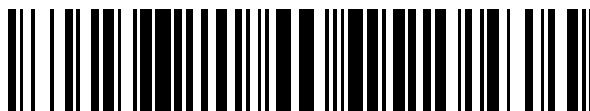


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 880 620**

51 Int. Cl.:

G01N 1/10 (2006.01)

G01N 33/18 (2006.01)

G01N 33/551 (2006.01)

G01N 33/543 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.02.2016 PCT/FR2016/050317**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.08.2016 WO16128686**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.02.2016 E 16707905 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.05.2021 EP 3256836**

54 Título: **Dispositivo y procedimiento de captación de al menos una especie química que comprende un sensor químico y procedimiento de fabricación de dicho sensor químico**

30 Prioridad:

13.02.2015 FR 1551224

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.11.2021

73 Titular/es:

**INSTITUT DE RECHERCHE POUR LE
DÉVELOPPEMENT (IRD) (100.0%)
Immeuble le Sextant 44 Bd Dunkerque CS90009
13002 MARSEILLE, FR**

72 Inventor/es:

**POINT, DAVID y
GAUTIER, ANTHONY**

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 880 620 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Dispositivo y procedimiento de captación de al menos una especie química que comprende un sensor químico y procedimiento de fabricación de dicho sensor químico

5

Sector de la técnica

La invención se refiere al campo de la medida de la concentración de especies químicas en un fluido y de forma más particular al campo de la medida de la concentración de especies inorgánicas, moleculares o biológicas en una masa de agua.

10

Sector de la técnica

Las actividades humanas necesitan la vigilancia de contaminantes de los ecosistemas por razones a la vez de salud y de estudios de impacto del medio ambiente. Estos contaminantes pueden producirse de forma natural en los ecosistemas (por ejemplo, biotoxinas) o provenir en sí mismos de actividades humanas. Entre los contaminantes más problemáticos a este respecto, se pueden citar los elementos de trazas metálicas y de forma más particular el mercurio. Por tanto, la invención encontrará una aplicación particular, pero no restringida, en la detección de formas tóxicas de mercurio.

15

20

Las fuentes naturales de mercurio son relativamente numerosas. Se pueden citar a título de ejemplos las emisiones volcánicas que emiten mercurio y las emisiones pasivas hacia la atmósfera de los océanos o de las masas de agua continentales. Las actividades humanas que implican la utilización de combustible fósil generan del mismo modo mercurio hacia la atmósfera. Por tanto, el mercurio se encuentra en el medio ambiente en cantidades no despreciables.

25

Sin embargo, el mercurio presenta propiedades psicoquímicas y de niveles de toxicidad que dependen de sus diferentes formas químicas. En especial, el mercurio del aire que vuelve a caer al agua (ríos, lagos, mares, océanos, etc.) se puede convertir en un compuesto organometálico, tal como el metilmercurio (denominado MeHg) que es la forma más tóxica de los compuestos organometálicos del mercurio. El carácter tóxico del MeHg ha llevado a las autoridades sanitarias de numerosos países a definir umbrales de concentraciones que no se han de sobrepasar en los alimentos, tales como los pescados.

30

Los mecanismos en la base de la formación del MeHg, por un proceso denominado metilación del mercurio, son relativamente poco conocidos. De hecho, en los medios acuáticos, el mercurio se encuentra en diferentes formas, de las cuales el mercurio elemental disuelto y el mercurio inorgánico que bajo cada una de estas formas son susceptibles de transformarse en MeHg. Se estima que aproximadamente de un 1 a un 30% del mercurio total, según los ecosistemas es propenso a sufrir el proceso de metilación. A la inversa, el MeHg puede sufrir una desmetilación. Por tanto, la simple medida bruta de la concentración de mercurio total no permite proporcionar información sobre la toxicidad del mercurio.

35

40

Por tanto es necesario, para tomar en cuenta el conjunto de los riesgos sanitarios y medioambientales debidos al mercurio, medir estas diferentes formas químicas, su biodisponibilidad, sus complejos con los contraiones o la materia orgánica así como su estabilidad.

45

Se conoce determinar la concentración de las especies a analizar basándose en las leyes de Fick, que rigen el fenómeno de difusión entre el medio ambiente y un soporte de preconcentración. En especial, en función del tiempo de difusión, es decir del tiempo para capturar las especies en un soporte apropiado y conociendo el coeficiente de difusión, es posible relacionar la cantidad de especies capturadas con su concentración.

50

La captación de las especies por difusión, con el fin de aplicar las leyes de Fick, se realiza por ejemplo con la ayuda de un sensor pasivo tal como el sensor DGT (para "*Diffusive Gradient in Thin film*").

El sensor DGT se utiliza de manera general para medir la cantidad de una especie en un medio líquido, incluso cuando esta especie está en una concentración muy reducida.

55

El sensor DGT se presenta en forma de un soporte de preconcentración destinado a ser sumergido en un líquido. En el soporte, se superponen una capa de un primer gel permeable, denominada capa difusora, y una capa de preconcentración que está constituida de un segundo gel que comprende partículas de resina, denominada capa de resina. La capa difusora comprende una porción de superficie descubierta por el soporte, en contacto con el líquido. El tamaño de los poros de la capa difusora permite determinar el tamaño máximo de las especies que alcanzarán la capa de resina. Las especies a medir se difunden a través de la capa difusora hasta la capa de resina, donde se atrapan por las partículas de resinas y donde se concentran. Conociendo la superficie del sensor, el grosor de la capa difusora, el coeficiente de difusión de las especies en el gel, el tiempo de inmersión del sensor y midiendo la concentración de las especies acumuladas en la capa de resina, es posible calcular la concentración de especies en

60

65

el medio líquido a analizar. Cuanto más importante es el tiempo de inmersión, más importante es la concentración de especies atrapadas. De forma más precisa, una vez que el sensor DGT ha sido sumergido durante una duración determinada, el mismo se recupera. Las partículas de resina se extraen de la capa de resina y se analizan para obtener la concentración de especies atrapadas.

5 El documento EP 0 713 576 presenta el sensor DGT. Como se explica en este documento, el grosor de las capas de gel no es forzosamente la única dimensión a tomar en cuenta. De hecho, en la práctica, se forma en la interfaz entre la capa difusora en contacto con el líquido y el líquido, una capa de difusión intermedia, denominada *Diffusive Boundary Layer* (DBL). La capa DBL corresponde a la zona en el líquido en la cual cualquier analito atrapado por el
10 sensor es renovado por el medio exterior para compensar la desaparición y por tanto restablecer el equilibrio. El grosor de la capa DBL participa por tanto en el camino de difusión total de los analitos.

En este documento, se explica que, dependiendo del medio a analizar, la capa DBL puede ser despreciable o no. Para despreciar la capa DBL, la capa difusora debe tener un grosor mínimo de manera que sea muy superior al de la capa DBL. Por ejemplo, considerando que en un medio agitado el grosor de la capa DBL es como máximo de 0,1 mm, dando a la capa difusora un grosor de 1 mm, el grosor de la capa DBL es despreciable en el cálculo de la concentración de iones. Sin embargo, a la inversa, en un medio tal como las aguas estancadas, la capa DBL puede alcanzar 1 mm. Por consiguiente, es necesario para este tipo de medios tomar en cuenta este grosor en el cálculo de la concentración de iones.

20 Sin embargo, se comprende que, cuanto más largo es el camino de difusión, formado por el grosor de la capa difusora y de la capa DBL, más importante es el tiempo de difusión, es decir el tiempo para que las especies atraviesen la capa DBL y la capa difusora y se fijen en la capa de resina. Por lo tanto, al imponer un grosor mínimo en la capa difusora, se impone del mismo modo un tiempo mínimo de inmersión del sensor para obtener una
25 concentración en la capa de resina que se pueda aprovechar. Además, el modelo para el cálculo de la concentración en el medio a analizar depende de las condiciones en este medio. En especial, cuando la corriente es reducida hace falta tener en cuenta el grosor de la capa DBL. Se plantea por tanto la cuestión de la determinación de este grosor, con los errores debidos a las aproximaciones resultantes.

