



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2020 00526**

(22) Data de depozit: **20/08/2020**

(41) Data publicării cererii:
28/02/2022 BOPI nr. **2/2022**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA,
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **PÎSLARU-DĂNESCU LUCIAN,
STR.STÂNJENEILOR NR.19, BL.6A, ET.1,
AP.4, SINAIA, PH, RO;**
• **TELIPAN GABRIELA,
STR.ION CÂMPINEANU NR.26, BL.8, SC.3,
ET.7, AP.105, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **ION IOANA, STR.LILIAICULUI NR. 7B,
SAT PRUNI, MĂGURELE, IF, RO**

(54) **SENZOR POLIMER DE BIOIMPEDANȚĂ ȘI PROCEDEU
DE SINTEZĂ A MATERIALULUI SENSIBIL COMPOZIT
Ag/POLIPIROL**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui senzor polimeric de bioimpedanță pentru monitorizare ECG. Procedeu, conform invenției, constă în etapele de: sinteză a materialului conductor polipirol prin polimerizare oxidativă cu utilizarea pirolului ca monomer și agentului oxidant $FeCl_3$, la temperatura camerei, sinteza materialului sensibil compozit 10%Ag NP/polipirol și/sau 20%Ag NP/polipirol, compactarea sub formă de

disc a pulberilor polimerice obținute, urmat de depunere de pastă de argint conductoare pe una dintre fețe, rezultând un senzor polimeric de impedanță care prezintă biocompatibilitate cu țesutul uman și bună stabilitate în timp,

Revendicări: 2
Figuri: 6



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI Cerere de brevet de invenție Nr. <u>a 2020 00526</u> Data depozit <u>20.08.2020</u>

Senzor polimeric de bioimpedanță și procedeu de sinteză a materialului sensibil compozit Ag/polipirol

Invenția se referă la realizarea unor senzori de bioimpedanță polarizați, cu utilizare în regim uscat, adică fără aplicare de gel pe pielea pacientului, ce prezintă o bună biocompatibilitate cu țesutul uman, pentru aplicații de monitorizare tip ECG, precum și la procedeu de sinteză a materialului sensibil compozit Ag/polipirol, ca material sensibil utilizat la realizarea senzorilor de bioimpedanță polarizați. Electrocardiograma ECG este cea mai comună metodă de diagnosticare a ritmului cardiac anormal. ECG este indusă din activitatea electrică a nodului sinoatrial și din sistemul de conducție cardiac al inimii ce poate fi măsurat în mod invaziv direct de la inimă sau epidermal. Depolarizarea și repolarizarea suprafeței pielii umane se manifestă printr-o diferență de potențial electric și se măsoară non-invaziv prin senzori localizați pe piept sau la nivelul membrelor superioare sau inferioare. Senzorii polimerici de bioimpedanță detectează variațiile electrice minuscule ale diferenței de potențial electric dintre diferite puncte stabilite pe piele, variații datorate activității mușchiului cardiac în timpul batailor inimii.

Se cunosc soluții pentru senzori de bioimpedanță, astfel:

- **Senzori nepolarizabili** care permit sarcinilor electrice să treacă prin interfața piele-electrod, unde reacțiile de oxidoreducere apar la interfața piele-electrod, purtătorii de sarcini transferându-se de la ioni la electroni și invers iar aplicarea gelului pe piele facilitează reacțiile electrochimice și reducerea impedanței la interfața piele-electrod. Cei mai reprezentativi și utilizați senzori în clinica medicală ECG sunt de tip Ag/AgCl ce utilizează gel aplicat pe piele, caracterizați prin aceea că prezintă o impedanță scăzută la interfața piele-senzor, zgomot mic și o influență la mișcare scăzută.
- **Senzori polarizați** funcționează în baza cuplării capacitivă dintre materialul conductiv și piele iar deplasarea curentului apare ca rezultat al variației concentrației ionilor la interfața piele-senzor și nu este necesară aplicarea unui gel pe piele, fiind senzori care lucrează în regim uscat, operând prin umiditatea și transpirația produsă de piele, iar ca formă pot fi plăci din oțel inoxidabil sau din material polimeric pe suport flexibil. Senzorii uși de bioimpedanță sunt realizați prin tehnologia sistemelor microelectromecanice MEMS, utilizând fotolitografia pe substrat de sticlă prin depunerea de straturi de crom, cu grosimea de 250 Å și aur cu grosimea stratului de 1400 Å.

