



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00950**

(22) Data de depozit: **16/11/2017**

(41) Data publicării cererii:  
**30/05/2019** BOPI nr. **5/2019**

(71) Solicitant:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,  
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:  
• **FLOREA ANA-MIHAELA,  
BD.ALEXANDRU OBREGIA NR.50, BL.R11,  
SC.B, AP.69, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,  
RO;**

• **SÂRBU ANDREI, STR.VALEA OLTULUI  
NR.16, BL.A 28, SC.C, ET.2, AP.37,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **IORDACHE TANȚA-VERONA,  
ALEEA CETĂȚUIA NR. 4, BL. M22, SC. 7,  
AP. 391, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **GEORGESCU BIANCA-ELENA,  
SAT ȘERBĂNEASA NR.23,  
COMUNA VALEA LUNGĂ, DB, RO;**  
• **APOSTOL STELUȚA, STR.NOVACI  
NR.10, BL.P 60, SC.4, AP.92, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **STRATURI POLIMERICE IMPRENTATE MOLECULAR  
CU BISFENOL A, PENTRU SENZORI ELECTROCHIMICI,  
ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTOR STRATURI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor straturi polimerice impregnate molecular pentru senzori electrochimici cu aplicație în detectarea bisfenolului A. Procedeu, conform invenției, constă în aceea că se dizolvă bisfenol A (BPA) în alcool etilic, se adaugă silanul N(2-aminoetil)-3-aminopropil trimetoxisilan (DAMO-T) sau 3-mercaptopropiltrimetoxisilan (MPTS) în raport masic silan: BPA de 8...12:1, amestecul reacționează în mediu bazic format din soluție de hidroxid de sodiu, după care se depune prin pulverizare pe electrodul central al unui senzor electrochimic

serigrafiat care, în continuare, este introdus într-o etuvă la temperatura de 55...65°C timp de 40...56 h pentru maturare, extracție repetată cu alcool etilic, apoi cu amestec volumetric de 9:1 metanol în acid acetic, și, în final, cu apă distilată, câte 15...30 min, în câmp de ultrasunete, după care senzorul se usucă, rezultând un strat polimeric impregnat cu BPA cu o bună aderență la electrod și având un factor de impregnare de 2,5...4.

Revendicări: 4

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. ... a 2017 00950
Data depozit ... 16-11-2017

1

## STRATURI POLIMERICE IMPRENTATE MOLECULAR CU BISFENOL A, PENTRU SENZORI ELECTROCHIMICI ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTOR STRATURI

Invenția se referă la straturi polimerice imprentate molecular cu bisfenol A, pentru senzori electrochimici cu aplicație în detectarea bisfenolului A din soluții apoase și la un procedeu de obținere a acestor straturi. Se cunosc mai multe procedee pentru obținerea de materiale polimerice imprentate molecular cu bisfenol A. Astfel, în [Yueming Ren, Weiqing Ma, Jun Ma, Qing W, Jun Wang, Fangbo Zhao, *Synthesis and properties of bisphenol A molecular imprinted particle for selective recognition of BPA from water, Journal of Colloid and Interface Science* 367 (2012) 355–361] și în [YueMing Ren, Jing Yang, WeiQing Ma, Jun Ma, Jing Feng, XiaoLi Liu, *The selective binding character of a molecular imprinted particle for Bisphenol A from water, Water Research* 50 (2014), 90- 100] s-au preparat particule de silice având la suprafață un strat impreatat molecular obținut prin tehnica sol-gel. Mai întâi s-a preparat o dispersie A de silice în metanol. Apoi s-a dizolvat bisfenol A (BPA) în acid dietilentriaminopentaacetic (având rol de monomer funcțional), formând soluția B. Apoi soluția B s-a adăugat peste suspensia A și după aceea s-au adăugat pe rând tetraetoxisilan (TEOS)- cu rol de reticulant- și acid acetic, urmând o reacție de polimerizare timp de 18 h la 30 °C. În final, produsul s-a spălat în mod repetat cu etanol, până la pH neutru (pentru extracția templatului) și apoi s-a uscat într-o etuvă la 80 °C timp de 12 ore. Procedeu prezintă dezavantajul că utilizează un produs scump (acid dietilentriaminopentaacetic) iar particulele obținute sunt foarte greu de depus pe electrodul unui senzor electrochimic.

