

Señora

OLGA ROSA GONZALEZ FONSECA

DIRECTORA DE NUEVAS CREACIONES (E)

Bogotá D.C.

Radicación: 15-312505

Referencia: Contestación requerimiento de fondo.

ANDRÉS MAURICIO LÓPEZ RIVERA, mayor de edad, domiciliado en la ciudad de Manizales, identificado con la cédula de ciudadanía No. 1.060.646.698 de Manizales (Caldas), abogado titulado, portador de la tarjeta profesional No. 197.356 del C. S. De la J., en mi calidad de mandatario judicial de la **UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA SEDE MANIZALES**, con NIT 899999063-3, me permito presentar RESPUESTA AL REQUERIMIENTO DE FONDO hecho mediante oficio 14555, por el cual se solicitan modificaciones o correcciones al registro de la PATENTE DE INVENCION titulada "phmetro óptico" en el siguiente sentido:

TÍTULO.

Teniendo en cuenta que la Directora de Signos Distintivos señaló que el título de la invención no se corresponde con lo descrito en el documento, procedemos a acatar la recomendación y a modificar el título de la siguiente manera:

"DISPOSITIVO ÓPTICO NO INVASIVO Y SU MÉTODO PARA LA MEDICIÓN DE pH"

En este orden de ideas, nos referiremos al citado título a lo largo del documento y no a "Phmetro óptico"

REIVINDICACIONES DE LA INVENCION

Se corrigen los defectos de las reivindicaciones señalados por la entidad en el requerimiento de fondo.

Teniendo en cuenta lo señalado por la entidad procedimos a eliminar las alusiones a marcas registradas y a materias no patentables. Igualmente, teniendo en cuenta que el objeto de la patente es tanto el dispositivo como el método, procedimos a adaptar las partes que la entidad considera redactadas en términos de resultados, haciendo la salvedad que no son resultados lo reivindicado sino las diferentes etapas del método empleado.

REIVINDICACIONES:

1. DISPOSITIVO ÓPTICO NO INVASIVO PARA LA MEDICIÓN DE PH compuesto de:

- Una plataforma de hardware libre, basada en una placa con un microcontrolador y un entorno de desarrollo abierto y cumple la función de controlar la intensidad de emisión de un láser usando control realimentado PID. La placa microcontroladora (MC) aplicara una señal PWM a una fuente de corriente controlable por PWM, de modo que, la corriente que produce la fuente depende del ancho del pulso cuadrado de entrada. La Placa MC se encarga también de adquirir la señal de voltaje proveniente de un sensor de intensidad lumínica sensible a la posición del láser que realimenta la señal de luz emitida por el láser para su respectivo control. La posición del láser en el sensor es proporcional al pH.
- Controlador laser: se trata de una fuente de corriente controlable por PWM y que entrega un valor de corriente según el diseño, que depende del porcentaje del ciclo de trabajo de la señal cuadrada PWM. En la figura 5 se muestra el esquema del circuito de esta Fuente
- Láser rojo de 650 nm
- Vidrio divisor de rayo, de 1 mm de espesor, 3 cm de largo y 3 cm de ancho.
- Medidor de potencia óptica con capacidad de medir potencias entre 500 nw y 500 mw
- Lente convergente
- Sensor de intensidad de luz
- Circuito de acondicionamiento
- Computador con dos puertos USB

2. METODO PARA LA MEDICIÓN DEL PH en el cual el dispositivo reivindicado en el numeral 1 incide un rayo láser rojo controlado por potencia óptica PID que se divide en una placa de vidrio de 1 mm de espesor. En esta etapa se genera un rayo de luz roja controlado en intensidad y posición que es enviado a la muestra en estado acuoso. De esta manera el rayo al incidir la muestra sufre una desviación en el plano de medición del sensor y esta desviación es proporcional al pH.

3. METODO PARA LA MEDICIÓN DEL PH de acuerdo a la reivindicación 2, caracterizado por un control PID de intensidad de la potencia óptica emitida por el láser rojo de 50mW y 650 nm de longitud de onda. En este control PID, la señal de realimentación proviene de la reflexión causada por la señal que emite el láser a través de una placa de vidrio de 1mm, una lente convergente y un sensor de luz.

4. METODO PARA LA MEDICIÓN DEL PH de acuerdo a las reivindicaciones 2 y 3 donde el rayo reflejado en la placa de vidrio es tomado por una lente convergente y dirigido hacia

un sensor de intensidad. La parte del rayo que es refractada en la placa del vidrio es dirigida hacia el porta-muestras donde se deposita en una primera instancia la referencia o blanco, que por lo general es agua destilada o varía de acuerdo al solvente de la solución.

5. METODO PARA LA MEDICIÓN DEL PH de acuerdo a las reivindicaciones 2 a 4 donde el blanco es cambiado por una solución de pH desconocido para realizar una nueva medida de potencia conforme al proceso de las reivindicaciones anteriores

6. METODO PARA LA MEDICIÓN DEL PH de acuerdo a las reivindicaciones 2 a 5 en las cuales se comparan los valores de absorbancia obtenidos de cada muestra con una serie de valores de absorbancia preestablecidos en una función de calibración automatizada.

7. METODO PARA LA MEDICIÓN DEL PH de acuerdo a la reivindicación 6 en el cual la automatización de valores, visualización de datos y control del sistema se realiza mediante un software especializado.

Descripción

Se realizan las correcciones a los defectos de la descripción señalados por la entidad en el requerimiento de fondo.

