

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72 - 35
BOGOTÁ, COLOMBIA

WEB SITE: www.cavelier.com
E-MAIL: caveller@cavelier.com

TELEFONO: (57) (1) 347-3611
TELEFAX: (57) (1) 211-8650 (57) (1) 547-3170

54

Señora Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 05052807 00228081 Folios: 49
Fecha (AMD): 2005-06-03 17:24:52
Trámite : 002 POTENTES D 1 REGISTRO/ 329 COMPLETOS
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Trámite : 002
Evento : 001
Actuación : 329

Referencia : Expediente No. 05.052.807
Asunto : Solicitud de patente para: **SENSOR DE PH DE FIBRA ÓPTICA**
Solicitante : **PETROLEO BRASILEIRO S.A. PETROBRAS**
Fecha solicitud : 31 de mayo de 2005

1. Yo, Emilio FERRERO, obrando como apoderado del solicitante en el asunto antes identificado, junto con este escrito presento la traducción al español de la solicitud de patente correspondiente a **SENSOR DE PH DE FIBRA ÓPTICA**.

Bogotá, 9 - JUN. 2005
Señora Jefe,


EMILIO FERRERO
T.P.A. N° 31.929

166/ COLO 00795-801-023-8
JGG/JGG/ID-000439/WPCL0795

SENSOR DE pH DE FIBRA ÓPTICA

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un sensor de pH de fibra óptica para medir el pH de soluciones acuosas, en el cual un transductor acopla mecánicamente una red de Bragg a un hidrogel sensible a pH, más específicamente, a un sensor de pH donde una variación del volumen hidrodinámico del hidrogel resultante de una variación del pH del medio introduce una fuerza suficiente para deformar la red de Bragg, siendo recuperada la medida de variación del pH mediante las técnicas usuales de lectura de longitudes de onda.

FUNDAMENTOS DE LA INVENCION

Una red de Bragg en fibra óptica o Fiber Bragg Grating (FBG) es un componente óptico pasivo obtenido por la grabación de una modulación local, longitudinal y periódica del índice de refracción del núcleo de la fibra óptica. Debido a la variación local del índice de refracción, cualquier luz que se propague a lo largo del núcleo de la fibra sufre reflexión parcial en cada una de las capas de la red. Como consecuencia de la periodicidad de la modulación

del índice, se produce interferencia constructiva de la luz reflejada para los vectores de onda que satisfacen la condición de Bragg $\lambda_B = 2\Gamma$, donde λ_B es la longitud de onda en el pico de espectro de luz reflejada, o longitud de onda de Bragg, Γ es la periodicidad espacial de la red, y n es el índice de refracción del núcleo. Esto implica que parte del espectro incidente no es transmitido, sino reflejado, por la red de Bragg.

Como la longitud de onda reflejada por la red de Bragg es función de n y Γ , las variaciones de temperatura, ΔT , o de la deformación a la cual es sometida la red, $\Delta \epsilon$, da origen a variaciones apreciables en estos parámetros, lo que lleva a variaciones en la longitud de onda de Bragg que pueden ser expresados por: $\Delta \lambda = \lambda_B (\alpha \Delta T + \epsilon \Delta \epsilon)$.

Es usual que los sensores a red de Bragg en fibra óptica para medir varios parámetros físicos se basen en la transmisión de la deformación proveniente de una estructura elástica como un resorte o un diafragma para red. El principio de operación de los sensores a FBG (red de Bragg en fibra óptica) consiste en el monitoreo de la longitud de onda de Bragg y en la correlación de la variación de la longitud de onda (λ_B), con las variaciones en el valor de la medición.

Pueden obtenerse medidas muy precisas dependiendo de la

instrumentación de lectura. Si se emplea un sistema de medida de longitud de onda con ± 1 pm de inexactitud, la técnica de FBG puede proveer una medida de centésimos de grados Celsius para variaciones de temperatura, y variaciones de deformación de algunos $\mu\text{m}/\text{m}$.

Los hidrogeles están constituidos por una combinación de una cadena polimérica reticulada sólida y un líquido adyacente. Cuando son estimulados, por ejemplo por variaciones de temperatura, campos eléctricos y magnéticos, y en el pH del ambiente, esos materiales pueden sufrir variaciones pronunciadas y reversibles del volumen hidrodinámico. El proceso de variación de volumen hidrodinámico es gobernado por interacciones entre la red polimérica y la solución acuosa. En geles sensibles a pH, una proporción de la variación de volumen hidrodinámico es determinada por el equilibrio entre la fuerza restauradora provista por las reticulaciones y la presión osmótica debida a la difusión de especies iónicas. Módulos de Young elevados fueron previstos y observados experimentalmente para varios hidrogeles, y se construyó una variedad de actuadores químico-mecánicos. A este respecto, ver los artículos de Brock, D., Lee, W. J., Segalman, D., Witkowski, M., "A Dynamic-Model of a Linear-Actuator Based on Polymer

Hydrogel", Journal of Intelligent Material Systems and Structures 5, 764 (1994); Shahinpoor, M., "Micro-electro-mechanics of Ionic Polymer Gels as Electrically Controllable Artificial Muscles", Journal of Intelligent Material Systems and Structures 6, 307 (1995); Woojin Lee, "Polymer Gel Based Actuator: Dynamic model of gel for real time control", PhD Thesis, MIT (1996); Kato, N., Takizawa, Y., Takahashi, F., "Magnetically Driven Chemomechanical Device with Poly(N-Isopropylacrylamide) Hydrogel Containing Gamma-Fe₂O₃", Journal of Intelligent Material Systems And Structures 8, 588 (1997).

En polímeros iónicos, la repulsión electrostática entre cargas similares puede aumentar considerablemente las fuerzas de hinchamiento. La magnitud de la repulsión depende del número de cargas y de la concentración de contra-iones que están presentes en el polímero. El aumento de la concentración de contra-iones causa un aumento en el blindaje de las cargas, lo que resulta en la reducción de fuerzas de repulsión. Este fenómeno puede también ser visto como un efecto de presión osmótica. La concentración de cargas eléctricas en el interior del polímero reticulado es mayor que en el solvente. Por consiguiente, el solvente entra en el polímero intentando igualar la presión osmótica entre el interior y el exterior del polímero.

Para informaciones básicas sobre hidrogeles sensibles a pH, ver los artículos: S. K. De y otros, "Equilibrium Swelling and Kinetics of pH-responsive Hydrogels: Models, Experiments, and Simulations", Journal of Microelectromechanical Systems, 11, 544 (2002); Marra, S. P., Armes, K. T, Douglas, A. S., "Mechanical Characterization of Active Poly(vinyl alcohol)-Poly(acrylic acid) Gel", Materials Science and Engineering C 14, 25 (2001); Fei, J. Q., Gu, L. X., "PVA/PAA Thermo-crosslinking Hydrogel Fiber: Preparation and pH-sensitive Properties in Electrolyte Solution", European Polymer Journal 38, 1653 (2002); y Johnson, B., Niedermaier, D. J., Crone, W. C. Moorthy, J., Beebe, D. J., "Mechanical Properties of a pH Sensitive Hydrogel", Proceedings of the Annual Conference of the Society for Experimental Mechanics, Milwaukee, EUA, 2002; Marra, S. P., Ramesh, K. T., Douglas, A. S., "Mechanical Characterization of Active Poly(vinyl alcohol)-Poly(acrylic acid) Gel", Materials Science and Engineering C 14, 25 (2001).