Dezavantajele soluțiilor cunoscute sunt următoarele:

- Stabilitate limitată în timp a semnalului;
- Posibilitatea de scurt circuit pentru o densitate mare de înregistrare, datorită scurgerii gelului la electrozii învecinați;
- Discomfort pentru pacient prin iritarea pielii;
- Necesită o pregătire/curățare prealabilă a pielii;
- Realizarea senzorilor prin tehnica MEMS presupune instalatii de depunere a elementelor foarte scumpe și tehnologii laborioase.

Problema tehnică pe care invenția o rezolvă constă în realizarea unui senzor polimeric de bioimpedanță pentru monitorizare ECG pe baza de material polimeric conductor polipirol și 2 compozite cu 10% și 20% nanoparticule de Ag introduse în matricea de polimer, care pe lângă biocompatibilitate, prezintă bune proprietăți fizico-chimice, fiind materiale inerte chimic prezentând rezistență la coroziune în contact cu factorii de mediu, ceea ce le conferă o durată îndelungată de funcționare.

Avantajele invenției sunt următoarele:

- Materiale sensibile ușor de sintetizat care nu necesită aparatură complexă sau reactivi foarte rari și scumpi;
- Compoziția materialelor sensibile prezintă biocompatibilitate cu țesutul uman și o bună stabilitate în timp;
- O durată lungă de folosință a senzorilor, utilizabili și la monitorizare ECG la distanță, nu numai într-o unitate spitalicească;
- Nu necesită aplicarea unui gel pe pielea pacientului, astfel nu provoacă disconfort prin iritarea pielii;
- Tehnologia de realizare a senzorului polimeric de bioimpedanță este de asemenea foarte simplă dar eficientă, nu necesită utilaje scumpe sau consum mare de energie.

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției în legătură cu figurile 1...6, care reprezintă:

Fig. 1 - Schema de sinteză a polimerului polipirol;

Fig. 2 - Schema de sinteză a compozitului 10% și 20% Ag/polipirol;

Fig. 3 - Imagine a senzorilor polimerici de bioimpedanță;

Fig. 4 - Variația impedanței cu frecvența, pentru senzorii polimerici de bioimpedanță fabricați din următoarele materiale: polimerului polipirol, compozit 10%Ag/polipirol, compozit 20% Ag/polipirol;

Fig. 5 - Variația factorului de calitate cu frecvența, pentru senzorii polimerici de bioimpedanță fabricați din următoarele materiale: polimerului polipirol, compozit 10%Ag/polipirol, compozit 20% Ag/polipirol;

Fig. 6 - Variația capacității C_p , corespunzătoare schemei echivalente paralele C_p - R_p cu frecvența, pentru senzorii polimerici de bioimpedanță fabricați din următoarele materiale: polimerului polipirol, compozit 10%Ag/polipirol, compozit 20% Ag/polipirol.

În exemplul de realizare a invenției, senzorul polimeric de bioimpedanță (fig. 3), este fabricat din următoarele materiale: polimer conductor polipirol, sau compozit 10% nanoparticule (NP) încorporat în matricea polimerului, sau compozit 20% Ag nanoparticule (NP) încorporat în matricea polimerului, procedeul de realizare a senzorului polimeric de bioimpedanță implică compactarea sub formă de disc a pulberilor polimerice obținute, urmat de depunere de pasta de argint conductoare pe una din fețe.

Sinteza materialului sensibil polimeric polipirol, (fig. 1):

Sinteza polimerului polipirol se realizează prin metoda de polimerizare oxidativă cu utilizarea pirolului ca monomer și agentului oxidant $FeCl_3$ (fig. 1), astfel:

- Într-un pahar Berzelius de 400 ml s-au introdus 19,5 g (0,115 M) $FeCl_3$ care s-au dizolvat în 200 ml apă deionizată sub agitare continuă;
- Într-un alt pahar Berzelius de 250 ml s-au introdus 3,5 ml (0,05M) monomer pirol la care s-au adăugat 50 ml apă deionizată și s-a agitat pentru omogenizare;
- Raportul molar monomer/ $FeCl_3$ este 1:2,33;
- Reacția de polimerizare oxidativă a pirolului s-a realizat la temperatura camerei (25 °C);
- Monomerul pirol s-a adăugat în picături la soluția de $FeCl_3$ procesul de adăugare a pirolului durează 45 minute sub o agitare lentă de 400 rot/min timp de 4 ore, după care se lasă liber timp de 24 ore;
- Precipitatul negru de polipirol obținut s-a spălat cu apă deionizată în mai multe rânduri, după care s-a uscat în aer 24 ore și s-a uscat în etuvă la 60 °C timp de 10 ore.

