

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 247278 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441668**

(22) Data zgłoszenia: **2022.07.07**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.01.08 BUP 02/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.06.09 WUP 23/2025**

(51) MKP:

**B01J 20/26** (2006.01)

**B01J 20/285** (2006.01)

**C02F 1/46** (2023.01)

**C02F 1/42** (2023.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**JOANNA WOLSKA, Syców, PL**

**KATARZYNA SMOLIŃSKA-KEMPISTY,**

**Lutynia, PL**

**ANNA SIEKIERKA, Wrocław, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób otrzymywania zintegrowanych membran polimerowych do zatężania roztworów bisfenolu A, sposób zatężania roztworów bisfenolu A z wykorzystaniem membran**

**PL 247278 B1**

## Opis wynalazku

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania zintegrowanych membran polimerowych do zatężania roztworów bisfenolu A i sposobu zatężania roztworów bisfenolu A z wykorzystaniem membran w elektrochemicznym procesie MCDI. Wynalazek znajduje zastosowanie do separacji śladowych zawartości BPA w próbkach środowiskowych.

Mikrozanieczyszczenia występujące w wodzie w ilościach śladowych znajdują się często poza progiem detekcji komercyjnie dostępnych metod pomiarowych. Daje to złudne wrażenie, że analizowana próbka wody nie jest zanieczyszczona. Jednym z bardzo niebezpiecznych, a jednocześnie występującym w bardzo małych ilościach w wodzie, związkami jest bisfenol A (BPA, 2,2-bis(4-hydroksyfenylo)propan). Jest on szeroko stosowany w produkcji wielu produktów, takich jak tworzywa konstrukcyjne, puszki do żywności, tworzywa poliwęglanowe oraz żywice epoksydowe (Wu, X.; Wang, X.; Lu, W.; Wang, X.; Li, J.; You, H.; Xiong, H.; Chen, L. *Water-compatible temperature and magnetic dual-responsive molecularly imprinted polymers for recognition and extraction of bisphenol A*. *J. Chromatogr. A* 2016, 1435, 30). Należy podkreślić, że BPA jest jednym z najczęściej stosowanych syntetycznych związków na planecie. W 2015 roku globalne zużycie tego monomeru oszacowano na około 7,7 mln ton metrycznych (Jalal, N.; Surendranath, A.R.; Pathak, J.L.; Yu, S.; Chung, C. Y., *Bisphenol A (BPA) the mighty and the mutagenic*. *Toxicol Rep.* 2018, 5, 76). Jego dominującym producentem jest Azja (53% globalnej produkcji tego monomeru); Bisfenol A zaliczany jest do grupy związków zwanych ksenohormonami, które zaburzają funkcjonowanie układu hormonalnego (*ang. endocrine disruptors – EDs*). Niepokojący efekt bisfenolu A polega na tym, że jest on wypłukiwany z pojemników na żywność i napoje wyprodukowane przy użyciu tego monomeru, zanieczyszczając zawartość tych opakowań (Jalal, N.; Surendranath, A.R.; Pathak, J.L.; Yu, S.; Chung, C. Y., *Bisphenol A (BPA) the mighty and the mutagenic*. *Toxicol. Rep.* 2018, 5, 76). Ponadto, ze względu na silną polaryzację i małą lotność, właśnie środowiska wodne są głównymi rezerwuarami BPA. Dlatego analiza i usuwanie śladowych ilości bisfenolu A ze ścieków komunalnych, wód powierzchniowych i gruntowych ma kluczowe znaczenie. Do usuwania BPA stosowano różne metody, np. adsorpcję, fotodegradację, lub procesy biologiczne. Adsorpcja jest jedną z korzystniejszych i szeroko stosowanych metod, ze względu m.in. na łagodne warunki eksploatacji i niewielki wpływ na środowisko (Duan, F.; Chen, C.; Chen, L.; Sun, Y.; Wang, Y.; Yang, Y.; Liu, X.; Qin, Y. *Preparation and Evaluation of Water-Compatible Surface Molecularly Imprinted Polymers for Selective Adsorption of Bisphenol A from Aqueous Solution*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, 53, 14291). Niestety tradycyjne adsorbenty okazują się bezsilne podczas stosowania ich w procesach monitorowania, czy usuwania bisfenolu A, ze względu właśnie na brak ich selektywności.

