

LA VERDAD SOBRE EL ANÁLISIS DE OXÍGENO (*)

GRAHAM MELLER

RESUMEN

La tecnología de la medición de oxígeno ha avanzado considerablemente en los últimos años ya que muchos fabricantes han lanzado al mercado nuevos sensores ópticos. Como resultado de esto, ahora se dispone de un conjunto de dispositivos, de forma que este artículo tratará de repasar las ventajas y los inconvenientes de los sensores de oxígeno más comunes desde una perspectiva de un cervecero.

Palabras clave: Oxígeno, sensor óptico, comparativa, características

ANTECEDENTES

Con la ventaja de más de 40 años de experiencia en la medición de oxígeno para la industria cervecera, en la plantilla de Hach Lange (trabajando con la marca Orbisphere) estoy bien situado para evaluar las tecnologías tanto amperométrica como óptica. Se tratarán un número de aspectos críticos incluyendo tiempo de respuesta, estabilidad a largo plazo y los efectos de las condiciones de proceso así como las ventajas de los últimos desarrollos en los sensores ópticos.

Es bien conocido el efecto del oxígeno en las diferentes etapas de la producción de cerveza además de la importancia de mantener unos niveles apropiados de oxígeno. Una vez se ha completado el paso de la fermentación, es crítico evitar cualquier oxidación posterior de la cerveza para mantener el sabor y por lo tanto la vida en estantería del producto final.



El sensor óptico de oxígeno Orbisphere M1100.

* Artículo publicado en la revista Brewer & Distiller International, April 2010. 44-46.

ABSTRACT

Oxygen measurement Technology has advanced considerably in recent years as most manufacturers launch new optical sensors. As a result, a bewildering array is now available, so this article will seek to review the advantages and drawbacks of the most common oxygen sensors from a brewer's perspective.

Keywords: oxygen, optical sensor, comparative, characteristics.

Para evitar la oxidación, se debe mantener el nivel de oxígeno tan bajo como sea posible. Un manejo cuidadoso de la cerveza en la fábrica puede resultar en valores de oxígeno disuelto envasado de menos de 100 ppb – a este nivel la vida en estantería se extenderá grandemente. Para controlar el nivel de oxígeno con precisión durante el proceso de la cerveza, se requiere una monitorización efectiva del oxígeno durante varios momentos desde el inicio hasta el envasado. Las fuentes de contaminación de aire e ingreso de oxígeno incluyen los recipientes purgados inadecuadamente, pérdidas en las membranas o válvulas de las bombas y bombas de dosificación de ayuda filtrante. Midiendo a través de todo el proceso es posible identificar la fuente de cualquier contaminación por oxígeno y actuar para minimizarlo.

MÉTODOS DISPONIBLES PARA MONITORIZAR EL OXÍGENO

Hasta hace muy poco, la gran mayoría de sensores usados en la industria cervecera eran los sensores amperométricos cubiertos con membrana donde el oxígeno se difunde a través de la membrana y la corriente eléctrica que se genera mediante la reacción electroquímica es directamente proporcional a la presión parcial del oxígeno en la muestra. La proporcionalidad constante puede determinarse mediante un procedimiento de calibración adecuado usando aire como fuente conocida de presión parcial del oxígeno.

Recientemente, han aparecido los sensores ópticos de oxígeno para la industria cervecera. El sensor óptico de oxígeno está basado en la medición de la fluorescencia de un colorante/indicador iluminado con una luz; esta fluorescencia del colorante disminuye con la presencia de oxígeno (cuanto más oxígeno más rápidamente desaparece la fluorescencia). Entonces se puede calcular la concentración de oxígeno midiendo el tiempo de descomposición de la intensidad de la fluorescencia. A mayor concentración de oxígeno, menor tiempo de descomposición. Modulando la excitación, el tiempo de descomposición se transforma en una fase-deriva de la