DESCRIPCIÓN

a) Sector tecnológico al que se aplica la invención

El sector tecnológico al cual se aplica la invención es la INSTRUMENTACIÓN y la METROLOGÍA, específicamente al campo de las mediciones opto-físicas y al sub campo de los sensores de pH.

b) Tecnología anterior conocida

Las tecnologías más cercanas al invento desarrollado son:

- Electrodo de pH: Los electrodos de pH se basan en el método potenciométrico, que consiste en determinar la concentración de iones hidrógeno presentes en una solución al medir la diferencia de potencial eléctrico entre dos electrodos, uno de referencia y el otro un electrodo activo o de trabajo . La diferencia de potencial es una función de la concentración de iones de hidrógeno detectados por el electrodo de trabajo, que tiene gran

sensibilidad a la especie electro activa. La reacción que ocurre se conoce como reacción redox, que se realiza en forma espontánea dentro de la solución y que consta de un proceso de oxidación y uno de reducción, en los cuales la transferencia de electrones no es controlable. Los electrodos suelen tener rangos de medición específicos, por lo que es necesario usar diferentes tipos de electrodos según la solución a medir, lo que presume un conocimiento previo del nivel de acidez de la muestra. Existen cuatro categorías de electrodos para la medición del pH, los electrodos de referencia, los electrodos metálicos, los electrodos de vidrio y los electrodos de óxidos metálicos, cada uno de ellos presenta alguna ventaja/desventaja respecto de los demás. [Leandro Herrera Z. Instrumentación de Procesos Industriales – Mediciones de Potencial].

- Sensores de pH de Fibra Óptica: El sistema de sensor de pH de fibra óptica consiste en una sonda de fibra óptica diseñada para sostener los materiales de tinción colorantes indicadores colorimétricos inmovilizados, más una fuente de luz, espectrómetro y OOISensors Software. Usted puede suministrar su propio material indicador, o seleccionar de nuestra línea de películas transparentes o reflectantes. La calibración consiste en registrar los espectros de muestras de alto y bajo pH, y en al menos un estándar de pH tal como un buffer NIST. (<http://www.insolab.com.co/equipos1/espectrofotometros-espectrometros-espectroradiometros-y-accesorios/fibras-opticas-y-sondas/product/236-sensores-de-ph-de-fibra-optica>)
- Sensores de pH de parche reflectivo: los parches de pH de pelar y pegar se pueden adherir a la pared interior de un contenedor transmisivo o línea de proceso, tal como un bioflask o tubo transparente, y luego el pH en el Beaker se lee de forma no invasiva a través del recipiente utilizando una sonda de haz de fibra óptica. Los parches de pH son los únicos que, a pesar de ser una medida basada en el color, son inmunes a la luz ambiental, el color de la muestra, y la turbidez. Esto se logra mediante el uso de una novedosa malla electroformada recubierta de oro que actúa como una capa permeable a los iones y ópticamente reflectante; siendo el oro también apto biológicamente y químicamente inerte. Estos son ideales para aplicaciones tales como monitoreo de fermentación y cultivo celular. (<http://oceanoptics.com/product-category/reflective-ph-patches/>)

c) Descripción de la invención.

Breve descripción de la invención.

La invención se basa en la medición a través de la luz mediante el fenómeno de absorbancia, en el cual se mide la relación entre la energía suministrada a la solución por una fuente de luz monocromática y la luz transmitida por la misma, de modo que la energía absorbida resulta tener una dependencia funcional con el pH de la solución. En la invención se aplica la relación entre la absorbancia óptica y el pH para encontrar el valor del pH desconocido, y la misma puede aplicarse para medir soluciones acuosas en los campos de la industria química, de alimentos y bebidas, en el campo médico, biológico y farmacéutico, y en la industria cosmética, entre otras. Los límites de funcionamiento del pH-metro son soluciones muy absorbentes ópticamente, o soluciones cuyo solvente no es agua.

La principal ventaja de esta invención es la no invasión mecánica de la muestra, a diferencia de los tradicionales electrodos que entran en contacto con la solución, trayendo algunas desventajas como contaminación de la muestra, desgaste del electrodo y transferencia de calor, entre otras. Otra ventaja de la invención es el corto tiempo de respuesta, alcanzando medidas fiables en tan solo 10 segundos, que resulta muy poco en comparación con los electrodos que llegan a tardar más de 1 minuto para una medida.

Descripción detallada de la invención.

Para la medición de la absorbancia se usa un láser rojo de 650 nm al cual se le controla su intensidad mediante control Proporcional-integral-derivativo (PID). La medición del pH se logra a través de una curva de calibración previamente obtenida y cargada en el software. Esta curva de calibración relaciona la absorbancia del indicador en función del pH, obteniéndose una precisión de 0.15 pH en las medidas de pH y tiempos de medición de 20 segundos, 10 segundos para la muestra y 10 segundos para la referencia. Medidas con la misma referencia, que es el caso más común solo requieren de 10 segundos. La repetibilidad fue mejor que 0.36% (R.S.D). La medición de la referencia es válida hasta por 15 minutos, tras los cuales es necesario medir de nuevo la referencia.

El método no requiere del uso de electrodos que invaden físicamente la muestra, por el contrario la solución a la cual se aplica el indicador universal pH 1-11 en una concentración de solo 1.23 % en volumen, solo es atravesada por la luz láser durante 10 segundos.

Las tecnologías anteriores a la invención requieren para la medición de la invasión física de la muestra por medio de electrodos o elementos que contienen indicadores en su cabezal. Al entrar los indicadores en contacto con la solución, esta cambia alguna propiedad física del sensor la cual es convertida en una señal eléctrica. En el "Dispositivo Óptico" inventado solo la luz atraviesa la solución y el indicador aplicado no afecta el pH de la muestra por lo que garantiza una menor invasión de la muestra. Adicionalmente la absorbancia es un fenómeno casi instantáneo lo cual permite tiempos de medición menores a los requeridos en otros métodos de medición como los potenciométricos en los cuales la estabilización del potencial producido por los iones H^+ requiere mayores tiempos de respuesta.

Componentes y Funcionamiento:

1. Plataforma de hardware libre: basada en una placa con un microcontrolador y un entorno de desarrollo, diseñada para facilitar el uso de la electrónica en proyectos multidisciplinarios. La placa microcontroladora (MC) aplicara una señal PWM a una fuente de corriente controlable por PWM, de modo que, la corriente que produce la fuente depende del ancho del pulso cuadrado de entrada. La Placa MC se encarga también de adquirir la señal de voltaje proveniente de un sensor de intensidad lumínica sensible a la posición del láser que realimenta la señal de luz emitida por el láser para su respectivo control. La posición del láser en el sensor es proporcional al pH.