Często stosowane do izolacji bisfenolu A z próbki, są metody takie jak ekstrakcja do fazy stałej, ekstrakcja ciecz-ciecz, przyspieszona ekstrakcja rozpuszczalnikiem, czy ekstrakcja membranowa. Nie sprawdzają się one jednak zbyt dobrze na etapie zagęszczania wybranego związku, również głównie ze względu na ich małą selektywność oraz blokowanie się złoży przy filtracji większych ilości próbki (Poliwoda, A., Mosciapan, M., Wieczorek, P.P., *Application of molecular imprinted polymers for selective solid phase extraction of bisphenol A*. *Ecological Chemistry and Engineering*, 2016, 23, 651). Dodatkowo problem stanowi konieczność używania organicznych rozpuszczalników na etapie elucji analitu. Dlatego istotne jest opracowanie nowych adsorbentów o dużej selektywności dla analizy i separacji śladowych zawartości BPA w próbkach środowiskowych.

Jednym z rodzajów sorbentów, mających taki potencjał to materiał ze specjalnymi wgłębieniami w swojej strukturze, zwany molekularnie wdrukowanym polimerem (MIP). MIPs są przygotowywane przy użyciu metody syntezy w obecności szablonów. Metoda ta pozwala na otrzymanie selektywnych miejsc rozpoznania w sieci polimerowej i pozwala na otrzymanie materiałów, które osiągają właściwości podobne do receptorów (Dar, K.K.; Shao, S.; Tan, T.; Lv, Y. *Molecularly imprinted polymers for the selective recognition of microorganisms*. *Biotechnol. Adv.* 2020, 45, Becskereki, G.; Horvai, G.; Tóth, B. *The Selectivity of Molecularly Imprinted Polymers*. *Polymers* 2021, 13, 1781). Rozmiar i kształt uzyskanych wnęk (odcisków) są takie same jak rozmiar i kształt cząsteczki stosowanej jako związek do ich przygotowania. Polimery z pociskiem molekularnym są obiecującymi sorbentami do separacji, ponieważ wykazują duże powinowactwo i zbliżoną selektywność do receptorów cząsteczek docelowych (Dar, K.K.; Shao, S.; Tan, T.; Lv, Y. *Molecularly imprinted polymers for the selective recognition of microorganisms*. *Biotechnol. Adv.* 2020, 45, Zhang, Y.; Lei, Y.; Lu, H.; Shi, L.; Wang, P.; Ali, Z.; Li, J. *Electrochemical detection of bisphenols in food: A review*. *Food Chem.* 2021, 346).

W wynalazku wykorzystano molekularnie wdrukowywane polimery otrzymane w polimeryzacji wolnorodnikowej, metodą polimeryzacji w masie. W metodzie tej wykorzystywane jest zjawisko wdrukowywania niekowalencyjnego. W pierwszym etapie reakcji tworzenia MIP, tworzy się kompleks prepolimeryzacyjny pomiędzy monomerami funkcyjnym a cząsteczką wzorca – według wynalazku jest to wybrany bisfenol A. Następnie rozpoczyna się proces polimeryzacji oraz sieciowania powstających łańcuchów polimeru, które obudowują cząsteczkę związku tworzącego odcisk. Po zakończeniu polimeryzacji wzorzec usuwa się w procesie ekstrakcji, natomiast w strukturze polimeru pozostają specyficzne wnęki (odciski) bisfenolu A opisane wcześniej w innych pracach o MIP: (Wolska, J.; Bryjak, M.; *Removal of bisphenol A from aqueous solution by molecularly imprinted polymers. Separation Science and Technology*. 2014, 11, 1643–1653, 52; Wolska, J.; Smolinska-Kempisty, K. *Polypropylene prefilters with surface imprinted layer. Sep. Purif. Technol.* 2017, 174, 89–96, Wolska, J.; Jalilnejad Falizi, N. *Membrane Emulsification Process as a Method for Obtaining Molecularly Imprinted Polymers. Polymers* 2021, 13, 2830).

