



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

- (21) Nr. cerere: **a 2017 00560**
- (22) Data de depozit: **09/08/2017**
- (45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/05/2022** BOPI nr. **5/2022**

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

(73) Titular:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**Y. ZHU, H. HU, W.-C. LI, X. ZHANG,
"CRESOL-FORMALDEHYDE BASED
CARBON AEROGEL AS ELECTRODE
MATERIAL FOR ELECTROCHEMICAL
CAPACITOR", JOURNAL OF POWER
SOURCES, VOL. 162, PP. 738-742, 2006;
W. LI, G. REICHENAUER, J. FRICKE,
"CARBON AEROGELS DERIVED FROM
CRESOL-RESORCINOL- FORMALDEHYDE
FOR SUPERCAPACITORS", CARBON,
VOL. 40, PP. 2955-2959, 2002**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR NANOPARTICULE
CARBONICE PENTRU DETECȚIA DE CARBENDAZIM**



RO 133103 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor nanoparticule carbonice pentru
2 detecția de carbendazim, în produse horticoale cu aplicații în agricultură, industria și siguranța
3 alimentară.

4 Se cunosc următoarele procedee de obținere:

5 Prezența unui nivel nesigur de chimicale și/sau materiale biologice (toxine) în diferite
6 produse horticoale reprezintă o amenințare serioasă la adresa lanțului alimentar și implicit a
7 sănătății publice. În ciuda meritelor și avantajelor aduse sectorului agricol, pesticidele sunt
8 considerate a fi unul din cei mai periculoși contaminanți ai mediului din cauza capacității lor
9 de a se acumula în sol și efectelor lor pe termen lung asupra organismelor vii.

10 Preocuparea privind prezența reziduurilor de pesticide în apă, sol și alimente a
11 determinat identificarea unor noi metode alternative capabile să detecteze nivele în urme ale
12 acestor compuși într-o manieră simplă. Analiza contaminanților se realizează la ora actuală
13 în laboratoare centralizate pe un număr limitat de probe. Progrese în controlul dimensional
14 al nanoparticulelor, al suprafețelor reactive și al mecanismului de asamblare a nanoparti-
15 culelor vor putea deschide noi oportunități pentru dezvoltarea de noi soluții de detecție (sen-
16 zori) ca și instrumentație portabilă de detecție.

17 Sinergia dintre nanotehnologiile emergente și domeniul senzorilor a fost intens
18 cercetată de-a lungul ultimilor ani [1-3]. Eforturile intense de cercetare au fost îndreptate
19 pentru proiectarea de (bio)senzori pe bază de nanomateriale care să manifeste sensibilitate
20 și stabilitate ridicate. Imobilizarea nanomaterialelor pe diferite substraturi generează noi
21 interfețe care permit detecția optică sau/și electrochimică a anumitor analiți. Cercetări
22 recente evidențiază dezvoltarea de (bio)senzori cu detecție electrochimică pe bază de
23 nanomateriale cuplate cu sisteme enzimatic. Conductivitatea ridicată a nanomaterialelor
24 utilizate îmbunătățește transferul de electroni dintre centrul redox al sistemului enzimatic și
25 suprafața electrodului [4]. Acțiunea electrocatalitică a nanomaterialelor diminuează efectul
26 de supratensiune asociat compușilor electroactivi, minimizând interferențele prezente în
27 probele de măsură. În unele cazuri, nanoparticulele/nanomaterialele au fost folosite ca
28 etichete pentru amplificarea semnalului măsurat.

29 Diferitele tipuri de nanostructuri utilizate în sistemele senzorstice includ în special
30 (fără a fi limitate la): nanotuburi de carbon, CeO_2 , Au, Ag și ZnO. Aceste nanoparticule au
31 fost adăugate în diferite sisteme de detecție (care implică trei electrozi: un electrod de lucru,
32 un electrod de referință și un contraelectrod) ca și componente active (ale electrozilor de
33 lucru) de detectare, pentru a mări suprafața activă electrochimic a sistemului de detecție,
34 pentru a adăuga proprietăți catalitice și pentru amplificarea semnalelor electrochimice. Unele
35 abordări implică adăugarea de nanoparticule în compoziția cernelurilor necesare pentru realizarea
36 electrozilor imprimați. În alte tehnici, diferite nanomateriale/nanoparticule sunt depuse prin
37 tehnica drop-casting sau electrodepose pe suprafața electrodului de lucru.