30 El documento EP 2 484 630 A1 describe un nanosensor de iones metálicos pesados en un fluido. El nanosensor comprende en particular una membrana cilíndrica que presenta un electrodo de oro en cada cara, así como contactos piezoeléctricos que permiten, bajo una tensión alterna, generar una agitación sónica que favorece la difusión a través de la membrana.

35 En el documento "*Piezoelectric sensor functionalised by a self-assembled bipyridinium derivative : characterisation and preliminary applications in the detection of heavy metal ions*" CASILLI S ET AL, la naturaleza de las especies químicas de un medio a analizar en contacto con un electrodo se determina midiendo la frecuencia de las vibraciones de un cristal inmerso en el medio.

40 Del mismo modo, en el documento "*Mercury detection in air using a coated piezoelectric sensor* », DENISE P RUYS ET AL, la frecuencia de las vibraciones de un cristal permite determinar la concentración de mercurio en el medio a analizar.

45 Por tanto existe una necesidad para un nuevo sistema de detección de una sustancia química que supere en especial los inconvenientes citados anteriormente.

Objeto de la invención

50 Con este fin, según un primer objeto, la invención propone un dispositivo de captación de al menos una especie química en un medio a analizar que comprende un sensor químico, según la reivindicación 1.

El sensor químico comprende:

- un sustrato,
- 55 - un soporte funcionalizado destinado a capturar y a acumular la especie química y fijado sobre una cara del sustrato.

60 El dispositivo comprende además medios de difusión entre el medio a analizar y el soporte funcionalizado. Los medios de difusión comprenden un sistema generador de vibraciones conectado al sensor químico para someter el sensor químico a vibraciones controladas.

El dispositivo de captación es por tanto el centro de un fenómeno de difusión controlada por las vibraciones. Sin embargo, la difusión es necesaria para el dispositivo de captación, ya que permite deducir la concentración de la especie química contemplada. Gracias al control de la difusión, es posible obtener una medida de concentración con

una precisión aumentada y para una duración de medida que se reduce comparativamente con el estado de la técnica.

El dispositivo puede comprender las características siguientes, solas o en combinación:

- 5
- los medios de difusión comprenden una capa difusora superpuesta al soporte funcionalizado, la capa difusora que procura una selección de especies químicas a difundir;
 - de la capa difusora es con preferencia inferior a 1 micrómetro, incluso está comprendido entre 250 nm y 10 nm, de manera que la difusión a través de la misma se hace de forma más rápida que en el estado de la técnica;
 - 10 - la capa de difusión es de gel de agarosa, que se adapta particularmente bien a la captación de especies químicas del mercurio;
 - el grosor del soporte funcionalizado es inferior a 1 micrómetro incluso inferior a 1 nm;
 - el sustrato comprende dos caras opuestas sobre cada una de las cuales se adhiere un soporte funcionalizado, de manera que se doblan, sobre un mismo sustrato, las superficies de difusión;
 - 15 - el sistema generador de vibraciones comprende un sensor de vibración conectado al sensor químico, que permite controlar las vibraciones transmitidas de forma efectiva al sensor químico;
 - el sistema generador de vibraciones comprende un micromotor que vibra a alta frecuencia conectado al sensor químico y medios de control del micromotor;
 - el dispositivo comprende por un lado una caja de control en la cual se disponen los medios de control del micromotor y por otro lado una cabeza química que comprende el sensor químico y el sistema generador de vibraciones. La caja de control y la cabeza química son desmontables entre sí y comprenden cada una al menos una boquilla de conexión para montarlas entre sí. La cabeza química puede por tanto ser reemplazada fácilmente después de cada medida, mientras se conserva la caja; y
 - el dispositivo de captación se presenta en forma de una caja única.

25 Un segundo objeto de la invención es proponer un procedimiento de determinación de la concentración de al menos una especie química en un medio a analizar por medio de un dispositivo de captación según la reivindicación 14. El procedimiento comprende las etapas siguientes:

- 30
- colocar el sensor químico en contacto con el medio a analizar;
 - someter al sensor químico a vibraciones de frecuencias controladas por el sistema generador de vibraciones;
 - captar la especie química a analizar por el soporte funcionalizado por difusión entre el medio a analizar y el soporte funcionalizado;
 - al final de una duración determinada, recuperación del sensor químico fuera del medio a analizar;
 - 35 - extracción de la especie química atrapada en el sensor químico;
 - utilizando el principio de difusión y la duración determinada, determinación de la concentración de la especie química a analizar.

40 La frecuencia de las vibraciones está comprendida entre 2 y 1000 Hz, incluso entre 10 y 600 Hz con el fin de optimizar el fenómeno de difusión. Las vibraciones pueden ajustarse en función de la agitación ya presente en el medio a analizar.

Según un ejemplo de realización del procedimiento, al menos una especie química es el metilmercurio, especie particularmente tóxica para el hombre.

45 Un tercer aspecto de la invención es un dispositivo de captación según la reivindicación 13, en el cual el sensor está fabricado por un procedimiento que comprende las etapas siguientes:

- 50
- decapado de al menos una cara de una placa que forma el sustrato,
 - adhesión de un soporte funcionalizado sobre la cara decapada del sustrato, el soporte funcionalizado que tiene un grosor inferior a 1 micrómetro;
 - depósito por *spin-coating* o por *dip coating* de una capa difusora sobre el soporte funcionalizado, la capa difusora que tiene un grosor inferior a 1 micrómetro.

55 Descripción de las figuras

Otras ventajas y aplicaciones aparecerán a la luz de la descripción acompañada de las figuras, en las cuales:

- 60
- la figura 1 es una representación esquemática de un ejemplo de realización de un dispositivo de captación de al menos una sustancia química;
 - la figura 2 es una vista esquemática de un sensor químico del dispositivo de la figura 1;
 - la figura 3 es una vista despiezada del dispositivo de captación de la figura 1 según un modo de realización;
 - la figura 4 es una vista de una caja, elemento del dispositivo de captación de la figura 3;
 - la figura 5 es una vista de un extremo de la caja de la figura 4;
 - 65 - la figura 6 es una vista del sensor químico sobre un soporte;

- la figura 7 es una vista despiezada del dispositivo de captación en dos partes, una caja de control y una cabeza química;
- la figura 8 es una vista lateral de la cabeza química de la figura 7;
- la figura 9 es una vista del dispositivo de captación montado;
- 5 - la figura 10 es un gráfico que compara los rendimientos del dispositivo de las figuras anteriores y de un dispositivo de tipo DGT del estado de la técnica.

Descripción detallada de la invención

10 En la figura 1, se representa de manera esquemática un ejemplo de realización de un dispositivo 1 de captación de al menos una especie química. Por sustancia química, se entiende en lo que sigue cualquier tipo de especie en un sentido amplio, en especial los contaminantes en un medio dado, tales como elementos de trazas metálicas y sus complejos, moléculas, pero del mismo modo especies biológicas, tales como fragmentos de ADN.

15 El dispositivo 1 de detección comprende al menos un sensor 2 químico, es decir capaz de atrapar al menos una especie química. En lo que sigue, pero de manera no limitativa, se considerará que la especie química a capturar es un compuesto de mercurio, en especial el MeHg. Sin embargo, en la práctica, el sensor 2 está destinado a capturar varias especies, tales como varios compuestos de mercurio susceptibles de sufrir una metilación. El dispositivo 1 de captación comprende por otro lado medios de difusión entre el medio a analizar y el sensor 2 químico. Los medios de difusión se definen siendo cualquier medio gracias al cual se produce un fenómeno de difusión controlada. De hecho, como se explicará posteriormente, el principio del sensor 2 químico se basa en el fenómeno de difusión, que permite deducir la concentración de la especie química en el medio a analizar. La utilización del sensor 2 químico implica por tanto la aplicación de un fenómeno de difusión de manera controlada. Con este fin, los medios de difusión comprenden un sistema 3 generador de vibraciones conectado al sensor 2 químico de manera que se somete al sensor 2 químico a vibraciones controladas.