Nowy i szeroko rozwinięty kierunek wykorzystania MIPs, zwłaszcza w postaci nanosfer i mikrofer, to jego zastosowanie w elektrochemicznych czujnikach (Ramanavicius, S.; *Sensors (Review), Polymers*, 2021, 13, 974). W wynalezionych już czujnikach elektrochemicznych, MIPs były elementem identyfikującym BPA. Przykładem takiego zastosowania może być praca (Anirudhan, T.S.; Athira, V.S.; Sekhar, V.C. *Electrochemical sensing and nano molar level detection of Bisphenol-A with molecularly imprinted polymer tailored on multiwalled carbon nanotubes. Polymer* 2018, 146, 312–320), w której wielościennie nanorurki węglowe zostały pokryte mezoporowatą krzemionką. W kolejnym etapie ich powierzchnie funkcjonalizowano grupami winylowymi, po czym naszczepiano warstwy MIP z mieszaniny kwasu metakrylowego (MAA) i dimetakrylanu glikolu etylenowego (EGDMA). Były to zatem zupełnie inne struktury, niż te prezentowane w wynalazku. Innym przykładem jest nanokompozyt z odciskiem molekularnym do selektywnego elektrochemicznego wykrywania BPA (Ali, H.; Mukhopadhyay, S.; Jana, N.R. *Selective electrochemical detection of bisphenol A using a molecularly imprinted polymer nanocomposite. New J. Chem.* 2019, 43, 1536–1543). Nanokompozyt zawiera kowalencyjnie połączone składniki poliakrylanu,  $\beta$ -cyklodekstryny i zredukowanego tlenku grafenu z odciskami molekularnymi BPA. W tym przykładzie również nie ma cząstek MIPs, tylko użyte są warstwy z odciskami molekularnymi, a selektywne wychwytywanie BPA z próbek odbywa się na zasadzie kompleksowania typu gospodarz-gość z  $\beta$ -cyklodekstryną.

W wynalazku wykorzystano również wiedzę, że jedną z metod służących do usuwania cząsteczek rozpuszczonych z roztworów wodnych, do procesów odsalania wody morskiej, remediacji ścieków oraz zmiękczenia wody pitnej jest pojemnościowa dejonizacja (ang. capacitive deionization – CDI). Opiera się ona na zjawisku elektro-sorpcji zjonizowanej materii. Podstawowa komórka pojemnościowej dejonizacji złożona jest z dwóch równoległych elektrod przedzielonych polimerowym separatorem, umożliwiającym przepływ cieczy pomiędzy elektrodami. Elektrody wykonuje się z węgla aktywnego oraz mieszaniny polimer-rozpuszczalnik, które stanowią 10% wag. otrzymanych stałych, płaskich elektrod. Jedną z modyfikacji CDI jest tzw. membranowa pojemnościowa dejonizacja (ang. membrane capacitive deionization – MCDI), w której na powierzchni elektrod umieszcza się, najczęściej membrany jonowymiennne, wspomagające proces transportu masy. Układ pomiarowy MCDI składa się z podstawowej komórki MCDI, pompy perystaltycznej, zasilacza laboratoryjnego oraz zbiorników z cyrkulującą cieczą. Proces MCDI prowadzi się z wykorzystaniem dwóch operacji – sorpcji i desorpcji. W trakcie sorpcji zjonizowana materia cyrkulująca pomiędzy elektrodami zostaje usunięta z roztworów i zaadsorbowana przez materiał aktywny (węgiel aktywny). Po osiągnięciu stanu równowagi, zewnętrzny potencjał elektryczny zostaje zmniejszony lub odwrócony oraz rozpoczyna się operacja desorpcji. W trakcie desorpcji zaadsorbowana materia zostaje przetransportowana do cieczy cyrkulującej pomiędzy elektrodami, a materiał aktywny zyskuje początkową sprawność sorpcyjną. Pojemnościowa dejonizacja została już zaadoptowana do wychwyty niektórych substancji z roztworów wodnych (Siekierka, A., Bryjak, M. *Desalination* 452 (2019) 279–289, Siekierka, A., Bryjak, M., *Membranes*, 12 (2022) 103). Proces ten dotyczył jednak zateżnienia chlorku litu, a zastosowane membrany wykazywały zupełnie inną budowę oraz właściwości niż te według wynalazku.