38 Dintre materialele carbonice folosite sub formă de nanoparticule în dispozitive de
39 detecție (senzori) se cunosc în special: nanotuburile carbonice și grafenele. Punctual au mai
40 fost utilizate și alte tipuri de nanoparticule carbonice de tipul cărbunelui activ și al aéro-
41 gelurilor.

42 Procedeele utilizate în general de obținere a nanoparticulelor carbonice
43 ([http://www.nanowerk.com/nanotechnology/introduction/introduction to nanotechnology](http://www.nanowerk.com/nanotechnology/introduction/introduction_to_nanotechnology_22.php)
44 22.php) utilizate în sisteme de detecție (senzori) constau în:

- 45 1. Descărcarea în arc electric.
- 46 2. Ablajie laser.
- 47 3. Metode în plasmă.
4. Depunerea chimică din faza de vapori (CVD).

RO 133103 B1

5. Super-creștere CVD.	1
6. Metode sol-gel urmate de tratamente pirolitice.	
Dezavantajele soluțiilor cunoscute sunt următoarele:	3
- metodele menționate necesită în majoritatea cazurilor echipamente costisitoare și personal calificat;	5
- metodele fizice implică evaporarea sursei de carbon astfel încât devine neclară posibilitatea de scale-up la nivel industrial a metodelor amintite;	7
- metodele de vaporizare implică obținerea de forme dimensionale variate (cazul nanotuburilor de carbon) și uneori obținerea de forme nedorite de carbon sau specii metalice. (https://www.cheaptuhs.com/carbon-nanotubes-history-and-production-methods-2);	9
- dificultăți de scalare - de extrapolare a tehnologiilor de la nivel de laborator la scală industrială;	11
- neregularitatea/varietatea dimensională a nanoparticulelor rezultate;	13
- în unele cazuri, limite de detecție/sensibilitate scăzută a nanoparticulelor ce necesită funcționalizări ulterioare pentru obținerea performanțelor dorite (cazul nanoparticulelor de cărbune activ/negru de fum) comparativ cu alte tipuri de nanoparticule [5,6].	15
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui procedeu de obținere a unor nanoparticule carbonice de tip xerogel, dimensiunea majorității nanoparticulelor se situează în limita 10-20 nm, care datorită uniformității lor dimensionale, și caracteristicilor fizico-chimice și morfologice permit detecția rapidă și directă a carbendazimului.	19
Procedeu de obținere a unor nanoparticule carbonice pentru detecția de carbendazim, conform invenției înlătură dezavantajele menționate prin aceea că, în prima etapă se obține un gel prin amestecarea a 5 părți în greutate orto-crezol cu 50 părți în volum apă deionizată, formaldehidă și glicerină, într-un raport molar de 1:3:6, cu reglarea pH-ului la valoare de 5,6 prin adaos de NH ₄ OH prin amestecare continuă, urmată de încălzirea amestecului la 80°C timp de 3 h; în a doua etapă are loc un schimb de solvent realizat solvothermal prin introducerea amestecului obținut în etapa 1, într-o bombă de digestie la 250°C timp de 24 h în mediu de acetonă; în a treia etapă materialul obținut în etapa 2 este calcinat în atmosferă neutră de argon, într-un interval termic cuprins între 500-800°C, timp de 5 h cu o viteză de încălzire de 1°C/min.	21
Avantajele invenției sunt următoarele:	23
- nu necesită echipamente costisitoare (ca în cazul metodelor fizice: ablație laser, descărcare în arc electric, CVD etc);	25
- numărul etapelor de procesare este redus;	27
- condițiile de sinteză nu implică temperaturi sau presiuni mari, nu sunt necesare instalații speciale, ci doar echipamente uzuale de laborator;	29
- dimensiunea nanoparticulelor este controlabilă prin controlul parametrilor condițiilor de sinteză;	31
- dimensiunea nanoparticulelor obținute se situează în domeniul 10-20 nm;	33
- dispersie omogena din punct de vedere dimensional a nanoparticulelor (majoritatea nanoparticulelor se situează dimensional în limita: 10-20 nm);	35
- conductivitate electrică nanoparticule: 0,1-1 Ω;	37
- densitate aparentă: 0,1-1 g/cm ³ ;	39
- sensibilitatea crescută a nanoparticulelor obținute în detecția carbendazimului; (detecție a carbendazimului până la concentrații de 10 nM);	41
- utilizarea acestor nanoparticule permit proiectarea unei interfețe sensibile astfel încât analitul de interes să interacționeze cu suprafața sensibilă (a nanoparticulelor);	43

