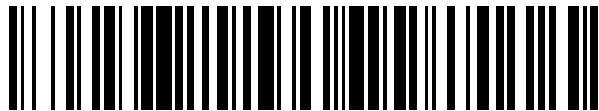


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 498 590**

21 Número de solicitud: 201330409

51 Int. Cl.:

**G01N 33/26** (2006.01)

**G01N 21/78** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**21.03.2013**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**24.09.2014**

71 Solicitantes:

**IBERDROLA GENERACIÓN, S.A.U. (100.0%)**  
**Plaza de Euskadi, nº 5**  
**48009 BILBAO (Bizkaia) ES**

72 Inventor/es:

**JIMÉNEZ CERVERA, Javier;**  
**GARCÍA HERNÁNDEZ, Marta y**  
**REMARTINEZ ZATO, M<sup>a</sup> Begoña**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE DETERMINACIÓN DE FURFURAL EN ACEITES DIELECTRICOS**

57 Resumen:

Procedimiento de determinación de furfural en aceites dieléctricos.

Esta invención se refiere a un procedimiento para la determinación y/o cuantificación de 2-furfuraldehído en aceite dieléctricos caracterizado porque dicha determinación y/o cuantificación se lleva a cabo mediante espectrofotometría UV-Visible.

ES 2 498 590 A1

Procedimiento de determinación de furfural en aceites dieléctricos

**DESCRIPCIÓN**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de determinación de furfural en aceites dieléctricos en transformadores. Por tanto, la invención se podría encuadrar en el campo de la industria energética.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

10

El sistema aislante de los transformadores está compuesto por el conjunto papel-aceite, que ha sido utilizado durante años debido a su excelente capacidad dieléctrico-refrigerante y a su bajo coste.

15

Los aceites minerales como fluidos aislantes y refrigerantes en transformadores y equipos eléctricos se presentan dentro de la tecnología actual como elementos a ser tenido en cuenta, pues las condiciones de operación de los equipos dependen en gran medida de su estado. Los aceites aislantes se degradan rápidamente por los esfuerzos térmicos y eléctricos que se generan en el transformador, dando lugar a

20 productos de descomposición, como son compuestos ácidos y lodos que se depositan sobre los devanados, disminuyendo su capacidad de intercambiar calor con el aceite y causando un incremento en la temperatura de trabajo del equipo. Estos aceites se pueden cambiar o someterse a procesos de regeneración de sus propiedades.

25

Sin embargo, la vida útil de los transformadores está directamente relacionada con la vida del aislamiento sólido. A diferencia del aceite, el papel de un transformador no se puede cambiar ni regenerar, por lo que el estado del papel se considera un factor crítico y que determina en última instancia el fin de la vida útil de un transformador.

30

Por este motivo, es esencial para el mantenimiento de un transformador conocer el grado de polimerización (DP, del inglés *Degree of Polymerisation*) del papel, parámetro directamente relacionado con su envejecimiento. Para determinar el DP de la celulosa a partir del papel sería necesario parar la actividad del transformador. Por lo tanto, este parámetro se determina de forma indirecta analizando ciertos parámetros

del aceite, del cual se puede extraer una muestra mientras el transformador continúa con su funcionamiento. Algunos productos de esta degradación son el agua y el CO<sub>2</sub>, pero estos no son productos exclusivos del papel sino que pueden estar presentes en el aceite por otros motivos. Otros productos son los derivados furánicos, que después  
5 de muchas investigaciones, se ha aceptado que provienen exclusivamente de la degradación del aislante sólido; aunque no se conoce muy bien su mecanismo de formación.

Actualmente la herramienta más utilizada para la determinación de estos compuestos  
10 furánicos es la cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC, del inglés *high-performance liquid chromatography*). Entre estos derivados se encuentran principalmente el 2-furfuraldehído (2-FAL), 5-hidroximetil-2-furfural (5-HMF) y el 5-metil-2-furfural (5-MEF), aunque también se suelen determinar otros como 2-furfurilalcohol (2-FOL) y 2-acetilfurano (2-ACF). La normativa para determinar estos  
15 compuestos es la UNE-EN 61198, utilizando una extracción líquido-líquido o sólido-líquido seguida de HPLC. Aunque por HPLC se determinan los 5 derivados furánicos mencionados, la normativa establece unos criterios generales de valoración del estado del aislamiento únicamente basados en la concentración y evolución con el tiempo del compuesto 2-FAL.

20

El procedimiento actual por HPLC presenta algunos inconvenientes. Principalmente, la técnica es complicada, por lo que se necesita personal cualificado e instrumentación específica para llevar a cabo el análisis, con los problemas de mantenimiento, formación y uso que conllevan.

25

#### DESCRIPCION DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento de determinación de furfural en aceites dieléctricos en transformadores. Esta invención es un procedimiento alternativo  
30 para la detección de 2-FAL que tiene las siguientes ventajas respecto al método habitual por HPLC:

- El análisis se lleva a cabo utilizando un espectrómetro de UV-Vis, por lo que no es necesario emplear personal cualificado;

- la instrumentación es más resistente;
- el espectrofotómetro necesita menor mantenimiento que el cromatógrafo y su columna;
- permite obtener resultados en tiempos muy cortos;
- 5 - la cantidad de muestra requerida es menor;
- cumple con las condiciones necesarias para ser un método válido: es selectivo, preciso, repetible, el límite de cuantificación está muy por debajo de la concentración considerada como límite de alarma para considerar una degradación significativa en aislamiento sólido de transformadores de potencia, los resultados obtenidos mediante
- 10 este método son muy cercanos a los obtenidos mediante el método establecido por la normativa.

Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la determinación y/o cuantificación de 2-furfuraldehído en aceites dieléctricos

15 caracterizado porque dicha determinación y/o cuantificación se lleva a cabo mediante espectrofotometría UV-Visible.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un kit para la determinación de 2-furfuraldehído en aceites dieléctricos por el procedimiento tal y como se ha

20 descrito anteriormente que comprende:

- a) reactivo colorimétrico;
- b) cartuchos y fase estacionaria;
- c) disolventes para extracción en fase sólida.

25 Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso del kit tal y como se ha descrito anteriormente para la determinación y/o cuantificación de 2-furfuraldehído en aceites dieléctricos.

#### DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

30 Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la determinación y/o cuantificación de 2-furfuraldehído en aceites dieléctricos caracterizado porque dicha determinación y/o cuantificación se lleva a cabo mediante espectrofotometría UV-Visible.

Por "aceite dieléctrico" en el contexto de la invención se entiende como fluido (hidrocarburo) empleado como aislante y refrigerante en transformadores eléctricos. Los aceites dieléctricos para transformadores están principalmente formados por destilados de petróleo (fracciones nafténicas ligeras) y destilado ligero parafínico hidrotratado. Ejemplos no limitantes de aceite dieléctricos comerciales son Nytro Taurus, Repsol Centauro y SHELL, modelo DIALA B.

En una realización del primer aspecto de la presente invención, el procedimiento tal y como se ha descrito anteriormente caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- (a) extracción de 2-furfuraldehído del aceite dieléctrico;
- (b) adición de un reactivo colorimétrico a la fase acuosa de la etapa (a);
- (c) determinar la absorbancia de la disolución obtenida en la etapa (b) entre 400 nm y 600 nm.

Por "extracción" se entiende la separación de una o varias sustancias de una mezcla debido a su distinto grado de polaridad. En el contexto de la invención la extracción puede ser extracción líquido-líquido o extracción en fase sólida.

Un "reactivo colorimétrico" es uno o más compuestos que reaccionan con un analito dándole color, por lo que permite la cuantificación del analito por espectrometría UV-Vis.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el disolvente de extracción de la etapa (a) es acetonitrilo en agua, preferiblemente la proporción de acetonitrilo:agua está entre 8:1 y 1:8 y más preferiblemente entre 6:1 y 1:6.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la extracción de la fase (a) es una extracción líquido-líquido. Preferiblemente la proporción de acetonitrilo:agua está entre 4:1 y 1:4 y más preferiblemente entre 2:1 y 1:2. La elección de esta proporción se hace de forma que se extraiga la máxima cantidad de 2-FAL del aceite sin que se extraigan compuestos que puedan dar interferencias.

“Extracción líquido-líquido” consiste en la separación de los compuestos del seno de un líquido a otro inmiscible o parcialmente inmiscible con el primero. Con este método los compuestos de interés quedan solubilizados en una de las fases, a la vez que pueden ser preconcentrados, mientras que los interferentes y/o matriz quedan en otra.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención para la extracción líquido-líquido, en la etapa (a) el aceite se mezcla en el embudo de decantación, de manera previa a la extracción con acetonitrilo-agua, con un disolvente con una solubilidad en agua a 20°C menor a 100 mg/l, preferiblemente menor a 60mg/l. La adición de este disolvente minimiza la turbidez de la fase polar en la extracción. Preferiblemente el disolvente es un C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> alcano, más preferiblemente es un alcano seleccionado de entre n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano y n-nonano y aún más preferiblemente el disolvente es n-heptano.