Sinteza materialului sensibil compozit 10%Ag NP/polipirol si/sau 20%Ag NP/polipirol, (fig. 2):

- In prima etapa, se obțin nanoparticulele de Ag, conform invenției, pornind de la o soluție de AgNO_3 10 mM care se tratează cu agent reducător o soluție de hidrazina la un raport molar AgNO_3 /hidrazina de 1/3; reacția de reducere are loc la temperatura de 80 °C;

- In cea de-a doua etapa, in soluția coloidală cu Ag NP s-au introdus soluția de pirol si oxidantul FeCl_3 după care a urmat ciclul de sinteza prin polimerizare oxidativă a pirolului si se obțin concentrații de Ag NP de 10% respectiv 20% in polipirol. Mecanismul de reacție responsabil pentru oxidarea monomerului pirol simultan cu reducerea ionilor de Ag la Ag metalic in compozit, este atribuit interacției redox dintre componentii, prezenta ionilor Ag nu a împiedicat oxidarea pirolului și formarea polipirolului iar reacția de reducere a ionilor de Ag la argint metalic, conferă stabilitate crescută nanocompozitelor de Ag NP/polipirol.

Realizarea senzorilor polimerici de bioimpedanta, (fig. 3):

Pulberile din material sensibil polipirol sau 10%Ag NP/polipirol si/sau 20%Ag NP/polipirol, conform invenției s-au presat la o presa hidraulică la presiunea de 6 tone forța/cm², obținând discuri cu diametrul in intervalul 8 - 12 mm si grosimea de 1 mm, iar discurile au fost argintate cu o pasta conductoare de argint doar pe una din fete. Pentru măsurătorile electrice discurile au fost tratate cu pasta conductoare de argint pe ambele fete si măsurătorile electrice s-au efectuat cu puntea Agilent E4980A, setată pentru o valoare vârf la vârf a tensiunii $U = 2V$ si pentru domeniul de frecvență $f = 10 - 300 \text{ kHz}$. Considerând drept criteriu pentru aplicațiile din domeniul bioimpedanței ca valorile măsurate ale impedanței senzorilor polimerici sa fie cat mai scăzute, in cazul celor 3 senzori corespunzători celor trei materiale sensibile sintetizate se constata ca cele mai mici valori ale impedanței sunt înregistrate pentru senzorii realizați cu material sensibil compozit cu 10%Ag NP/polipirol si/sau 20%Ag NP/polipirol conform (fig. 4), iar scăderea impedanței cu frecvență este liniară, caz mai pronunțat in cazul senzorului cu material sensibil compozit 20%Ag NP/polipirol. Pe domeniul de frecvență 10 - 300 kHz, pentru senzorul cu material sensibil polipirol impedanța scade de la 351,5 k Ω la 206,37 k Ω , pentru senzorul cu material sensibil compozit 10%Ag NP/polipirol impedanța scade de la 143 k Ω la 124 k Ω iar pentru senzorul cu material sensibil compozit 20%Ag NP/polipirol impedanța scade de la 102,84 k Ω la 92,15 k Ω . Pentru frecvență de 250 kHz, valorile de impedanță pentru cei 3 senzori corespunzători celor trei materiale sensibile sintetizate sunt pentru senzorul realizat cu material sensibil polipirol impedanța este de 225,87 k Ω , pentru senzorul realizat cu material sensibil compozit 10%Ag NP/polipirol impedanța este de 128,02 k Ω , iar pentru senzorul realizat cu material sensibil 20%Ag NP/polipirol impedanța este de 94,7 k Ω .

Factorul de calitate Q este o mărime adimensională exprimată ca raportul între energia stocată într-o componentă si energia disipată de componentă, $Q = X / R$ si exprima „puritatea” reactanței (cât de aproape de a fi pur reactanță, fără rezistență). In cazul senzorilor de bioimpedanta realizați, factorul de calitate Q prezintă o creștere cu creșterea frecvenței conform (fig. 5), mai accentuată in cazul senzorului realizat cu material sensibil polipirol si mai lentă si cu valori foarte apropiate, in cazul senzorilor realizați cu material sensibil compozit cu 10%Ag NP/polipirol si/sau 20%Ag NP/polipirol pentru care creșterea este lentă si liniară, iar pentru frecvență de 250 kHz factorul de calitate al senzorului realizat cu material sensibil polipirol este de 0,83 respectiv 0,32 pentru senzorul realizat cu material sensibil compozit cu 10%Ag NP/polipirol si 0,35 pentru senzorul realizat cu material sensibil compozit cu 20%Ag NP/polipirol.

