



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00252

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

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

(71) Solicitant:  
• UNIVERSITATEA BUCUREȘTI,  
STR. 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

(54) ACOPERIRI POLIMERICE CU EFECT ANTIFOULING PE  
BAZĂ DE POLIPIROL DOPAT CU POLISTIREN SULFONAT

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor acoperiri polimerice cu efect antifouling, utilizate în domeniul senzorilor electrochimici. Procedeu conform invenției constă în modificarea suprafeței electrozilor de Au cu filme polimerice pe bază de polimeri conductori,

dopați cu polistiren sulfonat, în prezență de polietilenglicol.

Revendicări: 1  
Figuri: 6



## DESCRIEREA INVENTIEI

### ACOPERIRI POLIMERICE CU EFECT ANTIFOULING PE BAZA DE POLIPIROL DOPAT CU POLISTIREN SULFONAT

Aceasta invenție se referă la obținerea unor acoperiri polimerice cu efect antifouling pe baza de polimeri conductori dopați cu polistiren sulfonat, printr-un procedeu original de depunere electrochimică în prezența de PEG.

Problemele legate de blocarea electrodului în timpul detecției electrochimice a compusilor fenolici este cunoscută literatură de specialitate încă din 1999 când J.D. Rodgers a publicat mecanismul de fouling a acestor compuși [1] continuat și mai recent în ultimii ani [2].

Încercări de îmbunătățire a activității antifouling au fost realizate în anii următori prin utilizarea electrozilor de diamant dopați cu bor (BDD) [3-5], electrooxidarea indirectă mediată de  $Ce^{4+}$  [6], modificarea suprafeței electrozilor cu diverse acoperiri compozite [7-11]. O evităre totală a blocării electrodului nu a fost realizată pentru niciuna din aceste suprafețe.

Utilizarea electrozilor modificați cu polimeri conductori de tip PEDOT-PSS a fost de asemenea încercată, obținându-se o îmbunătățire a caracterului antifouling [7, 8]. Totuși pentru o monitorizare îndelungată a semnalului în care electrodul trebuie să stea imersat în soluție mai mult timp s-a observat o desprindere a filmului și o modificare a proprietăților conductoare ale acestora care are influența asupra directă asupra semnalului electric [12].

Această invenție presupune modificarea suprafeței electrozilor cu filme polimerice pe baza de polimeri conductori dopați cu polistiren sulfonat în prezența de PEG. Utilizarea PEG a fost aleasă pentru a îmbunătăți stabilitatea și aderența filmului polimeric așa cum a fost demonstrat în studii recente [12].

Utilizarea acestei acoperiri compozite pe baza de Ppy/PSS/PEG nu a fost folosită până acum în literatură de specialitate pentru activitatea antifouling a electrozilor. Pentru depunerea acestor filme polimerice s-au folosit electrozi inerti (Au, Pt, carbon vitros).

Se prezintă în continuare exemplele de obținere a filmelor polimerice pe electrozi suport de Au:

#### Exemplul 1 – Testarea electrodului de Au

##### Pregătirea suprafeței electrozilor de Au

Electrodul de Au a fost folosit doar pentru comparație.

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

##### 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.

Comportarea electrochimica si capacitatea fenolului de a bloca electrodul de Au au fost testate printr-o tehnica extrem de sensibila, Rezonanta Plasmonica de Suprafata cuplata Electrochimic (EC-SPR). Tehnica presupune trasarea unor curbe de voltametrie ciclica in domeniul de potential 0 – 1.1 V vs. Ag/AgCl si inregistrarea simultana a curentului de raspuns si a semnalului SPR.

Figura 1 prezinta raspunsul EC-SPR al electrodului de Au in intr-o solutie de fenol.

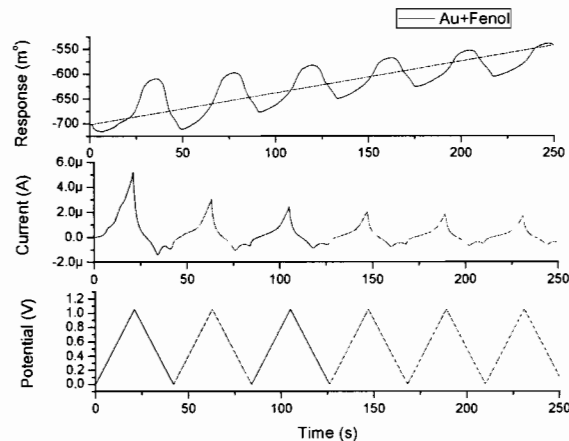


Figura 1. Semnalul EC-SPR al electrodului de Au in solutie de fenol.

