



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00252**

(22) Data de depozit: **26/03/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2019** BOPI nr. **8/2019**

(41) Data publicării cererii:
30/12/2015 BOPI nr. **12/2015**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **PÎRVU CRISTIAN, STR. CĂRĂBUȘULUI
NR. 28, BL. 145, AP. 107, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MINDROIU VASILICA MIHAELA,
BD. IULIU MANIU NR. 184, BL. G, SC. 2,
AP. 141, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **POPESCU SIMONA ANDREIA,
STR. PORUMBACU NR.9, BL.31, SC.2,
AP.61, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 4552927; L. M. YEE, A. KASSIM, H. N.
M. E. MAHMU Ș.A., "PREPARATION AND
CHARACTERIZATION OF CONDUCTING
POLYMER COMPOSITE FILMS:
POLYPYRROLE AND POLYETHYLENE
GLYCOL, MALAYSIAN JOURNAL OF
ANALYTICAL SCIENCES, NO 1, VOL. 11,
PP. 133-138, 2007**

(54) **PROCEDEU ELECTROCHIMIC DE OBȚINERE A UNOR
ACOPERIRI POLIMERICE CU EFECT ANTIFOULING
PE BAZĂ DE POLIPIROL DOPAT CU POLISTIREN
SULFONAT**



RO 130770 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu electrochimic de obținere a unor acoperiri
2 polimerice cu efect antifouling pe bază de polipirol dopat cu polistiren sulfonat, printr-un
3 procedeu original de depunere electrochimică în prezență de PEG, adăugat pentru a crește
4 aderența și stabilitatea filmului în soluția de electrolit. Fenolul și/sau derivații săi sunt
5 cunoscuți în literatură drept compuși cu efect fouling, adică cu efect de blocare a electrozilor
6 în timpul proceselor de oxidare datorită compușilor de tip polifenol rezultați în timpul oxidării
7 electrochimice, care aderă spontan la suprafața electrodului în timpul detecției prin oxidare
8 electrochimică, făcându-l inactiv electrochimic pentru o nouă analiză.

9 Problemele legate de blocarea electrodului în timpul detecției electrochimice a
10 compușilor fenolici este cunoscută în literatura de specialitate încă din 1999 când
11 J.D. Rodgers a publicat mecanismul de fouling a acestor compuși [J.D. Rodgers, W. Jedral,
12 N.I. Bunce, *Environ Sci Technol*, **33** (1999) 1453-1457], continuat și mai recent în ultimii
13 ani [J. D. Rodgers, W. Jedral, N.I. Bunce, *Environ Sci Technol*, **33** (1999) 1453-1457].

14 Încercări de îmbunătățire a activității antifouling au fost realizate în anii următori prin
15 utilizarea electrozilor de diamant dopat cu bor (BDD) [G.W. Muna, N. Tasheva, G.M. Swain,
16 *Environ Sci Technol*, **38** (2004) 3674-3682; M. Panizza, P. A. Michaud, J. Iniesta, C.
17 Comninellis, G. Cerisola, *Ann Chim-Rome*, **92** (2002) 995-1006; B. Boye, P. A. Michaud,
18 B. Marselli, M. M. Dieng, E. Brillas, C. Comninellis, *New Diam Front C Tec*, **12** (2002) 63-
19 72], electrooxidarea indirectă mediată de Ce^{4+} [M. Pyo, I. S. Moon, *B Kor Chem Soc*, **26**
20 (2005) 899-902], modificarea suprafeței electrozilor cu diverse acoperiri compozite
21 [L. Pigani, M. Musiani, C. Pîrvu, F. Terzi, C. Zanardi, R. Seeber, *Electrochim Acta*, **52**
22 (2007) 1910-1918; M. A. Heras, S. Lupu, L. Pigani, C. Pîrvu, R. Seeber, F. Terzi, C.
23 Zanardi, *Electrochim Acta*, **50** (2005) 1685-1691; T. Spătaru, N. Spătaru, *J Hazard Mater*,
24 **180** (2010) 777-780; T. Spătaru, *Rev Roum Chim*, **54** (2009) 733-739; L. Wang, P. F.
25 Huang, J. Y. Bai, H. J. Wang, L. Y. Zhang, Y. Q. Zhao, *Int J Electrochem Sc*, **1** (2006)
26 **403-413**]. O evitare totală a blocării electrodului nu a fost realizată pentru niciuna din aceste
27 suprafețe.