Capacitatea C_p , corespunzătoare schemei echivalente paralel C_p – R_p pentru toți cei 3 senzori scade cu frecvența conform (fig. 6), comportarea cea mai bună este cea a senzorului realizat cu material sensibil compozit cu 20%Ag NP/polipirol care prezintă liniaritate pe domeniul de frecvențe 100 - 300 kHz, cu o valoare a capacității C_p la frecvența de 250 kHz de 1,909 nF. Pentru aceeași frecvență de 250 kHz senzorul realizat cu material sensibil polipirol prezintă o valoare a capacității C_p de 1,796 nF iar senzorul realizat cu material sensibil compozit cu 10%Ag NP/polipirol are valoarea capacității C_p de 1,524 nF.

Măsurarea bioimpedanței electrice s-a realizat pentru șase subiecți, trei bărbați cu vârste cuprinse între 32 și 59 de ani și trei femei cu vârste cuprinse între 43 și 52 de ani, iar pentru cei șase subiecți selectați s-a măsurat bioimpedanța electrică atât în cazul senzorului realizat cu material sensibil polipirol, cât și pentru senzorul realizat cu material sensibil compozit 20%Ag NP/polipirol, în intervalul de frecvență de 1 - 300 kHz, datele experimentale fiind prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1. Date de bioimpedanță electrică corespunzătoare pentru doi senzori polimerici realizați cu materialele sensibile: polipirol și compozit 20%Ag NP/polipirol

Frecvența, [kHz]	LPD 59 ani		RC 32 ani		CO 50 ani		FB 43 ani		CB 52 ani		II 46 ani	
	Impedanța, [kΩ]		Impedanța, [kΩ]		Impedanța, [kΩ]		Impedanța, [kΩ]		Impedanța, [kΩ]		Impedanța, [kΩ]	
	Polipirol (PPY)	20%Ag /PPY	Polipirol (PPY)	20%Ag /PPY	Polipirol (PPY)	20%Ag /PPY	Polipirol (PPY)	20%Ag /PPY	Polipirol (PPY)	20%Ag /PPY	Polipirol (PPY)	20%Ag /PPY
1	16	41	65.70	450	16	100	80	220	155	380	58.70	380
10	3,87	12	12.70	54,8	3.55	18.20	15.54	31.30	24	43	13.04	38,80
50	1.82	3.24	4.23	12,9	1.82	4.75	5.30	7.20	7.12	10	5.02	8
100	1.42	2.00	2.57	7,01	1.40	2.60	3.37	3.91	4.21	4.80	3.24	4.02
120	1,31	1.70	2.27	6,04	1.30	2.20	2.95	3.42	3.60	4.60	2.76	3.25
150	1.18	1.47	1.97	4,75	1.17	1.81	2.52	2.75	3	3.52	2.34	2.54
200	1.00	1.04	1.65	4,12	1.02	1.40	2.09	2.11	2.34	2.71	1.88	1.87
250	0.90	0.88	1.44	3,24	0.88	1.17	1.75	1.84	1.92	2.25	1.58	1.54
300	0.82	0.79	1.23	3,07	0.80	1	1.52	1.44	1.67	1.80	1.36	1.30

