

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 404 944**

21 Número de solicitud: 201131261

51 Int. Cl.:

**G01N 27/02** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**22.07.2011**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**29.05.2013**

56 Se remite a la solicitud internacional:

**PCT/ES2012/070553**

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)  
SERRANO, 117  
28006 MADRID ES**

72 Inventor/es:

**BRATOV NIKIFOROV, Andrei;  
IPATOV, Andrey;  
ABRAMOVA PAVLOVA, Natalia;  
DOMÍNGUEZ HORNA, Carlos y  
MERLOS DOMINGO, Angel**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

54 Título: **SENSOR DE DETERMINACIÓN DIRECTA DE LA PRESENCIA DE DETERGENTES EN UNA MUESTRA**

57 Resumen:

Sensor de determinación directa de la presencia de detergentes en una muestra.

La presente invención describe un nuevo sensor impedimétrico tridimensional en el que los electrodos interdigitados comprenden dígitos altamente conductivos que están separados por una barrera de un material aislante, útil para la determinación directa de la presencia de residuos de detergentes en agua en los procesos de lavado y ciclos de aclarado. El sensor cambia su impedancia cuando capta la presencia de moléculas de detergente en una muestra debido al cambio que sufre el campo eléctrico cuyas líneas de campo parten de un dígito (2) hasta llegar al otro dígito (3) sobrepasando la barrera aislante (4).

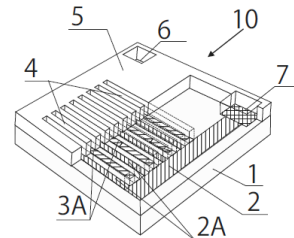


FIG.1

## **DESCRIPCIÓN**

### **SENSOR DE DETERMINACIÓN DIRECTA DE LA PRESENCIA DE DETERGENTES EN UNA MUESTRA**

#### **OBJETO DE LA INVENCION**

5           La presente invención describe un nuevo sensor impedimétrico tridimensional en el que los electrodos altamente conductivos están separados por una barrera de un material aislante, útil para la determinación directa de la presencia de residuos de detergentes en agua en los procesos de lavado y ciclos de aclarado.

10

#### **SECTOR DE LA TÉCNICA**

          La presente invención se enmarca en el campo de los sensores aptos para la monitorización directa y el control de los procesos de lavado que permiten garantizar la calidad del aclarado y la ausencia de restos de detergentes en los materiales lavados, optimizar el proceso de lavado y ayudar a ahorrar energía y agua abaratando los costes  
15 de estos procesos.

#### **ESTADO DE LA TÉCNICA**

          Es conocido que para registrar la presencia de detergentes en las máquinas de lavado se pueden utilizar diferentes métodos basados en medidas ópticas o eléctricas.  
20           Entre los métodos ópticos para la determinación de detergentes se han propuesto utilizar la medida de fluorescencia en el líquido de lavado para la determinación de residuos de detergentes (Patente US 2007143934). Sin embargo, este método permite determinar la presencia de los compuestos blanqueadores que están presentes en los detergentes comerciales y no los detergentes mismos. Otro método propuesto  
25 (JP2008086634) cuenta con la detección de la adsorción de detergentes sobre la superficie de una capa metálica por la resonancia de plasmones de superficie. El sistema óptico de medida presentado en la patente es demasiado complejo y caro para su uso en máquinas de lavado.

          Actualmente para el control de la cantidad de detergente en las máquinas de  
30 lavado se usan diferentes sensores y sistemas basados en la medida de la conductividad del agua de lavado con detergente. Por ejemplo, la patente TW510934 presenta el dispositivo y método para la detección de residuos de detergente en una

máquina de lavado en el que un sensor de calidad del agua detecta la conductividad del agua, donde la conductividad es proporcional al detergente en el agua.

Para determinar la concentración de detergente, por lo general (TW510934, JP60144653, JP8285804, JP4187183), se usa un sensor de conductividad que consta de dos electrodos metálicos. Cuando desde el exterior se aplica un voltaje entre los dos electrodos, se genera una corriente eléctrica que corresponde a la conductividad del líquido de limpieza, que depende de la concentración de detergente. Así, por el valor de la corriente, que también puede ser convertido a impedancia (JP4187183), se pretende medir la concentración de detergente.

La conductividad puede depender de las impurezas presentes en agua, por eso también se propone (US4956887) controlar adicionalmente otra propiedad de solución como el pH para la determinación de la concentración de detergente de forma más precisa.

Las desventajas de los métodos basados en la medida de la conductividad se derivan de que la conductividad del agua de lavado dependerá de la concentración de detergente en los casos donde la concentración del último sea alta. En los ciclos de aclarado, cuando la concentración del detergente disminuye, la conductividad de la solución dependerá de la conductividad de la propia agua y no de los residuos de detergentes presentes. Por eso, estos métodos son útiles para la dosificación del detergente, pero no para el control de sus residuos.

Otra aproximación a las medidas de detergentes en una solución es el uso de una “lengua electrónica” formada por una matriz de sensores amperométricos con el tratamiento de datos basado en reconocimiento de patrones (Determination of detergents in washing machine wastewater with a voltammetric electronic tongue. J. Olsson, P. Ivarsson, F. Winquist, Talanta, 76 (2008) 91–95). Sin embargo, como reconocen los autores, la sensibilidad del método no supera a la del sensor conductimétrico.

Otro método propuesto (US 2005017728) para determinar la concentración de detergentes en soluciones de descontaminación se basa en la dependencia de la constante dieléctrica de la solución con la concentración de detergente. En este caso se mide la capacidad de un condensador plano o circular formado por dos electrodos de metal cubiertos con una capa aislante que previene el contacto directo entre la solución y los electrodos metálicos. La presencia de un detergente puede aumentar o disminuir

la constante dieléctrica del agua, dependiendo de la composición del detergente. En este sentido, un detergente altamente iónico aumenta la constante dieléctrica del agua, mientras que un detergente orgánico altamente no polar disminuirá la constante dieléctrica del agua.

5 Las desventajas del método presente son: poca sensibilidad de la constante dieléctrica a la concentración del detergente; en detergentes comerciales se encuentran tanto detergentes iónicos como no iónicos que cambian la constante dieléctrica en sentido contrario y que neutraliza el efecto global.

En lugar de medir la conductividad y la constante dieléctrica con un sensor de  
10 dos electrodos en paralelo se puede usar un dispositivo con una matriz de electrodos interdigitados midiendo cambios en la impedancia en función de la conductividad eléctrica y/o la constante dieléctrica del líquido en contacto con el sensor. (Measurement of liquid complex dielectric constants using non-contact sensors Jun Wan Kim; Pasupathy, P.; Sheng Zhang; Neikirk, D.P., Sensors, 2009 IEEE  
15 Conference, 2009 , p. 2017 – 2020).

Una mejora importante en el diseño de los transductores interdigitados para su uso en biosensores fue el desarrollo de los electrodos conductores separados con barreras aislantes modificadas con biomoléculas recogida en la patente ES2307430. Con este dispositivo biosensor se puede detectar con alta sensibilidad las reacciones  
20 bioquímicas que tienen lugar sobre la superficie de las barreras modificadas.

### **DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION.**

Para solventar los problemas anteriores, la presente invención comprende un sensor cuya sensibilidad es muy superior a los sensores del estado de la técnica debido  
25 a la presencia de una barrera, cuyas propiedades permiten la adsorción directa de partículas de detergente en la propia barrera, entre cada par de dígitos comprendidos en el par de electrodos interdigitados, respectivamente. De esta forma se obtiene un sensor tridimensional cuya barrera carece de moléculas receptoras a diferencia del sensor tridimensional del estado de la técnica. Por tanto, un objetivo de la presente  
30 invención es el de proporcionar un nuevo sensor electroquímico capaz de determinar la presencia o ausencia de detergentes en una muestra tal como una disolución acuosa o líquida.