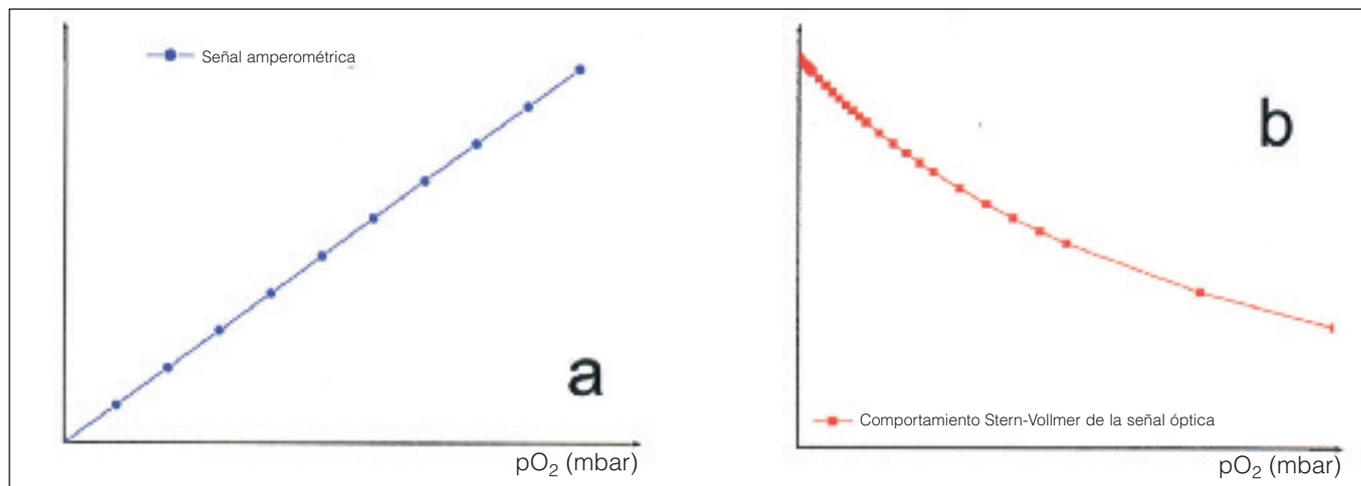


Figura 1. Muestra las diferencias fundamentales del comportamiento de la señal contra el contenido del oxígeno tanto para el método amperométrico como para el óptico.

señal de fluorescencia modulada, que es independiente de la intensidad de la fluorescencia y de este modo del potencial envejecimiento. Para ambos métodos, la ley de Henry proporciona la relación entre la presión parcial y la concentración disuelta en la muestra. La Figura 1 muestra las diferencias fundamentales del comportamiento de la señal frente al contenido de oxígeno tanto para el método amperométrico como para el método óptico.

PRECISIÓN DEL CERO

Como se ilustra en la Figura 1 el método amperométrico puede proporcionar intrínsecamente un cero físico verdadero (es decir, la ausencia de oxígeno significa que no hay señal). Mientras que la mayoría de los sistemas amperométricos muestran una deriva del cero y requieren una calibración regular del "cero", el diseño Orbisphere de Hach Lange es único en garantizar un cero verdadero estable durante tiempo. La experiencia en laboratorio y práctica muestra que una precisión tan buena como $\pm 0,1$ ppb se puede obtener con estos sistemas amperométricos. Inversamente el parámetro que varía en la mayoría de la tecnología óptica es el valor en la ausencia de oxígeno.

La calibración del cero se realiza generalmente exponiendo el sensor a un gas sin oxígeno tal como nitrógeno del 99,999% o dióxido de carbono del 99,999%. La precisión del cero está directamente relacionada con la precisión de la calibración del cero que está influenciada por: la calidad de la muestra de calibración ($\pm 0,4$ ppb), la ausencia de pérdidas en la puesta en marcha de la calibración y la calidad de la señal del sensor. La precisión que se puede esperar de esta calibración está entre $\pm 0,5$ y 1 ppb. La estabilidad de esta tecnología en el tiempo se discutirá más abajo en un párrafo dedicado.

CALIBRACIÓN

Mientras que el sensor amperométrico de Orbisphere solamente necesita una simple calibración a un punto en aire para determinar la pendiente debido a su cero "verdadero", la mayoría de sensores amperométricos requie-

ren calibraciones regulares del cero y de la pendiente. Como se ha dicho anteriormente, el parámetro que más varía con la tecnología óptica es el valor en la ausencia de oxígeno. Ya que los demás parámetros que definen la fase-deriva normalmente muestran cambios insignificantes con el tiempo, el parámetro clave a ajustar es el cero. La calibración requiere un sistema específico, una muestra específica de calibración y proporciona una precisión de entre $\pm 0,5$ y 1 ppb. Junto a los parámetros definidos en fábrica que describen la curva a niveles altos de oxígeno, la precisión global está en general alrededor de ± 1 ppb ó $\pm 2\%$ del valor medido cualquiera que sea mayor.