2. Controlador Láser: se trata de una fuente de corriente controlable por PWM y que entrega un valor de corriente según el diseño, que depende del porcentaje del ciclo de trabajo de la señal cuadrada PWM. En las figuras 1 y 2 se muestra el esquema del circuito de esta Fuente.

El diseño del circuito impreso se muestra en la figura 4.

Una foto de la fuente de corriente controlable por PWM se ilustra en la figura 5. Los conectores R, G y V son para los láseres Rojo, Verde y Violeta respectivamente, los conectores V, R y G son para conectar las señales PWM provenientes de la placa MC que controlan la potencia que irradian los respectivos láseres. El conector + - es para la fuente que alimenta al circuito con 6V. La tierra que esta junto con los conectores V,R,G es para conectar la tierra de la placa microcontroladora.

3. Láser: se usó un láser rojo de 650 nm referencia YD0506650-1 que se muestra en la figura 6. sus especificaciones son:

- Diodo láser de color rojo
- Forma del láser: Punto
- Longitud de onda: 650 nm
- Potencia: 5 mW
- Voltaje de operación: 5 V

- Consumo de corriente: 27 mA aprox. (@ 5 V)
- Polaridad: Cable rojo +, cable azul -
- Temperatura de operación: -10 °C a +40 °C
- El módulo incorpora el diodo láser, lente, resistencia limitadora de 91 Ω , carcasa y cables de conexión
- Carcasa metálica
- Diámetro de la carcasa: 6 mm

La intensidad del láser es función de la corriente que fluye a través de su diodo láser. Se determinó una curva que relacionaba la intensidad de emisión con la corriente para su función de control.

4. Divisor de rayo: para la división del rayo se usó un vidrio de 1 mm de espesor, 3 cm de largo y 3 cm de ancho que cumple la función de un espejo semitransparente dividiendo el rayo para controlar la intensidad del rayo láser.

5. Vidrio divisor de rayo, de 1 mm de espesor, 3 cm de largo y 3 cm de ancho.

6. Medidor de potencia óptica: con capacidad de medir potencias entre 500 nW y 500 mW. El dispositivo es conectado al computador por puerto USB y su control se hace a través de un software especializado. Este equipo está diseñado para medir la potencia óptica de luz láser u otras fuentes de luz monocromáticas o casi monocromáticas y la energía de fuentes de luz pulsada. El equipo tiene una serie de opciones en el sensor, en este caso contamos con un fotodiodo de referencia S121C a base de silicio, de 9.5 mm de diámetro y capaz de medir potencia óptica entre 500nW y 500mW para luz entre 400 y 1100nm.

7. Lente convergente: lente que converge los rayos hacia el sensor de modo que el punto reduce su área y cae dentro del área del sensor

8. Sensor de intensidad de luz: En la etapa de realimentación se usó el sensor TSL257T, un conversor luz-a-voltaje de bajo ruido y alta sensibilidad que combina un fotodiodo y un amplificador de transimpedancia en un único circuito integrado CMOS monolítico. El voltaje de salida es directamente proporcional a la intensidad de luz (irradiancia) sobre el fotodiodo.

La respuesta en voltaje del sensor fue filtrada mediante un circuito de acondicionamiento.

9. Circuito de acondicionamiento: La respuesta en voltaje del sensor de intensidad de luz fue estabilizada mediante un circuito de acople consistente de una resistencia de 10K en paralelo con un condensador electrolítico de 22uF. El efecto de este circuito es el de evitar los cambios bruscos de voltaje en el sensor los cuales pueden tener frecuencias muy altas y que descontrolan al controlador PID. El filtro evita la aparición de esos picos y hace que la lectura tenga una consistencia y una continuidad favorable a la medición. Se ilustra en la figura 7.

10. Computador: se requiere de un computador con dos puertos USB uno para la placa microcontroladora y otro para el medidor de potencia óptica. Se deben instalar los drivers para el medidor de la potencia óptica y para la placa MC, además se requiere de tener instalado el software desarrollado que es un algoritmo que incluye el control PID, el lector de potencia, el cálculo de la absorbancia y del pH y el almacenamiento y presentación de los datos medidos.

Funcionamiento secuencial:

- Se aplica el indicador de pH 1-11 a la solución muestra en una concentración de 1.23% (3 gotas para 12 mL de solución)
- Se depositan la muestra y la referencia en dos portamuestras del sistema respectivamente
- Se enciende el láser mediante una corriente predeterminada y el rayo láser de 650 nm se dirige al Divisor del rayo
- En el Divisor del rayo parte de la señal se refleja hacia el Sensor de intensidad de luz, este sensor junto con el Circuito de Acondicionamiento conforman el lazo de realimentación de un sistema de control de intensidad PID del láser. El control PID garantiza la estabilidad del rayo durante el tiempo que se mide la absorbancia de la muestra.
- El rayo que atraviesa el Divisor del rayo se dirige hacia la solución, donde se presenta el fenómeno de absorbancia. La potencia transmitida por la solución es medida por el medidor de potencia óptica.
- A partir de las medidas de potencia transmitida por la referencia y por la muestra se obtiene una medida de la absorbancia de la muestra, esta absorbancia es convertida a pH en base a una curva de calibración presente en forma de ecuación en el software del sistema.
- El pH medido se presenta en la interfaz de usuario del sistema de medición y es almacenado en un archivo de texto con fecha, hora, nombre de la solución y comentarios ingresados por el usuario.

Curva de calibración

Se encontró que la absorbancia en función del pH puede ser modelada a través de una función de calibración cúbica en la región alcalina y longitudes de onda en el rojo. La calibración se hace a través de soluciones buffer en todo el rango de pH y la aplicación del indicador universal líquido pH 1-11.