28 Utilizarea electrozilor modificați cu polimeri conductori de tip PEDOT-PSS a fost, de
29 asemenea, încercată, obținându-se o îmbunătățire a caracterului antifouling [L. Pigani, M.
30 Musiani, C. Pîrvu, F. Terzi, C. Zanardi, R. Seeber, *Electrochim Acta*, **52** (2007) 1910-
31 1918; M. A. Heras, S. Lupu, L. Pigani, C. Pîrvu, R. Seeber, F. Terzi, C. Zanardi,
32 *Electrochim Acta*, **50** (2005) 1685-1691]. Totuși, pentru o monitorizare îndelungată a
33 semnalului în care electrodul trebuie să stea imersat în soluție mai mult timp, s-a observat
34 o desprindere a filmului și o modificare a proprietăților conductoare ale acestora care are
35 influență directă asupra semnalului electric [C. Pîrvu, C. C. Manole, A. B. Stoian, I.
36 Demetrescu, *Electrochim Acta*, **56** (2011) 9893-9903].

37 Această invenție presupune modificarea suprafeței electrozilor cu filme polimerice pe
38 bază de polimeri conductori dopați cu polistiren sulfonat în prezența de PEG. Utilizarea PEG
39 a fost aleasă pentru a îmbunătăți stabilitatea și aderența filmului polimeric, așa cum a fost
40 demonstrat în studii recente [C. Pîrvu, C. C. Manole, A. B. Stoian, I. Demetrescu,
41 *Electrochim Acta*, **56** (2011) 9893-9903].

42 De asemenea, în documentația din domeniu se regăsesc obținerea unor filme
43 polimerice pe bază de polipirol și polistiren sulfonat [US 4552927] și obținerea unor filme de
44 polipirol - polietilenglicol prin metodă electrochimică, în prezență de *p*-toluensulfonat de Na
45 în mediu apos [Preparation and characterization of conducting polymer composite
46 films: Polypyrrole and polyethylene glycol, L.M. Yee, A. Kassim, H.N.M.E. Mahmu ș.a.
47 - *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 2007].