La patente estadounidense 5.015.843 se refiere a un sensor químico que puede detectar la presencia de una especie química en solución basada en el hinchamiento de un polímero en reacción a la especie química. El hinchamiento del polímero es determinado indirectamente midiendo la luz

reflectada a partir de un reflector fijado directa o indirectamente al polímero. De esa manera, un aumento o reducción en el tamaño del polímero cambia la distancia entre el reflector y una fuente de luz. Las mediciones de la intensidad de la luz reflectada por el reflector indican la proporción de hinchamiento o encogimiento del polímero en respuesta a la especie química. Sin embargo, esa patente no prevé medir el pH ni utiliza una fibra óptica a red de Bragg como en la presente invención.

El pH es el parámetro químico más utilizado en procesos químicos y provee información sobre la concentración de iones hidrógeno e hidroxilo en una solución acuosa. El pH mide la actividad iónica de iones hidrógeno en solución. La concentración y la actividad iónica están relacionadas, y son iguales para soluciones iónicas cuya dilución puede ser considerada infinita.

Medidas convencionales de pH incluyen indicadores de pH utilizando colorantes cuyo color depende del pH y el electrodo de pH cuyo principio de funcionamiento es la célula electroquímica. Las técnicas no convencionales incluyen el ISFET (Ionic Selective Field Effect Transistor) y los sensores ópticos. En un sensor óptico, la medida de pH se realiza por la modulación de la intensidad de la luz a través

de la absorción, reflexión o fluorescencia de cromóforos sensibles a los iones hidrógeno.

Por otro lado, la detección de la corrosión metálica en equipos de difícil acceso presenta dificultades que hasta el momento no fueron satisfactoriamente limitadas en los diversos sectores industriales. Los sensores para evaluación de corrosión se basan normalmente en cuerpos de sacrificio o en el monitoreo de la reacción catódica que ocurre junto con el proceso de oxidación y de reducción de la corrosión.

En la industria del petróleo la corrosión metálica puede acarrear fallas prematuras de equipos y pérdidas, provocando costosas operaciones de mantenimiento y poniendo en riesgo la seguridad y el medioambiente. El conocimiento de la forma dinámica y en tiempo real de las condiciones generadores del proceso de corrosión metálica puede ser una herramienta muy valiosa para la prevención y control de sus consecuencias.

En el área petrolera, una línea de investigación asociada con la corrosión metálica es la determinación de la capacidad de corrosión del medio para la evaluación de la proporción de corrosión. La proporción de corrosión de la mayoría de los metales es afectada por el pH. En general, el efecto del pH sobre el índice de corrosión sigue tres patrones. En el primero, que se aplica a metales solubles en

ácido como el hierro, el índice de corrosión es muy elevado para $\text{pH} < 4$, mientras que para $4 < \text{pH} < 10$, depende de la concentración de oxidantes. El segundo patrón se aplica a metales como el aluminio y el zinc, cuyo índice de corrosión es elevado para $\text{pH} < 4$ y $\text{pH} > 8$. Finalmente, los metales nobles como el oro y el platino no son afectados por el pH.

Las correlaciones utilizadas en la estimación del pH en ambientes bajo la superficie presentan una gran imprecisión en los resultados. Un sensor que puede ser instalado en el fondo de un pozo y en otros lugares del sistema de producción sería una herramienta útil para verificar las correlaciones y ayudar en el proceso de selección de los materiales de fabricación de diversos equipos y tuberías.

La medición continua de parámetros como temperatura (T), presión (P) y descarga del fondo en pozos petrolíferos hizo posible lo que actualmente se conoce como pozos inteligentes, o "smart wells".

Actualmente, se hallan en operación sensores de presión, temperatura y flujo de descarga de fondo de pozo basados en la tecnología de FBG. A este respecto, ver los artículos de A. D. Kersey, "Optical fiber sensors for permanente downwell monitoring applications in the oil and gas industry", IEICE Transactions on Electronics E83C, 400 (2000); y Ph. M.

Nellen, P. Mauron, A. Frank, U. Sennhauser, K. Bohnert, P. Pequignot, P. Bodor, H. Brandle, "Reliability of fiber Bragg grating based sensors for downhole applications", *Sensors Actuators A-Physical* 103, 364 (2003).

Sin embargo, aun quedan importantes variables a ser monitoreadas en el fondo de un pozo. Éste es el caso del pH. La medición de pH, en tiempo real, junto con las informaciones ya disponibles por el monitoreo de otras magnitudes, puede propiciar un mejor entendimiento del proceso corrosivo.

En consecuencia, se puede verificar que la técnica todavía necesita un sensor de pH a fibra óptica, en el cual la deformación de un hidrogel sensible a pH es transmitida a una fibra óptica que contiene una red de Bragg grabada, alterando la deformación transmitida la longitud de onda de la red de Bragg, produciendo un sensor de pH, descrito y reivindicado en la presente solicitud.

RESUMEN DE LA INVENCION

De modo amplio, la invención comprende un sensor de pH para medición de pH en soluciones acuosas utilizando una fibra óptica, comprendiendo dicho sensor una carcasa rígida que tiene un primer compartimiento donde está insertado un

conjunto de discos a base de un hidrogel sensible a pH y, separado de éste por cualquier dispositivo, un segundo compartimiento conectado mecánicamente con el primero que contiene una fibra óptica con una red de Bragg grabada, sufriendo dicho hidrogel un proceso de variación de volumen hidrodinámico debido a la variación de pH, siendo transmitida la deformación causada por esa variación de volumen a la red de Bragg y alterando la longitud de onda de Bragg, midiéndose dicha alteración mediante las técnicas usuales de lectura de longitud de onda.

En consecuencia, la invención provee un sensor de pH en el cual un transductor acopla mecánicamente una red de Bragg grabada en una fibra óptica a un hidrogel sensible a pH.

La invención también provee un sensor de pH en el cual la variación de volumen hidrodinámico del hidrogel sensible a pH provoca una deformación en la red de Bragg que puede ser evaluada por la variación de la longitud de onda de Bragg.

También, la invención provee un sensor de pH para ser instalado en un pozo, en tuberías y en equipos de difícil acceso para efectuar la lectura de pH en conjunto con otros sensores basados en redes de Bragg en fibra óptica que efectúan lecturas de las variables de presión, temperatura y descarga.

La invención provee adicionalmente un sensor de pH para ser instalado en un pozo, en tuberías y equipos de difícil acceso, permitiendo las mediciones de pH efectuadas la evaluación indirecta, el monitoreo y el control de la corrosión.

La invención también provee un sensor de pH en el cual el conjunto de discos de polímero contienen diferentes hidrogeles sensibles a diferentes fajas de pH, cubriendo una amplia escala de pH.

La invención también provee un sensor de pH que puede ser instalado en serie con por lo menos un sensor más que contiene un hidrogel sensible a una faja diferente de pH mientras utiliza la misma fibra óptica.

DESCRIPCIÓN RESUMIDA DE LOS DIBUJOS

La figura 1 ilustra la variación del volumen hidrodinámico de un hidrogel sensible a pH con la variación del pH del medio. La figura 1A ilustra esquemáticamente un hidrogel. La figura 1B ilustra la situación en la cual está sumergido el hidrogel en un medio de pH más elevado, mientras que la figura 1C ilustra al hidrogel en un medio de pH más bajo.

La figura 2 es un gráfico de la curva de titulación de

un ácido débil con una base fuerte, mostrando un efecto tampón.

