

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 579 063**

21 Número de solicitud: 201530137

51 Int. Cl.:

**G01N 33/38** (2006.01)

**G01N 21/63** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**04.02.2015**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**04.08.2016**

71 Solicitantes:

**CHINCHÓN PAYÁ, Jose Servando (100.0%)**  
**C/ Arquitecto Morell, nº 14, 1º C**  
**03003 Alicante ES**

72 Inventor/es:

**CHINCHÓN PAYÁ, Jose Servando;**  
**CHINCHÓN PAYÁ, Elena;**  
**CHINCHÓN YEPES, Jose Servando y**  
**ANDRADE PERDRIX, María Carmen**

54 Título: **Utilización de un indicador inocuo, basado en pigmentos naturales orgánicos, en procesos de carbonatación del hormigón**

57 Resumen:

El método comprende poner en contacto una muestra de hormigón o mortero de cemento portland con una disolución, formada por compuestos orgánicos inocuos, que actúa como indicador del grado de carbonatación de la muestra ya que rinde colores diferentes en la zona carbonatada y en la que todavía presenta reserva alcalina sin carbonatar.

**ES 2 579 063 A1**

**DESCRIPCIÓN**

5 Utilización de un indicador inocuo, basado en pigmentos naturales orgánicos, en procesos de carbonatación del hormigón

**Campo de la invención**

10 La invención se puede incluir en el sector de la construcción y de los materiales de construcción. La invención se relaciona con la utilización de una disolución de compuestos químicos inocuos para la salud ya que se utilizan en la industria de la alimentación humana. La disolución, vertida sobre hormigones o morteros, actúa como indicador separando las zonas carbonatadas con pH inferior a 9 de las alcalinas con pH superior a 9.

**Antecedentes de la invención.**

15 Se conoce como carbonatación de un hormigón (o mortero) a la reacción que se produce entre el CO<sub>2</sub> atmosférico y la portlandita, hidróxido de calcio, presente en los poros de todos los morteros u hormigones confeccionados con cementos de base portland. Debido a esta reacción se produce una disminución de pH desde valores cercanos a 14 hasta valores inferiores a 9. El umbral de pH = 9 es muy importante porque marca las condiciones a partir de  
20 las cuales pueden empezar a corroerse las armaduras embebidas en el hormigón armado.

Para comprobar si existe carbonatación en el hormigón o la profundidad a la que esta llega se utiliza una solución de fenolftaleína (Alekseev and Rozental 1976, Villain, Thiery et al. 2007, EHE-08 2008, Morandea, Thiéry et al. 2014). Dicha disolución suele ser del 1% de fenolftaleína en etanol.

25 La fenolftaleína es un compuesto orgánico de fórmula C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> ampliamente utilizado como indicador de pH. Un indicador de pH es una sustancia que cambiará de color en función del pH de la disolución en la que se encuentre. En el caso de la fenolftaleína, ésta es incolora a valores de pH inferiores aproximados de 9 mientras que a valores superiores a 10,5 presenta un color púrpura o magenta muy característico.

30 Dado que un mortero u hormigón que no se ha carbonatado tiene un pH de 12.5 o superior mientras que si se carbonata el valor de pH desciende a valores de < 9, el uso de la fenolftaleína resulta visualmente muy apropiado para comprobar este proceso.

35 El uso de esta disolución está muy extendido, sin embargo en las descripciones de seguridad del producto existen ciertas singularidades que obligan a considerar su uso e incluso se plantea su sustitución por compuestos menos peligrosos. De hecho, según la clasificación con arreglo al Reglamento (CE) nº 1272/2008 se sospecha que provoca defectos genéticos (H341) y puede provocar cáncer (H350).

Los inventores del presente estudio recientemente solicitaron la Patente Nacional Nº 201431556 en la que se recogen los resultados de la aplicación de disoluciones de curcumina para comprobar el grado de carbonatación de la muestra. Según lo observado, las disoluciones  
5 propuestas muestran un color rojo intenso en las zonas sin carbonatar mientras que las ya carbonatadas presentan una coloración amarilla.

La siguiente memoria describe los resultados de aplicar una disolución de antocianinas extraídas de compuestos orgánicos naturales sobre una muestra de mortero u hormigón para comprobar el grado de carbonatación de esta.

