

El control del oxígeno optimiza la calidad y el sabor

Autores: Frank Dunand, Business Unit Manager de Hach y
Graham Meller, Managing Director de Buttonwood Marketing Limited

Introducción

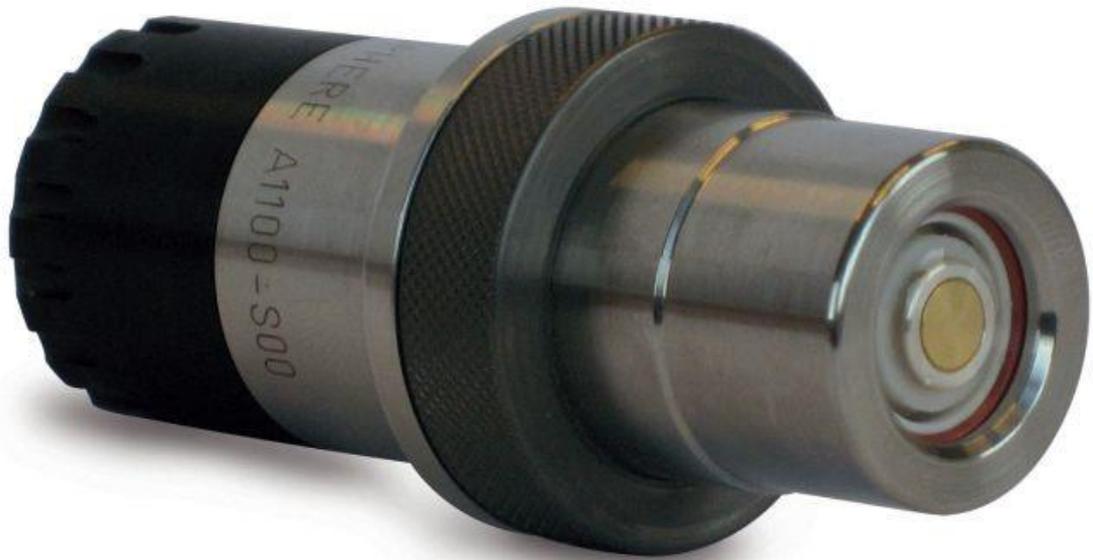
Oxígeno: No puede embotellar con él, No puede fermentar sin él.

Hay pocas cosas tan problemáticas para un cervecero como el oxígeno. Incluso una pequeña cantidad introducida en el momento inapropiado causa oxidación. Aun así, el oxígeno es un elemento clave durante el proceso de fermentación. Desde el desperdicio de materiales y la pérdida de tiempo del personal, hasta la posibilidad de amargarle la experiencia al consumidor mediante la incorporación de sabores extraños, hay muchos motivos para prestar especial atención al oxígeno durante el proceso de elaboración de cerveza. Afortunadamente, con las herramientas adecuadas para el control y la medición del oxígeno durante el proceso de elaboración, una fábrica de cerveza puede perfeccionar los sabores y mantener los lotes en estantes de almacenamiento durante más tiempo.

Gracias a sus más de 40 años de experiencia en la medición de oxígeno en el sector cervecero, Hach (con la marca Orbisphere) está en una buena posición para evaluar las tecnologías óptica y amperométrica. Este artículo sobre aplicaciones examina las herramientas y los métodos para la monitorización de oxígeno y ayuda a las fábricas de cerveza a garantizar la calidad de su producto mucho después de que los lotes hayan salido de la fábrica.^{1,2}

La **PARTE 1** de este artículo cubre aspectos esenciales en la elección de un sensor de oxígeno, tales como:

- Los efectos de la oxidación en el proceso de elaboración
- Sensores de oxígeno ópticos (M1100) y amperométricos (A1100)
- Condiciones del proceso que afectan a la medición de oxígeno.