În referința [Jin-Qun Xue, Da-Wei Li, Lu-Lu Qu, Yi-Tao Long, *Surface-imprinted core-shell Au nanoparticles for selective detection of bisphenol A based on surface-enhanced Raman scattering, Analytica Chimica Acta* 777 (2013) 57– 62] se descrie un alt procedeu de obținere prin sol-gel a polimerilor imprențați molecular cu BPA. În acest procedeu BPA și 3-(trietoxisilil)propil izocianat (TEPIC), s-au introdus în tetrahidrofuran anhidru și s-au lăsat să reacționeze sub argon timp de 48 ore la 70 °C. Apoi, solventul s-a îndepărtat într-un evaporator rotativ. Produsul obținut s-a amestecat cu 2 propanol și TEOS. Apoi, s-a adăugat suspensie coloidală de aur sub agitare. La această soluție coloidală s-a adăugat amoniac și 2 propanol. Amestecul de reacție s-a agitat 4 ore la temperatura camerei. A urmat spălarea cu etanol și apă și îndepărtarea templatului prin disocierea legăturilor carbamat dintre BPA și izocianat. Metoda

prezintă dezavantajul că folosește tehnica de imprimare covalentă care este complicată. În plus, metoda are foarte multe faze și utilizează materiale scumpe, precum soluția coloidală de aur. Produsul MIP- sol gel depus pe particule de aur este destinat unui senzor scump de tipul Raman. În brevetul **CN104119536 2014 Preparation method of bisphenol A solid phase extractant based on dummy template covalently imprinted silica gel**, se prezintă o metodă de preparare a unui silicagel imprimat covalent cu bisfenol A, care ulterior este transformat în silice mezoporoasă. În acest scop, se prepară mai întâi un complex între bisfenol A fluorurat și (3-izocianatopropil)-trietoxisilan (ICPTES). În prezența unui agent porofor se face apoi reacția de condensare între complex și TEOS, după care templatul este îndepărtat prin încălzire. Se obține astfel o silice mezoporoasă utilă pentru extragerea BPA din probe de mediu. Metoda are dezavantajul că se utilizează un templat și un izociant scumpe, iar produsul obținut nu poate fi depus pe electrodul unui senzor electrochimic.

În referința [**Xiaoman Jiang, Wei Tian, Chuande Zhao, Haixia Zhang\*, Mancang Liu, A novel sol-gel-material prepared by a surface imprinting technique for the selective solid-phase extraction of bisphenol A, Talanta 72 (2007) 119–125**] se descrie un procedeu de producere prin sol-gel a unor granule de polimer, pentru reținerea în faza solidă a bisfenolului A, în vederea determinării acestuia prin cromatografie lichidă. Mai întâi se prepară o soluție de BPA în metanol, după care se adaugă 3-aminopropiltrimetoxisilan (APTS). După amestecare timp de 30 minute la reflux se adaugă tetraetoxisilan (TEOS). Se agită 5 minute și apoi se adaugă silicagel și soluție de acid acetic. Se amestecă totul timp de 15 ore la temperatura camerei. Produsul este filtrat și apoi uscat 12 ore la 100 °C. Urmează o spălare cu metanol și apoi cu HCl, sub agitare 3 ore, pentru a îndepărta templatul BPA. După alte câteva tratamente produsul este uscat. Dezavantajul acestei metode este că are multe faze și se obțin particule foarte greu de depus pe electrodul unui senzor electrochimic.

O metodă foarte asemănătoare este descrisă în [**Jiadong Huang, Xiuming Zhang, Qing Lin, Xiaorui He, Xianrong Xing, Hongxia Huai, Wenjing Lian, Han Zhu, Electrochemical sensor based on imprinted sol-gel and nanomaterials for sensitive determination of bisphenol A, Food Control 22 (2011) 786-791**]. BPA s-a dizolvat în metanol și apoi s-a adăugat APTS. După 30 minute de agitare s-a adăugat TEOS. Apoi s-a adăugat silicagel activat,