Wynalazek obejmuje sposób otrzymywania nowego materiału w postaci zintegrowanych membran polimerowych specyficznych dla bisfenolu A który przeprowadza się w trzech etapach.

W pierwszym etapie przygotowuje się molekularnie wdrukowywane polimery specyficzne dla bisfenolu A – MIPs. Materiały te syntezowano na drodze polimeryzacji wolnorodnikowej inicjowanej termicznie w znany sposób uzyskując w ten sposób odcisk molekularny dla wybranego i użytego w reakcji

bisfenolu A. Stosuje się monomery funkcyjne N-izopropylakryloamidu (NIPAM) oraz metakrylan metylu (MMA), natomiast środkiem sieciującym jest zwłaszcza dimetakrylan glikolu etylenowego (EGDMA). Ten etap przedstawiono dokładnie w przykładzie 1.

W drugim etapie przygotowuje się folie z poli(chlorku winylu) (PCW). Folie te otrzymuje się metodą wylewania znaną z roztworu PCW w tetrahydrofuranie THF. Następnie odparowuje się rozpuszczalnik i w ten sposób uzyskuje się folie. Ten etap opisano dokładniej w przykładzie 2.

Następnie, w etapie trzecim, przygotowuje się zawiesinę uzyskanych MIPs z pierwszego etapu w rozpuszczalniku np. THF i metodą kropelkowania nanosi się ją na folie z PCW. W efekcie, po odparowaniu rozpuszczalnika np. THF, otrzymuje się trwale zintegrowane MIPs z foliami PCW – zintegrowane membrany polimerowe. Korzystnie otrzymane zintegrowane membrany uaktywnia się do załączenia bisfenolu poprzez modyfikacje w roztworze etylenodiaminy (EDA). Ten etap opisano dokładniej w przykładzie 2.

Wynalazek dotyczy wykorzystania zintegrowanych membran w elektrochemicznym procesie MCDI czyli metody załączenia roztworów bisfenolu A.

