



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/05/2021** BOPI nr. **5/2021**

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

(73) Titular:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
CN 104119536 A; CN 107213877 A

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



RO 133340 B1

1 Inventția se referă la straturi polimerice impregnate molecular cu bisfenol A, pentru
senzori electrochimici cu aplicație în detectarea bisfenolului A din soluții apoase și la un
3 procedeu de obținere a acestor straturi. Se cunosc mai multe procedee pentru obținerea de
materiale polimerice impregnate molecular cu bisfenol A. Astfel, în [Yueming Ren, Weiqing
5 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
7 Colloid and Interface Science* 367 (2012) 355-361] și în [Yue Ming Ren, Jing Yang, Wei
Qing Ma, Jun Ma, Jing Feng, Xiao Li Liu, *The selective binding character of a
9 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 impregnat molecular obținut
11 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),
13 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 poli-
15 merizare 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 h.
17 Procedeu prezintă dezavantajul că utilizează un produs scump (acid dietilentriaminopenta-
acetic) iar particulele obținute sunt foarte greu de depus pe electrodul unui senzor
19 electrochimic.

În referința [Jin-Qun Xue, Da-Wei Li, Lu-Lu Qu, Yi-Tao Long, *Surface-imprinted
21 core-shell Au nanoparticles for selective detection of bisphenol A based on
surface-enhanced Raman scattering*, *Analytica Chimica Acta*, 777, (2013), 57-62] se
23 descrie un alt procedeu de obținere prin sol-gel a polimerilor impregnați molecular cu BPA.
În acest procedeu BPA și 3-(trietoxisilil)propil izocianat (TEPIC), s-au introdus în tetrahidro-
25 furan anhidru și s-au lăsat să reacționeze sub argon timp de 48 h la 70°C. Apoi, solventul s-a
îndepărtat într-un evaporator rotativ. Produsul obținut s-a amestecat cu 2 propanol și TEOS.
27 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 h la temperatura camerei.
29 A urmat spălarea cu etanol și apă și îndepărtarea templatului prin disocierea legăturilor
carbamate dintre BPA și izocianat. Metoda prezintă dezavantajul că folosește tehnica de
31 impregnare 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
33 de aur este destinat unui senzor scump de tipul Raman. În brevetul **CN 104119536** 2014
*Preparation method of bisphenol A solid phase extractant based on dummy template
35 covalently imprinted silica gel*, se prezintă o metodă de preparare a unui silicagel impregnat
covalent cu bisfenol A, care ulterior este transformat în silice mezoporoasă. În acest scop,
37 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
39 și TEOS, după care templatul este îndepărtat prin încălzire. Se obține astfel o silice mezo-
poroasă utilă pentru extragerea BPA din probe de mediu. Metoda are dezavantajul că se
41 utilizează un templat și un izocianat scumpe, iar produsul obținut nu poate fi depus pe
electrodul unui senzor electrochimic.

În referința [Xiaoman Jiang, Wei Tian, Chuande Zhao, Haixia Zhang*, Mancang
43 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
45 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
47

RO 133340 B1

se prepară o soluție de BPA în metanol, după care se adaugă 3-aminopropiltrimetoxisilan (APTS). După amestecare timp de 30 min la reflux se adaugă tetraetoxisilan (TEOS). Se agită 5 min și apoi se adaugă silicagel și soluție de acid acetic. Se amestecă totul timp de 15 h la temperatura camerei. Produsul este filtrat și apoi uscat 12 h la 100°C. Urmează o spălare cu metanol și apoi cu HCl, sub agitare 3 h, 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 min 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 imprimat molecular s-a obținut prin electrodepunere prin voltametrie ciclică. 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 imprimare 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 imprimare 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 fără 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 se dizolvă în alcool etilic p.a., pentru a prepara o soluție cu concentrația de 2,0...3,0% în care se adaugă silanul 1 ales dintre N(2-aminoetil)-3-aminopropil trimetoxisilan sau 3-mercaptopropiltrimetoxisilan astfel încât să se realizeze un raport masic silan 1: bisfenol A 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 25% de amoniac cu apă distilată, astfel încât raportul masic între soluția B și cantitatea totală de silan 1 din soluția A să fie 4...6:1, se agită totul timp de 1,5...2,5 h la temperatura camerei, 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 h 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:masă 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 min, 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 se dizolvă în alcool etilic p.a., pentru a prepara o soluție cu concentrația de 2,0...3,0% în care se adaugă silanul 1 ales dintre: N(2-aminoetil)-3-aminopropil trimetoxisilan sau 3-mercaptopropiltrimetoxisilan astfel încât să se realizeze un raport masic între silanul 1: bisfenol A de 4,5...6,0:1 și apoi se adaugă silanul 2: tetraetoxisilan astfel încât să se realizeze un raport masic între silanul 2 și silanul 1 de 2...4:1.