Según el ejemplo ilustrado en las figuras, el sensor 2 químico se presenta bajo la forma de una placa delgada, que comprende un sustrato 4 tal como una placa de vidrio. La placa 4 de vidrio presenta dos caras opuestas, de las cuales al menos una es funcionalizada como se explicará posteriormente. Como variante, y tal como se ilustra en las figuras 1 y 2, las dos caras opuestas de la placa 4 de vidrio pueden ser funcionalizadas. De forma más precisa, una capa denominada soporte 5 funcionalizado se une a al menos una cara del sustrato 4. El soporte 5 funcionalizado se define presentando dos funciones. Una primera función es unirse a una cara del sustrato 4. La segunda función es captar la especie a analizar y acumularla. Por ejemplo, para captar un compuesto de mercurio en forma líquida, el soporte 5 funcionalizado puede comprender agrupaciones funcionales de tipo tiol fijadas al soporte de vidrio a través de enlaces organosilanos. Para capturar el mercurio en forma gaseosa y la mayor parte de las otras formas químicas disueltas del Hg, el soporte 5 funcionalizado puede ser más bien una capa de oro, unida al sustrato por un revestimiento, y que captura el mercurio por amalgamación.

De manera más general, la naturaleza del sustrato 4 y del soporte 5 funcionalizado se elige en función de la o de las especies químicas a capturar.

En cada soporte 5 funcionalizado, se puede superponer una capa 6 difusora, destinada a favorecer la adsorción de la sustancia química en cuestión y a conducirla hasta el soporte 5 funcionalizado por el fenómeno de difusión. Por ejemplo, en el caso en el que se busca atrapar el mercurio, la capa 6 difusora puede comprender un gel de agarosa. La capa 6 difusora comprende poros cuyo tamaño puede variar en función del análisis que se busca efectuar. Por ejemplo, siempre en el ejemplo del mercurio, cuando se busca atrapar las especies lábiles de MeHg y el mercurio inorgánico, los poros son con preferencia de como máximo 20 nm (nanómetro). Cuando se busca atrapar además las especies más complejas, se aumenta el tamaño de las esporas, por ejemplo hasta 450 nm. La capa 6 difusora presenta por tanto a su vez una doble función: asegurar la difusión de las especies en su seno, y seleccionar un tamaño máximo de especies que puede difundir. Cada capa 6 difusora presenta por tanto una superficie 7 superior libre, adecuada para estar en contacto con el medio a analizar. Como se explicará posteriormente, la capa 6 difusora es opcional. En lo siguiente, se considera el ejemplo de un sensor 2 con una capa 6 difusora.

El sensor 2 químico tiene por tanto una forma general paralelepípedica, cuyas dos caras opuestas están formadas por las superficies 7 libres de las capas 6 difusoras. Las dimensiones del sensor 2 químico son, según un ejemplo de realización de 76 mm (milímetros) sobre 26 mm, para un grosor, formado por la superposición de las capas 5, 6 sobre el sustrato 4, de aproximadamente 1 mm. La superficie disponible del sensor 2 químico que está en contacto con el medio a analizar puede comprender una o las dos caras 7 libres.

El sistema 3 generador de vibraciones comprende por ejemplo un micromotor μ MOT, el cual está conectado al sensor 2 químico y medios CONT de control del micromotor μ MOT. Los medios CONT de control comprenden en especial un microcontrolador y un generador de tensión que permite controlar la frecuencia y la intensidad de las vibraciones del micromotor μ MOP modificando su tensión de alimentación. El sistema 3 generador de vibraciones puede comprender además otros instrumentos que permitan vigilar el funcionamiento del dispositivo 1. Por ejemplo, el sistema 3 de vibraciones comprende un sensor CAP de vibraciones, el cual está conectado al sensor 2 químico,

con el fin de grabar la frecuencia a la cual vibra el sensor 2 químico de forma efectiva. Normalmente, el sensor CAP es un acelerómetro. Las informaciones del sensor CAP de vibraciones son tratadas por los medios CONT de control y grabadas en una memoria MEM. La corrección de la frecuencia de vibración se hace con preferencia en tiempo real, gracias a los medios CONT de control que analizan la frecuencia de vibración proporcionada por el acelerómetro y regulan en consecuencia la tensión de alimentación del micromotor μ MOT.

El sistema 3 de generaciones comprende del mismo modo medios de control, con el fin de poner en marcha, de detener o de programar las vibraciones. Según un primer ejemplo, el sistema 3 generador de vibraciones puede ponerse en marcha o detenerse manualmente, por ejemplo presionando un interruptor accesible en el exterior del dispositivo 1. Según un segundo ejemplo, el sistema 3 generador de vibraciones puede ponerse en marcha o detenerse a distancia. En este caso, los medios CONT de control comprenden medios de recepción de una señal de control. Un dispositivo externo se puede utilizar para generar y emitir la señal de control con destino a los medios de recepción. Dicho dispositivo puede por ejemplo ser un aparato de tipo *Smartphone*. Las vibraciones pueden por otro lado programarse para activarse en uno o varios momentos dados y para uno o varios periodos dados.

La frecuencia de las vibraciones está comprendida entre 2 Hz y 1000 Hz y con preferencia entre 20 y 600 Hz.

El dispositivo 1 de captación puede presentarse por ejemplo en forma general de tubo, permitiendo una manipulación fácil. De forma más precisa, según un modo de realización, el dispositivo 1 de captación puede descomponerse en dos partes.

Una primera parte, denominada caja 8 de control, integra por ejemplo los medios CONT de control y la memoria MEM del sistema 3 generador de vibración. La caja 8 de control comprende una carcasa 9 cilíndrica estanca, realizada por ejemplo de material plástico, en la cual se alojan los componentes CONT y MEM. Una alimentación, por ejemplo una batería, puede del mismo modo colocarse en la caja 8. La caja 8 de control está provista en un primer extremo de una boquilla 10 de conexión estanca. En su segundo extremo, la caja 8 de control comprende un alojamiento 11 para un conjunto 12 de sensores complementarios, que permite proporcionar datos complementarios sobre el medio ambiente con el fin de mejorar el conocimiento del medio ambiente y por tanto el tratamiento posterior de las medidas por el dispositivo 1. Por ejemplo, el conjunto 12 de sensores complementarios puede comprender un sensor 13 de luminosidad y un sensor 14 de temperatura y de presión del medio en el cual se sumerge el dispositivo 1. Posiblemente, un conjunto 15 de indicadores luminosos se puede colocar en el alojamiento 11 con el fin de proporcionar una indicación visual sobre el estado del dispositivo 1 (en funcionamiento, en parada, poca batería, etc.). El conjunto 12 de sensores complementarios colocado en el alojamiento 11 de la caja 8 de control se recubre de una resina transparente e impermeable, con el fin de protegerlos mientras que se permite la toma de medida. La caja 8 puede además alojar medios para determinar la posición y los cambios de posición del dispositivo 1. Por ejemplo, estos medios pueden ser un módulo GPS con el fin de determinar la localización geográfica del dispositivo 1 y sus posibles desplazamientos. Estos medios pueden del mismo modo ser un conjunto de acelerómetro y giroscopio, que permiten determinar la orientación del dispositivo 1 por ejemplo si el dispositivo 1 está bien horizontal o vertical durante la duración de la inmersión en el medio a analizar. El conocimiento de la orientación del dispositivo 1 permite corregir posiblemente el control de las vibraciones del dispositivo 1. Se pueden prever del mismo modo medios para conocer la profundidad a la cual se encuentra sumergido el dispositivo. Las medidas del conjunto 12 de sensores complementarios y las relativas a su posición o a los cambios de posición, son por tanto grabadas en la memoria MEM del sistema 3 generador de vibraciones. Un tapón 16 se puede fijar sobre la caja 8 de control para recubrir el alojamiento 11 y el conjunto 12 de sensores complementarios con el fin de en especial protegerlo durante el transporte del dispositivo. Este tapón 16 se retira cuando el dispositivo es sumergido en el medio a analizar.