La ecuación de calibración obtenida es:

$$\text{pH}=5.6+129.1\times\text{Abs}-1346.4\times[\text{Abs}]^2+4827.1\times[\text{Abs}]^3 \quad [1]$$

Donde, Abs es la absorbancia obtenida a 650 nm con el pH-metro óptico de Absorbancia

El sistema se basa en un láser rojo (650 nm) cuya intensidad fue controlada en lazo-cerrado con PID para mantener constante la intensidad de luz durante las mediciones. El tiempo de respuesta fue muy corto de sólo 20 segundos, la concentración del indicador era tan baja como 1,23% y la diferencia máxima obtenida cuando se compara con un electrodo de vidrio era de 0,15 unidades de pH

Validación de la técnica

La validación de la técnica se hizo mediante un pH-metro de mesa. Al hacer la comparación entre las medidas hechas con un electrodo de vidrio y con el nuevo sensor en cinco soluciones buffer en el rango de medición.

Al tomar los datos del electrodo en función de los datos arrojados por el sistema óptico se obtiene una relación casi lineal con un R-cuadrado = 0.98876 que garantiza la fidelidad de las mediciones.

Mediciones buscando comprobar la repetibilidad fueron realizadas con muy buenos resultados, la reproducibilidad fue mejor que 0,36% (RSD) sin calibración para cada medición. Una gráfica de esta prueba se muestra en la figura

d) Mejor manera conocida para llevar a cabo la invención.

La ejecución de la invención del pHmetro óptico consiste en medir el pH de una muestra de tipo alcalina, en el rango de pH 7.08 a 9.81 basado en la absorbancia óptica. La muestra acuosa es colocada en un recipiente tetragonal de material cuarzo y sobre ella incide un rayo láser rojo de 650nm de longitud de onda, previamente el haz del láser es dividido, donde una componente atraviesa la muestra acuosa y la otra componente del rayo sirve de referencia. La desviación del rayo láser es proporcional al pH de la muestra. La medición de la desviación del láser se realiza por medio de un fotodetector sensible a la posición. El instrumento posee una curva de calibración obtenida mediante un pHmetro de electrodo de alta resolución, obteniéndose una precisión de 0.15 pH en las medidas de pH y tiempos de medición de 20 segundos, 10 segundos para la muestra y 10 segundos para la referencia. La repetibilidad fue superior a 0.36% (R.S.D).

Dibujos y secuencias.

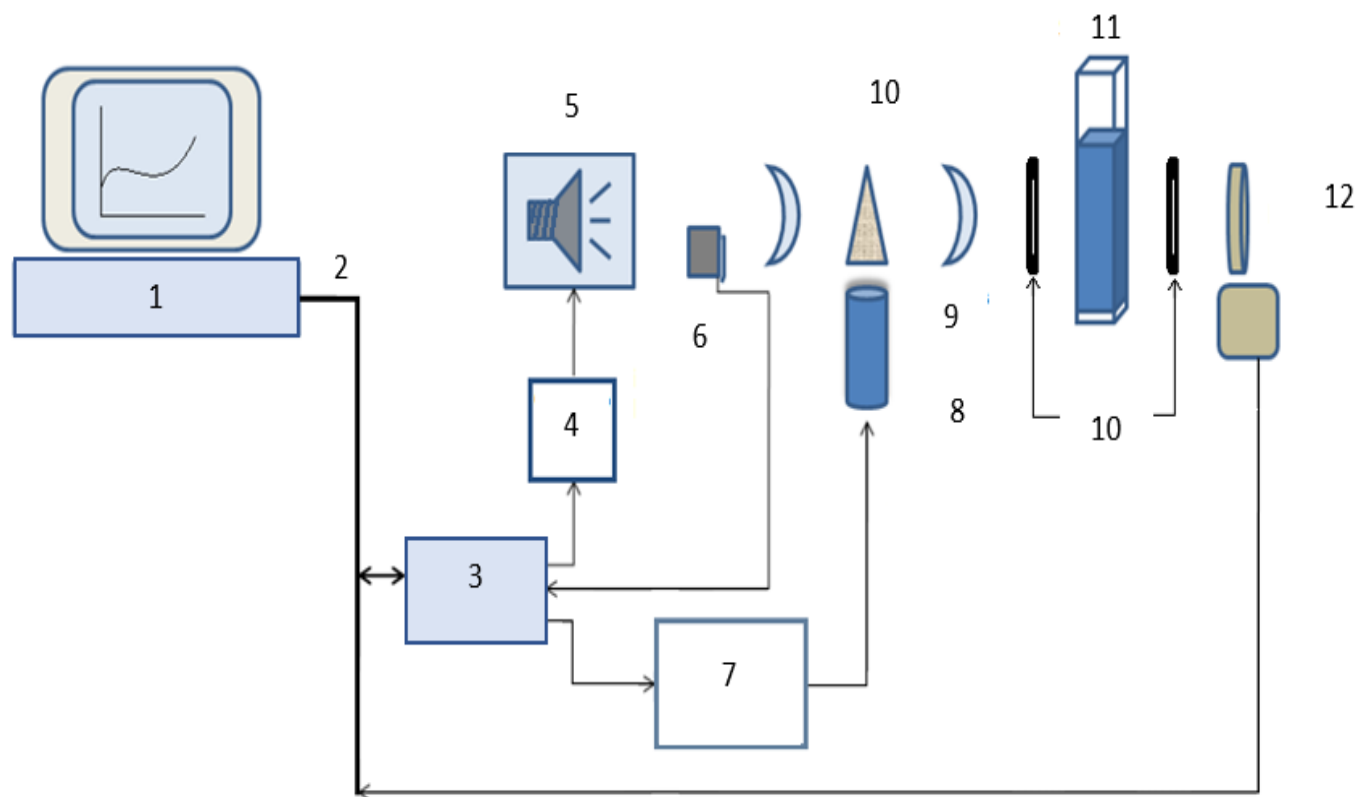


Figura 1. Diagrama de bloques del pH-metro óptico de absorbancia

- | | |
|---------------------------------------|---------------------------|
| 1. Computador | 9. Lentes |
| 2. USB | 10. Rejilla de Difracción |
| 3. NI-USB 6009 | 11. Rendijas |
| 4. Circuito Control Fase | 12. Solución |
| 5. Bombilla Halógena 50 W | 13. Radiómetro |
| 6. Sensor de Intensidad Lumínica | |
| 7. Circuito Control Motor pap Bipolar | |
| 8. Motor PaP Bipolar | |

