

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 595 114**

21 Número de solicitud: 201530917

51 Int. Cl.:

**G01N 27/28** (2006.01)

**G01N 33/18** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

**26.06.2015**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**27.12.2016**

Fecha de concesión:

**02.10.2017**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**09.10.2017**

73 Titular/es:

**ADASA SISTEMAS, S.A.U. (100.0%)**

**C/ José Agustín Goytisolo, 30-32**

**08908 L'Hospitalet de Llobregat (Barcelona) ES**

72 Inventor/es:

**FERNÁNDEZ SÁNCHEZ, César;**

**GUTIÉRREZ CAPITÁN, Manuel;**

**BALDI COLL, Antonio;**

**JIMÉNEZ JORQUE, Cecilia;**

**GÓMEZ GUTIÉRREZ, Raquel;**

**CROS HERRERO, Jordi y**

**GARCÍA DEL PUERTO, Virginia**

74 Agente/Representante:

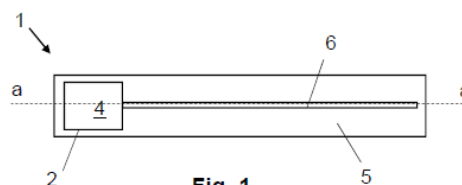
**SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro**

54 Título: **Sensor, sonda y equipo para la medida de demanda química de oxígeno soluble basado en detección amperométrica para aplicaciones de control de calidad de aguas**

57 Resumen:

Sensor, sonda y equipo para la medida de demanda química de oxígeno soluble basado en detección amperométrica para aplicaciones de control de calidad de aguas.

Sensor (1), sonda (10) que incorpora dicho sensor y equipo (20) que incorpora la sonda para la medida de demanda química de oxígeno soluble basado en detección amperométrica para aplicaciones de control de calidad de aguas, estando el sensor provisto de una superficie metálica externa destinada a quedar sumergida en una muestra de agua, que comprende una capa de un material composite de nanotubos de carbono multipared y poliestireno y un catalizador inorgánico, siendo preferentemente el catalizador inorgánico un nano-polvo de CuO y AgO.



**Fig. 1**

ES 2 595 114 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

**DESCRIPCION**

**Sensor, sonda y equipo para la medida de demanda química de oxígeno soluble basado en detección amperométrica para aplicaciones de control de calidad de aguas**

5

Sector técnico de la invención

El sensor, sonda y equipo para la medida de demanda química de oxígeno soluble basado en detección amperométrica es de utilidad para realizar controles de calidad de aguas residuales tratadas y no tratadas.

10

Antecedentes de la invención

La demanda química de oxígeno es un parámetro útil para medir el grado de contaminación del agua a partir de la cantidad de sustancias susceptibles de ser oxidadas por medios químicos que hay disueltas o en suspensión en una muestra líquida y se expresa en miligramos de oxígeno diatómico por litro ( $\text{mgO}_2/\text{l}$ ).

15

Este parámetro se monitoriza usualmente en aguas continentales (ríos, lagos o acuíferos), aguas negras, aguas pluviales o agua de cualquier otra procedencia que pueda contener una cantidad apreciable de materia orgánica.

20

La demanda química de oxígeno varía en función de las características de las materias presentes, de sus proporciones respectivas, de sus posibilidades de oxidación y de otras variables. Es por esto que la reproductividad de los resultados y su interpretación no pueden ser satisfechos más que en condiciones de metodología de ensayo bien definidas y estrictamente respetadas.

25

Existe por tanto la necesidad de medir, preferentemente de forma automática, la demanda química de oxígeno en aguas residuales tratadas y no tratadas. Además, en el caso de las aguas no tratadas, estas se caracterizan por presentar una elevada turbidez que no permite la utilización de las tecnologías de medida tradicionales, tales como colorimetría o espectroscopía, sin llevar a cabo un filtración previa de la muestra,.

30

Es por tanto un objetivo de la presente invención dar a conocer un sensor que permita medir

35

la demanda química de oxígeno sin necesidad de tener que filtrar previamente las muestras a analizar, y que a su vez requiera un consumo reducido de reactivos, siendo capaz de dar valores aceptables en situaciones en las que las concentraciones de la demanda química de oxígeno no sean regularmente elevadas sino que se den de forma puntual.

5

Es otro objetivo de la presente invención dar a conocer una sonda que incorpore dicho sensor y un equipo que incorpore la sonda y que permita detectar un alto rango de valores de demanda química de oxígeno, independientemente de la turbidez de la muestra.

10

Es otro objetivo de la presente invención dar a conocer un equipo que incorpore dicha sonda y permita realizar automáticamente medidas de la demanda química de oxígeno para monitorizar la contaminación de aguas.

#### Explicación de la invención

15

El sensor para la medida de demanda química de oxígeno soluble basado en detección amperométrica para aplicaciones de control de calidad de aguas de la presente invención es de los que tiene una superficie metálica externa destinada a quedar sumergida en una muestra de agua, comprendiendo la superficie metálica una capa de material composite, conocido también como resina, de nanotubos de carbono multipared y poliestireno.

20

En esencia, el sensor se caracteriza por que la capa material composite comprende además un catalizador inorgánico que asiste a la oxidación de la materia orgánica presente en la muestra de agua para sí permitir determinar la medida de la demanda química de oxígeno mediante detección amperométrica de la corriente eléctrica generada en dicho material composite.

25

En una variante de interés, el material comprende un 6% de catalizador inorgánico, que en una variante preferida es un nano-polvo de dimensiones alrededor del micrómetro, CuO y AgO, comprendiendo el material preferentemente 5,9% de CuO y 0,1% de AgO como catalizador inorgánico.

30

Según otro aspecto de la invención, el material comprende 13,4% de nanotubos de carbono multipared y 80,6% de poliestireno

35

En una variante de realización la superficie externa del sensor es plana, metálica o de cualquier otro material conductor de la electricidad y tiene un área de 9 mm<sup>2</sup>.

5 Se describe además en la presente invención el uso de un sensor como el anteriormente descrito para la medida de demanda química de oxígeno soluble basado en detección amperométrica para aplicaciones de control de calidad de aguas, ya que dicho sensor emitirá una corriente faradaica en unas condiciones determinadas que será proporcional a la demanda química de oxígeno del medio con el que está en contacto, preferentemente un medio líquido tal como una muestra de agua.

