

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication :
MA 41523 B1

(51) Cl. internationale :
G01N 30/64

(43) Date de publication :
31.10.2019

(21) N° Dépôt :
41523

(22) Date de Dépôt :
20.11.2017

(71) Demandeur(s) :
Université Ibn Zohr, Hay Riad Salam - BP 32/S, Agadir, 80000, Maroc (MA)

(72) Inventeur(s) :
BENMASSAOUD Yassine ; MORTADA KHALID ALI ; SALGHI RACHID ; ZOUGAGH MOHAMMED ; RIOS ANGEL

(74) Mandataire :
TOUALI Najat

(54) Titre : **Elaboration d'un nouveau capteur électrochimique pour la détection ampérométrique des adulterations dans les arômes de vanille**

(57) Abrégé : Dans le présent brevet, nous nous sommes intéressés à développer une nouvelle méthode analytique basée sur la nanotechnologie pour la détection des fraudes dans les produits de la vanille qui trouve son application dans l'industrie alimentaire, cosmétique et pharmaceutique. En effet, une électrode en carbone a été modifiée à l'aide d'un film de nanoparticules en Aluminium (AlO₂) dopée par le Zirconium (Zr) (Zr/AlO₂NP) dans le but de fournir un capteur électrochimique sensible et sélectif pour la quantification et la détection ampérométriques des adulterations dans les arômes de vanille. Le capteur électrochimique (Zr/AlO₂NP) a été synthétisé La méthode analytique utilisé est la Chromatographie Liquide à Haute Pression avec le détecteur ampérométrique. Les composés phénoliques d'arômes de vanille à analyser sont : La vanilline (Van), l'acide p-hydroxybenzoïque (p-HBA), le p-hydroxybenzaldéhyde (p-HB), l'alcool vanillique (V-OH), l'acide vanillique (AV) et la vanilline éthylique (V-Ethy). La méthode proposée a permis de quantifier les composés de vanille à une gamme linéaire de 0,5 à 10 mg / L. La limite de détection, la limite de quantification et les écarts-types relatifs étaient inférieures à 0,14 mg/L ; 0,48 mg /L et 4,76%, respectivement. L'efficacité et la fiabilité de la méthode proposée a été validé sur plusieurs échantillons alimentaires.

ABREGE

Dans le présent brevet, nous nous sommes intéressés à développer une nouvelle méthode analytique basée sur la nanotechnologie pour la détection des fraudes dans les produits de la vanille qui trouve son application dans l'industrie alimentaire, cosmétique et pharmaceutique. En effet, une électrode en carbone a été modifiée à l'aide d'un film de nanoparticules en Aluminium (AlO_2) dopée par le Zirconium (Zr) (Zr/AlO_2NP) dans le but de fournir un capteur électrochimique sensible et sélectif pour la quantification et la détection ampérométriques des adulations dans les arômes de vanille. Le capteur électrochimique (Zr/AlO_2NP) a été synthétisé. La méthode analytique utilisée est la Chromatographie Liquide à Haute Pression avec le détecteur ampérométrique. Les composés phénoliques d'arômes de vanille à analyser sont : La vanilline (Van), l'acide p-hydroxybenzoïque (p-HBA), le p-hydroxybenzaldéhyde (p-HB), l'alcool vanillique (V-OH), l'acide vanillique (AV) et la vanilline éthylique (V-Ethy). La méthode proposée a permis de quantifier les composés de vanille à une gamme linéaire de 0,5 à 10 mg / L. La limite de détection, la limite de quantification et les écarts-types relatifs étaient inférieures à 0,14 mg/L ; 0,48 mg /L et 4,76%, respectivement. L'efficacité et la fiabilité de la méthode proposée a été validé sur plusieurs échantillons alimentaires.

Elaboration d'un nouveau capteur électrochimique pour la détection ampérométriques des adultérations dans les arômes de vanille.

Introduction

Ce brevet concerne le développement d'une nouvelle méthode analytique basée sur la nanotechnologie pour la détection des fraudes dans les produits de la vanille.

Selon la base des données SCOPUS et Thompson Reuters en 2017, il n'y a aucun travail qui a été réalisée jusqu'à maintenant sur la détection des fraudes dans les produits de la vanille en utilisant comme électrode l'Aluminium dopé par le Zirconium et comme méthode d'analyse la Chromatographie Liquide à Haute Pression avec le détecteur ampérométrique. On conclue donc l'originalité du travail.

DESCRIPTION DETAILLEE

Synthèse et préparation de l'électrode

Al (acac)₃ est utilisé pour la préparation de Al-NP en mélangeant l'Al (acac)₃ avec LiAlH₄ et le porter au chauffage à reflux à 165 °C pendant environ 72 heures. Le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante. Un précipité de couleur grise est séché à basse pression pendant 3 à 4 heures. Le produit brut est lavé avec 25 ml de methanol trois fois. L'acide polyacrylique (12,06%) et l'acide fluorhydrique (0,04) sont introduit dans de l'eau pure (87,9%), le mélange est mélangé pendant 15 min. Dans un bécher séparé, une solution d'acide hexafluorozirconique (83,7%) est prélevée et mélangée avec l'eau pure pendant 10 min. Les Al-NP (0,5 g) sont prélevés dans 25 ml du bain de Zirconium. Le mélange est mélangé pendant 3 heures, filtré puis séché.