Wykazano bowiem według wynalazku, że zaprezentowane struktury: MIP wbudowane w folie PCW mogą być z powodzeniem wykorzystywane do załączenia BPA występującego w roztworach, wodach w ilościach śladowych ze względu na duże powinowactwo odcisków molekularnych do analitu – bisfenolu A. Proces załączenia prowadzi się w roztworze wodnym, co pozwala całkowicie wyeliminować rozpuszczalniki organiczne oraz doskonale wpisało się w trendy „zielonej chemii”. W trakcie tego zintegrowanego procesu elektrochemicznego, bisfenol A znajdujący się w roztworze wodnym łączy się na zasadzie klucza do zamka z odciskiem znajdującym się w cząstkach MIPs, które są trwale wbudowane w ostateczne membrany nazwane inaczej folie – w folię polimerową. Folie polimerowe czyli otrzymane zintegrowane membrany stosuje się w procesie pojemnościowej dejonizacji do sorpcji oraz załączenia bisfenolu A. Proces sorpcji-desorpcji na zintegrowanych membranach jest wspomagany jedynie różnicą potencjału elektrycznego w zastosowanym membranowym procesie elektrochemicznym, jest to różnica potencjałów elektrycznych występuje na zewnętrznych elektrodach. Po zakończeniu operacji sorpcji, rozpoczyna się proces desorpcji ze zmniejszoną objętością roztworu cyrkulującego. W ten sposób zagęszcza BPA się na przygotowanych membranach zintegrowanych – foliach polimerowych zawierających umieszczone w nich MIPs. BPA wiąże się z MIPs w odciskach molekularnych. BPA pochodzi z wody przepływającej między membranami, po przepłynięciu określonej ilości wody, kończy się proces sorpcji. Przepuszcza się czystą wodę, pod wpływem zmiany potencjału następuje desorpcja, – następuje proces zagęszczania w wodzie. W przedstawionym wynalazku pojemnościowa dejonizacja została zmodyfikowana, zastępując elektrodę węglową, elektrodą, w której skład wchodzi zintegrowana membrana zawierająca selektywnie molekularnie wdrukowany polimer do wychwytu odciskanego w matrycy sorbentu BPA. Z kolei anodę stanowiła elektroda kompozytowa złożona z anionowymiennej membrany i elektrody węglowej. W takim układzie przeprowadza się proces sorpcji-desorpcji z wykorzystaniem zintegrowanej membrany. Opisano to dokładnie w przykładzie 3.

Wynalazek opisane bliżej w przykładzie i na rysunku:

Fig. 1. Stężenia BPA uzyskane po procesie sorpcji oraz po procesie załączenia. Gęstość prądu 0.1A/cm<sup>2</sup>, całkowity czas sorpcji i desorpcji to 60 min.

Fig. 2. Wartość załączenia BPA podczas operacji desorpcji.

Przykład 1

Blokowe molekularnie wdrukowane polimery otrzymano metodą niekowalencyjnego wdrukowania. Monomerami funkcyjnymi był N-izopropylakryloamid (NIPAM) oraz metakrylan metylu (MMA), natomiast środkiem sieciującym był dimetakrylan glikolu etylenowego (EGDMA). Stosunek wagowy monomerów funkcyjnych NIPAM:MMA wynosił 3:7. Ilość środka sieciującego w mieszaninie polimeryzacyjnej wynosiła 60% wag. Proces polimeryzacji przeprowadzono w probówkach szklanych o pojemności 20 ml. Jako środka porotwórczego użyto toluenu w ilości 50% wag. w stosunku do ilości zastosowanych monomerów. Inicjatorem polimeryzacji był azobis(izobutyronitryl) (AIBN) dodany w ilości 4% wag. w stosunku do ilości dodanych monomerów. Ilość BPA wprowadzana do układu wynosiła 5% wag, w stosunku do ilości monomerów. Pierwszym etapem było rozpuszczenie w temperaturze pokojowej NIPAM w MMA, następnie rozpuszczenie BPA w mieszaninie monomerów funkcjonalnych. W kolejnym etapie dodanie do próbki środka sieciującego – EGDMA oraz toluenu. W kolejnym etapie dodano do już utworzonej mieszaniny AIBN czyli inicjatora reakcji polimeryzacji, który również w niej rozpuszczono. Mieszaninę reakcyjną przed polimeryzacją przedmuchano azotem. Proces polimeryzacji prowadzono w suszarce laboratoryjnej, przez 24 h w temperaturze 65°C. Po skończonym procesie polimeryzacji

otrzymane bloczki porowatego polimeru usuwano z próbek, rozkruszano, a następnie poddano procesowi ekstrakcji w aparacie Soxhleta, eluentem był metanol, proces ekstrakcji prowadzono przez 24 h. Po ekstrakcji przesiano otrzymane cząstki polimeru na sitach, do przygotowania folii wykorzystano frakcję ziaren, które przesiano na sitach 60 mesh.