La PARTE 2 de este artículo cubre temas esenciales para las operaciones diarias:

- Cero verdadero para sensores de oxígeno
- Calibración del sensor
- Estabilidad y desviación del sensor
- Tiempo de respuesta
- Mantenimiento del sensor

Fuentes de oxidación

El efecto del oxígeno durante las diferentes fases de producción de cerveza, además de la importancia de mantener niveles de oxígeno adecuados, ha sido revisado en detalle en otros documentos.^{3,4} Una vez completada la fermentación, es esencial evitar que se produzca oxidación adicional de la cerveza para mantener la calidad, sabor y vida útil del producto final.

Los expertos en degustación pueden reconocer con facilidad las cervezas oxidadas. Si los niveles de oxígeno disuelto son demasiado altos, se producirán cambios reseñables poco tiempo después del envasado. Estos cambios vienen acompañados con sabor y color inestables. El sabor extraño más detectable derivado de la oxidación es un sabor a “cartón” o “papel mojado”, que se produce cuando existen niveles elevados de oxígeno. Por el contrario, si la cerveza se manipula con cuidado durante su producción, pueden obtenerse valores de oxígeno disuelto en cerveza envasada de menos de 20 µg/l. En este caso, la vida útil se prolonga mucho, por lo que la medición precisa de oxígeno es necesaria para controlar los niveles de oxígeno durante el proceso de producción de cerveza.

Al transferir la cerveza clarificada entre tanques puede producirse una fuente importante de contaminación por aire. Tras las transferencias a los tanques y tras operaciones como la filtración, es necesario comprobar la cerveza para garantizar que los niveles de oxígeno no han cambiado.

También puede producirse contaminación por aire o introducción de oxígeno si existen vasos purgados de forma inadecuada, válvulas o retenes con fugas y bombas de sistemas de filtración. La medición continua durante el proceso permite identificar el origen de la contaminación por oxígeno y brinda a los cerveceros la oportunidad de reducirlo.

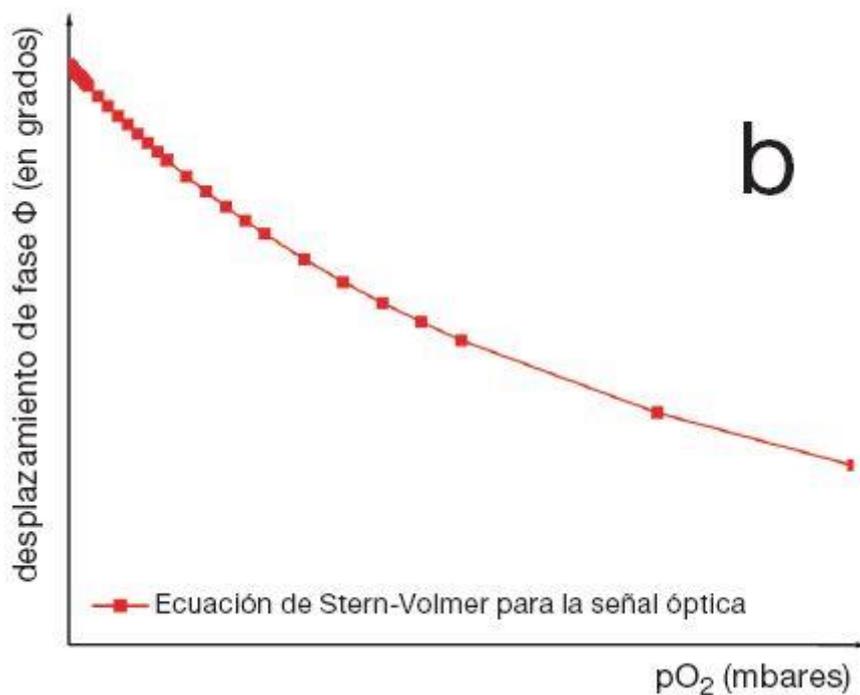
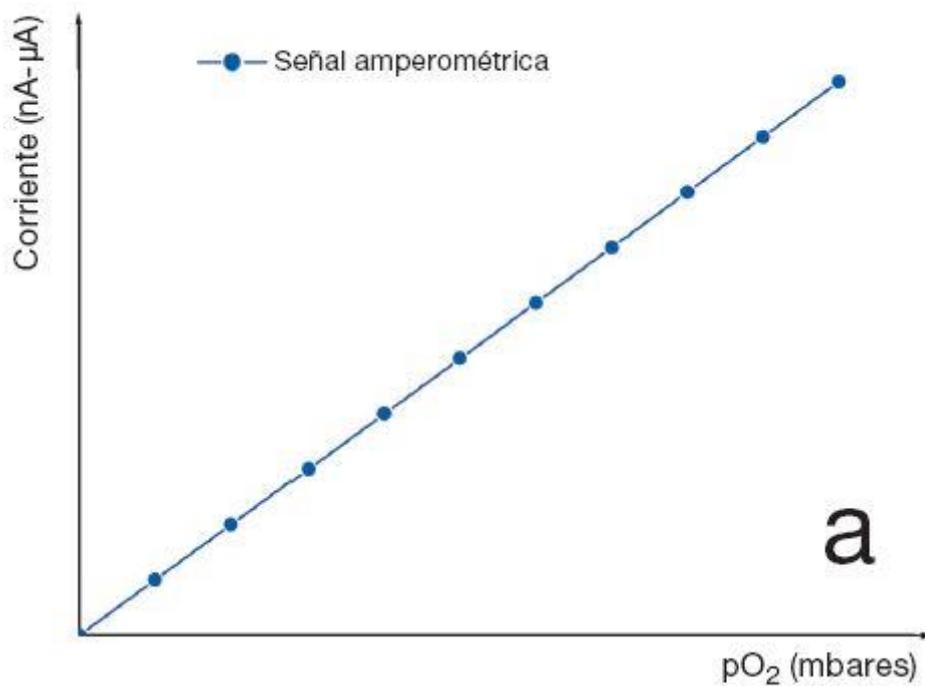
Métodos disponibles para controlar el oxígeno