HCl și metanol. Amestecul s-a agitat 120 min la temperatura camerei. Senzorul conținând nanoparticule de aur, nanotuburi de carbon și filmul sol-gel impregnat molecular s-a obținut prin electrodepunere prin voltametrie ciclica. BPA a fost extras prin imersie repetată în metanol și apoi s-a făcut uscare în aer timp de 24 h. Metoda prezintă dezavantajul că folosește un silan (APTS) care nu permite atingerea unor mari factori de impregnare și că folosește materiale scumpe: nanoparticule de aur și nanotuburi de carbon.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor straturi polimerice, depuse pe electrodul unui senzor electrochimic, având o bună aderență la electrod și factori de impregnare ridicați (2,5-4,0), constituite din bisfenol A (BPA) și N(2-aminoetil)-3-aminopropil trimetoxisilan (DAMO- T) sau 3- mercaptopropiltrimetoxisilan (MPTS) cu sau fara tetraetoxisilan (TEOS), sintetizate printr-o reacție sol-gel în mediu de hidroxid de amoniu, după care templatul BPA este îndepărtat prin extracție, precum și în procedeul de obținere a acestor straturi.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele procedeelor menționate anterior prin aceea că o cantitate de bisfenol A (BPA) se dizolvă în alcool etilic p.a., pentru a prepara o soluție cu concentrația de 2,0-3,0 % în care se adaugă silanul: N(2-aminoetil)-3-aminopropil trimetoxisilan (DAMO- T) sau 3- mercaptopropiltrimetoxisilan (MPTS) astfel încât să se realizeze un raport masic silan: BPA de 8-12:1, obținându-se o soluție A, care se amestecă cu o soluție apoasă de hidroxid de amoniu (soluție B), preparată prin amestecarea la un raport masic de 2-3: 1 a unei soluții apoase concentrate de amoniac (25%) cu apă distilată , astfel încât raportul masic între soluția B și cantitatea totală de silan din soluția A să fie 4-6:1, se agită totul timp de 1,5-2,5 ore la temperatura camerei (circa 22 °C), după care soluția se introduce în rezervorul unui șpreier și se șpreiază pe electrodul central al unui senzor electrochimic serigrafiat, se introduce senzorul cu stratul sol-gel într-o etuvă, unde se lasă la temperatura de 55-65 °C timp de 40-56 ore pentru maturare, după care senzorul cu stratul sol-gel se introduce într-un pahar Berzelius și se adaugă peste el alcool etilic p.a., astfel încât raportul volum:masa între alcool și senzorul cu strat sol-gel să fie de 10- 20:1, se introduce paharul în cuva unei băi de ultrasonare și se ultrasonează la temperatura camerei timp de 15-30 minute, se repetă această operație de încă 2 ori cu alcool etilic, apoi de 3 ori cu amestec în raport volumetric de 9:1 de metanol: acid acetic și în final o dată cu apă distilată, după care se lasă să se usuce la temperatura camerei și alternativ, soluția A se poate prepara astfel: o cantitate de bisfenol A (BPA) se dizolvă în alcool etilic p.a., pentru a prepara o soluție cu concentrația de 2,0-3,0% în care se adaugă un prim silan: N(2-aminoetil)-3-aminopropil trimetoxisilan

( DAMO-T) sau 3- mercaptopropiltrimetoxisilan (MPTS) astfel încât să se realizeze un raport masic între acest prim silan: BPA de 4,5-6,0:1 și apoi se adaugă al doilea silan: tetraetoxisilan (TEOS) astfel încât să se realizeze un raport masic între TEOS și DAMO-T sau MPTS de 2-4:1.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- folosește metoda de imprimare moleculară necovalentă, mult mai simplă și cu îndepărtarea mult mai ușoară a templatului decât metoda de imprimare covalentă;
- permite obținerea polimerului sub forma de strat, ceea ce crează posibilitatea utilizării la senzori electrochimici ieftini, cum ar fi cei serigrafiați;
- stratul polimeric prezintă o bună aderență la suprafețele metalice sau carbonice ale senzorilor electrochimici;
- straturile polimerice au un factor de imprimare ridicat, ceea ce permite recunoașterea moleculară a bisfenolului A din soluții apoase;
- are un consum energetic redus, prin aceea că solubilizările și polimerizarea reticulantă se fac la temperatura camerei, cu excepția maturării finale care se face la o temperatură maximă de 65 °C;
- nu necesită aparatură complicată;
- permite dirijarea porozității, a proprietăților de recunoaștere moleculară și a proprietăților fizico-mecanice, prin alegerea corespunzătoare a parametrilor de lucru;
- prezintă un pericol redus asupra sănătății salariaților și asupra mediului înconjurător, deoarece singurele subproduse este soluția etanolică sau metanolică de BPA de la extracție, care se trimite la recuperarea solventilor;
- nu necesită condiții speciale de păstrare, senzorii cu straturile impregnate molecular putând fi păstrați în condiții normale până la folosirea lor la detecția BPA.

Se dau în continuare exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1: Într-un pahar Berzelius de 10 mL se introduce 1 mL de alcool etilic p.a (0,790g) și 16,1 mg BPA și se agită pentru dizolvare. Apoi se adaugă 125 μL DAMO-T, obținându-se o soluție A. În paralel, în alt pahar Berzelius, se introduc 0,5 mL apă și 1,0 mL soluție 25% de amoniac, preparându-se o soluție B. Se iau din soluția B 0,5 mL și se introduc într-un alt pahar Berzelius de 10 mL și peste ei se toarnă soluția A. Se agită totul timp de 1,5 ore la temperatura camerei. Apoi soluția se trece în rezervorul unui aparat de șpreiere și se șpreiază pe electrodul central al unui senzor electrochimic serigrafiat. Se introduce senzorul cu stratul depus într-o etuvă unde se menține timp de 56 ore la 55 °C, pentru maturare. Apoi senzorul se cântărește, se introduce într-un pahar Berzelius de 25 mL și se adaugă peste