Semnalul SPR arata o tendinta de crestere de  $0.68 \text{ m}^2/\text{s}$  in timpul ciclarii electrochimice si o diminuare a amplitudinii semnalului care indica o blocare a electrodului datorita fenomenului fouling.

## Exemplul 2 – Testarea electrodului Au - PPy

### Pregatirea suprafetei electrozilor de Au

S-a realizat similar cu Exemplul 1.

### Depunerea stratului de polipirol

Solutia de polimerizare a constat din solutie apoasa de acid oxalic 50 mM in care s-a adaugat pirol intr-o concentratie de 0,2 mM.

Pirolul, ca monomer, provine de la Merck (puritate >98%) si a fost pastrat la rece. Solutiile au fost preparate cu apa deionizata Milli-Q.

Depunerea filmelor de polipirol s-a facut prin polimerizare potentiostatica la 0.8 V vs. Ag/AgCl timp de 100 s.

### Testarea caracterului antifouling fata de fenol

Pentru studiul comportarii electrochimice a fenolului pe electrodul de Au s-a folosit o solutie apoasa de fenol 0.05 mM.

Comportarea electrochimica si capacitatea fenolului de a bloca electrodul de Au - PPy au fost testate in aceleasi conditii ca in Exemplul 1.

Figura 2 prezinta raspunsul EC-SPR al electrodului de Au intr-o solutie de fenol.

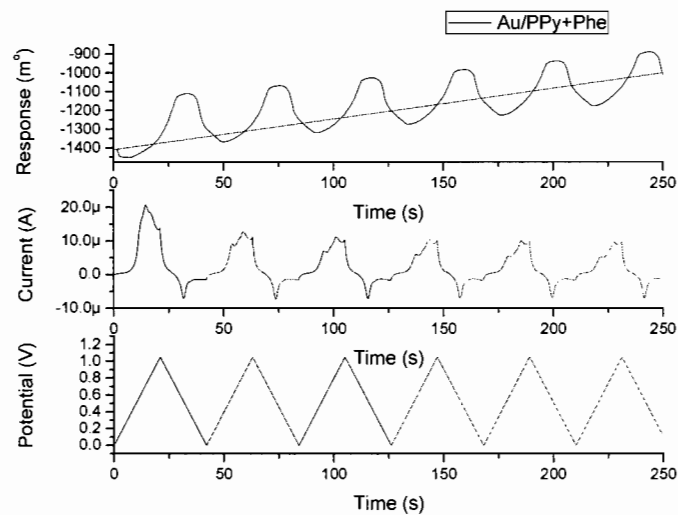


Figura 2. Semnalul EC-SPR al electrodului de Au-PPy in solutie de fenol.

Semnalul SPR arata o tendinta de crestere de 1.60  $m^{\circ}/s$  in timpul ciclarii electrochimice care indica depunerea compusilor de tip polifenolic care determina blocarea electrodului datorita fenomenului fouling.



*Figura 3. Imaginea SEM a electrodului Au-Ppy dupa ciclarea electrochimica.*

In imaginea SEM se observa depunerea compozitor polifenolici pe suprafata electrodului si reducerea suprafetei active a electrodului Au-Ppy, Figura 3.

### **Exemplul 3 – Testarea electrodului Au – Ppy/PEG/PSS**

#### **Pregatirea suprafetei electrozilor de Au**

S-a realizat similar cu Exemplul 1.

#### **Depunerea stratului de Ppy/PEG/PSS**

Solutia de polimerizare a constat din solutie apoasa de acid oxalic 50 mM in care s-a adaugat pirol intr-o concentratie de 0,2 mM si 0.1 mM NaPSS. Pentru a creste aderenta si stabilitatea filmului in solutia de electrolit a fost adaugat 3% polietilen glicol (PEG) cu masa moleculara 400.

Depunerea filmelor de polipirol s-a facut prin polimerizare potentiostatica la 0.8 V vs. Ag/AgCl timp de 100 s.

S-a obtinut un film uniform aderent la suprafata electrodului, Figura 4.

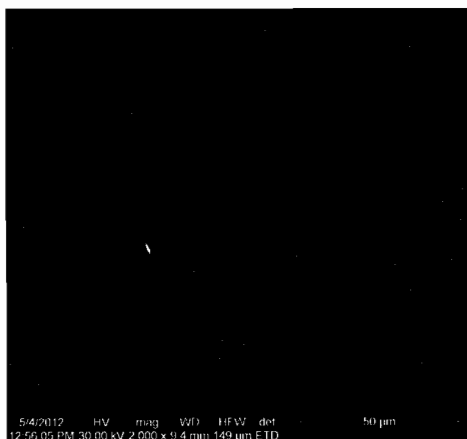


Figura 4. Imaginea SEM a electrodului Au-Ppy/PEG/PSS.