Revendicari

1. **Senzorul polimeric de bioimpedanta**, conform inventiei, caracterizat prin aceea că, pulberile din material sensibil polipirol sau 10%Ag NP/polipirol si/sau 20%Ag NP/polipirol s-au presat la o presa hidraulica la presiunea de 6 tone forța/cm², obținând discuri cu diametrul in intervalul 8 - 12 mm si grosimea de 1 mm, iar discurile au fost argintate cu o pasta conductoare de argint doar pe una din fete; măsurătorile electrice efectuate cu puntea Agilent E4980A, setata pentru o valoare vârf la vârf a tensiunii $U = 2V$ si pentru domeniul de frecventa $f = 10 - 300$ kHz au stabilit că pentru frecventa de 250 kHz, valorile de impedanța pentru cei 3 senzori corespunzători celor trei materiale sensibile sintetizate sunt: pentru senzorul realizat cu material sensibil polipirol impedanța este de 225,87 k Ω , pentru senzorul realizat cu material sensibil compozit 10%Ag NP/polipirol impedanța este de 128,02 k Ω , iar pentru senzorul realizat cu material sensibil 20%Ag NP/polipirol impedanța este de 94,7 k Ω si factorul de calitate al senzorului realizat cu material sensibil polipirol este de 0,83 respectiv 0,32 pentru senzorul realizat cu material sensibil compozit cu 10%Ag NP/polipirol si 0,35 pentru senzorul realizat cu material sensibil compozit cu 20%Ag NP/polipirol iar capacitatea C_p , corespunzatoare schemei echivalente paralel C_p - R_p pentru toți cei 3 senzori scade cu frecventa, comportarea cea mai buna este cea a senzorului realizat cu material sensibil compozit cu 20%Ag NP/polipirol care prezinta o foarte buna liniaritate pe domeniul de frecvente 100 - 300 kHz, cu o valoare a capacității C_p la frecventa de 250 kHz de 1,909 nF, senzorul realizat cu material sensibil polipirol prezinta o valoare a capacității C_p de 1,796 nF iar senzorul realizat cu material sensibil compozit cu 10%Ag NP/polipirol are valoarea capacității C_p de 1,524 nF, măsurarea bioimpedanței electrice realizată pentru șase subiecți, trei bărbați cu vârste cuprinse între 32 și 59 de ani și trei femei cu vârste cuprinse între 43 și 52 de ani a confirmat functionarea senzorului polimeric de bioimpedanta atât in cazul senzorului realizat cu material sensibil polipirol, cât și pentru senzorul realizat cu material sensibil compozit 20%Ag NP/polipirol.

2. **Procedeu de sinteza a materialului sensibil compozit Ag/polipirol**, conform inventiei, caracterizat prin aceea că, este utilizat la realizarea senzorului polimeric de bioimpedanta, se obține conform urmatoarelor etape:

- In prima etapa, se obțin nanoparticulele de Ag, pornind de la o soluție de $AgNO_3$ 10 mM care se tratează cu agent reducător o soluție de hidrazina la un raport molar $AgNO_3$ /hidrazina de 1/3; reacția de reducere are loc la temperatura de 80 °C;
- In cea de-a doua etapa, in soluția coloidală cu Ag NP s-au introdus soluția de pirol si oxidantul $FeCl_3$ după care a urmat ciclul de sinteza prin polimerizare oxidativa a pirolului si se obțin concentrații de Ag NP de 10% respectiv 20% in polipirol. Mecanismul de reacție responsabil pentru oxidarea monomerului pirol simultan cu reducerea ionilor de Ag la Ag metalic in compozit, este atribuit interacției redox dintre componentii, prezenta ionilor Ag nu a împiedicat oxidarea pirolului și formarea polipirolului iar reacția de reducere a ionilor de Ag la argint metalic, conferă stabilitate crescută nanocompozitelor de Ag NP/polipirol.