15

Un compuesto con una “solubilidad en agua a 20°C menor a 100 mg/l” quiere decir que a 20°C en un litro de agua se solubilizarían 100 miligramos o menos de dicho compuesto.

Por C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> alcano se entiende compuestos formados una cadena hidrocarbonada de 4 a 10 átomos de carbono de fórmula C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>. Ejemplos no limitantes de C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> alcanos son n-butano, metilpropano, n-pentano, 2-metilbutano, etilpropano, n-hexano, 2,2-dimetilbutano, 3-metilpentano, 2,3-dimetilbutano, heptano, 2,4-dimetilpentano, 2,3-dimetilpentano, 3-etilpentano, 2-metilhexano, 3-metilhexano, 2,2,3-trimetilbutano, octano, nonano y decano.

25

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la extracción es una extracción en fase sólida. Aunque ambas extracciones son métodos válidos, preferiblemente la extracción es una extracción en fase sólida, ya que es más sencilla, requiere menor tiempo y se requiere menor cantidad de muestra.

30

“Extracción en fase sólida” consiste en la retención de analitos de una muestra líquida sobre una superficie de un sólido o fase estacionaria. El componente o componentes retenidos quedan preconcentrados sobre el sólido y a la vez separados del resto de

componente de la muestra. Al cambiar el medio, es decir, al cambiar el disolvente de lavado por un eluyente (en el contexto de la invención por eluyente se entiende el disolvente de extracción) los componentes retenidos se solubilizan de nuevo obteniéndose una disolución que comprende los componentes previamente retenidos.

5

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, en la extracción en fase sólida de la etapa (a) la fase estacionaria se selecciona de entre sílice o sílice funcionalizada con grupos diol, preferiblemente la fase estacionaria es sílice funcionalizada con grupos diol. La sílice funcionalizada con grupos diol proporciona buena selectividad sin una retención excesiva, ya que el enlace de hidrógeno con la capa diol no es tan fuerte como el de los silanol de la superficie de la sílice. El sílice retiene con mayor fuerza el 2-FAL, lo que conlleva la posibilidad de no eluir el compuesto de interés al 100% en la fase posterior (para los volúmenes y proporciones de disolvente de extracción utilizados). Por ello se utiliza, preferiblemente la sílice funcionalizada con grupos diol. El volumen del cartucho (recipiente donde se contiene la fase estacionaria) y masa de fase estacionaria se deben elegir en función de la cantidad de muestra a utilizar y la sensibilidad que se desea obtener.

10

15

Por "fase estacionaria" en el contexto de la invención se entiende la sustancia que está fija en una posición en el procedimiento de la cromatografía.

20

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, en la extracción en fase sólida de la etapa (a) hay un paso previo de lavado de la muestra con un disolvente con una solubilidad en agua a 20°C menor a 100 mg/l, preferiblemente menor a 60mg/l. Este lavado elimina otros compuestos presentes en el aceite y que pueden interferir en la determinación de 2-FAL por UV-Vis. Preferiblemente el disolvente es un C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> alcano, más preferiblemente es un alcano seleccionado de entre n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano y n-nonano y aún más preferiblemente el disolvente es n-heptano.

25

30

Este lavado es previo a la extracción con acetonitrilo en agua. Es decir, en primer lugar, hay un paso de lavado de la muestra con el disolvente con una solubilidad en agua a 20°C menor a 100mg/l, y posteriormente, se llevaría a cabo la elución de los compuestos de interés mediante el uso del disolvente de extracción, es decir, de

acetonitrilo en agua.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, en la extracción de la etapa (a) el disolvente de extracción es acetonitrilo:agua en proporción 1:4 a 1:1.

5

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la proporción en volumen de aceite dieléctrico:disolvente de extracción en la etapa (a) es de 5:1 a 1:1. Esta elección depende de la preconcentración y la sensibilidad que se quiera conseguir.

10

En otra realización del primer aspecto de la presente invención el reactivo colorimétrico de la etapa (b) comprende una amina aromática seleccionada de anilina, o-toluidina, m-toluidina, p-toluidina y 2,4,6-trimetilanilina.

15

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el reactivo colorimétrico de la etapa (b) comprende anilina, preferiblemente el reactivo colorimétrico comprende entre un 5% y un 20% en volumen de anilina.

20

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el reactivo colorimétrico comprende entre un 10% y un 30% de dimetilsulfóxido. El dimetilsulfóxido acelera la reacción de derivatización de 2-FAL con anilina. La reacción de 2-furfural con aminas en ácido acético es muy utilizada en bibliografía, tanto para determinar furfural como para determinar las aminas. En otra realización del primer aspecto de la presente invención el reactivo colorimétrico además comprende un ácido orgánico, preferiblemente ácido acético, más preferiblemente entre un 50% y un 85% de ácido acético.

25

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la proporción en volumen de la amina aromática de la etapa (b) con respecto al aceite dieléctrico utilizado en la etapa (a) es 1:4 a 1:50.

30

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la etapa (c) se lleva a cabo de 1 a 600 segundos tras la adición del reactivo colorimétrico de la etapa (b), preferiblemente de 100 a 450 segundos. Estos intervalos de tiempo son los óptimos en



los que se obtiene el máximo de absorbancia y presenta estabilidad.

Preferiblemente en la etapa (c) se mide la absorbancia entre 500 nm y 550 nm, más preferiblemente a 520nm. A 520 nm se encuentra el máximo de absorbancia del  
5 compuesto coloreado formado.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la concentración de 2-furfuraldehído en el aceite dieléctrico es menor a 5 mg/l. Concentraciones mayores hacen que la señal obtenida sea demasiado elevada, produciendo saturación en el  
10 equipo espectrofotométrico, por lo que es recomendable hacer una dilución previa.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un kit para la determinación de 2-furfuraldehído en aceites dieléctricos por el procedimiento tal y como se ha descrito anteriormente que comprende:

- 15 a) reactivo colorimétrico;  
b) cartuchos y fase estacionaria;  
c) disolventes para extracción.

En una realización del segundo aspecto de la presente invención, el kit además  
20 comprende disoluciones estándar de aceites dieléctricos dopados con diferentes cantidades de 2-furfuraldehído de 0 mg/l a 5 mg/l.

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, el reactivo colorimétrico se prepara in situ mezclando una amina aromática con una mezcla de  
25 disolventes, preferiblemente la mezcla de disolventes comprende dimetilsulfóxido y ácido acético.

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, los disolventes para extracción en fase sólida comprenden n-heptano, acetonitrilo y agua.

30

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso del kit tal y como se ha descrito anteriormente para la determinación y/o cuantificación de 2-furfuraldehído en aceites dieléctricos.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

#### DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Fig. 1. Representa la reacción de derivatización entre un compuesto furánico y la anilina; a) R=H (2-FAL); b) anilina; c) producto derivatizado coloreado.

Fig. 2. Representa dos rectas de calibración para la extracción líquido-líquido. A: Absorbancia; C: concentración en mg/l; i: de 0 a 2 mg/l; ii: de 2 a 5 mg/l.

15

Fig. 3. Representa dos rectas de calibración para la extracción en fase sólida. A: Absorbancia; C: concentración en mg/l; i: de 0 a 2 mg/l; ii: de 2 a 5 mg/l.

Fig. 4. Barrido de absorbancia de 4 aceites dieléctricos. A: Absorbancia, C0-D: aceite nuevo dopado con 1mg/l de 2-FAL; C2: aceite con índice de coloración 2, sin 2-FAL; C4: aceite con índice de coloración 4, sin 2-FAL; C6: aceite con índice de coloración 6, sin 2-FAL; i: extracción líquido-líquido; ii: extracción en fase sólida.

20

#### EJEMPLOS

25

##### **Ejemplo 1. Preparación de disoluciones estándar.**

Para poder realizar una recta de calibrado es necesario preparar disoluciones de aceites dieléctricos dopados con 2-FAL.

30

Previamente, se preparó una disolución patrón madre de aceite dieléctrico con 50 mg/L de concentración de 2-FAL puro en aceite nuevo. A partir de ésta se prepararon distintas disoluciones patrón, diluyendo alícuotas en aceite nuevo o envejecido en el laboratorio.

Para realizar las rectas de calibrado se diluyeron diferentes alícuotas, de una disolución madre, en aceite nuevo, obteniendo patrones en dos rangos de concentración, de 0 a 2 mg/l y de 2 a 5 mg/l, con los que se realizaron las rectas de calibración. Estas se utilizaron después para analizar aceites envejecidos en laboratorio, tanto dopados como sin 2-furfuraldehído, y aceites de campo.