TIEMPO DE RESPUESTA

El tiempo de respuesta de un sensor amperométrico se determina por la permeabilidad del oxígeno a través de la membrana de medición. Para los sensores usados en los procesos de la cerveza, el 90% del cambio de la muestra se detecta normalmente en 30 a 60 segundos. Además, los sensores que usan un electrodo de guarda, que evita el efecto del oxígeno presente en el electrolito, muestran un tiempo de respuesta mejorado (hasta dos veces más rápido) a valores bajos de oxígeno. En un artículo⁽¹⁾ reciente se ha informado de un tiempo de respuesta (t_{90}) desde el aire hasta cero de 10 segundos para sensores ópticos. Esto solamente es cierto en la fase gaseosa donde el N₂ gas empuja el oxígeno fuera de la mancha (matriz del colorante); no se han publicado tiempos de respuesta para mediciones de oxígeno disuelto.

Los datos publicados recientemente por el Weihenstephan Research Center for Brewing indican una respuesta más rápido a los cambios a cervezas conteniendo mayores niveles de oxígeno para el sensor amperométrico Orbisphere ($t_{90} = 45$ s) que otros sistemas ópticos que se usaron ($t_{90} = 70$ s)⁽²⁾.

EFFECTO DE LAS CONDICIONES DE PROCESO EN LA MEDICIÓN

La tecnología amperométrica consume el oxígeno que se mide y por lo tanto requiere un caudal mínimo para

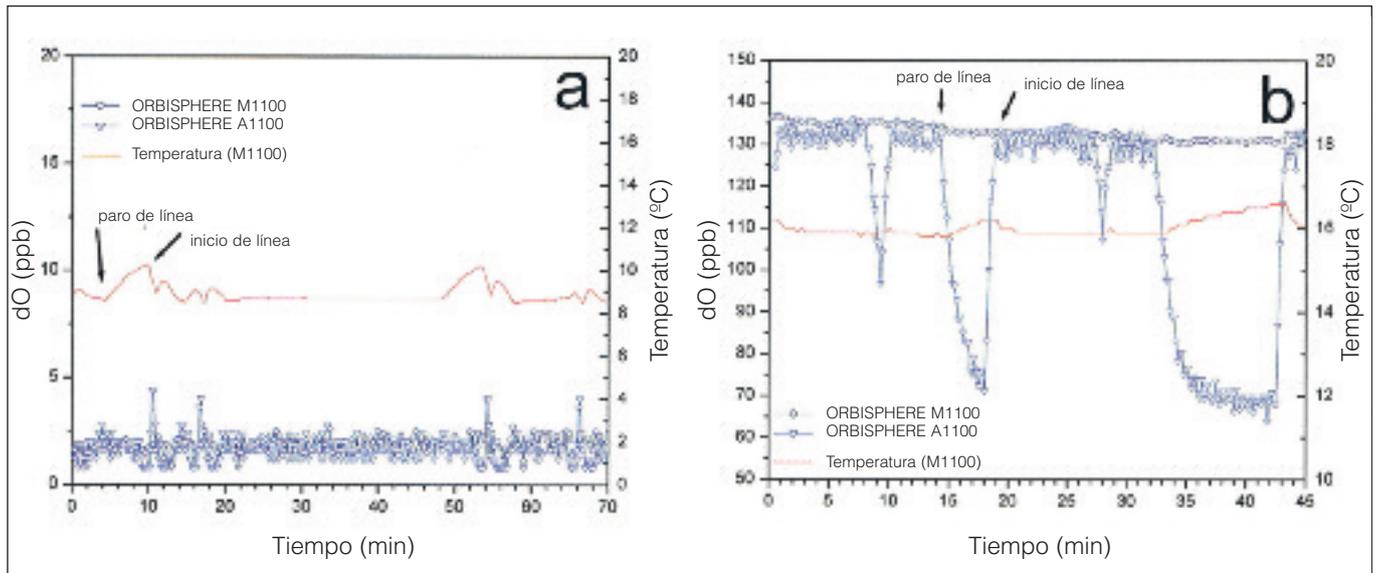


Figura 2. Muestra los efectos de la pérdida de caudal y las variaciones de presión. En 2a, se observan los picos causados por la apertura de una válvula de llenado, mientras 2b muestra como disminuye la lectura amperométrica en el tiempo por la ausencia de caudal.

trabajar con precisión. Esto no es normalmente un problema en un proceso de cerveza donde el caudal es suficientemente alto. Sin embargo cuando la línea de producción se para, la ausencia de caudal y por lo tanto el consumo de oxígeno normalmente lleva a lecturas bajas de oxígeno. Los sensores normales amperométricos se adaptan para las condiciones de presión encontradas en la línea, pero los cambios en el caudal o en la presión pueden causar vibraciones de la membrana y generar ruido en la señal medida. Los golpes de presión causados por la apertura o cierre de válvulas pueden generar picos en la señal de oxígeno cuya duración depende fuertemente del diseño del sensor.