Sinteza polipirol

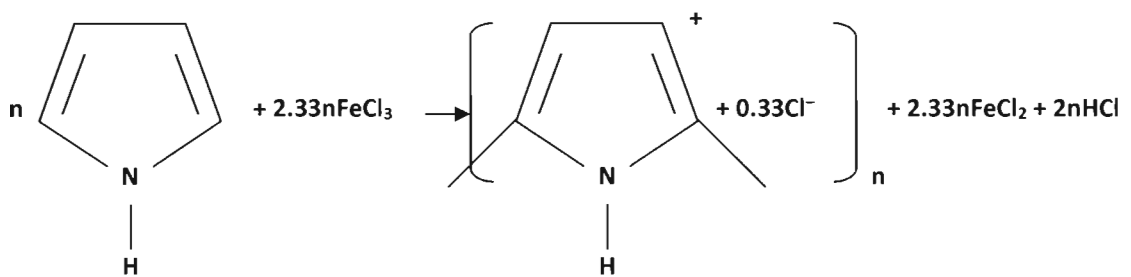
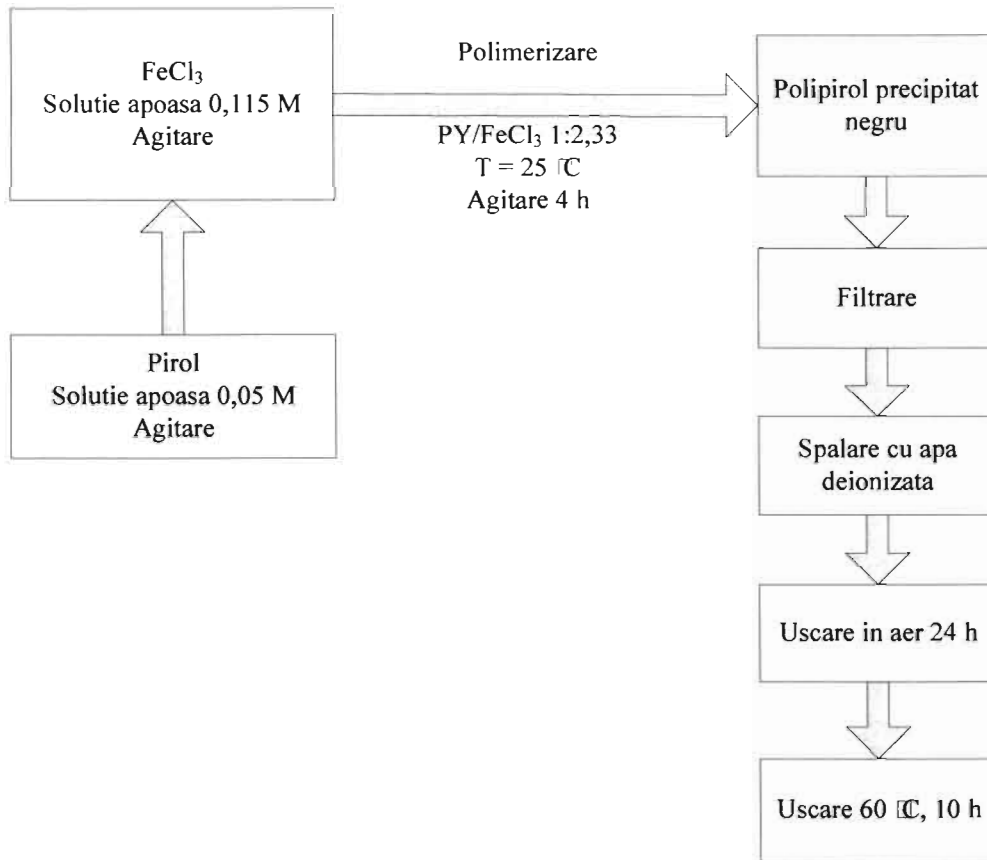