Tradicionalmente, los sensores de oxígeno disuelto (OD) que empleaban algunas industrias, incluida la cervecera, eran sensores amperométricos cubiertos por membranas. El oxígeno se difunde a través de la membrana y la corriente eléctrica generada por la reacción electroquímica es directamente proporcional a la presión parcial del oxígeno en la muestra. La constante de proporcionalidad puede determinarse siguiendo un proceso de calibración adecuado que utilice aire como fuente de presión parcial de oxígeno conocida.

Los sensores ópticos de oxígeno han ganado popularidad durante la última década y son ahora los más utilizados en la industria de las bebidas. Desde que los sensores ópticos de oxígeno se empezaron a utilizar en la industria de las bebidas, la medición óptica de oxígeno se ha basado en la medición de fluorescencia de un cabezal/indicador excitado por la luz. La fluorescencia disminuye con la presencia de oxígeno (cuanto más oxígeno haya, más rápido desaparece la fluorescencia).

La concentración de oxígeno puede por tanto calcularse midiendo el tiempo de disminución de la intensidad de la fluorescencia. Cuanto mayor es la concentración de oxígeno, más rápidamente se reduce la fluorescencia. Al modular la excitación, el tiempo de reducción se transforma en un desplazamiento de fase de la señal de fluorescencia modulada, que es independiente de la intensidad de la fluorescencia y, por tanto, del envejecimiento potencial.

Para ambos métodos, la ley de Henry (William Henry [químico], 1803) establece la relación entre la presión parcial y la concentración disuelta en la muestra. En la Figura 1 a y b se muestran las diferencias entre el comportamiento de la señal y el contenido de oxígeno para ambos métodos, el óptico y el amperométrico.