el alcool etilic p.a., astfel încât raportul volum: masă între alcool și senzor să fie de 10:1. Se introduce apoi paharul Berzelius în cuva unei băi de ultrasonare, unde se lasă 15 minute în câmp de ultrasunete. Se scurge partea lichidă din pahar într-un vas de rezidii și se adaugă o nouă cantitate de alcool etilic p.a., egală cu prima. Se introduce din nou paharul Berzelius în cuva băii de ultrasonare, unde se lasă în câmp de ultrasunete timp de 15 minute. Se scurge apoi etanolul în vasul de rezidii. Se mai repetă o dată operația de extracție cu alcool etilic p.a.. Apoi, se face extracția încă de 3 ori cu o cantitate identică cu cele utilizate anterior, dar cu amestec volumetric 9:1 de metanol și acid acetic, timp de câte 30 minute, soluțiile după ultrasonare strângându-se în alt vas de rezidii. În final, se adaugă în vasul cu senzor o cantitate de apă distilată egală cu primele și se introduce vasul în câmp de ultrasunete, timp de 15 minute. Se îndepărtează apa de spălare iar senzorul se menține în aer pentru uscare. Se obține astfel un strat polimeric imprimat cu BPA cu o bună aderență la electrod și având un factor de imprimare de 2,5.

Exemplul 2: Într-un pahar Berzelius de 10 mL se introduce 1 mL de alcool etilic p.a (0,790g) și 24,4 mg BPA și se agită pentru dizolvare. Apoi se adaugă 284  $\mu$ L DAMO-T, obținându-se o soluție A. În paralel, în alt pahar Berzelius, se introduc 0,66 mL apă și 2,0 mL soluție 25% de amoniac, preparându-se o soluție B. Se iau din soluția B 1,7 mL și se introduc într-un alt pahar Berzelius de 10 mL și peste ei se toarnă soluția A. Se agită totul timp de 2,5 ore la temperatura camerei. Apoi soluția se trece în rezervorul unui aparat de șpreiere și se șpreiază pe electrodul central al unui senzor electrochimic serigrafat. Se introduce senzorul cu stratul depus într-o etuvă unde se menține timp de 48 ore la 65 °C, pentru maturare. Apoi senzorul se cântărește, se introduce într-un pahar Berzelius de 25 mL și se adaugă peste el alcool etilic p.a., astfel încât raportul volum: masă între alcool și senzor să fie de 20:1. Se introduce apoi paharul Berzelius în cuva unei băi de ultrasonare, unde se lasă 30 minute în câmp de ultrasunete. Se scurge partea lichidă din pahar într-un vas de rezidii și se adaugă o nouă cantitate de alcool etilic p.a., egală cu prima. Se introduce din nou paharul Berzelius în cuva băii de ultrasonare, unde se lasă în câmp de ultrasunete timp de 30 minute. Se scurge apoi etanolul în vasul de rezidii. Se mai repetă o dată operația de extracție cu alcool etilic p.a.. Apoi, se face extracția încă de 3 ori cu o cantitate identică cu cele utilizate anterior, dar cu amestec volumetric 9:1 de metanol și acid acetic, timp de câte 30 minute, soluțiile după ultrasonare strângându-se în alt vas de rezidii. În final, se adaugă în vasul cu senzor o cantitate de apă distilată egală cu primele și se introduce vasul în câmp de ultrasunete, timp de 30 minute. Se îndepărtează apa de spălare iar senzorul se menține în aer pentru uscare. Se obține astfel un strat polimeric imprimat cu BPA cu o bună aderență la electrod și având un factor de imprimare de 2,8.

Exemplul 3: Într-un pahar Berzelius de 10 mL se introduce 1 mL de alcool etilic p.a (0,790g) și 16,1 mg BPA și se agită pentru dizolvare. Apoi se adaugă 191  $\mu$ L MPTS, obținându-se o soluție A. În paralel, în alt pahar Berzelius, se introduc 0,66 mL apă și 2,0 mL soluție 25% de amoniac, preparându-se o soluție B. Se iau din soluția B 1,16 mL și se introduc într-un alt pahar Berzelius de 10 mL și peste ei se toarnă soluția A. Se agită totul timp de 1,5 ore la temperatura camerei. Apoi soluția se trece în rezervorul unui aparat de șpreiere și se șpreiază pe electrodul central al unui senzor electrochimic serigrafat. Se introduce senzorul cu stratul depus într-o etuvă unde se menține timp de 52 ore la 55 °C, pentru maturare. Apoi senzorul se cântărește, se introduce într-un pahar Berzelius de 25 mL și se adaugă peste el alcool etilic p.a., astfel încât raportul volum: masă între alcool și senzor să fie de 10:1. Se introduce apoi paharul Berzelius în cuva unei băi de ultrasonare, unde se lasă 30 minute în câmp de ultrasunete. Se scurge partea lichidă din pahar într-un vas de rezidii și se adaugă o nouă cantitate de alcool etilic p.a., egală cu prima. Se introduce din nou paharul Berzelius în cuva băii de ultrasonare, unde se lasă în câmp de ultrasunete timp de 30 minute. Se scurge apoi etanolul în vasul de rezidii. Se mai repetă o dată operația de extracție cu alcool etilic p.a.. Apoi, se face extracția încă de 3 ori cu o cantitate identică cu cele utilizate anterior, dar cu amestec volumetric 9:1 de metanol și acid acetic, timp de câte 15 minute, soluțiile după ultrasonare strângându-se în alt vas de rezidii. În final, se adaugă în vasul cu senzor o cantitate de apă distilată egală cu primele și se introduce vasul în câmp de ultrasunete, timp de 30 minute. Se îndepărtează apa de spălare iar senzorul se menține în aer pentru uscare. Se obține astfel un strat polimeric imprimat cu BPA cu o bună aderență la electrod și având un factor de imprimare de 2,9.