La segunda parte se denomina la cabeza 17 química y comprende el sensor 2 químico, el micromotor μ MOT y el sensor CAP de vibraciones. De forma más precisa, la cabeza 17 química comprende un primer soporte 18, en forma de placa rectangular, por ejemplo realizada de plástico. El primer soporte 18 comprende alojamientos para el micromotor μ MOT y para el sensor CAP de vibración. Un gel de silicona se deposita por encima del conjunto, de manera que el micromotor μ MOT y el sensor CAP de vibraciones se mantienen en su lugar sobre el primer soporte 18. La cabeza 17 química comprende un segundo soporte 19 para el sensor 2 químico. El segundo soporte 19 se presenta del mismo modo en forma de una placa rectangular de dimensiones sensiblemente iguales a las del primer soporte 17 y que se puede realizar de plástico y forma un alojamiento para el sensor 2 químico. Se pueden prever medios de encaje de pegado, o de retención por magnetismo para mantener el sensor 2 químico y su segundo soporte 19 en el soporte 18. Según el modo de realización ilustrado en las figuras 3 y 6 a 9, el sensor 2 químico presenta una única superficie 7 libre superior de la capa 6 de difusión que permite captar las especies químicas. Finalmente, la cabeza 17 química comprende un soporte 20 común, que permite montarlas al primer soporte 18 provisto del micromotor μ MOT y del sensor CAP de vibraciones así como el segundo soporte 19 provisto del sensor 2 químico. El soporte 20 común, del mismo modo de plástico, comprende por otro lado una boquilla 21 de conexión estanca, complementaria a la boquilla 10 de conexión de la caja 8 de control. Por ejemplo, la boquilla 10 de conexión de la caja 8 de control comprende broches complementarios de receptores sobre la boquilla 21 de conexión de la cabeza 17 química.

El montaje de la cabeza 17 química se hace de la manera siguiente.

El micromotor μ MOT y el sensor CAP de vibraciones se conectan ambos electrónicamente, por medio de cables, a la boquilla 21 de conexión de la cabeza 17 química.

El sensor 2 químico se coloca en el segundo soporte 19 que a continuación se fija al primer soporte 18. Con este fin, el primer soporte 18 y el segundo soporte 19 están ambos provistos de orejetas 22 con agujeros, que permiten su fijación juntas por medio de tornillo o de un sistema de retención magnético. El contacto entre el primer soporte 18 y el segundo soporte 19 se realiza sobre la superficie más grande posible.

Los dos soportes 18, 19 por tanto se fijan sobre el soporte 20 común con la ayuda de gomas elásticas, no representadas en las figuras. Con este fin, el primer soporte 18 por ejemplo comprende ganchos dispuestos en las proximidades de sus cuatro esquinas sobre cada una de las cuales se puede enganchar una goma elástica. Del mismo modo, el soporte 20 común comprende ganchos para las gomas elásticas. La rigidez de las gomas elásticas es controlada, de manera que las gomas elásticas hacen la función de amortiguadores, limitando la transmisión de vibraciones del micromotor μ MOT al soporte 20 común y por tanto al resto del dispositivo 1.

Por tanto, casi la totalidad de las vibraciones generadas por el micromotor μ MOT se transmite al sensor 2 químico, por medio de la gran superficie de contacto entre los soportes 18, 19.

La cabeza 17 química por tanto constituida puede entonces conectarse a la caja 8 de control por la introducción de su boquilla 10, 21 de conexión respectiva. Las boquillas 10, 21 de conexión aseguran una conexión estanca.

Finalmente, una tapa desmontable, no representada, puede cubrir la cabeza 17 química con el fin de protegerla durante las etapas de transporte y de almacenamiento. La tapa se retira cuando el dispositivo 1 es sumergido en el medio a analizar.

Las piezas de plástico, en especial la carcasa 9 de la caja 8, el tapón 16 y la tapa y los soportes 18, 19 y 20, se pueden realizar por ejemplo por moldeo o por impresión 3D.

El modo de realización descrito por tanto comprende un único sensor 2 químico que presenta una sola cara 7 libre superior. Sin embargo, el dispositivo podrá comprender varios sensores 2 químicos que se hacen vibrar por un mismo micromotor. Por ejemplo, el dispositivo puede comprender dos sensores 2 químicos, que presentan cada uno una sola cara en contacto con el medio a analizar y cada uno fijado sobre un soporte similar al segundo soporte 19 descrito, pero dispuestos a ambos lados del primer soporte 18, de manera que un mismo micromotor μ MOT puede hacer vibrar a los dos sensores 2 químicos.

Por tanto, el dispositivo 1 de captación se transporta fácilmente hasta el lugar de su despliegue in situ, por ejemplo en el borde de un río, en el mar o cualquier masa de agua. Con anterioridad, el dispositivo 1 puede programarse conectándolo a un sistema informático, en especial por medio de la boquilla 10 de conexión de la caja 8, antes del montaje con la cabeza 17 química. Esta conexión puede del mismo modo utilizarse para cargar las baterías del dispositivo en la caja 8. Cuando el dispositivo 1 se debe utilizar, la tapa y el tapón 16 son retirados y el dispositivo 1 es sumergido en el agua. El sistema 3 generador de vibraciones se pone por tanto en funcionamiento con el fin de transmitir las vibraciones al sensor 2 químico. Los medios de control pueden prever que las vibraciones aplicadas al sensor 2 químico varíen en el tiempo. Las especies a analizar se difunden desde el medio a analizar hacia el soporte 5 funcionalizado, sobre o en el cual se acumulan. El tiempo de acumulación sobre el soporte 5 funcionalizado se controla por la dinámica de vibración. De hecho, en ausencia de vibraciones, se puede considerar que no tiene lugar casi ninguna difusión. Por tanto, mediante la programación del periodo durante el cual se pone en marcha el sistema 3 generador de vibraciones, se controla el tiempo de difusión del mismo modo. En otras palabras, el control de la puesta en marcha y de la detención del generador 3 de vibraciones puede constituir un interruptor para el fenómeno de difusión en el seno del o de los sensores 2 químicos.

Después, el dispositivo 1 es recuperado; la tapa y el tapón 16 son de nuevo colocados y el dispositivo 1 puede permanecer por ejemplo en el laboratorio para analizar las especies atrapadas. La cabeza 17 química puede desconectarse de la caja 8 con el fin de facilitar el tratamiento del sensor 2 químico. Los datos grabados en la memoria MEM en la caja 8, tales como los datos del conjunto 12 de sensores complementario y el histórico de vibraciones aplicadas al sensor 2 químico y de sus posiciones, pueden por tanto recuperarse de forma fácil. Por ejemplo, la boquilla 10 de conexión de la caja 8 se utiliza para conectar el dispositivo a un sistema informático. El sensor 2 químico se desmonta de la cabeza 17 química con el fin de analizarse. Por ejemplo, se puede implementar un procedimiento de elución en el sensor 2 químico con el fin de recuperar las especies capturadas y analizarlas. Para cada muestra in situ, el soporte 5 funcionalizado es reemplazado cambiando el sensor 2 químico.

Una vez que las especies capturadas son recuperadas, se deduce la concentración de estas especies en el medio a analizar, con una precisión aumentada comparada con los dispositivos del estado de la técnica. De hecho, como se explicó anteriormente, el cálculo de la concentración se basa en las ecuaciones de Fick. De manera clásica, se

realizan experimentos en laboratorio con el fin de establecer modelos para aplicar las ecuaciones de Fick. Con los sensores de tipo DGT del estado de la técnica, los modelos desarrollados en laboratorio no se corresponden a la realidad del terreno, ya que las condiciones de agitación en el seno del medio a analizar sólo se pueden aproximar por los modelos en laboratorio. Por ejemplo, el coeficiente de difusión determinado en laboratorio puede que no se corresponda con el del terreno, debido a la presencia de la capa DBL cuyo grosor no es conocido. Gracias al dispositivo 1 de captación que comprende el sistema 3 generador de vibraciones, las vibraciones aplicadas al sensor 2 químico durante las medidas en el medio a analizar son idénticas a las aplicadas en laboratorio. En particular, el sensor CAP de vibraciones mide las vibraciones sufridas realmente por el sensor 2 químico y permite por tanto ejercer un retrocontrol teniendo en cuenta la agitación del medio en el cual se sumerge el dispositivo 1, de manera que las vibraciones aplicadas realmente al sensor 2 químico son conocidas y se puede elegir el modelo a aplicar en consecuencia.