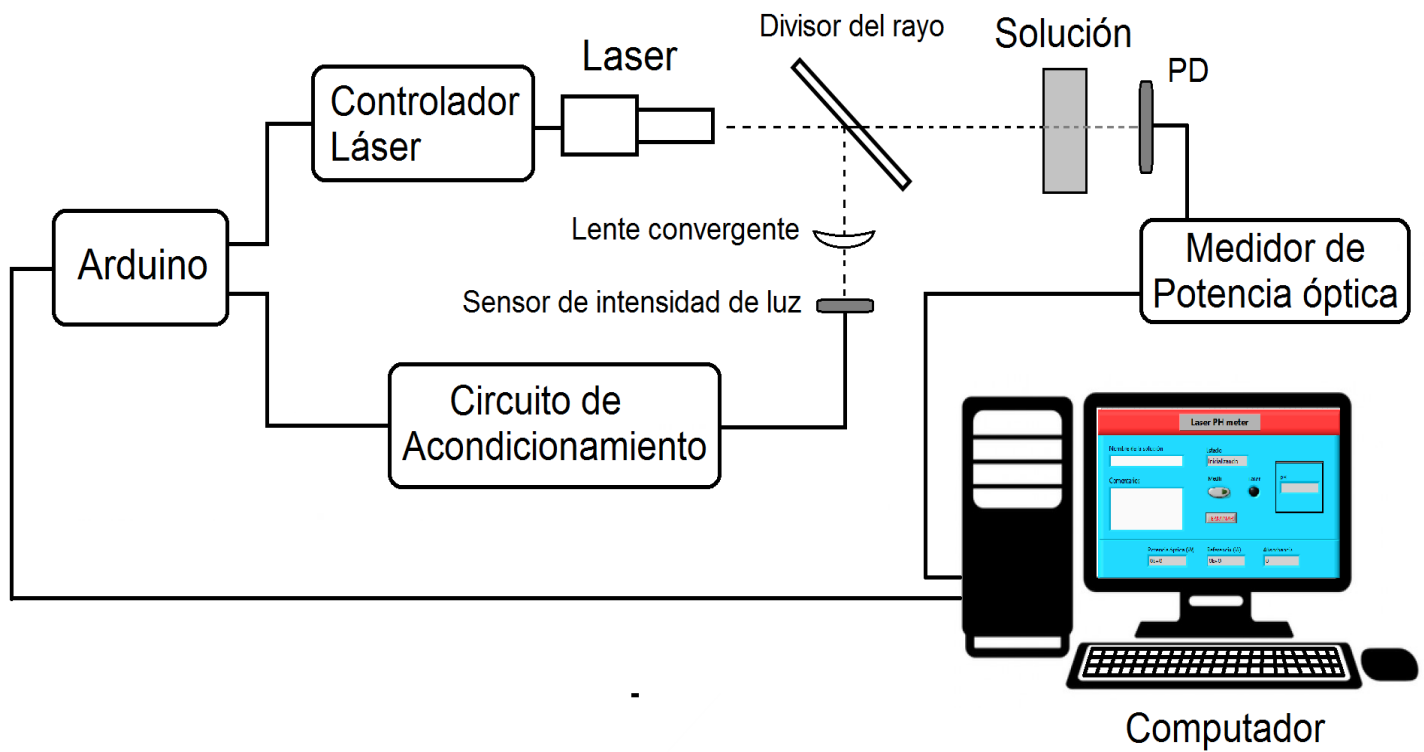


Figura 2. Diagrama de bloques del pH-metro óptico de absorbancia

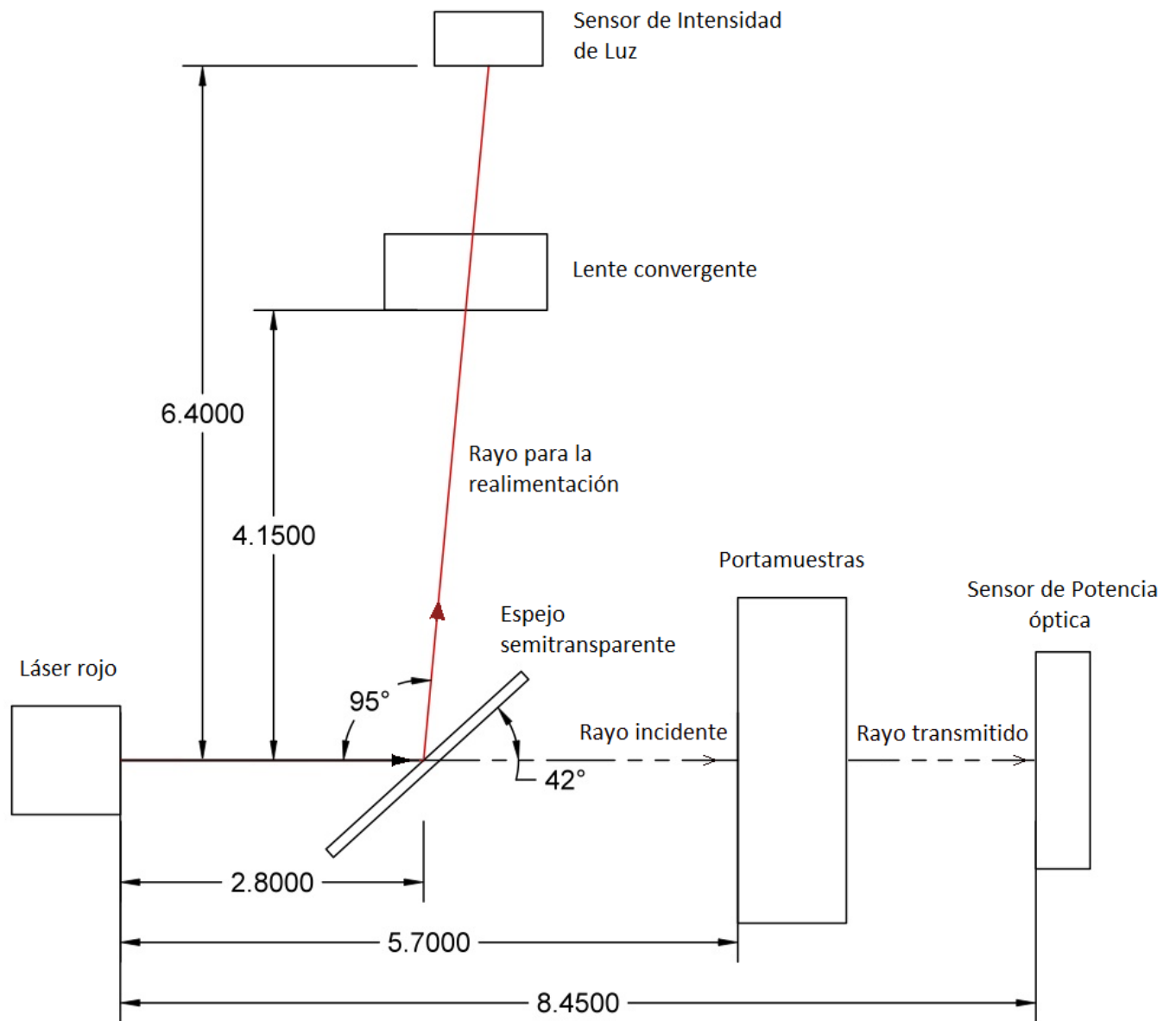


Figura 3. Plano del pH-metro de Absorbancia (vista de planta)

