

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 772**

21 Número de solicitud: 201230491

51 Int. Cl.:

**G01N 21/77** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**30.03.2012**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**08.10.2013**

71 Solicitantes:

**SOCIEDAD DE PREVENCIÓN DE FREMAP, S.L.U.**  
**(100.0%)**  
**Navaluenga 1**  
**28231 Las Rozas de Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**ORELLANA MORALED A, Guillermo;**  
**LÓPEZ GEJO, Juan;**  
**MORENO BONDI, María Cruz;**  
**CHAMORRO MENDILUCE, Raquel y**  
**ALBA HIDALGO, Miguel Ángel**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

54 Título: **Sensores y métodos para la detección y cuantificación de aldehídos**

57 Resumen:

Sensores y métodos para la detección y cuantificación de aldehídos.

La presente invención describe una fibra óptica con un elemento sensor que consiste un recubrimiento modificado que comprende al menos un polímero orgánico y un elemento indicador para su uso en la detección y cuantificación de aldehídos. Así también se describe un método de fabricación de dicha fibra óptica, un sensor óptico que la comprende y un método empleado para la detección y cuantificación del aldehído.

**ES 2 424 772 A1**

## DESCRIPCIÓN

Sensores y métodos para la detección y cuantificación de aldehídos.

### CAMPO DE LA INVENCIÓN

5 La presente invención se refiere la detección y cuantificación de aldehídos. La presente invención pertenece a los campos de las técnicas del análisis químico, los métodos ópticos colorimétricos, monitorización y salud en el trabajo, seguridad e higiene, telecomunicaciones, seguridad personal y laboral, medio ambiente, y control de procesos industriales.

### ANTECEDENTES

10 Tradicionalmente, la medida de la exposición de los trabajadores a agentes químicos que puedan estar presentes en su ambiente de trabajo suele estar basada en métodos acumulativos donde el trabajador lleva prendido un soporte dotado de un medio adsorbente que se analiza al final de la jornada laboral para determinar, *a posteriori*, la posible exposición del mismo a los agentes seleccionados. Dicho protocolo de medida dificulta la obtención de información detallada sobre el nivel de exposición en distintos momentos de la jornada, así como supone la obtención de la información sobre los niveles de exposición una vez transcurridas horas e incluso días desde el momento en el que se produjo la exposición lo que, en determinadas circunstancias, limita la capacidad de actuación a la hora de controlar los riesgos por exposición a agentes químicos.

15 Recientemente se han desarrollado métodos y sensores químicos para la monitorización de ambientes de trabajo. La mayor parte de ellos son sensores químicos que monitorizan la posible presencia del tóxico en un punto determinado y no una amplia zona de trabajo. Asimismo, ciertos sensores químicos presentan interferencias y respuestas cruzadas. Otros dispositivos de medida más específicos son los basados en espectroscopia Raman o de absorción infrarroja, sin embargo estos dispositivos tienen un alto coste, son de lenta respuesta o requieren la presencia del operador, limitando así su aplicabilidad y comercialización como métodos de monitorización en continuo de ambientes de trabajo.

25 El impacto económico de la siniestralidad y enfermedades laborales, tanto en las empresas como en el sistema público de salud, es cada vez más alto. Según la visión europea de la "Fábrica del Futuro" (FoF) [EC AIAG FoF2009], los tiempos venideros deparan entornos de fabricación enormemente dinámicos, con productos y tecnologías altamente sofisticadas. Estas nuevas tecnologías y procesos de fabricación más complejos pueden estar dotados de sensores físicos o químicos que guíen el proceso de fabricación, aseguren la calidad del producto, protejan la salud laboral y garanticen la protección del medio ambiente circundante, entre otras funciones. Por lo tanto, existe una creciente demanda para mejorar los sistemas utilizados para monitorizar la posible exposición a agentes químicos de los trabajadores en sus puestos de trabajo, desarrollando dispositivos rápidos y fiables que permitan la *detección "in situ", en continuo* y en tiempo real del agente tóxico, además de su precisa *identificación y cuantificación*.

35 El *formaldehído* es uno de los compuestos químicos claramente identificados como responsables de la contaminación del aire en el interior de fábricas y oficinas, de hecho, se le identifica como uno de los causantes del síndrome del "edificio enfermo", debido a su emanación desde adhesivos, recubrimientos y aislantes térmicos. Entre los usos más frecuentes del formaldehído se encuentran: su utilización como monómero en la fabricación de resinas aminoplásticas y resinas funcionalizadas, su uso como intermedio de síntesis de etilenglicol, 1,4-butanodiol, 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), etc.), la fabricación de biocidas, su utilización como fijador de tejidos en laboratorios de anatomía patológica, etc. Dada su elevada reactividad, puede generar lesiones de carácter local en los tejidos expuestos a esta sustancia. El *National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH) ha descrito que los efectos de una exposición prolongada o puntual a unas concentraciones de entre 10 y 20 ppm de formaldehído produce irritación inmediata de los ojos y una profunda sensación de ardor en la nariz y garganta que pueden asociarse con estornudos, dificultad para tomar aliento y tos (Personal observations. Rochester, NY: Eastman Kodak Company, Laboratory of Industrial Medicine. From Patty FA, ed. [1963]. Industrial hygiene and toxicology. 2nd rev. ed. Vol. II. Toxicology. New York, NY: Interscience Publishers, Inc., p. 1971). Se ha estimado que exposiciones durante 5 o 10 min a 50–100 ppm de formaldehído pueden causar serias lesiones en el aparato respiratorio. También se ha descrito que la mayoría de los sujetos experimentan irritación en ojos, nariz y garganta de 1 a 3 ppm; muchos sujetos no pueden tolerar exposiciones prolongadas de 4 a 5 ppm y algunos sujetos han experimentado dificultades respiratorias en exposiciones de 10 a 20 ppm (IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Vol. 29. Some industrial chemicals and dyestuffs. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, pp. 345-389).

45 De igual forma se relaciona la exposición a formaldehído con la aparición de procesos alérgicos en la piel así como con la aparición de cánceres nasofaríngeos. La Agencia Internacional de Investigación del Cáncer (IARC) clasificó en 2004 al formaldehído dentro de su grupo 1 (carcinógeno para el ser humano) (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Human. Volume 88 (2006). Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol). En la actualidad, en España existe un límite de exposición profesional para el formaldehído de 0,3 ppm (VLA-EC: valor límite ambiental para exposiciones de corta duración).

Los métodos estándar validados por NIOSH y OSHA para la monitorización de formaldehído en puestos de trabajo son, por lo general, acumulativos y por lo tanto, como se ha mencionado anteriormente, no permiten disponer de información en tiempo real sobre el nivel de exposición, lo que dificulta la prevención de los riesgos ligados a la exposición a dichos agentes.

- 5 Por todo lo anterior existe la necesidad de disponer de sensores que permitan medir *in situ*, en tiempo real o cuasi-real y de manera continua, la concentración de formaldehído en el ambiente, es decir, la monitorización desatendida de formaldehído en entornos industriales.

Métodos para el análisis de formaldehído:

- 10 En la bibliografía se pueden encontrar un gran número de métodos para la medida de formaldehído *in situ*, tanto en espacios cerrados como abiertos (Salthammer, T; Mentese, S.; Marutzky, R. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2536–2572). Los métodos de medida al aire libre emplean, por lo general, técnicas *espectroscópicas* de absorción de la radiación electromagnética (DOAS, FTIR, LIFS, TDLS). Para monitorización en espacios cerrados, sin embargo, los métodos de derivatización química son más populares. La mayoría de estos métodos implican la formación de un derivado del formaldehído, para después cuantificarlo mediante diferentes técnicas  *cromatográficas y/o espectroscópicas*.
- 15 Algunas de estos métodos son el método con pararosanilina, método de la MBTH, método del AHMT (4-amino-3-hidrazino-5-mercapto-4*H*-1,2,4-triazol), método del ácido cromotrópico (1,8-dihidroxinaftaleno-3,6-disulfónico), método con acetilacetona (acac), método del DNPH (2,4-dinitrofenilhidrazina), sensores basados en dióxido de estaño dopado con nanotubos de carbono de múltiples paredes (MWCNTs) hidroxifuncionalizados y reacciones enzimáticas cuyos productos se detectan por técnicas electroquímicas o fotoquímicas.

- 20 Sensores químicos basados en la utilización de fibra óptica:

Existe una extensa bibliografía sobre sensores *químicos* por fibra óptica. En la mayor parte de los mismos, la fibra óptica se utiliza como mero conductor de la luz donde el elemento sensor está situado en el extremo final de la misma ("extrínseco"). Generalmente se trata de sensores basados en medidas de absorción de luz por un indicador sensible al analito seleccionado, reflectancia difusa o luminiscencia del mismo, inmovilizado en materiales opacos.

- 25 La mayor aportación de la fibra óptica en este tipo de sensores es por tanto el permitir monitorizar la presencia de un analito de forma remota, en continuo, en tiempo real y en línea.