RO 133340 B1

- 1 Invenția prezintă următoarele avantaje:
- 3 - folosește metoda de imprimare moleculară necovalentă, mult mai simplă și cu
îndepărtarea mult mai ușoară a templatului decât metoda de imprimare covalentă;
 - 5 - permite obținerea polimerului sub forma de strat, ceea ce crează posibilitatea
utilizării la senzori electrochimici ieftini, cum ar fi cei serigrafiați;
 - 7 - stratul polimeric prezintă o bună aderență la suprafețele metalice sau carbonice ale
senzorilor electrochimici;
 - 9 - straturile polimerice au un factor de imprimare ridicat, ceea ce permite recunoaș-
terea moleculară a bisfenolului A din soluții apoase;
 - 11 - are un consum energetic redus, prin aceea că solubilizările și polimerizarea reticu-
lantă se fac la temperatura camerei, cu excepția maturării finale care se face la o tempe-
ratură de maximum 65°C;
 - 13 - nu necesită aparatură complicată;
 - 15 - permite dirijarea porozității, a proprietăților de recunoaștere moleculară și a
proprietăților fizico-mecanice, prin alegerea corespunzătoare a parametrilor de lucru;
 - 17 - 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;
 - 19 - nu necesită condiții speciale de păstrare, senzorii cu straturile imprimate molecular
putând fi păstrați în condiții normale până la folosirea lor la detecția BPA.

21 Se dau în continuare exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1

23 Într-un pahar Berzelius de 10 mL se introduce 1 mL de alcool etilic p.a (0,790 g) și
16,1 mg BPA și se agită pentru dizolvare. Apoi se adaugă 125 μ L DAMO-T, obținându-se
25 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
27 pahar Berzelius de 10 mL și peste ei se toarnă soluția A. Se agită totul timp de 1,5 h la
temperatura camerei. Apoi soluția se trece în rezervorul unui aparat de șpreiere și se
29 șpreiază pe electrodul central al unui senzor electrochimic serigrafiat. Se introduce senzorul
cu stratul depus într-o etuvă unde se menține timp de 56 h la 55°C, pentru maturare. Apoi
31 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
33 introduce apoi paharul Berzelius în cuva unei băi de ultrasunare, unde se lasă 15 min în
câmp de ultrasunete. Se scurge partea lichidă din pahar într-un vas de rezidii și se adaugă
35 o nouă cantitate de alcool etilic p.a., egală cu prima. Se introduce din nou paharul Berzelius
în cuva băii de ultrasunare, unde se lasă în câmp de ultrasunete timp de 15 min. Se scurge
37 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
39 cu amestec volumetric 9:1 de metanol și acid acetic, timp de câte 30 min, soluțiile după
ultrasunare strângându-se în alt vas de rezidii. În final, se adaugă în vasul cu senzor o
41 cantitate de apă distilată egală cu primele și se introduce vasul în câmp de ultrasunete, timp
de 15 min. Se îndepărtează apa de spălare iar senzorul se menține în aer pentru uscare. Se
43 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

45 Într-un pahar Berzelius de 10 mL se introduce 1 mL de alcool etilic p.a (0,790 g) și
47 24,4 mg BPA și se agită pentru dizolvare. Apoi se adaugă 284 μ 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%
49 de amoniac, preparându-se o soluție B. Se iau din soluția B 1,7 mL și se introduc într-un alt

RO 133340 B1

pahar Berzelius de 10 mL și peste ei se toarnă soluția A. Se agită totul timp de 2,5 h 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 h 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 min 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 min. 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 min, 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 min. 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 (0,790 g) și 16,1 mg BPA și se agită pentru dizolvare. Apoi se adaugă 191 μL 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 h 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 h 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 min 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 min. 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 min, 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 min. 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 (0,790 g) și 24,4 mg BPA și se agită pentru dizolvare. Apoi se adaugă 193 μL 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 h la temperatura camerei. Apoi soluția se trece în rezervorul unui aparat de șpreiere și se șpreiază