La figura 3 ilustra esquemáticamente una modalidad del sensor de pH según la invención que utiliza un resorte como transductor mecánico entre el hidrogel y la fibra óptica grabada con red de Bragg.

La figura 4 ilustra un corte de la misma modalidad del resorte del sensor de pH según la invención. La figura 4A ilustra el cuerpo del sensor de pH mientras que la figura 4B ilustra en detalle el disco de polímeros y mallas de acero.

La figura 5 ilustra la expansión del volumen hidrodinámico de los discos de hidrogel de PVA/PAA libres en pH 6,0 con relación al valor de ese volumen en pH 3,0.

La figura 6 ilustra la hidratación a pH 3,0 de los discos de hidrogel de PVA/PAA montados en el sensor y la consiguiente reducción de la longitud de onda de la red en 226 pm.

La figura 7 ilustra el resultado experimental de dos ciclos completos de variación de pH entre 3,0 y 6,0 para el sensor.

La figura 8 ilustra un gráfico que muestra la respuesta del sensor a variaciones de temperatura, en comparación con la respuesta de una red de Bragg libre.

La figura 9 es un gráfico que ilustra la variación de la longitud de onda de Bragg en el sensor para diversos valores de pH de la solución tampón en la cual está sumergido dicho sensor.

La figura 10 ilustra otra modalidad del sensor de pH en la cual el transductor es una viga o brazo. La figura 10A es un diseño esquemático del sensor que utiliza un brazo y la figura 10B ilustra el émbolo que actúa sobre el brazo.

La figura 11A ilustra un diseño esquemático en sección axial del sensor que utiliza un brazo y la figura 11B ilustra la fijación del brazo sobre la tapa del sensor.

La figura 12 ilustra una vista general de otra modalidad del sensor de pH según la invención que utiliza fibra óptica como transductor.

La figura 13 ilustra un corte axial del sensor de pH según la invención que utiliza fibra óptica como transductor.

La figura 14 ilustra el disco móvil del sensor que utiliza la fibra óptica como transductor.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE MODALIDADES PREFERIDAS DE REALIZACIÓN

Como descripto anteriormente, el sensor de pH de la invención para la medición de pH usando fibra óptica utiliza

un transductor que acopla mecánicamente una fibra óptica, en cuyo núcleo fue impresa una red de Bragg, a un hidrogel.

En consecuencia, el concepto de la presente invención está basado en el hecho que las características mecánicas y la sensibilidad a pH de un hidrogel aliadas a un dispositivo mecánico que compatibilice las propiedades de tensión-deformación del mismo con la de la fibra óptica que contiene una red de Bragg grabada permite extraer la información del pH del medio para el control óptico, produciendo un sensor de pH a fibra óptica basado en red de Bragg.

Para las finalidades de la invención, un hidrogel útil es aquél sensible a la faja de pH que se desea medir. En consecuencia, el sensor de la invención no está limitado a un hidrogel específico, sino que por el contrario contempla el empleo de hidrogeles variados, sensibles a amplias fajas de variación de pH desde alrededor de 2,0 hasta alrededor de 12,0. En consecuencia, personas expertas en estas artes podrán comprender que aunque la descripción esté más especialmente dirigida hacia un hidrogel específico a base de polímero PVA/PAA, sensible a pH en la faja entre 2,5 y 7,0, más específicamente en la faja de 3,0 a 6,0, que es la faja de interés del presente estudio, esto no representa una limitación de la invención sino solamente un ejemplo de la

misma.

El proyecto de actuadores lineales que utilizan hidrogel de PVA/PAA [(poli(alcohol vínfilico)-poli(ácido acrífilico)] descrito en el artículo de D. Brock, W. J. Lee, D. Segalman, M. Witkowski, "A Dynamic-Model of A Linear-Actuator Based On Polymer Hydrogel", Journal of Intelligent Material Systems and Structures 5, 764-771 (1994) indica aumento continuo de volumen en la faja activa, variación de volumen sin histéresis, tiempos de respuesta medidos en segundos y preparación relativamente simples.

En las cadenas poliméricas del PVA/PAA en medio acuoso, tres variables compiten entre sí en el proceso de variación de volumen debida a variación de pH: la elasticidad, la afinidad química y la movilidad del ion hidrógeno. Esas variables definen la presión osmótica cuando hay cambios en el equilibrio, que producen variaciones de volumen. La elasticidad produce esfuerzos contrarios a los de tracción y compresión intentando mantener el polímero en su situación de equilibrio y depende apenas de la temperatura. La afinidad química produce atracción o repulsión entre polímero y solvente en función de las cargas eléctricas, no depende de la temperatura, pero se ve afectada por el volumen hidrodinámico del polímero y por el solvente. La movilidad

del ion hidrógeno depende del grado de ionización, de la temperatura, reticulación de la cadena y del volumen hidrodinámico.

La invención será descripta a continuación con relación a las figuras adjuntas.

La variación de volumen de un hidrogel como el hidrogel de polímero PVA-PAA representada en la figura 1 adjunta, es analizada por la afinidad química entre el grupo carboxilo y las moléculas de agua y por la elasticidad de sus enlaces cruzados. Actualmente la dinámica de esa variación es interpretada por la movilidad del ion hidrógeno en su cadena polimérica. De esa forma, en medio menos ácido ($\text{pH} > 5$) muestra disminución en la concentración de iones H^+ , desplazando el equilibrio de la reacción $[-\text{COOH}]_n \rightleftharpoons [-\text{COO}^-]_n$ para la formación de grupos acetatos ($[-\text{COO}^-]_n$) que produce cargas negativas en la cadena polimérica lo que significa repulsión, es decir, aumento de volumen. En medio ácido ($\text{pH} < 4$) el aumento de la concentraciones de iones H^+ desplaza el equilibrio de la reacción $[-\text{COO}^-]_n \rightleftharpoons [-\text{COOH}]_n$ para la formación de grupos ácidos ($[-\text{COOH}]_n$), que reduce las cargas negativas en las cadenas poliméricas, neutralizando las cargas y provocando una disminución de volumen. Como las reacciones involucradas son reversibles, la variación de pH

cambia apenas el punto de equilibrio de las reacciones y, de esa manera, el volumen hidrodinámico en función del pH. La velocidad con la que se produce la variación de volumen depende de la movilidad de los iones hidrógeno.

La preparación del polímero PVA/PAA comprende procedimientos del estado de la técnica adaptados para el hidrogel utilizado en el sensor de pH de la invención.

Los polímeros PVA y PAA son productos comerciales fabricados por la empresa Aldrich de Estados Unidos de América.

Este procedimiento comprende las etapas de preparación de la solución de polímero, secado de la solución para obtener una película y reticulado térmico de la película para obtener el hidrogel de PVA/PAA.

Por lo tanto, el procedimiento comprende las etapas de:

a) Preparar una solución al 3,0% en peso de PAA (ácido poliacrílico) con $M_v = 1.250.000$ (peso molecular medio viscométrico) y una solución al 3,0% de PVA (alcohol polivinílico), $M_w = 31.000-50.000$ (peso molecular medio ponderal), hidrolizado a 87-89% en agua;

b) Para cada solución de polímero, calentar 100 ml de agua a 50°C en un recipiente usando una placa de agitación con calentamiento. Agregar en pequeñas cantidades 3,0 g de

polímero durante 2 horas, bajo agitación constante;

c) Después de enfriamiento de las dos soluciones a temperatura ambiente, compensar la cantidad de agua evaporada y mezclar las soluciones en la proporción de 1:1 obteniendo una relación de mezcla de 1,5% PVA/PAA. Con auxilio de la placa de agitación calentada, se mezclan las dos soluciones durante 5 horas a 50°C;

d) Pipetear 50 mL de la mezcla 1,5% PVA/PAA sobre una placa de vidrio lisa;

e) Secar la mezcla en estufa a 55°C/24 horas, obteniéndose una película polimérica de espesor comprendido entre 0,10 mm y 0,30 mm;

f) Retirar la película obtenida y recortarla en tiras, colocándolas en estufa a 110°C/1 hora para formar los enlaces cruzados entre los dos polímeros.

g) Proveer pesos de 270 g y grampas para elongar las tiras. Cada tira de PVA/PAA debe ser tensada con el peso a 100°C/20 minutos para estabilizar el reticulado;

h) Recuperar el polímero PVA/PAA reticulado y retirar el peso y las grampas después del enfriamiento.

