

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
19 de enero de 2012 (19.01.2012)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2012/007608 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
G01N 21/80 (2006.01) GOIN 21/25 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES20 11/000219

(22) Fecha de presentación internacional:
4 de julio de 2011 (04.07.2011)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P20103 107 1 14 de julio de 2010 (14.07.2010) ES

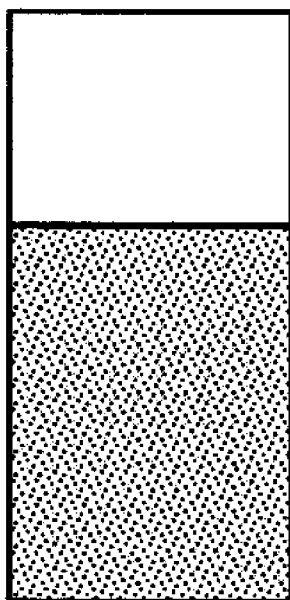
(71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US): UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID [ES/ES]; Calle Ramiro de Maeztu, 7, OTRI - Vicerrectorado de Investigación, Universidad Politécnica de Madrid, E-28040 Madrid (ES). CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS [ES/ES]; Calle Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventores; e
(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente):
VILLEGAS BRONCANO, María Ángeles [ES/ES]; Calle Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). **GARCÍA HERAS, Manuel** [ES/ES]; Calle Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). **PEÑA POZA, Javier** [ES/ES]; Calle Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). **DE ARCAS CASTRO, Guillermo** [ES/ES]; Calle Ramiro de Maeztu, 7, OTRI - Vicerrectorado de Investigación, Universidad Politécnica de Madrid, E-28040 Madrid (ES). **BARRERA LÓPEZ DE TURISO, Eduardo** [ES/ES]; Calle Ramiro de Maeztu, 7, OTRI - Vicerrectorado de Investigación, Universidad Politécnica de Madrid, E-28040 Madrid (ES). **LÓPEZ NAVARRO, Juan Manuel** [ES/ES]; Calle Ramiro de Maeztu, 7, OTRI - Vicerrectorado de Investigación, Universidad Politécnica de Madrid, E-28040 Madrid (ES). **LLORENTE ALONSO, Álvaro** [ES/ES]; Calle Ramiro de Maeztu, 7, OTRI - Vicerrectorado de Investigación, Universidad Politécnica de Madrid, E-28040 Madrid (ES).

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: SYSTEM FOR DETERMINING AMBIENT ACIDITY AND METHOD FOR USING SAME

(54) Título : SISTEMA PARA LA DETERMINACIÓN DE ACIDEZ AMBIENTAL Y MÉTODO QUE HACE USO DEL MISMO



(57) Abstract: The invention relates to a system for determining ambient acidity based on sensors that change colour as a function of the ambient pH. The device of the invention can be used to determine the ambient pH by means of reader units that pass radiation through the sensor when the optical characteristics of the latter have been modified owing to the pH of the environment in which it is located.

(57) Resumen: Se describe un sistema para determinación de acidez ambiental basado en sensores que cambian su color en función del pH ambiental. El dispositivo objeto de la invención permite determinar el pH de ambiente mediante el uso de unas unidades lectoras que hacen pasar una radiación por el sensor cuando éste ha modificado sus características ópticas a consecuencia del pH del ambiente donde se encuentra ubicado.

FIG. 1



(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible):

ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

- con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))
- antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))

**SISTEMA PARA LA DETERMINACIÓN DE ACIDEZ AMBIENTAL Y MÉTODO QUE HACE
USO DEL MISMO**

DESCRIPCIÓN

OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención se enmarca en el campo de la determinación del estado del aire y de otros medios gaseosos, o líquidos o sólidos húmedos, más concretamente sirve para determinar el grado de acidez de un ambiente.

El objeto de la invención consiste en un sistema que permite determinar de modo manual o automático el pH en entornos gaseosos, o líquidos, o sólidos húmedos en los cuales se encuentra ubicado; de tal manera que se puedan llevar a cabo las acciones necesarias en función de dicho dato.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La acidez del ambiente es un parámetro difícil de evaluar, puesto que los procedimientos convencionales para medir el pH no son aplicables con precisión en entornos gaseosos, por ejemplo en el aire. Los electrodos convencionales de pH determinan el pH de disoluciones acuosas, de disolventes de distinto grado de polaridad o, en general, de cualquier líquido, así como de sólidos relativamente blandos y húmedos o humectados, como suelos, alimentos, etc. Sin embargo, la determinación de la acidez ambiental (pH ambiental) es de sumo interés, por ejemplo, cuando existe el riesgo de contaminación del aire por especies gaseosas de características ácido-base (SO_2 , CO_2 , NO_x , HCOOH , CH_3COOH , NH_4 , etc.). Cuando se produce dicha contaminación y en presencia de una humedad relativa suficientemente elevada puede producirse el fenómeno conocido como lluvia ácida. La lluvia ácida consiste en la combinación química de uno o más gases de características ácidas con la lluvia y/o con la humedad ambiental, y su posterior condensación en forma de pequeñas gotas que al depositarse desencadenan un ataque químico tanto en los seres vivos como en la mayoría de los materiales y sustancias inertes. El ataque químico se produce por la elevada reactividad de las pequeñas gotas formadas de ácidos relativamente concentrados sobre la superficie de los seres vivos y de los materiales.

El proceso de deterioro de los bienes del patrimonio histórico y cultural se ha visto acelerado de modo preocupante en las últimas décadas. El desarrollo industrial hace que cada año se multipliquen las emisiones a la atmósfera y aparezcan nuevos contaminantes que amenazan

2

seriamente el patrimonio si no se establecen medidas urgentes de protección y de conservación preventiva. No sólo corren peligro los objetos y materiales que están expuestos al aire libre, que constantemente se ven afectados por la acción negativa de los cambios de temperatura, humedad y contaminantes; sino también los almacenados o expuestos en interiores, donde también se registra la presencia de contaminantes, tan indeseables como los habituales de la atmósfera y que provienen de las emisiones de las maderas, de las condensaciones, humos, productos de limpieza, microorganismos, etc. Por otro lado, en la mayoría de las edificaciones relacionadas con objetos y materiales de interés patrimonial, los ambientes no están controlados, debido a la complejidad que supondría su instalación y a la frecuente escasez de medios económicos para llevarla a cabo.

La conservación preventiva del patrimonio se lleva a cabo mediante muy diversas metodologías. Una primera aproximación consiste en la protección de las obras de arte, objetos y materiales de interés patrimonial identificando los agentes agresivos que pueden o podrían ser causantes de su deterioro y posterior corrosión o degradación. Una actuación más avanzada y eficaz consiste en idear un sistema capaz de evaluar o cuantificar anticipadamente los parámetros decisivos que intervienen en la conservación integral de los materiales de interés patrimonial para, posteriormente, seleccionar otros procedimientos y/o tecnologías que eviten el deterioro.

En primer lugar se determinan cuáles son las causas del deterioro existente mediante un estudio analítico de los materiales históricos. Su estado de conservación indica el tipo de ataque producido y cuál es el agente agresivo que lo provocó. Una vez reconocidas las causas del deterioro, el planteamiento se dirige hacia cómo prever la presencia y acción de los contaminantes; esto es, la búsqueda de materiales, dispositivos, equipos, etc. que contribuyan de un modo eficaz a la conservación preventiva del objeto o del material. En esta fase se implementan nuevas tecnologías que incluyen controladores y sensores de las condiciones medioambientales. Los parámetros ambientales que se evalúan suelen ser la temperatura, la humedad relativa, la presencia y concentración de emisiones gaseosas (óxidos de carbono, de nitrógeno y de azufre) y, en menor proporción, la detección de microorganismos.