RO 133340 B1

1 pe electrodul central al unui senzor electrochimic serigrafiat. Se introduce senzorul cu stratul
2 depus într-o etuvă unde se menține timp de 40 h la 65°C, pentru maturare. Apoi senzorul se
3 cântărește, se introduce într-un pahar Berzelius de 25 mL și se adaugă peste el alcool etilic
4 p.a., astfel încât raportul volum:masă între alcool și senzor să fie de 20:1. Se introduce apoi
5 paharul Berzelius în cuva unei băi de ultrasonare, unde se lasă 15 min în câmp de ultra-
6 sunete. Se scurge partea lichidă din pahar într-un vas de rezidii și se adaugă o nouă cantitate
7 de alcool etilic p.a., egală cu prima. Se introduce din nou paharul Berzelius în cuva băii
8 de ultrasonare, unde se lasă în câmp de ultrasunete timp de 15 min. Se scurge apoi etanolul
9 în vasul de rezidii. Se mai repetă o dată operația de extracție cu alcool etilic p.a.. Apoi, se
10 face extracția încă de 3 ori cu o cantitate identică cu cele utilizate anterior, dar cu amestec
11 volumetric 9:1 de metanol și acid acetic, timp de câte 30 min, soluțiile după ultrasonare
12 strângându-se în alt vas de rezidii. În final, se adaugă în vasul cu senzor o cantitate de apă
13 distilată egală cu primele și se introduce vasul în câmp de ultrasunete, timp de 15 min. Se
14 îndepărtează apa de spălare iar senzorul se menține în aer pentru uscare. Se obține astfel
15 un strat polimeric imprimat cu BPA cu o bună aderență la electrod și având un factor de
16 imprimare de 2,8.

17 Exemplul 5

18 Într-un pahar Berzelius de 10 mL se introduce 1 mL de alcool etilic p.a (0,790 g) și
19 17,4 mg BPA și se agită pentru dizolvare. Apoi se adaugă 160 μL DAMO-T, obținându-se
20 o soluție A. În paralel, un alt pahar Berzelius, se introduc 0,45 mL apă și 1,13 mL soluție 25%
21 de amoniac, preparându-se o soluție B. Se iau din soluția B 0,79 mL și se introduc într-un
22 alt pahar Berzelius de 10 mL și peste ei se toarnă soluția A. Se agită totul timp de 2 h la tem-
23 peratura camerei. Apoi soluția se trece în rezervorul unui aparat de șpreiere și se șpreiază
24 pe electrodul central al unui senzor electrochimic serigrafiat. Se introduce senzorul cu stratul
25 depus într-o etuvă unde se menține timp de 48 h la 60°C, pentru maturare. Apoi senzorul se
26 cântărește, se introduce într-un pahar Berzelius de 25 mL și se adaugă peste el alcool etilic
27 p.a., astfel încât raportul volum:masă între alcool și senzor să fie de 15:1. Se introduce apoi
28 paharul Berzelius în cuva unei băi de ultrasonare, unde se lasă 20 min în câmp de
29 ultrasunete. Se scurge partea lichidă din pahar într-un vas de rezidii și se adaugă o nouă
30 cantitate de alcool etilic p.a., egală cu prima. Se introduce din nou paharul Berzelius în cuva
31 băii de ultrasonare, unde se lasă în câmp de ultrasunete timp de 20 min. Se scurge apoi
32 etanolul în vasul de rezidii. Se mai repetă o dată operația de extracție cu alcool etilic p.a..
33 Apoi, se face extracția încă de 3 ori cu o cantitate identică cu cele utilizate anterior, dar cu
34 amestec volumetric 9:1 de metanol și acid acetic, timp de câte 15 min, soluțiile după ultra-
35 sonare strângându-se în alt vas de rezidii. În final, se adaugă în vasul cu senzor o cantitate
36 de apă distilată egală cu primele și se introduce vasul în câmp de ultrasunete, timp de 15
37 min. Se îndepărtează apa de spălare iar senzorul se menține în aer pentru uscare. Se obține
38 astfel un strat polimeric imprimat cu BPA cu o bună aderență la electrod și având un factor
39 de imprimare de 2,9.

40 Exemplul 6

41 Într-un pahar Berzelius de 10 mL se introduce 1 mL de alcool etilic p.a (0,790 g) și
42 16,1 mg BPA și se agită pentru dizolvare. Apoi se adaugă 94 μL DAMO-T și 376 μL TEOS
43 obținându-se o soluție A. În paralel, în alt pahar Berzelius, se introduc 2 mL apă și 2 mL
44 soluție 25% de amoniac, preparându-se o soluție B. Se iau din soluția B 3,76 mL și se
45 introduc într-un alt pahar Berzelius de 10 mL și peste ei se toarnă soluția A. Se agită totul
46 timp de 1,5 h la temperatura camerei. Apoi soluția se trece în rezervorul unui aparat de
47 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 h la 60°C, pentru

RO 133340 B1

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 min 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 min. 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 min, 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 min. 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 3,8.