#### Przykład 2

Cienkie folie polimerowe o grubości  $39,7 \pm 4,8 \mu\text{m}$  otrzymywano metodą wylewania z 10% wag. roztworu poli(chlorku winylowego) (PCW) o średniej masie cząsteczkowej i o indeksie K w zakresie 66–68 w tetrahydrofuranie (THF). Folie pozostawiono do odparowania na powietrzu na 24 godziny. Przygotowano zawiesinę molekularnie w drukowanych polimerów w ilości 0,3 g w 10 ml THF. Następnie metodą kropelkowania nanoszono powstałą zawiesinę na wcześniej przygotowane folie PCW. W ten sposób otrzymano folie zawierające molekularnie w drukowane polimery – czyli zintegrowane membrany z MIP zintegrowanym na foliach PCW. Grubość foli po modyfikacji wynosiła  $92,5 \pm 2,9 \mu\text{m}$ . Ilość MIPs wbudowanych w folie wyrażono w gramach MIPs na centymetr kwadratowy folii, wynosiła ona  $0,0077 \text{ g/cm}^2$ . Otrzymane folie poddano następnie modyfikacji w 50% obj. etylenodiaminy (EDA) w alkoholu etylowym, w temperaturze pokojowej. Zintegrowane membrany celem ich aktywacji do zagęszczania BPA umieszczano w przygotowanym roztworze EDA na okres 5 dób. Po tym czasie membranę odmyto kolejno porcjami etanolu, mieszaniny 50:50 obj. etanolu i wody oraz wodą w celu odmycia nieprzereagowanego EDA.

#### Przykład 3

Folie polimerowe czyli zintegrowane membrany wg wynalazku umieszczono na powierzchni elektrod węglowych oraz przedzielono polimerowym separatorem o grubości  $200 \mu\text{m}$ , co stanowi podstawową komórkę MCDI. Proces sorpcji i desorpcji prowadzono przez 5, 10, 20, 30, 40 i 60 minut w temperaturze pokojowej. Gęstość prądu wyniosła  $0,1 \text{ A/cm}^2$  oraz strumień przepływu  $6 \text{ dm}^3/\text{h}$ . W skład układu pomiarowego membranowej pojemnościowej dejonizacji wchodzi dwie równoległe elektrody z umieszczoną na powierzchni zintegrowaną membraną zawierającą MIP, przedzielone polimerowym separatorem umożliwiającym cyrkulację roztworów. Elektrody te umieszczone są na zewnętrznych kolektorach prądowych, do których doprowadza się różnice potencjałów w trybie stałoprądowym. W skład układu do procesu do zateżania BPA wchodzi układ pomiarowy membranowej pojemnościowej dejonizacji, pompa perystaltyczna, zasilacz prądowy oraz zbiornik na roztwór cyrkulujący. Proces sorpcji odbywa się poprzez dostarczenie do układu za pomocą pompy perystaltycznej roztworu BPA, który cyrkuluje w szczelinie  $200 \mu\text{m}$  pomiędzy wspomnianymi równoległymi elektrodami ze zintegrowanymi membranami z zadaniem strumieniem przepływu. Jednocześnie za pomocą zasilacza dostarczana jest różnica potencjałów elektrycznych do zewnętrznych kolektorów, na których znajdują się wspomniane elektrody ze zintegrowanymi membranami. W taki sposób operacja sorpcji jest realizowana przez 60 minut. Następnie, dokonują się zmiana polaryzacji zewnętrznych kolektorów prądowych oraz roztworu cyrkulującego w szczelinie pomiędzy elektrodami, o objętości dwukrotnie mniejszej niż w przypadku sorpcji. W tym momencie rozpoczyna się proces desorpcji trwający 60 minut.

Fig. 1 przedstawia wartości stężeń BPA zaadsorbowane za pomocą sorpcji oraz zateżone za pośrednictwem desorpcji, która następuje bezpośrednio po operacji sorpcji. Osiągnięto wydajność sorpcji na poziomie 49% dla 60 min. Pomimo największej uzyskanej sorpcji dla 60 min, największą wartość zateżenia BPA uzyskano w czasie 30 min osiągając 63,7% (Fig. 2).