En la Figura 2 se ilustran los efectos de la pérdida de caudal, variaciones de caudal y cambios súbitos de la presión. En la Figura 2a, se observan los picos causados por la apertura de una válvula de llenado, mientras que la Figura 2b ilustra como disminuye la lectura amperométrica en el tiempo en la ausencia de caudal.

Aunque los sensores ópticos no requieren intrínsecamente ningún caudal para medir con precisión, se requiere un caudal mínimo para refrescar el contenido de oxígeno en la mancha y proporcionar mediciones de muestra representativas. La presión estática y los cambios de presión no tienen efecto en la medición con distintos sensores amperométricos.

La Figura 2a muestra la ausencia de cualquier efecto de presión en las mediciones aunque se abra o se cierre una válvula en la línea y la Figura 2b muestra la lectura precisa continua en la ausencia de caudal. Cuando los sensores amperométricos se exponen a un contenido alto de oxígeno y a temperatura alta, tal como ocurre en un CIP, esto puede acortar los intervalos de mantenimiento. Sin embargo, tales efectos pueden ser minimizados conmutando el sensor a la posición stand-by cuando la temperatura sea alta.

Mientras que los sensores ópticos son también compatibles con los CIP, la exposición a niveles altos de oxígeno

no y a temperatura altas es la causa principal de derivas que resultan en calibraciones más frecuentes. Al igual que el sensor amperométrico, una configuración adecuada del sistema puede proteger el sensor apagándolo durante las condiciones de temperatura alta.

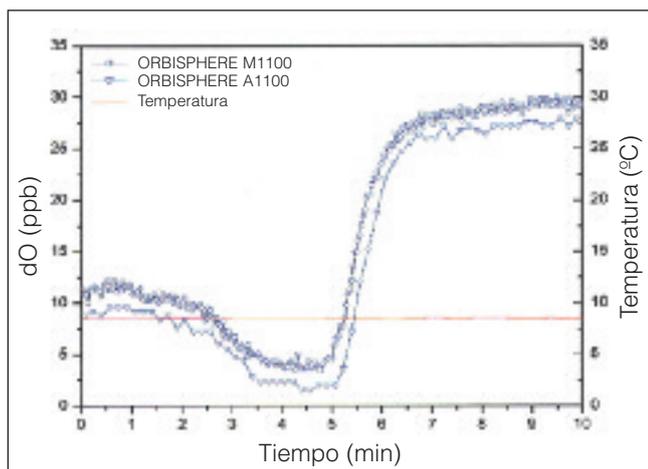
ESTABILIDAD EN EL TIEMPO

Todos los dispositivos de medición derivan con el tiempo y de aquí que se necesite calibrarlos a intervalos dados; a menor deriva mayores intervalos entre el mantenimiento y/o calibración. Con la excepción del diseño amperométrico de Orbisphere que no tiene deriva del cero, todos los demás sensores amperométricos experimentan deriva tanto del cero como de la pendiente – por lo tanto necesitan regularmente una calibración. En las aplicaciones para cerveza, esta frecuencia de re-calibración es típicamente de 1 a 3 meses para otros sensores amperométricos que no sean Orbisphere, mientras que los sensores Orbisphere únicamente requieren una calibración en aire durante el mantenimiento bianual debido a que su cero verdadero no tiene deriva.

Los sistemas ópticos existentes dicen necesitar una calibración una vez cada dos años⁽¹⁾. Las condiciones para alcanzar esto son que el sistema funcione solamente 12 horas al día y por lo tanto el resto del tiempo esté apagado, y que se configure para proporcionar puntos de datos cada 30 segundos. La realidad, sin embargo, es que los sistemas se configuran para trabajar continuamente y para proporcionar datos cada dos segundos, lo que representa en un intervalo de calibración de menos de una vez al mes, debido a que la deriva está directamente relacionada al número de mediciones realizadas.