Efecto de la coloración por la degradación térmica

Los aceites dieléctricos de los transformadores en servicio sufren un aumento de su coloración con la oxidación. Dada esta problemática, y para poder estudiar la posible interferencia de la coloración en la determinación de 2-FAL se prepararon diferentes aceites patrón con diferentes coloraciones.

Para ello se degradó aceite nuevo en presencia de cobre a 120°C-140°C en la estufa. El tiempo de degradación térmica fue distinto en función del índice de coloración que se deseaba obtener. Obviamente, las muestras que presentan mayor coloración son las que han sufrido una mayor degradación por oxidación. Los polímeros de degradación del aceite (aglomeraciones de partículas de micra), que interfieren en el método de análisis, se separaron por filtración de todas las muestras de aceite antes de su uso en la preparación de las disoluciones estándar.

Se prepararon los siguientes patrones con distinto índice de coloración según degradación.

25

Tabla 1. Índice de coloración y tiempo de degradación forzada.

Color	1	2	3	4	5	6
Tiempo (días)	2	4	6	8	10	12

El índice de coloración se determinó mediante un colorímetro según la norma UNE21-320-89, utilizando un colorímetro *Lovibond* y vidrios de colores normalizados.

30

Estos aceites dieléctricos coloreados por degradación se analizaron sin 2-FAL o dopados con diferentes cantidades de 2-FAL para hacer un estudio de las interferencias.

5 **Ejemplo 2. Extracción líquido-líquido de 2-FAL.**

Tanto para una disolución estándar como para una muestra real, se mezclaron en un embudo de decantación 10 ml de aceite con 5 ml de heptano y 3 ml de acetonitrilo:agua 1:1, se agitó la mezcla y se dejó en reposo hasta que se separaron  
10 las dos fases.

Como se muestra en el ejemplo comparativo 6, cuando se utiliza como fase extractora 100% acetonitrilo se obtuvieron interferencias en relación al índice de coloración.

15 **Ejemplo 3. Extracción en fase sólida de 2-FAL.**

Tanto para una disolución estándar como para una muestra real, se utilizaron cartuchos de extracción con fase estacionaria sílice funcionalizada con grupos diol llevando a cabo las siguientes etapas:  
20

- Acondicionamiento del cartucho: se hicieron pasar 3ml de n-heptano (este no debe secarse antes de la siguiente etapa).
- Introducción de muestra: se mezcló el aceite a analizar con n-heptano al  
25 50% en volumen (asegurar su homogenización) y 5ml de la mezcla se pasó por el cartucho de extracción a un flujo de 2 ml/min aproximadamente aplicando un ligero vacío.
- Lavado: se pasaron 2 fracciones de 3ml de n-heptano por el cartucho  
30 para eliminar cualquier resto de aceite y algunas interferencias. Después se dejó secar el cartucho haciendo vacío durante 7-8 minutos.
- Elución: se eluyó el compuesto de interés con 1,5 ml de fase acuosa, formada por acetonitrilo:agua en proporción 3:7.

#### **Ejemplo 4. Determinación colorimétrica.**

El extracto acuoso obtenido en cualquiera de las extracciones de los ejemplos 2 o 3 se  
5 mezcló con el reactivo colorimétrico y se midió la absorbancia a 520 nm entre los tres  
y los 4 minutos y medio de haber realizado la mezcla, ya que existe un  
comportamiento cinético para esta reacción, teniendo el máximo de absorbancia a  
este tiempo. La reacción de derivatización se ilustra en la figura 1.

10 El reactivo colorimétrico se preparó mediante una dilución 70% de ácido acético, 20%  
de dimetilsulfóxido y 10% de anilina. Su preparación debe llevarse a cabo en hielo o  
agua fría, ya que se trata de una reacción exotérmica. Este reactivo se almacenará a  
temperatura ambiente un máximo de tres días, pasado este tiempo se debe preparar  
de nuevo. Las proporciones de los tres reactivos pueden variar pero varían también la  
15 cinética y sensibilidad de la reacción; por lo tanto los análisis de los patrones para  
calibrados y las muestras reales se lleven a cabo en las mismas condiciones. Las  
proporciones aquí utilizadas son proporciones con las que se obtuvieron los mejores  
resultados cinéticos y de sensibilidad.

20 La anilina reacciona con el 2-FAL formando un compuesto rosa (c en la Fig. 1).

Para la determinación colorimétrica del 2-FAL se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis  
(*Shimadzu*, modelo UV 1700).

25 Con el fin de ver a qué longitud de onda el producto presentaba una absorción  
máxima, se realizó un barrido en la zona visible (300-600nm). Se observó que a  
520nm presentaba el máximo. Por otro lado, debido a su inestabilidad, fue necesario  
realizar una curva cinética a 520 nm para delimitar el intervalo de tiempo de absorción  
máximo en el cual nuestro producto era estable. Se vio que para un periodo de entre 3  
30 y 4,5 minutos después de la reacción, el compuesto era estable.

#### **Ejemplo 5. Parámetros de validación de los métodos**

Selectividad: Con estos procedimientos no existen interferencias a la longitud de onda

de 520 nm, incluso para aceites con elevado índice de coloración. Es decir, la coloración del aceite no supone ninguna interferencia a la hora de determinar la concentración de 2-FAL por el procedimiento de la invención. Además, se estudió la posible interferencia de otros furanos en la cuantificación de 2-FAL, concluyendo que  
 5 estos no reaccionan con anilina de la misma forma que el compuesto de interés.

Calibrado y linealidad: Se han obtenido dos rectas de calibrado para cada modo de extracción, una en el margen de concentraciones de 0 a 2 mg/l de 2-FAL y otra de 2 a 5 mg/l (fig. 2 y 3). Las rectas se obtuvieron a partir de aceite nuevo, siendo lineales en  
 10 estos márgenes, obteniendo coeficientes de regresión superiores a 0,99. No se realizaron calibrados para concentraciones mayores debido a que la señal obtenida es demasiado elevada, produciendo saturación en el equipo espectrofotométrico. Por lo tanto, si se necesita analizar muestras con concentraciones mayores será necesario diluirlas o en el caso de la extracción en fase sólida, pasar por el cartucho de  
 15 extracción en fase sólida un volumen menor al utilizado en condiciones normales. Con estos calibrados se relaciona la respuesta de absorbancia con la concentración de una muestra desconocida mediante la Ley de Lambert-Beer:  $A = \epsilon \cdot l \cdot C$  ( $\epsilon$ : coeficiente de absorptividad,  $l$ : camino óptico,  $c$ : concentración de la especie absorbente).

20 Límite de detección y límite de cuantificación: Se calcularon a partir de la siguiente fórmula:

$$Y_L = \hat{Y}_{\text{blanco}} + k \cdot SD_{\text{blanco}} \quad (1)$$

25 o lo que es lo mismo

$$C_L = k \cdot SD_{\text{blanco}} / m \quad (2)$$

donde  $Y_L$  es la señal para los distintos límites;  $C_L$  es la concentración para los límites;  
 30  $\hat{Y}$  es la señal media de los blancos;  $SD$  es la desviación estándar;  $m$  es la pendiente del calibrado y  $k$  es un factor de probabilidad. Mientras que para LOQ (del inglés, *Limit Of Quantification*) el valor de  $k$  es 10, para el LOD (del inglés, *Limit of Detection*) es  $K = 3,3$ . El LOD se define como la menor concentración que puede ser distinguida entre el ruido, y el LOQ se define como la menor cantidad que se puede medir con precisión.

Se han calculado los límites midiendo 12 blancos de elevados índices de coloración (4, 5 y 6). Se han calculado la media y la desviación estándar de estos y se han obtenido los valores:

5

Tabla 2. Resultado de los límites de detección y cuantificación para ambos métodos.

Modo de extracción	LOD	LOQ
líquido-líquido	0,07 ppm	0,10 ppm
en fase sólida	0,06 ppm	0,10 ppm

Repetibilidad: Para determinar este parámetro se analizaron aceites con dos niveles de concentración, con 6 réplicas para cada uno. Y se calculó la desviación estándar relativa (coeficiente de variación).  $C.V\% = SD/media \times 100$ . Los datos obtenidos se muestran en las siguientes tablas.

10

15

Tabla 3A. Resultados de la repetibilidad para el método desarrollado con extracción líquido-líquido con dos niveles de concentración con seis réplicas cada uno.

Concentración (mg/L)	Media	Desviación estándar	Coeficiente de variación (%)
0,2	0,19	0,008	5
3	2,95	0,034	2

Tabla 3B. Resultados de la repetibilidad para el método desarrollado con extracción en fase sólida con dos niveles de concentración con seis réplicas cada uno.

