

CRITERIOS DE REFERENCIA PARA LOS MÉTODOS DE ANÁLISIS DEL OXÍGENO TOTAL DEL ENVASE

Introducción

La búsqueda de un marco de referencia para el oxígeno total del envase aún no se determina, a pesar de la amplia gama de métodos y dispositivos que miden este importante parámetro en el sector cervecero. En la actualidad, el oxígeno total del envase es uno de los parámetros únicos en las herramientas de un catador de cerveza que no tiene criterios establecidos. A continuación, se describe un nuevo método con el fin de desarrollar una serie de criterios para el oxígeno total del envase y que se compare con otros métodos. Posteriormente, estos criterios se utilizan para evaluar la medición del oxígeno total del envase mediante métodos existentes.

El oxígeno se considera un parámetro fundamental que afecta el perfil de frescura de una cerveza envasada.

En 1984, K. Uhlig y C. Vilachá publicaron un documento que fue una revelación por varias razones:

- Cambio de medición de oxígeno en vez de medición de aire
- Cambio de uso de química húmeda a análisis con instrumentos de última punta
- Mejora en el límite de detección bajo a unas pocas ppb, cuando anteriormente solo era de alrededor de 1 ml de aire (equivalente a 270 ppb en el oxígeno total del envase)

25 años después, se logró otro importante paso cuando los fabricantes de los instrumentos inventaron los analizadores especialmente dedicados al oxígeno total del envase.

Entre todos los métodos, se comprobó que la inyección de aire entregaba los mejores resultados. La solidez de este método se demostró junto con el nuevo analizador Orbisphere 6110 de Hach®.

¿Qué es el oxígeno total del envase?

La Imagen 1 muestra una lata de 330 ml a 8 °C después del equilibrado y la Imagen 2 muestra una lata después del llenado. Las zonas amarillas y azules muestran la cerveza y el volumen de espacio vacío con el contenido de O₂ correspondiente. El cálculo para la Imagen 1 se realizó con el factor Z. La proporción de cada superficie coincide con la proporción del volumen y el contenido de oxígeno.

La paradoja del oxígeno total del envase es que la ubicación principal del oxígeno en el envase se encuentra en el volumen más pequeño: el espacio vacío.

Al principio, las propiedades físicas del oxígeno explican este fenómeno. El oxígeno permanece en su estado gaseoso, con

una concentración conforme a la temperatura del líquido y las proporciones de los volúmenes, ya que es 30 veces menos soluble que el CO₂. Esto se muestra en la Imagen 1.

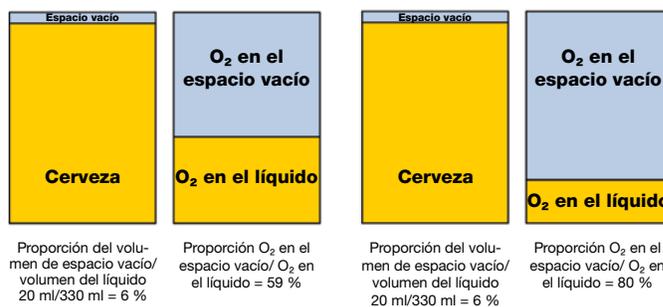


Imagen 1: lata en equilibrio, 20 ml de volumen en espacio vacío

Imagen 2: ejemplo de una lata después del llenado, sin equilibrio

Cualquier variación en el volumen del espacio vacío también tiene un impacto significativo en el oxígeno total del envase; un aumento de 10 ml en el volumen del espacio vacío genera un aumento del oxígeno total del envase de un 9 %.

Requisitos para lograr un criterio del oxígeno total del envase

La determinación para lograr un nuevo marco de referencia para el oxígeno total del envase se evaluó con los siguientes criterios:

- Exactitud (veracidad)
- Repetición
- Reproducción
- Rango

Facilidad de la implementación (se puede desplegar en todas partes, tanto en laboratorios como en fábricas, no depende del operador)

Principios de los criterios evaluados para el oxígeno total del envase

El objetivo principal de los criterios para el oxígeno total del envase es tener una cantidad conocida de oxígeno en un envase con una incertidumbre conocida.

Muchos métodos potenciales se basan en la introducción de una cantidad desconocida o conocida de aire en el espacio vacío del envase. En los análisis químicos, este método se denomina SAM (método de adición estándar).

Antes de la inyección de aire, se analiza una cantidad de cervezas desgasificadas (cervezas antiguas con poco oxígeno). El valor final esperado es la suma de la concentración del oxígeno total del envase de la cerveza desgasificada y el aire agregado.

Soluciones potenciales para los criterios del oxígeno total del envase

Espacio vacío llenado con aire

Las botellas se preparan en una cabina con una atmósfera con niveles de oxígeno controlados.

En este método se muestra la fiabilidad y repetición adecuadas; sin embargo, el método requiere dispositivos especiales y tiempos de llenado prolongados. Esto tiene una consecuencia negativa en la facilidad de la implementación.