10

El procedimiento de fabricación del sensor de la presente invención comprende los pasos de preparar una suspensión de sólidos que comprenden nanotubos de carbono, poliestireno y un catalizador inorgánico en un disolvente orgánico; depositar la suspensión sobre una superficie metálica de un sensor; y eliminar el disolvente de la suspensión por secado a una temperatura inferior a 100 grados centígrados, dando lugar a una capa de material composite, tal como una resina, formada sobre la superficie metálica. Por ejemplo, el disolvente puede ser un disolvente orgánico, preferentemente tolueno.

15

En una variante de realización, en el procedimiento de fabricación un 6% de los sólidos de la suspensión son un catalizador inorgánico.

20

Se da a conocer además que el catalizador inorgánico de los sólidos de la suspensión del procedimiento de fabricación comprende un nano-polvo, de dimensiones del orden de micrómetros, de CuO y AgO, preferentemente los sólidos de la suspensión comprenden 5,9% de CuO y 0,1% de AgO.

25

En una variante de interés, los sólidos de la suspensión comprenden 13,4% de nanotubos de carbono multipared y 80,6% de poliestireno

30 Se da a conocer además en la presente invención una sonda para la medida de demanda química de oxígeno soluble basado en detección amperométrica para aplicaciones de control de calidad de aguas que comprende un electrodo de trabajo que es el sensor de la presente invención.

35 En una variante de realización, la sonda comprende además un electrodo de referencia y un

electrodo auxiliar integrados en la misma sonda formando un paquete compacto, preferentemente protegidos por una cubierta exterior.

5 Preferentemente, el electrodo de trabajo de la sonda estará encapsulado en una placa de circuito impreso provisto de un conector para su conexión con un equipo de medida. Naturalmente, si la sonda incorpora además un electrodo referencia y un electrodo auxiliar, todos ellos pueden estar encapsulados en una misma placa de circuito impreso, o en varias placas adyacentes, de modo que puedan ser fácilmente conectados a un mismo equipo de medida, tal como un potencióstato, para realizar el análisis voltamperimétrico. Se prevé  
10 también que los electrodo de referencia y auxiliar esté cubiertos de una membrana polimérica para mantenerlos limpios cuando entran en contacto, por ejemplo, con aguas residuales de las que se desee analizar la demanda química de oxígeno soluble.

En una variante de interés, el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia y el electrodo  
15 auxiliar están encapsulados en una placa de circuito impreso provisto de un conector para su conexión con unos medios de medida.

Se da a conocer además un procedimiento para la medida de demanda química de oxígeno soluble basado en detección amperométrica para aplicaciones de control de calidad de aguas  
20 en una muestra de agua mediante una sonda provista de un electrodo de trabajo formado por el sensor de la presente invención, un electrodo de referencia y un electrodo auxiliar, estando los electrodos de trabajo, referencia y auxiliar sumergidos en la muestra agua formando una celda electroquímica, que comprende las etapas de añadir una solución básica a la muestra de agua hasta que el pH de la muestra de agua alcance un pH de 12; aplicar un potencial de  
25 activación de entre +0.4 y +0.7 V entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia; detectar la corriente faradaica generada en el electrodo de trabajo al aplicar el potencial de activación, que es directamente proporcional a la demanda química de oxígeno de la muestra de agua en la que están sumergidos, y aplicar un algoritmo correspondiente a un modelo obtenido previamente mediante análisis PLS para detectar la demanda química de oxígeno  
30 de la muestra de agua. Así, el potencial del electrodo de trabajo se podrá medir en relación al electrodo de referencia, y el electrodo auxiliar permitirá el paso de la corriente del electrodo de trabajo, de modo que pueda ser medida. Este sistema de tres electrodos es conocido en la técnica de química analítica llamada voltamperimetría.

35 En una variante de realización, el potencial de activación es de +0.6V, permitiendo una mejor

detección del valor de demanda química de oxígeno soluble en la muestra de agua.

Se da a conocer también un equipo para la medida de demanda química de oxígeno soluble basado en detección amperométrica para aplicaciones de control de calidad de aguas que  
5 comprende una cubeta para alojar una muestra de agua; una sonda con un electrodo de trabajo formado por el sensor de la presente invención; un electrodo de referencia y un electrodo auxiliar que pueden estar preferiblemente integrados en la sonda; unos medios de adición de una solución base a la cubeta; unos medios de adición de una solución patrón a la cubeta; unos medios de adición de una solución de limpieza a la cubeta; unos medios de  
10 recirculación de la muestra de agua en la cubeta; unos medios de llenado de una muestra de agua en la cubeta; y unos medios de vaciado de la cubeta, estando el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia y electrodo auxiliar adaptados para quedar sumergidos en la muestra de agua alojada en la cubeta y conectados a unos medios de medida, formados preferentemente por un potencióstato, estando el equipo controlado por unos medios de  
15 control tales como un ordenador.

#### Breve descripción de los dibujos

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de facilitar la  
20 comprensión de las características de la invención, se acompaña a la presente memoria descriptiva un juego de dibujos en los que, con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

La Fig. 1 muestra una vista esquemática del sensor de la presente invención;  
25 la Fig. 2 muestra una vista en sección del sensor de la Fig. 1 según el eje aa;  
la Fig. 3 muestra una imagen aumentada del material composite del sensor de la Fig. 1;  
la Fig. 4 muestra una sonda que incorpora el sensor de la presente invención;  
la Fig. 5 muestra voltamperogramas cíclicos registrados con el sensor para diferentes concentraciones de glucosa;  
30 la Fig. 6 muestra cronoamperogramas registrados con el sensor para diferentes concentraciones de glucosa;  
la Fig. 7 muestra la curva de calibrado del sensor obtenida a partir del cronoamperograma de la Fig. 6 para un potencial de activación de 0,6V; y  
la Fig. 8 muestra un equipo que incorpora la sonda de la Fig. 4.

35

Descripción detallada de los dibujos

Las Figs. 1 y 2 muestran una vista esquemática de una variante de realización del sensor 1 de la presente invención para la medida de demanda química de oxígeno soluble mediante  
5 detección amperométrica en aplicaciones de control de calidad de aguas. Como se puede observar, el sensor 1 tiene una superficie metálica 2 externa que estará destinada a quedar sumergida en una muestra de agua 3, comprendiendo esta superficie metálica 2 una capa de un material 4 composite de nanotubos de carbono multipared y poliestireno, estando dicho material 4 provisto además de un catalizador inorgánico.