Como se ha apuntado anteriormente, el exceso de dióxido de azufre (SO_2) procedente de las combustiones de los motores, calefacciones, emisiones de centrales térmicas, emisiones de procesos industriales, provoca junto con la humedad atmosférica lo que se conoce como lluvia ácida. El grado de acidez del vapor de agua en contacto con el dióxido de azufre es muy elevado y su pH corresponde al de una disolución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) que se forma en las pequeñas gotas de agua a las que da lugar. El efecto de esta lluvia ácida es especialmente

3

agresivo para la mayor parte de los materiales presentes en objetos y obras de arte de interés histórico y cultural (metales, aleaciones, vidrios, tejidos, papel, cuero, etc.). El control del grado de acidez medioambiental ofrecería la ventaja de conocer de antemano el tipo de ataque que se va a provocar en el material histórico y, por lo tanto, facilitaría las labores de conservación preventiva y la selección de los tipos de protección a aplicar.

Los sensores de pH que pueden prepararse a partir de la inmovilización de colorantes orgánicos en un recubrimiento delgado sobre una lámina de vidrio común son sensibles frente al grado de acidez del ambiente y su respuesta óptica es medible por comparación del color que adquieren con el de una escala de color preestablecida; o bien, pueden evaluar cuantitativamente el pH de la fase gaseosa en las inmediaciones del objeto o material a proteger, por simple registro del espectro de absorción visible del sensor, una vez expuesto y sensibilizado en dicho ambiente. Son pues sensores de respuesta óptica que informan del pH al que se está produciendo o se va a producir el ataque químico al que se somete el objeto histórico por contacto con los contaminantes medioambientales, tanto procedentes del interior de la edificación como de la intemperie. El control del pH medioambiental y la evaluación de su evolución en el tiempo es un modo de conservación preventiva especialmente interesante en el caso de los materiales de interés patrimonial.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

El objeto de la invención es un sistema electrónico para la determinación de la acidez ambiental mediante sensores químicos de respuesta óptica. El sistema se compone de uno o varios sensores, y una o varias unidades lectoras con posibilidad de conexión a un ordenador personal. Los sensores poseen una respuesta óptica, frente a la acidez, basicidad o pH de entornos gaseosos, o líquidos, o mixtos sólidos/líquidos, es decir, cambian de color en función de la acidez ambiental. Se fabrican depositando una capa activa por el procedimiento sol-gel sobre una lámina de vidrio común. Por tanto son sensores de bajo coste, mecánicamente sencillos, que no necesitan de una fuente de energía para su funcionamiento, y cuyo coste y requisitos de instalación son mínimos. La unidad lectora permite obtener el valor de la acidez ambiental a partir del sensor y de su curva de calibrado. Para ello transforma la respuesta óptica de los sensores, que se produce en el intervalo de longitudes de onda del espectro visible, en una respuesta eléctrica en unidades de potencial eléctrico (voltios), la digitaliza y la almacena para su posterior envío a un ordenador personal en el que se puede realizar el análisis y seguimiento de las medidas realizadas, tanto a posteriori como simultáneamente al proceso de medida. La equivalencia entre el valor de la acidez ambiental registrado y el nivel de la señal eléctrica producida se realiza a partir de la curva de calibrado de cada sensor, o de cada modelo de

sensor. Dicha curva se obtiene previamente con ayuda de la unidad lectora, registrando la señal eléctrica producida al exponer el sensor a valores de acidez conocidos en condiciones controladas de laboratorio. El sistema permite diferentes tipos de implementación, desde sistemas de monitorización en los que se distribuyen los sensores por el área de interés, y se utilizan unidades lectoras para una recolección manual de las medidas realizadas por los sensores; hasta sistemas de monitorización en tiempo real con control y supervisión remota en los que cada sensor se instala junto con su unidad de medida, y se dispone de una conexión permanente con el ordenador central el cual recibe en tiempo real las medidas y las almacena.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica de la misma, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de figuras en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

Figura 1.- Muestra un esquema de la lámina de vidrio o porta de microscopio con la capa sensible.

Figura 2a.- Muestra las formas tautoméricas del rojo de clorofenol en disolución tampón pH = 13.

Figura 2b.- Muestra las formas tautoméricas del rojo de clorofenol en disolución tampón pH = 7.

Figura 3.- Muestra una imagen del aparato para realizar la inmersión y extracción de la lámina de vidrio sustrato en el sol.

Figura 4.- Muestra una imagen de los sustratos de vidrio con capa sensora apoyados en una gradilla de material refractario.

Figura 5.- Muestra una imagen de un sustrato de vidrio con capa activa sensora después del tratamiento térmico, donde se aprecian acumulaciones del sol en los bordes.

Figura 6.- Muestra una imagen de un sensor terminado.

Figura 7a.- Muestra una gráfica con el espectro de absorción visible y fotografía del sensor sensibilizado en disolución tampón con pH=3 (ácido).

Figura 7b.- Muestra una gráfica con el espectro de absorción visible y fotografía del sensor sensibilizado en disolución tampón con pH=7 (neutro)

5

Figura 7c.- Muestra una gráfica con el espectro de absorción visible y fotografía del sensor sensibilizado en disolución tampón con $\text{pH}=1$ (básico).

Figura 8.- Muestra una gráfica con la curva de calibrado del sensor donde se aprecia la correlación de las intensidades de absorción óptica del sensor medidas a 575 nm para los distintos valores de pH a los que se sometió el sensor.

Figura 9.- Muestra un gráfica donde se aprecia el tramo de la curva de calibrado en el intervalo de pH comprendido entre 6 y 8, ajustada a una función lineal.

Figura 10.- Muestra una gráfica del tiempo de respuesta del sensor en fase gaseosa de amoníaco (NH_3).

Figura 11.- Muestra una gráfica de los ciclos de la respuesta óptica del sensor (intensidad de absorción a 430 nm) sumergido sucesivamente en disoluciones tampón de $\text{pH} = 2$ (símbolos negros) y $\text{pH} = 10$ (símbolos blancos).

Figura 12.- Muestra un diagrama de bloques de la unidad lectora para una implementación con una única pareja de emisor-receptor.

Figura 13.- Muestra un diagrama de bloques de la unidad lectora para una implementación con dos parejas de emisores-receptores para medida diferencial automática.

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

A la vista de las figuras se describe a continuación un modo de realización preferente del sistema (1) objeto de esta invención.

La preparación de un sensor (2) óptico de acidez ambiental (pH ambiental) conlleva una serie de condicionantes que se derivan de las necesidades anteriormente expuestas, en relación con la conservación temporal de los bienes de interés patrimonial en sus entornos originales o museísticos. Por un lado es necesario controlar el pH del ambiente y, por otro, se requiere que la metodología a desarrollar sea precisa y a la vez de utilización sencilla; esto es, libre de los condicionantes inherentes al uso de equipos sofisticados, de gran tamaño o simplemente que precisen cableado para su alimentación eléctrica. Es por ello por lo que la preparación de sensores (2) de pequeño tamaño, de manejo manual y de evaluación rápida y fiable resulta muy conveniente y práctica. Otros condicionantes del material que constituye el sensor (2) son que ha de ser resistente a la humedad ambiental, a las condensaciones, a los cambios de temperatura, a la luz solar, a la manipulación y, en cualquier caso, químicamente resistente en toda la escala de

6

pH y fácilmente sustituible por otro. Asimismo, es conveniente que el sensor (2) sea reutilizable (reversible o regenerable) y que esté constituido por materiales reciclables y no contaminantes.

El sensor (2) de acidez ambiental consiste en una capa delgada (espesor comprendido entre 200 y 400 nm, preferiblemente 300 nm) depositada por el procedimiento sol-gel sobre un sustrato de vidrio común sódico-cálcico (láminas o portas de microscopio de dimensiones 6,5 x 2,5 x 0,1 cm) (tal y como se aprecia en la figura 1).