RO 130770 B1

Utilizarea acestei acoperiri compozite pe bază de Ppy/PSS/PEG nu a fost folosită până acum în literatura de specialitate pentru activitatea antifouling a electrozilor. Pentru depunerea acestor filme polimerice, s-au folosit electrozi inerti (Au, Pt, carbon vitros).	1 3
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în protejarea împotriva depunerilor a suprafeței electrozilor utilizați ca senzori electrochimici.	5
Procedeele electrochimice, conform invenției, de obținere a unor acoperiri polimerice cu efect antifouling pe bază de polipirol dopat cu polistiren sulfonat, constă în depunerea pe un electrod de aur a unui film de polipirol prin polimerizare potențiostatică la 0,8 V vs. Ag/AgCl timp de 100 s, la o temperatură ambiantă, într-o soluție de polimerizare preparată din pirol 0,2 mM și polistiren sulfonat de sodiu 0,1 mM în soluție apoasă de acid oxalic 50 mM în prezență de 3% polietilenglicol 400, rezultând filme cu o grosime uniformă, aderente la substrat de aur, cu proprietăți antifouling.	7 9 11
Invenția prezintă următoarele avantaje:	13
- se poate aplica cu succes pentru senzorii electrochimici de detecție a compușilor fenolici;	15
- este simplu de pus în practică și necesită un minimum de materiale;	17
- nu este costisitoare din punct de vedere al prețului.	17
Se prezintă, în continuare, 3 exemple de obținere a filmelor polimerice pe electrozi suport de Au, în concordanță și cu fig. 1...6, care reprezintă:	19
- fig. 1, răspunsul EC-SPR al electrodului de Au într-o soluție de fenol;	21
- fig. 2, răspunsul EC-SPR al electrodului de Au-Ppy într-o soluție de fenol;	21
- fig. 3, imaginea SEM a electrodului Au-Ppy după ciclarea electrochimică;	23
- fig. 4, imaginea SEM a electrodului Au-Ppy/PEG/PSS;	23
- fig. 5, răspunsul EC-SPR al electrodului de Au-Ppy/PEG/PSS într-o soluție de fenol;	25
- fig. 6, imaginea SEM a electrodului Au-Ppy după ciclarea electrochimică.	25
Exemplul 1	
<i>Testarea electrodului de Au</i>	27
Pregătirea suprafeței electrozilor de Au:	
Electrodul de Au a fost folosit doar pentru comparație.	29
Electrodul de Au a fost polisat cu pastă de alumină, spălat cu apă distilată și apoi curățat prin ultrasonicare într-o baie de acetonă, timp de 10 min.	31
Testarea caracterului antifouling față de fenol:	
Pentru studiul comportării electrochimice a fenolului pe electrodul de Au, s-a folosit o soluție apoasă de fenol 0,05 mM.	33
Comportarea electrochimică și capacitatea fenolului de a bloca electrodul de Au au fost testate printr-o tehnică extrem de sensibilă, Rezonanța Plasmonică de Suprafață cuplată Electrochimic (EC-SPR). Tehnica presupune trasarea unor curbe de voltametrie ciclică în domeniul de potențial 0...1,1 V vs. Ag/AgCl și înregistrarea simultană a curentului de răspuns și a semnalului SPR.	35 37 39
Semnalul SPR arată o tendință de creștere de 0,68 m°/s în timpul ciclării electrochimice și o diminuare a amplitudinii semnalului care indică o blocare a electrodului datorită fenomenului fouling.	41
Exemplul 2	43
<i>Testarea electrodului Au-PPy</i>	
Pregătirea suprafeței electrozilor de Au:	45
Electrodul de Au a fost polisat cu pastă de alumină, spălat cu apă distilată și apoi curățat prin ultrasonicare într-o baie de acetonă, timp de 10 min.	47

RO 130770 B1

1 Depunerea stratului de polipirol:

3 Soluția de polimerizare a constat din soluție apoasă de acid oxalic 50 mM, în care s-a
adăugat pirol într-o concentrație de 0,2 mM.

5 Pirolul, ca monomer, provine de la Merck (puritate > 98%) și a fost păstrat la rece.
Soluțiile au fost preparate cu apă deionizată Milli-Q.

7 Depunerea filmelor de polipirol s-a făcut prin polimerizare potențiostatică la 0,8 V vs.
Ag/AgCl timp de 100 s.

9 Testarea caracterului antifouling față de fenol:

Pentru studiul comportării electrochimice a fenolului pe electrodul de Au s-a folosit
o soluție apoasă de fenol 0,05 mM.

11 Comportarea electrochimică și capacitatea fenolului de a bloca electrodul de Au-PPy
au fost testate în aceleași condiții ca în exemplul 1.

13 Semnalul SPR arată o tendință de creștere de 1,60 m°/s în timpul ciclării
electrochimice care indică depunerea compușilor de tip polifenolic care determină blocarea
15 electrodului datorită fenomenului fouling.

17 În imaginea SEM se observă depunerea compușilor polifenolici pe suprafața
electrodului și reducerea suprafeței active a electrodului Au-Ppy (fig. 3).

Exemplul 3

19 *Testarea electrodului Au - Ppy/PEG/PSS*

21 Pregătirea suprafeței electrozilor de Au:

Electrodul de Au a fost polisat cu pastă de alumina, spălat cu apă distilată și apoi
curățat prin ultrasonicare într-o baie de acetonă, timp de 10 min.