10 Las antocianinas son pigmentos naturales que se encuentran en numerosos frutos, flores y hojas de plantas tales como arándanos, uva, col lombarda, etc. Son moléculas formadas por la unión de una antocianidina con un grupo glucósido. El tipo de antocianidina es el que caracterizará el color de la antocianina. Dicho color dependerá de varios factores tales como temperatura, oxígeno y pH. Aunque pueden presentar otros colores son los encargados de  
15 proporcionar los rojos, azules, morados y violetas. Aunque su interés está aumentando dadas sus propiedades antioxidantes y terapéuticas, su uso mayoritario es como colorante y saborizante en la industria de la alimentación en productos tales como golosinas y bebidas. Como aditivo alimentario tienen el código E-163 (junto a la subclase *a, b, c, d, e, f, (i), (ii), (iii)*, según sea la antocianidina o si son mezcla de antocianinas).

20

#### **Descripción detallada de la invención**

Para usar la disolución y comprobar si existe carbonatación de un mortero u hormigón, bastará con aplicar directamente sobre la superficie y dejar secar al aire. La superficie analizada no deberá contener restos de yeso o pinturas.

25 Los ensayos de laboratorio realizados para comprobar la aplicabilidad de las antocianinas como indicadores de la carbonatación de un material cementicio se hicieron mediante una metodología similar a la de Patente Nacional Nº 201431556 para la obtención de curcumina a partir de cúrcuma.

Utilizando agua o una mezcla de agua y etanol como disolvente y aplicando temperatura  
30 moderada como condiciones principales de extracción de antocianinas se obtienen disoluciones indicadoras capaces de discernir mediante diferente coloración las zonas carbonatadas de las todavía alcalinas en una muestra de mortero u hormigón. Por ejemplo las pruebas realizadas con las antocianinas obtenidas de la col lombarda, los pétalos de rosas y la uva negra, entre otros “pigmentos azules”, colorean de verde la zona no carbonatada y de azul  
35 la que lo está; otro ejemplo interesante es la disolución obtenida a partir de antocianinas hidrosolubles obtenidas a partir de arándanos que colorea de un tono marrón únicamente la zona no carbonatada.

Así pues, la disolución de cualquiera de las antocianinas consigue diferenciar las zonas carbonatadas de las que no lo están en una muestra de mortero u hormigón. Que presenten

coloración distinta en función del tipo y concentración de la antocianidina es una ventaja porque se pueden preparar disoluciones que resulten en el mayor contraste posible en la coloración. Como ejemplo, al usar como tinción una disolución mezcla de las antocianinas extraídas y anteriormente descritas junto a una disolución de curcumina, la coloración  
5 obtenida en las dos zonas de interés es ahora de marcado contraste, siendo la zona carbonatada de color azul y la no carbonatada de color rojo-pardo.

Además de una mayor gama cromática, las antocianinas presentan otras ventajas frente a la disolución de curcumina: mayor solubilidad en agua por lo que se pueden preparar soluciones de forma más sencilla y económica; es necesaria una menor concentración en disolución para  
10 conseguir apreciar coloración distinta en las dos zonas de interés; la disolución de antocianinas es "más limpia" que la de curcumina en el sentido en que esta última puede tinter de manera persistente si no se utilizan medios adecuados (guantes por ejemplo); y su coloración es más estable frente a la luz del sol.

Frente a la disolución de fenolftaleína, cualquiera de las disoluciones descritas, bien de  
15 curcumina, de antocianinas o bien de mezcla de ellas presenta la clara ventaja de que su uso no implica riesgo alguno para la salud pues son todos compuestos de origen natural y son utilizados como pigmentos en diferentes alimentos.

### Referencias

20 Alekseev, S. N. and N. K. Rozental (1976). The rate of concrete carbonation. Carbonation of Concrete. RILEM International Symposium, Cement and Concrete Association.

Chinchón, et al. (2014). "Indicador del frente de avance de la carbonatación del hormigón sustituto de la fenolftaleína." ES, Patente Nacional Nº 201431556, solicitada

25

EHE-08 (2008). "Instrucción de Hormigón Estructural".

30 Morandea, A., et al. (2014). "Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties." Cement and Concrete Research **56**: 153-170.

35 Villain, G., et al. (2007). "Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry." Cement and Concrete Research **37**(8): 1182-1192.