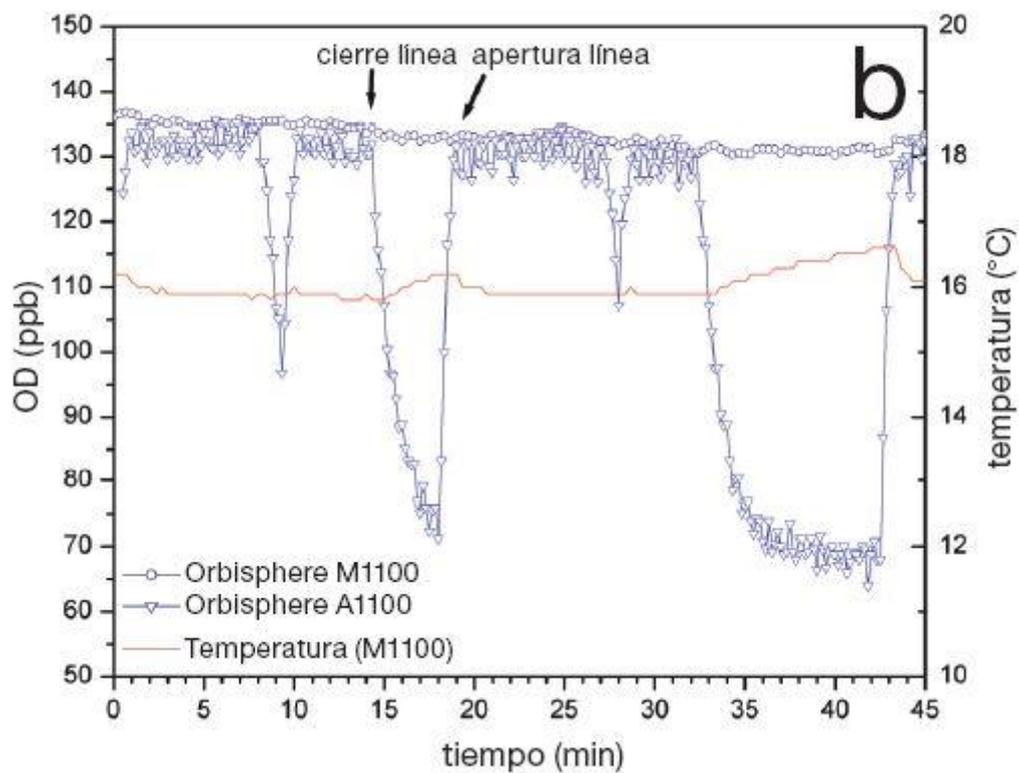
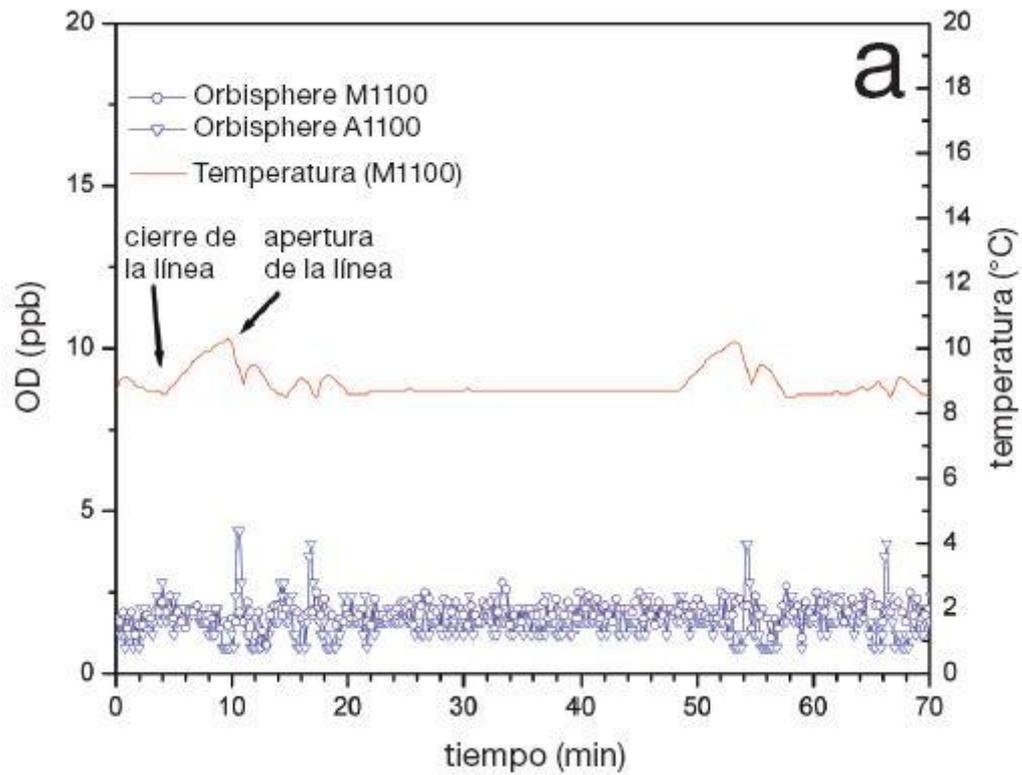
Efectos de las condiciones del proceso en la medición

