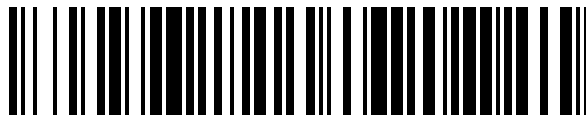


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **1 331 332**

21 Número de solicitud: 202630824

51 Int. Cl.:

G01N 27/26 (2006.01)

G01N 27/28 (2006.01)

G01N 33/14 (2006.01)

12

SOLICITUD DE MODELO DE UTILIDAD

U

22 Fecha de presentación:

20.04.2026

43 Fecha de publicación de la solicitud:

21.09.2026

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE BURGOS (100,00%)

Hospital del Rey s/n

09001 Burgos (Burgos) ES

72 Inventor/es:

MOLINERO ABAD, Begoña;

NAVARRO CUÑADO, Ana Marta;

DOMÍNGUEZ RENEDO, Olga y

ALONSO LOMILLO, María Asunción

54 Título: **Sensor electroquímico para la detección de tioles volátiles**

ES 1 331 332 U

DESCRIPCIÓN

SENSOR ELECTROQUÍMICO PARA LA DETECCIÓN DE TIOLES VOLÁTILES

5 CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

La presente invención se engloba en el campo de los sensores electroquímicos para la medición de sustancias volátiles en la industria alimentaria.

- 10 Más concretamente, en los sensores electroquímicos para la medición de tioles volátiles en bebidas fermentadas como vinos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 15 Los compuestos de azufre son componentes inherentes del perfil aromático típico de un vino; sin embargo, cuando están presentes en concentraciones por encima de los niveles normales, provocan alteraciones en el olor y el sabor que son fuertemente rechazadas por los consumidores. Estos compuestos pueden producir una variedad de aromas desagradables, como huevo podrido, goma quemada, espárrago cocido, ajo,
- 20 cebolla y col.

- El característico defecto organoléptico de tipo azufrado se debe principalmente a los sulfuros y tioles, que se liberan sobre todo como consecuencia del estrés metabólico de las levaduras durante la fermentación, a menudo desencadenado por deficiencias
- 25 de nitrógeno o vitaminas. La detección temprana de estos compuestos permitiría prevenir defectos organolépticos y aplicar procedimientos correctivos, preservando así la producción de vinos de alta calidad y evitando impactos negativos en la economía y la reputación de las bodegas y de las regiones donde se ubican. Por ello, el control de estas sustancias volátiles que alteran las propiedades de estas bebidas se ha
- 30 intensificado notablemente en los últimos años.

- Los métodos tradicionales para la determinación estos compuestos se basan principalmente en la cromatografía de gases, técnica que, aunque precisa, requiere generalmente de pretratamientos de las muestras que incluyen etapas de extracción
- 35 del analito, no pudiéndose realizar el análisis directamente sobre el vino contenido en

botellas. Esta limitación dificulta enormemente su aplicación en análisis rutinarios o en entornos de producción donde se necesita una monitorización rápida, continuada y accesible.

- 5 En los últimos años se han desarrollado sensores electroquímicos como alternativa para la detección rápida de compuestos volátiles en vinos. Entre ellos destacan los que, utilizando electrodos de carbono serigrafiados (SPCE) modificados, permiten configuraciones portátiles y de bajo coste para cuantificar estos compuestos en la fase gaseosa en equilibrio con la muestra (espacio de cabeza), evitando el contacto directo
- 10 con el vino. En la patente PCT/ES2023/070698 se describe un sensor para la detección de tioles basado en un SPCE modificado con ftalocianina de cobalto (CoPh), diseñado con un electrolito de soporte acuoso para realizar mediciones en el espacio de cabeza. Aunque este dispositivo supone un avance significativo, aún presenta margen de mejora en cuanto a su operatividad a largo plazo. Los electrolitos de
- 15 soporte acuosos convencionales presentan volatilidad, evaporación y problemas de estabilidad que limitan su uso en este tipo de aplicaciones. Análogamente, se han desarrollado sensores para la cuantificación amperométrica de tioles en vinos blancos y tintos en los que el electrolito de soporte acuoso se ha sustituido por líquidos iónicos a temperatura ambiente, como 1-metil-3-octilimidazolio hexafluorofosfato ([OMIM]PF₆)
- 20 y 1-n-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato ([BMIM]PF₆), cuya volatilidad es insignificante, incorporados en matrices poliméricas como el polifluoruro de vinilideno (PVDF), combinadas con 1-metil-2-pirrolidona o dimetilsulfóxido como disolventes. El uso de estas matrices poliméricas es especialmente beneficioso, ya que facilita el desarrollo de electrolitos soporte tipo gel con excelente flexibilidad y conformabilidad,
- 25 lo que mejora su integración en las superficies de los electrodos. No obstante, su uso sigue planteando limitaciones, tanto por la posible toxicidad asociada a los disolventes orgánicos empleados como por la incertidumbre acerca de su estabilidad y capacidad de monitorizar los analitos en continuo a largo plazo.
- 30 En consecuencia, existe la necesidad de desarrollar sensores electroquímicos sensibles, selectivos y estables, capaces de detectar tioles en el espacio de cabeza del vino, evitando el contacto directo con la muestra, con tiempos de respuesta rápidos y adecuados para monitorización prolongada e in situ en bodegas y que requieran una intervención mínima por parte del operario.