No obstante, también se pueden encontrar ejemplos de fabricación de sensores de fibra óptica donde el recubrimiento ("*cladding*") original de la fibra óptica es sustituido por otro o modificado, en toda su longitud o en una parte de ella, para utilizarlo como elemento sensor.

- 30 En este caso, la *onda evanescente* ("*evanescent wave*") de la luz que viaja (por reflexión total atenuada) a través de la fibra, generada en la interfaz núcleo-recubrimiento de la misma perpendicularmente a ella, interacciona con el recubrimiento convirtiéndose así la fibra en el propio elemento sensor. Esta configuración (sensor "intrínseco") es muy utilizada para sensores químicos colorimétricos (esto es, basados en cambio de color de un indicador atrapado en el recubrimiento modificado), ya que la interrogación del medio absorbente de la luz mediante la onda evanescente aumenta considerablemente el camino óptico respecto a los sensores extrínsecos (ley de Lambert-Beer de la absorción) y, por tanto, mejora notablemente el límite de detección del sensor.

- 35 En el artículo de El-Sherif, M. (*Sensors* 2007, *7*, 3100) se describen ejemplos de sensores intrínsecos donde se retira el recubrimiento pasivo original y se sustituye por recubrimientos modificados como polianilina, sensible para detectar HCl y NH<sub>3</sub>, polipirrol para detectar hidracina y DMMP.

- 40 EP1213583 A1 describe un método general para inmovilizar indicadores en un soporte que puede ser un polímero orgánico o inorgánico para ser posteriormente empleados en sensores ópticos. Para inmovilizar el indicador en el soporte, previamente dotado de grupos amino si no los poseía originalmente, se disuelve el indicador en un disolvente y a la mezcla se le añade formaldehído acuoso. Dicha mezcla posteriormente se pone en contacto con el soporte para que se produzca la reacción y el indicador quede unido al soporte.

- 45 En el artículo de Potyrailo, R. A. (*Meas. Sci. Technol.* 2005, *16*, 235) se describe un recubrimiento modificado de Nafion<sup>®</sup> dopado con Rodamina para determinar la presencia de humedad atmosférica por medio de detección de la fluorescencia de la fibra óptica.

- 50 La reacción colorimétrica selectiva del leuco-derivado de la fucsina con el formaldehído fue descrita por primera vez hace más de 150 años por H. Schiff y ha venido siendo utilizada ampliamente en el campo de la Biología. Sin embargo, la inmovilización del mismo para su posterior uso como elemento sensor sólo ha sido descrita recientemente en un trabajo de Yamada Maruo et al. (*Sensors Actuat. B* 2008, *129*, 544), en donde el leuco derivado de la fucsina básica se ha inmovilizado en vidrio poroso para su posterior uso como elemento sensor, lo que impide su utilización como sensor intrínseco.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

- 55 Los inventores de la presente invención han desarrollado sensores colorimétricos basados en fibra óptica para la detección y cuantificación *in situ* y en continuo de aldehídos en fase gaseosa, donde un indicador (colorante) se ha inmovilizado (embebido) en un recubrimiento ("*cladding*") modificado del núcleo ("*core*") de una fibra óptica. La

reacción selectiva, reversible y a temperatura ambiente del aldehído con el indicador inmovilizado, da lugar a la aparición de una intensa banda de absorción en determinada región del espectro electromagnético, por lo que la luz que viaja a través de la fibra óptica es absorbida parcialmente en dicha región como consecuencia de la propagación de la onda evanescente de dicha luz en la interfaz núcleo-recubrimiento.

- 5 El resultado de dicha absorción es una disminución de la intensidad, o flujo fotónico, de la luz emergente por el extremo distal de la fibra óptica, en la mencionada región en la que se produce la absorción de radiación luminosa por el colorante. Dicha disminución de la intensidad luminosa de la luz emergente, también denominada en la bibliografía "caída de la transmisión de la fibra", en dicha región espectral es proporcional a la concentración del aldehído, por lo que un adecuado calibrado del dispositivo permite la cuantificación del aldehído presente en el medio mediante los correspondientes sensores, así como la monitorización del aldehído presente utilizando dichos sensores ópticos.

Los sensores de fibra óptica que se describen en esta invención resuelven las siguientes limitaciones:

- (i) Permiten la monitorización en tiempo real y de forma continua de la concentración de aldehído.
- 15 (ii) Gracias al hecho de que la propia fibra es el elemento sensor, dicha monitorización puede ser realizada en grandes superficies o espacios de trabajo instalando cuanta fibra se desee. Varias líneas de fibra óptica de la invención pueden ser interrogadas con una única fuente de iluminación y un detector si se multiplexan las fibras ópticas. Además, utilizando la técnica de OTDR, se podría conocer la posición del cambio espectral a lo largo de la fibra y, por consiguiente, localizar el lugar donde existen las concentraciones tóxicas del aldehído.
- 20 (iii) El sistema propuesto puede trabajar en ambientes de trabajo sucios (polvo, humo, etc.) sin verse alterada su eficacia. Uno de los pocos sistemas comerciales que permiten monitorizar grandes espacios es la espectroscopia óptica de absorción diferencial (*Differential Optical Absorption Spectroscopy*, DOAS), la cual se ve gravemente limitada en atmósferas con alta concentración de partículas.
- (iv) Los sensores desarrollados tienen una alta selectividad al aldehído de interés y no presentan interferencias significativas, al contrario de los sensores electroquímicos presentes en el mercado.
- 25 (v) El intervalo dinámico de medida y el límite de detección de los mismos puede ajustarse a las necesidades específicas de cada caso controlando la longitud de la fibra óptica del sensor (o camino óptico) y presenta ciertas ventajas con respecto a los actuales sistemas de monitorización "off-line" u "on-line" de otras características (electroquímicos, sin luz guiada, etc.).

- 30 En un aspecto, la presente invención se refiere a una fibra óptica con un elemento sensor que consiste en un recubrimiento modificado que comprende al menos un polímero orgánico y un elemento indicador sensible a aldehídos.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de las fibras ópticas de la invención que comprende las etapas de:

- 35 a) retirada del recubrimiento original de una fibra óptica original o alternativamente, empleo de fibras de ópticas originales sin recubrimiento original, o alternativamente, empleo de la fibra óptica original sin eliminar su recubrimiento original,
- b) recubrir el exterior de la fibra óptica de la etapa a) con el polímero orgánico, e
- c) inmovilizar el indicador sobre la fibra.

- 40 Otro aspecto adicional se refiere a un sensor óptico que comprende la fibra óptica de la invención, una fuente de excitación y un detector.

En otro aspecto adicional la invención se refiere al uso del sensor óptico que comprende la fibra óptica de la invención para detectar la presencia y/o determinar la concentración de un aldehído en un medio.

Otro aspecto de la invención se refiere a un método de detección y/o cuantificación de un aldehído que comprende el empleo del sistema sensor definido en la reivindicación anterior que comprende las etapas de:

- 45 a) proporcionar una luz incidente a la fibra óptica del sensor óptico de la invención,
- b) detectar la luz emergente de la fibra óptica con el detector del sensor óptico de la invención, y
- c) correlacionar la intensidad de dicha luz emergente con la presencia y/o concentración del aldehído en el medio.

Estos aspectos y realizaciones preferidas de la misma se definen también adicionalmente en las reivindicaciones.

## 50 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Espectro de absorción de la fucsina (A, rosa), el leuco derivado de la fucsina (B, marrón) y el producto de la reacción del mismo con formaldehído (C, violeta), registrados en una cubeta de 10 mm de paso óptico.

Figura 2. Espectro de absorción de una disolución acuosa de leuco derivado de la fucsina básica (0.15 mM) tras la adición de distintos analitos en concentraciones 2 mM.

Figura 3. Espectro de absorción de las membranas de Nafion® funcionalizadas con el leuco derivado de la fucsina básica (A, espectro amarillo), tras su exposición a formaldehído al 35% (C, espectro violeta) y tras su lavado con agua (B, espectro marrón).

Figura 4. Espectros de transmisión de la fibra óptica de plástico funcionalizada con el leuco derivado de fucsina (B) y el espectro de esa misma fibra cuando se encuentra expuesta (A) al analito en las condiciones mencionadas, medidos con un tiempo de integración de 90 ms y un promedio de 100 exposiciones por medida, así como el espectro de diferencia entre ambos (C).

Figura 5. Diferencia entre el espectro de transmisión de la fibra sin exposición al analito (recubrimiento amarillo) y expuesta al vapor de formaldehído/agua (recubrimiento morado) hasta saturación de su respuesta. La medida se realizó a distintos tiempos de integración (t) (como muestra la leyenda). Todos los espectros fueron registrados tras promedio de 100 exposiciones, de t ms cada una. Nótese la concordancia del máximo observado con el que aparece en la Figura 3.