20

Concentración (mg/L)	Media	Desviación estándar	Coeficiente de variación (%)
0,2	0,20	0,007	4
3	2,95	0,045	2

Se han obtenido coeficientes de variación de 5 o inferiores, por lo tanto este se puede

considerar que ambos métodos son repetibles.

Aplicabilidad. Veracidad: Para determinar la veracidad del método hemos utilizado aceites dopados en el laboratorio y aceites de campo, comparando los resultados de estos últimos con los resultados obtenidos por HPLC. En todos los casos se han hecho análisis por duplicado.

Las incertidumbres asociadas a los valores de concentración obtenidos, se han calculado mediante la desviación estándar del valor predicho por el calibrado y la *t-student* correspondiente para tener un nivel de confianza del 95% y el correspondiente grado de libertad.

Tabla 4A. Concentraciones obtenidas para aceites dopados, envejecidos en el laboratorio y en transformadores, con distintos índices de coloración por el método con extracción líquido-líquido.

Índice de coloración	2-FAL dopado (mg/l)	Resultado 2-FAL colorimetría (mg/l)
5	0,1	0,12 ± 0,05
5	0,2	0,22 ± 0,05
5	1,5	1,45 ± 0,05
5	3,0	2,9 ± 0,1
3	0,1	0,11 ± 0,05
3	0,2	0,22 ± 0,05

Tabla 4B. Concentraciones obtenidas para aceites dopados, envejecidos en el laboratorio y en transformadores, con distintos índices de coloración por el método con extracción en fase sólida.

Índice de coloración	2-FAL dopado (mg/l)	Resultado 2-FAL colorimetría (mg/l)
5	0,1	0,10 ± 0,05
5	0,5	0,47 ± 0,05



5	1,0	0,95 ± 0,05
5	1,5	1,48 ± 0,05
3,5	2,0	2,0 ± 0,1
3,5	4,0	4,1 ± 0,1

La siguiente tabla demuestra la veracidad del procedimiento de la invención con independencia del índice de coloración, comparando los resultados de colorimetría y los de HPLC (UNE-EN 61198)

5

Tabla 5. Concentraciones obtenidas para aceites dieléctricos de muestras reales con distintos índices de coloración por el método de extracción líquido-líquido y en fase sólida.

Índice de coloración	Resultados HPLC (ppm)	Resultados Colorimetría (ppm) Líquido-líquido	Resultados Colorimetría (ppm) Fase sólida
0,5	< 0,05	0 < 0,10	0 < 0,10
0,5	0,10 ± 0,01	0 < 0,10	0,11 ± 0,05
1,5	< 0,05	0 < 0,10	0 < 0,10
1,5	0,07 ± 0,01	0 < 0,10	0 < 0,10
1,5	0,09 ± 0,01	0 < 0,10	0,12 ± 0,05
1,5	1,01 ± 0,01	0,96 ± 0,05	1,01 ± 0,05
1,5	1,13 ± 0,01	1,02 ± 0,05	1,06 ± 0,05
2,5	< 0,05	0 < 0,10	0 < 0,10
2,5	0,05 ± 0,01	0 < 0,10	0 < 0,10
2,5	0,06 ± 0,01	0 < 0,10	0 < 0,10
2,5	0,13 ± 0,01	0,10 ± 0,05	0,13 ± 0,05
2,5	0,27 ± 0,01	0,22 ± 0,05	0,27 ± 0,05
2,5	0,39 ± 0,01	0,34 ± 0,05	0,37 ± 0,05
3,5	< 0,05	0 < 0,10	0 < 0,10
3,5	0,05 ± 0,01	0 < 0,10	0 < 0,10
3,5	0,10 ± 0,01	0,10 ± 0,05	0,12 ± 0,05
3,5	0,18 ± 0,01	0,17 ± 0,05	0,16 ± 0,05
3,5	0,23 ± 0,01	0,21 ± 0,05	0,21 ± 0,05
3,5	0,30 ± 0,01	0,22 ± 0,05	0,26 ± 0,05
3,5	0,30 ± 0,01	0,23 ± 0,05	0,28 ± 0,05
3,5	0,49 ± 0,01	0,44 ± 0,05	0,45 ± 0,05
3,5	0,60 ± 0,01	0,53 ± 0,05	0,59 ± 0,05
3,5	0,75 ± 0,01	0,77 ± 0,05	0,81 ± 0,05

3,5	1,06 ± 0,01	1,07 ± 0,05	1,02 ± 0,05
3,5	1,36 ± 0,01	1,26 ± 0,05	1,33 ± 0,05
3,5	2,42 ± 0,01	2,3 ± 0,1	2,4 ± 0,1
3,5	3,50 ± 0,01	3,2 ± 0,1	3,4 ± 0,1
4	0,13 ± 0,01	0 < 0,10	0,12 ± 0,05
4	0,14 ± 0,01	0 < 0,10	0,13 ± 0,05
4,5	< 0,05	0 < 0,10	0 < 0,10
4,5	0,09 ± 0,01	0,12 ± 0,05	0 < 0,10
4,5	0,11 ± 0,01	0,10 ± 0,05	0,11 ± 0,05
4,5	0,13 ± 0,01	0,10 ± 0,05	0,15 ± 0,05
4,5	0,29 ± 0,01	0,30 ± 0,05	0,25 ± 0,05
4,5	0,37 ± 0,01	0,35 ± 0,05	0,27 ± 0,05
4,5	0,46 ± 0,01	0,43 ± 0,05	0,36 ± 0,05
4,5	1,35 ± 0,01	-	1,52 ± 0,05
4,5	1,77 ± 0,01	0,74 ± 0,05	1,80 ± 0,05
4,5	1,77 ± 0,01	0,75 ± 0,05	1,81 ± 0,05
4,5	2,39 ± 0,01	2,3 ± 0,1	2,4 ± 0,1
4,5	6,59 ± 0,01	6,5 ± 0,1	6,4 ± 0,1
5,5	0,22 ± 0,01	0,20 ± 0,05	0,20 ± 0,05
6,5	0,32 ± 0,01	0,29 ± 0,05	0,25 ± 0,05

En esta tabla se puede apreciar que los valores obtenidos por UV-Vis son comparables a obtenidos por HPLC, con independencia del índice de coloración del aceite dieléctrico. Es decir, la extracción tanto líquido-líquido como en fase sólida de 2-FAL de aceites dieléctricos, seguida de una determinación por UV-Vis, es un método analítico válido para determinar la degradación del papel en el sistema aislante de los transformadores que tiene grandes ventajas sobre la determinación por HPLC.

Aunque para ambas extracciones se consiguen buenos resultados, se considera que es más adecuado utilizar la extracción en fase sólida por las siguientes razones:

- es más sencilla;
- requiere menor tiempo, ya que se pueden hacer varias extracciones a la vez;
- en general, la cantidad de muestra requerida para la extracción en fase sólida es menor. Esto es debido a que de este modo se extrae el 100% de 2-furfuraldehído del aceite, mientras que con la extracción líquido-líquido no;

- en ocasiones, en la extracción líquido-líquido el extracto acuoso queda demasiado turbio, obligando a repetir la extracción.

5 **Ejemplo 6. Ejemplo comparativo: Extracción con 100% de acetonitrilo de aceites con diferentes índices de coloración.**

10 Se realizó un barrido de absorbancia en un rango de longitud de onda de 300 a 700 nm diferentes aceites dieléctricos en cuya extracción de 2-FAL (sólida o líquida) se ha utilizado acetonitrilo 100%.

15 En la figura 4, (i y ii) se puede observar la comparación entre el espectro de un aceite nuevo con 1mg/l de 2-FAL, para el que se ha hecho una extracción (líquido-líquido o en fase sólida) con 100% de acetonitrilo y unos aceites envejecidos en el laboratorio, sobre los que se ha llevado a cabo el mismo procedimiento de extracción, con diferentes índices de coloración pero sin 2-FAL (0 mg/l). Se puede observar que, con una extracción con el 100% de acetonitrilo, a medida que va aumentando el color van aumentando las interferencias a la longitud de onda de interés, 520 nm. En las tablas siguientes se muestran las concentraciones de 2-FAL a las que corresponden las absorbancias de las interferencias, es decir, los falsos positivos obtenidos.

20

Tabla 6A. Falsos positivos obtenidos en aceites envejecidos con una concentración de 2-FAL real de 0 mg/l con extracción líquido-líquido.

Índice de coloración	Concentración obtenida (falso positivo) (ppm)
2	0,23
4	0,56
6	0,99

25

Tabla 6B. Falsos positivos obtenidos en aceites envejecidos con una concentración de 2-FAL real de 0 mg/l con extracción en fase sólida.