El sensor de determinación directa de la presencia de detergentes en una muestra de la presente invención en la realización preferida de la invención comprende:

5 i) un sustrato aislado eléctricamente del resto de elementos comprendidos en el sensor;

ii) al menos un primer dígito y un segundo dígito comprendidos en un primer electrodo interdigitado y un segundo electrodo interdigitado, respectivamente, donde dichos primer y segundo electrodos interdigitados y dicho primer y segundo dígito están formados en un material conductor eléctrico, dispuestos sobre el sustrato y  
10 separados, cada par de dígitos, por

iii) una barrera de un material aislante situada entre el primer dígito y el segundo dígito;

tal que el sensor está configurado para detectar la presencia de moléculas de detergente mediante el cambio de su impedancia cuando capta la presencia de moléculas de  
15 detergente adsorbidas sobre su superficie en la muestra debido al cambio sufrido por un campo eléctrico generado entre el primer y el segundo dígito y que sobrepasa dicha barrera.

En otra realización de la invención que comprende la realización preferida, el primer electrodo interdigitado y el segundo electrodo interdigitado así como el primer  
20 dígito y el segundo dígito están formados en un mismo material altamente conductor eléctrico y químicamente inerte.

En otra realización de la invención para cualquiera de las realizaciones anteriores, el sustrato es de tipo dieléctrico.

En otra realización de la invención que comprende las dos primeras  
25 realizaciones y a diferencia de la realización anterior, el sustrato es de tipo conductor cubierto con una capa aislante eléctricamente o dieléctrica, de tal manera que siempre queda el sustrato aislado eléctricamente del resto de componentes comprendidos en el sensor. Para la presente realización, el sustrato es de un material dieléctrico seleccionado entre un polímero, un vidrio y un óxido inorgánico. Por otro lado, la capa  
30 aislante eléctricamente o dieléctrica es de un material seleccionado entre un dieléctrico inorgánico y un polímero.

En otra realización de la invención para cualquiera de las realizaciones anteriores, el primer electrodo interdigitado y el segundo electrodo interdigitado y el

primer dígito y el segundo dígito están fabricados en metal. El metal, a su vez, está seleccionado entre Pt, Pd, Au, óxidos, Si, silicio policristalino, siliciuro de tántalo y polímeros conductores.

5 En otra realización de la invención para cualquiera de las realizaciones anteriores, el primer dígito y el segundo dígito comprenden una anchura y una separación entre ellos dentro de un intervalo comprendido entre 0.5 a 10.0  $\mu\text{m}$ , ambos inclusive.

10 En otra realización de la invención para cualquiera de las realizaciones anteriores, la barrera de material aislante es de un material seleccionado entre óxidos inorgánicos, polímeros y materiales sensibles a la exposición con luz UV.

En otra realización de la invención para cualquiera de las realizaciones anteriores, la barrera tiene una altura comprendida entre el 50% y el 150% de la distancia que separa los centros del primer dígito y el segundo dígito.

15 En otra realización de la invención para cualquiera de las realizaciones anteriores excepto de para la realización anterior, la barrera tiene una altura igual a la distancia que separa los centros del primer y segundo dígito.

En otra realización de la invención para cualquiera de las realizaciones anteriores, el material de la barrera aislante comprende unas propiedades físico-químicas que facilitan la adsorción de las moléculas de detergentes.

20 En otra realización de la invención para cualquiera de las realizaciones anteriores, los electrodos interdigitados están organizados según una matriz interdigitada.

25 En otra realización de la invención para cualquiera de las realizaciones anteriores, un dispositivo de detección de las propiedades eléctricas es conectado a los electrodos interdigitados mediante unos puntos de soldadura, a los que aplica un voltaje AC, y que mide la variación en el campo eléctrico próximo a la superficie de la barrera. En un caso particular de esta realización, el dispositivo de detección es un impedímetro que mide la impedancia entre los electrodos interdigitados del sensor.

30 Finalmente, el sensor de la presente invención para cualquiera de la formas de realización anterior, se puede utilizar en un procedimiento de determinación de la presencia de detergentes que se encuentran en una solución muestra. También se puede utilizar en un procedimiento de determinación de la presencia de detergentes en equipos de lavado.

**BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

5           **Figura 1.-** Muestra una vista en perspectiva del sensor impedimétrico de la presente invención.

**Figura 2A.-** Muestra una vista en planta del sensor impedimétrico de la presente invención.

**Figura 2B.-** Muestra una vista en alzado a lo largo de la línea de corte A-A' mostrada en la figura 2A del sensor impedimétrico de la presente invención.

10           **Figura 2C.-** Muestra una vista en alzado de un corte del sensor impedimétrico de la presente invención donde se muestran las líneas de campo entre dígitos y que superan la barrera.

**Figura 2D.-** Muestra una vista en alzado de un corte del sensor impedimétrico de la presente invención donde se muestran las líneas de campo entre dígitos y que superan la barrera, donde además, las partículas de detergente están adheridas a la barrera.

**Figura 3.-** Muestra el circuito eléctrico equivalente de un sensor del estado de la técnica.

20           **Figura 4.-** Muestra el circuito eléctrico equivalente del sensor de la presente invención.

**Figura 5.-** Muestra los espectros de impedancia medidos en las soluciones con diferente concentración de detergente. En el inserte se muestra la parte de los espectros correspondiente a las frecuencias bajas.

25           **Figura 6.-** Muestra los espectros de impedancia de la Figura 5 presentados como cambios en la resistencia en serie con una capacidad en función de la frecuencia de medida para diferentes soluciones muestra.

**Figura 7.-** Muestra los valores de R en serie con una capacidad determinados a una frecuencia fija de 100 Hz del sensor en función de la concentración del detergente en las soluciones muestra.

30           **Figura 8A.-** Muestra la respuesta del sensor de la invención, medida como el valor de R en serie con una capacidad a frecuencia fija de 100 Hz, en la presencia de

diferentes detergentes comerciales: detergentes para lavadoras de las marcas Ariel (no. 1) y Johnson & Johnson (no.2)

**Figura 8B.-** Muestra la respuesta del sensor de la invención, medida como el valor de R en serie con una capacidad a frecuencia fija de 100 Hz, en la presencia de diferentes detergentes: detergente Auchan para lavavajillas y detergente industrial para las tuberías.

### DESCRIPCIÓN DE UNO O MÁS EJEMPLOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCIÓN

10 Seguidamente se realiza una descripción de una o varias realizaciones de la invención, haciendo referencia a los símbolos empleados en las figuras.

El principio de funcionamiento del sensor 10 de la presente invención se basa en la interferencia que se produce entre un campo eléctrico 8 generado entre dos electrodos 2A, 3A (=conjunto formado por los dígitos y los electrodos interdigitados) y las moléculas de detergentes 9 que pueden adsorberse debido a la interacción de estas moléculas en una muestra de solución con la superficie del sensor, y en el que los electrodos altamente conductivos están separados por una barrera 4 de un material aislante, que aumenta significativamente la sensibilidad del sensor de la presente invención a la presencia de los detergentes en solución acuosa en comparación con los sensores del estado de la técnica con la geometría plana, es decir, sin barreras.

La adsorción de las moléculas de detergentes que tienen lugar en la superficie de las barreras 4 del sensor 10 afecta a la distribución de cargas iónicas en la superficie de dichas barreras aumentando la conductividad iónica superficial y, por tanto, afectando a las propiedades eléctricas de las capas próximas a la superficie de la barrera. A los electrodos se les aplica un voltaje AC, a través de un dispositivo (no mostrado) de detección al que están conectados, percibiendo los cambios de impedancia que se produzcan entre ellos. Como aclaración sobre los términos utilizados en el sector de la técnica en el que se enclava la presente invención, se conoce como dígitos a los elementos 2A, 3A mostrados en la figura 2A que se conectan a electrodos interdigitados 2,3 formando una configuración en forma de “peines”( electrodos interdigitados) entrelazados cuyas “púas” (dígitos) no llegan a tocarse. Al conjunto formado por los dígitos y sus respectivos electrodos interdigitados se les denomina “electrodos” en la presente invención.