Además, gracias a la aplicación de vibración al sensor 2 químico por el micromotor μ MOT, se controla el grosor de la capa DBL (*"Diffusive Boundary Layer"*) presentada en la introducción. De hecho, la agitación creada por las vibraciones alrededor del sensor 2 químico actúan sobre la renovación de las especies en las proximidades de las caras 7 superiores de las capas 6 difusoras. Por tanto, cuanto más importante son las vibraciones, más rápidamente se hace la renovación y más reducido es el grosor de la capa DBL. Este control aporta numerosas ventajas y en especial la reducción del tiempo de difusión, es decir del tiempo que utilizan las especies para pasar del medio a analizar al soporte 5 funcionalizado.

Gracias al control del grosor de la capa DBL, se conoce su influencia sobre el fenómeno de difusión, de manera que no es necesario colocar un grosor mínimo de la capa 6 difusora. De forma más precisa, se puede definir un camino de difusión siendo el grosor atravesado por las especies a analizar y en el seno del cual se produce el fenómeno de difusión entre el medio a analizar y el soporte 5 funcionalizado. Por tanto, en otras palabras, el camino de difusión se define siendo la suma del grosor de la capa DBL y el grosor de la capa 6 difusora. Como el grosor de la capa 6 difusora puede ser considerablemente reducido, el camino de difusión y por ello el tiempo de difusión se pueden reducir de forma considerable.

En el extremo, la capa 6 difusora puede suprimirse, de manera que la capa DBL sea suficiente para ser el centro del fenómeno de difusión. Sin embargo, como se indicó anteriormente, puede ser deseable la utilización por la capa 6 difusora de una selección sobre el tamaño de las especies a capturar. Según un modo de realización, el grosor de la capa 6 de resina es inferior al micrómetro, incluso inferior a 100 nanómetros.

Para comparar las velocidades de difusión entre el sensor DGT del estado de la técnica y el dispositivo 1 de captación, se ha medido la cantidad de MeHg capturada para un sensor químico de tipo DGT del estado de la técnica (*"sensor DGT Hg"*), sin sistema generador de vibraciones y por el dispositivo 1 según la invención (*"sensor Nanofilm Hg"*), con un generador 3 de vibraciones en ausencia de capa 6 difusora, en función del tiempo. La figura 10 relaciona los resultados para los dos dispositivos, la cantidad de MeHg que se mide en nanogramos y el tiempo en minutos.

Para el dispositivo DGT, la recta que relaciona la cantidad de MeHg capturada en función del tiempo presenta un coeficiente director muy inferior a 1, del orden de 0,03. El tiempo de difusión se mide en horas incluso en días.

Por el contrario, para el dispositivo según la invención, la recta que relaciona la cantidad de MeHg capturada en función del tiempo presenta un coeficiente director superior a 1, del orden de 5, el tiempo de difusión que se mide en minutos.

Por tanto, la velocidad de difusión del dispositivo DGT del estado de la técnica es muy inferior a la del dispositivo 1 según la invención. Se ha medido que para una misma cantidad de MeHg capturada, la difusión en el seno del dispositivo según la invención se hace 160 veces más rápido que aquella en el seno del dispositivo según el estado de la técnica. La adición del sistema 3 generador de vibraciones al dispositivo 1 según la invención permite por tanto obtener más rápidamente una cantidad de MeHg aprovechable para efectuar medidas de concentración.

Ahora se va a describir un ejemplo de procedimiento de fabricación del sensor 2 químico que permite alcanzar grosores reducidos para las capas 5, 6.

En una primera etapa, se decapa una placa en al menos una de sus caras, en la práctica en dos caras opuestas, para formar el sustrato 4. Por tanto, cuando el sustrato es de vidrio, el decapado permite liberar los enlaces de oxígeno-hidrógeno (enlace OH). El soporte 5 funcionalizado se aplica a continuación en capa sobre la cara decapada. El sustrato que es de vidrio, el soporte 5 funcionalizado se adhiere al sustrato formando por ejemplo un enlace organosilano con el vidrio y forma una capa de aproximadamente 0,7 nm de grosor. Finalmente, de forma accesoria, la capa 6 de difusión se deposita sobre el soporte 5 funcionalizado por un procedimiento de *spin-coating* o *dip-coating* que permite alcanzar los grosores citados anteriormente. La presencia de la capa 6 de difusión es opcional. Se puede adaptar el tamaño de los poros en la capa 6 de difusión, modificando por ejemplo la concentración de agarosa, con el fin de operar la selección en el tamaño de las especies que se difunden.

La concepción del sensor 2 químico permite posiblemente utilizar las dos caras del sustrato, de manera que se obtienen dos superficies 7 libres superiores que permiten captar las especies a analizar. La superficie de difusión se dobla por tanto con respecto al caso en el que la difusión se realiza por una sola superficie. La cantidad de especies capturada por el dispositivo 1 es del mismo modo el doble.

Las ventajas del dispositivo 1 así formado son numerosas.

Por ejemplo, no es necesario aplicar una vigilancia del dispositivo 1 durante un periodo largo, disminuyendo los costes. Después de algunos minutos, la cantidad de especies capturada es suficiente.

Además, el dispositivo 1 se presenta bajo una forma de tubo, que se puede manipular fácilmente ya que es suficiente con sumergirla en el medio a analizar y después recuperarla con la mano, o fijada a una cuerda. Por tanto, la utilización del dispositivo 1 está abierta para todo el mundo y no está reservada a operarios expertos.

Finalmente, la cabeza 17 química, sobre la que se integra el sensor 2 químico se puede dissociar de la parte electrónica del dispositivo contenido en la caja 8 de control. Por tanto, cuando se ha utilizado un sensor 2 químico, se puede reemplazar fácilmente por un nuevo sensor 2 químico. El sensor 2 químico puede por tanto elegirse en función del análisis deseado de las especies a capturar. La caja 8 de control es reutilizable, es posible utilizar la misma caja 8 de control para diferentes cabezas 17 químicas, que comprenden sensores 2 químicos diferentes, es decir destinados a capturar especies químicas diferentes. Por ejemplo, se ha mencionado una aplicación para la detección de especies de mercurio. El dispositivo se adapta sin embargo para otras aplicaciones, por ejemplo para detectar otros contaminantes pero del mismo modo para detectar especies biológicas. Por ejemplo, el sensor 2 químico puede ser un chip de ADN.

Gracias a las partes reutilizables y adaptables se reducen los costes de utilización del dispositivo 1.

La fabricación de ciertas partes tales como la caja 8 y los soportes 18, 19, 20 de plástico permite del mismo modo disminuir los costes de producción del dispositivo 1.

Se pueden contemplar variantes del dispositivo 1. En particular, el dispositivo 1 se ha descrito anteriormente comprendiendo dos partes, la caja 8 y la cabeza 17 química, las mismas que se adaptan para conectarse entre sí de manera desmontable a través de la boquilla 10 de conexión estanca.

Sin embargo, en una variante no representada, la boquilla 8 y la cabeza 17 química están fijadas entre sí. Además, no se adaptan para desconectarse entre sí. Dicho de otra manera, el dispositivo 1 se presenta bajo la forma de una caja única. Esta caja es estanca, excepto porque presenta una zona prevista para la puesta en comunicación del conjunto 12 de sensores con el medio ambiente exterior.

En el ámbito de esta variante, el dispositivo 1 está desprovisto de boquilla de conexión estanca. Los elementos de la caja 8 y de la cabeza 17 química descritos anteriormente se disponen en una única carcasa a la cual se pueden unir la tapa y el tapón descritos anteriormente.

Además de estos elementos, el dispositivo 1 comprende un dispositivo de comunicación inalámbrico (de tipo "wireless", que proviene del inglés y significa "inalámbrico") que forma una interfaz de comunicación para los intercambios de datos entre el dispositivo 1 y el exterior. El dispositivo de comunicación se conecta a todos o parte de los elementos del dispositivo 1 y permite por tanto la emisión y la recepción de datos para el funcionamiento de estos elementos y la recogida de datos.