Exemplul 4: Într-un pahar Berzelius de 10 mL se introduce 1 mL de alcool etilic p.a (0,790g) și 24,4 mg BPA și se agită pentru dizolvare. Apoi se adaugă 193  $\mu$ L MPTS, obținându-se o soluție A. În paralel, în alt pahar Berzelius, se introduc 0,5 mL apă și 1,0 mL soluție 25% de amoniac, preparându-se o soluție B. Se iau din soluția B 0,78 mL și se introduc într-un alt pahar Berzelius de 10 mL și peste ei se toarnă soluția A. Se agită totul timp de 2,5 ore la temperatura camerei. Apoi soluția se trece în rezervorul unui aparat de șpreiere și se șpreiază pe electrodul central al unui senzor electrochimic serigrafat. Se introduce senzorul cu stratul depus într-o etuvă unde se menține timp de 40 ore la 65 °C, pentru maturare. Apoi senzorul se cântărește, se introduce într-un pahar Berzelius de 25 mL și se adaugă peste el alcool etilic p.a., astfel încât raportul volum: masă între alcool și senzor să fie de 20:1. Se introduce apoi paharul Berzelius în cuva unei băi de ultrasonare, unde se lasă 15 minute în câmp de ultrasunete. Se scurge partea lichidă din pahar într-un vas de rezidii și se adaugă o nouă cantitate de alcool etilic p.a.,

egală cu prima. Se introduce din nou paharul Berzelius în cuva băii de ultrasonare, unde se lasă în câmp de ultrasunete timp de 15 minute. Se scurge apoi etanolul în vasul de rezidii. Se mai repetă o dată operația de extracție cu alcool etilic p.a.. Apoi, se face extracția încă de 3 ori cu o cantitate identică cu cele utilizate anterior, dar cu amestec volumetric 9:1 de metanol și acid acetic, timp de câte 30 minute, soluțiile după ultrasonare strângându-se în alt vas de rezidii. În final, se adaugă în vasul cu senzor o cantitate de apă distilată egală cu primele și se introduce vasul în câmp de ultrasunete, timp de 15 minute. Se îndepărtează apa de spălare iar senzorul se menține în aer pentru uscare. Se obține astfel un strat polimeric imprimat cu BPA cu o bună aderență la electrod și având un factor de imprimare de 2,8.

Exemplul 5: Într-un pahar Berzelius de 10 mL se introduce 1 mL de alcool etilic p.a (0,790g) și 17,4 mg BPA și se agită pentru dizolvare. Apoi se adaugă 160  $\mu$ L DAMO-T, obținându-se o soluție A. În paralel, în alt pahar Berzelius, se introduc 0,45 mL apă și 1,13 mL soluție 25% de amoniac, preparându-se o soluție B. Se iau din soluția B 0,79 mL și se introduc într-un alt pahar Berzelius de 10 mL și peste ei se toarnă soluția A. Se agită totul timp de 2 ore la temperatura camerei. Apoi soluția se trece în rezervorul unui aparat de șpreiere și se șpreiază pe electrodul central al unui senzor electrochimic serigrafat. Se introduce senzorul cu stratul depus într-o etuvă unde se menține timp de 48 ore la 60 °C, pentru maturare. Apoi senzorul se cântărește, se introduce într-un pahar Berzelius de 25 mL și se adaugă peste el alcool etilic p.a., astfel încât raportul volum:masă între alcool și senzor să fie de 15:1. Se introduce apoi paharul Berzelius în cuva unei băi de ultrasonare, unde se lasă 20 minute în câmp de ultrasunete. Se scurge partea lichidă din pahar într-un vas de rezidii și se adaugă o nouă cantitate de alcool etilic p.a., egală cu prima. Se introduce din nou paharul Berzelius în cuva băii de ultrasonare, unde se lasă în câmp de ultrasunete timp de 20 minute. Se scurge apoi etanolul în vasul de rezidii. Se mai repetă o dată operația de extracție cu alcool etilic p.a.. Apoi, se face extracția încă de 3 ori cu o cantitate identică cu cele utilizate anterior, dar cu amestec volumetric 9:1 de metanol și acid acetic, timp de câte 15 minute, soluțiile după ultrasonare strângându-se în alt vas de rezidii. În final, se adaugă în vasul cu senzor o cantitate de apă distilată egală cu primele și se introduce vasul în câmp de ultrasunete, timp de 15 minute. Se îndepărtează apa de spălare iar senzorul se menține în aer pentru uscare. Se obține astfel un strat polimeric imprimat cu BPA cu o bună aderență la electrod și având un factor de imprimare de 2,9.