La capa se prepara por el método de inmersión-extracción (*dip-coating*) del sustrato de vidrio en una suspensión coloidal o sol. El sol está formado por los siguientes constituyentes:

- un alcóxido de silicio de cadena lineal de 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente de 2 átomos de carbono o etóxido de silicio, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ (también denominado dietóxido de silicio, tetraetilortosilicato o TEOS) que aporta la matriz amorfa de sílice (SiO_2) que constituye la base estructural de la capa delgada. Esta matriz de sílice pura garantiza una excelente durabilidad química para el sensor.
- un alcohol de cadena lineal de 1 a 3 átomos de carbono, preferentemente de 2 átomos de carbono o etanol absoluto (alcohol etílico, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) de calidad reactivo para análisis. El alcohol facilita la dilución y prehidrólisis del alcóxido de silicio, así como la subsiguiente disolución del dopante orgánico y la homogenización completa del sol.
- ácido clorhídrico HCl concentrado comercial (preferentemente 37% en peso, o bien 12,0 M). El ácido clorhídrico actúa como catalizador de la prehidrólisis del alcóxido de silicio.
- y un dopante orgánico (rojo de clorofenol, 3', 3''-diclorofenolsulfoneftaleína) capaz de cambiar de color cuando se produce una variación de pH. El dopante orgánico constituye, por lo tanto, la fase sensible del sensor frente a la acidez ambiental.

La selección del dopante orgánico se ha realizado de acuerdo con el intervalo de pH en el que se producen los cambios de acidez en el aire del medioambiente en el que los bienes patrimoniales están expuestos o almacenados. El colorante seleccionado varía su absorción óptica en los intervalos de pH comprendidos entre 4,6 (amarillo) y 7,0 (púrpura). Las formas tautoméricas de este colorante para pH básico y neutro se recogen en la figuras 2a y 2b.

Las proporciones molares de los constituyentes del sol se deben ajustar a la siguiente relación:

1,0 Alcóxido / 8,0 Etanol / 0,8 Ácido clorhídrico / $1,0 \times 10^{-4}$ Dopante

La adición de los constituyentes para sintetizar el sol se realiza en un contenedor común de

7

laboratorio (por ejemplo, de vidrio de borosilicato) con agitación magnética continua a una velocidad comprendida entre 60 y 100 rpm, preferiblemente a 80 rpm. Las adiciones se realizan estrictamente en el orden que se indica y con las cantidades especificadas. Una formulación tipo para obtener 30,0 ml de sol corresponde al siguiente protocolo experimental:

Preparación de la solución 1:

8,81 ml TEOS

9,18 ml Etanol

2,84 ml HCl concentrado

Agitación magnética hasta desprendimiento de calor y homogenización total

Aspecto transparente incoloro.

Observaciones prácticas: una vez adicionados el alcóxido y el etanol se observa un líquido incoloro transparente y homogéneo. Al adicionar el ácido clorhídrico puede aparecer cierta turbidez que se disipa junto con la aparición de un desprendimiento de calor. Este desprendimiento de calor es indicativo de que la reacción de hidrólisis de alcóxido catalizada por el ácido clorhídrico se ha completado.

Preparación de la solución 2:

0,0711 g rojo de clorofenol

9,18 ml Etanol

Agitación magnética hasta total disolución del rojo de clorofenol y homogenización total

Aspecto transparente rojo muy oscuro e intenso.

Adición de la solución 2 a la solución 1:

Se lleva a cabo con agitación magnética constante durante 30 min. Para volúmenes mayores se prolonga el tiempo de agitación proporcionalmente (linealmente). Tras este tiempo de agitación la síntesis del sol ha terminado.

Aspecto transparente rojo muy oscuro.

Los sustratos de vidrio en los que se depositarán las capas activas sensoras se limpian y desgrasan utilizando alcohol de 96 grados y papel fino de celulosa libre de ácidos.

Una vez limpios, los sustratos de vidrio se sumergen verticalmente de uno en uno en el sol previamente sintetizado a una velocidad comprendida entre 1,20 y 1,45 mm s⁻¹, preferentemente a 1,35 mm s⁻¹, y una vez recubiertos hasta una altura de 3,0 a 4,5 cm, preferentemente de 4,0 cm (fig 1), se extraen a la misma velocidad a la que se realiza la inmersión. Entre la inmersión y la extracción del sustrato de vidrio del sol no es necesario mantener un tiempo de espera. Para

8

realizar la inmersión y extracción mencionadas se utiliza un recubridor convencional comercial (dip-coater) o un dispositivo manufacturado a tal propósito, capaz de llevar a cabo desplazamientos verticales a las velocidades constantes requeridas sin vibraciones. La figura 3 muestra un ejemplo de un dispositivo para realizar las inmersiones y extracciones.

Al finalizar la extracción se observa la formación de una capa delgada de sol (de unos 300 nm de espesor si se ha utilizado la velocidad de $1,35 \text{ mm s}^{-1}$ para la inmersión y la extracción del sustrato de vidrio en el sol) en la superficie del sustrato a la cual queda adherida. El aspecto de la capa es transparente de color rosa intenso. Los sustratos recubiertos se depositan en una gradilla de material refractario provista de ranuras de anchura apropiada para el espesor de los sustratos, apoyando en las ranuras la parte no recubierta de los mismos (ver figura 4).

Posteriormente, el conjunto formado por el sustrato de vidrio y la capa delgada se seca a temperatura ambiente, de 20 a 25°C , durante un tiempo comprendido entre 10 y 20 min, preferentemente 15 min. Durante este secado se forma un gel de estructura tipo vítreo, amorfa a la difracción de los rayos X. Esta característica se mantiene después del tratamiento térmico de densificación parcial del gel que se lleva a cabo a continuación a una temperatura comprendida entre 55 y 65°C , preferentemente 60°C , durante un tiempo de 60 a 80 h, preferentemente de 72 h. El tratamiento térmico se realiza en una estufa común de secado por aire forzado. El hecho de que la capa delgada del sensor se densifique térmicamente garantiza su estabilidad para ser utilizado hasta dicha temperatura sin que se alteren sus propiedades.

Finalizado el tratamiento térmico, el sustrato de vidrio con la capa activa sensora adquiere un color rosa intenso transparente y puede ser cortado con una punta de diamante al tamaño deseado, eliminando los bordes donde puede haberse acumulado el sol produciendo un mayor espesor de la capa activa (tal y como se observa en la figura 5).

Una vez eliminados los bordes superior e inferior de los sustratos de vidrio con capa sensora se considera terminado el proceso de síntesis del sensor (figura 6).

Propiedades del sensor de acidez ambiental

Absorción óptica (color)

Los sensores preparados son transparentes y presentan la coloración correspondiente al dopante orgánico inmovilizado en ellas, rojo de clorofenol. Dicho color es el que cambia con las variaciones de pH. En las figuras 7a, 7b y 7c se muestran los espectros de absorción óptica registrados en el intervalo de longitud de onda de 350 a 700 nm y las fotografías del sensor a pH ácido, neutro y básico, que previamente fue sensibilizado por inmersión en disoluciones tampón de pH 3, 7 y 11, respectivamente.