RO 133103 B1

- 1 - traducerea eficientă a procesului de recunoaștere (a carbendazimului);
- creșterea selectivității și sensibilității unui senzor pentru carbendazim;
3 - dezvoltarea de etichete electroactive adaptate pentru tehnici electrochimice de striping pentru a genera un semnal electrochimic;
5 - amplifică semnalul electrochimic (al carbendazimului) îmbunătățind în acest fel sensibilitatea unui potențial senzor.

7 Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției în legătura cu fig. 1, care reprezintă:

- 9 - fig. 1, microscopie electronică de baleiaj-nanoparticule carbonice, conform invenției.
Procedeul de obținere a unor nanoparticule carbonice pentru detecția de carbendazim, conform invenției, se realizează după următoarea tehnologie:

11 În vederea realizării de nanoparticule carbonice de tip xerogel carbonic conform invenției ce pot fi utilizate în dezvoltarea de senzori pentru detecția de carbendazim, se folosesc următoarele materii prime:

- 15 - orto-crezol 99% (Alpha Aesar);
- formaldehida 37% - p.a.;
17 - Na_2CO_3 99,8% anhidru;
- glicerina;
19 - NH_4OH ; (98% Alpha Aesar);
- acetona - (99% - reactiv pentru analiză).

21 Pentru obținerea xerogelurilor carbonice conform invenției, materiile prime se dozează și se prelucrează după procedeul următor:

23 *Etapa 1: Gelifiere*

5 g de orto-crezol a fost amestecat cu apă deionizată (50 ml) într-un recipient de sticlă (pahar Berzelius). După completa dizolvare a orto-crezolului, au fost adăugați ceilalți precursori: formaldehida și glicerina (în raport molar 1:2). Pentru obținerea unui pH optim (pH: 5,6) soluția rezultată a fost corectată cu NH_4OH prin amestecare continuă. Etapa de gelifiere a fost inițiată prin încălzirea amestecului la 80°C timp de 3 h.

29 *Etapa 2: Schimb de solvent prin metoda solvotermală*

31 Schimbul de solvent a fost realizat solvotermal prin introducerea amestecului obținut în etapa 1, într-o bombă de digestie la 250°C timp de 24 h în mediu de acetonă. Gelul rezultat prezintă consistență solidă și culoare brun-roșcată.

33 *Etapa 3: Calcinare*

35 Materialul obținut în etapa 2 a fost calcinat în atmosferă neutră (Ar) într-un interval termic cuprins între 500-800°C timp de 5 h. Viteza de încălzire; 1°C/min.

37 Prin aplicarea procedeului de obținere a unor nanoparticule carbonice pentru detecția de carbendazim conform invenției, se obțin următoarele caracteristici, parametrii:

- 39 - dimensiunea nanoparticulelor obținute se situează în domeniul 10-20 nm;
- dispersie omogenă din punct de vedere dimensional a nanoparticulelor (majoritatea nanoparticulelor se situează în limita: 10-20 nm);
41 - conductivitate electrică nanoparticule: 0,1-1 Ω ;
- densitate aparentă: 0,1-1 g/cm^3 ;
43 - sensibilitatea și selectivitate crescută a nanoparticulelor obținute în detecția carbendazimului; (detecție a carbendazimului până la concentrații de minimum 10 nM).