Latas de prueba de agua

Se toma un lote de latas de agua carbonatada de una envasadora con especificaciones conocidas, en relación con la acumulación de aire. Se mide una parte del lote y se identifica la distribución estadística del oxígeno total del envase.

Este es un método fácil de implementar; no obstante, no se puede identificar la veracidad.

ASBC evaluó inicialmente este método en el año 2004 y luego se rechazó.

Inyección de aire en la espuma de botellas abiertas

Se destapa cuidadosamente una botella de cerveza pasteurizada. El costado de la botella se golpea levemente con una varilla resistente para inducir una gran cantidad de espuma que escapa por la boca de la botella. Se inserta una jeringa de aire en la espuma y se inyectan los contenidos. Se coloca una cápsula inmediatamente en la boca de la botella y se sella.

Un subcomité de ASBC también evaluó este método y lo rechazó en 2007 después de una prueba en laboratorio. Se evaluó que la repetición y las diferencias entre colaboradores no eran lo suficientemente aceptables.

Inyección de aire en el espacio vacío

Esta es una variante del método inicial de ASBC que se describió anteriormente. En este método, la cápsula se cambió por una diferente que incluye una cánula. En este método, la repetición y la reproducción encontraron una desviación/promedio estándar de la proporción de un 28 %. Se debe preparar una cápsula específica. El método estándar de análisis para el oxígeno total del envase arrojó una veracidad del 80 %, que significa un error de un 20 %.

El nuevo método: inyección de aire en latas

El subcomité de ASBC mencionó una variante de este método en la conclusión de su informe final en el año 2007. Se inyecta una cantidad conocida de aire en la lata de aluminio, donde se insertó anteriormente una cánula de goma en el punto de inyección, la cánula se mantiene en su ubicación con una gran abrazadera de manguera. Vea la Imagen 3.

Después de 4 años de uso, este método arrojó buenos resultados.

La preparación de muestra es sencilla y este método permite la inyección de casi cualquier cantidad de aire en la lata. Por lo tanto, entrega una solución para la veracidad, linealidad y repetición.

Se utilizan latas estándar de cerveza antigua y el tiempo necesario para la preparación y facilidad de la implementación es aceptable.



Imagen 3: Inyección de aire en una lata

Evaluación de métodos

La Tabla 1 muestra una evaluación de todos los métodos mediante diferentes criterios.

Criterios	Latas de prueba de agua	Llenado de aire en el espacio vacío	Inyección de aire en espuma	Inyección de aire en el espacio vacío	Inyección de aire en latas
Exactitud (veracidad)	●	●	●	●	●
Repetición	●	●	●	●	●
Reproducción	●	●	●	●	●
Rango	○	●	●	●	●
Facilidad de la implementación	●	○	●	●	●

Tabla 1: comparación de distintos criterios para el oxígeno total del envase

Método de inyección de aire aplicado al analizador de oxígeno total del envase Orbisphere 6110

El Orbisphere 6110, mide los volúmenes de O₂, CO₂ y espacio vacío con el contenido de gas en el espacio vacío y el líquido. El sistema utiliza una técnica patentada de muestreo de gas. Vea la Imagen 4.

La repetición de las muestras medidas después de la inyección de aire con un analizador, el mismo operador y a un promedio de 170 ppb, descubrió entre aproximadamente 20 ppb a aproximadamente 2 ppb, este último valor se obtuvo con operadores con experiencia.

El parámetro de la proporción de recuperación se utiliza como rutina de validación estándar. La recuperación es la proporción (O₂ medida)/(O₂ inyectado) y debe ser idealmente de 100 %. Vea la Imagen 5.

El proceso de medición completo es automático y la ausencia del contacto entre sensores y el líquido minimiza los requisitos de mantenimiento y garantiza el funcionamiento consistente y la fiabilidad de los resultados.

La recuperación promedio que se descubrió fue excelente, a 99,2 % (159 ppb) y con una desviación estándar de solo aproximadamente 5 %.

Para un intervalo confiable de 95 %, se encontraron mediciones entre 144 ppb y 176 ppb.

La validación de la linealidad se realiza durante la puesta en marcha. Se muestra un ejemplo en la Imagen 6, con un coeficiente de determinación R² a 0,99, del método de inyección de aire y el analizador.