Fig. 1

Sinteza compozit Ag/Polipirol

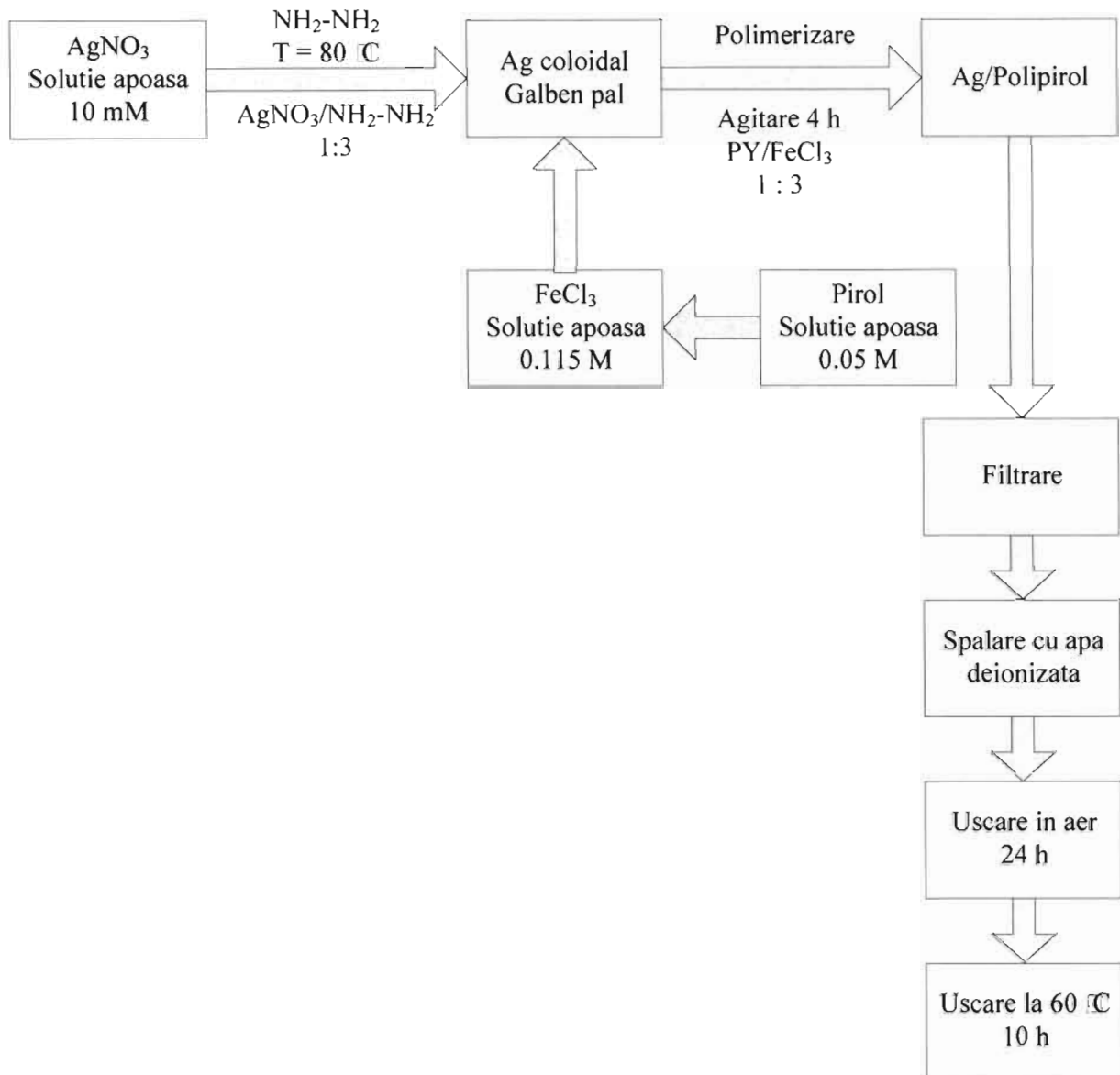


Fig. 2

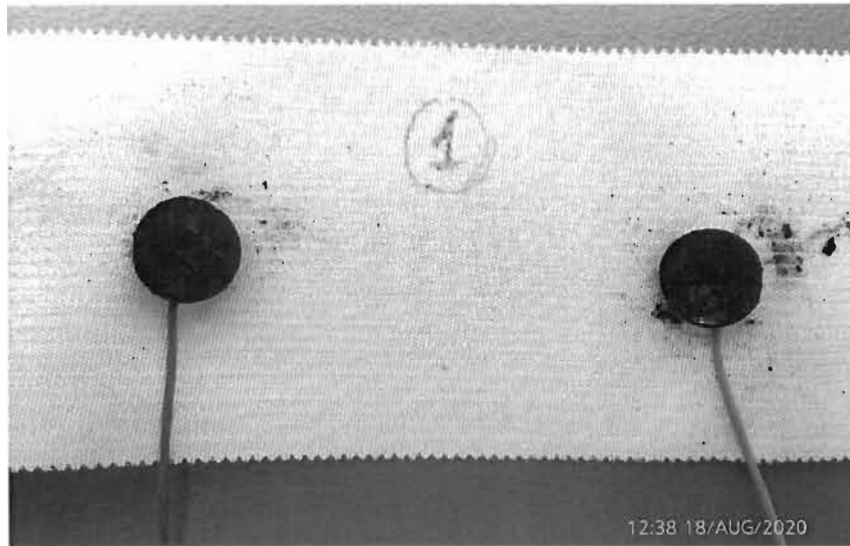


Fig. 3