En el caso de sensores impedimétricos tradicionales con los electrodos en plano o en paralelo su impedancia en las soluciones se puede presentar como un circuito eléctrico equivalente presentado en la figura 3. El significado físico de los elementos que forman el circuito equivalente es el siguiente:  $R_C$  – resistencia de contacto de los hilos de conexión, contactos y los propios electrodos;  $C_G$  – capacidad geométrica establecida entre dos electrodos y el medio en contacto (típicamente una solución acuosa);  $R_S$  – resistencia eléctrica de la solución acuosa entre dos electrodos;  $C_{DL}$  – capacidad de doble capa en la interfase electrodo/solución. Así, los sensores tradicionales sólo pueden ser usados para determinar la presencia de detergentes sólo si la concentración de los detergentes en la solución afecta a la conductividad (resistividad) propia del líquido donde se encuentra el detergente. Si la propia conductividad de agua usada en el proceso de lavado es alta, la presencia de residuos de detergentes no afectará a este parámetro.

En el caso del sensor de la presente invención mostrado en la figura 4, debido a la presencia de la barrera aislante 4, la mayor parte de la corriente que fluye entre los electrodos o dígitos 2A, 3A pasa por una fina capa muy próxima a la superficie de la barrera 4, lo que permite aumentar la sensibilidad a los cambios de la impedancia derivados de los procesos de adsorción de detergentes.

Más concretamente, si se aplica una señal eléctrica, bien sea una diferencia de voltaje o una corriente, en los puntos de soldadura 6-7 del sensor de la invención (figura 2A) aparece un campo eléctrico que da lugar a una serie de líneas de campo (Figura 2C). Si las moléculas de detergentes que se han de detectar se encuentran en la solución de la muestra, entonces se adsorben sobre la superficie de las barreras 4 produciendo un fuerte aumento de la conductividad superficial iónica que provoca la variación en el campo eléctrico próximo a la superficie de las barreras. En este caso el circuito equivalente eléctrico, presentado en la Figura 4, lleva todos los componentes de la Figura 3, más una resistencia ( $R_{surf}$ ) y capacidad ( $C_{surf}$ ) asociados con la capa superficial de alta conductividad. La variación en  $R_{surf}$  puede ser cuantificada midiendo los espectros de impedancia o la impedancia a una frecuencia fija (ver Ejemplos 2 y 3) incluso en las soluciones de alta conductividad propia.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención lo constituye un sensor útil para la determinación directa de la presencia de residuos de detergentes en una muestra

líquida o en líquidos de lavado, que en el ejemplo de realización de la figuras 2A – 2D comprende:

- i) un sustrato 1 aislado eléctricamente del resto de elementos comprendidos en el sensor,
- 5 ii) al menos un primer dígito 2A y un segundo dígito 3A comprendidos en un primer electrodo interdigitado 2 y un segundo electrodo interdigitado 3, respectivamente, donde dichos primer y segundo electrodos interdigitados 2-3 y dicho primer y segundo dígito 2A-2B están formados en un material conductor eléctrico, dispuestos sobre el sustrato y separados, cada par de dígitos 2A-3A, por
- 10 iii) una barrera 4 de un material aislante 5 situada entre el primer dígito 2A y el segundo dígito 3A, cuya altura es similar a la distancia existente entre los centros del par de electrodos digitados adyacentes, en el que se abren los puntos de soldadura 6-7.

El sustrato 1, denominado capa base, puede ser de distintos tipos de materiales, por ejemplo, una oblea cristalina (cuarzo, silicio, zafiro), un material amorfo (vidrio), un polímero (PMMA, PC, PEEK, PVE, PEI) o una capa gruesa de material cerámico, como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En el caso de que el sustrato no sea aislante, se deberá formar sobre la superficie del mismo una capa dieléctrica aislante. Esta capa aislante puede ser una capa polimérica, tal como una poliimida o un BCB (Benzociclobuteno), o un material inorgánico, por ejemplo Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> depositado por técnicas de LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) o PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), o una capa de SiO<sub>2</sub> depositada o crecida térmicamente sobre una oblea de silicio.

En otro ejemplo de realización de la invención, el sensor de la invención comprende un sustrato 1 aislante de un material perteneciente al siguiente grupo: un polímero, un vidrio o un óxido inorgánico.

Los electrodos de ii) están formados por una capa de un material buen conductor eléctrico, depositada sobre la capa dieléctrica por cualquier método de deposición física o química, preferentemente utilizando técnicas de evaporación. La geometría de los electrodos se define mediante técnicas litográficas, seguidas de procesos de grabado directo o por lift-off. La anchura y separación entre cada par de dígitos deben tener tamaños preferiblemente en el rango micrométrico; sin embargo, también pueden estar en el rango sub-micrométrico. Cualquier material que sea un buen conductor eléctrico y no reaccione con la solución puede ser utilizado para

formar los electrodos. A título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, se pueden utilizar: Pt, Pd, Au o materiales como Si, silicio policristalino, siliciuro de tántalo o, incluso, polímeros conductores, siempre y cuando no tengan lugar reacciones que alteren la integridad de los electrodos. El espesor de la capa conductora puede ser muy amplio, pero para la aplicación como sensor se recomienda un espesor de alrededor 150 nm. La deposición de la capa puede conseguirse mediante evaporación térmica, pulverización catódica, cañón de electrones o cualquier técnica conocida que permita la obtención de capas de materiales eléctricamente conductores, y está al alcance de un experto en la materia.

Para obtener una conexión fiable entre el sensor impedimétrico y el circuito de medida externo, por ejemplo un medidor de impedancias, es necesario realizar unos puntos de soldadura (no mostrado), continuando con el proceso de fabricación tal como se comenta a continuación. Sobre la superficie del sensor se deposita una capa metálica cuyo patrón estructural es definido, seguidamente, utilizando máscaras de contraste y procesos fotolitográficos y de grabado convencionales. El metal del punto de soldadura puede ser cualquier metal que garantice una buena soldadura con hilo y una baja resistencia de contacto con el material subyacente, que conforma los electrodos conductores. Este metal, a título de ejemplo, puede ser aluminio.

Las barreras dieléctricas entre cada par de electrodos adyacentes de la estructura interdigitada se crean mediante deposición de una capa de material aislante (no mostrado) que se elimina de encima de los dígitos metálicos y de los puntos de soldadura mediante el uso de procesos de fotolitografía de UV y grabado, principalmente grabado iónico reactivo profundo (Deep Reactive Ion Etching, DRIE). El espesor de la capa aislante, que define la altura de la barrera que separa dos dígitos adyacentes, se supone igual al 100% de la distancia que separa los centros de dicho par de dígitos contiguos. Asimismo, son posibles barreras con alturas que varían entre el 50% y el 150% de la distancia intercentros de dos dígitos consecutivos, o con espesores por encima o por debajo de este rango. Salvo en las barras colectoras 4, en la Figura 2A, donde es imprescindible evitar el contacto de las mismas con la solución a analizar; dentro del alcance de esta invención, no es crítico el mantener la capa aislante en otras partes de la superficie del sensor. El material dieléctrico utilizado para la formación de las barreras puede ser cualquier tipo de material aislante con las propiedades físico-químicas que faciliten la adsorción de las moléculas tensoactivas de

detergentes, aunque por razones tecnológicas sea preferible utilizar como tal el dióxido de silicio obtenido por LPCVD, ya que puede ser eliminado fácilmente. No es tampoco crítica la forma de las barreras obtenidas tras el proceso de grabado, pudiendo ser éstas rectangulares, con paredes inclinadas o verticales, y planas o redondeadas en la parte superior.