Imagen 4: analizador Orbisphere 6110

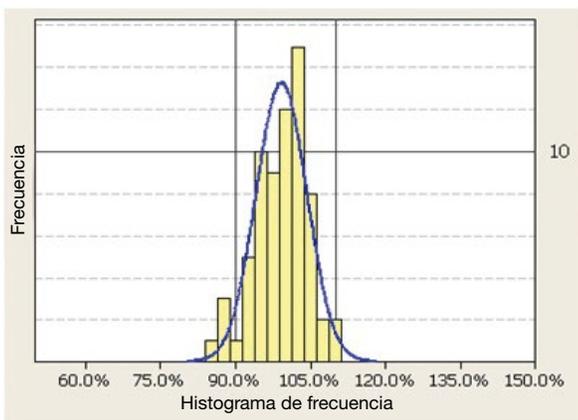


Imagen 5: histograma de recuperación en los analizadores Orbisphere 6110

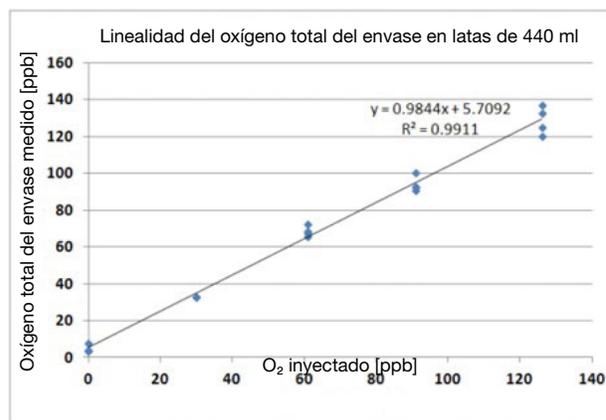


Imagen 6: validación de la linealidad del campo con inyección de aire en las latas

Ventajas del nuevo marco de referencia para el oxígeno total del envase

Las datos provenientes de pruebas colaborativas aún no están disponibles; sin embargo, cientos de inyecciones de aire realizadas en distintos sitios han demostrado que este método entrega un mayor grado de confianza con cualquier analizador o método de oxígeno total del envase. Otros beneficios del nuevo marco de referencia del oxígeno total del envase incluyen:

- Identificación de la incertidumbre y mejora de los analizadores instalados en la administración de control de calidad.
- La evaluación del rendimiento del laboratorio con estudios colaborativos y de comparación.
- Administración de la producción fuera de especificación mejorada. Será posible administrar el cumplimiento del producto mediante una zona de rechazo, en vez de un límite fijo único, ya que se usa generalmente en la actualidad.

Análisis estándar del oxígeno total del envase y sus limitaciones

Un valor de referencia sólido para el oxígeno total del envase proporciona la capacidad para evaluar el rendimiento del método estándar para el análisis del oxígeno total del envase.

Las diferencias entre el método de análisis estándar para el oxígeno total del envase y el analizador 6110 se encontraron en el laboratorio y en distintas fábricas. No obstante, el valor de referencia de la inyección de aire confirmó que el analizador 6110 entregó el resultado correcto. El método estándar de oxígeno total del envase se basa en el supuesto de que se alcanza un equilibrio completo del envase después de 5 minutos. Esto no siempre se cumple y la diferencia entre la teoría y la práctica se genera por importantes factores como:

- Reemplazo de volteadores de botellas por agitadores horizontales
- El tiempo de equilibrio no es el mismo para botellas y latas
- La espuma dentro del envase reduce la generación de turbulencia
- Los efectos de matriz, con o sin barrido de oxígeno, afectan el oxígeno disuelto con el tiempo

Conclusión

El valor de referencia de la inyección de aire en latas entrega un progreso importante cuando se compara con otros métodos. La solidez proviene de un rendimiento superior y de la facilidad de uso e implementación.

Otro beneficio del método de inyección de aire se debe a que copia el mismo proceso de contaminación de aire durante las operaciones de llenado, con la contribución principal del oxígeno en el espacio vacío. La validación del método de oxígeno total del envase se termina con un envase con condiciones muy cercanas que las que se descubrieron después del proceso de llenado.

El método de inyección de aire también ha resaltado las limitaciones de los análisis estándar del oxígeno total del envase, donde la medición del oxígeno disuelto después de un supuesto equilibrio perfecto, lleva a subestimar en muchos casos el oxígeno total del envase. La razón es la dificultad de obtener la transferencia de oxígeno correcta desde el espacio vacío hasta el líquido, el equilibrio casi nunca se alcanza completamente. Ya que del 60 % hasta el 90 % del oxígeno total del envase se encuentra en el espacio vacío, lo que mide el contenido de oxígeno más pequeño en el líquido y expone una mayor incertidumbre cuando se aplica el factor Z.

La identificación del rendimiento del valor de referencia de la inyección de aire se ha hecho posible con el analizador Orbisphere 6110, que no requiere un equilibrio.

Finalmente, el uso de un valor de referencia sólido del oxígeno total del envase ayudará en la transición de los dispositivos existentes que usan el método estándar a los nuevos analizadores de oxígeno total del envase.



www.hach.com

HACH COMPANY World Headquarters: Loveland, Colorado USA

United States: 800-227-4224 tel 970-669-2932 fax orders@hach.com
Outside United States: 970-669-3050 tel 970-461-3939 fax int@hach.com

hach.com

©Hach Company, 2016. All rights reserved.
In the interest of improving and updating its equipment, Hach Company reserves the right to alter specifications to equipment at any time.