Calibración

La curva de calibrado que se aprecia en la figura 8 se elaboró registrando el espectro de absorción visible del sensor en el intervalo de longitudes de onda de 350 a 700 nm, una vez sensibilizado en disoluciones tampón de distintos pH, tomando la intensidad correspondiente de la banda de 575 nm en cada caso. El procedimiento experimental es el siguiente: en primer lugar se sumerge el sensor en agua destilada durante un tiempo comprendido entre 10 y 20 min, preferiblemente 15 min, y a continuación se sumerge en la disolución tampón correspondiente durante un tiempo comprendido entre 10 y 20 min, preferiblemente 15 min, y se registra el espectro de absorción visible. La intensidad de la banda a 575 nm es uno de los puntos experimentales para la elaboración de la curva de calibrado. Para un segundo punto de la curva de calibrado se repite el proceso, primero sumergiendo el sensor en agua destilada y después en el tampón que corresponda, tras lo cual se registra el espectro de absorción, etc. Los puntos experimentales obtenidos se ajustan a la siguiente función matemática:

$$y = -0,0007x^3 + 0,0114x^2 - 0,0235x + 0,0467 \text{ (coeficiente de regresión } R^2 = 0,9876)$$

El intervalo comprendido entre pH 6 y 8 es el que interesa considerar para la monitorización de ambientes en relación con la conservación preventiva de los objetos y materiales de interés patrimonial. En dicho intervalo de pH la curva de calibrado se pudo ajustar matemáticamente a una función lineal (figura 9) de ecuación:

$$y = 0,063x - 0,286 \text{ (coeficiente de regresión } R = 0,9993)$$

Tiempo de respuesta

El tiempo de respuesta del sensor (figura 10) se evaluó sometiéndolo a vapores de amoníaco (NH_3) en un recinto cerrado (por ejemplo, un desecador convencional de laboratorio de vidrio de capacidad comprendida entre 4 y 10 l, preferentemente de 6 l), durante un periodo de tiempo comprendido entre 20 y 40 min, preferentemente 30 min. Transcurrido el tiempo de exposición se registra el correspondiente espectro de absorción visible, que se considera la respuesta óptica del sensor a tiempo de registro 0 (cero). Para el registro sucesivo de espectros de absorción visible a distintos tiempos, el sensor se deja en el portamuestras del espectrofotómetro. Los espectros se registran a intervalos de 5 a 20 min, preferiblemente 10 min, hasta un total de 90 min, contabilizados desde el tiempo considerado como 0 (cero). La capacidad de respuesta del sensor en fase gaseosa se manifiesta tras los primeros 15 min y se completa después de unos 40 min, tras los cuales la intensidad de la banda de absorción a 575 nm, característica de la forma básica del sensor, se mantiene prácticamente constante.

Reversibilidad

Los sensores son reversibles, esto es, recuperan su absorción inicial en el intervalo visible sin

fatiga óptica. Esta propiedad les permite ser usados en continuo, dando registros de la acidez ambiental una vez expuestos, y también los hace ser regenerables y reutilizables. Esta propiedad se comprobó mediante las siguientes medidas: el sensor se sumergió en una disolución tampón pH = 2 durante un periodo de tiempo comprendido entre 1 y 4 min, preferentemente 2 min, y se registró su espectro de absorción visible. Posteriormente se sumergió en una disolución tampón pH = 10 durante el mismo tiempo y se registró el correspondiente espectro de absorción visible. El proceso se repitió más de 10 veces. Se representaron las intensidades de cada una de las bandas de absorción a 430 nm de cada espectro registrado (banda característica de la forma ácida del sensor). En la figura 11 puede observarse que la intensidad de la banda mencionada se mantiene prácticamente inalterada (ausencia de fatiga óptica) durante los ciclos que se llevaron a cabo.

Estabilidad térmica

El sensor posee estabilidad térmica en el intervalo de -5°C hasta 60°C, durante tiempos prolongados de utilización. Dicha estabilidad se comprobó sometiendo el sensor a dichas temperaturas extremas en una cámara climática estabilizada a -5°C y en una estufa de aire forzado estabilizada a 60°C, respectivamente, durante periodos comprendidos entre 24 y 168 h. Las intensidades de las bandas de absorción visible características del sensor de los correspondientes espectros, registrados en el intervalo de longitud de onda de 350 a 700 nm, antes y después de cada experimento variaron $\pm 0,003$ unidades de absorbancia como máximo. Las variaciones máximas de la absorbancia se registraron tras el experimento a 60°C durante 168 h.

Estabilidad química

El sensor posee estabilidad química frente a reactivos y disolventes cuyos pH varían en toda la amplitud de la escala de pH. Dicha estabilidad se comprobó sumergiendo en sensor en disoluciones tampón y en disoluciones de diversas sales, ácidos e hidróxidos a pH desde 1 hasta 14, durante tiempos comprendidos entre 1 y 30 min. Las intensidades de las bandas de absorción visible características del sensor de los correspondientes espectros, registrados en el intervalo de longitud de onda de 350 a 700 nm, antes y después de cada experimento variaron $\pm 0,005$ unidades de absorbancia como máximo. Las variaciones máximas de la absorbancia se registraron tras los experimentos de inmersión en soluciones de pH = 14 durante 30 min.

PARTE B. UNIDAD LECTORA (3)

La unidad lectora (3) (ver figura 12) basa su funcionamiento en la generación de una señal eléctrica proporcional a la respuesta óptica del sensor, cuya magnitud se pueda relacionar directamente con el valor del mesurando.

Para ello utiliza un emisor (4) para generar una radiación en el espectro de luz a la que es sensible el sensor de pH, la cual se hace pasar a través del mismo y se recibe mediante un receptor (5). La intensidad de la radiación recibida depende directamente del nivel de pH al que se encuentra sometido el sensor ya que esta produce un cambio en las propiedades ópticas del mismo, concretamente en su absorción. Para determinar el valor de dicha intensidad un acondicionador de señal (6) adapta las características de la señal eléctrica producida por el receptor (5), generalmente una tensión, a los requisitos de un convertidor analógico-digital (7). Las funciones y topologías más adecuadas para el acondicionador de señal (6) dependerán del receptor (5) y del convertidor analógico-digital (7) elegidos, aunque generalmente incluirán: la transformación de la corriente generada por el receptor (5) en una tensión mediante un convertidor corriente-tensión; la eliminación de la corriente de oscuridad del receptor (5); la adaptación de niveles para aprovechar al máximo el margen dinámico del convertidor; y el filtrado para reducir el nivel de ruido de la señal eléctrica antes de su digitalización. Una vez se ha digitalizado la señal de salida del acondicionador de señal (6) esta se debe convertir en el valor de pH al que se encuentra sometido el sensor. En función de la precisión deseada y de las tolerancias del proceso de fabricación del sensor, esto se podrá hacer a partir de la curva de calibración de cada sensor, o bien a partir de una curva de calibración genérica para cada modelo de sensor. En ambos casos, la curva de calibración es generalmente no lineal, por lo que se hace necesario un controlador (8) con capacidad para despejar el valor del pH en función de la magnitud de la señal eléctrica registrada. El controlador (8) también se encarga de activar o desactivar la excitación del emisor (4) cuando se va a realizar una medida a través de un driver de excitación (9) para optimizar el consumo del equipo, así como de secuenciar las operaciones necesarias para la realización de una medida. El valor de la magnitud eléctrica, generalmente una tensión, y del nivel de pH correspondiente se pueden almacenar localmente (o remotamente) en unos medios de almacenamiento (10), generalmente mediante un semiconductor de estado sólido no volátil, para su posterior descarga a un ordenador personal en el que se puedan procesar, gestionar y analizar las medidas mediante un programa desarrollado a tal efecto. En dichos medios de almacenamiento (10) también se almacenan las curvas de calibración de los sensores (2), o modelos de sensores, con los que se desea utilizar la unidad lectora (3). Dichas curvas se podrán obtener localmente tal y como describe a continuación, o podrán descargarse del ordenador personal. Para permitir la comunicación con el programa de gestión del ordenador personal la unidad lectora (3) incluye un interfaz de comunicaciones (13) con soporte para uno o varios estándares de interconexión con el ordenador personal, bien sean medios de comunicación cableados, medios de comunicación inalámbricos y medios de comunicación de campo cercano, generalmente tipo serie (USB, RS-232, etc), o sin cables (bluetooth, zigbee, Wi-Fi, etc). Además, la unidad incluye un interfaz de usuario (11) para la conexión de dispositivos de

12

presentación, generalmente un LCD de cristal líquido, y uno o varios botones, o un teclado, para permitir la interacción del operario con la misma. Por último, una fuente de alimentación (12) se encarga de generar las tensiones de alimentación necesarias para cada uno de los bloques descritos a partir de la fuente de energía deseada, generalmente pilas o baterías si se desea implementar una unidad lectora (3) portátil. Tal y como se observa, el controlador (8) es el corazón de la unidad lectora (3), ya que se encarga de: secuenciar las operaciones necesarias para realizar una medida activando el driver de excitación (9) y obteniendo la señal digitalizada mediante el convertidor analógico-digital (7); interactuar con el operario a través del interfaz de usuario (11) para obtener el modelo o código del sensor (2); recuperar la curva de calibración almacenada en los medios de almacenamiento (10) a partir de dicha información; convertir la señal digitalizada en el valor de pH medido y almacenarlo; y gestionar la comunicación con el programa del ordenador personal a través del interfaz de comunicaciones (13) para la descarga de las medidas y la configuración de la unidad.