10

Como se puede observar, la superficie metálica 2 está emplazada sobre un sustrato 5, por ejemplo una placa electrónica, provisto de una tira 6 metálica que permitirá conectar la superficie metálica 2 y el material 4 composite con unos medios de medida para controlar tanto el potencial eléctrico aplicado al material 4 composite como monitorizar la corriente  
15 eléctrica generada en el material 4 composite.

Ventajosamente, el catalizador inorgánico del material 4 composite del sensor 1 comprende un nano-polvo de CuO y AgO, del orden de micrómetros, que favorecerá la oxidación de la materia orgánica presente en la muestra de agua 3 al sumergirse dicho material 4 composite  
20 en una muestra de agua 3 cuyo pH se haya ajustado para que sea superior a 12, al sufrir el catalizador inorgánico una reacción química de reducción, obteniéndose una corriente eléctrica a modo de señal electroquímica al aplicar posteriormente un potencial de activación de oxidación, mediante el cual el catalizador inorgánico es oxidado a su estado original. Esta corriente eléctrica registrada al aplicar el potencial de oxidación será directamente  
25 proporcional a la demanda química de oxígeno de la muestra de agua 3 como se ilustrará más adelante, con lo que se permitirá determinar este parámetro de la muestra de agua 3 en la que se halle sumergido el sensor 1.

El material 4 composite del sensor 1 comprende un 5,9% de CuO y un 0,1% de AgO que  
30 actúan de catalizador inorgánico, siendo el resto del material 4 un 13,4% de nanotubos de carbono multipared y 80,6% de poliestireno. Como se puede observar en la Fig. 3, que representa una imagen de microscopio de barrido electrónico de la superficie del material 4 composite, las partículas del catalizador inorgánico quedan repartidas en dicho material 4 composite.

35

Ventajosamente, este material 4 composite es estable guardado a temperatura ambiente, por lo que no será necesario el almacenamiento del sensor 1 a una temperatura controlada, aunque es preferible que se almacene sumergido en una solución de pH igual o mayor a 12, asegurando así que quede acondicionado, evitando posibles derivas y pérdida de sensibilidad.

5

La superficie metálica 2 del sensor 1 tendrá aproximadamente un área de unos 9 mm y preferentemente será de oro o platino formando una lámina plana y fina sobre la que se fijará la capa del material 4 composite. Esta superficie metálica 2 puede a su vez formar parte de un chip de silicio.

10

Este sensor 1 se puede fabricar siguiendo los pasos de preparar una suspensión de sólidos que comprenden nanotubos de carbono, poliestireno y un catalizador inorgánico en un disolvente orgánico, tal como tolueno, y depositar la suspensión sobre la superficie metálica 2 del sensor 1, que estará dispuesta en un sustrato 5 provisto de una tira 6 metálica u otros medios de conexión eléctrica equivalentes. Tras depositar la suspensión sobre la superficie metálica 2 del sensor 1, se deberá eliminar el disolvente de la suspensión por secado a una temperatura inferior a 100 grados centígrados, dando lugar a una capa de material 4 composite que quedará formada y fijada sobre la superficie metálica 2.

15

20 Naturalmente, un 6% de los sólidos de la suspensión serán el catalizador inorgánico, siendo el 5,9% CuO y el 0,1% AgO, preferentemente en forma de nano-polvo. Además, los sólidos de la suspensión comprenderán 13,4% de nanotubos de carbono multipared y 80,6% de poliestireno que formarán el material 4 composite anteriormente descrito.

25 Para poder realizar la detección de demanda química de oxígeno en la muestra de agua 3, el sensor 1 se debe integrar en una celda electroquímica, en la que dicho sensor 1 actuará a modo de electrodo de trabajo 11 junto con un electrodo de referencia 12, frente al cual se medirá el potencial a aplicar el electrodo de trabajo 11, y un electrodo auxiliar 13, con el cual se cerrará el circuito permitiendo la medida de la corriente. Dichos electrodo de trabajo 11,  
30 electrodo de referencia 12 y electrodo auxiliar 13 se pueden integrar en una sonda 10 para realizar la medida de demanda química de oxígeno soluble basado en detección amperométrica para aplicaciones de control de calidad de aguas como la ilustrada en la Fig. 4, en la que el electrodo de trabajo 11, electrodo de referencia 12 y electrodo auxiliar 13 están dispuestos en un mismo sustrato 5, en este caso una placa de circuito impreso 14, y cada uno  
35 dispone de una tira 6 metálica en dicha placa de circuito impreso 14 para conectar cada



electrodo en un conector 15 dispuesto en dicha placa de circuito impreso 14 que facilitará la interconexión de la sonda 10 con unos medios de medida 16, tales como un potenciómetro de los conocidos en el estado de la técnica. Se prevé que estos medios de medida 16 o bien sean programables o bien puedan controlarse externamente mediante unos medios de control 5 29 que permitan realizar la secuencia de medida de la demanda química de oxígeno como se describirá más adelante. También se contempla que los medios de medida 16 estén integrados en los medios de control 29.

Como se puede observar en la Fig. 4, la sonda 10, que está sumergida en una muestra de 10 agua 3 en una cubeta 21, integra el electrodo de trabajo 11 que será un sensor 1 como el anteriormente descrito, un electrodo de referencia 12, por ejemplo un electrodo de Ag/AgCl y un electrodo auxiliar 13 de tipo conocido, formando así una celda electroquímica. Se prevé que los electrodos de referencia 12 y auxiliar 13 estén cubiertos de una membrana polimérica, por ejemplo de Nafion, para mantenerlos limpios cuando entren en contacto con aguas 15 residuales. Naturalmente, el electrodo de trabajo 11, sobre todo su capa de material 4 composite, tiene que estar en contacto con la muestra de agua 3 de la que se desea analizar la demanda química de oxígeno.

Se prevé además que los electrodos 11, 12, 13 estén empaquetados en una carcasa 17, por 20 ejemplo de metacrilato, formando un conjunto compacto que pueda ser fácilmente manipulado por un operario, permitiendo de manera sencilla retirar la sonda 10, para su limpieza o sustitución. También se prevé en otras variantes de realización: que electrodos de referencia 12 y auxiliar 13 no estén integrados en la sonda 10, sino que sean exteriores a esta.