La tecnología amperométrica consume el oxígeno medido y, por tanto, necesita un flujo mínimo para funcionar con precisión. Esto no suele ser un problema en un proceso en el que existe un flujo suficiente. No obstante, cuando se detiene la línea de producción, la ausencia de flujo y, por tanto, el consumo de oxígeno, suelen producir lecturas bajas del mismo. Los sensores amperométricos habituales están adaptados para las condiciones de presión en la línea, sin embargo, los cambios en el flujo o la presión pueden producir la vibración de la membrana y generar ruido en la señal medida. Los cambios bruscos de presión provocados por la apertura o el

cierre de las válvulas pueden generar picos en la señal de oxígeno, cuya duración depende en gran medida del diseño del sensor.

Los efectos de la falta de flujo, la variación de flujo y los cambios repentinos de presión se muestran en la Figura 2a y 2b

En la Figura 2a, se pueden observar los picos provocados por la apertura de una válvula de llenado mientras que la Figura 2b muestra cómo la lectura amperométrica disminuye con el tiempo en ausencia de flujo.



Aunque intrínsecamente los sensores ópticos no necesitan que exista flujo para medir con precisión, es necesario un flujo mínimo para que se renueve el contenido de oxígeno del punto de medición y se obtengan mediciones representativas de la muestra. Los cambios de presión estática y de presión no afectan a la medición, a diferencia de lo que ocurre con los sensores amperométricos.

En la Figura 2a se muestra la ausencia de cualquier efecto de la presión sobre la medición cuando se abre una válvula o se detiene la línea. La Figura 2 también demuestra la precisión de la lectura de oxígeno en comparación al sensor amperométrico Orbisphere. En una muestra de cerveza lager, con un contenido aproximado de 2 ppb de oxígeno, ambos sensores ofrecen resultados que no sobrepasan 1 ppb de diferencia (Figura 2a). En una mezcla de cerveza/jarabe con un contenido de oxígeno de 135 ppb, ambos obtienen resultados con no más de 3 ppb de diferencia (Figura 2b). Con unas desviaciones tan bajas respecto a la referencia del sensor Orbisphere A1100, el Orbisphere M1100 ofrece las ventajas de un sensor óptico.

La Figura 2b muestra la lectura precisa y continua en ausencia de flujo. Cuando los sensores amperométricos se exponen a un contenido alto de oxígeno y a altas temperaturas, como durante el proceso de limpieza sin desmontaje (Cleaning In Place o CIP), pueden reducirse los intervalos de mantenimiento. Sin embargo, estos efectos pueden reducirse cambiando el sensor a la posición de inactivo cuando la temperatura es alta.