Además, del método previamente descrito y de acuerdo al estado de la técnica, otros métodos pueden ser utilizados dentro del alcance de la presente invención para obtener las barreras que separan los diferentes electrodos por un experto en la materia. Así, se podrían utilizar materiales sensibles a la exposición con luz UV para definir las barreras; también se pueden utilizar técnicas de micromoldeado, como MicroMoldeado en capilares, Moldeado por Réplica, MicroMoldeado asistido por solventes, etc.

Por otro lado, la altura de la barrera aislante 4 mostrada en cualquiera de las figuras 2B a 2D es igual a la distancia que separa los centros de un par de dígitos consecutivos. Para otros ejemplos de realización la altura de la barrera que separa dos dígitos adyacentes supone entre el 50% y el 150% de la distancia que separa los centros de un par de dígitos consecutivos.

El proceso tecnológico descrito permite, mediante el uso de la tecnología microelectrónica convencional, una elevada miniaturización de los sensores y, también, la construcción de matrices de estos sensores integrados sobre un mismo sustrato. Las matrices de sensores integrados fabricadas siguiendo la metodología descrita, permiten obtener dispositivos para medidas diferenciales, por ejemplo comparando la respuesta de los sensores en líquidos con diferente concentración de detergentes. Estos dispositivos se pueden integrar con otros sensores, por ejemplo de temperatura, y son capaces de realizar la detección simultánea de multitud de parámetros, esto es análisis multi-paramétrico.

La variación del campo eléctrico que tiene lugar entre los dígitos del sensor al producirse la adsorción de moléculas de detergentes sobre la superficie de barreras puede ser cuantificada midiendo la impedancia a una frecuencia y/o una polarización DC adecuadas. El análisis de impedancia es la medida eléctrica preferida, ya que este análisis puede devenir en la medida de la resistencia, capacidad, pérdida dieléctrica y/o reactancia, sobre un rango de frecuencias, incluyendo o no la polarización DC, o una combinación de ambas técnicas. En el ejemplo de realización mostrado en cualquiera

de las figuras 1 a 2A-2D, la detección se lleva a cabo mediante un impedímetro que mide la impedancia entre los electrodos del sensor.

**Ejemplo 1.- Fabricación del sensor impedimétrico de la invención.**

5 El material de partida para esta realización particular de la invención fue una oblea de silicio. Dado que sólo va a utilizarse como sustrato, no importan ni el tipo, ni la dosis del dopaje, ni el valor de conductividad, ni la orientación cristalina. La oblea de silicio fue oxidada térmicamente, a 950°C en un proceso de oxidación húmeda, formándose una capa de 2000 nm de dióxido de silicio de buena calidad dieléctrica. El  
10 siguiente paso consistió en depositar una capa de siliciuro de tántalo, altamente conductora, de 230 nm de espesor mediante pulverización catódica por magnetrón.

El primer nivel fotolitográfico definió las barras colectoras y los dígitos de los dos electrodos. La definición de los motivos se realizó con la técnica de grabado iónico reactivo. Como resultado se obtuvo una matriz de 216 dígitos, cada uno con 3.0  
15 µm de anchura y otros 3.0 µm de distancia entre dígitos adyacentes. La apertura entre los electrodos fue de 1.4 mm, y su longitud total fue de 301.0 mm para cada electrodo. Los puntos de soldadura se formaron depositando una capa de 1.0 µm de aluminio, y se dispusieron, mediante el uso de técnicas convencionales de fotolitografía y grabado, en los extremos de las barras colectoras.

20 El último paso fue la obtención de las barreras aislantes. Para ello, se recubrió la superficie de la oblea con una capa de, en este caso, 4.0 µm de óxido de silicio depositado por LPCVD. De nuevo se utilizó la fotolitografía y el grabado para generar el patrón que permitió dejar el material entre los dígitos y recubrir las barras colectoras, excepto en los puntos de soldadura. La eliminación de esta capa se realizó  
25 con la técnica de grabado iónico reactivo profundo (DRIE), que proporciona barreras con paredes casi verticales. La altura de la barrera fue en este caso particular casi un 67% de la distancia entre dos dígitos adyacentes.

Una vez la oblea estaba cortada, los dispositivos individuales se pegaron a un sustrato de PCB y se soldaron los hilos para el conexionado eléctrico con un  
30 impedímetro.

**Ejemplo 2. Simulación de la respuesta del sensor de la invención a los cambios de conductividad superficial.** Medidas de los espectros de impedancia con el sensor de la invención en soluciones con detergente.

Se preparan cinco soluciones con diferente concentración del detergente para lavadoras (marca blanca) diluyendo con agua de grifo la solución inicial que contiene un 1%.

La Tabla 1 presenta las concentraciones y la conductividad de las soluciones usadas en el experimento. Como se puede ver, la conductividad de las soluciones con poca cantidad de detergente viene determinada por la conductividad propia del agua del grifo.

Solución N°	Concentración		S, $\mu\text{S/cm}$
	g/l	ppm	
1	10	10000	1059
2	1	1000	506
3	0.1	100	443
4	0.01	10	438
5	0.001	1	437
6	Agua de grifo	-	416

Tabla 1. Concentraciones y conductividad de las soluciones de detergente utilizadas para la medida de los espectros de impedancia.

Se ponen las soluciones en unos botes de 25 ml donde se introduce el sensor conectado a un equipo analizador de impedancias. En cada una de las soluciones, empezando por el agua de grifo, se miden los espectros de impedancia registrando los valores de impedancia real ( $Z'$ ) e impedancia imaginaria ( $Z''$ ) en un rango de frecuencias entre 100 Hz y 1 MHz con una señal de voltaje aplicada desde el analizador al sensor que no sobrepase 25 mV en su magnitud. Después de la medida en cada solución se lava el sensor con agua de grifo y se seca con un flujo de aire comprimido.

En la Figura 5 se presentan los espectros de impedancia medidos en las soluciones con diferente concentración de detergente. En el inserte se muestra la parte de los espectros correspondiente a las frecuencias bajas. Como se puede ver, en la

parte de los espectros en la zona de frecuencias altas, que mayormente depende de la conductividad propia de las muestras, no hay cambios significativos, porque la conductividad de las soluciones analizadas está determinada por la conductividad del agua del grifo y no depende de la presencia de los residuos del detergente. Sin embargo, en la zona de frecuencias bajas los espectros cambian mucho en función de la presencia del detergente en las soluciones muestra.

Los espectros en la figura 5 se ajustan bien con el circuito eléctrico equivalente presentado en la figura 4. El significado físico de los elementos que forman el circuito equivalente es el siguiente:  $R_C$  – resistencia de contacto de los hilos de conexión, contactos y barras colectoras del sensor;  $C_G$  – capacidad geométrica establecida entre los dos electrodos y el medio en contacto (una solución acuosa);  $R_S$  – resistencia eléctrica del volumen de la solución acuosa entre los dos electrodos;  $C_{DL}$  – capacidad de doble capa en la interfase electrodo/solución;  $R_{SURF}$  – resistencia de la capa acuosa superficial enriquecida en las moléculas de detergente adsorbidas sobre las barreras aislantes del sensor que separan los electrodos;  $C_{SURF}$  – capacidad entre la capa acuosa superficial y el volumen de la solución.

La impedancia de este circuito equivalente a frecuencias altas está determinada por la resistencia eléctrica de la solución,  $R_S$ , en paralelo con la capacidad geométrica del sensor. A frecuencias bajas la impedancia depende más de los componentes  $R_{SURF}$  y  $C_{SURF}$  conectados en serie.

La Figura 6 muestra los espectros de impedancia de la Figura 5 presentados como cambios en la resistencia en serie con una capacidad en función de la frecuencia de medida para diferentes soluciones muestra. De ello se concluye que el control de los parámetros del sensor en función de la concentración de los detergentes se puede realizar midiendo los valores de  $R$  en serie con una capacidad a una frecuencia fija, por ejemplo 100 Hz. Los valores correspondientes en función de la concentración de detergente se presentan en la Figura 7.