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania zintegrowanych membran polimerowych do zateżenia i bisfenolu A, **znamienny tym**, że przeprowadza się trzy etapy, gdzie w pierwszym etapie przygotowuje się molekularnie w drukowane polimery (MIPs) specyficzne dla bisfenolu A (BPA) na drodze polimeryzacji wolnorodnikowej inicjowanej termicznie w znany sposób podczas której uzyskuje się odcisk molekularny specyficzny dla bisfenolu A, przy czym stosuje się monomery funkcyjne w postaci N-izopropioloakryloamidu (NIPAM) oraz metakrylanu metylu (MMA) i środek sieciujący, korzystnie stanowiący dimetakrylan glikolu etylenowego (EGDMA), które podaje się reakcji z BPA, zaś w drugim etapie przygotowuje się folie z polichlorku winylu (PCW) metodą wylewania z roztworu PCW w rozpuszczalniku, korzystnie tetrahydrofuranie THF, a następnie odparowuje się rozpuszczalnik i w ten sposób uzyskuje się folie, zaś w etapie trzecim, przygotowuje się zawiesinę uzyskanych MIPs z pierwszego etapu w rozpuszczalniku,

korzystnie THF i metodą kropelkowania w znany sposób nanosi się ją na folie z PCW, otrzymując trwale zintegrowane MIPs z foliami PCW czyli zintegrowane membrany polimerowe.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że skład fazy monomerowej różni się stosunkiem wagowym monomerów funkcyjnych NIPAM:MMA 4:6.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się środek sieciujący w ilości EGDMA w zakresie 40–70% wag.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór podlegający polimeryzacji zawiera różne ilości BPA w tej mieszaninie w zakresie 3–6% wag. w stosunku do ilości monomerów.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się porofor, zwłaszcza chloroform lub n-oktan.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się stężenie folii PCW w rozpuszczalniku, zwłaszcza THF od 5 do 15%.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że folie PCW otrzymuje się stosując rozpuszczalnik taki jak cykloheksanon o różnym stężeniu PCW w cykloheksanonie i w zakresie 5–15% wag.
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że MIPs zawiesza się w trzecim etapie w cykloheksanonie.
9. Sposób zatężania i analizy bisfenolu A (BPA) z roztworów z wykorzystaniem w procesie pojemnościowej dejonizacji zintegrowane membrany polimerowe, które zawierają w swojej budowie molekularnie wdrukowywane polimery (MIPs) specyficzne dla bisfenolu A (BPA), **znamienny tym**, że w zintegrowanych membranach polimerowych miejscem specyficznym i wiążącym dla BPA jest odcisk molekularny w polimerze, zaś molekularnie wdrukowywane polimery w MIP są zintegrowane trwale w strukturę foli z polichloru winyli) PCW i przeprowadza się proces sorpcji-desorpcji na zintegrowanych membranach, przy czym proces sorpcji przeprowadza się z wykorzystaniem roztworu BPA, który poddaje się zagęszczaniu, a po zakończeniu sorpcji, rozpoczyna się proces desorpcji ze zmniejszoną objętością roztworu cyrkulującego, a ponadto pojemnościową dejonizację przeprowadza się w układzie z dwoma elektrodami z umieszczoną na powierzchni zintegrowaną membraną polimerową przedzielone polimerowym separatorem umożliwiającym cyrkulację roztworów.
10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że celem aktywacji zintegrowanych membran do zatężania i analizy bisfenolu A poddaje się modyfikacji z użyciem stosuje EDA, zwłaszcza o stężeniu w etanolu w zakresie 40–99% i w czasie kilku dni, zwłaszcza 1–7 dni.
11. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że zatężanie elektrochemiczne jest poprzedzone bezpośrednio procesem sorpcji.
12. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że w trakcie desorpcji obniża się objętość roztworu cyrkulującego o 20–80%.
13. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że zintegrowane membrany w podanej ilości 0,01–0,004 tworzą wraz z elektrodami węglowymi, elektrodę kompozytową służącą do zatężenia BPA w ciągu 30 minut sorpcji i desorpcji z wydajnością 64%.