Aunque los sensores ópticos son también compatibles con el sistema de limpieza CIP, la exposición a temperaturas y niveles de oxígeno altos es la principal causa de desviación, lo que obliga a calibrar con mayor frecuencia. Como en el caso de los sensores amperométricos, si el sistema se configura correctamente, puede protegerse el sensor desactivándolo cuando se producen altas temperaturas.

Exactitud del cero

Como se ilustra en la Figura 1, el método amperométrico puede proporcionar de forma intrínseca un cero físico verdadero (es decir: sin oxígeno no hay señal). Mientras que la mayor parte de los sistemas amperométricos muestran una desviación del cero y requieren una calibración de “cero” periódica, el exclusivo diseño del sensor Orbisphere de Hach garantiza un cero verdadero estable a lo largo del tiempo. La experiencia en la práctica y de laboratorio ha demostrado que se puede obtener una exactitud tan buena como de $\pm 0,1$ ppb con estos sensores amperométricos. A la inversa, el parámetro que más varía con la tecnología óptica es el valor en ausencia de oxígeno.

Normalmente, una calibración de cero se realiza exponiendo el sensor a un gas sin oxígeno, como nitrógeno (N₂) al 99,999 % o dióxido de carbono (CO₂) al 99,999 %. La exactitud del cero está vinculada directamente a la precisión de la calibración de cero, que a su vez está condicionada por: la calidad de la muestra de calibración ($\pm 0,4$ ppb), la ausencia de fuga en el sistema de calibración y la calidad de la señal del sensor. La exactitud que puede esperarse de esta calibración es de ± 1 ppb. A continuación se trata la estabilidad de esta tecnología.

Calibración

Mientras que el sensor amperométrico Orbisphere solo requiere una sencilla calibración de un punto en aire para determinar la pendiente debida a su “cero verdadero”, la mayor parte de los sensores amperométricos necesitan que el punto cero y la pendiente se calibren con periodicidad. Como ya se ha mencionado con anterioridad, el parámetro que más varía con la tecnología óptica es el valor en ausencia de oxígeno. Puesto que los otros parámetros que definen el desplazamiento de fase normalmente muestran un cambio insignificante a lo largo del tiempo, el parámetro clave que debe ajustarse es el cero.

La calibración requiere una configuración y una muestra específicas y proporciona una exactitud de ± 1 ppb. Junto con los parámetros definidos en fábrica que describen la curva en las

concentraciones elevadas de oxígeno, por lo general, la exactitud global ronda ± 1 ppb o el ± 2 % del valor medido (lo que sea mayor).

Estabilidad a lo largo del tiempo

Con el tiempo, todos los dispositivos derivan. Por este motivo, es necesario calibrarlos a determinados intervalos. Cuanto menor sea la deriva, mayor será el tiempo que transcurra entre las tareas de mantenimiento y la calibración. A excepción del diseño amperométrico de Orbisphere que no presenta deriva del cero, los demás sensores amperométricos experimentan derivas tanto del punto cero como de la pendiente, lo que requiere que se realicen calibraciones periódicas. En las aplicaciones para la cerveza, la frecuencia de la calibración suele ser de entre 1 y 3 meses para otros sensores amperométricos.

El sensor Orbisphere, por su parte, solo requiere que se realice una calibración en aire durante el mantenimiento semestral.

Los sistemas ópticos existentes establecen que la calibración se realice una vez cada dos años⁵. Las condiciones para lograr esta frecuencia son que los sistemas funcionen únicamente durante 12 horas al día, por lo que estarían desconectados el tiempo restante, y que se configuren para proporcionar mediciones cada 30 segundos. La realidad, sin embargo, es que los sistemas están configurados para funcionar de manera continua y proporcionar mediciones cada 5 segundos. Como consecuencia, se produce una ligera deriva a lo largo del tiempo que debe corregirse con una calibración o un ajuste cada seis meses.