25 Para realizar la operación de medida de demanda química de oxígeno soluble basado en detección amperométrica para aplicaciones de control de calidad de aguas en una muestra de agua 3 mediante una sonda 10 como la de la Fig 4, que está provista de un electrodo de trabajo 11 que es el sensor 1 anteriormente descrito, un electrodo de referencia 12 y un electrodo auxiliar 13, los electrodos de trabajo 11, referencia 12 y auxiliar 13 tienen que estar 30 sumergidos en la muestra agua 3 de la que desee medir la demanda química de oxígeno. Tal y como se ilustra en la Fig. 4, la sonda 10 está inclinada e insertada en una cubeta 21, de modo que los electrodos 11, 12 y 13 queden en contacto con la muestra de agua 3.

Inicialmente se debe añadir una solución básica a la muestra de agua hasta que el pH de la 35 muestra de agua 3 alcance un pH de 12, ya que el catalizador inorgánico solamente es

efectivo para un pH superior a 12. Naturalmente este paso no será necesario si la muestra de agua ya tiene un pH igual o superior a 12.

5 Cuando se consigue que el pH de la muestra de agua 3 sea igual o superior a 12, partiendo de un potencial de 0V entre el electrodo de trabajo 11 y el electrodo de referencia 12, se debe aplicar un potencial de activación de entre +0.4 y +0.7 V entre los electrodos de trabajo 11 y de referencia 12, y detectar la corriente faradaica generada entre el electrodo de trabajo 11 y el electrodo auxiliar 13 cuando se aplique el potencial de activación, de modo que finalmente se pueda analizar los valores de esta corriente eléctrica aplicando un algoritmo  
10 correspondiente a un modelo obtenido previamente mediante análisis PLS para detectar así la demanda química de oxígeno de la muestra de agua 3. Naturalmente, se prevé también en otras variantes de realización que se pueda aplicar un tren de pulsos de entre 0V y dicho potencial de activación y detectar una secuencia de corrientes a la que se aplicará el algoritmo correspondiente a un modelo obtenido previamente mediante análisis PLS utilizando dicho  
15 tren de pulsos.

Tal y como se puede observar en el voltamperograma cíclico mostrado en la Fig. 5, aunque se obtienen corrientes faradaicas diferenciadas para diferentes niveles de demanda química de oxígeno en el rango de voltajes de +0.4V y +0.7V, las corrientes faradaicas son más  
20 proporcionales y diferenciadas cuando el voltaje es de +0.6V, por lo que este voltaje será el preferido para la detección de demanda química de oxígeno en la muestra de agua 3. Los gráficos mostrados en las Figs. 5 y 6 se basan en ensayos realizados en laboratorio, en los que se han utilizado disoluciones con diferentes concentraciones de glucosa, ya que 200uL de glucosa equivalen a 261 ppm de O<sub>2</sub>.

25 Se observa que en el rango de tensiones entre 0,4V y 0,7V se consigue generar una corriente diferenciada para cada solución de oxígeno soluble, y se ha observado que cuando la tensión es de 0,6V las corrientes generadas para diferentes concentraciones es directamente proporcional a la demanda química de oxígeno en el agua, por tanto esta tensión de activación  
30 será la más adecuada para medir la demanda química de oxígeno en una muestra de agua 3 mediante la sonda 1 de la presente invención, aunque también se podrían conseguir resultados aproximados con un potencial de activación entre 0,4V y 0,7V, pero esperando un mayor margen de error. Por tanto, este sensor 1 presentará un intervalo en el cual su respuesta es lineal con la concentración, entre 0 y 1000 mg/L de O<sub>2</sub>, siendo el límite de  
35 detección estimado siguiendo el criterio IUPAC de 28 mg/L de O<sub>2</sub> con un tiempo de respuesta

inferior a 1 min.

Por tanto, se establecerá como señal analítica y respuesta del sensor 1 la corriente eléctrica registrada después de aplicar un potencial de activación de +0.6V al electrodo de trabajo 11, por ejemplo durante 60 segundos, obteniéndose así la respuesta cronoamperométrica del sensor 1 para diferentes concentraciones de glucosa mostrada en la Fig. 6, a partir de la cual se puede elaborar la curva de calibrado mostrada en la Fig. 7, que permitirá determinar la demanda química de oxígeno en una muestra mediante el sensor 1, preferentemente integrado en una sonda 10, de la presente invención, mediante un algoritmo correspondiente a un modelo obtenido previamente mediante análisis PLS que permitirá detectar la demanda química de oxígeno de una muestra de agua.

Para realizar medidas periódicas de la demanda química de oxígeno de manera automática utilizando el sensor 1 de la presente invención, por ejemplo para monitorizar la demanda química de oxígeno en un río, embalse, etc. la sonda 10 provista del sensor 1 se puede integrar en un equipo 20 como el mostrado en la Fig. 8.

El equipo 20 ilustrado esquemáticamente en la Fig. 8 permite realizar automáticamente la medida de demanda química de oxígeno soluble basado en detección amperométrica para aplicaciones de control de calidad de aguas utilizando la sonda 10 anteriormente descrita. El equipo 20 comprende una cubeta 21 para alojar una muestra de agua 3; una sonda 10 con un electrodo de trabajo 11 que es el sensor 1 anteriormente descrito; un electrodo de referencia 12 y un electrodo auxiliar 13, preferentemente integrados en la misma sonda 10; unos medios de adición de una solución base 22 a la cubeta 21, para añadir unos medios de adición de una solución patrón 23 a la cubeta, unos medios de adición de una solución de limpieza 24 a la cubeta, unos medios de recirculación 25 de la muestra de agua en la cubeta, unos medios de llenado 26 de una muestra de agua en la cubeta; y unos medios de vaciado 27 de la cubeta, y unos medios de medida de pH 28 de la muestra de agua 3 contenida en la cubeta 21 estando el electrodo de trabajo 11, el electrodo de referencia 12 y electrodo auxiliar 13 adaptados para quedar sumergidos en la muestra de agua alojada en la cubeta y conectados a unos medios de medida 16 tales como un potenciostato. Naturalmente, los diferentes componentes del equipo 20 estarán controlados mediante unos medios de control 29 programables, tal como un ordenador, para controlar la secuencia de eventos del equipo 20 además de registrar las diferentes lecturas de la demanda química de oxígeno para elaborar por ejemplo un registro histórico o poder alertar si la demanda química de oxígeno

supera un umbral de alerta predeterminado.