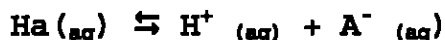
La medición de pH provista por el sensor está relacionada con el pK_a (logaritmo del inverso de la constante de disociación) del grupo ácido débil o base débil contenida

en la cadena polimérica.

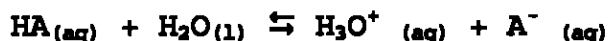
Se conoce que en solución acuosa, prácticamente todas las moléculas de ácidos fuertes están disociadas en iones. Los ácidos débiles no se disocian totalmente. En consecuencia, para estos últimos es posible calcular una constante que relacionará la cantidad de moléculas disociadas y la cantidad de moléculas no disociadas cuando el sistema llegue al equilibrio.

Esa constante de equilibrio es llamada de constante de disociación (K_d) y, en el caso de los ácidos, (K_a). Para ácidos fuertes, no tiene sentido ese tipo de relación, debido a que el número de moléculas no disociadas es despreciable.

La ecuación propuesta por Arrhenius para la disociación de un ácido HA es:



Ya la ecuación propuesta por Brønsted-Lowry enfatiza el hecho que el ácido transfiere un protón hacia el agua:



La condición de ese equilibrio está descripta como $[H_3O^+][A^-]/[HA][H_2O]$.

En tanto, como la concentración de moléculas de agua permanece constante (en el orden de 55,5M, $[H_2O] = 1000g/L/18,015 \text{ g/mol} = 55,5M$), o sea no influye en los

cálculos de la ecuación $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$, el equilibrio puede ser descrito como $[H^+][A^-]/[HA]$. Esto sería lo mismo que considerar al ion H_3O^+ apenas como H^+ , pero como no existe el protón en su forma libre, se debe saber que H^+ está bajo la forma de H_3O^+ . En consecuencia, la constante de disociación (K_a) para un ácido débil HA puede ser definida como:

$$K_a = [H^+][A^-] / [HA]$$

Redisponiendo y aplicando el logaritmo se llega a la ecuación de Henderson-Hasselbach que relaciona el pH con el pK_a de una solución dada:

$$pH = pK_a + \log [A^-] / [HA]$$

Sustituyendo los valores en la ecuación, y trazando una curva de titulación, como en la figura 2, se puede verificar que la solución solamente tiene efecto tampón en una gama de valores de pH comprendida entre pK_a+1 y pK_a-1 . Fuera de esta zona, una pequeña adición de ácido o base lleva a una gran variación de pH.

La fuerza de un ácido, es decir su grado de ionización en solución, está indicado por la magnitud de su constante de disociación (K_a). Cuando más débil el ácido, menor será el valor de K_a . En el caso de ácidos polipróticos, o sea ácidos que poseen más de un ion hidrógeno ionizable, existirá más de una constante de disociación. Esto es porque la ionización de

un ácido poliprótico se produce en etapas, y cada etapa tendrá un valor asociado de K_a .

Buscando determinar la faja de mayor actuación del hidrogel de polímero PVA/PAA se realizó la determinación del pK_a de una muestra polimérica de dicho polímero. Se determinó el pK_a a partir de la titulación de 1 g de una película polimérica previamente hidratada, siendo la titulación efectuada con auxilio de una solución de NaOH 0,13 M.

Partiendo de los resultados de la titulación se obtuvo el valor de pK_a de la muestra alrededor de 4,6 unidades de pH, siendo ese valor el esperado para un ácido débil.

Los resultados de los experimentos muestran que la sensibilidad del sensor de pH de la invención no debería ser afectada por el efecto tampón de la película polimérica puesto que, considerando que el medio es infinito la película polimérica deberá llegar siempre a ese valor de pH, afectando apenas el tiempo de respuesta del sensor.

Dependiendo del número de discos de polímero sensible a pH o de la inexactitud de la medición de la longitud de onda de Bragg, los resultados experimentales muestran todavía que la faja de lectura de pH varía de $pK_a - (2 \text{ a } 3)$ hasta $pK_a + (2 \text{ a } 3)$.

De manera análoga a lo que se efectuó para el hidrogel

de polímero PVA/PAA utilizado en el sensor propuesto en la presente invención, otros hidrogeles a base de polímero y/o polímeros diferentes pueden ser sometidos al mismo tipo de titulación descrita en la presente, determinándose en consecuencia las fajas de pH en las cuales dichos hidrogeles son sensibles.

En consecuencia, queda bien claro que el sensor de la invención en sus diversas modalidades no está limitado al uso de hidrogel de polímero PVA/PAA, siendo dicho hidrogel solamente un ejemplo no limitativo de la invención.

Las redes de Bragg a su vez consisten en una modulación local periódica en el índice de refracción del núcleo de la fibra óptica a lo largo de la longitud de onda de dicha fibra. La red refleja una estrecha franja de longitudes de onda cuyo valor en el pico del espectro, λ_B , corresponde a aproximadamente tres veces el valor del periodo espacial Λ de la modulación de índice, de acuerdo con: $\lambda_B = 2\Lambda n$, siendo $n \approx 1,5$ el índice de refracción del núcleo de fibra óptica.

Las redes de Bragg útiles para la finalidad de la invención comprenden las redes preparadas previamente a la instalación en el sensor de pH exponiendo localmente el núcleo de fibra óptica a un patrón de interferencia de dos rayos de luz ultravioleta donde la orientación en relación al

eje longitudinal de la fibra óptica es tal que para la red, los máximos y mínimos del patrón de interferencia se extienden a lo largo de una pequeña parte de la fibra en direcciones normales al eje longitudinal, siendo la periodicidad la deseada para la red.

Los experimentos realizados por la solicitante y que llevaron al desarrollo del presente sensor de pH mostraron que la deformación del hidrogel de PVA/PAA en la faja ácida de 2,5 a 7,0, más específicamente, 3,0 a 6,0 unidades de pH es suficiente para deformar una red de Bragg alterando su longitud de onda en algunas centenas de picómetros. El sistema de lectura adoptado tiene ± 1 pm de inexactitud de longitud de onda.

La resolución del sensor de pH de la invención varía desde 0,1 hasta 0,05 unidades de pH.