Tiempo de respuesta

El tiempo de respuesta de un sensor amperométrico viene determinado por la permeabilidad del oxígeno a través de la membrana de medición. En el caso de los sensores que se utilizan en los procesos de la cerveza, el 90 % del cambio de la muestra se detecta normalmente entre 30 y 60 segundos. Además, los sensores que emplean un electrodo de guarda, que evita el efecto del oxígeno presente en el electrolito del sensor, muestran un tiempo de respuesta mejor (hasta dos veces más rápido) a los valores bajos de oxígeno. En un estudio reciente, se ha documentado un tiempo de respuesta (t_{90}) desde el aire a cero de 10 segundos⁵. Este hecho solo tiene lugar en la fase gaseosa en la que el gas N_2 empuja el oxígeno fuera del cabezal luminiscente.

Los datos de mediciones publicados recientemente por el centro de investigación Weihenstephan sobre la elaboración de cerveza indican una respuesta más rápida a un cambio hacia una concentración más elevada de oxígeno en la cerveza para el sensor amperométrico Orbisphere ($t_{90} = 45$ s) en comparación con otro sistema óptico utilizado ($t_{90} = 70$ s)⁶.

Requisitos de mantenimiento

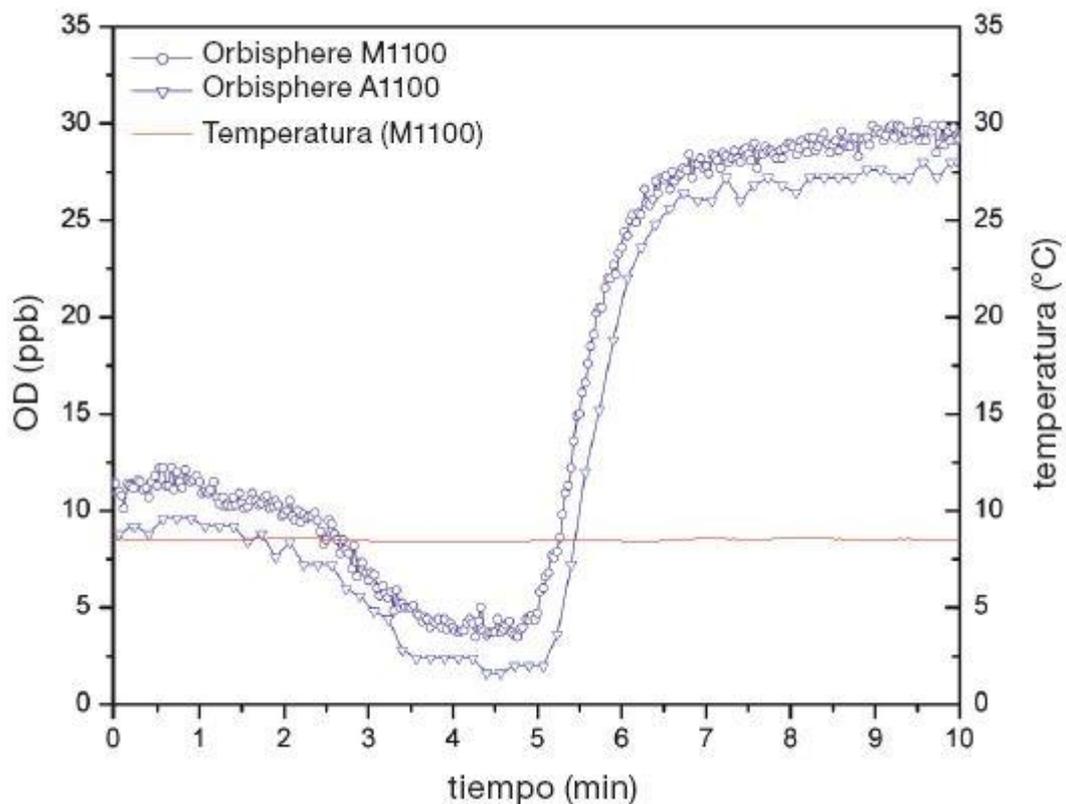
A pesar de que durante largo tiempo se ha considerado que el mantenimiento del sensor amperométrico era una tarea tediosa, la mayor parte de los sensores modernos se limpian y acondicionan con cierta facilidad. El sensor Orbisphere A1100 se suministra con unos kits patentados de membranas preinstaladas que incluyen el electrolito predosificado que reduce el mantenimiento semestral a solo tres minutos. El mantenimiento de un sensor amperométrico debe realizarse a intervalos periódicos porque el sensor se ensucia y el electrolito se consume.