Índice de coloración	Concentración obtenida (falso positivo) (ppm)
2	0,28
4	0,75
6	1,07

Se puede observar que tanto para el caso de la extracción líquido-líquido como para la extracción en fase sólida a medida que aumenta el índice de coloración también aumentan las interferencias cuando la extracción tiene lugar únicamente con acetoneitrilo.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la determinación y/o cuantificación de 2-furfuraldehído en aceites dieléctricos caracterizado porque dicha determinación y/o cuantificación se  
5 lleva a cabo mediante espectrofotometría UV-Visible.
2. Procedimiento según la reivindicación anterior caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
  - 10 (a) extracción de 2-furfuraldehído del aceite dieléctrico;
  - (b) adición de un reactivo colorimétrico a la fase acuosa de la etapa (a);
  - (c) determinar la absorbancia de la disolución obtenida en la etapa (b) entre 400 nm y 600 nm.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación anterior donde el disolvente de extracción de la etapa (a) es acetonitrilo en agua.
4. Procedimiento según la reivindicación anterior donde la proporción de acetonitrilo:agua está entre 8:1 y 1:8.  
20
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4 donde la extracción de la fase (a) es una extracción líquido-líquido.
6. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde la proporción acetonitrilo:agua  
25 está entre 4:1 y 1:4.
7. Procedimiento según la reivindicación anterior donde la proporción acetonitrilo:agua está entre 2:1 y 1:2.
- 30 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4 donde la extracción es una extracción en fase sólida.
9. Procedimiento según la reivindicación anterior donde en la extracción de la etapa (a) la fase estacionaria se selecciona de entre sílice o sílice funcionalizada con grupos

diol.

10. Procedimiento según la reivindicación anterior donde la fase estacionaria es sílice funcionalizada con grupos diol.

5

11. Procedimiento cualquiera de las reivindicaciones 8 o 10 donde en la extracción de la etapa (a) hay un paso previo de lavado de la muestra con un disolvente con una solubilidad en agua a 20°C menor a 100 mg/l.

10 12. Procedimiento según la reivindicación anterior donde el disolvente es un C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> alcano.

13. Procedimiento según la reivindicación anterior donde el disolvente es n-heptano.

15 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13 donde en la extracción de la etapa (a) el disolvente de extracción es acetonitrilo:agua en proporción 1:4 a 1:1.