Por tanto, mediante el equipo 20 de la Fig. 8 se puede realizar la medida de demanda química de oxígeno soluble basado en detección amperométrica para aplicaciones de control de calidad de aguas realizando, de manera automática, los pasos controlados por los medios de control 29 programables de llenar la cubeta 21 con una muestra de agua 3 del origen de agua a analizar; añadir una solución básica a través de unos medios de adición de una solución base 22 a la cubeta, hasta que el pH de la muestra de agua contenida en la cubeta alcance un pH de 12 o superior, de modo que el sensor 1 de la sonda 10 pueda utilizarse para medir la DQO de la muestra de agua 3 según se ha especificado anteriormente. Para homogeneizar la distribución de los elementos disueltos o en suspensión en la muestra de agua 3, se prefiere recircular la muestra de agua en la cubeta 21 mientras se aplica un potencial de activación entre +0.4 y +0.7 V, preferentemente de +0.6V, entre el electrodo de trabajo 11 y el electrodo de referencia 12 que estarán sumergidos en la muestra de agua 3 de la cubeta 21. De esta manera se conseguirá detectar la corriente faradaica generada en el electrodo de trabajo 11 al aplicar dicho potencial de activación entre el electrodo de trabajo 11 y el electrodo de referencia 12. Mediante la detección de la secuencia temporal de los valores de dicha corriente faradaica y aplicando un algoritmo correspondiente a un modelo obtenido previamente mediante análisis PLS se consigue medir la demanda química de oxígeno soluble en la muestra de agua 3. Naturalmente, también se contempla aplicar trenes de pulsos con el potencial de activación, es decir, entre el sensor y el electrodo de referencia sumergidos en agua y medir la corriente faradaica registrada en el sensor para cada pulso y aplicar un algoritmo correspondiente a un modelo obtenido previamente mediante análisis PLS.

Se prevé además que el equipo 20 comprenda una etapa previa de calibrado que comprenda las fases de llenar la cubeta 21 con una solución base patrón, por ejemplo una solución estándar de glucosa conocida preparada en una disolución de NaOH 0,1M. Este medio de NaOH 0,1M ya fijará un pH por encima de 12 que será necesario para el funcionamiento correcto del sensor 1, como ya se indicaba anteriormente, y mientras se recircula esta solución base patrón contenida en la cubeta 21, aplicar el potencial de activación entre el electrodo de trabajo 11 y el electrodo de referencia 12 para así detectar la corriente faradaica registrada en el sensor 1 al aplicar este potencial; y realizar un análisis PLS para determinar, en base a la respuesta esperada a partir de la solución base patrón conocida, un modelo en base a los resultados obtenidos, fijando así los coeficientes de ponderación del modelo PLS para calibrar los medios de medida para las siguientes medidas.

Se prevé también que el equipo 20 permita realizar una secuencia de limpieza entre sucesivas medidas de DQO de diferentes muestras de agua 3, inyectando una solución de limpieza y aire mediante los medios de adición de solución de limpieza 24 en la cubeta 21, y recirculando esta solución de limpieza de en la cubeta 21 accionando los medios de recirculación 25, para finalmente vaciar la solución de limpieza de la cubeta 21 mediante los medios de vaciado 27 de la cubeta 21. De esta manera se evitará que pueda existir contaminación entre sucesivas muestras de agua 3 a analizar.

Adicionalmente, para evitar que la sonda 10 pierda sensibilidad entre análisis, se configurará el equipo 20 para que en estado de reposo la sonda 10 quede sumergida en una solución de acondicionamiento de pH 12, que se incorporará a la cubeta 21 mediante unos medios de adición de solución de mantenimiento 30, asegurándose de esta manera que el sensor 1 de la sonda 10 siempre esté acondicionado entre medidas, evitando posibles derivas y pérdida de sensibilidad.

15

## REIVINDICACIONES

- 5
1. Sensor (1) para la medida de demanda química de oxígeno soluble basado en detección amperométrica para aplicaciones de control de calidad de aguas, que tiene una superficie metálica (2) externa destinada a quedar sumergida en una muestra de agua (3) que comprende una capa de un material (4) composite de nanotubos de carbono multipared y poliestireno, caracterizado por que la capa material composite comprende además un catalizador inorgánico.
- 10
2. Sensor (1) según la reivindicación anterior, caracterizado por que el material (4) comprende un 6% de catalizador inorgánico
3. Sensor (1) según la reivindicación anterior, caracterizado por que el catalizador inorgánico comprende un nano-polvo de CuO y AgO.
- 15
4. Sensor (1) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material (4) comprende, como catalizador inorgánico:
- 5,9% de CuO
  - 0,1% de AgO
- 20
5. Sensor (1) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material (4) comprende:
- 13,4% de nanotubos de carbono multipared
  - 80,6% de poliestireno
- 25
6. Sensor (1) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la superficie metálica (2) es plana y tiene un área de 9 mm<sup>2</sup>.
- 30
7. Uso de un sensor (1) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores para la medida de demanda química de oxígeno soluble mediante detección amperométrica en aplicaciones de control de calidad de aguas.
- 35
8. Procedimiento de fabricación de un sensor (1) para la medida de demanda química de oxígeno soluble basado en detección amperométrica para aplicaciones de control de

calidad de aguas que comprende los pasos de:

- preparar una suspensión de sólidos que comprenden nanotubos de carbono, poliestireno y un catalizador inorgánico en un disolvente orgánico;
- 5
- depositar la suspensión sobre una superficie metálica (2) de un electrodo; y
  - eliminar el disolvente de la suspensión por secado a una temperatura inferior a 100 grados centígrados, formando una capa de material (4) composite sobre la superficie metálica.
- 10
9. Procedimiento de fabricación de un sensor (1) según la reivindicación anterior, caracterizado por que un 6% de los sólidos de la suspensión son un catalizador inorgánico.
- 15
10. Procedimiento de fabricación de un sensor (1) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el catalizador inorgánico de los sólidos de la suspensión comprende un nano-polvo de CuO y AgO.
- 20
11. Procedimiento de fabricación de un sensor (1) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los sólidos de la suspensión comprenden:
- 5,9% de CuO
  - 0,1% de AgO
- 25
12. Procedimiento de fabricación de un sensor (1) según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los sólidos de la suspensión comprenden:
- 13,4% de nanotubos de carbono multipared
- 30
- 80,6% de poliestireno
- 35
13. Sonda (10) para la medida de demanda química de oxígeno soluble basado en detección amperométrica para aplicaciones de control de calidad de aguas que comprende un electrodo de trabajo (11) formado por un sensor (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

