



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00560

(22) Data de depozit: 09/08/2017

(41) Data publicării cererii:  
28/02/2019 BOPI nr. 2/2019

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA,  
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO

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

(54) PROCEDU DE OBTINERE NANOPARTICULE CARBONICE  
PENTRU DETECȚIA DE CARBENDAZIM

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor nanoparticule carbonice pentru detecția de carbendazim în produse horticoale, cu aplicații în agricultură, industria și siguranța alimentară. Procedeu, conform invenției, constă în aceea că în prima etapă se prepară un gel prin amestecarea de orto-crezol cu apă deionizată, formaldehidă și glicerină, în raport molar 1:3:5, se adaugă NH<sub>4</sub>OH pentru reglarea pH 5,6, cu amestecare continuă, urmată de încălzirea amestecului la 80°C timp de 3 h, după care, acesta, în a doua etapă se introduce într-o bombă de digestie la 250°C timp de

24 h într-un mediu de acetonă, urmat de etapa a treia de calcinare în atmosferă neutră la temperatura de 500...800°C timp de 5 h, rezultând un nanomaterial carbonic de tip xerogel cu dimensiunile nanoparticulelor de 10...20 nm și caracteristici fizico-chimice și morfologice adecvate pentru detecția directă de carbendazim până la concentrații de 10 nM.

Revendicări: 1  
Figuri: 1



## Procedeu de obtinere nanoparticule carbonice pentru detectia de carbendazim

Inventia se refera la un procedeu de obtinere nanoparticule carbonice pentru detectia de carbendazim, in produse horticole cu aplicatii in agricultura, industria si siguranta alimentara.

Se cunosc urmatoarele procedee de obtinere:

Prezenta unui nivel nesigur de chimicale si/sau materiale biologice (toxine) in diferite produse horticole reprezinta o amenintare serioasa la adresa lantului alimentar si implicit a sanatatii publice. In ciuda meritelor si avantajelor aduse sectorului agricol, pesticidele sunt considerate a fi unul din cei mai periculosi contaminanti ai mediului din cauza capacitatii lor de a se acumula in sol si efectelor lor pe termen lung asupra organismelor vii.

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. Analiza contaminantilor se realizeaza la ora actuala in laboratoare centralizate pe un numar limitat de probe. Progrese in controlul dimensional al nanoparticulelor, al suprafetelor reactive si al mecanismului de asamblare a nanoparticulelor vor putea deschide noi oportunitati pentru dezvoltarea de noi solutii de detectie (senzori) la ca si instrumentatie portabila de detectie .

Sinergia dintre nanotehnologiile emergente și domeniul senzorilor a fost intens cercetata de-a lungul ultimilor ani [1-3]. Eforturile intense de cercetare au fost indreptate pentru proiectarea de (bio)senzori pe baza de nanomateriale care sa manifeste sensibilitate și stabilitate ridicate. Imobilizarea nanomaterialelor pe diferite substraturi generează noi interfețe care permit detecția optică sau/si electrochimica a anumitor analiți. Cercetari recente evidentiaza dezvoltarea de (bio)senzori cu detectie electrochimica pe baza de nanomateriale cuplate cu sisteme enzimatic. Conductivitatea ridicata a nanomaterialelor utilizate îmbunătățește transferul de electroni dintre centrul redox al sistemului enzimatic și suprafața electrodului [4]. Acțiunea electrocatalitica a nanomaterialelor diminueaza efectul de supratensiune asociat compusilor electroactivi, minimizând interferențele prezente probele de masura. În unele cazuri, nanoparticulele/nanomaterialele au fost folosite ca etichete pentru amplificarea semnalul măsurat.

*Diferitele tipuri de nanostructuri utilizate in sistemele sensoristice* includ in special (fără a fi limitate la): nanotuburi de carbon, CeO<sub>2</sub>, Au, Ag și ZnO. Aceste nanoparticule au fost adăugate in diferite sisteme de detectie (care implica trei electrozi: un electrod de lucru, un electrod de referinta si un contraelectrod) ca si componente active (ale electrozilor de lucru) de detectare, pentru a mări suprafața activa electrochimic a sistemului de detectie, pentru a adăuga proprietăți catalitice și pentru amplificarea semnalelor electrochimice. Unele abordări implică aditia de nanoparticule în compoziția cernelurilor necesare pentru realizarea electrozilor imprimati . În alte tehnici, diferite nanomateriale/nanoparticule sunt depuse prin tehnica drop-casting sau electrodepuse pe suprafața electrodului de lucru .