En el ámbito de esta variante, la alimentación continua en el dispositivo 1, tal como por ejemplo una batería, se puede recargar de forma ventajosa con energía eléctrica a distancia, por ejemplo por inducción.

Se remarca que debido a la configuración del dispositivo según esta variante, la disposición relativa de los elementos que comprende puede ajustarse de forma fácil. Por ejemplo, en una realización de esta variante, la alimentación se sitúa en un extremo del dispositivo mientras que el conjunto 12 de sensores complementarios y el dispositivo de comunicación se sitúan en el otro extremo del dispositivo.

Esta variante del dispositivo permite librarse de la presencia de una boquilla de conexión estanca, que es un elemento costoso que tiende a aumentar sustancialmente el coste del dispositivo 1.

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo (1) de captación de al menos una especie química en un medio a analizar que comprende un sensor (2) químico, el sensor (2) químico que comprende:
- 5 - un sustrato (4),
 - un soporte (5) funcionalizado destinado a capturar y a acumular la especie química y fijado sobre una cara de sustrato (4), y
- 10 el dispositivo que comprende además medios de difusión de la especie química entre el medio a analizar y el soporte (5) funcionalizado,
 los medios de difusión que comprenden un sistema (3) generador de vibraciones conectado al sensor (2) químico para someter al sensor (2) químico a vibraciones controladas,
 15 el dispositivo (1) que está caracterizado por que el sistema (3) generador de vibraciones comprende un micromotor (μ MOT) conectado al sensor (2) químico y medios (CONT) de control del micromotor (μ MOT).
2. Dispositivo (1) de captación según la reivindicación 1, en el cual los medios de difusión comprenden una capa (6) difusora superpuesta al soporte (5) funcionalizado.
- 20 3. Dispositivo (1) de captación según la reivindicación 2, en el cual el grosor de la capa (6) difusora es inferior a 1 micrómetro.
4. Dispositivo (1) de captación según la reivindicación 3, en el cual el grosor de la capa (6) difusora está comprendido entre 250 nm y 10 nm.
- 25 5. Dispositivo (1) de captación según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el cual la capa (6) de difusión es de gel de agarosa.
6. Dispositivo (1) de captación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el grosor del soporte (5) funcionalizado es inferior a 1 micrómetro.
- 30 7. Dispositivo (1) de captación según la reivindicación 6, en el cual el grosor del soporte (5) funcionalizado es inferior a 1 nm.
- 35 8. Dispositivo (1) de captación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el sustrato (4) comprende dos caras opuestas sobre cada una de las cuales se adhiere un soporte (5) funcionalizado.
9. Dispositivo de captación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el sistema (3) generador de vibraciones comprende un sensor (CAP) de vibración conectado al sensor (2) químico.
- 40 10. Dispositivo (1) de captación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el micromotor (μ MOT) vibra a frecuencias comprendidas entre 2 y 1000 Hz.
11. Dispositivo de captación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende por un lado una caja (8) de control en la cual se disponen los medios (CONT) de control del micromotor y por otro lado una cabeza (17) química que comprende el sensor (2) químico y el sistema (3) generador de vibraciones, la caja (8) de control y la cabeza (17) química que son desmontables entre sí y que comprenden cada una al menos una boquilla (10, 21) de conexión para montarse entre sí.
- 45 12. Dispositivo de captación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, el dispositivo de captación que se presenta en forma de una caja única.
13. Dispositivo (1) de captación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el cual el sensor (2) está fabricado por un procedimiento que comprende:
- 55 - el decapado de al menos una cara de una placa que forma el sustrato (4).
 - la adhesión del soporte (5) funcionalizado sobre la cara decapada del sustrato (4), el soporte (5) funcionalizado que tiene un grosor inferior a 1 micrómetro;
 - el depósito por *spin-coating* o *dip coating* de una capa (6) difusora sobre el soporte (5) funcionalizado, la capa (6) difusora que tiene un grosor inferior a 1 micrómetro.
- 60 14. Procedimiento de determinación de la concentración de al menos una especie química en un medio a analizar por medio de un dispositivo (1) de captación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende:
- 65

- poner el sensor (2) químico en contacto con el medio a analizar;
 - controlar el micromotor (μ MOT), utilizando los medios (CONT) de control, para someter al sensor (2) químico a vibraciones de frecuencias controladas por el sistema (3) generador de vibraciones;
 - captar la especie química a analizar por el soporte (5) funcionalizado por difusión entre el medio a analizar y el soporte (5) funcionalizado;
- 5
- al final de una duración determinada, recuperación del sensor (2) químico fuera del medio a analizar;
 - extracción de la especie química atrapada en el sensor (2) químico;
 - utilizando el principio de difusión y la duración determinada, determinación de la concentración de la especie química a analizar.
- 10
15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el cual la frecuencia de las vibraciones está comprendida entre 2 y 1000 Hz.
- 15
16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el cual la frecuencia de las vibraciones está comprendida entre 10 y 600 Hz.
17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 14 a 16, en el cual al menos una especie química es el metilmercurio.