Figura 6. Evolución temporal de la absorbancia (integrada en el intervalo de longitudes de onda entre 500 y 650 nm, región donde se produce el cambio) de las fibras ópticas funcionalizadas, bajo exposición a un caudal de  $1,04 \mu\text{g L}^{-1} \text{s}^{-1}$  de formaldehído en aire saturado de vapor de agua. A los 112 min se interrumpió el aporte de analito y se continuó pasando aire saturado de vapor de agua.

Figura 7. Evolución temporal de la transmisión de la fibra óptica de plástico (POF) funcionalizada con el derivado de fucsina, en el intervalo 500-650 nm, en ciclos de 24 min de exposición a formaldehído en fase vapor saturada con vapor de agua (a un caudal de  $1,04 \mu\text{g L}^{-1} \text{s}^{-1}$  de HCHO) y 24 min de "limpieza" de la fibra con aire saturado de agua. El gráfico muestra la variación de la absorbancia integrada en el intervalo 500-650 nm (banda de máxima absorbancia del complejo formado entre el leuco derivado de la fucsina y el formaldehído) frente al tiempo. Cada punto de la gráfica consiste en el promedio de 100 exposiciones, de un tiempo de integración igual a 83 ms cada una.

Figura 8. Esquema general de la fibra óptica de la invención que comprende un elemento sensor, la zona del elemento sensor se representa ampliada.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Tal y como se indica más arriba en un aspecto, la presente invención se refiere a una fibra óptica con un elemento sensor que consiste en un recubrimiento modificado que comprende al menos un polímero orgánico y un elemento indicador sensible a aldehídos.

La fibra óptica es un medio de transmisión de datos en forma de un hilo muy fino de material transparente, por ejemplo vidrio o materiales plásticos, por el que se envían pulsos de luz que representan los datos a transmitir. El haz de luz queda completamente confinado y se propaga por el interior de la fibra. Las fibras ópticas típicamente incluyen un núcleo ("core") de material transparente recubierto por un material de revestimiento o recubrimiento ("cladding"). Este material de recubrimiento comprende una o más capas de material con índice de refracción inferior al del núcleo de la fibra óptica.

Además, opcionalmente, las fibras ópticas pueden comprender una camisa protectora ("protective sleeve") que protege las fibras ópticas de los agentes externos y de la fragilidad de la misma. La camisa protectora puede ser de plástico, por ejemplo de PVC, poliimida o teflón, entre otros, o de metal, por ejemplo de acero, oro o níquel, entre otros. También se conoce, para el empleo en aplicaciones muy exigentes como pueden ser las fibras ópticas utilizadas en los cables trasatlánticos submarinos o las fibras ópticas que se emplean como sensores medioambientales, el empleo de varias camisas protectoras para una misma fibra óptica, por ejemplo de plástico y metal, de diferentes plásticos o de diferentes metales.

Por "la fibra óptica con un elemento sensor" de la invención se entiende que la fibra óptica comprende al menos un elemento sensor. Este elemento sensor es el que modifica el campo evanescente (la onda evanescente, EW) de la luz que viaja por el interior de la fibra óptica de la invención. En una realización, el elemento sensor está presente a lo largo de toda la fibra óptica. En otra realización, el elemento sensor está presente en una o varias partes de la fibra óptica. El elemento sensor consiste en el recubrimiento modificado.

En el ámbito de la presente invención, la fibra óptica original que sirve de partida para fabricar la fibra óptica de la invención contiene un recubrimiento del núcleo, normalmente pasivo, que se denomina en este documento "recubrimiento original". El recubrimiento del núcleo de la fibra óptica de la invención en el cual se encuentra inmovilizado el indicador se denomina "recubrimiento modificado".

Por lo tanto, el recubrimiento modificado comprende al menos un polímero orgánico y un elemento indicador sensible a aldehídos.

En el ámbito de la presente invención se denomina "fibra óptica original" a la fibra óptica que se emplea para fabricar la fibra óptica de la invención que tiene integrado un elemento sensor. La fibra óptica original puede ser de vidrio, sílice o plástico. En una realización preferida, la fibra óptica original es de plástico, es decir, una fibra óptica de plástico (POF, del inglés *Plastic Optical Fiber*) conocidas en el estado de la técnica.

5 En una realización, el polímero orgánico que se emplea en el recubrimiento modificado es un polímero inerte. Esta inercia del polímero orgánico empleado es preferible para la conservación del sensor durante un tiempo prolongado.

En otra realización, el polímero orgánico que se emplea es hidrófilo, lo cual es conveniente para llevar a cabo la monitorización en fase gaseosa del analito objetivo.

10 En otra realización adicional, el polímero orgánico está cargado negativamente, lo cual es preferible para la robusta inmovilización electrostática del indicador, preferiblemente cuando el indicador es la leucofucsina.

En otra realización adicional, el polímero orgánico tiene una elevada acidez, lo cual es preferible para que la reacción analítica con el aldehído, preferiblemente un aldehído volátil, preferiblemente el formaldehído, alcance una elevada sensibilidad, preferiblemente su máxima sensibilidad.

15 En una realización preferida, el polímero orgánico es un polímero inerte, hidrófilo, cargado negativamente y con una elevada acidez.

En una realización particular el polímero empleado es un polímero orgánico de intercambio iónico. En otra realización el polímero empleado es un polímero orgánico perfluorado. Ejemplos de polímeros orgánicos perfluorados que se pueden emplear en la presente invención son poli(fluoruro de vinilo), poli(fluoruro de vinilideno), poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), poli(clorofluoroetileno), perfluoroalcoxilo, poli(etileno-propileno fluorado), perfluoroelastómero, perfluoropolieter, copolímeros de tetrafluoroetileno y ácido perfluoro-3,6-dioxa-4-metil-7-octenosulfónico (Nafion) y copolímeros de ácido perfluorosulfónico y tetrafluoroetileno. En una realización preferida el polímero empleado es el copolímero de ácido perfluorosulfónico y poli(tetrafluoroetileno) (PTFE) también conocido en el estado de la técnica como copolímero del ácido tetrafluoroetileno-perfluoro-3,6-dioxa-4-methyl-7-octensulfónico, o también es conocido por la marca registrada Nafion® de la empresa DuPont y así nos referiremos a este copolímero en este documento. El Nafion es un polímero inerte, hidrófilo, cargado negativamente y que tiene una elevada acidez.

20

25

Otros polímeros orgánicos hidrofílicos que pueden ser empleados en el ámbito de la presente invención son poliacrilatos, poliacrilamidas, poliuretanos, polivinilpirrolidonas y poliamidas. Otro polímero orgánico que puede ser empleado en la presente invención es un polímero orgánico de intercambio iónico como el poliestireno sulfonado.

30 En una realización el indicador sensible a aldehídos está basado en absorbancia y preferiblemente es un cromóforo. Preferiblemente el indicador empleado tiene un elevado coeficiente de absorción. Los indicadores basados en absorbancia experimentan un cambio en su espectro cuando se unen, y a través de dicha unión detectan la especie química para la cual son indicadores. Ejemplos de indicadores o colorantes para su inmovilización en la fibra óptica de la invención son pararosanilina, hidrazona de la 3-metil-2-benzotiazolinona, 4-amino-3-hidrazino-5-mercapto-4H-1,2,4-triazol, 1,8-dihidroxinaftaleno-3,6-disulfónico, 2,4-dinitrofenilhidrazina y leucofucsina. En una realización preferida el elemento indicador sensible a aldehídos es el leucoderivado de fucsina o leucofucsina, también denominado en el estado de la técnica fucsina básica, bisulfato de fucsina o reactivo de Schiff.

35

40 El elemento indicador es sensible a aldehídos, lo que significa que el indicador cambia sus propiedades ópticas cuando está en contacto con aldehídos, es decir, el elemento indicador reacciona en presencia del aldehído preferiblemente de forma selectiva, reversible y a temperatura ambiente.

En una realización preferida, los aldehídos que reaccionan con el indicador inmovilizado en la fibra óptica, es decir, los aldehídos que se detectan y/o cuantifican con el sensor óptico de la invención se seleccionan de entre los aldehídos volátiles. Preferiblemente los aldehídos volátiles se seleccionan de entre formaldehído, acetaldehído (etanal) y propionaldehído (propanal), más preferiblemente el aldehído es formaldehído.

45 El optosensor o sensor óptico de la presente invención puede emplearse como sensor extrínseco o intrínseco. Preferiblemente el sensor de la presente invención es un sensor óptico intrínseco.

50 El sensor de fibra óptica de la invención es un sensor de fibra óptica de onda evanescente. Este dispositivo es capaz de medir *in situ*, en tiempo real o cuasi-real y de manera continua, la concentración de aldehído en el medio, utilizando para ello la interacción de la luz que viaja por la fibra con el recubrimiento modificado u original de la misma donde está inmovilizado el indicador con el que el aldehído presente en el medio reacciona de forma específica, rápida, reversible y a temperatura ambiente.