Dintre *materialele carbonice folosite* sub forma de nanoparticule in dispozitive de detectie (senzori) se cunosc in special: *nanotuburile carbonice si grafenele* . Punctual au mai fost utilizate si ale tipuri de nanoparticule carbonice de tipul carbunelui activ si al aerogelurilor.

Procedeele utilizate in general de obtinere a nanoparticulelor carbonice ([http://www.nanowerk.com/nanotechnology/introduction/introduction\\_to\\_nanotechnology\\_22.php](http://www.nanowerk.com/nanotechnology/introduction/introduction_to_nanotechnology_22.php)) utilizate in sisteme de detectie (senzori) constau in :

1. descarcarea in arc electric
2. ablatie laser
3. metode in plasma

4. depunerea chimica din faza de vapori (CVD)
5. Super-crestere CVD
6. Metode sol-gel urmate de tratamente pirolitice

Dezavantajele solutiilor cunoscute sunt urmatoarele :

- Metodele mentionate necesita in majoritatea cazurilor echipamente costisitoare si personal calificat.
- metodele fizice implica evaporarea sursei de carbon astfel incat devine neclara posibilitatea de scale-up la nivel industrial a metodelor amintite;
- metodele de vaporizare implica obtinerea de forme dimensionale variate (cazul nanotuburilor de carbon) si uneori obtinerea de forme nedorite de carbon sau specii metalice. (<https://www.cheaptubes.com/carbon-nanotubes-history-and-production-methods-2/>)
- dificultati de scalare- de extrapolare a tehnologiilor de la nivel de laborator la scala industrială.
- neregularitatea / varietatea dimensionala a nanoparticulelor rezultate
- in unele cazuri, limite de detectie /sensibilitate scazuta a nanoparticulelor ce necesita functionalizari ulterioare pentru obtinerea performantelor dorite (cazul nanoparticulelor de carbune activ/ negru de fum) comparativ cu alte tipuri de nanoparticule [5,6].

Problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in realizarea unui procedeu de obtinere a unor nanoparticule carbonice de tip xerogel, dimensiunea majoritatii nanoparticulelor se situeaza in limita 10-20nm, care datorita uniformitatii lor dimensionale , si caracteristicilor fizico-chimice si morfologice permit detectia rapida si *directa* a carbendazimului.

Procedeu de obtinere nanoparticule carbonice pentru detectia de carbendazim, conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate prin aceea ca, in prima etapa se obtine un gel prin amestecarea a 5 g de orto-crezol cu apa deionizata (50ml), formaldehida si glicerina ( in raport molar 1:3:5) cu reglarea pH-ului (pH:5.6) prin adaos de NH<sub>4</sub>OH prin amestecare continua urmata de incalzirea amestecului la 80 °C timp de 3 ore ; in a doua etapa are loc un schimb de solvent realizat solvotermal prin introducerea amestecului obtinut in etapa 1 , intr-o bomba de digestie la 250<sup>0</sup>C timp de 24 ore in mediu de acetona; in a treia etapa materialul obtinut in etapa 2 este calcinat in atmosfera neutra (Ar) intr-un interval termic cuprins intre 500-800<sup>0</sup>C timp de 5 ore cu o viteza de incalzire de 1<sup>0</sup>C/min.

Avantajele inventiei sunt urmatoarele :