El sensor está compuesto por una fibra óptica monomodo, usualmente para longitud de onda 1550 nm que contiene la FBG grabada en el núcleo de la misma en cualquier posición a lo largo de la fibra. La FBG acoplada mecánicamente al transductor es interrogada utilizando un sistema óptico compuesto por una fuente de luz, la cual puede ser un rayo láser que puede sintonizarse en longitud de onda, o una fuente de luz con banda larga de emisión, como un LED o una

fuentes ASE - acoplada al núcleo de la fibra, y un sistema de medición de longitud de onda de Bragg, el cual puede estar compuesto por un analizador de espectros o por un sistema que tiene filtros espectrales de cualquier naturaleza y un fotodetector que mide la convolución de la señal que proviene de la FBG con la del filtro. La medición de la señal puede ser realizada en transmisión o en reflexión. En el caso de que la medición sea realizada en transmisión, se detecta la señal que es transmitida por la FBG, y en este caso se monitorea la zona del espectro de la fuente que presenta una pérdida de energía. En el caso de que la medición se realice en reflexión, se utiliza generalmente un acoplador 50/50, a través del cual la luz proveniente de la fuente es enviada al sensor y la parte del espectro reflectada por la FBG es enviada al sistema de lectura. Para aplicaciones en fondo de pozo o en cualquier equipo de difícil acceso, las mediciones son realizadas en reflexión. A partir de la medición de la longitud de onda de Bragg de la red, se recupera el valor de la medición en cuestión a través de una curva de calibración que debe ser levantada previamente a la instalación del sensor en el campo.

La figura 3 es una vista general de una modalidad de realización de la invención en la cual el transductor

mecánico es un resorte.

La figura muestra una vista del sensor de pH, generalmente designado por la referencia numérica 100 con un cuerpo externo 101, usualmente de teflón, generalmente cilíndrico, con una parte central 110. La conformación de la parte central 110 del cuerpo 101 está realizada de manera de facilitar la expansión del volumen hidrodinámico de los discos 125 de polímero. En consecuencia, la parte central 110 del cuerpo 101 es hueca, siendo las partes 112 y 113 unidas por al menos tres varillas 111. La parte 112 está provista con roscas interiores (no representadas) conformadas de manera que se adapten a las roscas exteriores 114a de la tapa 115a del sensor 100.

Análogamente a la disposición descrita para la parte 112, una tapa 115b provista con roscas exteriores 114b se adapta a las roscas interiores (no representadas) de la parte 113 de la parte central 110 del sensor 100. Una malla 116, de acero, sirve de sustentación lateral para los discos de polímero (no representados) alojados en el interior del sensor 100. La parte central 110 contiene una fibra óptica con una red de Bragg grabada, el resorte y los discos de fijación de la fibra óptica, los discos de polímero y los separadores (no representados).

La figura 4A ilustra en sección el sensor de pH 100. En la parte central 110 del sensor 100 de pH están ubicados la fibra óptica 121 con la red de Bragg 122, el resorte 123, un disco móvil (émbolo) 118 y un disco fijo 119 para la fijación de la fibra 121, y un cilindro de malla 116. Además de esto, están ubicados también los discos 125 de hidrogel con espesor entre 0,10 mm y 0,30 mm preparados de acuerdo con lo descrito anteriormente en la presente memoria, estando constituidos los discos 126 de malla de acero de malla 0,149 mm (malla Tyler 100) para el alojamiento de los discos 125 de hidrogel y los separadores 127 de acuerdo a lo ilustrado en la figura 4B, y que constituyen las unidades de disco 130.

Los espaciadores 127 y los discos 126 de malla de acero, además de separar los discos 125 de hidrogel, están destinados a mejorar el área de contacto de los discos 125 de hidrogel con la solución de la cual se desea medir el valor de pH y, en consecuencia, reducir el tiempo de respuesta del sensor.

En la figura 4A están también indicadas las roscas interiores 114c que se adaptan a las roscas exteriores 114b de la tapa 115b del sensor 100.

Las unidades de disco 130 están alojadas en un primer compartimiento 117a del cuerpo 110 del sensor 100. El

compartimiento 117a está encerrado por un émbolo 118 y por la tapa 115b. El émbolo 118 y el disco 119 para la fijación de la fibra óptica delimitan el segundo compartimiento 117b de la parte central 110 del sensor 100. En medio menos ácido, el hidrogel de PVA/PAA se hincha y presiona el émbolo 118, y por consiguiente el resorte 123, reduciendo la deformación sobre la fibra óptica 121 que contiene la red de Bragg 122.

El número de discos 125 de hidrogel no es crítico y puede variarse desde un mínimo de 2 hasta un número tal que la variación de volumen de dichos discos 125 no afecte la integridad de la fibra 121. El número mínimo de discos 125 del sensor 100 es el necesario para producir una variación de la longitud de onda de la FBG de por lo menos 60 pm, o que garantice la realización de una medida de pH en la faja de interés (entre 3,0 y 6,0 para pozos de petróleo) con resolución de 0,05 unidades de pH. Sin embargo, si se deseara una faja mayor y/o una resolución mayor de pH, el número mínimo de discos 125 puede ser ampliado.

La figura 4B ilustra una unidad de disco 130 a ser insertada en el sensor 100, constituida por el propio disco 125 de hidrogel, discos 126 de malla de acero y separadores 127.

La fibra óptica 121 es introducida en la parte central

110 a través de perforaciones 120 efectuadas en el disco 119 fijo y en el émbolo 118, siendo fijada en estos dos puntos mediante cualquier técnica conocida, como por ejemplo pegamento con cualquier tipo de adhesivo o utilización de anillos.

El resorte 123 asegura la deformación de la fibra óptica 121 y por consiguiente de la red de Bragg 122.

La constante de elasticidad del resorte 123 se encuentra entre 50 N/m y 200 N/m.

La fijación de la fibra 121 se realiza con el resorte 123 parcialmente comprimido, de manera de mantener deformada la FBG 122. Después de la fijación, la tapa 115a es montada y enroscada en la parte central 110 con auxilio de las roscas 114a y ajustada de modo que la fibra 121 se mantenga deformada por la acción del resorte 123.

El montaje del sensor 100 se efectúa de acuerdo con las siguientes etapas:

- a) enroscar la tapa 115b en la parte central 110;
- b) proveer unidades de discos 130 e introducirlas en el compartimiento 117a;
- c) proveer una fibra 121 con una red de Bragg 122, introducir dicha fibra 121 a través de la perforación 120, de manera de fijar la fibra 121 en el émbolo 118;

d) introducir la fibra óptica 121 fijada en el émbolo 118 en la parte central 110 y ubicada sobre las unidades de discos 130;

e) ubicar el resorte 123 sobre el émbolo 118, pasando la fibra 121 a través de dicho resorte 123;

f) pasar la fibra 121 a través de la perforación 120 del disco 119;

g) enroscar la tapa 115a en la parte central 110, de manera de comprimir el resorte 123;

h) fijar la fibra 121 en el disco 119;

i) desenroscar la tapa 115a de manera de deformar la fibra 121 y alterar la longitud de onda λ de la FBG 122 en un valor comprendido entre 100 pm y 5 nm; y

j) obtener el sensor 100 montado y listo para su uso.

El sensor de pH 100 así montado es colocado en solución acuosa a pH 3,0 para la hidratación inicial del polímero, lo que conduce a una expansión del volumen hidrodinámico debido a la entrada de la solución en la cadena polimérica. Esta expansión imprime una fuerza que comprime el resorte 123, resultando en la relajación de la tracción sobre la fibra óptica 121. El sensor de pH 100 de la invención está entonces listo para su uso.

La figura 5 ilustra la expansión del volumen

hidrodinámico de los discos 125 de hidrogel de PVA/PAA libres en pH 6,0 con relación al valor de ese volumen en pH 3,0. Mediante el gráfico ilustrado en la figura 5, se verifica una variación relativa de 14% del volumen hidrodinámico de hidrogel, con tiempo de respuesta de pocos minutos y sin histéresis.