### 30 **Ejemplo 3. Uso del sensor de la invención**

En los experimentos se usaron detergentes de las siguientes marcas comerciales:

“Ariel”: detergente líquido para lavadoras.

“Johnson&Johnson”: detergente líquido para la ropa de niños.

“Auchan”: detergente en polvo para lavavajillas.

Detergente industrial para la limpieza de tuberías.

- 5 Se preparan las soluciones patrones de detergentes a base de agua del grifo. Estas soluciones se añaden en volúmenes conocidos utilizando una micropipeta a 10 ml de agua de grifo cambiando la concentración del detergente en el rango de 0,001 – 0,1 g/l. Después de cada cambio de concentración se mide el valor de la resistencia en serie con una capacidad a frecuencia de 100 Hz utilizando un analizador de impedancias.
- 10

Concentración, g/l	Conductividad de las soluciones de detergentes, $\mu\text{S}/\text{cm}$			
	Ariel	Johnson	Auchan	Industrial
Agua del grifo	498	498	462	459
0.001	499	498	465	464
0.01	506	498	475	469
0.02	504	505	484	472
0.04	506	502	502	478
0.06	502	504	517	484
0.08	502	503	534	490
0.1	501	503	550	496

Tabla 2. La conductividad de las soluciones de detergentes utilizados para caracterización de los sensores.

- 15 Los resultados experimentales se presentan en la figura 8A y 8B. La respuesta en el rango de concentraciones estudiado es casi lineal con una pendiente de  $-25 \sim -30 \text{ k}\Omega$  por g/l de detergente, que equivale a  $-25 \sim -30 \Omega/\text{ppm}$ . El límite de detección es de 3-5 ppm de detergente.

20



**REIVINDICACIONES**

1.- Sensor de determinación directa de la presencia de detergentes en una muestra comprende:

5 i) un sustrato (1) aislado eléctricamente del resto de elementos comprendidos en el sensor;

ii) al menos un primer dígito (2A) y un segundo dígito (3A) comprendidos en un primer electrodo interdigitado (2) y un segundo electrodo interdigitado (3), respectivamente, donde dichos primer y segundo electrodos interdigitados (2,3) y dicho primer y segundo dígito (2A, 2B) están formados en un material conductor  
10 eléctrico, dispuestos sobre el sustrato y separados, cada par de dígitos (2A, 3A), por

iii) una barrera (4) de un material aislante situada entre el primer dígito (2A) y el segundo dígito (3A);  
caracterizado por que la barrera (4) está adicionalmente fabricada por un material que adsorbe unas moléculas de detergente en la superficie de la barrera, tal que el sensor  
15 detecta la presencia de dichas moléculas de detergente en la superficie de la barrera mediante un cambio en su impedancia.

2.- Sensor según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos primer y segundo electrodos interdigitados (2,3) y dichos primer y segundo dígito (2A, 2B) están  
20 formados en un mismo material altamente conductor eléctrico y químicamente inerte.

3.- Sensor según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el sustrato es de tipo dieléctrico.

25 4.- Sensor según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el sustrato es de tipo conductor cubierto con una capa aislante eléctricamente o dieléctrica.

5.- Sensor según la reivindicación 3, caracterizado porque el sustrato (1) es de un material dieléctrico seleccionado entre un polímero, un vidrio y un óxido  
30 inorgánico.

6.- Sensor según la reivindicación 4, caracterizado porque la capa aislante eléctricamente o dieléctrica es de un material seleccionado entre un dieléctrico inorgánico y un polímero.

5           7.- Sensor según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque dichos primer y segundo electrodos interdigitados (2,3) y dichos primer y segundo dígito (2A, 2B) están fabricados en metal.

10           8.- Sensor según la reivindicación 7, caracterizado porque el metal para fabricar los electrodos interdigitados y los dígitos está seleccionado entre Pt, Pd, Au, óxidos, Si, silicio policristalino, siliciuro de tántalo y polímeros conductores.

15           9.- Sensor según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque dichos primer y segundo dígito comprenden una anchura y una separación entre ellos dentro de un intervalo comprendido entre 0.5 a 10.0  $\mu\text{m}$ , ambos inclusive.

20           10.- Sensor según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la barrera (4) de material aislante es de un material seleccionado entre óxidos inorgánicos, polímeros y materiales sensibles a la exposición con luz UV.

          11.- Sensor según la reivindicación 1 caracterizado porque la barrera (4) tiene una altura comprendida entre el 50% y el 150% de la distancia que separa los centros del primer y segundo dígito.

25           12.- Sensor según la reivindicación 1, caracterizado porque la barrera (4) tiene una altura igual a la distancia que separa los centros del primer y segundo dígito.

30           13.- Sensor según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la barrera aislante está fabricada en dióxido de silicio para adsorber directamente las moléculas de detergentes.

          14.- Sensor según la reivindicación 1 caracterizado porque los electrodos interdigitados (2,3) están organizados según una matriz interdigitada.

15.- Sensor según la reivindicación 1 caracterizado porque un dispositivo de detección de las propiedades eléctricas es conectado a los electrodos interdigitados (2,3) mediante unos puntos de soldadura (6,7), a los que aplica un voltaje AC, y que  
5 mide la variación en el campo eléctrico próximo a la superficie de la barrera (4).

16.- Sensor según la reivindicación 15 caracterizado porque el dispositivo de detección es un impedímetro que mide la impedancia entre los electrodos interdigitados del sensor.  
10

17.- Uso del sensor según las reivindicaciones 1 a la 16 en un procedimiento de determinación de la presencia de detergentes que se encuentran en una solución muestra.

18.- Uso del sensor según las reivindicaciones 1 a la 16 en un procedimiento de determinación de la presencia de detergentes en equipos de lavado.  
15