- nu necesita echipamente costisitoare (ca in cazul metodelor fizice: ablatie laser, descarcare in arc electric, CVD etc);
- numarul etapele de procesare este redus
- condițiile de sinteză nu implică temperaturi sau presiuni mari, nu sunt necesare instalații speciale, ci doar echipamente uzuale de laborator.
- dimensiunea nanoparticulelor este controlabila prin controlul parametrilor conditiilor de sinteza;
- dimensiunea nanoparticulelor obtinute se situeaza in domeniul 10-20 nm;
- dispersie omogena dp.v. dimensional a nanoparticuleor ( majoritatea nanoparticulelor se situeaza dimensional in limita: 10-20nm)
- conductivitate electrica nanoparticule: 0.1-1 $\Omega$
- densitate aparenta: 0.1-1 g/cm<sup>3</sup>
- sensibilitatea crescuta a nanoparticulelor obtinute in detectia carbendazimului; (detectie a carbendazimului pana la concentratii de 10 nM);
- utilizarea acestor nenoparticule 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;
- dezvoltarea de etichete electroactive adaptate pentru tehnici electrochimice de stripping pentru a genera un semnal electrochimice;
- amplifica semnalul electrochimic (al carbendazimului) imbunatatind in acest fel sensibilitatea unui potential senzor.

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

*Fig.1 –Microscopie electronica de baleiaj-nanoparticule carbonice , conform inventiei.*

Procedul de obtinere nanoparticule carbonice pentru detectia de carbendazim, conform inventiei, se realizeaza dupa urmatoarea tehnologie :

In vederea realizarii de *nanoparticule carbonice* de tip xerogel carbonic conform inventiei ce pot fi utilizate in dezvoltarea de senzori pentru detectia de carbendazim, se folosesc urmatoarele materii prime:

- orto-crezol 99% (Alpha Aesar)
- formaldehida 37%- p.a.
- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 99.8% anhidru.
- glicerina
- NH<sub>4</sub>OH; (98%, Alpha Aesar)
- Acetona – (99%-reactiv pentru analiza)

Pentru obtinerea xerogelurilor carbonice conform inventiei, materiile prime se dozeaza si se prelucreaza dupa procedeul urmator:

Etapa 1 : Gelifiere .

8g de orto-crezol a fost amestecat cu apa deionizata (50ml) intr-un recipient de sticla (pahar Berzelius). Dupa completa dizolvare a orto-crezolului, au fost adaugati ceilalti precursori:

formaldehida si glicerina ( in raport molar 1:2). Pentru obtinerea unui pH optim (pH:5.6) solutia rezultata a fost corectata cu NH<sub>4</sub>OH prin amestecare continua. Etapa de gelifiere a fost initiata prin incalzirea amestecului la 80°C timp de 3 ore.

#### Etapa 2: Schimb de solvent prin metoda solvotermala

Schimbul de solvent a fost realizat solvotermal prin introducerea amestecului obtinut in etapa 1 , intr-o bomba de digestie la 250°C timp de 24 ore in mediu de acetona. Gelul rezultat prezinta consistenta solida si culoare brun-roscata.

#### Etapa 3: Calcinare

Materialul obtinut in etapa 2 a fost calcinat in atmosfera neutra (Ar) intr-un interval termic cuprins intre 500-800°C timp de 5 ore . Viteza de incalzire ; 1°C/min.

Prin aplicarea *procedului de obtinere nanoparticule carbonice pentru detectie carbendazim* conform inventiei, se obtin urmatoarele caracteristici, parametrii :

- dimensiunea nanoparticulelor obtinute se situeaza in domeniul 10-20 nm;
- dispersie omogena dp.v. dimensional a nanoparticulelor ( majoritatea nanoparticulelor se situeaza in limita: 10-20nm);
- conductivitate electrica nanoparticule: 0.1-1Ω
- densitate aparenta: 0.1-1 g/cm<sup>3</sup>
- sensibilitatea si selectivitate crescuta a nanoparticulelor obtinute in detectia carbendazimului; (detectie a carbendazimului pana la concentratii de min10 nM)

## Revendicare

Procedeu de obtinere nanoparticule carbonice pentru detectia de carbendazim caracterizat prin aceea ca, in prima etapa se obtine un gel prin amestecarea a 5g de orto-crezol cu apa deionizata (50ml), formaldehida si glicerina ( in raport molar 1:3:5) cu reglarea pH-ului (pH:5.6) prin adaos de NH<sub>4</sub>OH prin amestecare continua urmata de incalzirea amestecului la 80 °C timp de 3 ore ; in a doua etapa are loc un schimb de solvent realizat solvotermal prin introducerea amestecului obtinut in etapa 1 , intr-o bomba de digestie la 250<sup>0</sup>C timp de 24 ore in mediu de acetona; in a treia etapa materialul obtinut in etapa 2 este calcinat in atmosfera neutra (Ar) intr-un interval termic cuprins intre 500-800<sup>0</sup>C timp de 5 ore cu o viteza de incalzire de 1<sup>0</sup>C/min.