**REIVINDICACIONES**

1. Indicador orgánico de procesos de carbonatación del hormigón, **caracterizado porque** comprende una disolución de antocianinas filtrada para evitar la existencia de restos sólidos en suspensión y almacenada en envases adecuados.  
5
2. Indicador orgánico de procesos de carbonatación del hormigón, según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el disolvente de la disolución está formado por etanol.
3. Indicador orgánico de procesos de carbonatación del hormigón, según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el disolvente de la disolución está formado por agua  
10 destilada.
4. Indicador orgánico de procesos de carbonatación del hormigón, según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el disolvente de la disolución está formado por mezcla de agua destilada y etanol.
5. Indicador orgánico de procesos de carbonatación del hormigón, según cualquiera de  
15 las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la principal antocianina es la de código E-163 a.
6. Indicador orgánico de procesos de carbonatación del hormigón, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 o 4, **caracterizado porque** la principal antocianina es la de código E-163 b.
- 20 7. Indicador orgánico de procesos de carbonatación del hormigón, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 o 4, **caracterizado porque** la principal antocianina es la de código E-163 c.
8. Indicador orgánico de procesos de carbonatación del hormigón, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 o 4, **caracterizado porque** la principal antocianina es la de  
25 código E-163 d.
9. Indicador orgánico de procesos de carbonatación del hormigón, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 o 4, **caracterizado porque** la principal antocianina es la de código E-163 e.
10. Indicador orgánico de procesos de carbonatación del hormigón, según cualquiera de  
30 las reivindicaciones 1, 2, 3 o 4, **caracterizado porque** la principal antocianina es la de código E-163 f.
11. Indicador orgánico de procesos de carbonatación del hormigón, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 o 4, **caracterizado porque** la principal antocianina es la de código E-163 (i).

12. Indicador orgánico de procesos de carbonatación del hormigón, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 o 4, **caracterizado por que** la principal antocianina es la de código E-163 (ii).
  13. Indicador orgánico de procesos de carbonatación del hormigón, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 o 4, **caracterizado por que** la principal antocianina es la de código E-163 (iii).
- 5



- ②① N.º solicitud: 201530137  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 04.02.2015  
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **G01N33/38** (2006.01)  
**G01N21/63** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	SANTIAGO HEREDIA AREVALOS "Experiencias Sorprendentes de Química con Indicadores de pH caseros" Revista Eureka sobre Enseñanza y Divulgación de las Ciencias 2006 3(1) páginas 89-103; páginas 90-94.	1-13
X	JAVIER RUIZ HIDALGO "Obtención de un Papel Indicador partiendo de Pétalos de Rosa, Lombarda y Curry" Revista Digital INNOVACIÓN Y EXPERIENCIAS EDUCATIVAS N° 29 ABRIL 2010 [en línea] [recuperado el 06.05.2016] Recuperado de Internet: URL: <a href="http://www.csi-csif.es/andalucia/modules/mod_ense/revista/pdf/Numero_29/JAVIER_RUIZ_1.pdf">http://www.csi-csif.es/andalucia/modules/mod_ense/revista/pdf/Numero_29/JAVIER_RUIZ_1.pdf</a> ; todo el documento.	1-13
X	SUDARSHAN SINGH, S.B. BOTHARA, SANGEETA SINGH, ROSHAN PATEL, REENA UGHREJA "Preliminary Pharmaceutical Characterization of Some Flowers as Natural Indicator: Acid-Base Titration" Pharmacognosy Journal Volume 3, Issue 22, June 2011, páginas 39-43; todo el documento.	1-13
X	DIANA RAIMONDO "Antocianina. Repollo morado" SlideShare 10.09.2012 [en línea] [recuperado el 10.05.2016] Recuperado de Internet: URL: <a href="http://es.slideshare.net/dianaraimondo9/antocianinas-repollo-morado">http://es.slideshare.net/dianaraimondo9/antocianinas-repollo-morado</a>	1

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
09.05.2016

Examinador  
V. Balmaseda Valencia

Página  
1/5

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

G01N

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

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 09.05.2016

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-13	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-13	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	SANTIAGO HEREDIA AREVALOS Revista Eureka sobre Enseñanza y Divulgación de las Ciencias 3 (1) páginas 89-103	2006
D02	JAVIER RUIZ HIDALGO Revista Digital INNOVACIÓN Y EXPERIENCIAS EDUCATIVAS Nº 29	Abril 2010
D03	SUDARSHAN SINGH, S.B. BOTHARA, SANGEETA SINGH, ROSHAN PATEL, REENA UGHREJA Pharmacognosy Journal Volume 3, Issue 22, páginas 39-43.	Junio 2011
D04	DIANA RAIMONDO "Antocianina. Repollo morado" SlideShare	10.09.2012

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la presente invención es un indicador orgánico de procesos de carbonatación del hormigón que comprende antocianinas.