Exemplul 7

Într-un pahar Berzelius de 10 mL se introduce 1 mL de alcool etilic p.a (0,790 g) și 24,4 mg BPA și se agită pentru dizolvare. Apoi se adaugă 95 μ L DAMO-T și 195 μ 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 h la temperatura camerei. Apoi soluția se tece 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 h 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 min 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 min. 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 min, 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 min. 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 (0,790 g) și 16,1 mg BPA și se agită pentru dizolvare. Apoi se adaugă 96 μ L MPTS și 376 μ 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 h 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 h 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

RO 133340 B1

1 fie de 15:1. Se introduce apoi paharul Berzelius în cuva unei băi de ultrasonare, unde se lasă
20 min în câmp de ultrasunete. Se scurge partea lichidă din pahar într-un vas de rezidii și
3 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 min.
5 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
7 anterior, dar cu amestec volumetric 9:1 de metanol și acid acetic, timp de câte 25 min,
soluțiile după ultrasonare strângându-se în alt vas de rezidii. În final, se adaugă în vasul cu
9 senzor o cantitate de apă distilată egală cu primele și se introduce vasul în câmp de ultra-
sunete, timp de 30 min. Se îndepărtează apa de spălare iar senzorul se menține în aer
11 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.

13 **Exemplul 9**

Într-un pahar Berzelius de 10 mL se introduce 1 mL de alcool etilic p.a (0,790 g) și
15 24,4 mg BPA și se agită pentru dizolvare. Apoi se adaugă 97 μ L MPTS și 200 μ L TEOS
obținându-se o soluție A. În paralel, în alt pahar Berzelius, se introduc 1 mL apă și 1 mL
17 soluție 25% de amoniac, preparându-se o soluție B. Se iau din soluția B 1,74 mL și se intro-
duc într-un alt pahar Berzelius de 10 mL și peste ei se toarnă soluția A. Se agită totul timp
19 de 2,5 h 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
21 senzorul cu stratul depus într-o etuvă unde se menține timp de 48 h la 65°C, pentru
maturare. Apoi senzorul se cântărește, se introduce într-un pahar Berzelius de 25 mL și se
23 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 25 min 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
27 Berzelius în cuva băii de ultrasonare, unde se lasă în câmp de ultrasunete timp de 20 min.
Se scurge apoi etanolul în vasul de rezidii. Se mai repetă o dată operația de extracție cu
29 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 min,
31 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
33 ultrasunete, timp de 20 min. 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
35 electrod și având un factor de imprimare de 4,0.

RO 133340 B1

Revendicări

1. StratURI polimerice imprentate molecular cu bisfenol A, **caracterizate prin aceea că**, sunt constituite dintre un silan 1 ales dintre N(2-aminoetil)-3-aminopropil trimetoxisilan sau 3-mercaptopropiltrimetoxisilan, opțional, un silan 2: tetraetoxisilan și bisfenol A, într-un raport masic silan 1:bisfenol A de 8...12:1 sau, în cazul amestecului de silani, raportul masic silan 1: bisfenol A de 4,5...6:1 și raportul în amestecul de silani fiind silan 2: silan 1 de 2...4:1. 3 5 7
2. Procedeu de obținere de stratURI polimerice imprentate molecular cu bisfenol A, definite în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, o cantitate de bisfenol A se dizolvă în alcool etilic p.a., pentru a prepara o soluție cu concentrația de 2,0...3,0% în care se adaugă silanul 1 ales dintre N(2-aminoetil)-3-aminopropil trimetoxisilan sau 3-mercaptopropiltrimetoxisilan astfel încât să se realizeze un raport masic silan 1: bisfenol A 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 25% de amoniac 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 h la temperatura camerei, după care soluția 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 h pentru maturare, după care senzorul cu stratul sol-gel se introduce într-un recipient și se adaugă peste el alcool etilic p.a., astfel încât raportul volum:masă între alcool și senzorul cu strat sol-gel să fie de 10...20:1 și se ultrasonează la temperatura camerei timp de 15...30 min, 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. 9 11 13 15 17 19 21 23
3. Procedeu de obținere de stratURI polimerice imprentate molecular cu bisfenol A, conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că**, o cantitate de bisfenol A se dizolvă în alcool etilic p.a., pentru a prepara o soluție cu concentrația de 2,0...3,0% în care se adaugă silanul 1 ales dintre N(2-aminoetil)-3-aminopropil trimetoxisilan sau 3-mercaptopropiltrimetoxisilan astfel încât să se realizeze un raport masic între silanul 1 și bisfenol A de 4,5...6,0:1 și apoi se adaugă silanul 2:tetraetoxisilan astfel încât să se realizeze un raport masic între silanul 2 și silanul 1 de 2...4:1, procedeul continuând conform revendicării 2. 25 27 29 31



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 229/2021