Según la funcionalidad descrita, la unidad lectora (3) puede funcionar en dos modos de operación: modo medida, y modo calibración. El modo medida, descrito con antelación, es el utilizado para realizar una medida de pH con el sensor (2) del cual se conoce su curva de calibración. El modo calibración es el que permite obtener y almacenar (ocalmente dicha curva para el sensor (2), o modelo de sensor concreto, y poder realizar las medidas posteriormente. Para ello, se sigue el procedimiento experimental descrito en el apartado de calibración del sensor (2) utilizando la unidad lectora (3). Para cada punto de la curva de calibración, la unidad solicita al usuario el valor del pH de la disolución tampón en la que se sumerge el sensor (2), y almacena el valor de la señal de salida del acondicionador de señal (6).

Una forma de mejorar la precisión que se obtiene mediante este tipo de operación es trabajando con la diferencia entre la señal obtenida al colocar el sensor (2) con respecto a la obtenida en vacío, esto es, realizando una medida referenciada al valor registrado en ausencia de sensor. Si se dispone de una unidad con un esquema como el mostrado en la figura 13 dicha funcionalidad se implementa también en el controlador (8) en la parte de secuenciación de las operaciones para la toma de una medida. Para ello, cada vez que se va a medir con el sensor (2), la unidad lectora (3) solicita previamente al usuario que retire cualquier sensor (2) del soporte para poder realizar una medida en vacío. La señal digitalizada en vacío se digitaliza y se almacena. A continuación la unidad lectora (3) solicita al usuario que coloque el sensor (2), se digitaliza la señal obtenida y se compara con la obtenida en vacío. También se puede realizar una modificación como la mostrada en el diagrama de la figura 13 de forma que la medida en vacío y la medida sobre el sensor (2) se realicen simultáneamente. Esto facilita el uso de la unidad lectora (3), pero complica y encarece su fabricación. En este caso, o bien se utilizan dos

13

emisores (4) lo más parecidos posible, o bien un único emisor (4) del cual se obtienen dos haces de radiación mediante medios ópticos, para hacer pasar uno a través del sensor (2) con el que se quiere medir, y otro directamente sin sensor (2), esto es, en vacío. Mediante dos receptores (5) lo más parecidos posible se obtiene la señal producida por el sensor (2) y la producida en vacío, lo cual da lugar a una señal diferencial a la salida del receptor (5). Por tanto, en este caso el acondicionador de señal (6) además incluirá un amplificador diferencial para que el convertidor analógico-digital (7) digitalice directamente la diferencia de ambas lecturas. La secuenciación de operaciones implementada en el controlador (8) para la toma de una medida es más sencilla, y además se simplifica la utilización de la unidad por parte del operario. En ambas implementaciones en el modo de calibración también se registra como respuesta de la unidad lectora (3) la diferencia entre ambas lecturas para punto de la curva de calibración, y no su valor absoluto como ocurre en la primera descripción realizada.

La funcionalidad descrita engloba todas las operaciones necesarias para obtener una lectura del pH a partir de la respuesta óptica del sensor (2). Sin embargo, en función de los requisitos del tipo de unidad lectora (3) a fabricar (coste, condiciones de operación, funcionalidad, especificaciones, etc.) puede prescindirse de algunas de estas funciones. Por ejemplo, por motivos de costes, y/o para redes de monitorización en tiempo real, se puede fabricar una unidad lectora (3) básica que no realice localmente la conversión entre la magnitud de la señal digitalizada y el valor de pH, sino que dicha operación se implemente en el software de gestión en el ordenador personal una vez recibidos los datos medidos mediante la unidad. De esa forma, los requisitos para implementar el controlador (8), los medios de almacenamiento (10), el interfaz de usuario (11), y por tanto la fuente de alimentación (12) son mucho menos exigentes, lo que permite optar por una implementación más económica.

El estado de la técnica determinará en cada momento el método más apropiado de implementación de los bloques funcionales descritos, pero es posible realizar conjuntamente el controlador (8), el convertidor analógico-digital (7), el interfaz de comunicaciones (13) e incluso parte de las funciones del interfaz de usuario (11) empleando un único microcontrolador de propósito general. Igualmente el acondicionador de señal (6) así como el driver de excitación (9) pueden realizarse con un único circuito integrado con dos o más amplificadores operacionales. En cualquier caso es posible la integración del circuito completo en un circuito integrado de aplicación específica si se dispone de una tecnología que permita integrar en un mismo encapsulado circuitería analógica y digital. En todos estos casos el volumen físico total de la circuitería completa puede ser suficientemente pequeño como para permitir el desarrollo de una unidad portátil y de bajo consumo.

REIVINDICACIONES

1. Sistema (1) para la determinación de acidez ambiental caracterizado porque comprende:
 - al menos un sensor (2) de pH constituido por una lámina de vidrio y una capa activa adaptado para cambiar de color en función de la acidez ambiental,
 - al menos una unidad lectora (3) que comprende:
 - a. al menos un emisor (4) encargado de generar una radiación de luz,
 - b. un receptor (5) encargado de generar una señal eléctrica a partir de la radiación recibida a través del sensor (2),
 - c. un acondicionador de señal (6) destinado a recibir la señal generada por el receptor (5) y adaptarla para un convertidor analógico-digital (7) destinado a digitalizar la señal,
 - d. un controlador (8) destinado a determinar el valor del pH en función de la señal digitalizada,
 - e. un driver de excitación (9) destinado a operar el emisor (4) en función de unas peticiones del controlador (8),
 - f. unos medios de almacenamiento (10) destinados a almacenar al menos el valor del pH y un valor de magnitud de la señal eléctrica,
 - g. un interfaz de usuario (11) destinado a permitir la interacción con el sistema (1), y
 - h. una fuente de alimentación (12) destinada a suministrar energía al sistema (1).
2. Sistema (1) según reivindicación 1 caracterizado porque la señal eléctrica corresponde a tensión eléctrica.
3. Sistema (1) según reivindicación 1 caracterizado porque adicionalmente comprende un interfaz de comunicaciones (13) adaptado para enviar o recibir datos.
4. Sistema (1) según reivindicación 3 caracterizado porque el interfaz de comunicaciones (13) se selecciona de entre el conjunto formado por: medios de comunicación cableados, medios de comunicación inalámbricos y medios de comunicación de campo cercano.
5. Sistema (1) según reivindicación 1 caracterizado porque el interfaz de usuario (11) comprende unos medios de entrada y salida de datos.
6. Sistema (1) según reivindicación 5 caracterizado porque los medios de entrada y salida de datos se seleccionan de entre el conjunto formado por: pantalla, teclado, ratón, pantalla táctil y botones.
7. Sistema (1) según reivindicación 1 caracterizado porque los medios de almacenamiento se seleccionan de entre el conjunto formado por: soportes ópticos, soportes magnéticos, soportes mixtos y semiconductores.