14. Sonda (10) según la reivindicación anterior, caracterizada por que comprende además un electrodo de referencia (12) y un electrodo auxiliar (13).
- 5 15. Sonda (10) según la reivindicación anterior, caracterizada por que el electrodo de trabajo (11), el electrodo de referencia (12) y el electrodo auxiliar (13) están encapsulados en una placa de circuito impreso (14) provisto de un conector (15) para su conexión con unos medios de medida (16).
- 10 16. Procedimiento para la medida de demanda química de oxígeno soluble basado en detección amperométrica para aplicaciones de control de calidad de aguas en una muestra de agua (3) mediante una sonda (10) según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15 provista de un electrodo de trabajo (11) que es un electrodo (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6; un electrodo de referencia (12) y un electrodo auxiliar (13), estando los electrodos de trabajo, referencia y auxiliar sumergidos en la muestra agua, que comprende las etapas de:
- 15
- añadir una solución básica a la muestra de agua hasta que el pH de la muestra de agua alcance un pH de 12;
  - aplicar un potencial de activación de entre +0.4 y +0.7 V entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia;
  - detectar la corriente faradaica generada en el electrodo de trabajo al aplicar el potencial de activación y
  - aplicar un algoritmo correspondiente a un modelo obtenido previamente mediante análisis PLS para detectar la demanda química de oxígeno de la muestra de agua.
- 20
- 25
17. Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado por que el potencial de activación es de +0.6V.
- 30 18. Equipo (20) para la medida de demanda química de oxígeno soluble basado en detección amperométrica para aplicaciones de control de calidad de aguas que comprende:
- una cubeta (21), para alojar una muestra de agua (3),
  - una sonda (10) según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15 con un electrodo de trabajo (11) que es un electrodo según una cualquiera de las
- 35

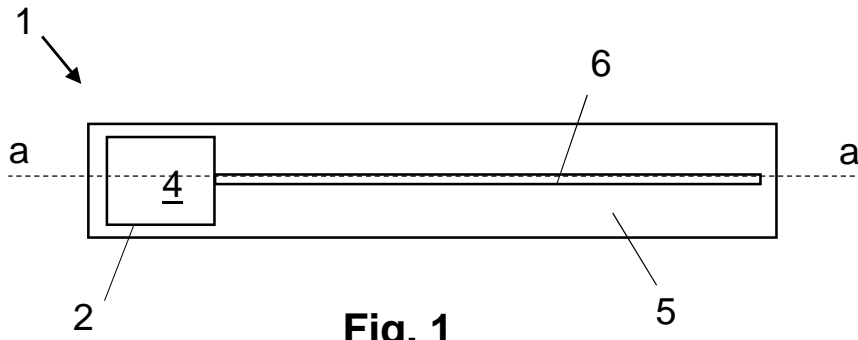


reivindicaciones 1 a 6;

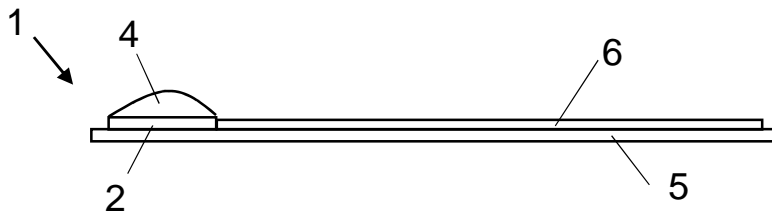
- un electrodo de referencia (12);
- un electrodo auxiliar (13);
- unos medios de adición de una solución base (22) a la cubeta,
- 5      – unos medios de adición de una solución patrón (23) a la cubeta,
- unos medios de adición de una solución de limpieza (24) a la cubeta,
- unos medios de recirculación (25) de la muestra de agua en la cubeta,
- unos medios de llenado (26) de una muestra de agua en la cubeta; y
- unos medios de vaciado (27) de la cubeta,

10

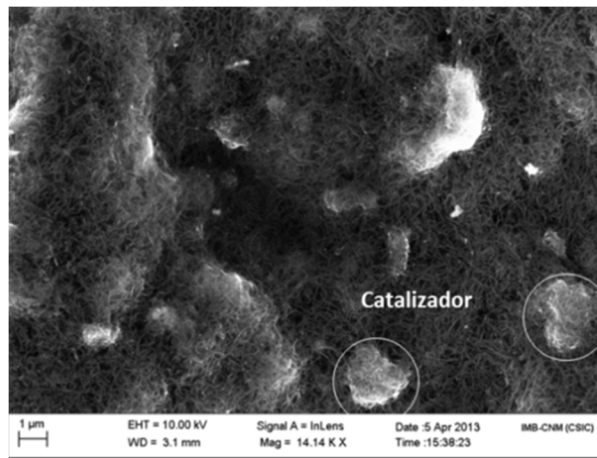
estando el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia y electrodo auxiliar adaptados para quedar sumergidos en la muestra de agua alojada en la cubeta y conectados a unos medios de medida (16).