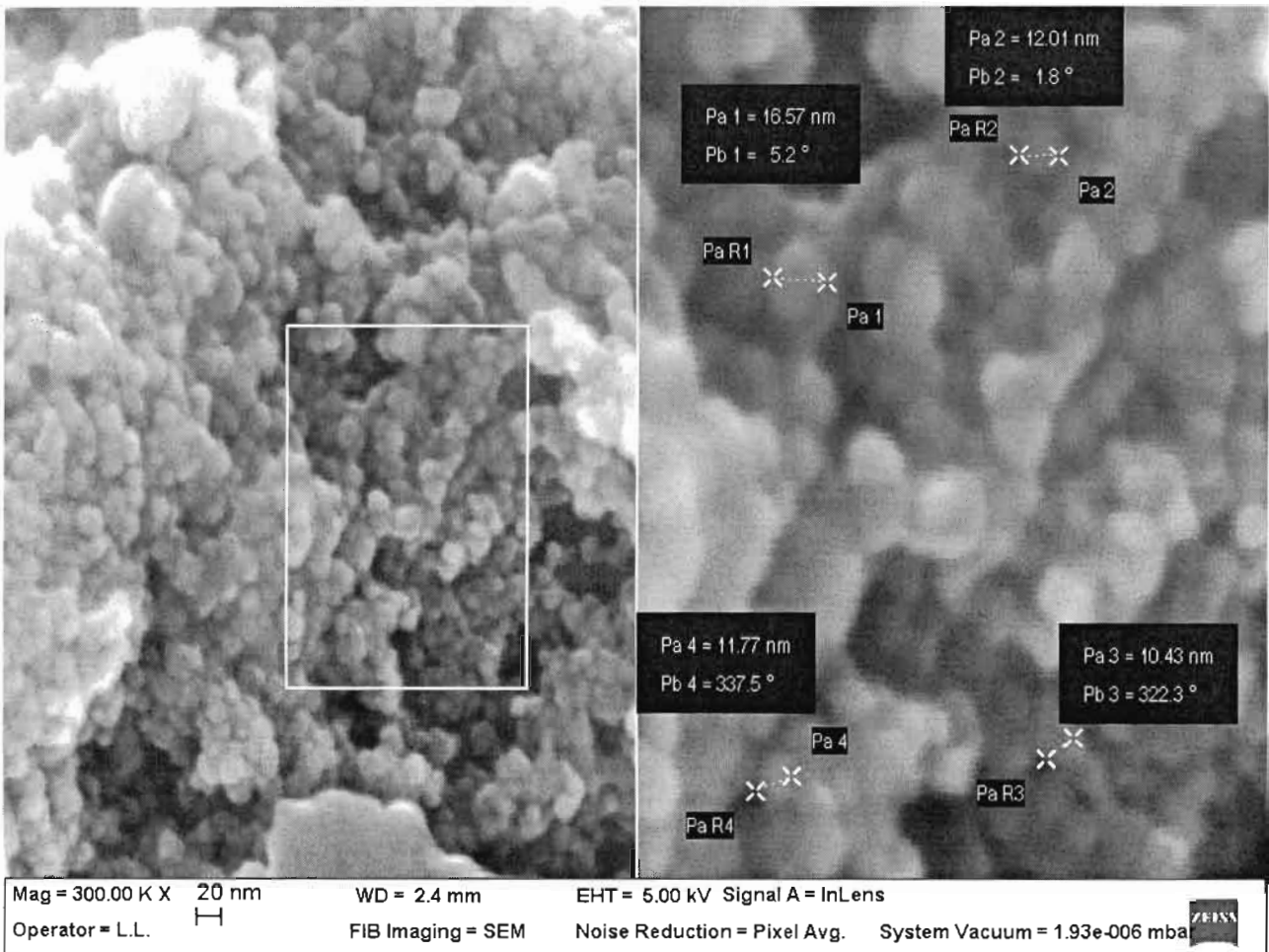


Fig.1