15

8. Sistema (1) según reivindicación 1 caracterizado porque la capa activa comprende:
- un alcóxido de silicio de cadena lineal de 1 a 4 átomos de carbono,
 - un alcohol de cadena lineal de 1 a 3 átomos de carbono,
 - ácido clorhídrico [HCl] concentrado, y
 - un dopante orgánico adaptado para cambiar de color cuando se produce una variación de pH.
9. Sistema (1) según reivindicación 8 caracterizado porque el alcóxido de silicio es etóxido de silicio.
10. Sistema (1) según reivindicación 8 caracterizado porque el alcohol de cadena lineal es etanol absoluto.
11. Sistema (1) según reivindicación 8 caracterizado porque el ácido clorhídrico HCl es concentrado al 37% en peso, o bien 12,0 M.
12. Sistema (1) según reivindicación 8 caracterizado porque el dopante orgánico es rojo de clorofenol, 3', 3''-diclorofenolsulfoneftaleína.
13. Sistema (1) según reivindicación 1 caracterizado porque adicionalmente comprende un amplificador diferencial conectado al convertidor analógico-digital (7).
14. Método de determinación de acidez ambiental que hace uso del sistema (1) descrito en las reivindicaciones 1 a 13 caracterizado porque comprende las siguientes fases:
- a) ubicar el sistema (1) en el ambiente cuya acidez se quiere determinar,
 - b) disponer el sensor (2) entre el emisor (4) y el receptor (5) de la unidad lectora (3),
 - c) generar una radiación mediante el emisor (4) inducido por el driver de excitación (6),
 - d) hacer pasar la radiación por el sensor (2) y recogerla mediante el receptor (5) una vez ha atravesado dicho sensor (2),
 - e) generar una señal eléctrica a partir de la radiación recibida mediante el receptor (5),
 - f) acondicionar la señal eléctrica generada en el paso anterior mediante el acondicionador de señal (3),
 - g) convertir la señal una vez acondicionada en una señal digital mediante el convertidor analógico-digital (7),
 - h) determinar el valor del pH a partir de la señal digital mediante el controlador (8) en función de la magnitud de la señal eléctrica recibida y de la magnitud de la de la radiación generada, donde la diferencia entre ambas es consecuencia de la absorción producida al atravesar la radiación el sensor (2), y
 - i) almacenar el valor del pH en los medios de almacenamiento (10) junto con el valor de señal eléctrica recibida.

16

15. Método según reivindicación 14 caracterizado porque adicionalmente comprende mostrar al menos el valor de pH a través del interfaz de usuario (11).
16. Método según reivindicación 14 caracterizado porque comprende enviar al menos el valor del pH mediante el interfaz de comunicaciones (13).
17. Método según reivindicación 14 caracterizado porque adicionalmente comprende calibrar previamente la unidad lectora (3) mediante los siguientes pasos:
 - generar una radiación en vacío mediante el emisor (4) inducido por el driver de excitación (6),
 - recoger la radiación en vacío mediante el receptor (5) una vez ha atravesado dicho sensor (2),
 - generar una señal eléctrica del vacío a partir de la radiación recibida mediante el receptor (5),
 - acondicionar la señal eléctrica del vacío generada en el paso anterior mediante el acondicionador de señal (3),
 - convertir la señal una vez acondicionada en una señal digital del vacío mediante el convertidor analógico-digital (7),
 - determinar el valor del pH del vacío a partir de la señal digital del vacío mediante el controlador (8) en función de la magnitud de la señal eléctrica del vacío recibida, y
 - almacenar el valor del pH del vacío en los medios de almacenamiento (10) junto con el valor de señal eléctrica del vacío recibida.
18. Método según reivindicaciones 14 y 17 caracterizado porque comprende realizar la calibración y la medida de forma simultánea y porque comprende amplificar la señal eléctrica mediante un amplificador diferencial para que el convertidor analógico-digital (7) digitalice directamente la señal eléctrica y la señal eléctrica del vacío.
19. Método según reivindicaciones 14 a 18 caracterizado porque todos los pasos se realizan mediante el controlador (8).
20. Método según reivindicación una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 19 caracterizado porque se lleva a cabo de forma remota mediante el interfaz de comunicaciones (13).