El documento D01, relativo a la preparación casera de indicadores de pH mediante el empleo de hojas de col (antocianinas), curry (curcumina y pastillas laxantes (fenolftaleína) describe las antocianinas como un grupo de pigmentos hidrosolubles (son solubles en agua, en ácido acético y en alcohol, pero no en aceites) responsables de la coloración roja, azul o violeta de muchas flores, frutas, hortalizas, etc. También, describe su uso como colorantes en la alimentación (E-163).

Así mismo, se describe como el núcleo principal de las antocianinas son las antocianidinas, constituidas por tres anillos con dobles enlaces conjugados, las cuales son las responsables del color de las antocianinas. Concretamente, las antocianinas son antocianidinas en las que se ha sustituido uno o más grupos  $\text{-OH}$  por grupos  $\text{-O-Glucosa}$  (en lo sucesivo  $\text{-OGI}$ ). Es por tanto, por este motivo por el que las antocianinas son muy sensibles a las variaciones de pH y, en general, adquieren un color rojo en medio ácido y cambian de color a azul oscuro cuando el pH se hace básico, pasando por el color violeta y, de hecho, antiguamente se empleaban estas sustancias naturales como indicadores de pH.

Por otra parte, la preparación de un indicador de pH a partir de antocianina comprende el troceado fino de hojas de col y su ebullición con agua. El extracto obtenido se filtra para eliminar la turbidez (páginas 90-94).

El documento D02, relativo a a la obtención de un papel indicador de pH, se estudia el compartamiento como indicador del curry (curcumina) y la lombarda y los pétalos de rosa (antocianinas). Para la preparación de los indicadores, en el caso de la lombarda y los pétalos de rosa se cortan en trozos muy pequeños, se mezclan con etanol y se obtiene un extracto alcohólico que se filtra para evitar la existencia de restos sólidos y se guarda en un recipiente.

De igual modo, en el caso del curry, este se mezcla con etanol y se obtiene un extracto alcohólico que se filtra para evitar la existencia de restos sólidos y se guarda en un recipiente (todo el documento).

En el documento D03, relativo a la caracterización de las flores como indicadores naturales, se hace un estudio comparativo entre indicadores de pH naturales (antocianinas, flavonas, flavononas, isoflavonas, leucoantocianinas) con indicadores de pH sintéticos (fenolftaleína y rojo de metilo). Se comprueba que se obtienen los mismos resultados tanto con los indicadores naturales como los sintéticos siendo más ventajosos el uso de indicadores naturales. La preparación de indicador natural comprende lavar con agua destilada y cortar los pétalos de las flores en trozos pequeños, macerarlos durante 2h en etanol y preservar el extracto en un recipiente cerrado (resumen, Method).

El documento D04 explica los cambios de color de la antocianina y, por este motivo, su uso como indicadores de pH. Según el pH su color está dado por los grupos hidroxilos de los anillos fenólicos y el benzapirilio, estando comúnmente en combinaciones 3-5-7, a pH menor de 5 toma coloraciones rojizas mientras que a pH básico toma coloración púrpura. El color llamativo de las antocianinas se debe principalmente a la carga positiva del catión flavilio. Las cargas van cambiando a lo largo de la variación de pH. A pHs muy bajos se forma el catión flavilio (rojo). A medida que se incrementa el pH se forma la base quinoidal (anhidra) de color azul, en un medio alcalino, aparece el carbinol incoloro y, en condiciones básicas fuertes se produce daño irreversible con la aparición del color amarillo verdoso.

Por otro lado, se dispone de un patrón con todos los colores que se obtienen con este indicador, en función del pH de las disoluciones conocidas. Así, por comparación se puede predecir el pH de un producto según el color que adquiere al añadirle el indicador (todo el documento).

**NOVEDAD**

Las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1-13 son conocidas de los documentos D01-D04. En consecuencia, se considera que el objeto de la presente invención no es nuevo a la vista de los documentos citados (Artículo 6.1 de la L.P).

Se llama la atención al solicitante, sobre el hecho de que la mención de un supuesto uso de la antocianina como indicador en procesos de carbonatación del hormigón se considera meramente descriptivo y no como un elemento técnico a tener en cuenta a la hora de evaluar el requisito de novedad.

Así por tanto, el objeto de las reivindicaciones 1-13, independientemente de su uso, es un indicador de pH que comprende antocianina.

**ACTIVIDAD INVENTIVA**

Se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-13 deriva directamente y sin equívoco del estado de la técnica y, por tanto, no implica actividad inventiva (Artículo 8.1 de la L.P.)