## Rysunki

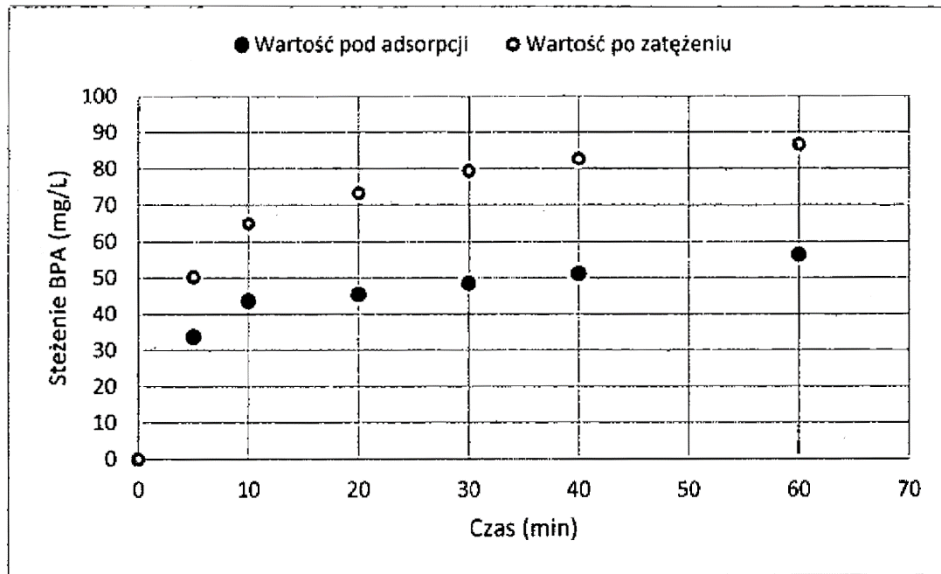


Fig. 1

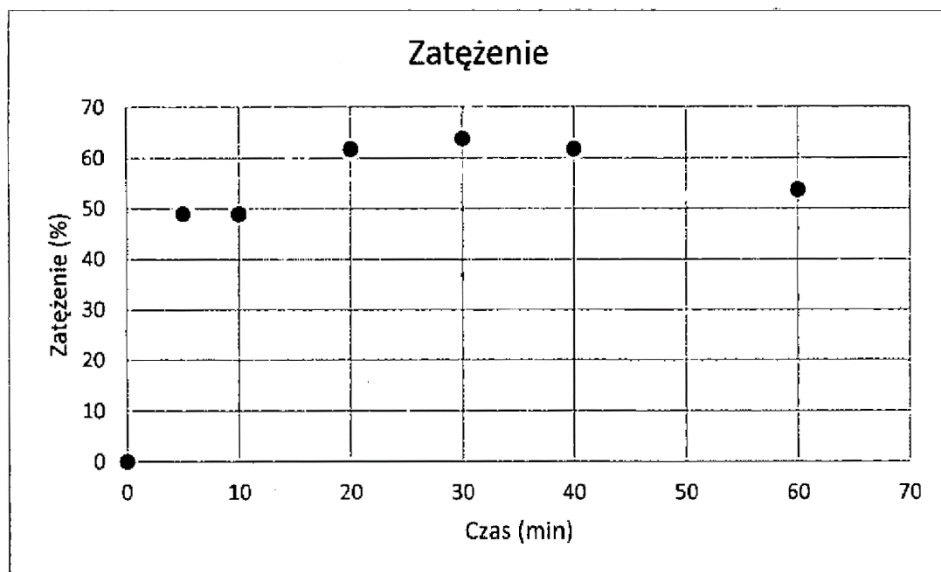


Fig. 2