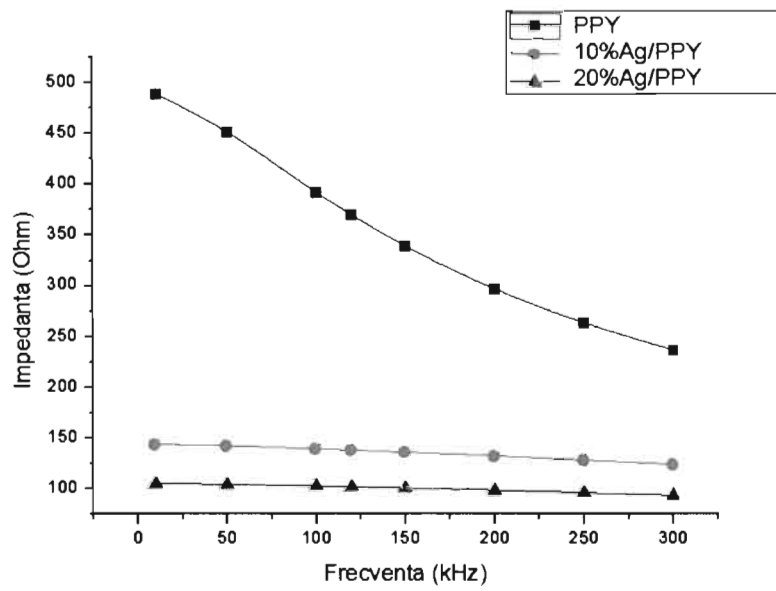


Fig. 4

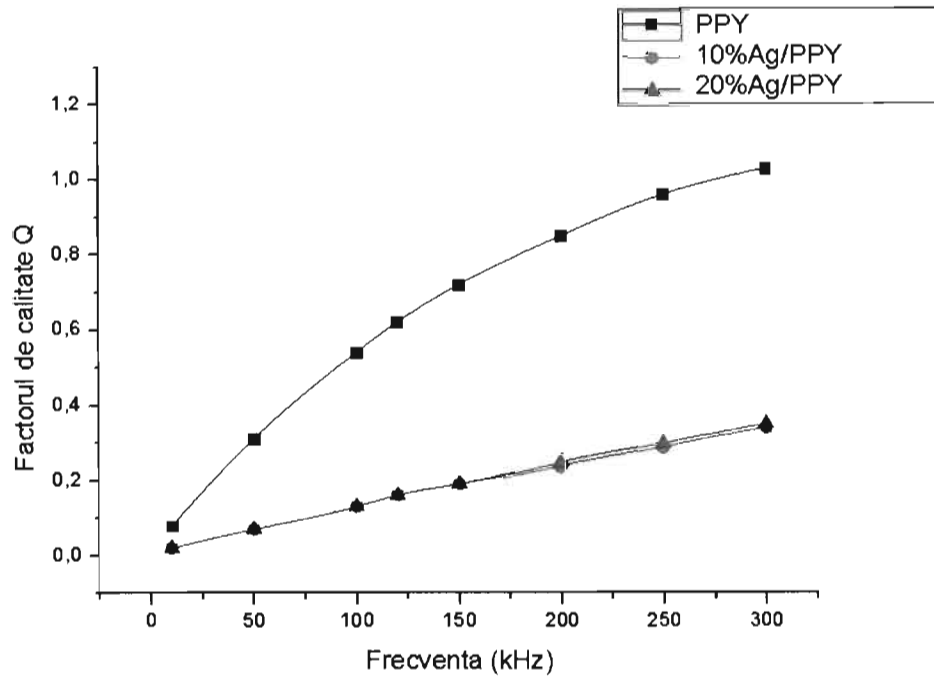


Fig. 5

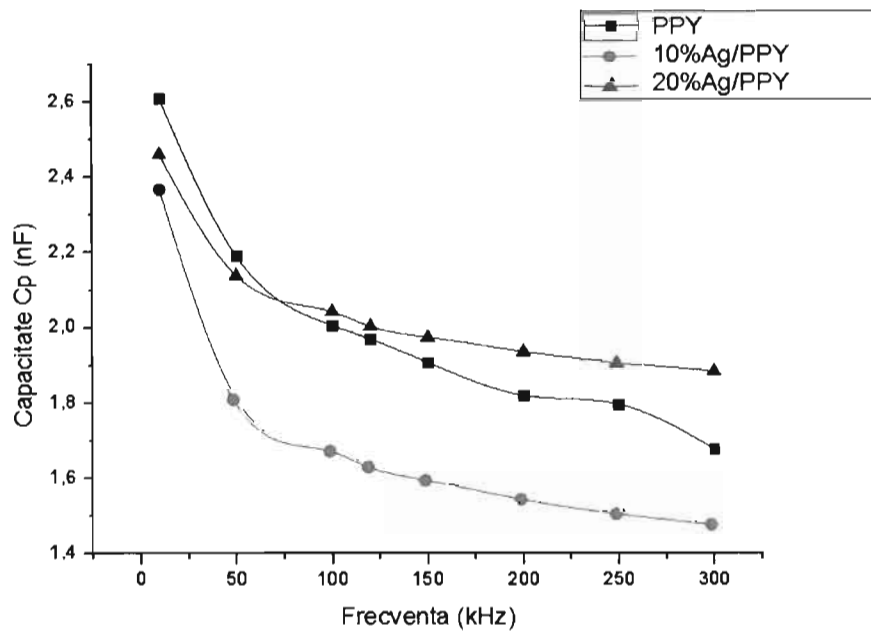


Fig. 6