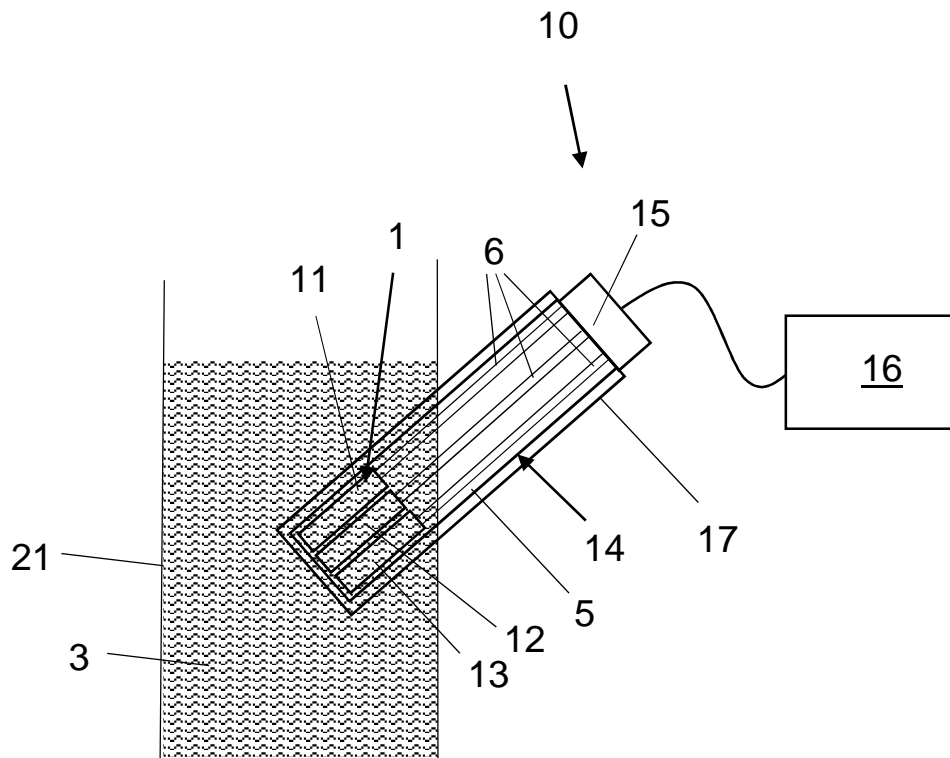
**Fig. 1**



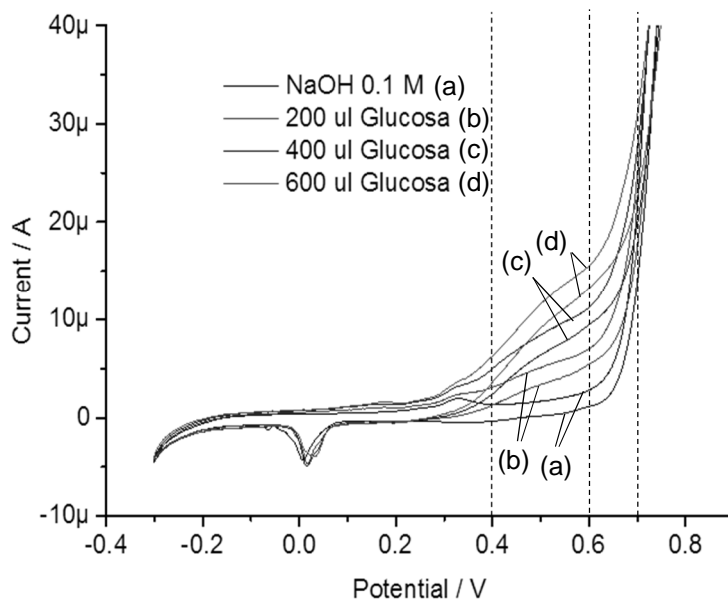
**Fig. 2**



**Fig. 3**

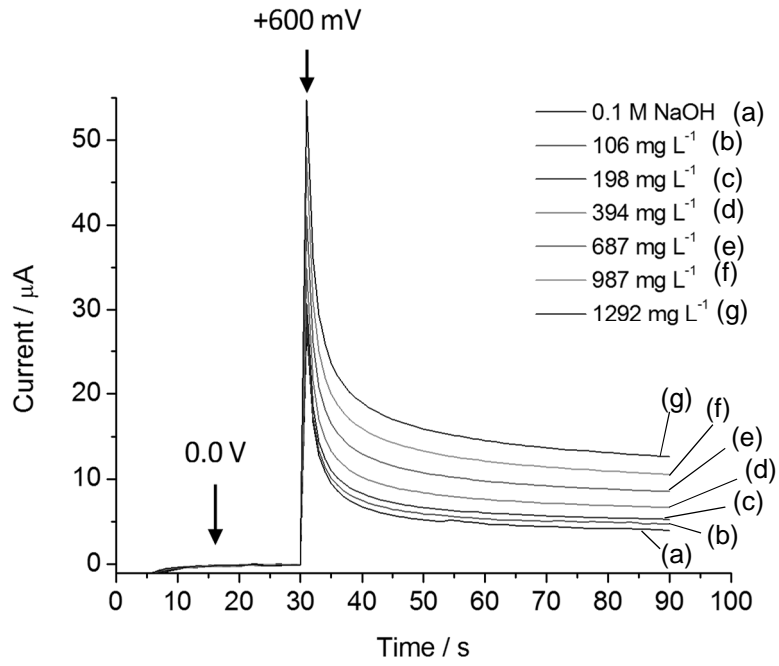


**Fig. 4**

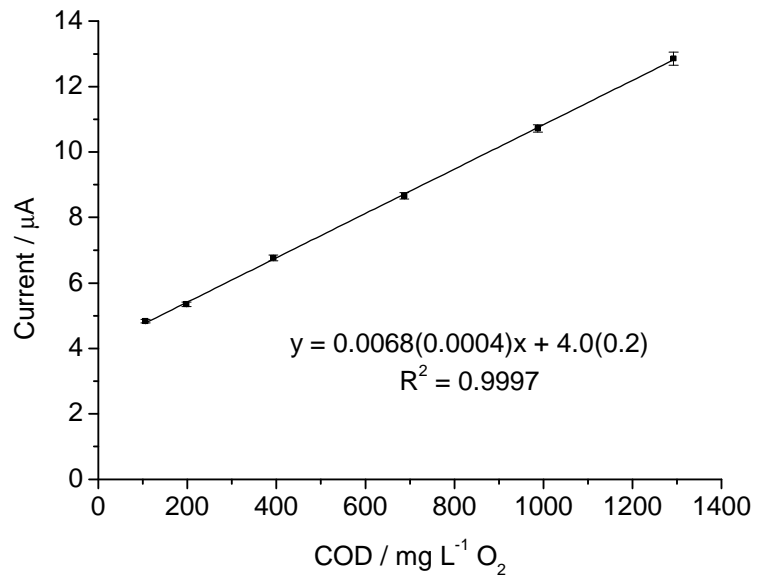


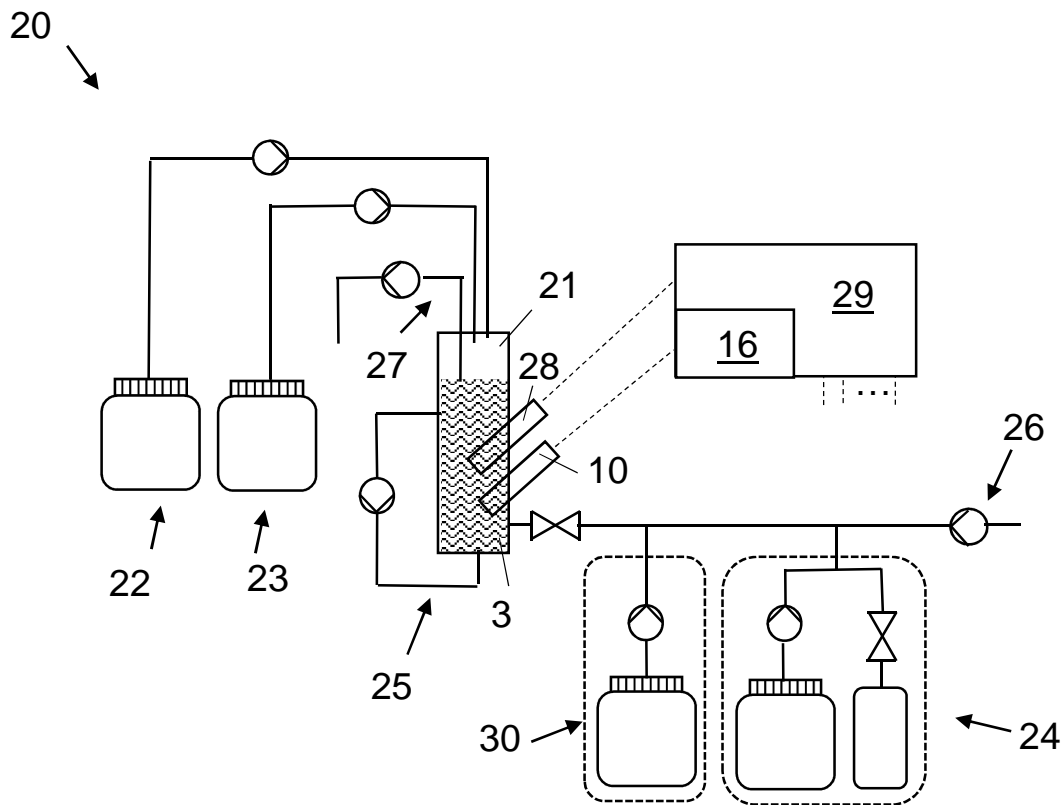
**Fig. 5**

**Fig. 6**



**Fig. 7**





**Fig. 8**



②① N.º solicitud: 201530917

②② Fecha de presentación de la solicitud: 26.06.2015

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **G01N27/28** (2006.01)  
**G01N33/18** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	GUTIERREZ-CAPITAN et al. Anal. Chem. 2015, publicado, 87, páginas 2152-2160.	1-18
A	OROZCO et al. Composite planar electrode for sensing electrochemical oxygen demand. Analytica Chimica Acta 607, 2008, páginas 176-182.	1-18
A	WO 2004025672 A2 (KOREA BIOSYSTEMS CORP.) 25.03.2004, página 4, línea 5 – página 6, línea 11.	1-18
A	WANG et al. Electrochemical tuning of the activity and structure of a copper-cobalt micro-nano film on a gold electrode, and its application to the determination of glucose and of Chemical Oxygen Demand. Micrichim. Acta, 182, 2015, publicado online 17.09.2014, paginas 515-522.	1-18
A	A.J. SALEH. Electrochemical Sensors Based on Carbon Nanotubes. Sensors, 2009, 9, páginas 2289-2319.	1-18

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  
13.05.2016

Examinador  
A. Rúa Aguete

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, XPESP, TXTE, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 13.05.2016

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-18	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-18	<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	GUTIERREZ-CAPITAN et al. Anal. Chem. 2015, publicado, 87, págs. 2152-2160.	16.01.2015