Los elementos básicos del sensor de fibra óptica son:

- una fuente de excitación,
- la fibra óptica de la invención y
- 55 - un detector.

La presencia de aldehído en el medio donde se encuentre el sensor dará lugar a la formación de un complejo fuertemente coloreado, entre el indicador y el aldehído, que se traducirá en un descenso significativo de la transmisión de la fibra a la longitud de onda correspondiente con el máximo de absorción de dicho complejo.

5 En una realización preferida, la fuente de excitación se encuentra situada en un extremo de la fibra óptica de la invención. Las fuentes de excitación que se pueden emplear en esta invención son conocidas en el estado de la técnica. Ejemplos de fuentes de excitación son, por ejemplo, una fuente de luz LED, o una lámpara de incandescencia (tungsteno o tungsteno-halógeno) dotada del filtro óptico apropiado, o una lámpara de descarga (de xenón o xenón-mercurio) dotada del filtro óptico apropiado, o un láser de diodo, o un láser de gas (He-Ne), entre otras.

10 Otra alternativa para la obtención de información de la fibra óptica es el uso de la técnica OTDR (*Optical Time-Domain Reflectometry*), que permite localizar espacialmente caídas de transmisión a lo largo de la fibra mediante una interrogación con luz pulsada. Usando esta tecnología se podrían instalar en una misma línea varias unidades sensoras de la invención en serie.

15 En el caso de ser necesarios, si la luz incidente es demasiado intensa o policromática, se pueden emplear filtros ópticos a fin de evitar la saturación del detector o seleccionar la región de interés. Estos filtros ópticos pueden ser filtros ópticos de vidrio o plástico coloreado o filtros ópticos interferenciales. Alternativamente, pueden ser elementos monocromadores de prisma o red de difracción, todos ellos suficientemente conocidos en el estado de la técnica.

20 En una realización preferida, el detector se encuentra en el extremo opuesto de la fibra óptica al de la fuente de excitación. El detector se emplea preferiblemente para monitorizar los cambios en la transmisión de la luz en la fibra óptica. En caso de ser necesario, si la luz transmitida es demasiado intensa o se desea seleccionar una región particular de medida, se pueden emplear filtros o monocromadores como los mencionados anteriormente.

Los detectores empleados son preferiblemente fotodetectores conocidos en el estado de la técnica, por ejemplo, un fotodiodo, un fotomultiplicador o un dispositivo de carga acoplada (detector CCD).

25 Como se ha comentado más arriba, en el estado de la técnica se conoce el procedimiento de fabricación de las fibras ópticas en el que se elimina o retira el recubrimiento original que se sustituye por otro material de recubrimiento modificado. La eliminación del recubrimiento original de la fibra óptica original puede ser total, es decir, el de toda la fibra, o parcial, sólo de una parte o de diferentes partes.

30 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de las fibras ópticas con un elemento sensor que en su primera etapa a) comprende: "la retirada del recubrimiento original de la fibra óptica original", siendo la retirada del recubrimiento total o parcial, dicha retirada del recubrimiento original puede realizarse por medios mecánicos, químicos, térmicos u otros bien establecidos en el estado de la técnica; o alternativamente "el empleo de fibras ópticas originales sin recubrimiento original"; o alternativamente "el empleo de la fibra óptica original sin eliminar su recubrimiento original".

35 En la etapa b) del procedimiento de fabricación se recubre el exterior de la fibra óptica de la etapa a) con el polímero orgánico del recubrimiento modificado. En la alternativa de la etapa a) donde se emplea la fibra óptica sin eliminar el recubrimiento original, al realizar la etapa b) se entiende que el recubrimiento modificado queda superpuesto sobre el recubrimiento original de la fibra óptica. En este caso, preferiblemente la fibra óptica original es de plástico (POF).

El recubrimiento de la fibra óptica original de la etapa b) con el recubrimiento modificado puede ser total, es decir, de toda la fibra, o parcial, sólo de una parte o partes, para cualquiera de las alternativas de la etapa a).

40 En una realización para fibras ópticas originales con camisa protectora, habría una etapa anterior a la etapa a) donde se retira toda, parte, o partes de la camisa protectora de la fibra óptica original, opcionalmente por medios mecánicos, químicos, térmicos u otros bien establecidos en el estado de la técnica. Sobre la totalidad, parte o partes de la fibra óptica de donde se ha retirado la camisa protectora, se realiza el procedimiento descrito según las etapas a), b) y c).

45 En otra realización se emplean fibras ópticas originales, preferiblemente fibras ópticas originales de plástico, sin camisa protectora que se recubren con el polímero orgánico del material de recubrimiento modificado de forma total o parcial.

50 Si el recubrimiento con el material de recubrimiento modificado es total se entiende que el elemento sensor de la fibra óptica está presente a lo largo de toda la fibra óptica. Si el recubrimiento con el material de recubrimiento modificado es parcial, sólo en ciertas zonas o partes de la fibra óptica original, se entiende que hay diferentes, uno o varios elementos sensores a lo largo de la fibra óptica.

En una realización, la etapa del procedimiento b) de recubrir el exterior de la fibra con el polímero orgánico se realiza mediante goteo del polímero orgánico sobre la fibra, o mediante inmersión de la fibra en una solución o suspensión del polímero.

55 En una realización, la etapa del procedimiento c), en la que se inmoviliza el indicador sobre la fibra óptica con el polímero orgánico de la etapa b), se realiza por inmersión de dicha fibra óptica en una disolución del indicador en las

condiciones adecuadas para la inmovilización. Las condiciones de inmovilización dependen del indicador y el polímero orgánico elegidos para la fabricación de la fibra óptica de la invención. La inmovilización puede ser una inmovilización por adsorción física, a través de interacciones electrostáticas o una inmovilización química a través de enlaces covalentes entre el indicador y el polímero orgánico elegido, o bien se puede realizar la inmovilización mediante una mezcla de los anteriores, inmovilización por adsorción física e inmovilización química.

En otra realización de la presente invención, las etapas b) y c) se realizan simultáneamente. En esta realización la fibra óptica resultante de la etapa a) se hace interaccionar, ya sea por goteo o por inmersión, de una parte, partes o la totalidad de la fibra, con el recubrimiento modificado, es decir, con una suspensión del polímero con el indicador, obteniendo la fibra óptica de la invención.

Además de las etapas descritas anteriormente, el procedimiento de fabricación de las fibras ópticas de la invención puede comprender una etapa d) de secado de la fibra. La etapa de secado de la fibra se realiza después de la incorporación del polímero orgánico y/o después de la inmovilización del indicador sobre la fibra. La etapa de secado se puede realizar al aire y/o en una estufa y/o mediante una corriente de aire a temperatura ambiente o calentado.

Una vez fabricada la fibra óptica de la invención, se puede realizar una etapa adicional que comprende conectar varias fibras ópticas entre sí. Además, con el fin de fabricar el sensor óptico, la fibra óptica se conecta directa o indirectamente con el detector y directa o indirectamente con la fuente de iluminación.

La determinación de la presencia del aldehído, es decir, la detección, es posible ya que la reacción del aldehído con el indicador inmovilizado da lugar a la aparición de una banda de absorción en una determinada región del espectro electromagnético. Por lo tanto, la luz que viaja a través de la fibra óptica en el sensor óptico es absorbida parcialmente en dicha región como consecuencia de la propagación de la onda evanescente de dicha luz en la interfaz núcleo-recubrimiento. El resultado de dicha absorción es una disminución de la intensidad de la luz emergente por el extremo distal de la fibra óptica donde se encuentra el detector.

La determinación de la concentración de aldehído en el medio se debe a que la disminución de la intensidad luminosa de la luz emergente es proporcional a la concentración del aldehído, por lo que un adecuado calibrado del sensor óptico permite la cuantificación de la concentración de aldehído.

El medio donde se puede detectar el aldehído puede ser un gas o un líquido. En una realización preferida el medio donde se detecta el aldehído es el aire. En otra realización el medio donde se detecta el aldehído es el agua.

El método de detección y/o cuantificación del aldehído comprende las etapas de

- a) proporcionar una luz incidente a la fibra óptica del sensor óptico de la invención,
- b) detectar la luz emergente de la fibra óptica con el detector del sensor óptico de la invención, y
- c) correlacionar la intensidad de dicha luz emergente con la presencia y/o concentración del aldehído en el medio.

Preferiblemente la etapa a) del método de detección comprende proporcionar una excitación a la fibra óptica, es decir, proporcionar una luz incidente por medio de una fuente de excitación o fuente de luz, sobre un extremo de la fibra óptica.

Preferiblemente la etapa b) del método de detección comprende detectar la luz emergente de la fibra óptica con el detector del sensor óptico que se encuentra situado en el extremo opuesto de la fibra óptica al extremo donde se encuentra la fuente de luz.