RO 133103 B1

Bibliografie	1
1. X. Zhang, Q. Guo and D. Cui, " <i>Recent Advances in Nanotechnology Applied to Biosensors</i> ", <i>Sensors</i> , Vol. 9, No. 2, 2009, pp. 1033-1053.	3
2. R. Singh, " <i>Prospects of Nanobiomaterials for Biosensing</i> ", <i>International Journal of Electrochemistry</i> , 2011, Article ID125487.	5
3. Audrey Sassolas, L.J. Blum, Beatrice D. Leca-Bouvier, " <i>Immobilization strategies to develop enzymatic Biosensors</i> ", <i>Biotechnology Advances</i> , Vol. 30, Issue 3, May-June 2012, Pages 489-511.	7 9
4. A. Sassolas, L. J. Blum and B. D. Leca-Bouvier, " <i>Immobilization Strategies to Develop Enzymatic Biosensors</i> ", <i>Biotechnology Advances</i> , in press, doi:10.1016/j.biotechadv.2011.09.003.	11
5. G. A. Posthuma-Trumpie, J. H. Wichers, M. Koets, L.B.J.M. Berendsen, A. van Amerongen, " <i>Amorphous carbon nanoparticles: a versatile label for rapid diagnostic</i> ", <i>Anal Bioanal Chem.</i> 2012 Jan; 402(2): 593-600.	13 15
6. E.M. Linares, L.T. Kubota, J. Michaelis, S. Thalhammer, " <i>Enhancement of the detection limit for lateral flow immunoassays: evaluation and comparison of bioconjugates</i> ", <i>J. Immunol. Methods</i> , 375, (2012), 264-270).	17

RO 133103 B1

1

Revendicare

3

Procedeu de obținere a unor nanoparticule carbonice pentru detecția de carbendazim, **caracterizat prin aceea că**, în prima etapă se obține un gel prin amestecarea

5

a 5 părți în greutate orto-crezol cu 50 părți în volum apă deionizată, formaldehidă și glicerină,

7

într-un raport molar de 1:3:6, cu reglarea pH-ului la valoare de 5,6 prin adaos de NH_4OH prin

9

amestecare continuă, urmată de încălzirea amestecului la 80°C timp de 3 h ; în a doua etapă

11

are loc un schimb de solvent realizat solvotermal prin introducerea amestecului obținut în

etapa 1, într-o bombă de digestie la 250°C timp de 24 h în mediu de acetonă; în a treia etapă

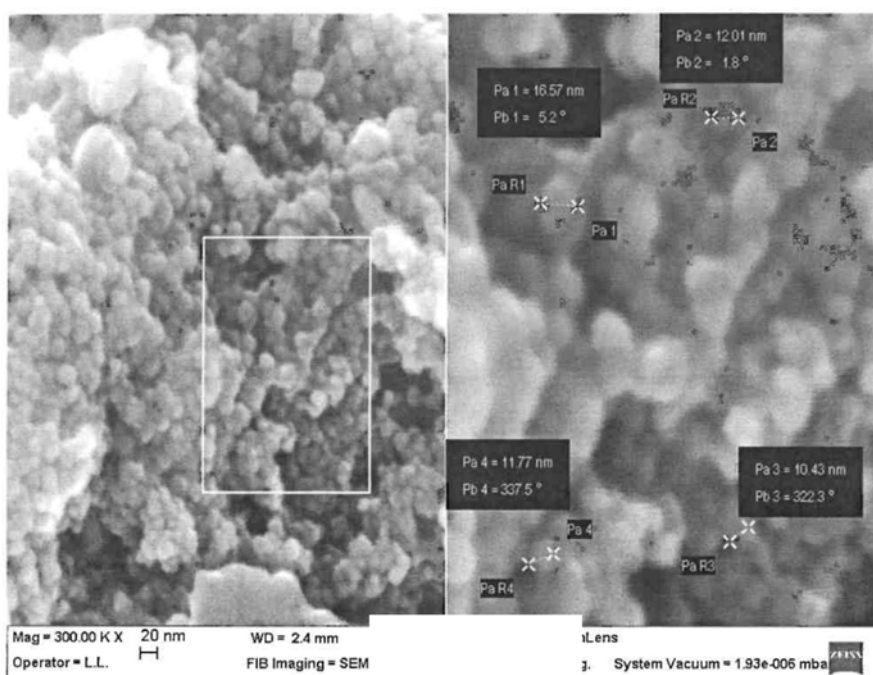
materialul obținut în etapa 2 este calcinat în atmosferă neutră de argon, într-un interval termic cuprins între $500\text{-}800^\circ\text{C}$, timp de 5 h cu o viteză de încălzire de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

(51) Int.Cl.

C01B 32/154 ^(2017.01);

B82Y 40/00 ^(2011.01);

G01N 27/30 ^(2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 241/2022