1/6

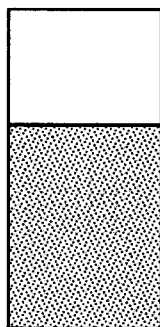


FIG. 1

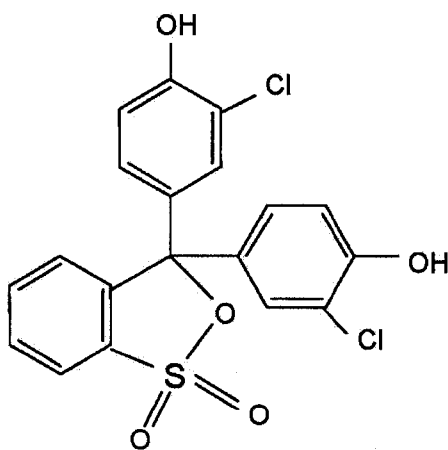


FIG. 2a

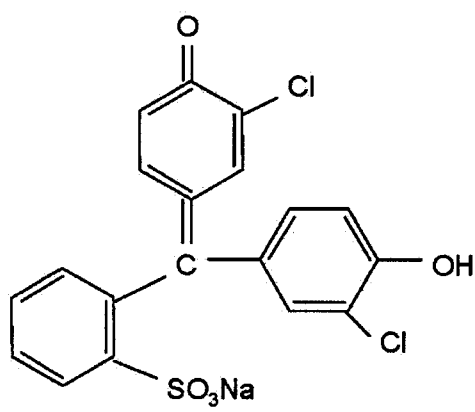


FIG. 2b

2/6

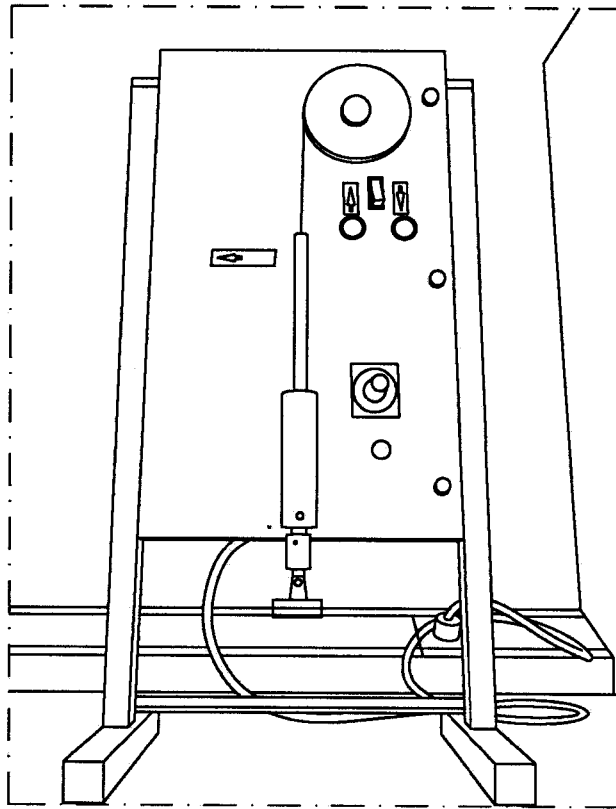


FIG. 3

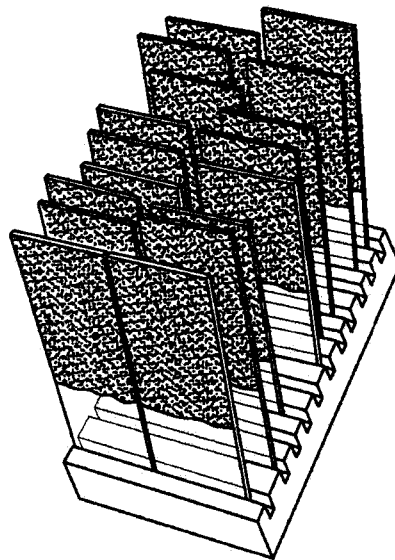


FIG. 4

3/6

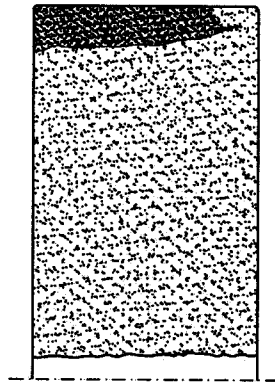


FIG. 5



FIG. 6

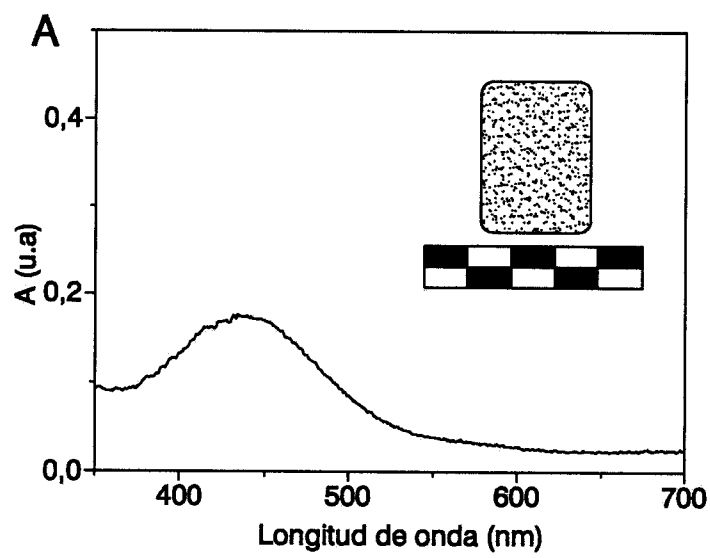


FIG. 7a

4/6

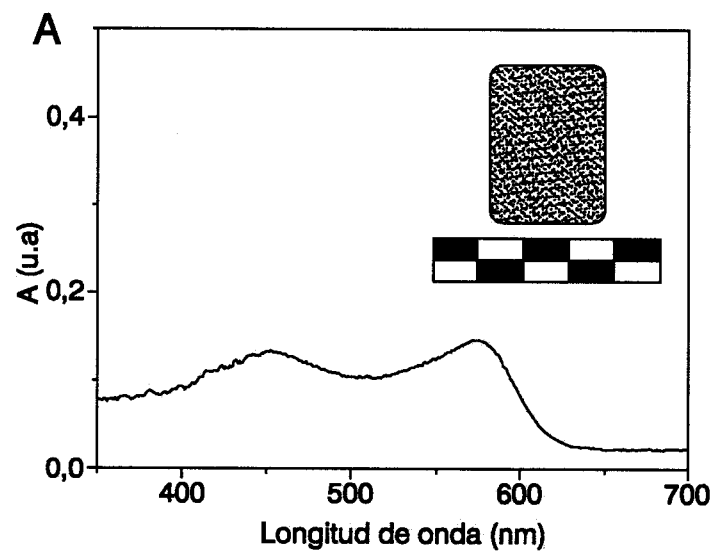


FIG. 7b

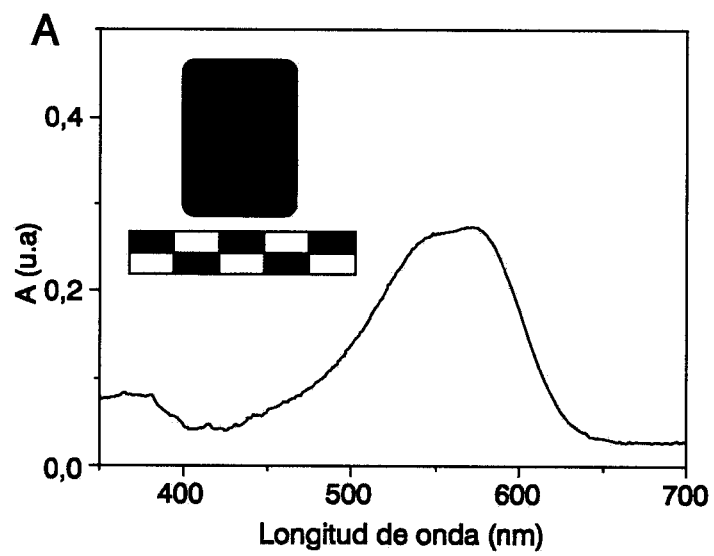


FIG. 7c

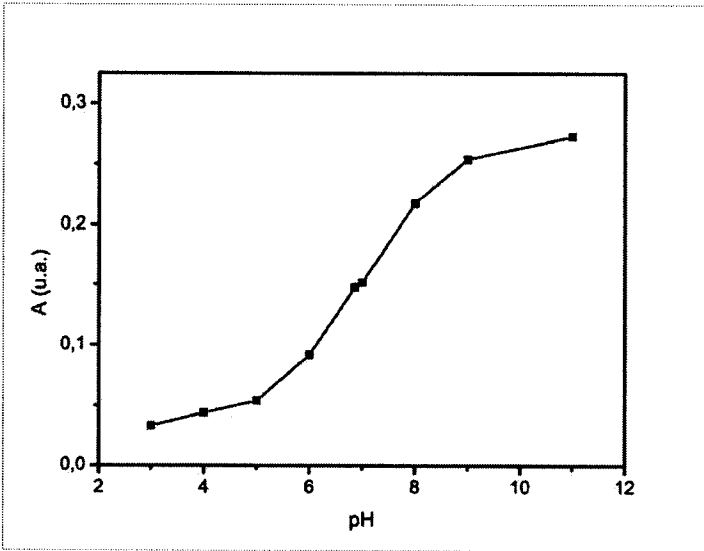


FIG. 8

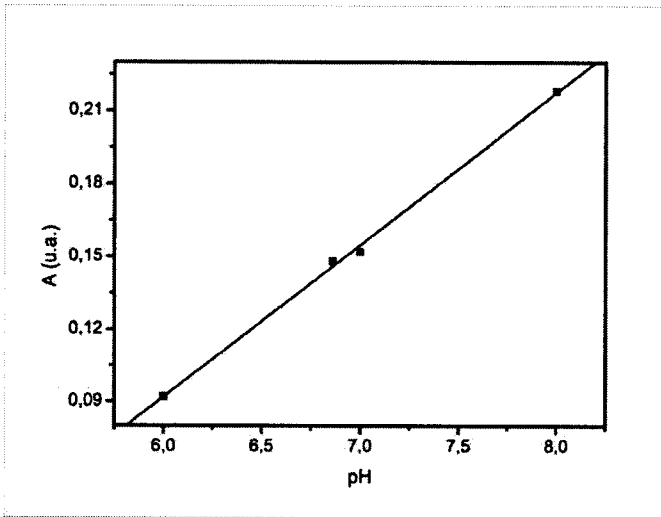


FIG. 9

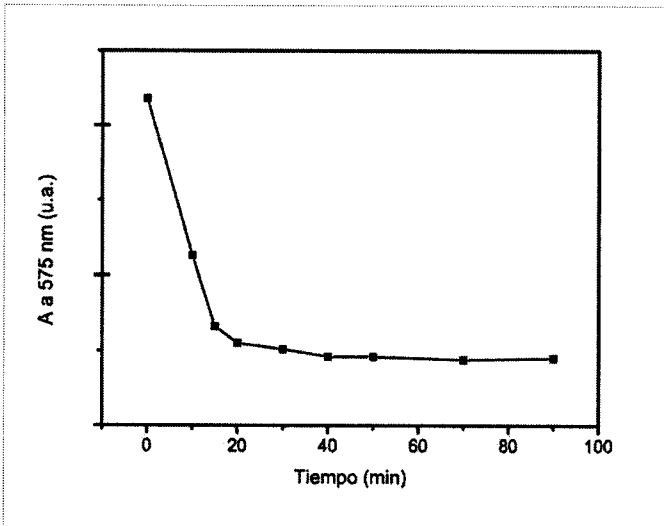


FIG. 10

6/6

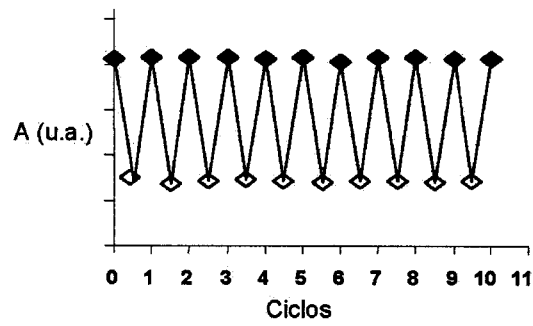


FIG. 11

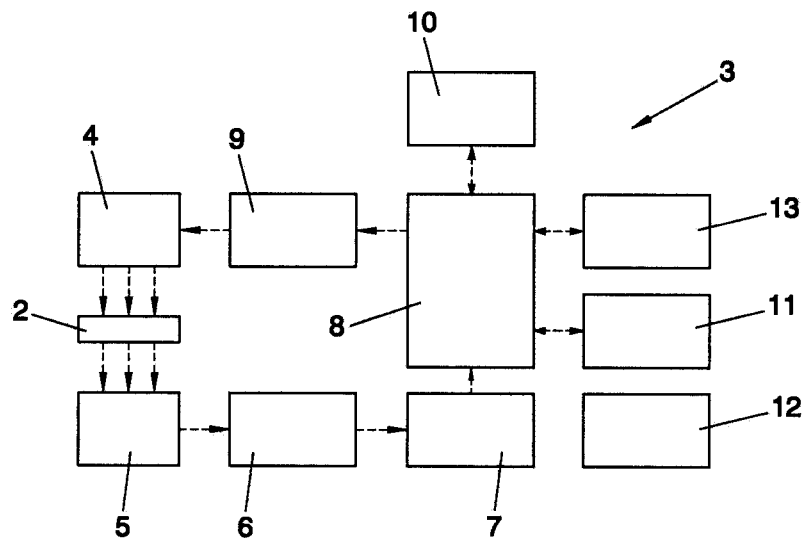


FIG. 12

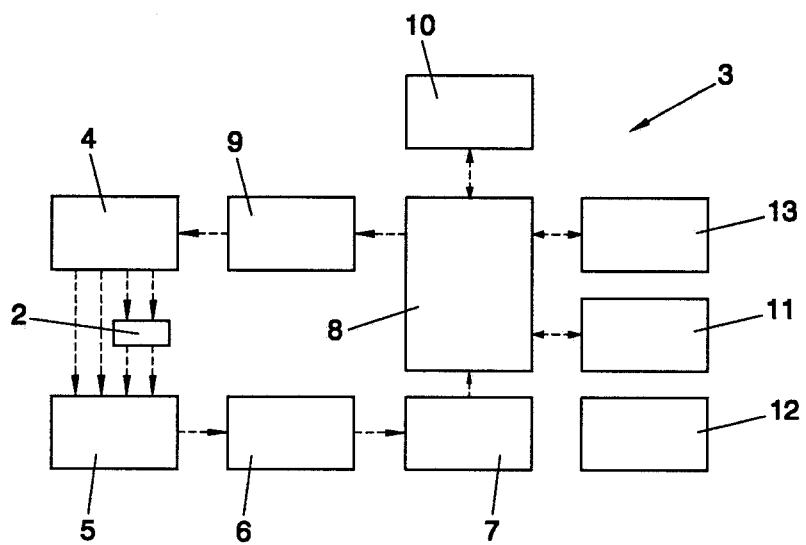


FIG. 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES201 1/000219

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N21/80 (2006.01)

G01N21/25 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GARCÍA-HERAS, M.; GARCÍA, M.A.; LLOPIS, J.; VILLEGAS, M.A.; Acidity Sensors for Preventive Conservation of Cultural Heritage Materials; Proceedings of the 5th European Conference on Cultural Heritage Research: A Pan-european Challenge, 2003, pages 232-236.	1-7, 14-16, 20
Y		8-12
Y	CARMONA, N.; VILLEGAS, M.A.; FERNÁNDEZ NAVARRO, J.M.; Optical sensors for evaluating environmental acidity in the preventive conservation of historical objects; Sensors and Actuators, A: Physical, 2004, volume 116, número 3, pages 398-404, ISSN 0924-4247.	8-12
A		1. 14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21/11/2011

Date of mailing of the international search report
(01/12/2011)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer
M. Lloris Meseguer

Telephone No. 91 3495494

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2011/000219

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CARMONA, N.; HERRERO, E.; LLOPIS, I ; VILLEGAS, M.A.; Chemical sol-gel-based sensors for evaluation of environmental humidity; Sensors and Actuators, B: Chemical, 2007, volume 126, número 2, pages 455-460, ISSN 0925-4005.	1, 8-12, 14
A	CARMONA, N.; GARCÍA-HERAS, M.; HERRERO, E.; KROMKA, K.; FABER, J.; VILLEGAS, M.A.; Improvement of glassy sol-gel sensors for preventive conservation of historical materials against acidity; 2007, Boletín from Sociedad Spanish of Cerámica and Vidrio, volume 46(4), pages 213-217.	1, 8-12, 14
