
pentru detectarea sulfurilor emise și coloranți acizi (de exemplu: Brønsted/Lewis) sau bazicii
35 (de exemplu: verde de bromcrezol) pentru detectarea analiților acizi sau bazici în special a
aminelor biogene.

37 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
39 scumpă, prezența unui personal înalt calificat necesar pentru analiza și procesarea
microbiologică a probelor și rezultatelor, timp prelungit de analiză, utilizarea solvenților toxici
41 (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
43 bază de hârtie de filtru, material susceptibil la deteriorare rapidă sub influența factorilor de
mediu (lumină, temperatură) constituie un dezavantaj suplimentar, deoarece aria cromoge-
45 nică 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
47 reducă procesul de difuziune necontrolată prin scăderea timpului de evaporare, dar hidro-
filicitatea extremă a hârtiei de filtru îngreunează acest proces, determinând variații drastice
49 ale dimensiunilor senzorilor cromogenici.

RO 133007 B1

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția 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 absorpție fizico-chimică și de capilaritate, manifestate de nanoporii suportului de SiO₂, procedeu prin care se elimină inconvenientele 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 nanoporos, 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.

Procedeu 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 mm² pentru un senzor, este portabil și are costuri mici de fabricație.

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

Avantajele produsului conform invenției constau în aceea că prezintă evaluare rapidă, în decurs de 2...10 sec, 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 inițiale indică un produs proaspăt, necontaminat, în timp ce modificarea culorii indică prezența 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 procedurii conform invenției se referă la automatizarea procesului de producție a ariei de senzori și la ușurința de integrare a procedurii de fabricare în schema de manufactură deja existentă. Utilizarea soluțiilor hidroalcoolice pentru solubilizarea indicatorilor precum și utilizarea SiO₂ nanoporos 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 temperatura 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 45

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. 49

RO 133007 B1

1 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-
3 2,1-benzoxatiol-3,3-diil) difenol și azolitmină ce au fost dizolvați într-un ml de soluție hidro-
alcoolică, corespunzătoare rapoartelor menționate mai sus. Solubilizarea s-a realizat printr-
5 un proces de dispersie ultrasonică la o putere cuprinsă între 800...1200 watt, pe un interval
de timp cuprins între 20...40 sec. Concentrația de indicator a fost cuprinsă între
7 500...1500 ppm. Utilizarea sonochimiei în procesul de fabricare aduce o componentă eco-
logică și reduce timpul de fabricare a ariei de senzori, în același timp asigurând imobilizarea
9 unei cantități maxime de indicator la suprafața fazei staționare, cuprinsă între
500...1000 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

11 Obținerea ariei de senzori cromogenici

În continuare, soluțiile obținute au fost utilizate ca fază mobilă pentru impregnarea
13 indicatorilor pe stratul suport, fabricat din SiO_2 nanoporos, cu o distribuție uniformă a porilor,
flexibil și transparent, debitat sub diferite forme geometrice și având o greutate cuprinsă între
15 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 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$,
17 rămasă după evaporarea solventului.

S-au obținut 4 senzori cromogenici, ce au fost aranjați într-o arie de senzori. Această
19 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*
21 *aeruginosa* ATCC 27853 și *Proteus vulgaris* ATCC 29905), având o încărcare microbiană
bine determinată, la valori de 10^2 , 10^3 , 10^4 CFU/g. Variația culorii ariei de senzori a fost
23 rapidă, aproape instantanee, fiind cuprinsă între 2...5 sec, în momentul contactului direct
dintre proba de carne analizată și aria de senzori. Se observă modificarea culorii de la verde,
25 în cazul utilizării azolitminei și de la roșu, în cazul utilizării indicatorilor acid 2-[(4-dimetil-
aminofenil) diazenil] benzoic, 4,4'-(1,1-dioxido-3H-2,1-benzoxatiol-3,3-diil)bis(2-metilfenol)
27 și 4,4'-(1,1-dioxido-3H-2,1-benzoxatiol-3,3-diil) difenol pentru carnea proaspătă, la o culoare
galben deschis, pentru probele de carne alterată. Modificarea culorii se produce la trecerea
29 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
31 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
33 senzori este cuprinsă în intervalul 4-25°C. Răspunsul ariei de senzori nu este influențat de
temperatura la care sunt depozitate alimentele, aceștia putând fi utilizați pentru evaluarea
35 cromogenică a gradului de contaminare a produselor din carne proaspătă.

1. Arie de senzori cromogenici **caracterizată prin aceea că** prezintă o suprafață specifică din SiO₂ nanoporos pe care sunt imobilizați indicatorii specifici: acid 2-[(4-dimetilaminofenil)diazenil]benzoic, 4,4'-(1,1-dioxid-3H-2,1-benzoxatiol-3,3-diil)bis(2-metilfenol), 4,4'-(1,1-dioxid-3H-2,1-benzoxatiol-3,3-diil)difenol și azolitmină la o concentrație de indicator de 500...1500 ppm. 3 5 7
2. Arie de senzori cromogenici, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, prezintă timp de răspuns instantaneu, cuprins între 2...5 sec, poate fi utilizată în intervalul de temperatură 4...25°C și este destinată evaluării gradului de proapețime a produselor din carne proaspătă. 9 11
3. Procedeu de obținere a senzorilor cromogenici, **caracterizat prin aceea că**, într-o primă etapă se obține o soluție de impregnare prin dispersie ultrasonică de înaltă putere a indicatorilor specifici într-o soluție hidroalcoolică formată din apă ultrapură cu R > 18 MΩ și alcool etilic în diferite rapoarte volumetrice cuprinse între 10:90 v/v, 50:50 v/v și 95:5 v/v urmată de o a doua etapă de obținere a senzorilor individuali prin impregnarea fiecărui indicator pe suportul de SiO₂ și finalizată prin aranjarea adecvată a senzorilor individuali pentru a se obține aria de senzori cromogenici. 13 15 17