Exemplul 6: Într-un pahar Berzelius de 10 mL se introduce 1 mL de alcool etilic p.a (0,790g) și 16,1 mg BPA și se agită pentru dizolvare. Apoi se adaugă 94  $\mu$ L DAMO-T și 376  $\mu$ L TEOS obținându-se o soluție A. În paralel, în alt pahar Berzelius, se introduc 2 mL apă și 2 mL soluție 25% de amoniac, preparându-se o soluție B. Se iau din soluția B 3,76 mL și se introduc într-un alt pahar Berzelius de 10



mL și peste ei se toarnă soluția A. Se agită totul timp de 1,5 ore la temperatura camerei. Apoi soluția se trece în rezervorul unui aparat de șpreiere și se șpreiază pe electrodul central al unui senzor electrochimic serigrafiat. Se introduce senzorul cu stratul depus într-o etuvă unde se menține timp de 48 ore la 60 °C, pentru maturare. Apoi senzorul se cântărește, se introduce într-un pahar Berzelius de 25 mL și se adaugă peste el alcool etilic p.a., astfel încât raportul volum:masă între alcool și senzor să fie de 10:1. Se introduce apoi paharul Berzelius în cuva unei băi de ultrasonare, unde se lasă 25 minute în câmp de ultrasunete. Se scurge partea lichidă din pahar într-un vas de rezidii și se adaugă o nouă cantitate de alcool etilic p.a., egală cu prima. Se introduce din nou paharul Berzelius în cuva băii de ultrasonare, unde se lasă în câmp de ultrasunete timp de 20 minute. Se scurge apoi etanolul în vasul de rezidii. Se mai repetă o dată operația de extracție cu alcool etilic p.a.. Apoi, se face extracția încă de 3 ori cu o cantitate identică cu cele utilizate anterior, dar cu amestec volumetric 9:1 de metanol și acid acetic, timp de câte 30 minute, soluțiile după ultrasonare strângându-se în alt vas de rezidii. În final, se adaugă în vasul cu senzor o cantitate de apă distilată egală cu primele și se introduce vasul în câmp de ultrasunete, timp de 20 minute. Se îndepărtează apa de spălare iar senzorul se menține în aer pentru uscare. Se obține astfel un strat polimeric impreatat cu BPA cu o bună aderență la electrod și având un factor de impreatare de 3,8.

Exemplul 7: Într-un pahar Berzelius de 10 mL se introduce 1 mL de alcool etilic p.a (0,790g) și 24,4 mg BPA și se agită pentru dizolvare. Apoi se adaugă 95 μL DAMO-T și 195 μL TEOS obținându-se o soluție A. În paralel, în alt pahar Berzelius, se introduc 1 mL apă și 1 mL soluție 25% de amoniac, preparându-se o soluție B. Se iau din soluția B 1,74 mL și se introduc într-un alt pahar Berzelius de 10 mL și peste ei se toarnă soluția A. Se agită totul timp de 2,5 ore la temperatura camerei. Apoi soluția se trece în rezervorul unui aparat de șpreiere și se șpreiază pe electrodul central al unui senzor electrochimic serigrafiat. Se introduce senzorul cu stratul depus într-o etuvă unde se menține timp de 40 ore la 65 °C, pentru maturare. Apoi senzorul se cântărește, se introduce într-un pahar Berzelius de 25 mL și se adaugă peste el alcool etilic p.a., astfel încât raportul volum: masă între alcool și senzor să fie de 20:1. Se introduce apoi paharul Berzelius în cuva unei băi de ultrasonare, unde se lasă 15 minute în câmp de ultrasunete. Se scurge partea lichidă din pahar într-un vas de rezidii și se adaugă o nouă cantitate de alcool etilic p.a., egală cu prima. Se introduce din nou paharul Berzelius în cuva băii de ultrasonare, unde se lasă în câmp de ultrasunete timp de 20 minute. Se scurge apoi etanolul în vasul de rezidii. Se mai repetă o dată operația de extracție cu alcool etilic p.a.. Apoi, se face extracția încă de 3 ori cu o cantitate identică cu cele utilizate anterior, dar cu amestec volumetric 9:1 de metanol și acid

acetic, timp de câte 30 minute, soluțiile după ultrasonare strângându-se în alt vas de rezidii. În final, se adaugă în vasul cu senzor o cantitate de apă distilată egală cu primele și se introduce vasul în câmp de ultrasunete, timp de 20 minute. Se îndepărtează apa de spălare iar senzorul se menține în aer pentru uscare. Se obține astfel un strat polimeric imprimat cu BPA cu o bună aderență la electrod și având un factor de imprimare de 3,4.