La presente invención responde a esta necesidad mediante el desarrollo de un sensor electroquímico que integra electrodos de carbono serigrafiados modificados con nanopartículas de oro (AuNPs) y [BMIM]PF₆ como electrolito de soporte incorporado a un hidrogel de agarosa que, debido a su naturaleza hidrofílica, capacidad de
 5 gelificación e inercia química, permite la detección altamente sensible y estable de los tioles en fase gaseosa. Esta combinación de elementos proporciona mejoras significativas en sensibilidad, selectividad, estabilidad y facilidad de uso, habilitando un análisis rápido, de manera prolongada en el tiempo, no invasivo y directo en espacio de cabeza de muestras de bebidas fermentadas como el vino.

10

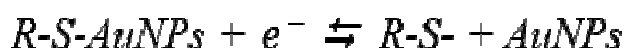
DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención queda establecida y caracterizada en la reivindicación independiente.

15

El objeto de la invención es un sensor para la detección de tioles volátiles en bebidas fermentadas, que comprende un SPCE provisto de un electrodo de trabajo, un contraelectrodo, ambos de carbono, y un electrodo de referencia de Ag/AgCl, donde la superficie del electrodo de trabajo está modificada con AuNPs, y los tres electrodos
 20 están recubiertos por una película de un electrolito de soporte gelificado obtenido a partir de una disolución de [BMIM]PF₆, agarosa y agua en una relación 40:5:2 (p/p/v).

Para lograr una detección amperométrica sensible y selectiva, el sensor de la invención se basa en los cambios producidos en la superficie del electrodo de trabajo
 25 a 0 V, como consecuencia de la desorción reductiva de los tioles adsorbidos sobre las AuNPs, como se describe en la reacción siguiente:



30 El sensor de la invención presenta un excelente rendimiento analítico en la detección amperométrica cuantitativa de los tioles en el espacio de cabeza, en condiciones sin agitación, imitando entornos de trabajo reales como depósitos de fermentación, barricas y situaciones similares, caracterizándose por una notable sensibilidad

(23,8 µg/L), alta precisión y una fuerte selectividad. Este desempeño mejora de manera notable el rendimiento global no solo frente a los sensores basados en SPCEs modificados con CoPh, sino también respecto a los modificados con AuNPs que emplean un electrolito de soporte basado en PVDF, que presentan una concentración
 5 mínima detectable de tioles como el etanotiol, como representante de tioles volátiles, de 300 µg/L en condiciones de agitación para favorecer la transferencia de estos compuestos a la fase gaseosa en equilibrio con las muestras.

El sensor propuesto de la presente invención permite una monitorización no invasiva
 10 de alto rendimiento de los tioles volátiles de bebidas fermentadas, como el vino, sin necesidad de someter las muestras a agitación. Esta monitorización puede realizarse en continuo y en tiempo real durante la maduración, fermentación e incluso el almacenamiento de estas bebidas fermentadas. El hidrogel empleado de agarosa confiere una estabilidad operativa a muy largo plazo, permitiendo el registro de
 15 señales electroquímicas sustancialmente constantes durante un período de al menos 28 días, sin evidenciar degradación funcional ni alteraciones apreciables en la respuesta del sensor. Además, los dispositivos muestran una buena estabilidad durante el almacenamiento, permaneciendo completamente funcionales durante al menos 30 días tras su fabricación cuando se conservan a temperatura ambiente.

20

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Se complementa la presente memoria descriptiva, con una figura ilustrativa del ejemplo preferente, y nunca limitativa de la invención.

25

La figura 1 representa un esquema de un sensor electroquímico.

EXPOSICIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

30 La presente invención es un sensor electroquímico (1) (figura 1) para la detección de tioles volátiles en vinos, que comprende un electrodo serigrafiado de carbono (2) provisto de un electrodo de trabajo (3), un contraelectrodo (4), ambos de carbono, y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (5), donde la superficie del electrodo de trabajo (3) está modificada con nanopartículas de oro (6), y los tres electrodos están recubiertos

por un electrolito de soporte gelificado (7) obtenido a partir de una disolución de [BMIM]PF₆, agarosa y agua en una relación 40:5:2 (p/p/v).

El sensor de la presente invención permite obtener mediciones amperométricas cuantitativas de los tioles en el espacio de cabeza de vinos, operando sin agitación en la muestra, con una sensibilidad aproximadamente 13 veces superior a la de sensores modificados con AuNPs que emplean un electrolito de soporte polimérico basado en PVDF y que operan con agitación de la muestra, según se muestra en la siguiente tabla 1.

10

Tabla 1. Comparativa de sensores modificados con CoPh y AuNPs bajo diferentes electrolitos de soporte.

Sensor	Electrolito de soporte para cuantificación en espacio de cabeza	Potencial de trabajo (V)	Modo de operación en la celda electroquímica	Mínima concentración de etanotiol detectada (µg/L)
CoPh/SPCE	Acuoso	+0,8	Agitación	9,9
CoPh/SPCE	Acuoso + membrana de poliamida	+0,8	Agitación	200
CoPh/SPCE	[OMIN]PF ₆ + PVDF + NMP	+0,4	Agitación	23,8
AuNPs/SPCE	[BMIN]PF ₆ + PVDF + DMSO	0	Agitación	300
CoPh/SPCE	[BMIN]PF ₆ + Agarosa + H ₂ O	+0,2	Sin agitación	142,9
AuNPs/SPCE	[BMIN]PF ₆ + Agarosa + H ₂ O	0	Sin agitación	23,8

REIVINDICACIONES

- 1.- Sensor electroquímico (1) para la detección de tioles volátiles en bebidas fermentadas, que comprende un electrodo serigrafiado de carbono (2) provisto de un electrodo de trabajo (3), un contraelectrodo (4), ambos de carbono, y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (5), **caracterizado por** que la superficie del electrodo de trabajo (3) está modificada con nanopartículas de oro (6), y porque los tres electrodos están recubiertos por un electrolito de soporte (7) gelificado obtenido a partir de una disolución de [BMIM]PF₆, agarosa y agua en una relación 40:5:2 (p/p/v).

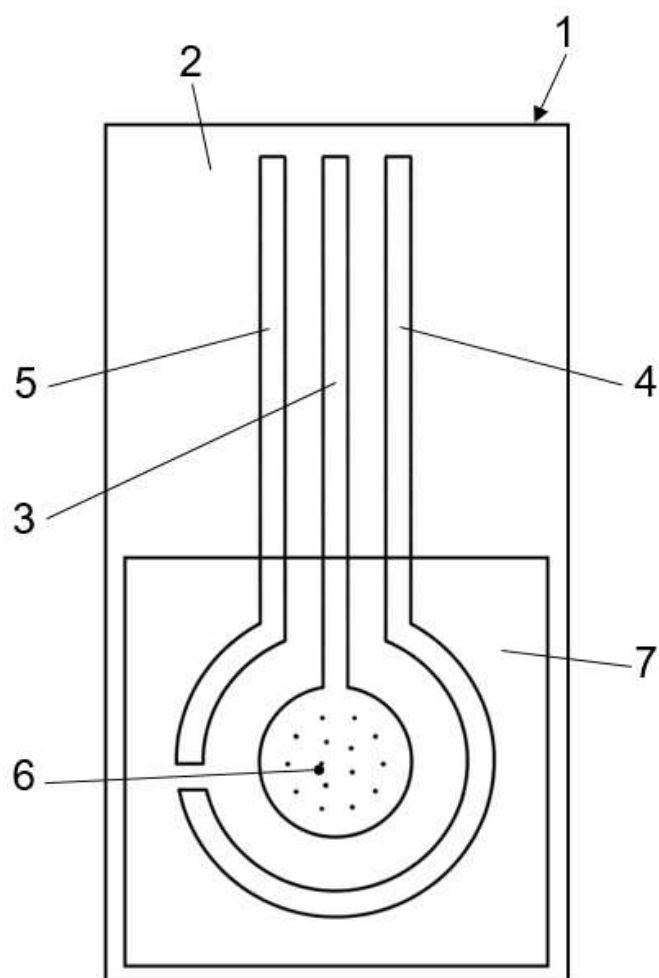


Fig.1