### Testarea caracterului antifouling fata de fenol

Pentru studiul comportarii electrochimice a fenolului pe electrodul de Au s-a folosit o solutie apoasa de fenol 0.05 mM.

Comportarea electrochimica si capacitatea fenolului de a bloca electrodul de Au – Ppy/PEG/PSS au fost testate in aceleasi conditii ca in Exemplul 1.

Figura 5 prezinta raspunsul EC-SPR al electrodului de Au – Ppy/PEG/PSS intr-o solutie de fenol.

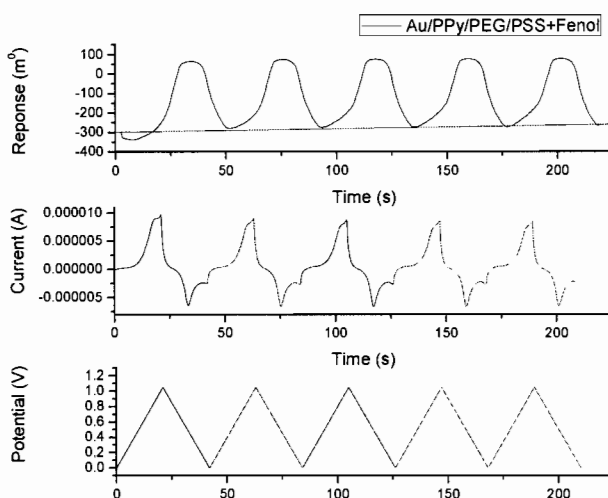


Figura 5. Semnalul EC-SPR al electrodului de Au – Ppy/PEG/PSS in solutie de fenol.

Semnalul SPR arata o tendinta de crestere de doar  $0.17 \text{ m}^2/\text{s}$  in timpul ciclarii electrochimice care indica o diminuare a depunerii fata de suprafetele din Exemplul 1 de 4 ori si Exemplul 2 de aproape 10 ori.



Figura 6. Imaginea SEM a electrodului Au-Ppy dupa ciclarea electrochimica.

In imaginea SEM se observa o depunere redusa a compozitor polifenolici pe suprafata electrodului asa cum s-a observat si din datele EC-SPR, Figura 6.

### Bibliografie

- [1] J.D. Rodgers, W. Jedral, N.I. Bunce, Environ Sci Technol, 33 (1999) 1453-1457.
- [2] C. Pirvu, M. Marcu, A. Banu, Rev Chim-Bucharest, 61 (2010) 585-589.
- [3] G.W. Muna, N. Tasheva, G.M. Swain, Environ Sci Technol, 38 (2004) 3674-3682.
- [4] M. Panizza, P.A. Michaud, J. Iniesta, C. Comninellis, G. Cerisola, Ann Chim-Rome, 92 (2002) 995-1006.
- [5] B. Boye, P.A. Michaud, B. Marselli, M.M. Dieng, E. Brillas, C. Comninellis, New Diam Front C Tec, 12 (2002) 63-72.
- [6] M. Pyo, I.S. Moon, B Kor Chem Soc, 26 (2005) 899-902.
- [7] L. Pigani, M. Musiani, C. Pirvu, F. Terzi, C. Zanardi, R. Seeber, Electrochim Acta, 52 (2007) 1910-1918.
- [8] M.A. Heras, S. Lupu, L. Pigani, C. Pirvu, R. Seeber, F. Terzi, C. Zanardi, Electrochim Acta, 50 (2005) 1685-1691.
- [9] T. Spataru, N. Spataru, J Hazard Mater, 180 (2010) 777-780.
- [10] T. Spataru, Rev Roum Chim, 54 (2009) 733-739.
- [11] L. Wang, P.F. Huang, J.Y. Bai, H.J. Wang, L.Y. Zhang, Y.Q. Zhao, Int J Electrochem Sc, 1 (2006) 403-413.
- [12] C. Pirvu, C.C. Manole, A.B. Stoian, I. Demetrescu, Electrochim Acta, 56 (2011) 9893-9903.

Revendicări depuse conform  
art. 15 alin. 7 din legea nr. 64/1991  
la data de 22.04.2013

## REVENDICARI

### ACOPERIRI POLIMERICE CU EFECT ANTIFOULING PE BAZA DE POLIPIROL DOPAT CU POLISTIREN SULFONAT

1. Filme polimerice cu efect antifouling caracterizate prin aceea ca rezulta prin polimerizare potentiostatica la 0.8 V vs. Ag/AgCl in solutie de 0.2 mM pirol (Py) si 0,1 mM NaPSS in 50 mM in acid oxalic si in prezenta de 3% PEG 400, depuse pe suport de Au, din care rezulta filme care au urmatoarele caracteristici: uniforme, aderente la substrat si prezinta proprietatea de antifouling.