**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 un sensor, sonda y equipo para la medida de la demanda química de oxígeno basado en detección amperométrica para aplicaciones de control de calidad de aguas.

El documento D1 divulga un sensor para la medida de la demanda química de oxígeno soluble basado en detección amperométrica que tiene una superficie metálica externa destinada a quedar sumergida en una muestra de agua que comprende un material composite de nanotubos de carbono multipared, poliestireno y un catalizador que comprende nanopolvo de un 5.9% de CuO y un 0.1% de AgO. La proporción de nanotubos de carbono corresponde a un 13,4%. (Ver pág. 2153, column. 1, párr. 2 y column. 2, párr. 3).

También se encuentra divulgada una sonda para la medida de demanda química de oxígeno soluble basado en detección amperométrica para aplicaciones de control de calidad de aguas que comprende un electrodo de un material composite de nanotubos de carbono multipared, poliestireno y catalizador de nanopolvo de CuO/AgO como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un electrodo auxiliar de platino. (Ver pág. 2153, colum. 2, párrafo 5). Para la fabricación de dicho sensor se prepara una suspensión de sólidos que comprenden nanotubos de carbono, PS y un catalizador que comprende un nanopolvo de CuO/AgO, se deposita sobre la superficie de un electrodo y se elimina el disolvente de la suspensión por secado a una temperatura de 80°C, formando una capa de material composite sobre la superficie metálica (Ver pág. 2153, colum. 2, párrafos 3-4).

Por otro lado, también se encuentra descrito el procedimiento para la medida de la DQO utilizando dicha sonda, que comprende las etapas de añadir una solución de NaOH para elevar el pH a un valor superior a 12 y aplicar un potencial de activación comprendido entre 0.4 y 0.8 V (ver. fig.4; pág. 2154, colum.1, párr. 3; pág. 2158). Se utiliza un equipo para la medida de la DQO que comprende la sonda que incorpora el electrodo de trabajo descrito. (Ver pág. 2153, columna 2, párr. 5 a pág 2154, column. 1, parr. 2).

Por lo tanto, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1 a 18 de la solicitud no es nueva. (Art. 6 LP).