

# SENSORES ÓPTICOS

## PARA MEDICIÓN DE OXÍGENO Y SU APLICACIÓN EN VINIFICACIÓN

M. Isabel Moenne, Pedro Saa, J. Ricardo Pérez-Correa, Eduardo Agosín

### INTRODUCCIÓN

El oxígeno es uno de los gases más importantes en nuestro medio ambiente debido a que se encuentra como reactante o producto en gran parte de las reacciones químicas y bioquímicas. Particularmente en la vinificación, el oxígeno es útil pues permite potenciar los aromas, el color y la cinética fermentativa del proceso [1-3], sin embargo también puede causar oxidación del vino si se emplea en concentraciones inadecuadas [1]. Por tanto, la medición del oxígeno es un aspecto crítico al momento de producir vinos de calidad.

Actualmente, la mayoría de los sistemas disponibles para medir la concentración de oxígeno disuelto están basados en el electrodo de Clark. Estos sistemas cuentan con tiempos de respuesta relativamente largos, consumen oxígeno mientras realizan la medición y son invasivos [4, 5]. Por ende, para realizar las mediciones con este tipo de instrumentos se requiere de sistemas en los que el fluido fluya continuamente a través del sensor, lo que complica en demasía la medición.

Recientemente, se ha propuesto la utilización de sensores ópticos para resolver estos problemas. El principio de funcionamiento de estos sensores se basa

en el hecho que diferentes concentraciones de oxígeno causan diferentes grados de decaimiento de la luminiscencia cuando son excitados por la luz al reaccionar con el sensor óptico [6, 7]. Debido a que esta técnica no consume oxígeno, ha sido sugerida para seguir la evolución de los niveles del gas durante procesos de vinificación. Lamentablemente, este tipo de sistemas no han sido masivamente implementados debido a la reticencia de

la industria a incorporar esta tecnología. Una de las principales dificultades para la incorporación de estos sistemas yace en que deben ser calibrados en forma precisa para cada aplicación en particular. El objetivo de este trabajo es mostrar y validar la calibración de un sensor óptico para la medición de oxígeno en fase líquida y gaseosa, y exhibir sus posibles aplicaciones en la vinificación.



Pontificia Universidad Católica de Chile, Departamento de Ingeniería Química y Bioprocesos

Isabel Moenne y Pedro Saa, alumnos.

No aparecen en la foto los profesores, Eduardo Agosín y Ricardo Pérez-Correa.

Contacto: Ricardo Pérez-Correa - [perez@ing.puc.cl](mailto:perez@ing.puc.cl)

Eduardo Agosín - [agosin@ing.puc.cl](mailto:agosin@ing.puc.cl)

## EXPERIMENTACIÓN

El equipo empleado para las mediciones de oxígeno disuelto fue un 3 LCD-trace Fibox v7 (PreSens®, Regensburg, Alemania) que incluye compensación por temperatura (Figura 1A). Los sensores ópticos utilizados son del tipo PSt3 (PreSens®, Regensburg, Alemania) cuyo rango de medición ideal para oxígeno disuelto es de 0 a 45 mg/L y 0 a 50% de saturación para oxígeno gaseoso.

El equipo PreSens® y sus respectivas sondas fueron validados para medir tanto oxígeno gaseoso como disuelto. La fibra óptica empleada tiene 10 metros de largo. El sensor PSt3 fue calibrado usando 2 puntos de calibración con compensación de temperatura para la medición de oxígeno en las condiciones experimentales requeridas. El primer punto de calibración fue realizado con 100% de aire saturado mientras que el segundo fue realizado utilizando un flujo de nitrógeno puro (0% de oxígeno). La adquisición de datos se realizó en línea utilizando el software LCDTRACEv203.