23 Depunerea stratului de Ppy/PEG/PSS:

25 Soluția de polimerizare a constat din soluție apoasă de acid oxalic 50 mM în care s-a
adăugat pirol într-o concentrație de 0,2 mM și 0,1 mM NaPSS. Pentru a crește aderența și
stabilitatea filmului în soluția de electrolit a fost adăugat 3% polietilen glicol (PEG) cu masa
27 moleculară 400.

29 Depunerea filmelor de polipirol s-a făcut prin polimerizare potențiostatică la 0,8 V vs.
Ag/AgCl timp de 100 s.

S-a obținut un film uniform aderent la suprafața electrodului (fig. 4).

31 Testarea caracterului antifouling față de fenol:

Pentru studiul comportării electrochimice a fenolului pe electrodul de Au s-a folosit
33 o soluție apoasă de fenol 0,05 mM.

35 Comportarea electrochimică și capacitatea fenolului de a bloca electrodul de
Au-Ppy/PEG/PSS au fost testate în aceleași condiții ca în exemplul 1.

37 Semnalul SPR arată o tendință de creștere de doar 0,17 m°/s în timpul ciclării
electrochimice care indică o diminuare a depunerii față de suprafețele din exemplul 1 de 4
ori și exemplul 2 de aproape 10 ori.

39 În imaginea SEM, se observă o depunere redusă a compușilor polifenolici pe
suprafața electrodului așa cum s-a observat și din datele EC-SPR (fig. 6).

41 Aceste rezultate au demonstrat eficiența filmelor polimerice pe bază de polipirol dopat
cu polistiren sulfonat, depuse pe substrat de aur, și faptul că sunt uniforme, aderente la
43 suprafața electrodului și prezintă efect antifouling la analiza electrochimică a compușilor
fenolici, rezultând o tendință de creștere a semnalului SPR în timpul ciclării electrochimice,
45 asociată cu efectul fouling, în ordinea: 1,60 m°/s pentru electrodul de aur nemodificat,
0,68 m°/s pentru filmul pe bază de polipirol nedopat depus pe aur și de 0,17 m°/s pentru
47 filmul pe bază de polipirol dopat cu polistiren sulfonat depus pe aur.

RO 130770 B1

Revendicare

1

Procedeu electrochimic de obținere a unor acoperiri polimerice cu efect antifouling pe bază de polipirol dopat cu polistiren sulfonat, **caracterizat prin aceea că**, pe un electrod de aur, se depune un film de polipirol prin polimerizare potențiostatică la 0,8 V vs. Ag/AgCl timp de 100 s, la o temperatură ambiantă, într-o soluție de polimerizare preparată din pirol 0,2 mM și polistiren sulfonat de sodiu 0,1 mM în soluție apoasă de acid oxalic 50mM în prezență de 3% polietilenglicol 400, rezultând filme cu o grosime uniformă, aderente la substrat de aur, cu proprietăți antifouling.