La figura 6 ilustra el desempeño del sensor 100 en el proceso de hidratación inicial, a pH 3,0. La longitud de onda de Bragg de la red fue reducida en 226 pm. Esta variación en la longitud de onda, $\Delta\lambda$, es debida a una variación en la deformación a la cual está sometida la red de Bragg de $\gamma = 180 \text{ } \mu\text{m/m}$, una vez que $\gamma = \Delta\lambda / (\lambda_0 \cdot n^2)$. A su vez, esta variación de deformación es debida a una fuerza de 0,16 N sobre el resorte debida a los discos de polímero y la hidratación de las misma, una vez que $F_{\text{pol}} = E_{\text{fibra}} A_{\text{fibra}} \gamma$, donde E_{fibra} y A_{fibra} son el módulo de Young y el área de sección transversal de la fibra.

La figura 7 ilustra el resultado experimental de la variación de la longitud de onda de la red de Bragg cuando el sensor 100 de pH, con los discos de polímero previamente hidratados en solución tampón con pH 3,0, es sumergido inicialmente en solución tampón a pH 6,0, y posteriormente sumergido en solución tampón con pH 3,0 y así sucesivamente.

Como resultado de la primera inmersión del sensor en $\text{pH} = 6,0$ se pudo observar una variación de la longitud de onda de Bragg en 545 pm, lo que equivale a una deformación de la fibra de aproximadamente 450 $\mu\text{m}/\text{m}$. En la secuencia, debido al paso hacia solución con $\text{pH} 3,0$, se observó una variación de 370 pm en la longitud de onda, o sea 305 $\mu\text{m}/\text{m}$ de variación de la deformación a la cual está sometida la fibra. Los ciclos subsiguientes mostraron variaciones equivalentes de deformación transmitida a la fibra óptica. De la misma forma, los valores de fuerza ejercida por los discos de polímero sobre el resorte durante los diversos ciclos de $\text{pH} 3,0$ y $6,0$ fueron semejantes, variando de 0,27 N a 0,47 N. Esas pequeñas variaciones en los valores observados son debidas a variaciones en la temperatura de la solución durante el ensayo, que influyen no solamente a la señal proveniente de la red de Bragg sino también las dilataciones térmicas del cuerpo del sensor, lo que fue debidamente cuantificado, según se muestra en la figura 8.

Un gráfico ilustrativo de la variación de la longitud de onda de la red en el sensor 100 en función del pH de la solución tampón en la cual el sensor 100 está sumergido puede verse en la figura 9.

Un parámetro importante para que el sensor 100 de pH

tenga aplicación comercial asegurada es el tiempo de respuesta. Se verificó que ese tiempo es de aproximadamente 24 horas para un área de polímero disponible para hidratación de 18%, lo que es adecuado para el uso final pretendido. El principal factor que afecta ese parámetro es el área expuesta al medio, que permite una mayor movilidad de los protones y de las moléculas de agua y, en consecuencia, una rápida variación del volumen hidrodinámico.

Fue estimada el área efectiva de hidratación de los discos 125 de hidrogel ya que el tiempo de respuesta del sensor 100 está directamente ligado con la velocidad de hidratación de los discos de polímero. Se calcula el área de dos discos 125 de hidrogel, y también el área ocupada por los separadores 127 y el área abierta de la malla 116 y de los discos 126 de malla de acero. Los cálculos efectuados conducen a porcentajes de hasta 42,6% de área de hidrogel disponible para hidratación a medida que la malla se vuelve más abierta (entre 0,149 mm y 0,297 mm).

Para áreas de hidratación mayores, los tiempos de respuesta se reducen, lo que resulta interesante desde el punto de vista operacional, aunque no se puedan aumentar demasiado las áreas por el riesgo de tener un confinamiento espacial inadecuado del hidrogel.

También, experimentos realizados a temperaturas entre 22,0°C y 70,0°C mostraron que, si hay variación de volumen del hidrogel libre con la temperatura, la variación es menor que 5%, tanto en pH 3,0 como en pH 6,0.

Una variante de la modalidad del sensor 100 que utiliza resorte es aquella en la cual la parte central 110 se abre en dos conductos (no representados), lo que facilita el montaje del sistema fibra 121/resorte 123, así como la ubicación de los discos 125 de hidrogel con la malla de contención 116.

Aun otra modalidad de realización del sensor de pH, utilizando el concepto de la invención es un sensor de pH generalmente designado por la referencia numérica 200, con un cuerpo exterior 201 que comprende una parte central 210 con una zona hueca y varillas 111 de sustentación, en el cual el resorte 123 es sustituido por un brazo 215 metálico delgado, el cual es accionado por un émbolo 214 ubicado sobre los discos 125 de hidrogel, como se ilustra en la figuras 10A, 10B, 11A y 11B.

Como puede verse en las figuras 11A y 11B, el brazo 215 está fijado a la tapa 213 del sensor 200 mediante dispositivos, por ejemplo una placa de fijación 217 y tornillos 216.

Según las figuras 10A y 11A, se puede verificar que

otros aspectos del sensor 200 son semejantes a los del sensor 100 en lo que respecta a su construcción, y a la ubicación de las unidades de disco 130.

Una fibra óptica 121 que comprende una red de Bragg 122 grabada es ubicada de modo que la red 122 se ubique en el centro del brazo 215, como se indica en la figura 11B, y la deformación del brazo 215 debida a la variación del volumen hidrodinámico del hidrogel provocará una deformación en la red 122, la cual será medida.

El sensor 200 y las dimensiones del brazo 215 son calculados teniendo en cuenta el orden de magnitud de la fuerza ejercida por el sistema polimérico de los discos 125 y de la magnitud de la deformación de la red deseada, conforme se describe a continuación.

Módulo de Young de la fibra óptica: $E_f = 7,3 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$

Módulo de Young del acero: $E_{\text{acero}} = 210 \times 10^9 \text{ N/m}^2$

Radio de fibra: $r_f = 62,5 \times 10^{-6} \text{ m} \Rightarrow$

Área de fibra: $A_f = 12,27 \times 10^{-9} \text{ m}^2$

Radio de disco 125 de copolímero: $r_p = 7,5 \text{ mm} \Rightarrow$

Área de polímero: $A_p = 176,71 \times 10^{-6} \text{ m}^2$

Considerando una variación de la longitud de onda de la red de aproximadamente 120 pm, cuando se pasa de una solución con pH = 3,0 a una con pH = 6,0, se obtienen los siguientes

89

datos:

- Deformación sufrida por la fibra: $\gamma \sim 100 \text{ :}\gamma$
- Tensión sobre la fibra:

$$\Phi_f = E_f \times \gamma = 7,3 \times 10^6 \text{ N/m}^2$$

Para el sensor 200 se calcula igualmente la fuerza ejercida por los discos 125 de hidrogel:

- Fuerza del hidrogel sobre la fibra:

$$F_p = \Phi_f \times A_f = 7,3 \times 10^6 \text{ N/m}^2 \times 12,27 \times 10^{-9} \text{ m}^2 = 0,089 \text{ N}$$

Para un brazo con las siguientes dimensiones:

Longitud: $l = 21,5 \text{ mm}$

Largo: $b = 3 \text{ mm}$

Altura: $h = 0,1 \text{ mm}$

Se calcula la tensión Φ_{viga} y la deformación γ_{viga} del brazo 215 esperada en el punto de máxima deformación (punto de engaste):