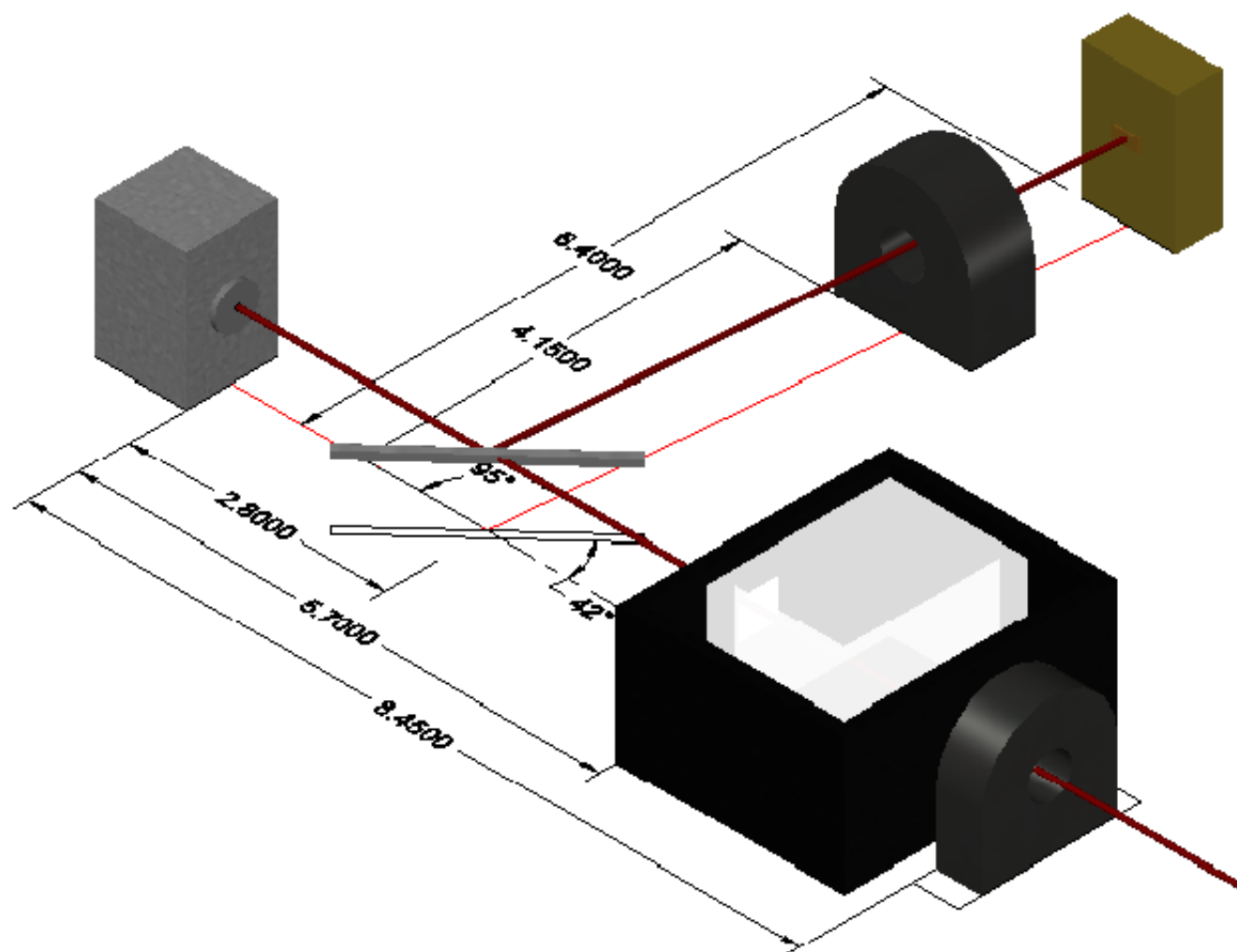


Figura 4. Plano 3D isométrico

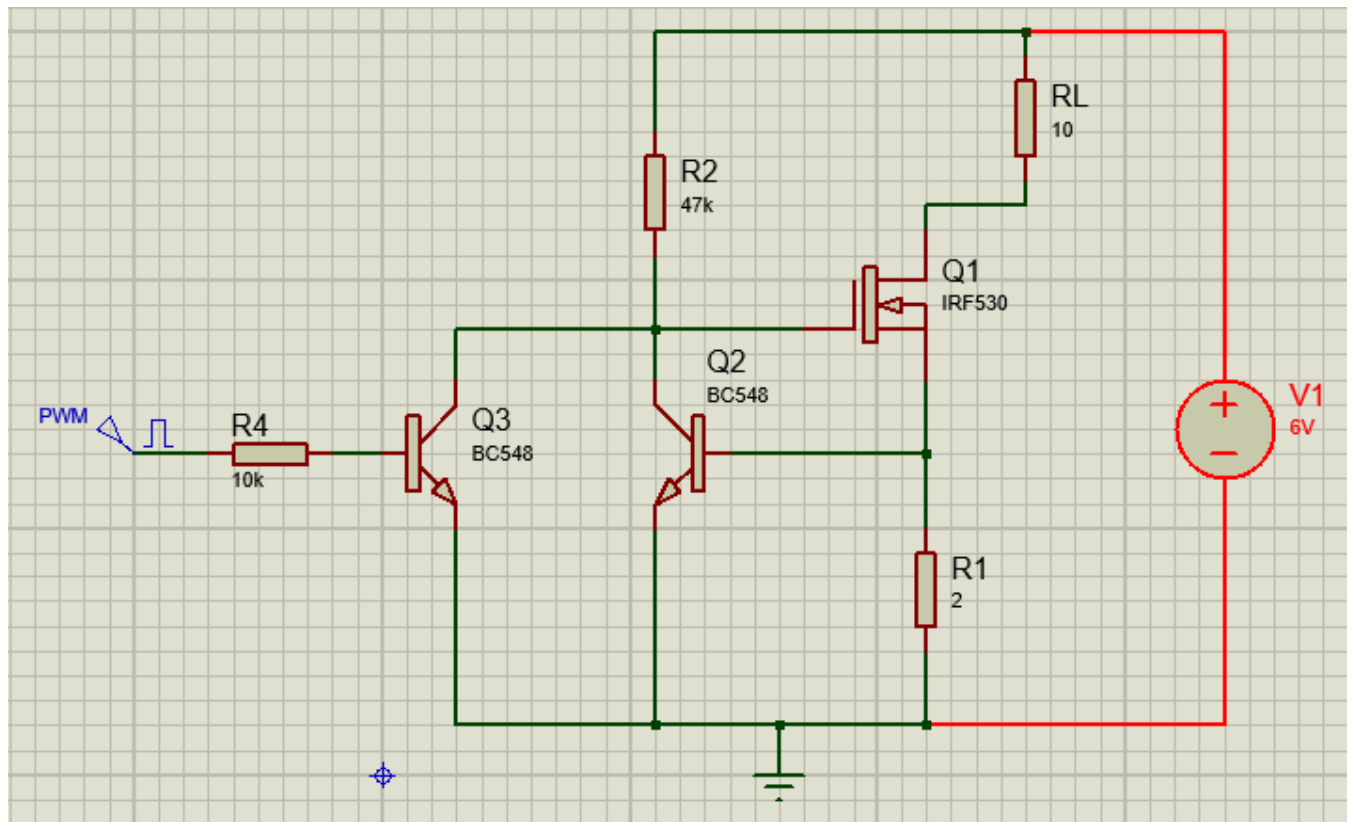


Figura 5. Fuente de corriente controlable por PWM

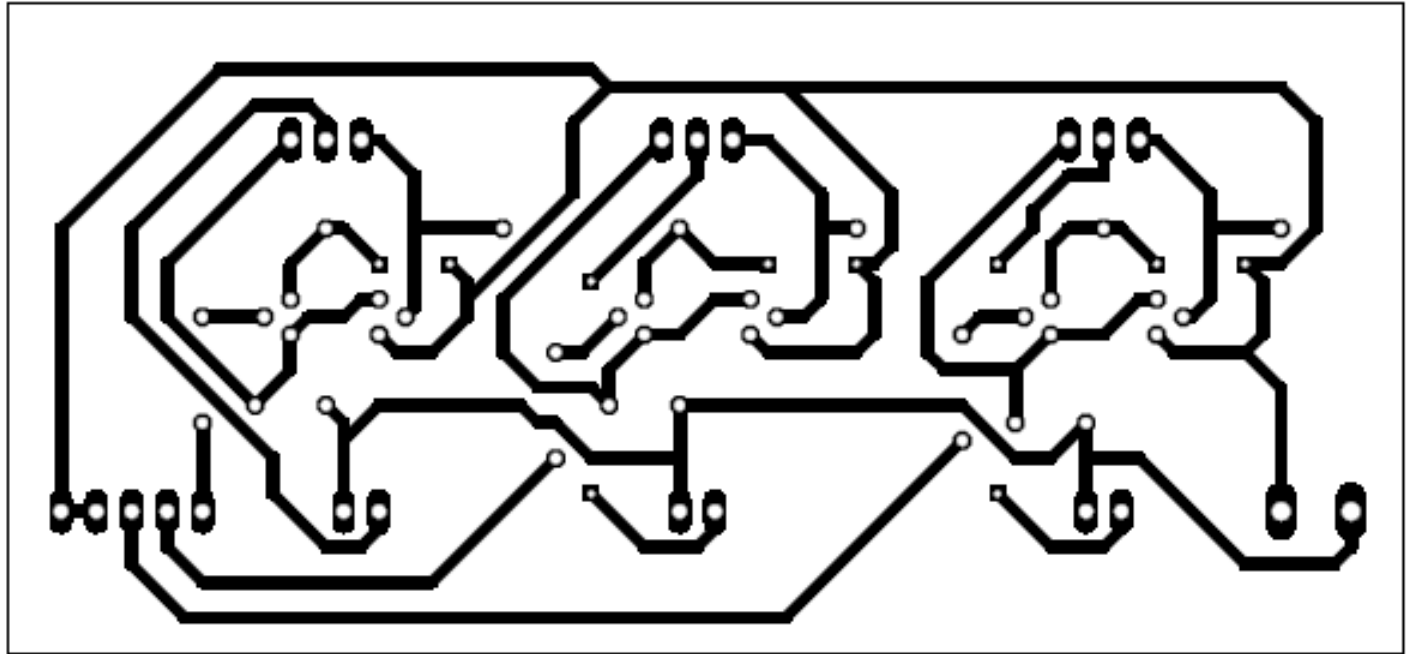


Figura 6. Circuito impreso del control de láseres por PWM

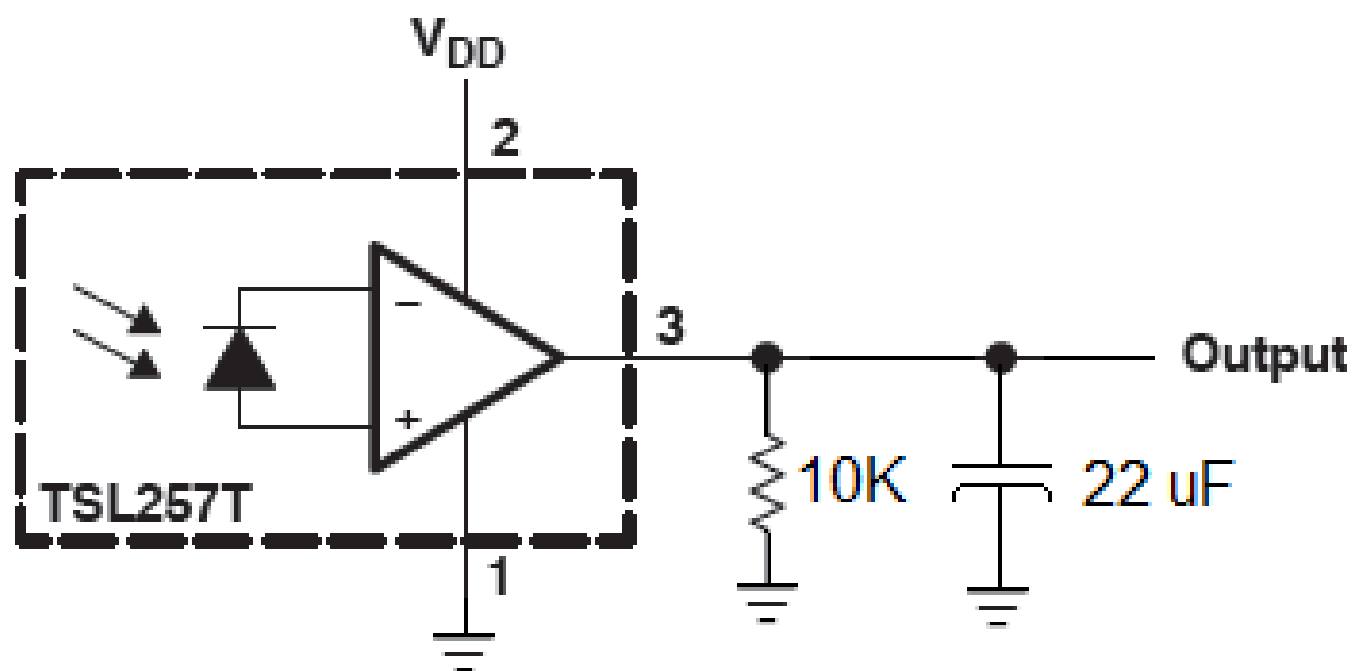


Figura 7. Sensor de realimentación y filtro de acople

ESTADO DE LA TECNICA

No afectación de la NOVEDAD por la patente analizada.

Es pertinente hacer un llamado a la entidad frente a la patente D1 analizada dentro del estado de la técnica denominada PH-SENSITIVE OPTRODE en la medida que no presentan ninguna similitud salvo que ambos permiten llegar al resultado final de medir algunos aspectos de ph, pero los métodos y dispositivos son completamente diferentes.

En efecto, el PH-SENSITIVE OPTRODE D1 es un aparato para monitorear el pH de moléculas orgánicas exclusivamente; si es otro tipo de solución no la mide y la respuesta en la medición depende de la fluorescencia (cantidad de luz dispersada) de la solución, y la intensidad de esta fluorescencia es proporcional al Ph. Las muestras son depositadas en sustratos y se mide la fluorescencia de las moléculas orgánicas.