3

5

7

9

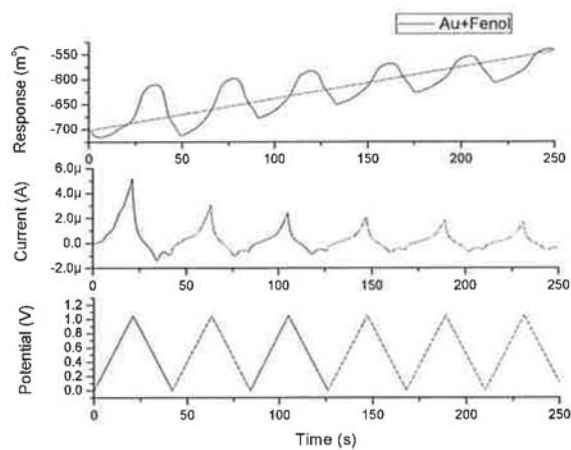


Fig. 1

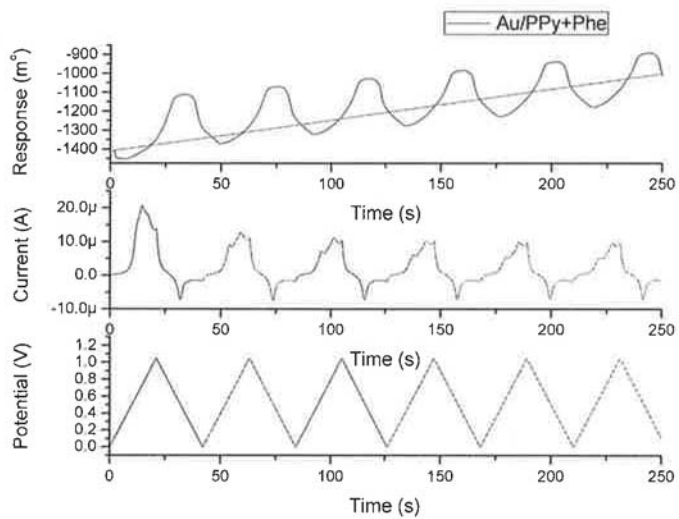


Fig. 2

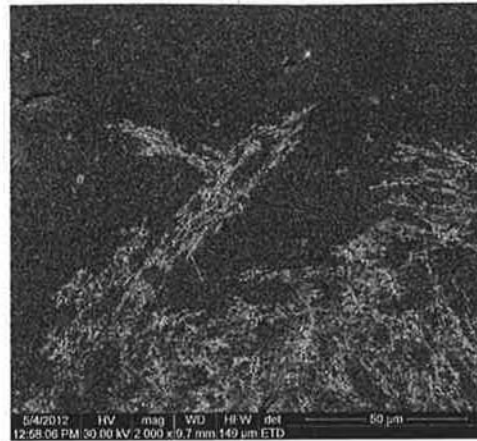


Fig. 3

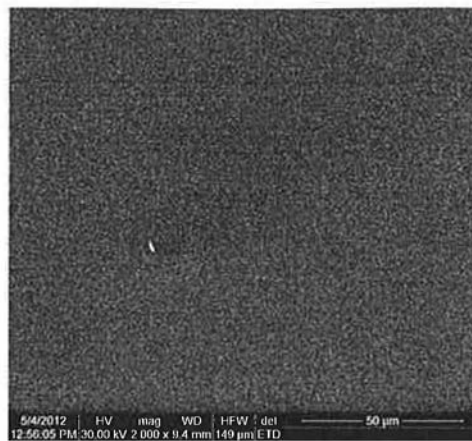


Fig. 4

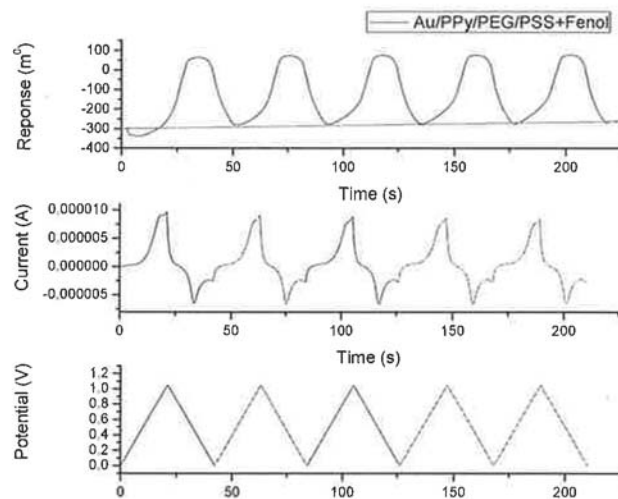


Fig. 5

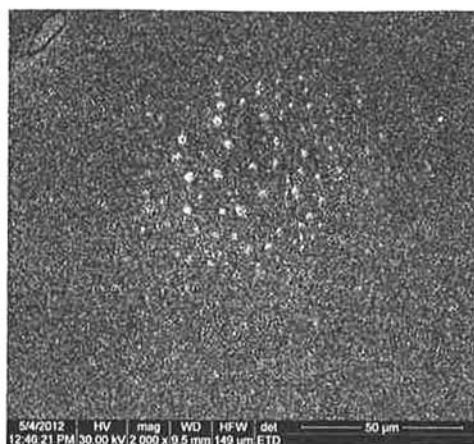


Fig. 6