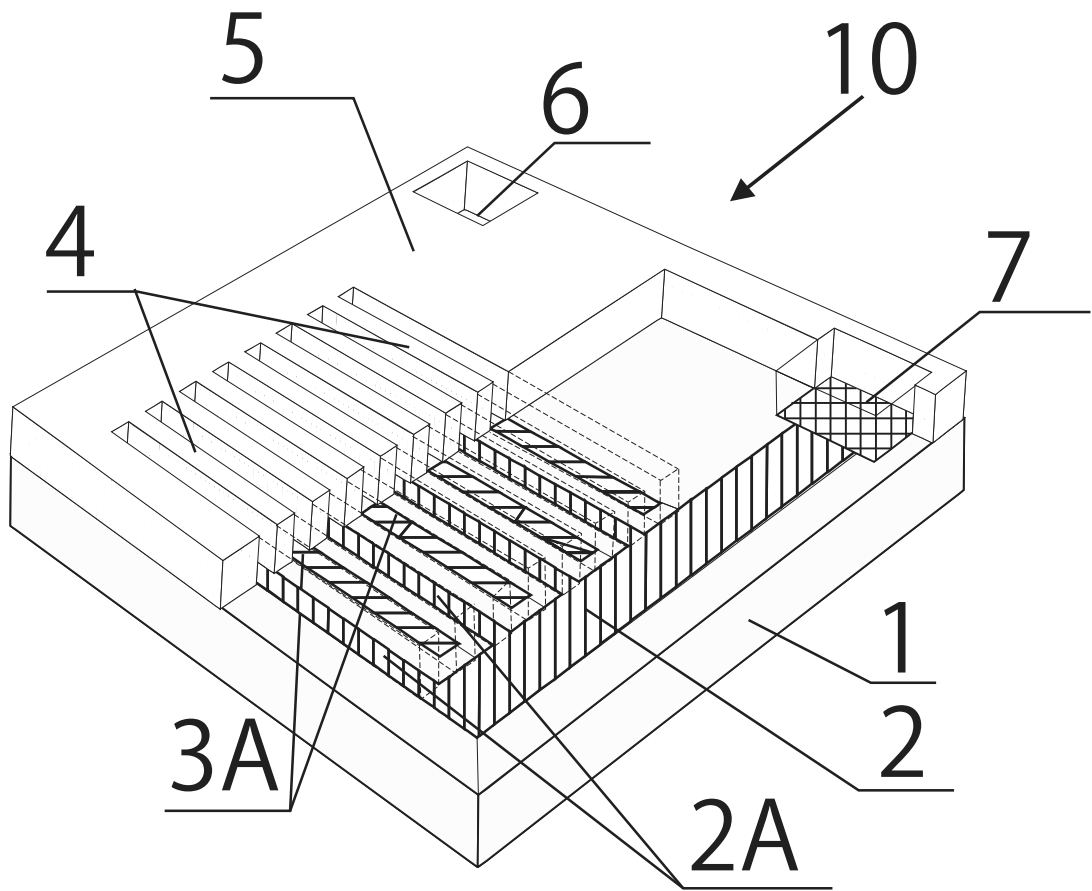
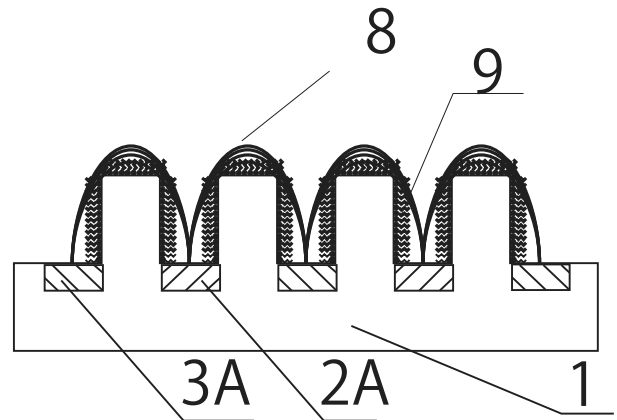
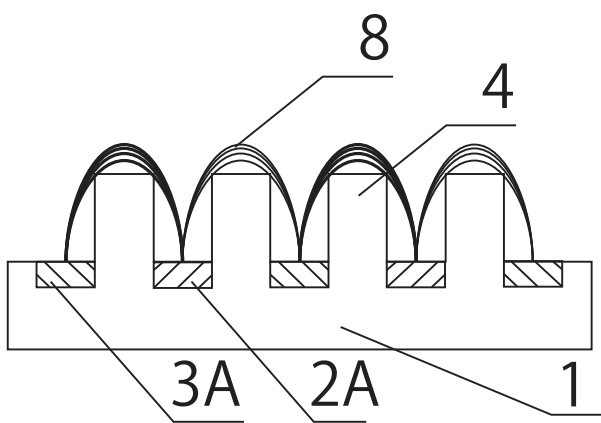
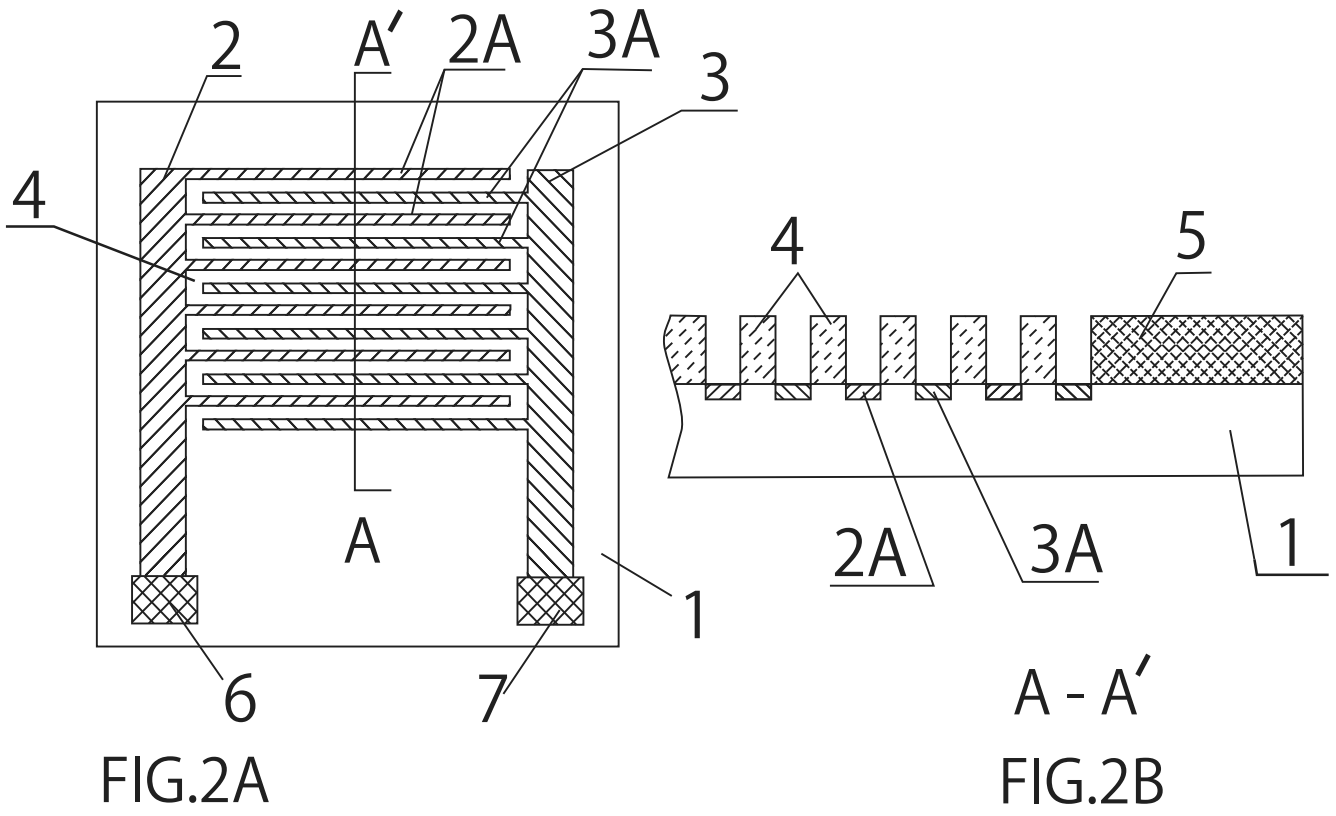