20 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 14 donde la proporción en volumen de aceite dieléctrico:disolvente de extracción en la etapa (a) es de 5:1 a 1:1.

25 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 15 donde el reactivo colorimétrico de la etapa (b) comprende una amina aromática seleccionada de anilina, o-toluidina, m-toluidina, p-toluidina y 2,4,6-trimetilanilina.

17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 16 donde el reactivo colorimétrico de la etapa (b) comprende entre un 5% y un 20% en volumen de anilina.

30 18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 17 donde el reactivo colorimétrico además comprende entre un 10% y un 30% de dimetilsulfóxido.

19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 18 donde el reactivo colorimétrico además comprende entre un 50% y un 85% de ácido acético.

20. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 19 donde la proporción en volumen de la amina aromática de la etapa (b) con respecto al aceite dieléctrico utilizado en la etapa (a) es 1:4 a 1:50.
- 5
21. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 20 donde la etapa (c) se lleva a cabo de 1 a 600 segundos tras la adición del reactivo colorimétrico de la etapa (b).
- 10
22. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 21 en la etapa (c) se mide la absorbancia entre 500 y 550 nm.
23. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la concentración de 2-furfuraldehído en el aceite dieléctrico es menor a 5 mg/l.
- 15
24. Kit para la determinación de 2-furfuraldehído en aceites dieléctricos por el procedimiento de las reivindicaciones 1 a 23 que comprende:
- a) reactivo colorimétrico;
  - b) cartuchos y fase estacionaria;
  - 20 c) disolventes para extracción.
25. El kit según la reivindicación anterior que además comprende disoluciones estándar de aceites dieléctricos dopados con diferentes cantidades de 2-furfuraldehído de 0 mg/l a 5 mg/l.
- 25
26. El kit según cualquiera de las reivindicaciones 24 o 25 donde el reactivo colorimétrico se prepara in situ mezclando una amina aromática con una mezcla de disolventes.
- 30
27. El kit según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 26 donde los disolventes para extracción en fase sólida comprenden n-heptano, acetonitrilo y agua.
28. Uso del kit según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 27 para la determinación y/o cuantificación de 2-furfuraldehído en aceites dieléctricos.

FIG. 1

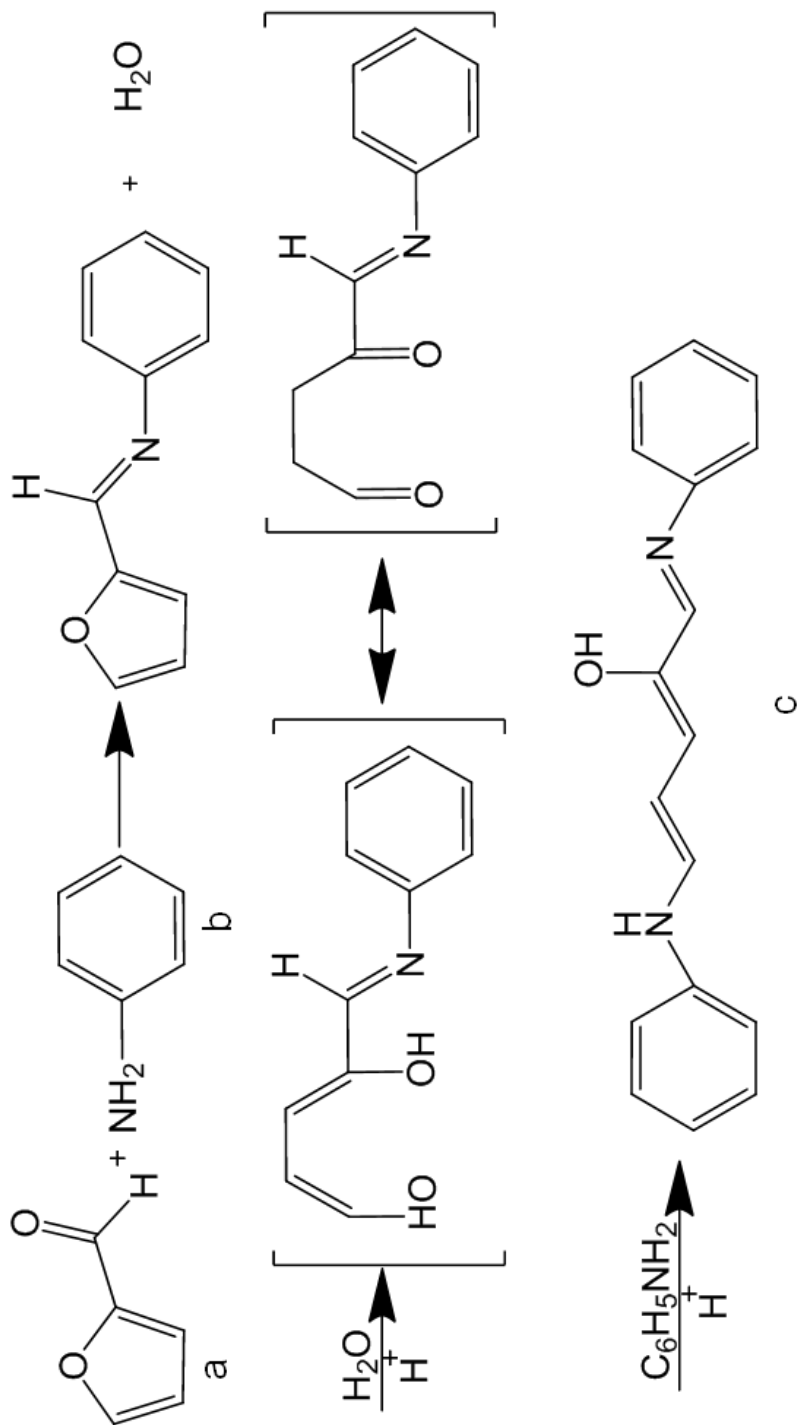
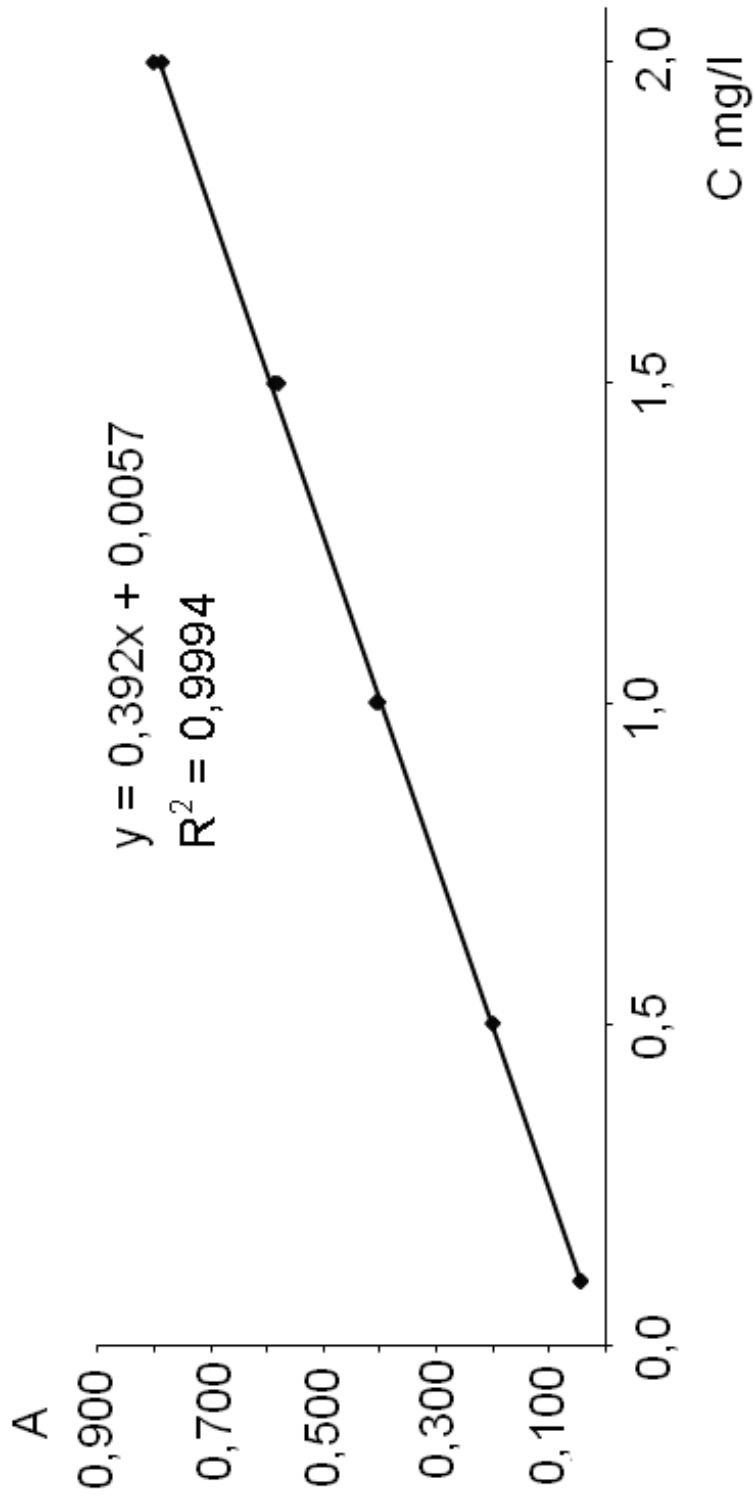