Les Al-NP modifiés sont dispersés dans de l'eau (0,5% de Nafion) par ultrason. L'électrode de carbone (EC) modifiée par Al-Zr est préparée en versant 2 µl de AlO₂-Zr dispersé sur la surface de l'électrode. Enfin, l'électrode modifiée est maintenue sous la lumière infrarouge pendant 20 min pour le séchage appelé (Zr / AlO₂ NPs -EC).

Réactivité de l'électrode

Les comportements cycliques du matériau (Zr/AlO₂NP-EC) et EC à 0,1 mM de dopamine en utilisant une solution d'acide phosphorique 0,1 M comme électrolyte sont représentées dans la figure 1. Un pic de courant rédox très élevé est obtenu avec le matériau (Zr/AlO₂NP-EC) modifiée par rapport à l'électrode de carbone (EC). Cette différence est due à la grande surface et une excellente conductivité électrique fournie par la présence de Zr / AlO₂NP sur la surface de l'électrode de carbone.

Performance de la méthode analytique

Les conditions d'analyse des marqueurs d'empreinte de la vanille par HPLC à détecteur ampérométrique sont optimisées afin d'avoir une bonne performance de la méthode analytique. Les courbes d'étalonnage individuelles ont été construites en traçant les zones de pointe mesurées après injection de concentrations distinctes entre 0,5 mg / L et 10 mg / L de Van, EVan, V-OH, VA, p-HB et p-HBA. La précision de la méthode a été obtenue en injectant 5 mg / L de chaque composé de la vanille et variait entre 2,89% et 4,72%. Bien que la limite de détection (LD) et la limite de quantification (LQ) aient été respectivement comprises entre 0,10-0,14 mg / L et 0,33-0,48 mg / L.

A titre d'illustration la figure 2 représente le chromatogramme des composés phénoliques de la vanille avec détection ampérométrique par le matériau Zr/AlO₂NPs-EC : La vanilline (Van), l'acide p-hydroxybenzoïque (p-HBA), le p-hydroxybenzaldéhyde (p-HB), l'alcool vanillique (V-OH), l'acide vanillique (AV) et la vanilline éthylique (V-Ethy).

REVENDICATIONS

- 1) La méthode d'analyse basée sur la nanotechnologie pour la détection des fraudes dans les produits de la vanille est caractérisée en ce qu'elle comprend :
 - la synthèse et la préparation du matériau (Zr/AlO₂NP-EC)
 - l'analyse par HPLC avec un détecteur ampérométrique.
- 2) Le matériau selon la revendication 1, comprend une électrode en carbone sur lequel on dépose un film de nanoparticules en Aluminium (AlO₂) dopée par le Zirconium (Zr).
- 3) La voltamétrie cyclique de l'électrode de carbone (EC) et le matériau (Zr/AlO₂NP-EC) selon la revendication 1, caractérisé dans une solution de dopamine 0,1 mM dans H₃PO₄ 0,1 M, représente une excellente conductivité électrique du matériau (Zr/AlO₂NP-EC)

SCHEMA

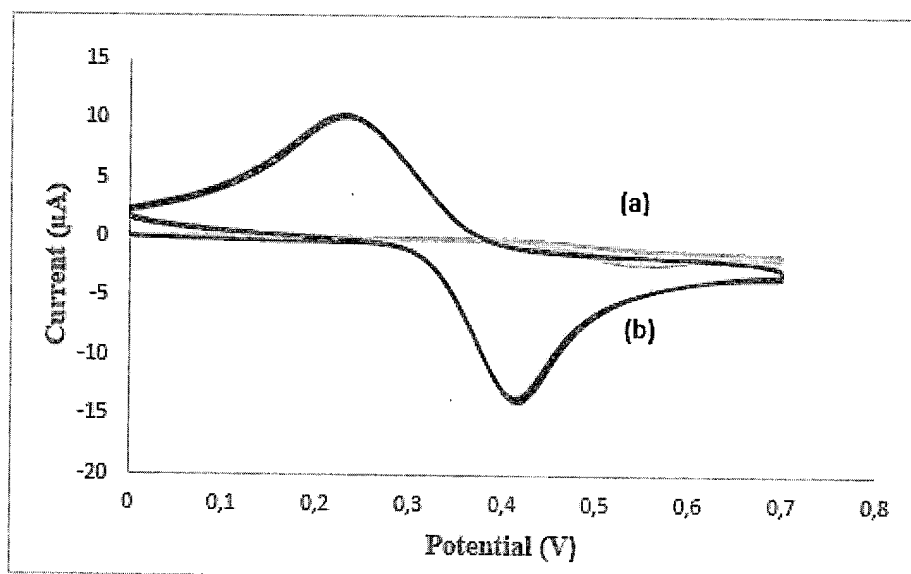


Figure 1: Voltametric cyclique (a) EC et (b) Zr/AlO₂NPs-EC à une solution de dopamine 0,1 mM dans H₃PO₄ 0,1 M