FIG.1



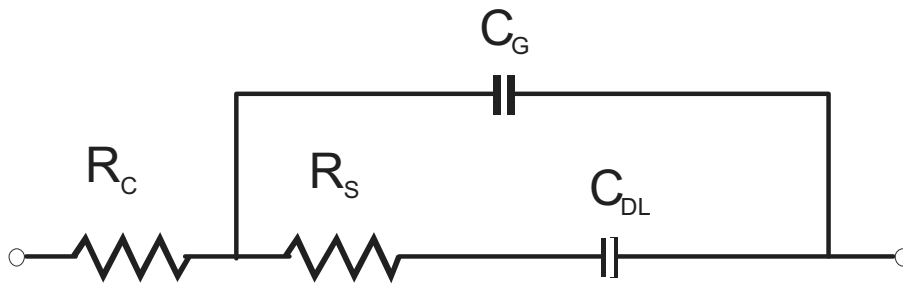


FIG. 3

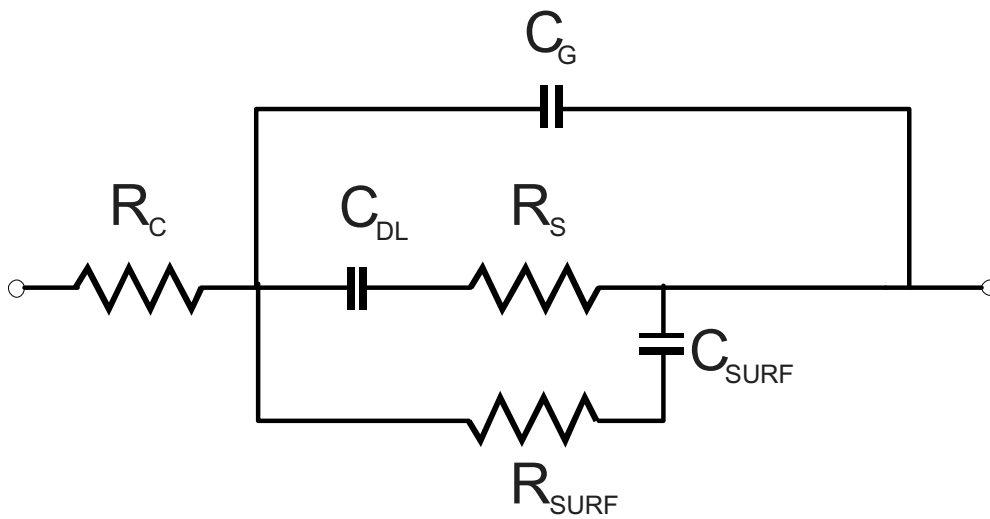


FIG. 4

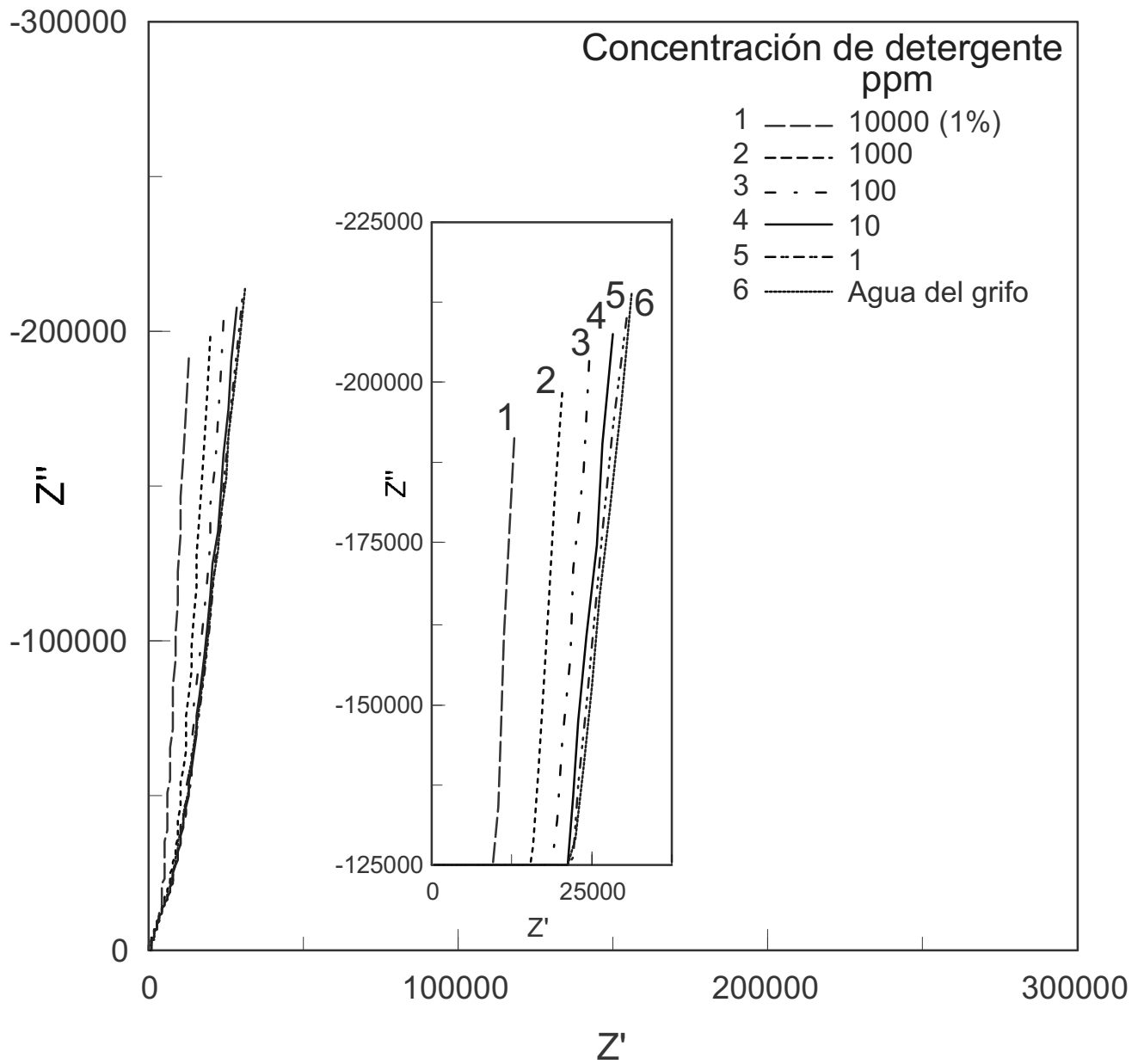


FIG. 5

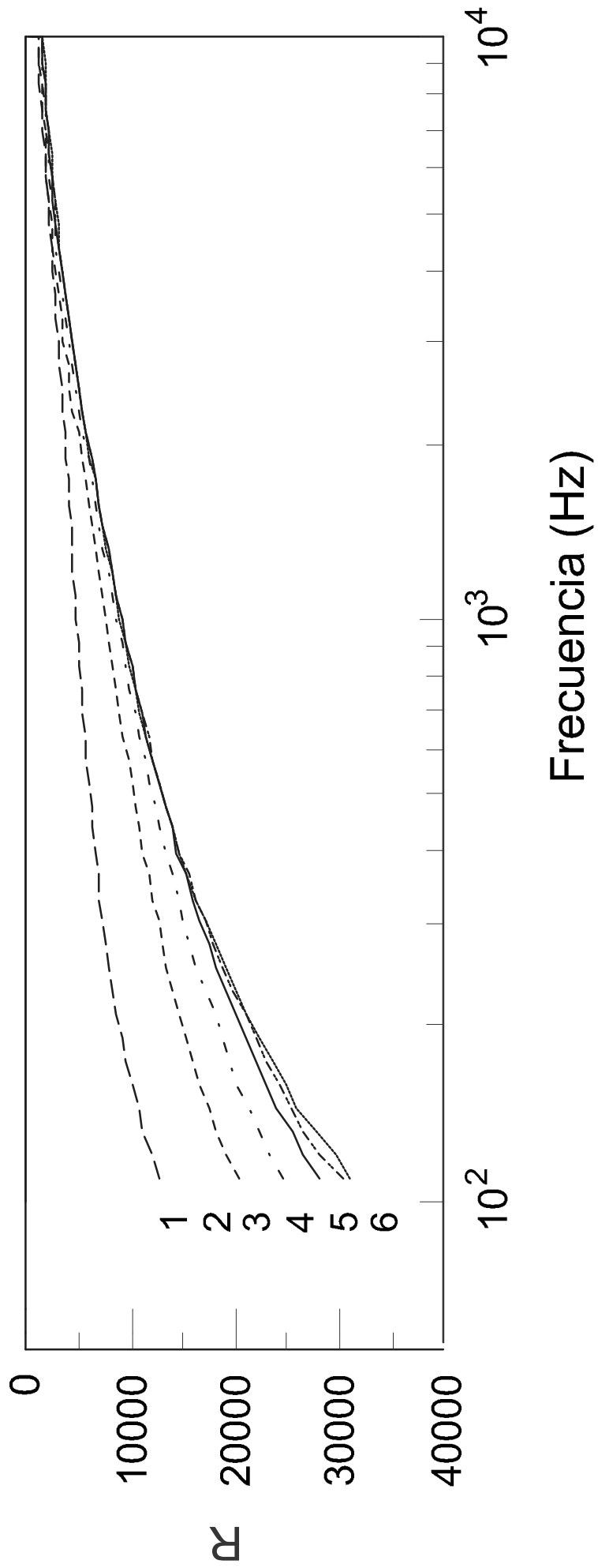