En una realización preferida, el método de detección comprende correlacionar la intensidad de dicha luz emergente con la presencia y/o concentración del aldehído, preferiblemente volátil, en el medio, donde en una realización el medio es el aire y en otra realización el medio es el un líquido, por ejemplo, agua.

Estos aspectos y realizaciones preferidas de la misma se definen también adicionalmente en las reivindicaciones.

Con el fin de facilitar la comprensión de las ideas precedentes, se describen a continuación algunos ejemplos de los procedimientos experimentales de la presente invención. Dichos ejemplos son de carácter meramente ilustrativo.

## EJEMPLOS

### Materiales

- Fibra óptica de plástico (POF) 1/2,2 mm con camisa protectora de polietileno (903 IP 001 01 001), o sin camisa protectora (903 IP 100 01 000), de Ratioplast-Optoelectronics, Lübbecke, Alemania. 1/2,2 mm quiere decir que el núcleo y el recubrimiento conjuntamente tienen un diámetro de 1 mm, y que el núcleo, el recubrimiento y la camisa protectora conjuntamente tienen un diámetro de 2,2 mm.
- Ácido sulfúrico 95-97%, para síntesis, Scharlab, CAS [7664-93-9], fórmula empírica: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, peso molecular: 98,08.

- Disolución (5% p/v) del copolímero ácido perfluorosulfónico-poli(tetrafluoroetileno), Alfa Aesar, CAS no. [66796-30-3]. (Un producto similar en forma de suspensión al 5% del ionómero perfluorado Nafion® (Dupont) en mezcla de alcoholes y agua se vende también en el comercio (Aldrich ref. 70160).)
- Fucsina básica, Fluka, número CAS [58969-01-0], fórmula empírica: C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>ClN<sub>3</sub>, peso molecular: 337,85.
- Disolución acuosa (40% p/v) de hidrogenosulfito de sodio, Panreac, CAS [7631-90-5], fórmula empírica: NaHSO<sub>3</sub>, peso molecular: 104,06.
- Ácido clorhídrico 35% (p/p), para síntesis, Scharlau, CAS [7647-01-0], fórmula empírica: HCl, peso molecular: 36,46.
- Conectores estándar SMA-905 de diámetro adecuado a la fibra óptica utilizada.

## 10 Aparatos

- Fuente de luz LED StellarNet SL1-LED.
- Filtros ópticos de vidrio coloreado (en caso de ser necesarios) Schott para atenuar la luz incidente si el LED es demasiado luminoso, a fin de evitar la saturación del detector.
- Fotodetector: espectrómetro de hilera de diodos para fibra óptica Ocean Optics Maya 2000.

## 15 Ejemplo 1. Procedimiento de fabricación de fibras sensoras de formaldehído.

El procedimiento seguido para la fabricación de las fibras ópticas sensoras de formaldehído incluye los siguientes pasos:

- a) Retirada mecánica de la camisa protectora de la POF o utilización de fibras de plástico sin camisa protectora.
- b) Incorporación del polímero perfluorado al exterior de la fibra plástica mediante goteo lento, a lo largo de la fibra original desprovista de camisa, de una disolución comercial (al 5% p/v) del copolímero ácido perfluorosulfónico-PTFE o de una suspensión comercial de partículas de Nafion® en alcoholes alifáticos de bajo peso molecular y agua.
- c) Inmovilización del indicador (leuco derivado de la fucsina básica) mediante inmersión de la fibra, durante 20 min, en una mezcla de 10 mL de disolución de indicador (0.1 g de fucsina básica en 100 mL H<sub>2</sub>O conteniendo 1 mL de ácido clorhídrico concentrado y 4 mL de NaHSO<sub>3</sub> al 40% p/v), 10 mL de agua purificada y 2 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. Tras dicho proceso de funcionalización, la fibra aparece de color amarillo.
- d) Secado de la fibra al aire.
- e) Conectorización de la fibra óptica.

## Ejemplo 2. Espectro de absorción de las diferentes especies del indicador

En la figura 1 se puede observar el espectro de absorción de la fucsina básica en H<sub>2</sub>O (A, rosa), el correspondiente leuco derivado obtenido tras añadir NaHSO<sub>3</sub> y HCl (B, marrón) y el producto de la reacción del mismo con el formaldehído (C, violeta). En este caso, el coeficiente de absorción del producto obtenido tras la reacción con el formaldehído es muy elevado, lo que hizo necesaria una importante dilución para poder registrar el espectro de absorción. El empleo de indicadores que presenten un elevado coeficiente de absorción es una de las premisas necesarias para poder llegar a un dispositivo capaz de monitorizar bajas concentraciones de analito.

## Ejemplo 3. Estudio de la selectividad del leucoderivado de fucsina.

Se ha estudiado la selectividad de la reacción del leuco derivado de la fucsina básica con distintos interferentes (*n*-butilamina, etanol, formaldehído, ácido acético, acetona, tolueno). En la figura 2 se muestran los cambios observados en una disolución acuosa del leuco derivado de fucsina básica (0.15 mM) al añadir alcoholes, cetonas, ácidos carboxílicos, alcanos, aldehídos y aminas primarias (2 mM cada uno, por separado). El leuco derivado básico de la fucsina también presenta una excelente selectividad frente al formaldehído. Ninguno de los interferentes provoca cambios significativos en el espectro de absorción, mientras que en el caso del analito de interés aparece una intensa banda de absorción.

## Ejemplo 4. Estudio del proceso de inmovilización del indicador sobre el polímero

Para estudiar el proceso de inmovilización del leuco derivado de la fucsina básica se utilizaron membranas de Nafion® (Dupont) comerciales de 1 x 1 cm de 30 μm de espesor, las cuales se funcionalizan (es decir, el indicador se inmoviliza sobre el polímero) siguiendo el procedimiento anteriormente descrito. Tras 20 min de inmersión en la disolución del leuco derivado de la fucsina, la membrana adquiere un ligero color amarillo. A continuación se lava con agua destilada y deja secar al aire.

En la figura 3 se muestran los espectros de absorción de la membrana con el leucoderivado de fucsina inmovilizado (A, espectro amarillo), la membrana tras introducirla en una disolución acuosa de formaldehído al 35% (C, espectro violeta) y, finalmente, tras lavarla en agua (B, espectro marrón). Como se puede apreciar, la membrana adquiere una fuerte coloración violeta al contacto con formaldehído que desaparece una vez que éste se elimina de la membrana mediante lavado con agua.

**Ejemplo 5. Espectros de la fibra funcionalizada en presencia/ausencia de aldehído.**

En la figura 4, se muestra la diferencia entre los espectros de una fibra óptica de plástico (POF) funcionalizada con el leuco derivado de la fucsina básica (A, espectro amarillo) y esa misma fibra tras exponerla a formaldehído (B, espectro morado), así como el espectro de diferencia entre ambos.

**5 Ejemplo 6. Estudio de velocidad de respuesta de la fibra funcionalizada**

10 En la figura 5 se muestran los resultados de las medidas realizadas para comprobar la velocidad de respuesta de la fibra funcionalizada a la presencia de formaldehído y su posterior recuperación con aire húmedo. La medida se realizó a distintos tiempos de integración (t) (como muestra la leyenda). Todos los espectros fueron registrados tras promedio de 100 exposiciones, de t ms cada una. Nótese la concordancia del máximo observado con el que aparece en la Figura 3.

En la figura 6 se observa cómo al aumentar la exposición al formaldehído de la fibra óptica sensora, se observa un aumento de la absorbancia (A, determinada a partir de los valores de transmitancia (T) de la fibra, integrada en la región 500-650 nm) hasta llegar a la saturación de la fase indicadora:

$$T_{\lambda} = (I_{\lambda} - I_{\lambda,b}) / (I_{\lambda,0} - I_{\lambda,b})$$

$$A_{\lambda} = \log_{10}(1/T_{\lambda})$$

15 donde  $I_{\lambda}$  es la intensidad de la radiación de longitud de onda  $\lambda$  que emerge de la fibra sensora en presencia de formaldehído,  $I_{\lambda,0}$  es la intensidad de la radiación de longitud de onda  $\lambda$  que emerge de la fibra sensora en ausencia de formaldehído,  $I_{\lambda,b}$  es la señal de fondo del detector óptico de la luz, a la longitud de onda  $\lambda$ . Con objeto de mejorar la relación señal/ruido, se ha utilizado (y representado) la medida de la absorbancia integrada en la región de la banda de absorción del aducto del formaldehído con la leucofucsina:

$$A = \sum_{500}^{650} A_{\lambda}$$

25 Para comprobar la reversibilidad del sistema y la respuesta a 1,5 ppm de formaldehído en fase gas, suministrado durante 24 min a un caudal de  $1,04 \mu\text{g L}^{-1} \text{s}^{-1}$ , se llevaron a cabo nuevos experimentos alternando el suministro de gas contaminado con formaldehído, con gas exento de formaldehído, en ambos casos saturados de agua (ya que el formaldehído se genera a partir de una solución comercial del mismo en agua). Los resultados se muestran en la figura 7.