Línea neutra: $r = h/2$

$$\Phi_{\text{brazo}} = (M \times r) / I$$

$$I = (b \times h^3) / 12$$

$$M = F \times l$$

$$\Phi_{\text{brazo}} = (6 \times F_p \times l) / (b \times h^2) = \underline{3,83 \times 10^8 \text{ N/m}^2}$$

$$\gamma_{\text{brazo}} = \Phi / E_{\text{acero}} = 3,83 \times 10^8 \text{ N/m}^2 / 210 \times 10^9 \text{ Pa} = 1822 \text{ :}\gamma$$

así como en el centro del brazo 215:

$$l/2 = 10,75 \text{ mm}$$

$$\Phi_{\text{brazo}} = (3 \times F_p \times l) / (b \times h^2) = 1,92 \times 10^8 \text{ N/m}^2$$

$$\gamma_{\text{brazo}} = \Phi_{\text{brazo}} / E_{\text{acero}} = 911,7$$

Los cálculos anteriores muestran que para una fibra 121 que tiene una red de Bragg 122 fijada en el centro del brazo 215 habrá una variación de aproximadamente 1 nm en la longitud de onda de la red, lo que es ampliamente suficiente para las finalidades del proyecto de sensor desarrollado.

Aun otra modalidad de realización de la invención se refiere a un sensor de pH designado generalmente por la referencia numérica 300, en el cual la fibra óptica 121 que contiene la red de Bragg 122 opera como transductor mecánico (no representados).

La figura 12 muestra una vista exterior del sensor 300 con un cuerpo 301, el cual contiene guías 311 y una base 320, así como un disco móvil 321 que actúa como émbolo.

La figura 13 muestra una sección axial del sensor de pH 300. La fibra óptica (no representada) es introducida a través de perforaciones 322 y fijada mediante cualquier dispositivo conocido a los discos de acero 320, 321). Uno de los discos, con la referencia numérica 320, constituye uno de los extremos o base del sensor 300 y es solidario con el cuerpo 301 del sensor 300, y el disco 321 constituye el otro

extremo del sensor 300 y puede desplazarse por la acción de los discos 125 de hidrogel, siendo el movimiento del disco móvil 321, que tiene perforaciones 323, guiado a lo largo de tres guías 311 solidarias con el cuerpo 301 del sensor 300. Para minimizar la fricción en el movimiento a lo largo de las guías 311, el disco 321 posee un revestimiento, en general de teflón, en la zona interna de las perforaciones 323 que se encuentran en contacto con las guías 311.

La figura 14 ilustra una vista superior del disco 321.

La fibra óptica 121 está protegida de eventuales fuerzas de cizallamiento por medio de un pequeño tubo 315 de acero a través del cual pasa la misma.

De manera análoga a las otras modalidades del sensor 100, 200, en el sensor 300 los discos 125 de hidrogel están separados por mallas de acero 126 y separadores 127, también de acero, formando los conjuntos 130 de discos de hidrogel. Para evitar la fricción de los separadores de acero 127 con el tubo 315 de protección de la fibra 121, los mismos están revestidos con material deslizante, en general de teflón, en la zona de contacto. Un cilindro 116 de malla de acero delimita lateralmente los discos 125 de hidrogel.

Alternativamente, el sensor 300 presenta una configuración (no representada) semejante a los sensores 100,

200, descriptos anteriormente, es decir un cuerpo exterior 301 que incluyen compartimientos 117a, 117b independientes, los cuales contienen respectivamente los conjuntos 130 de unidades de discos de hidrogel y el transductor mecánico (fibra óptica 121).

El montaje de los sensores 200, 300 es análogo al descrito para el sensor 100, teniendo en cuenta las variantes constructivas de cada modalidad.

En todas las modalidades de realización del sensor 100, 200, 300 de pH de la invención, es posible hacer pasar la fibra 121 sobre la cual fue grabada una FBG 122 a lo largo del cuerpo de dicho sensor de manera que sea posible conectar al mismo en serie a otros sensores de pH y/o a sensores de otros parámetros de interés en la industria, como presión, temperatura y flujo de descarga.

Como se refiere más arriba, el sensor de la invención no está limitado al empleo de un único hidrogel con sensibilidad a una faja de pH. En consecuencia, la invención comprende configuraciones de sensor en las cuales discos de diferentes hidrogeles sensibles a diferentes fajas de pH son apilados sucesivamente en el mismo cuerpo de sensor 110, 210, 301.

Aun otra variante es la que comprende varios sensores en serie, cada una conteniendo un hidrogel sensible a una cierta

23
93

faja de pH.

Aun otra variante es la que comprende una única fibra en la cual fue impresa más de una red de Bragg.

También, el presente sensor es capaz de trabajar en serie con sensores de presión, temperatura y flujo de descarga de fondo de pozo en multiplexación con otros sensores a fibra óptica.

Además de esto, debe quedar claro para los especialistas que el presente sensor no solamente es útil para medir el pH en un pozo de petróleo, sino también en cañerías y en equipos de difícil acceso y en condiciones ambientes.

La descripción y las consideraciones explicadas en la presente memoria demuestran la extrema versatilidad del sensor de la invención, ya que es capaz de cubrir una amplia gama de pH de interés industrial, además de ser adecuado para la multiplexión con otros sensores a fibra óptica en pozos inteligentes.

REIVINDICACIONES

1.- Sensor (100) de pH para medir el pH de soluciones acuosas utilizando una fibra óptica, caracterizado porque comprende:

A) un cuerpo exterior (101) generalmente cilíndrico, que incluye:

a) una parte central (110), la cual comprende:

i) un primer compartimiento (117a) que contiene un conjunto de unidades de discos (130) de un hidrogel sensible a pH, estando dicho conjunto encerrado por una malla (116);

ii) un segundo compartimiento (117b) que contiene un transductor mecánico (123) para transmitir deformaciones a una fibra óptica (121) que contiene una red de Bragg (122) y encerrado por un disco móvil (118) dispuesto entre dichos primero (117a) y segundo (117b) compartimentos y por un disco (119) para la fijación de una fibra óptica (121);

b) Tapas (115a) y (115b) en los respectivos extremos del cuerpo exterior (101), y donde:

la variación del pH de la solución en ensayo hace que dicho hidrogel sufra un proceso de variación de volumen hidrodinámico, siendo la deformación causada por esa variación de volumen transmitida a la red de Bragg (122) por el transductor mecánico (123) y alterando la longitud de onda

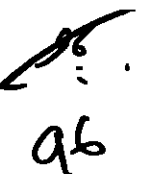
de Bragg, siendo dicha alteración medida por técnicas usuales de lectura de longitud de onda.

2.- Sensor (100) de pH según la reivindicación 1, caracterizado porque perforaciones (120) a través de las partes centrales del disco de fijación (119) y del disco móvil (118) permiten el paso e instalación de la fibra óptica (121) que contiene la red de Bragg (122) grabada, en el segundo compartimiento (117b).

3.- Sensor de pH según la reivindicación 1, caracterizado porque la fibra óptica (121) traspasa la tapa (115a) del cuerpo exterior (101).