FIG. 6



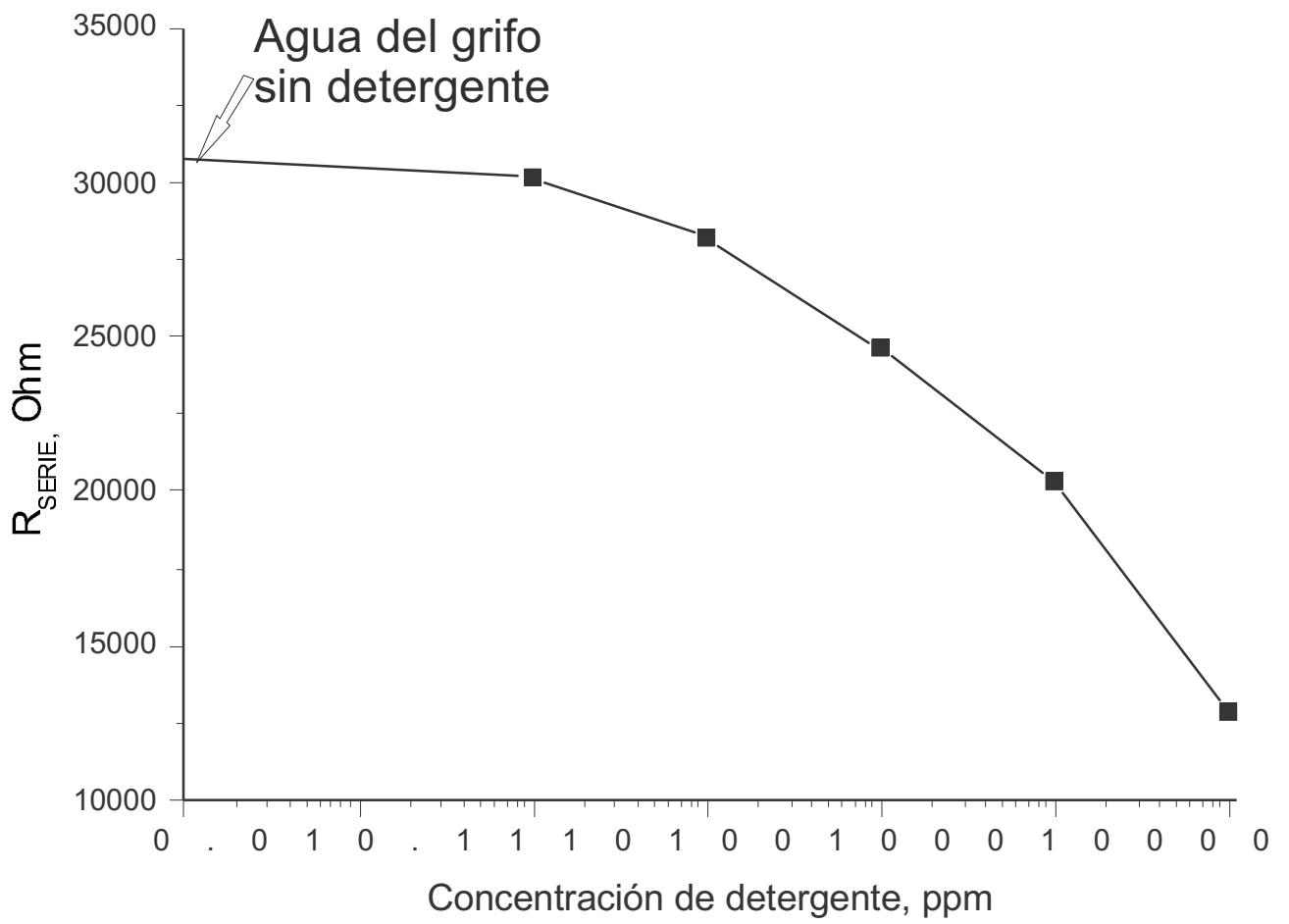


FIG. 7

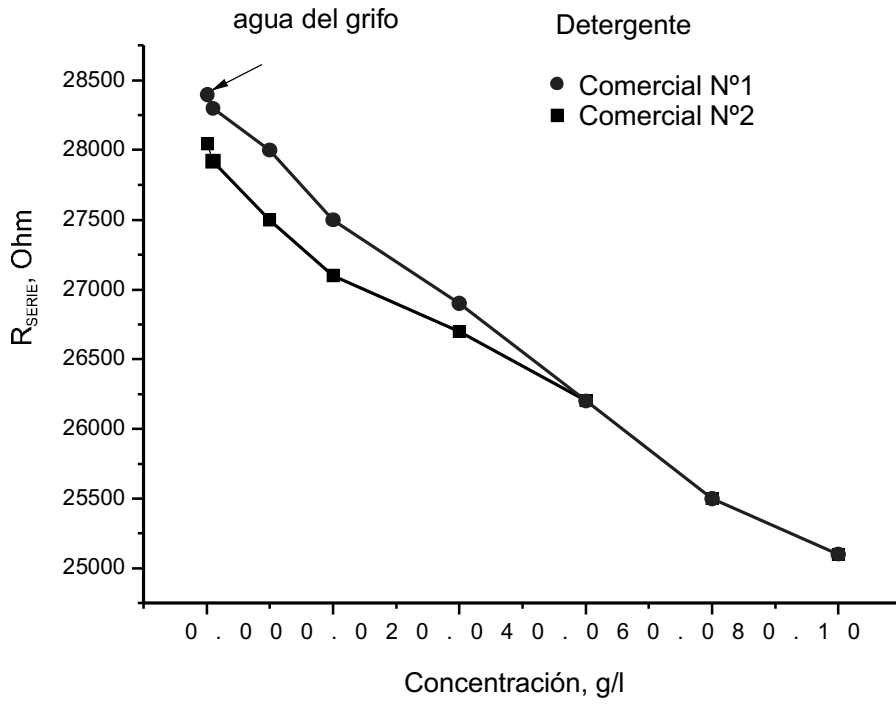


FIG. 8A

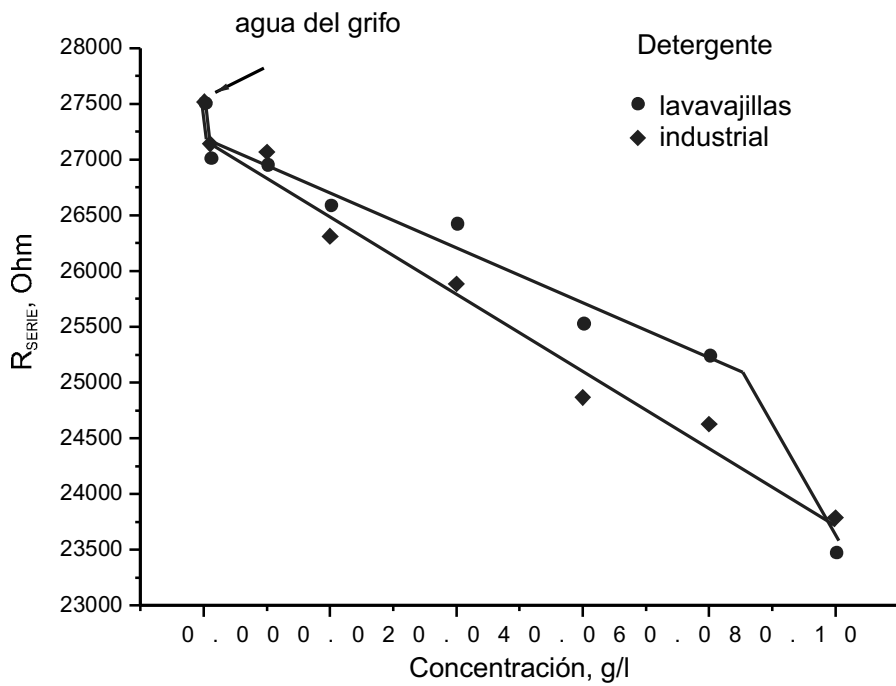


FIG. 8B