30 Puede observarse que, tras los primeros dos ciclos de equilibrado del recubrimiento de la fibra que contiene el indicador, los posteriores son considerablemente estables, proporcionando medidas en continuo del contenido del contaminante en la fase gaseosa que, además, pueden revertirse rápidamente al estado inicial (tanto más rápidamente cuanto más alejada se encuentra la medida del punto de saturación del sensor).

**REIVINDICACIONES**

1. Fibra óptica con un elemento sensor que consiste en un recubrimiento modificado que comprende al menos un polímero orgánico y un elemento indicador sensible a aldehídos.
- 5 2. Fibra óptica con un elemento sensor según la reivindicación 1 donde el polímero orgánico es un polímero orgánico de intercambio iónico.
3. Fibra óptica con un elemento sensor según las reivindicaciones 1 o 2 donde el polímero orgánico es un polímero orgánico perfluorado.
4. Fibra óptica con un elemento sensor según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 donde el polímero orgánico es un copolímero de ácido perfluorosulfónico y poli(tetrafluoroetileno) (PTFE).
- 10 5. Fibra óptica con un elemento sensor según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 donde elemento indicador sensible a aldehídos es un indicador cromóforo.
6. Fibra óptica con un elemento sensor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde elemento indicador sensible a aldehídos es leucofucsina.
- 15 7. Fibra óptica con un elemento sensor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el elemento sensor está presente a lo largo de toda la fibra óptica.
8. Fibra óptica con un elemento sensor según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 donde el elemento sensor está presente en una o varias partes de la fibra óptica.
9. Fibra óptica con un elemento sensor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la fibra óptica es de plástico.
- 20 10. Procedimiento de fabricación de las fibras ópticas con un elemento sensor que se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 que comprende las etapas de:
  - a) retirada del recubrimiento original de la fibra óptica original o alternativamente, empleo de fibras ópticas originales sin recubrimiento original, o alternativamente, empleo de la fibra óptica original sin eliminar su recubrimiento original,
  - 25 b) recubrir el exterior de la fibra óptica de la etapa a) con el polímero orgánico, e
  - c) inmovilizar el indicador sobre la fibra.
11. Procedimiento de fabricación de las fibras ópticas según la reivindicación anterior donde la fibra óptica original es de plástico.
- 30 12. Sensor óptico que comprende la fibra óptica definida en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, una fuente de excitación y un detector.
13. Uso del sensor óptico definido en la reivindicación anterior para detectar la presencia y/o determinar la concentración de un aldehído en un medio.
14. Uso del sensor óptico según la reivindicación anterior donde el aldehído que detecta el sensor se selecciona de entre los aldehídos volátiles.
- 35 15. Uso del sensor óptico según cualquiera de las reivindicaciones 13 o 14 donde el aldehído del que se detecta su presencia y/o determina su concentración se selecciona de entre formaldehído, acetaldehído y propionaldehído, preferiblemente el aldehído es formaldehído.
16. Uso del sensor óptico según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15 donde el medio en el que se detecta el aldehído es el aire o el agua.
- 40 17. Método de detección y/o cuantificación de un aldehído que comprende las etapas de:
  - a) proporcionar una luz incidente a la fibra óptica del sensor óptico definido en la reivindicación 12,
  - b) detectar la luz emergente de la fibra óptica con el detector del sensor óptico definido en la reivindicación 12, y
  - 45 c) correlacionar la intensidad de dicha luz emergente con la presencia y/o concentración del aldehído en el medio.