Exemplul 8: Într-un pahar Berzelius de 10 mL se introduce 1 mL de alcool etilic p.a (0,790g) și 16,1 mg BPA și se agită pentru dizolvare. Apoi se adaugă 96  $\mu$ L MPTS și 376  $\mu$ L TEOS obținându-se o soluție A. În paralel, în alt pahar Berzelius, se introduc 1 mL apă și 3 mL soluție 25% de amoniac, preparându-se o soluție B. Se iau din soluția B 3,76 mL și se introduc într-un alt pahar Berzelius de 10 mL și peste ei se toarnă soluția A. Se agită totul timp de 1,5 ore la temperatura camerei. Apoi soluția se trece în rezervorul unui aparat de șpreiere și se șpreiază pe electrodul central al unui senzor electrochimic serigrafat. Se introduce senzorul cu stratul depus într-o etuvă unde se menține timp de 48 ore la 60 °C, pentru maturare. Apoi senzorul se cântărește, se introduce într-un pahar Berzelius de 25 mL și se adaugă peste el alcool etilic p.a., astfel încât raportul volum: masă între alcool și senzor să fie de 15:1. Se introduce apoi paharul Berzelius în cuva unei băi de ultrasonare, unde se lasă 20 minute în câmp de ultrasunete. Se scurge partea lichidă din pahar într-un vas de rezidii și se adaugă o nouă cantitate de alcool etilic p.a., egală cu prima. Se introduce din nou paharul Berzelius în cuva băii de ultrasonare, unde se lasă în câmp de ultrasunete timp de 20 minute. Se scurge apoi etanolul în vasul de rezidii. Se mai repetă o dată operația de extracție cu alcool etilic p.a.. Apoi, se face extracția încă de 3 ori cu o cantitate identică cu cele utilizate anterior, dar cu amestec volumetric 9:1 de metanol și acid acetic, timp de câte 25 minute, soluțiile după ultrasonare strângându-se în alt vas de rezidii. În final, se adaugă în vasul cu senzor o cantitate de apă distilată egală cu primele și se introduce vasul în câmp de ultrasunete, timp de 30 minute. Se îndepărtează apa de spălare iar senzorul se menține în aer pentru uscare. Se obține astfel un strat polimeric imprimat cu BPA cu o bună aderență la electrod și având un factor de imprimare de 3,2.

Exemplul 9: Într-un pahar Berzelius de 10 mL se introduce 1 mL de alcool etilic p.a (0,790g) și 24,4 mg BPA și se agită pentru dizolvare. Apoi se adaugă 97  $\mu$ L MPTS și 200  $\mu$ L TEOS obținându-se o soluție A. În paralel, în alt pahar Berzelius, se introduc 1 mL apă și 1 mL soluție 25% de amoniac, preparându-se o soluție B. Se iau din soluția B 1,74 mL și se introduc într-un alt pahar Berzelius de 10 mL și peste ei se toarnă soluția A. Se agită totul timp de 2,5 ore la temperatura camerei. Apoi soluția se trece în rezervorul unui aparat de șpreiere și se șpreiază pe electrodul central al unui senzor electrochimic

serigrafiat. Se introduce senzorul cu stratul depus într-o etuvă unde se menține timp de 48 ore la 65 °C, pentru maturare. Apoi senzorul se cântărește, se introduce într-un pahar Berzelius de 25 mL și se adaugă peste el alcool etilic p.a., astfel încât raportul volum: masă între alcool și senzor să fie de 10:1. Se introduce apoi paharul Berzelius în cuva unei băi de ultrasonare, unde se lasă 25 minute în câmp de ultrasunete. Se scurge partea lichidă din pahar într-un vas de rezidii și se adaugă o nouă cantitate de alcool etilic p.a., egală cu prima. Se introduce din nou paharul Berzelius în cuva băii de ultrasonare, unde se lasă în câmp de ultrasunete timp de 20 minute. Se scurge apoi etanolul în vasul de rezidii. Se mai repetă o dată operația de extracție cu alcool etilic p.a.. Apoi, se face extracția încă de 3 ori cu o cantitate identică cu cele utilizate anterior, dar cu amestec volumetric 9:1 de metanol și acid acetic, timp de câte 20 minute, soluțiile după ultrasonare strângându-se în alt vas de rezidii. În final, se adaugă în vasul cu senzor o cantitate de apă distilată egală cu primele și se introduce vasul în câmp de ultrasunete, timp de 20 minute. Se îndepărtează apa de spălare iar senzorul se menține în aer pentru uscare. Se obține astfel un strat polimeric imprimat cu BPA cu o bună aderență la electrod și având un factor de imprimare de 4,0.