REQUISITOS DE MANTENIMIENTO

Mientras que el mantenimiento de los sensores amperométricos tiene la reputación de ser tedioso, la mayoría de sensores modernos son muy fáciles de limpiar y de restaurar. El



último sensor Orbisphere A1100 se suministra con unos kits de membrana pre-montados patentados que incluyen electrolito pre-dosificado que reduce el mantenimiento bianual a solamente 3 minutos. El mantenimiento de un sensor amperométrico tiene que realizarse a intervalos regulares debido a que se ensucia el sensor y se consume el electrolito. Los sensores ópticos no necesitan ese mantenimiento y el cabezal del sensor normalmente se limpia durante los procesos de CIP. El único mantenimiento real es el recambio de la mancha óptica cada 1-2 años dependiendo de las condiciones del proceso.

ÚLTIMOS DESARROLLOS

Hach Lange está comprometido con la provisión de las tecnologías de monitorización más adecuadas para todos los sectores. En el pasado, no hemos ofrecido nuestras sondas ópticas a la industria cervecera a pesar de que hemos experimentado un gran éxito usando la tecnología óptica en los sectores eléctricos y en aguas residuales. Sin embargo, el objetivo es proporcionar estabilidad a largo plazo, un tiempo de respuesta rápido en líquidos y un tiempo de respuesta rápido a cambios de temperatura – todo lo que hemos alcanzado con el lanzamiento reciente del sensor óptico de oxígeno disuelto Orbisphere M1100.

Con los últimos desarrollos, Orbisphere puede ahora ofrecer un sensor óptico con un intervalo de calibración > 6 meses cuando se usa en continuo y proporcionando puntos de datos cada dos segundos (sin necesidad de apagar el instrumento cuando no haya cerveza pasando por la tubería).

En cerveza, el intercambio de oxígeno entre la muestra y la mancha luminiscente así como la medición precisa de la temperatura son claves para proporcionar un tiempo de respuesta rápido. Hemos probado que los últimos sensores ópticos para cerveza tienen un tiempo de respuesta equivalente al de los sensores amperométricos en el proceso de la cerveza (ver Figura 3). Además, los niveles de oxígeno medidos se corresponden bien con los valores de los sensores amperométricos (menor de 3 ppb)-

Además, la estabilidad del sensor Orbisphere M1100 durante los cambios del proceso, Figura 2 demuestra la precisión de la lectura de oxígeno contra el sensor amperométrico Orbisphere. En una muestra de cerveza rubia con un contenido aproximado de 2 ppb ambos sensores miden dentro de 1 ppb (Figura 2a). En una mezcla de

cerveza/jarabe con un contenido de 135 ppb mide dentro de 3 ppb (Figura 3b). Con tan poca desviación de la referencia del Orbisphere A1100, el nuevo Orbisphere M1100 ofrece las ventajas de un sensor óptico.

El sensor M1100 ofrece altos niveles de precisión y exactitud, permitiendo a los cerveceros mantener con confianza niveles bajos de oxígeno, y por lo tanto controlar la oxidación de la cerveza y mejorar la estabilidad del sabor. La robusta tecnología óptica sin membranas ni electrolito hace que el sensor M1100 sea altamente resistente a procesos rápidos y cambios de caudal, reduciendo y simplificando el mantenimiento. Esto ayuda a incrementar el tiempo de funcionamiento de la producción y a un menor coste de la propiedad.

CONCLUSIONES

Mientras que el sensor amperométrico Orbisphere A1100 da el mejor límite de detección ($\pm 0,1$ ppb) y el método más fácil de calibración (un solo punto en aire) y es una solución ideal para aplicaciones en agua que requieran una alta precisión, el nuevo sensor óptico Orbisphere M1100 es la mejor solución que satisface las necesidades de los cerveceros ofreciendo un tiempo de respuesta rápido, fiabilidad en el tiempo y limitados requisitos de mantenimiento y calibración, proporcionando de este modo la mejor solución efectiva en costo para monitorizar el oxígeno en cerveza.

REFERENCIAS

1. Verkoelen F.; *Brewing and Beverage Industry International*, 2007, No 1, 16.
2. Titze J., Walter H., Jacob F., Friess A., Parlar H., *Brewing Science*, 2008, March / April, 66.

Si queréis formaros un juicio sobre un hombre, observar quienes son sus amigos.

Fenelon

El trabajo hecho con gusto y con amor, siempre es una creación original y única.

Roberto Sapriza