FIG.2

i



ii

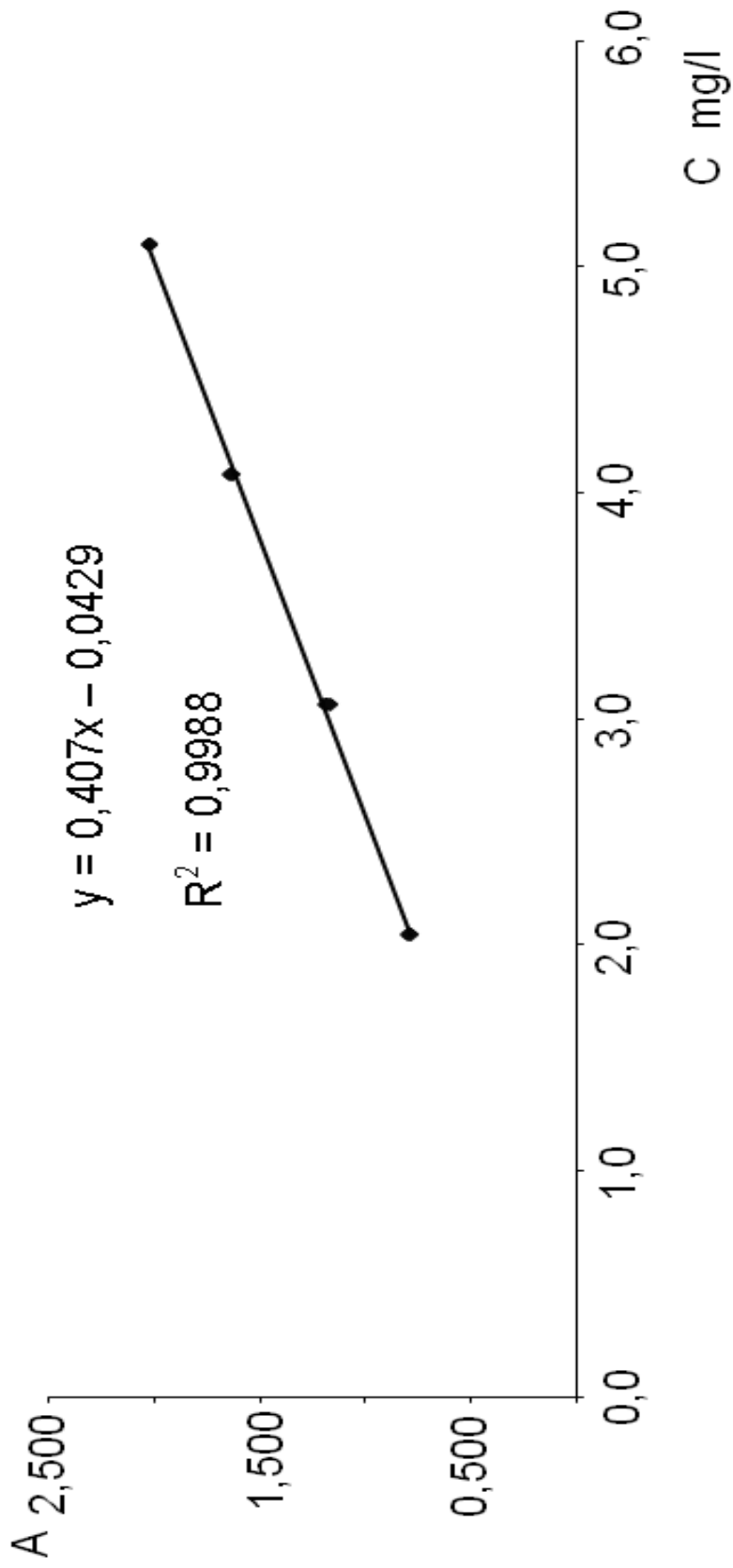
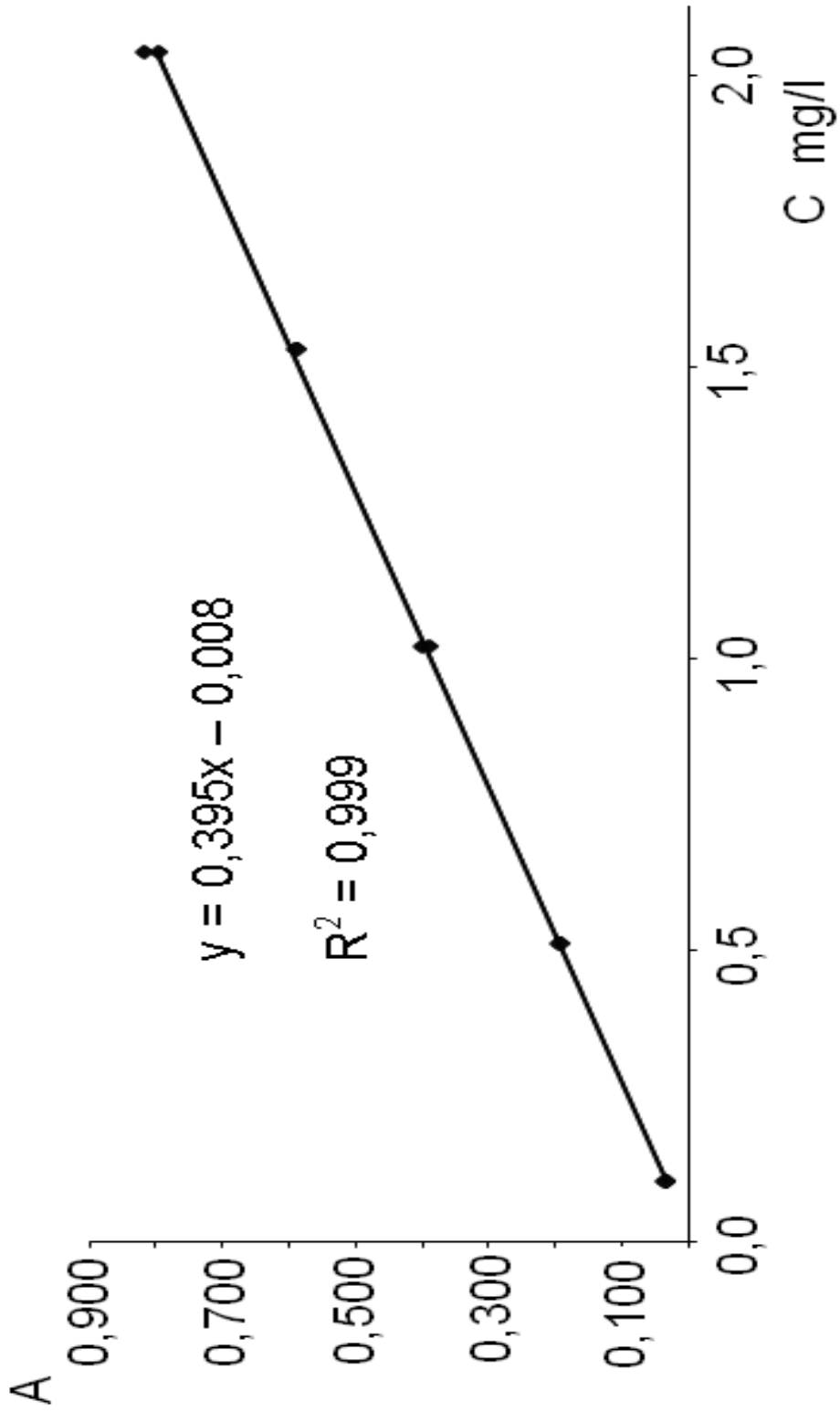
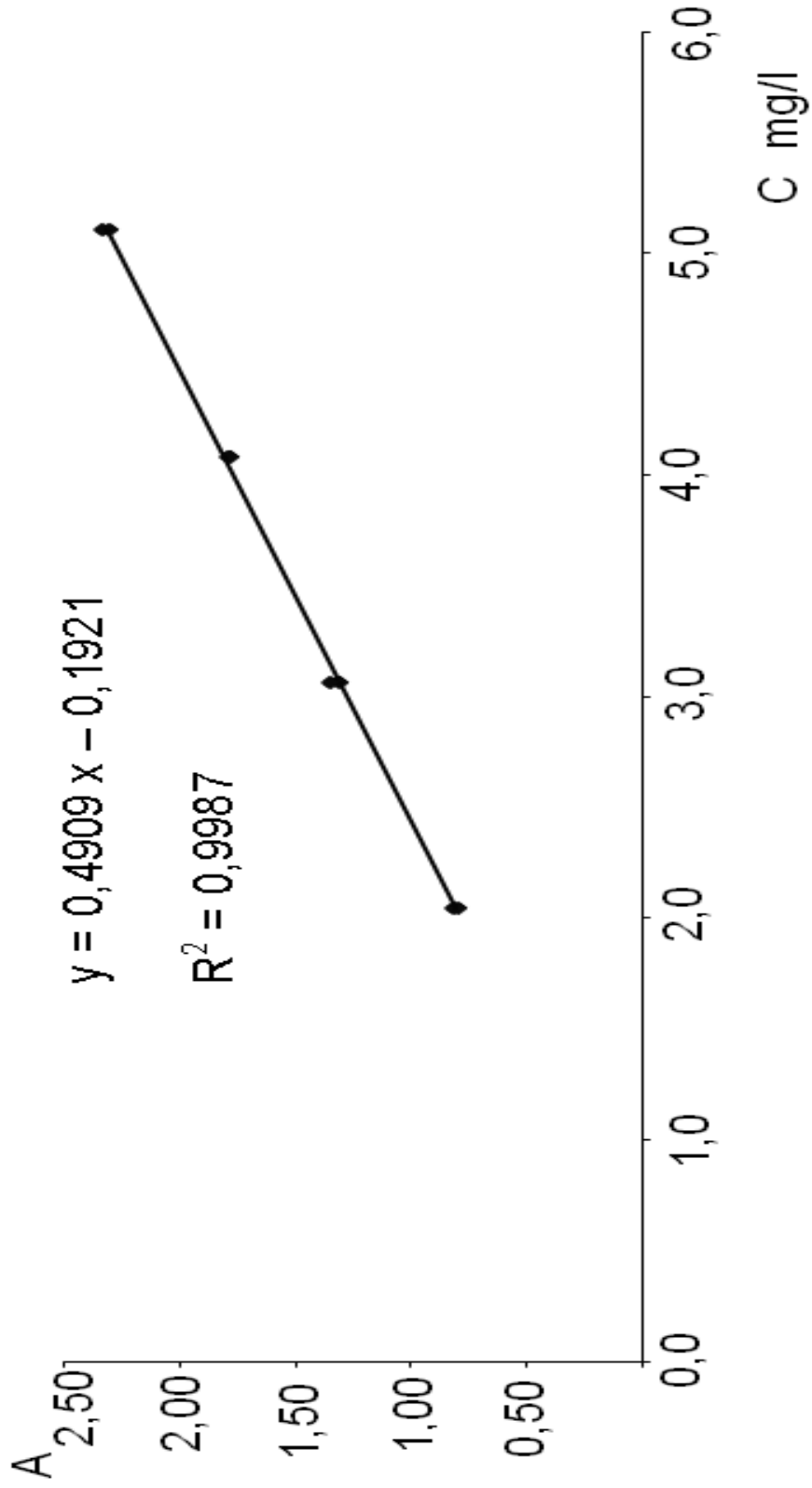