## STRATURI POLIMERICE IMPRENTATE MOLECULAR CU BISFENOL A, PENTRU SENZORI ELECTROCHIMICI ȘI PROCEDU DE OBTINERE A ACESTOR STRATURI

### Revendicări

1. Straturi polimerice impregnate molecular cu bisfenol A, cu o foarte buna aderenta la electrozii metalici sau de carbon ai senzorilor electrochimici si cu un factor de impregnare de 2,5- 4,0, corespunzătoare utilizării în domeniul detectării bisfenolului A (BPA) din solutii apoase, caracterizate prin aceea ca sunt constituite din N(2-aminoetil)-3-aminopropil trimetoxisilan (DAMO- T) sau 3-mercaptopropiltrimetoxisilan (MPTS) si bisfenol A, astfel încât să se realizeze un raport masic silan: BPA de 8-12:1, amestecul reacționând în mediu bazic, format din soluție apoasă de hidroxid de amoniu, iar templatul BPA fiind ulterior îndepărtat prin extracție.
2. Straturi polimerice impregnate molecular caracterizate prin aceea că sunt constituite din bisfenol A (BPA) și un prim silan, și anume: N(2-aminoetil)-3-aminopropil trimetoxisilan (DAMO- T) sau 3-mercaptopropiltrimetoxisilan (MPTS) și un al doilea silan: tetraetoxisilan (TEOS), astfel încât să se realizeze un raport masic între primul silan: BPA de 4,5-6,0:1 și un raport masic între TEOS și DAMO-T sau MPTS de 2-4:1, amestecul reacționând în mediu bazic, format din soluție apoasă de hidroxid de amoniu, iar templatul BPA fiind ulterior îndepărtat prin extracție.
3. Procedu de obținere de straturi polimerice impregnate molecular cu bisfenol A (BPA), conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că o cantitate de bisfenol A (BPA) se dizolvă în alcool etilic p.a., entru a prepara o soluție cu concentrația de 2,0-3,0 % în care se adaugă silanul: N(2-aminoetil)-3-aminopropil trimetoxisilan (DAMO- T) sau 3-mercaptopropiltrimetoxisilan (MPTS) astfel încât să se realizeze un raport masic silan: BPA de 8-12:1, obținându-se o soluție A, care se amestecă cu o soluție apoasă de hidroxid de amoniu (soluție B), preparată prin amestecarea la un raport masic de 2-3: 1 a unei soluții apoase concentrate de amoniac (25%) cu apă distilată , astfel încât raportul masic între soluția B și cantitatea totală de silan din soluția A să fie 4-6:1, se agită totul timp de 1,5-2,5 ore la temperatura camerei (circa 22 °C), după care soluția se introduce în rezervorul unui șpreier și se șpreiază pe electrodul central al unui senzor electrochimic serigrafiat, se introduce senzorul cu stratul sol-gel într-o etuvă, unde se lasă la temperatura de 55-65 °C timp de 40-56 ore pentru maturare, după care senzorul cu stratul sol-gel se introduce într-un pahar Berzelius și se adaugă peste el alcool etilic p.a., astfel încât

raportul volum:masa între alcool și senzorul cu strat sol-gel să fie de 10- 20:1, se introduce paharul în cuva unei băi de ultrasonare și se ultrasonează la temperatura camerei timp de 15-30 minute, se repetă această operație de încă 2 ori cu alcool etilic, apoi de 3 ori cu amestec în raport volumetric de 9:1 de metanol: acid acetic și în final o dată cu apă distilată, după care se lasă să se usuce la temperatura camerei.

4. Procedeu de obținere de straturi polimerice impregnate molecular cu bisfenol A (BPA), conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că o cantitate de bisfenol A (BPA) se dizolvă în alcool etilic p.a., pentru a prepara o soluție cu concentrația de 2,0-3,0 % în care se adaugă un prim silan: N(2-aminoetil)-3-aminopropil trimetoxisilan ( DAMO- T) sau 3- mercaptopropiltrimetoxisilan (MPTS) astfel încât să se realizeze un raport masic între acest prim silan: BPA de 4,5-6,0:1 și apoi se adaugă al doilea silan: tetraetoxisilan (TEOS) astfel încât să se realizeze un raport masic între TEOS și DAMO-T sau MPTS de 2-4:1, celelalte faze fiind conform revendicării 3.