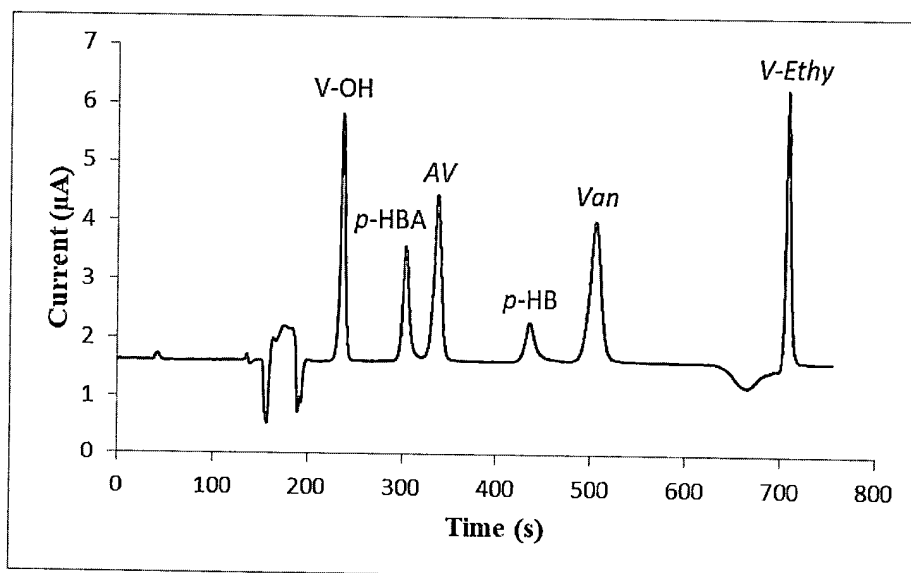


Figure 2: Chromatogramme des composés phénoliques de la vanille avec détection ampérométrique par le matériau Zr/AlO₂NPs-EC : La vanilline (Van), l'acide p-hydroxybenzoïque (p-HBA), le p-hydroxybenzaldéhyde (p-HB), l'alcool vanillique (V-OH), l'acide vanillique (AV) et la vanilline éthylique (V-Ethy).

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



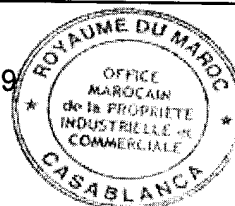
المملكة المغربية

المكتب المغربي
الملكية الصناعية والتجارية

**RAPPORT DE RECHERCHE DEFINITIF AVEC OPINION
SUR LA BREVETABILITE**

*Établi conformément à l'article 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et
complétée par la loi 23-13*

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 41523	Date de dépôt : 20/11/2017
Déposant : Université Ibn Zohr	
Intitulé de l'invention : Elaboration d'un nouveau capteur électrochimique pour la détection ampérométrique des adulterations dans les arômes de vanille	
Classement de l'objet de la demande : CIB : G 01N 30/64	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Remarques de clarté <input type="checkbox"/> Cadre 4 : Observations à propos de revendications modifiées qui s'étendent au-delà du contenu de la demande telle qu'initialement déposée <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A. EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 05/09/2019
Téléphone: (+212) 5 22 58 64 14	



Partie 1 : Considérations générales**Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Demande telle qu'initialement déposée
- Demande modifiée suite à la notification du rapport de recherche préliminaire :
 - Revendications
1-3
- Observations à l'appui des revendications maintenues
- Observations des tiers suite à la publication de la demande
- Réponses du déposant aux observations des tiers
- Nouveaux documents constituant des antériorités :
 - Suite à la recherche complémentaire (Couvrant les documents de l'état de la technique qui n'étaient pas disponibles à la date de la recherche préliminaire)
 - Suite à la recherche additionnelle (couvrant les éléments n'ayant pas fait l'objet de la recherche préliminaire)
- Observations à l'encontre de la décision de rejet

Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité**Cadre 5: Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté (N)	Revendications 1-3 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-3 Revendications aucune	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-3 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : US4183791 A
D2 : XP028995256
D3 : XP028548695
D4 : XP004156197

1. Nouveauté (N) :

Aucun document de l'état de l'art ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-3. Par conséquent, l'objet des revendications 1-3 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive (AI) :

Le document D1 considéré comme l'état de l'art le plus proche de l'objet de la revendication 1 divulgue une méthode d'analyse HLC avec un détecteur ampérométrique.

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que la méthode selon la présente demande comprend la préparation du matériau Zr/AIO2NP-EC.

Le problème à résoudre par l'objet de la revendication 1 de la présente demande peut être considéré comme l'optimisation des conditions d'analyse.

La solution proposée par l'objet de la revendication 1 peut être considéré comme inventif étant donné que la caractéristique distinctive n'est pas divulguée dans l'état de l'art cité, et l'homme du métier ne trouve aucune incitation de l'état de l'art D1-D4 lui permettant d'utiliser le matériau Zr/AIO2NP-EC dans la méthode d'analyse selon la présente demande sans faire preuve d'esprit inventif.

Par conséquent, l'objet des revendications 1-3 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.