FIG.3

i

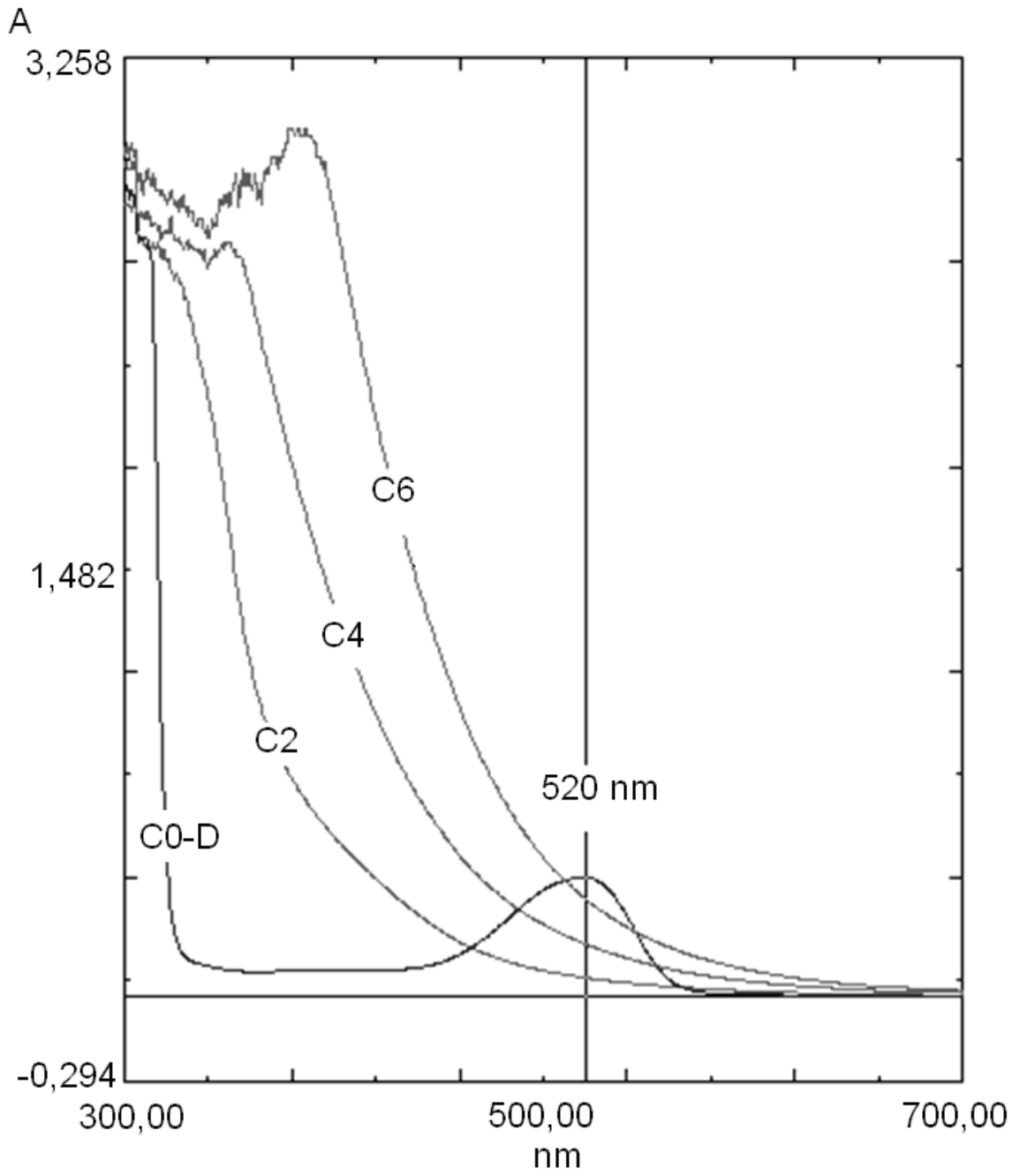


ii

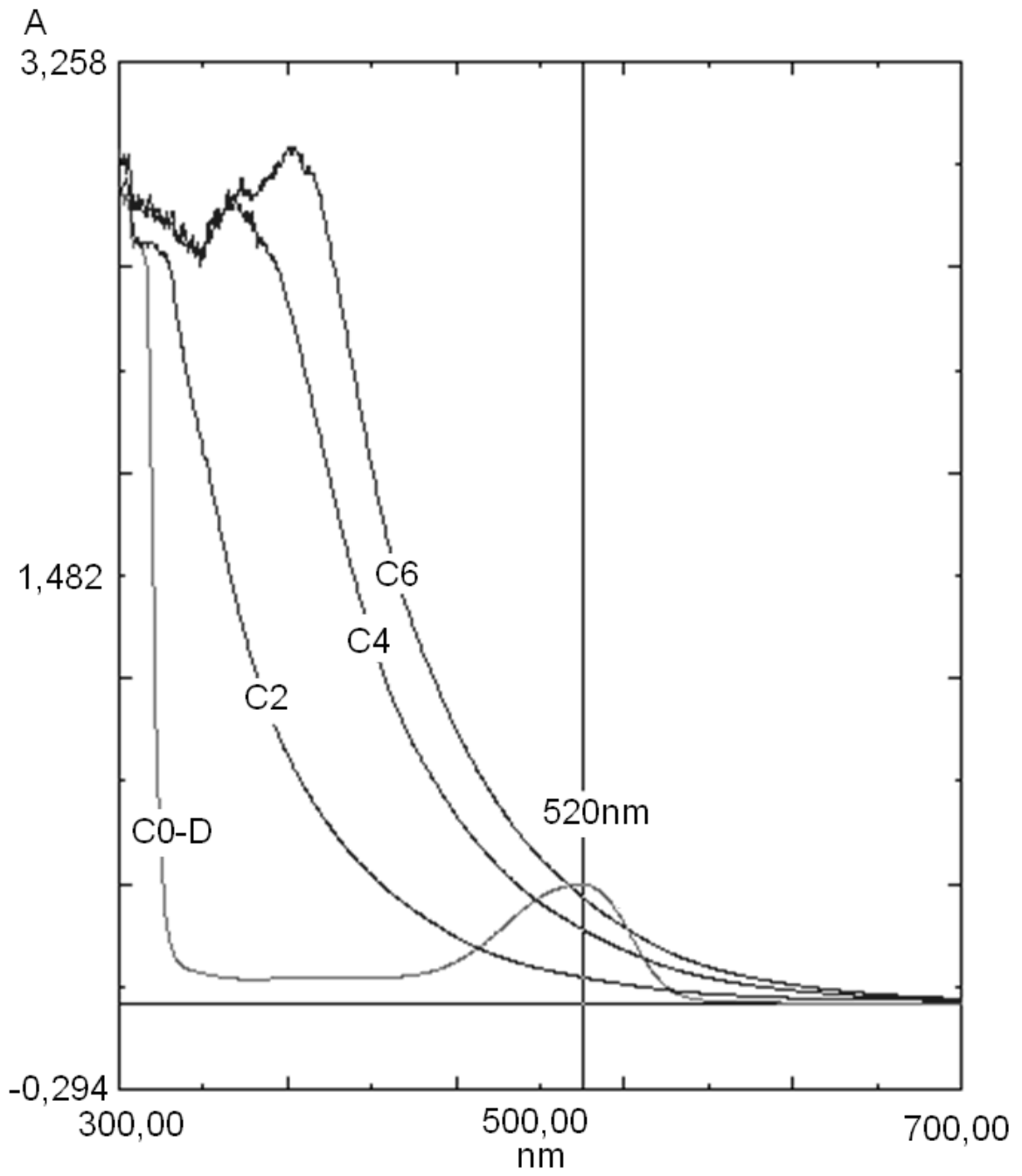


**FIG 4.**

**i**



ii





②① N.º solicitud: 201330409

②② Fecha de presentación de la solicitud: 21.03.2013

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **G01N33/26** (2006.01)  
**G01N21/78** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	Base de datos WPI, semana 199915, THOMSON SCIENTIFIC, Londres, GB; [recuperado el 24/06/2014] Recuperado de : EPOQUE, N° de acceso:1999-170192 & JPH1123471 A (HITACHI LTD) 29/01/1999	1-28
X	PAHLAVANPOUR B. et al, Developement of a rapid spectrophotometry method for analysis of furfuraldehyde in transformer oil as an indication of paper ageing, Proc. Conf. on electrical insulation and dielectric phenomena, POCOMA MANOR, USA, pag. 493-498, (1993)	1-28
X	Base de datos WPI, semana 200572, THOMSON SCIENTIFIC, Londres, GB; [recuperado el 25/06/2014] Recuperado de : EPOQUE, N° de acceso:2005-694198 & JP2005274524 A (UNICHEM KK) 06/10/2005	1-28
A	US 2007287183 A1 (WAGNER BERTHOLD ET AL.) 13/12/2007, todo el documento	1-28
A	US 4842689 A (JIKKA PANU O ET AL.) 27/06/1989, todo el documento	1-28

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  
25.06.2014

Examinador  
M. Ojanguren Fernández

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



Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 25.06.2014

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 3-15,25-27	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1,2, 16-24 y 28	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-28	<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	Base de datos WPI, semana 199915, Thomson Scientific, Londres, GB; [recuperado el 24/06/2014] Recuperado de : EPOQUE, Nº de acceso:1999-170192 & JPH1123471 A (HITACHI LTD) 29/01/1999	
D02	PAHLAVANPOUR B. et al, Developement of a rapid spectrophotometry method for analysis of furfuraldehyde in transformer oil as an indication of paper ageing, Proc. Conf. on electrical insulation and dielectric phenomena, Pocoma Manor, USA, pag. 493-498, (1993)	
D03	Base de datos WPI, semana 200572, Thomson Scientific, Londres, GB; [recuperado el 25/06/2014] Recuperado de : EPOQUE, Nº de acceso:2005-694198 & JP2005274524 A (UNICHEM KK) 06/10/2005	

**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 presente invención es un procedimiento para la determinación y/o cuantificación de furfuraldehído en aceites dieléctricos que se lleva a cabo mediante espectrofotometría ultravioleta-visible. También se reivindica un kit para llevar a cabo dicho procedimiento.

El documento D1 divulga un procedimiento para la estimación de furfuraldehído extraído de aceite aislante contenido en transformadores mediante el análisis espectrofotométrico del complejo coloreado formado al hacer reaccionar el furfural con un ácido orgánico y una amina aromática. La concentración de furfural se calcula a partir de los valores de absorbancia obtenidos. También se reivindica un detector de furfuraldehídos en aceite.

El documento D2 divulga un procedimiento para el análisis mediante un espectrofotometro ultravioleta-visible de furfuraldehído contenido en aceite de transformadores que utiliza acetato de anilina como reactivo colorimétrico.

El documento D3 divulga un procedimiento para el diagnóstico de la degradación de aceite de transformadores y un kit para llevar a cabo dicho diagnóstico. El procedimiento se basa en hacer reaccionar el furfural con una amina orgánica y determinar el cambio colorimétrico de la muestra.

Por lo tanto, a la vista de dichos documentos, las reivindicaciones 1,2, 16-24 y 28 de la presente solicitud no tienen novedad ni actividad inventiva. (Art. 6.1 y 8.1 LP).

En cuanto a las características técnicas contenidas en las reivindicaciones dependientes 3 a 15 y 25 a 27 de la presente solicitud, relativas a las proporciones y reactivos utilizados en la etapa de extracción del furfural y en el kit de diagnóstico, se consideran meras cuestiones prácticas obvias para un experto en la materia y por tanto dichas reivindicaciones carecen de actividad inventiva. (Art. 8.1 LP).