4.- Sensor (100) de pH según la reivindicación 1, caracterizado porque el mismo es montado de acuerdo con las siguientes etapas:

- a) enroscar la tapa (115b) en la parte central (110);
- b) proveer unidades de discos (130) de hidrogel sensible a pH e introducir las mismas en el compartimiento (117a);
- c) proveer una fibra óptica (121) que contiene una red de Bragg (122), introducir dicha fibra (121) a través de las perforaciones (120), de manera de fijar la fibra (121) en el disco móvil (118);
- d) introducir la fibra óptica (121) fijada al disco móvil (118) en el cuerpo central (110) y ubicada sobre las



unidades de discos (130);

e) posicionar un resorte (123) sobre el disco móvil (118), pasando la fibra (121) a través de dicho resorte (123);

f) pasar la fibra óptica (121) a través de las perforaciones (130) del disco de fijación (119);

g) enroscar la tapa (115a) en el cuerpo central (110) de manera de comprimir el resorte (123);

h) fijar la fibra óptica (121) en el disco de fijación (119);

i) desenroscar la tapa (115a) de manera de deformar la fibra (121) y alterar la longitud de onda 8% de la FGB (122) en un valor entre 100 pm y 5 nm; y

j) obtener el sensor (100) montado y listo para su uso.

5.- Sensor (200) de pH para medir el pH de soluciones acuosas utilizando una fibra óptica, caracterizado porque comprende:

A) Un cuerpo exterior (201) generalmente cilíndrico, que incluye:

a) una parte central (210), la cual comprende un compartimiento (117a) que contiene un conjunto de unidades de discos (130) de un hidrogel sensible a pH, siendo dicho conjunto encerrado por una malla (116), y un émbolo (214);

b) un transductor mecánico (215) con una fibra óptica (121) fijada al mismo, conteniendo dicha fibra (121) una red de Bragg (122), estando fijado dicho transductor (215) sobre una tapa (213) mediante dispositivos de fijación (216, 217);

c) Tapas (115b y 213) en los respectivos extremos de la parte central (210), y donde:

la variación del pH de la solución en ensayo hace que dicho hidrogel sufra un proceso de variación de volumen hidrodinámico, siendo la deformación causada por esa variación de volumen transmitida a la red de Bragg (122) por el transductor mecánico (215) y alterando la longitud de onda de Bragg, siendo medida la alteración por técnicas usuales de lectura de longitud de onda.

6.- Sensor (300) de pH para medir el pH de soluciones acuosas utilizando una fibra óptica, caracterizado porque comprende un cuerpo exterior (301) generalmente cilíndrico, que incluye:

A. un cuerpo exterior (301) que incluye:

a) un disco (320) en un extremo, solidario con dicho cuerpo (301) en tanto otro disco móvil (321) en el extremo opuesto se desplaza por la acción del conjunto de unidades (130) de discos de hidrogel insertados en un compartimiento (117a) y encerrados por una malla (116), siendo guiado el

desplazamiento de dicho disco (321) a lo largo de guías (311) solidarias con el cuerpo (301);

b) una fibra óptica (121) que contiene una red de Bragg (122), fijada a los discos (320, 321) e inserta en un tubo (315) de protección, y donde la variación del pH de la solución en ensayo hace que dicho hidrogel sufra un proceso de variación de volumen hidrodinámico, siendo la deformación causada por esa variación de volumen transmitida a la red de Bragg (122) por la fibra óptica (121) y alterando la longitud de onda de Bragg, siendo medida dicha alteración por técnicas usuales de lectura de longitud de onda.

7.- Sensor (300) de pH según la reivindicación 6, caracterizado porque la fibra óptica (121) traspasa ambos discos (320, 321) del cuerpo exterior (301).

8.- Sensor (100, 200, 300) de pH según las reivindicaciones 1, 5 y 6, caracterizado porque comprende al menos dos conjuntos (130) de discos de hidrogel.

9.- Sensor (100, 200, 300) de pH según las reivindicaciones 1, 5 y 6, caracterizado porque los conjuntos de unidades (130) incluyen discos (125) de hidrogel separados entre sí por discos (126) de mallas de acero y separadores (127).

99

10.- Sensor (100, 200, 300) de pH según las reivindicaciones 1, 5 y 6, caracterizado porque el hidrogel es sensible a pH entre 2,5 y 7,0.

11.- Sensor (100, 200, 300) de pH según la reivindicación 10, caracterizado porque dicho hidrogel es un hidrogel de polímero PVA/PAA.

12.- Sensor (100, 200, 300) de pH según las reivindicaciones 1, 5 y 6, caracterizado porque el hidrogel es sensible a pH desde aproximadamente 2,0 hasta aproximadamente 12,0.

13.- Sensor (100) de pH según la reivindicación 1, caracterizado porque el transductor mecánico (123) es un resorte.

14.- Sensor (200) de pH según la reivindicación 5, caracterizado porque el transductor mecánico (215) es un brazo.

15.- Sensor (300) de pH según la reivindicación 6, caracterizado porque el transductor mecánico es una fibra óptica (121).

16.- Sensor (300) de pH según la reivindicación 6, caracterizado porque la fibra (121) traspasa los discos (320, 321) para la conexión con otros sensores.

17.- Sensor (300) de pH según la reivindicación 16,

caracterizado porque los otros sensores son sensores de pH.

18.- Sensor (300) de pH según la reivindicación 16, caracterizado porque los otros sensores son sensores de presión, temperatura o flujo de descarga.

19.- Sensor (100, 200, 300) de pH según las reivindicaciones 1, 5 y 6, caracterizado porque el hidrogel sensible a pH de los discos (125) es de un único tipo de hidrogel, sensible a una faja determinada de pH.

20.- Sensor (100, 200, 300) de pH según las reivindicaciones 1, 6 y 7, caracterizado porque el hidrogel sensible a pH de los discos (125) comprende dos o más tipos de hidrogel, sensibles a diferentes fajas de pH.

21.- Sensor (100, 200, 300) de pH según las reivindicaciones 1, 5 y 6, caracterizado porque el mismo es acoplado en serie, conteniendo cada sensor un hidrogel sensible a una cierta faja de pH, estando dichos sensores conectados a una única fibra óptica.

22.- Sensor (100, 200, 300) de pH según con las reivindicaciones 1, 5 y 6, caracterizado porque es aplicado en pozos inteligentes junto con otros sensores basados en redes de Bragg en fibra óptica para medir presión, temperatura y flujo de descarga de fondo de pozo.

23.- Sensor (100, 200, 300) de pH según las

reivindicaciones 1, 5 y 6, caracterizado porque mide el pH en condiciones ambientales.

24.- Sensor (100, 200, 300) de pH según las reivindicaciones 1, 5 y 6, caracterizado porque mide el pH en tuberías y equipos de difícil acceso.

RESUMEN**SENSOR DE pH A FIBRA ÓPTICA**

Se describe un sensor de pH (100, 200, 300) a fibra óptica, en el cual un transductor acopla mecánicamente una red de Bragg a un hidrogel sensible a pH, comprendiendo el sensor una parte central (110, 210, 301), en la cual está colocada la fibra óptica (121) que contiene la red de Bragg (122), el conjunto (130) de discos de hidrogel sensible a pH, y el transductor mecánico, el cual es un resorte (123), un brazo (215) o también la propia fibra óptica (121), asegurando el transductor mecánico la deformación sobre la red de Bragg (122). La variación de volumen hidrodinámico del hidrogel resultante de una variación de pH del medio introduce una fuerza suficiente para deformar la red de Bragg. La medición de la variación de pH se recupera empleando técnicas usuales de lectura de longitudes de onda. El sensor de pH (100, 200, 300) de la invención es útil para la evaluación indirecta, para el control y el monitoreo de la corrosión en pozos de petróleo y es adecuado para la multiplexación con otros sensores a fibra óptica que miden el mismo parámetro o parámetros diferentes.

TRADUCCION EXTERNA**Colo 00795 801 023 8**