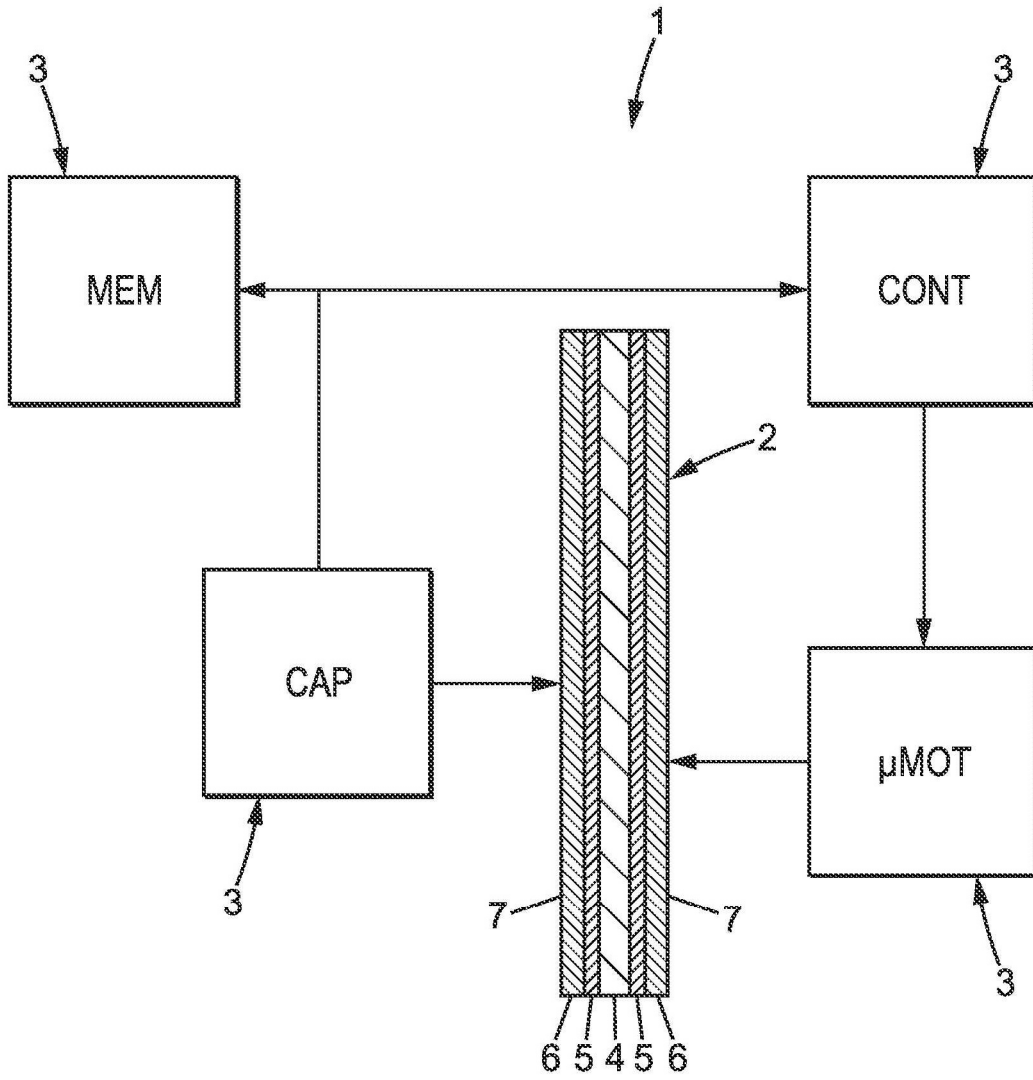
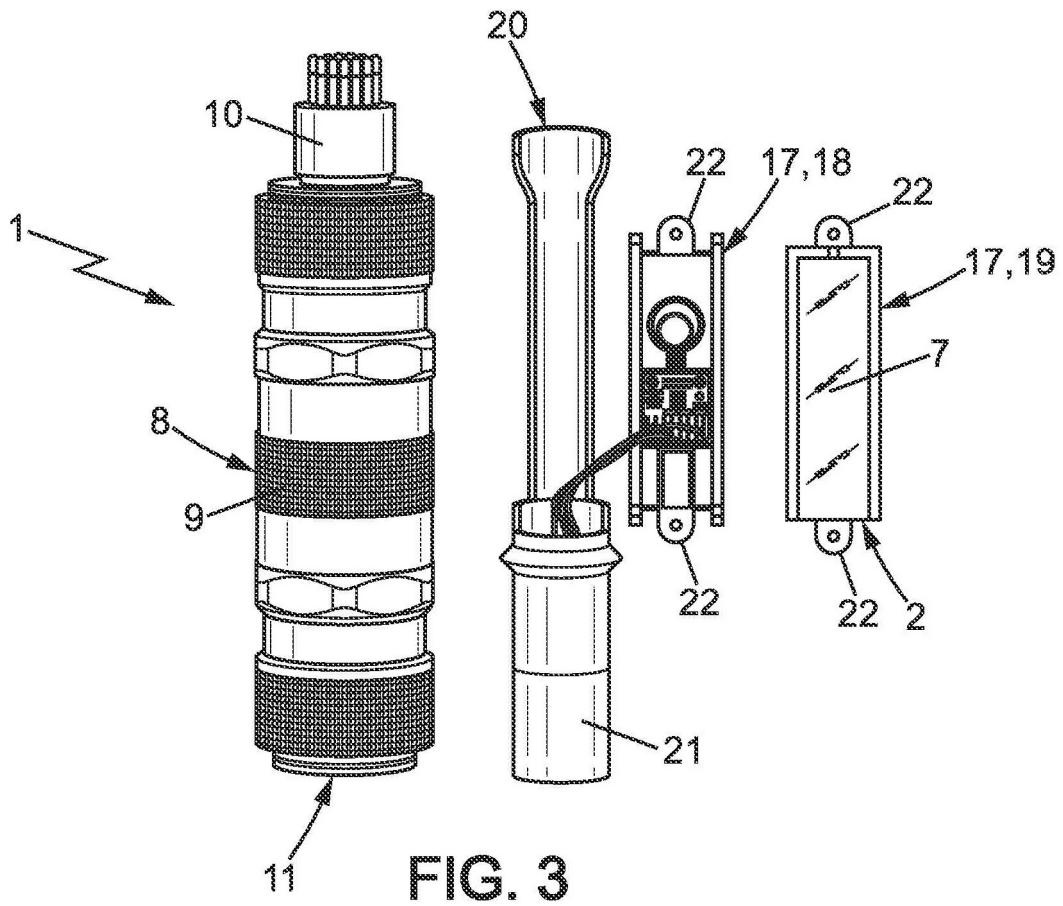
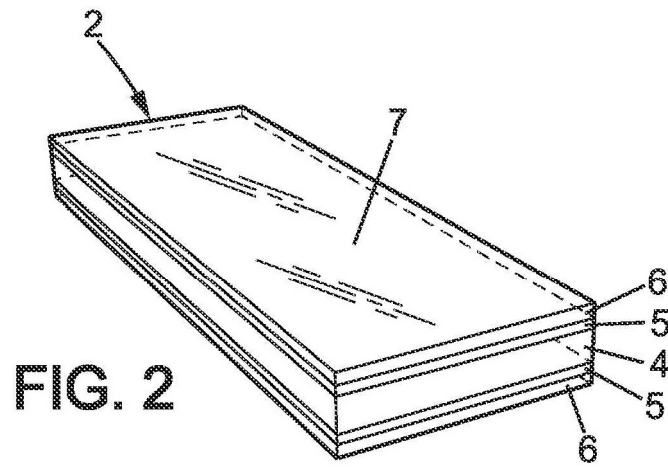
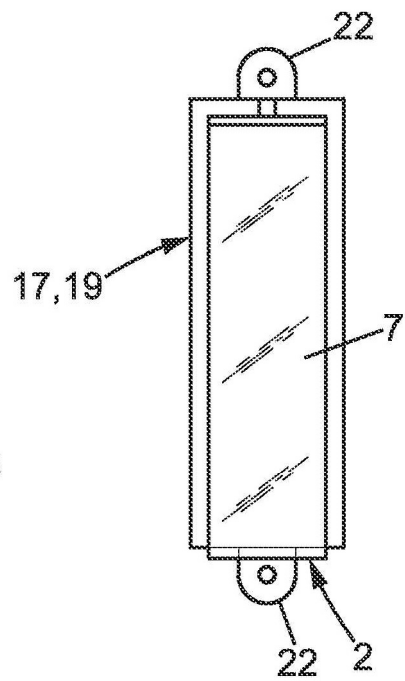
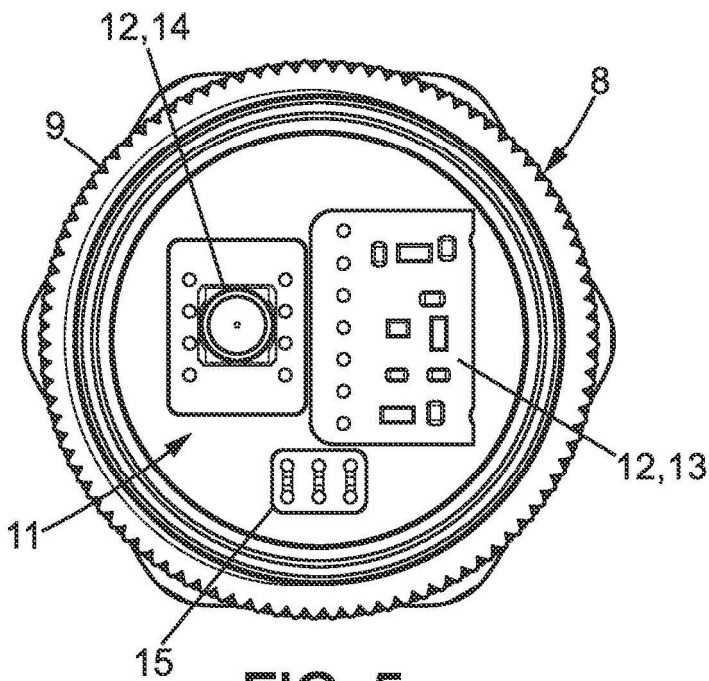
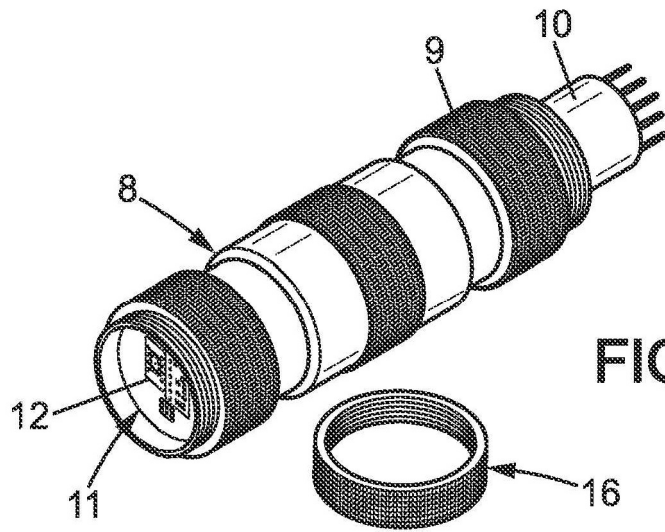