Los sensores ópticos no requieren un mantenimiento de estas características y el cabezal del sensor normalmente se limpia durante el proceso CIP. La única tarea de mantenimiento que realmente ha de hacerse es la sustitución del cabezal óptico cada 1 o 2 años, en función de las

condiciones del proceso. Los sensores ópticos Orbisphere M1100 instalados han demostrado tener un rendimiento extraordinario, con un intervalo de calibración superior a seis meses, utilizándose de forma continua y proporcionando una medición cada 5 segundos (no es necesario desconectar el instrumento cuando no hay un flujo de cerveza circulando por la tubería). Además, el rango de medición del sensor M1100 se ha ampliado y ahora cubre las concentraciones altas y bajas de mosto.

Conclusión

En la cerveza, el intercambio de oxígeno entre la muestra y el cabezal luminiscente, así como la medición exacta de la temperatura, son claves para alcanzar un tiempo de respuesta rápido. Hemos comprobado que el último sensor óptico para la cerveza tiene un tiempo de respuesta idéntico al de los sensores amperométricos en el proceso de elaboración (consulte la Figura 3). Además, las concentraciones de oxígeno medidas se corresponden bien con los valores del sensor amperométrico (en menos de 3 ppb).



El M1100 ofrece exactitud y precisión, lo que permite a los cerveceros mantener niveles bajos de oxígeno con confianza y, por tanto, controlar la oxidación de la cerveza y mejorar la estabilidad del sabor. La robusta tecnología óptica sin membranas ni electrolito hace del M1100 un sensor muy resistente a los cambios rápidos de flujo, lo que reduce y simplifica el mantenimiento. A esto se añade un mayor tiempo de disponibilidad y un coste de propiedad menor.

El sensor amperométrico A1100 ofrece el mejor límite de detección ($\pm 0,1$ ppb) y el método de calibración más sencillo (un único punto en aire) y es una solución ideal para aplicaciones con agua que requieran gran exactitud. Sin embargo, el sensor óptico Orbisphere M1100 es la solución que mejor se adapta a las necesidades de los cerveceros: ofrece un tiempo de respuesta

rápido, fiabilidad con pocos requisitos de mantenimiento y calibración, es por tanto la solución más ventajosa para el control preciso de oxígeno en la cerveza.

Referencias

1. Dunand F.A., Ledermann N., Hediger S., PowerPlant Chemistry 2006, 8(10), p.603
2. Dunand F.A., Ledermann N., Hediger S., Haller M., Weber C., PowerPlant Chemistry 2007, 9(9), 518
3. Klein C., Dunand F.A.; Brewing and Beverage Industry International, 2008, N° 1, 22.
4. O'Rourke T.; The Brewer International, 2002, March, 45.
5. Verkoelen F.; Brewing and Beverage Industry International, 2007, N° 1, 16.
6. Titze J., Walter H., Jacob F., Friess A., Parlar H.; Brewing Science, 2008, March/April, 66.

Figura 1: Diferencias entre el comportamiento de la señal y el contenido de oxígeno con ambos sensores

Figura 2: Efectos de la falta de flujo, la variación de flujo y los cambios repentinos de presión

Figura 3: Tiempo de respuesta de la medición del sensor

Sensor óptico de oxígeno disuelto Orbisphere M1100

Sensor amperométrico de oxígeno disuelto Orbisphere A1100