Es un invento distinto al nuestro debido a que el Ph medido por nosotros es proporcional a la desviación del Haz que es medido por un sensor sensible a la posición del láser. El sensor de ellos o la prueba es colocado en contacto con el fluido generando una invasión en la muestra. En nuestro invento no existen invasión sobre la muestra a medir y la fuente de luz es una lámpara de alta intensidad. Nosotros hemos empleado láseres de diferentes longitudes de onda y es un método no invasivo, es decir la luz traspasa la muestra y se mide su desviación relativa y es para soluciones básicas.

No afectación del NIVEL INVENTIVO por la patente analizada.

Por otro lado, la patente D2 denominada METHOD USING LASER ELLIPSOMETRY FOR DETERMINING THE QUALITY OF LIQUID PRODUCTS CONTAINING POLYPHENOLS es una patente cuyo objetivo es un método para determinar la calidad de los productos líquidos que contienen polifenoles. El método usa una celda de absorción cuya superficie tiene un espejo reflectante que actúa como un sustrato para la absorción de polifenoles. El espesor de la película de polifenol es medida por elipsometría y su reflectividad es proporcional a la calidad del líquido. Y el invento contiene un dispositivo para medir pH como un equipo auxiliar para determinar la calidad del líquido, pero el invento no mide pH, usa equipos ya fabricados como el pH metro para corroborar la calidad del líquido a través de la medición del espesor por elipsometría.

Como lo menciona la misma entidad, en esta patente el detector determina cuando se extingue el haz de luz reflejado, mientras que en la nuestra la medición se hace gracias a la refracción o desviación del haz de luz.

SOLICITUD

De acuerdo con los anteriores argumentos y demostrado que la PATENTE DE INVENCION solicitada cumple con los requisitos de patentabilidad consagrados en la norma, una vez subsanados los defectos señalados por la entidad, solicito se CONCEDA la patente de invención titulada **DISPOSITIVO ÓPTICO NO INVASIVO Y SU MÉTODO PARA LA MEDICIÓN DE pH** solicitada por la Universidad Nacional de Colombia.

NOTIFICACIONES

Recibiré notificaciones en las oficinas de su despacho, al correo mlabogados2@gmail.com o en mis oficinas ubicadas en la calle 23 N 23-16 ed. Caja social de ahorros, Manizales-Caldas

Atentamente,

ANDRES MAURICIO LÓPEZ RIVERA

CC 1.060.646.698 de Manizales

TP No. 197.356