FIG. 1





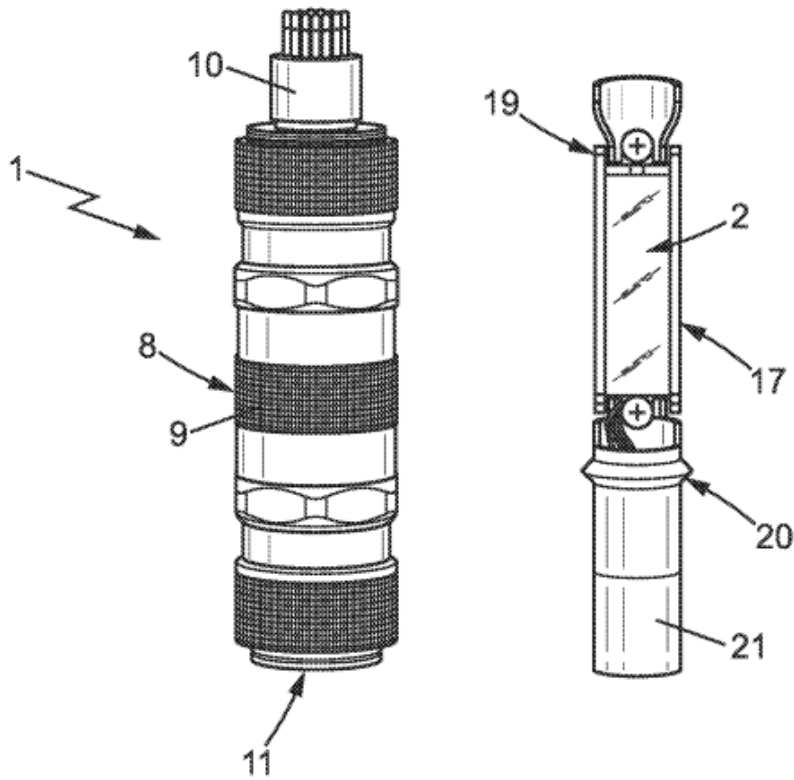


FIG. 7

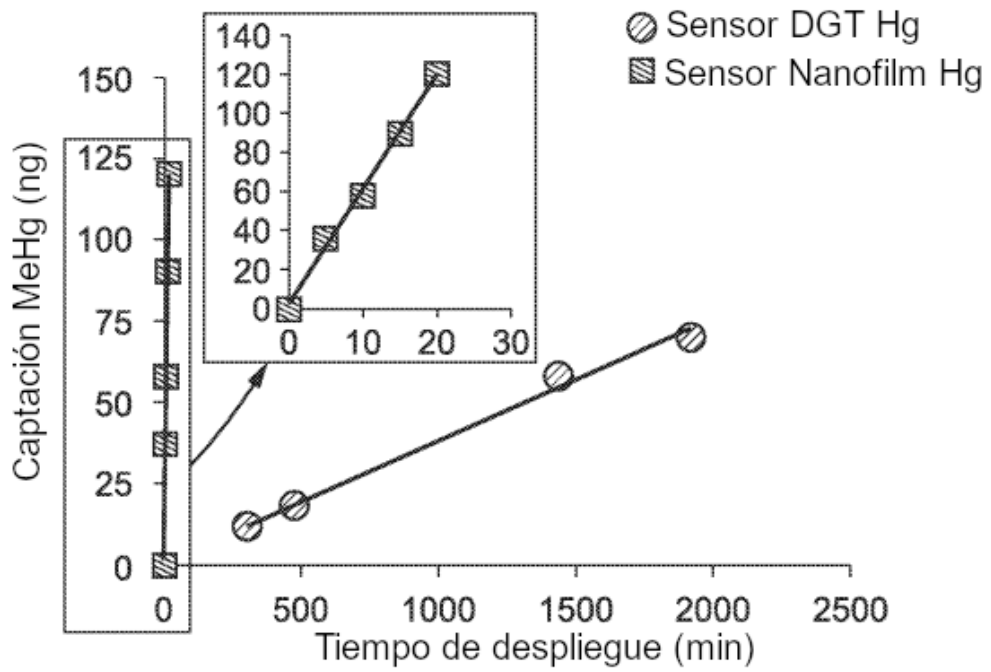


FIG. 10

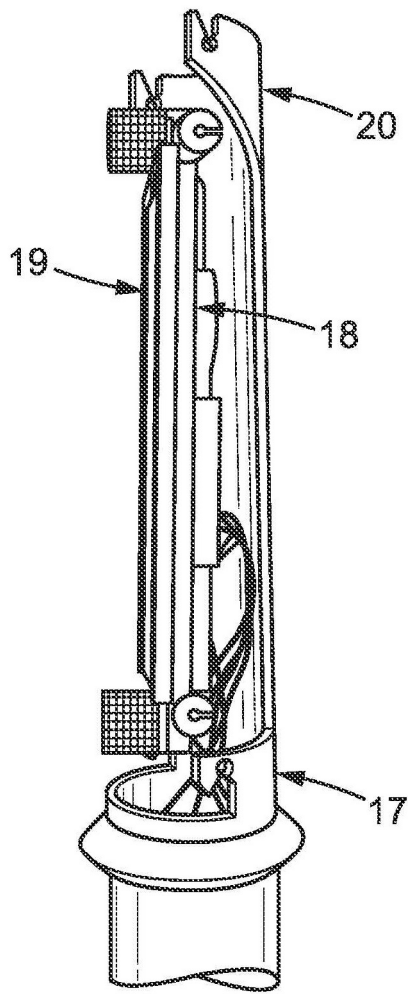


FIG. 8

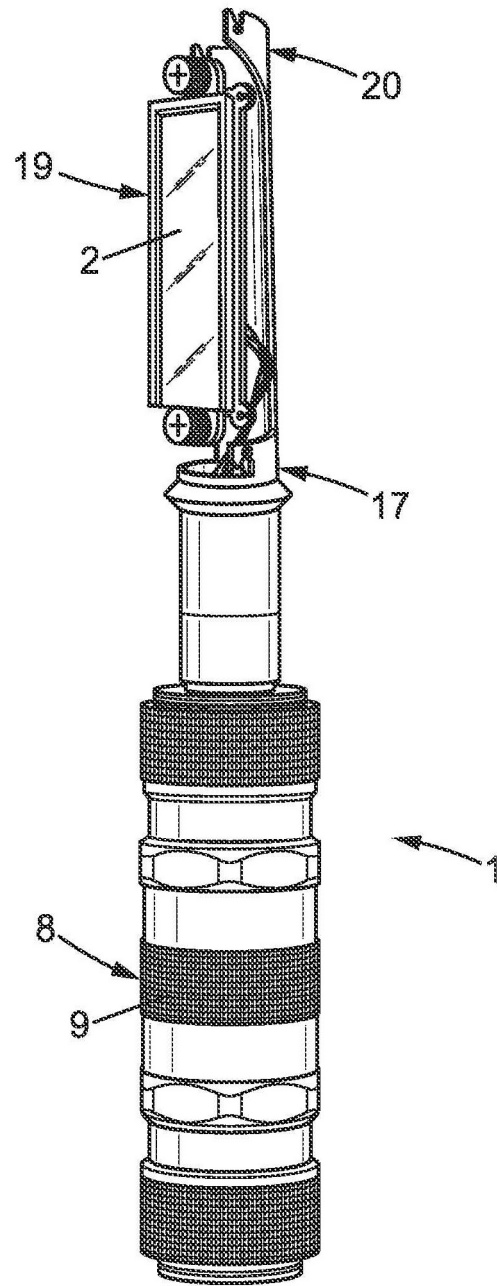


FIG. 9