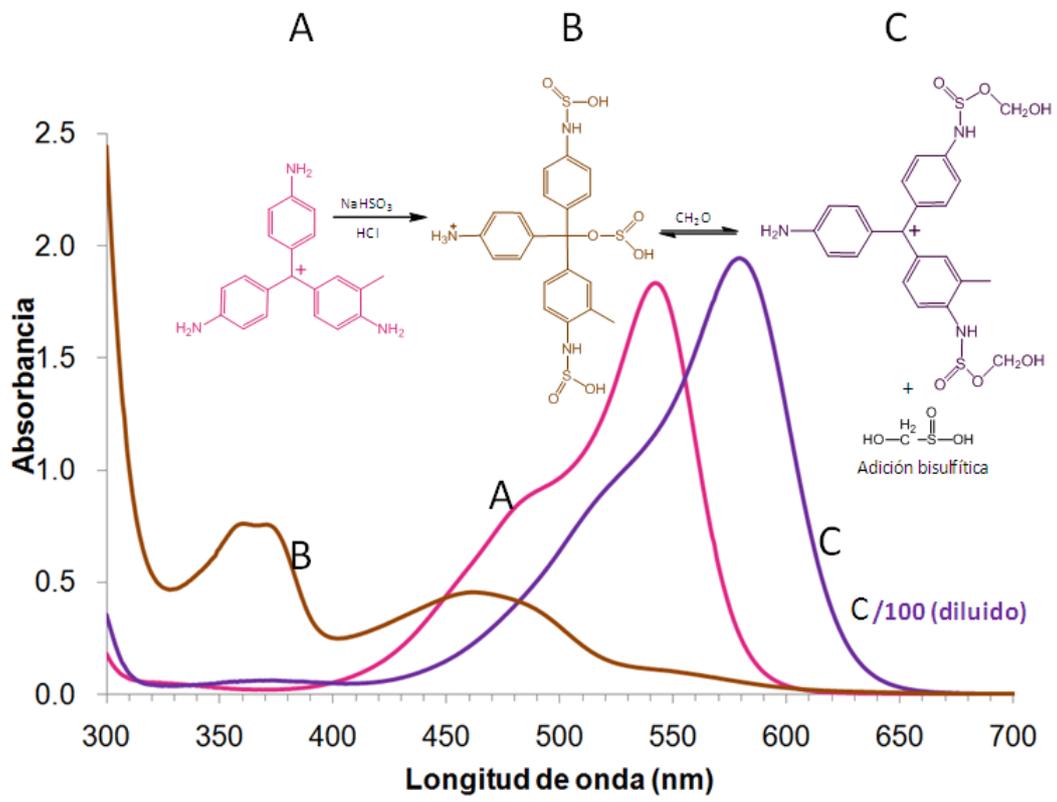


Fig. 1

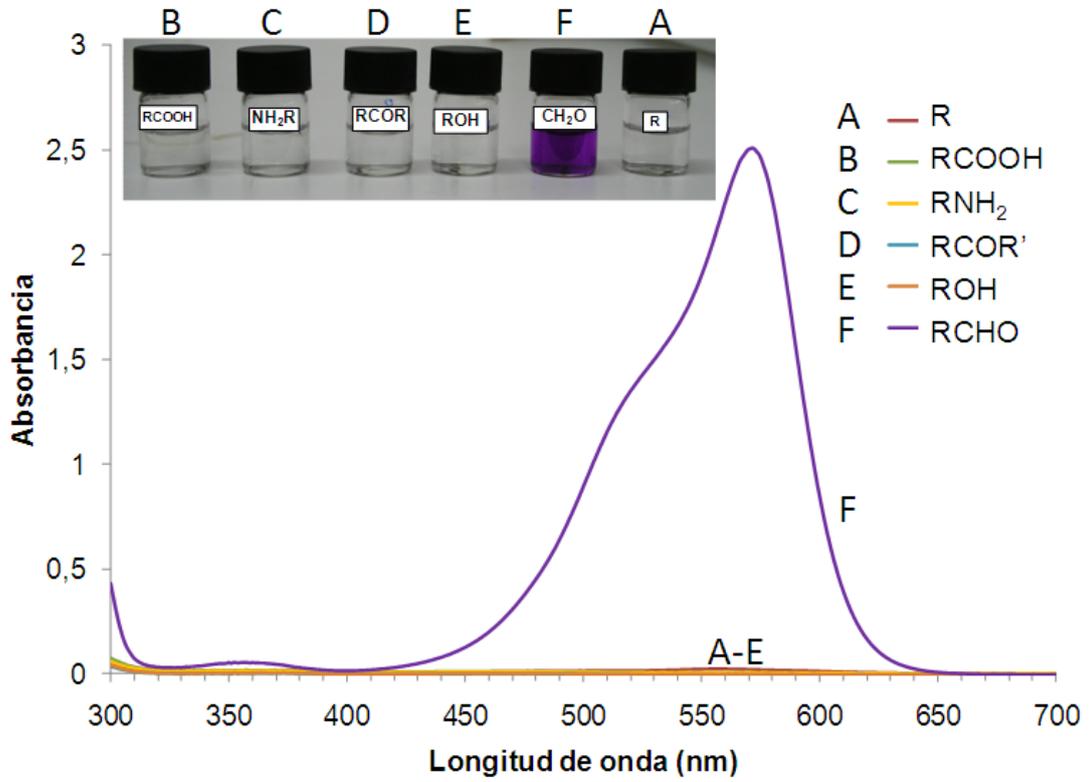


Fig. 2

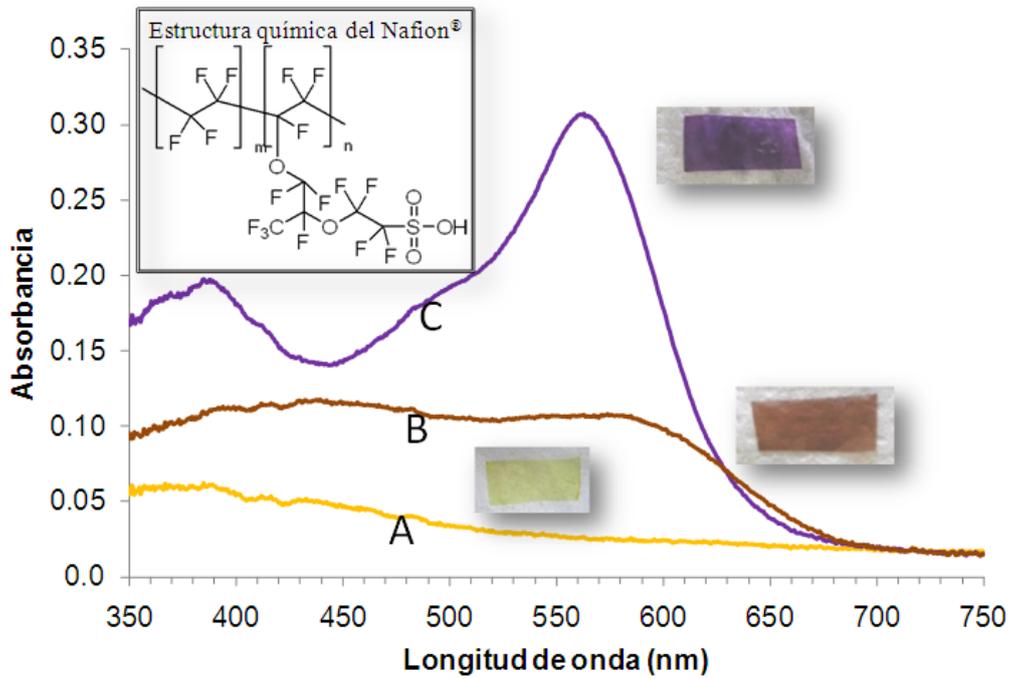


Fig. 3

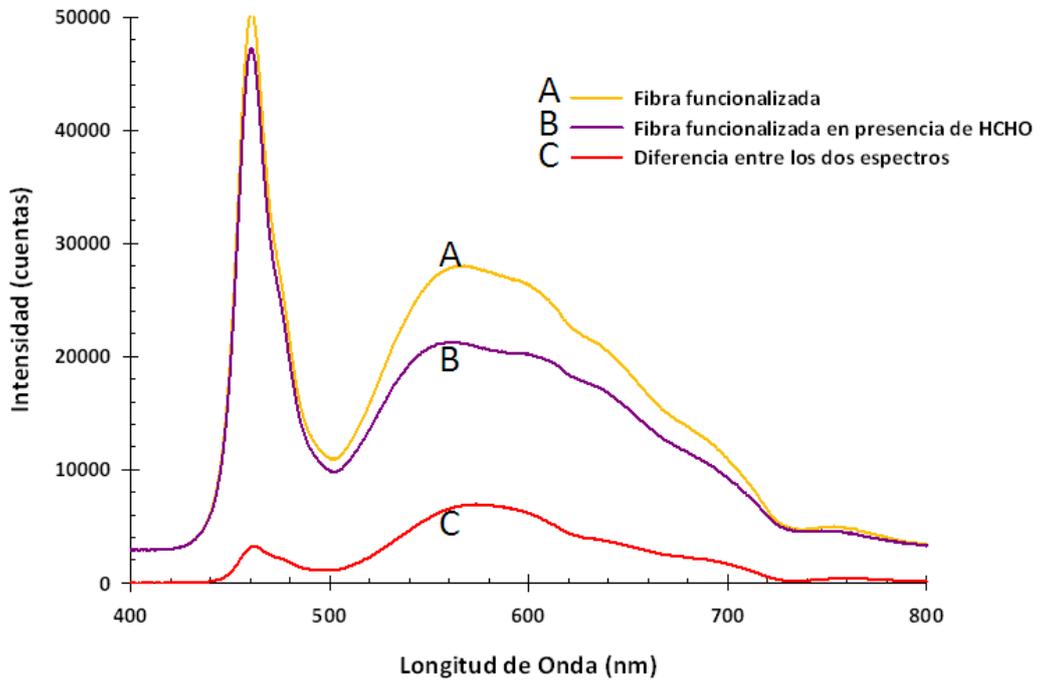


Fig. 4

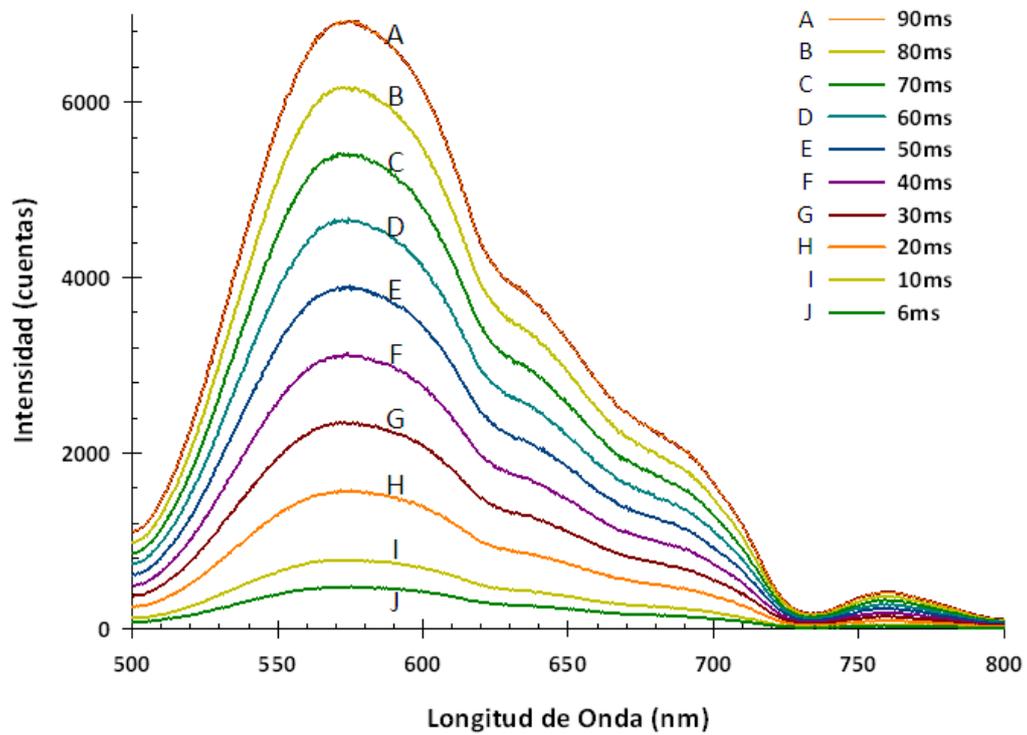


Fig. 5

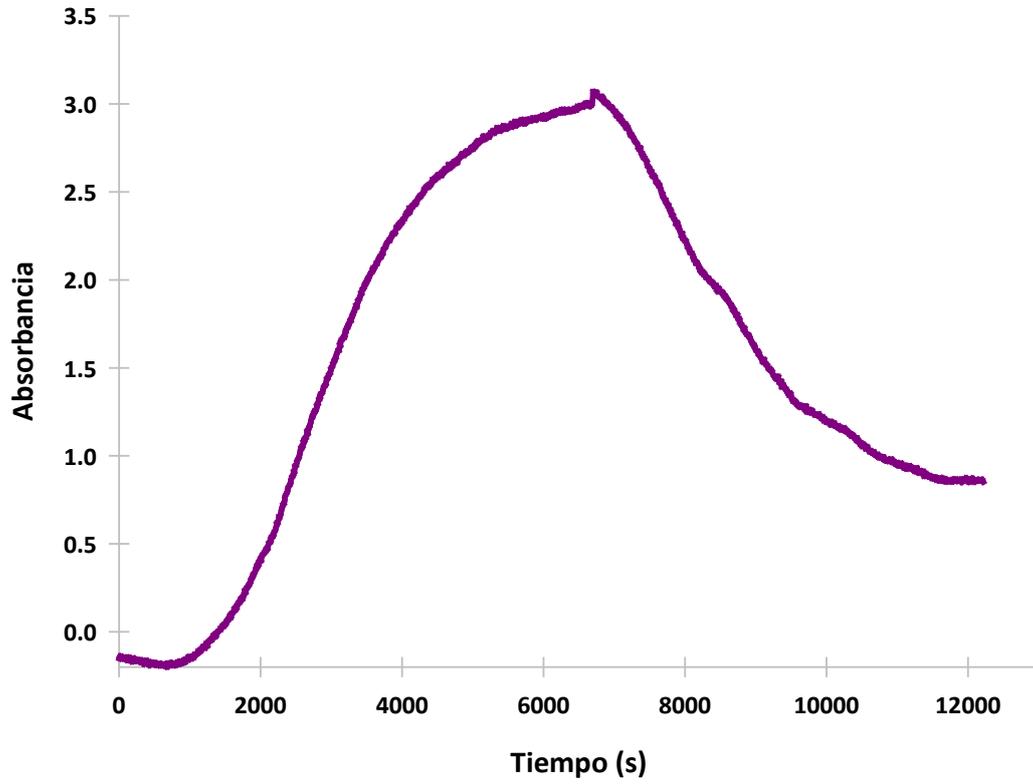


Fig. 6

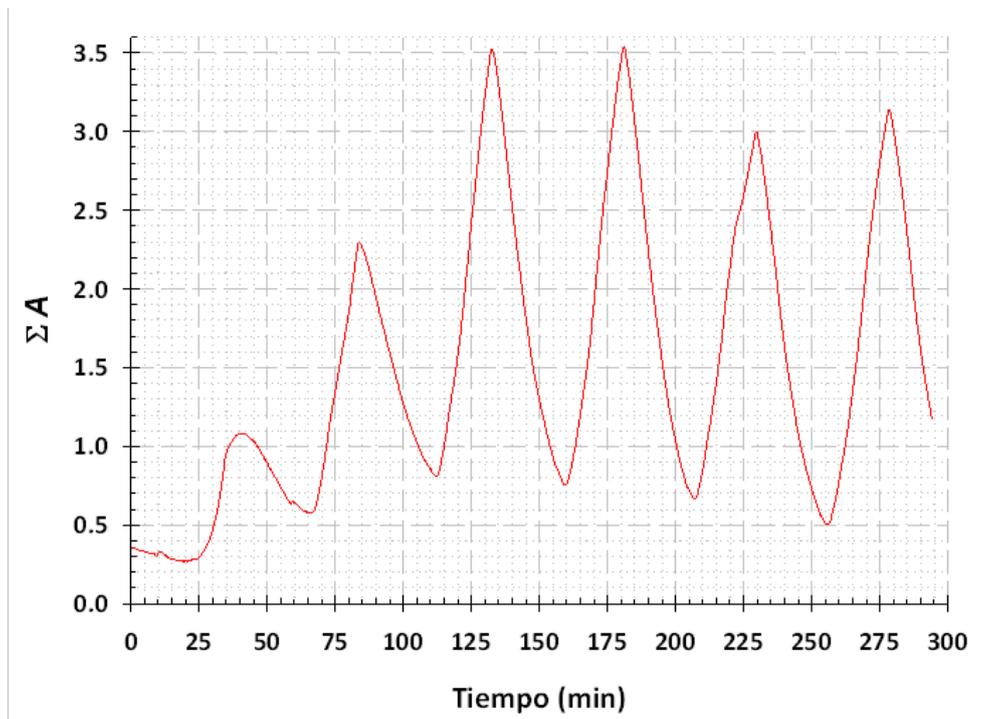


Fig. 7

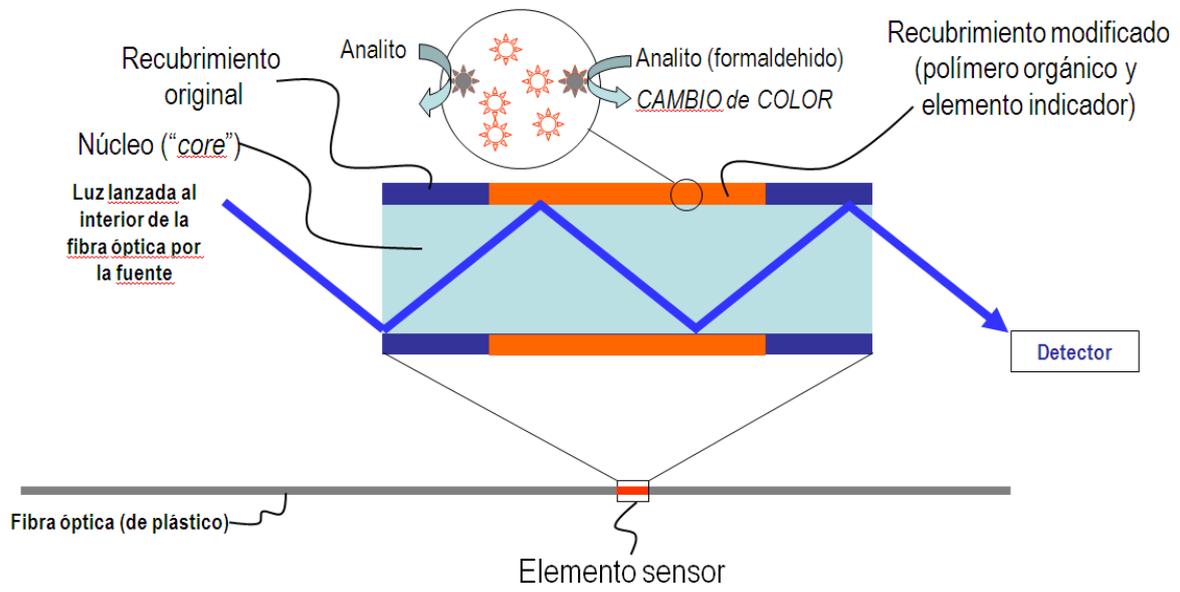


Fig. 8



- ②① N.º solicitud: 201230491  
 ②② Fecha de presentación de la solicitud: 30.03.2012  
 ③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **G01N21/77** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	BAKER, M.E.J. et al. Development of an Optical Formaldehyde Sensor Based on the Use of Immobilized Pararosaniline. Analyst 1994, Vol. 119, pp. 959-961. Ver página 959.	1-17
A	MILLER, H. H. et al. Fiber optic chemical sensors for industrial and process control. SPIE Fiber Optic and Laser Sensors IV 1986, Vol. 718, pp. 39-45. Ver página 43.	1-17
A	KUDO, H. et al. Fiber-optic biochemical gas sensor (bio-sniffer) for sub-ppb monitoring of formaldehyde vapor. Sensors and Actuators B: Chemical, Enero 2012, Vol. 161, pp. 486-492. Ver páginas 486, 487 y Figura 1.	1-17

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia  
 Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría  
 A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita  
 P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud  
 E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
12.07.2013

Examinador  
M. C. Bautista Sanz

Página  
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G01N

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, BD TXT, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 11.07.2013

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-17	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-17	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	BAKER, M.E.J. et al. Development of an Optical Formaldehyde Sensor Based on the Use of Immobilized Pararosaniline. Analyst, Vol. 119, pp. 959-961.	1994