A	GARCÍA-HERAS, M.; CARMONA, N.; GIL, C ; VILLEGAS, M.A.; New optical sensors for monitoring acid environments in preventive conservation; 2004, Coalition. CSIC Thematic Network on Cultural Heritage. Electronic Newsletter, número 7, pages 5-8.	1, 8, 14

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES201 1/000219

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

G01N21/80 (2006.01)

G01N21/25 (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

G01N

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

EPODOC, INVENES, WPI, INSPEC

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
X	GARCÍA-HERAS, M.; GARCÍA, M.A.; LLOPIS, J.; VILLEGAS, M.A.; Acidity Sensors for Preventive Conservation of Cultural Heritage Materials; Proceedings of the 5th European Conference on Cultural Heritage Research: A Pan-european Challenge, 2003, páginas 232-236.	1-7, 14-16, 20
Y		8-12
Y	CARMONA, N.; VILLEGAS, M.A.; FERNÁNDEZ NAVARRO, J.M.; Optical sensors for evaluating environmental acidity in the preventive conservation of historical objects; Sensors and Actuators, A: Physical, 2004, volumen 116, número 3, páginas 398-404, ISSN 0924-4247.	8-12
A		1, 14

☒ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☐ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
21/11/2011

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
01 de diciembre de 2011 (01/12/2011)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
N° de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
M. Lloris Meseguer
N° de teléfono 91 3495494

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES201 1/000219

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	CARMONA, N.; HERRERO, E.; LLOPIS, I ; VILLEGAS, M.A.; Chemical sol-gel-based sensors for evaluation of environmental humidity; Sensors and Actuators, B : Chemical, 2007, volumen 126, número 2, páginas 455-460, ISSN 0925-4005.	1, 8-12, 14
A	CARMONA, N.; GARCÍA-HERAS, M.; HERRERO, E.; KROMKA, K.; FABER, I ; VILLEGAS, M.A.; Improvement of glassy sol-gel sensors for preventive conservation of historical materials against acidity; 2007, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, volumen 46(4), páginas 213-217.	1, 8-12, 14
A	GARCÍA-HERAS, M.; CARMONA, N.; GIL, C ; VILLEGAS, M.A.; New optical sensors for monitoring acid environments in preventive conservation; 2004, Coalition. CSIC Thematic Network on Cultural Heritage. Electronic Newsletter, número 7, páginas 5-8.	1, 8, 14