D02	MILLER, H. H. et al. Fiber optic chemical sensors for industrial and process control. SPIE Fiber Optic and Laser Sensors IV, Vol. 718, pp. 39-45.	1986
D03	KUDO, H. et al. Fiber-optic biochemical gas sensor (bio-sniffer) for sub-ppb monitoring of formaldehyde vapor. Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 161, pp. 486-492.	Enero 2012

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es una fibra óptica con un elemento sensor que consiste en un recubrimiento modificado formado por un polimérico orgánico y un indicador de aldehídos así como el procedimiento de fabricación, el sensor óptico, sus usos y el método de detección y cuantificación de aldehídos mediante los mismos.

Los documentos D01 a D03, considerados el estado de la técnica más cercano, divulgan métodos de detección de aldehídos mediante fibras ópticas que llevan acopladas en su extremo un elemento sensor constituido por una membrana formada por un polímero orgánico modificado con un indicador de aldehídos. Así, por ejemplo, el indicador utilizado en el documento D01 es pararosanilina inmovilizada en una resina de intercambio iónico (página 959). En el documento D02 se divulga la utilización de los reactivos de Hantzsch (beta-dicetona y amina) en un gel de alcohol polivinílico (página 43) para monitorizar las emisiones de formaldehído. El documento D03 recoge un método de detección de formaldehído en forma de vapor por medida de la fluorescencia de dinucleótido de nicotinamida adenina (NADH) (páginas 486, 487, Figura 1).

Ninguno de dichos documentos D01-D03 ni cualquier combinación relevante de los mismos divulga ni dirige al experto en la materia hacia una fibra óptica que incorpore un elemento sensor formado por un polímero y un indicador de aldehídos que se presente en forma de recubrimiento, lo que proporciona un aumento del camino óptico de la onda evanescente y la consiguiente mejora del límite de detección del sensor.

En consecuencia, las reivindicaciones 1 a 17 cumplen con los requisitos de novedad y actividad inventiva (Art. 6.1. y 8.1. Ley 11/1986).