Para validar el equipo en términos de repetibilidad, linealidad y reproducibilidad en fase gaseosa, se emplearon gases estándar certificados (INDURA, Santiago, Chile). La repetibilidad tiene que ver con la cercanía entre los resultados de mediciones sucesivas de la misma magnitud por medir, efectuadas en las mismas condiciones de medición, mientras que la reproducibilidad considera la cercanía entre los resultados de las mediciones de la misma magnitud por medir, efectuada bajo condiciones de medición diferentes. Los estudios fueron desarrollados en un recipiente de vidrio sellado, facilitado por INDURA. Este recipiente posee una válvula para la entrada de los gases y una para la salida, de manera de disminuir la presión del sistema (Figura 1B).

En el estudio se analizaron seis concentraciones de oxígeno entre 0% y 20,6% (0, 1,06, 3,50, 10,3, 15,5 y 20,6%) y para cada nivel analizado se realizaron seis mediciones. El test de reproducibilidad se desarrolló en idéntico intervalo de concentraciones de oxígeno, empleando seis operadores (personas que realizan la medición) distintos para medir cada punto. Para evaluar la linealidad del sensor, se graficó el porcentaje de oxígeno del gas estándar certificado versus el porcentaje de oxígeno medido con el instrumento óptico. Finalmente, la exactitud se calculó mediante la diferencia entre los valores reportados por INDURA (Santiago,

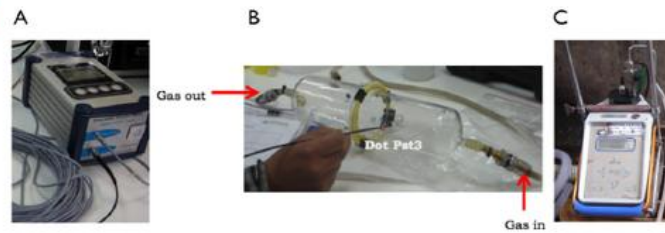


Figura 1: (A) Equipo PreSens® para medición de oxígeno basado en luminiscencia. (B) Recipiente utilizado para realizar mediciones de linealidad, repetibilidad y reproducibilidad con el equipo PreSens®. (C) Sensor polarográfico portátil Micro Logger 3650 (Orbisphere)

Chile) y los medidos con el equipo Fibox 3 LCD-trace v7.

Para validar las mediciones de oxígeno disuelto en el medio líquido, se empleó como referencia un sensor polarográfico portátil Micro Logger 3650

(Orbisphere, Geneva, Suiza) con un flujo de 150 mL/min (Figura 1C). En esta validación se utilizaron concentraciones de oxígeno disuelto entre 70 µg/L y 9 mg/L.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de las mediciones de oxígeno muestran buena repetibilidad y reproducibilidad para el método de medición de oxígeno con sensores ópticos (Tabla 1). En general, los coeficientes de variación (CV) calculados fueron bajos, lo que implica mediciones bastante precisas. En el test de

reproducibilidad se obtuvo un CV menor al 2% para concentraciones de oxígeno superiores a 3.5%, mientras que en el test de repetitividad se consiguió un CV menor a 3% para todo el intervalo de concentraciones de oxígeno estudiadas (Tabla 1).

Al emplear la fibra óptica de 10

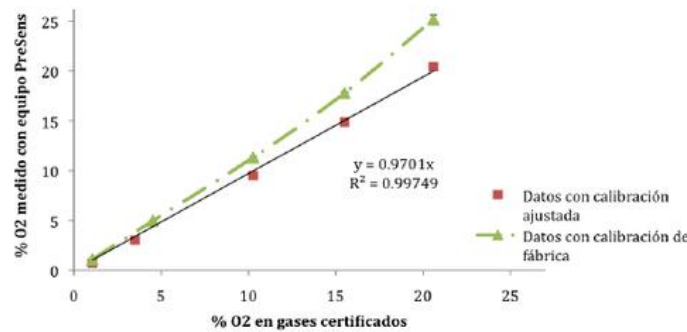


Figura 2: Regresión lineal para mediciones de oxígeno gaseoso realizadas con calibración de sensores sugeridas por el fabricante, que no considera el largo de la fibra óptica empleada y para mediciones empleando sensores PSt3 re-calibrados con dos puntos de calibración

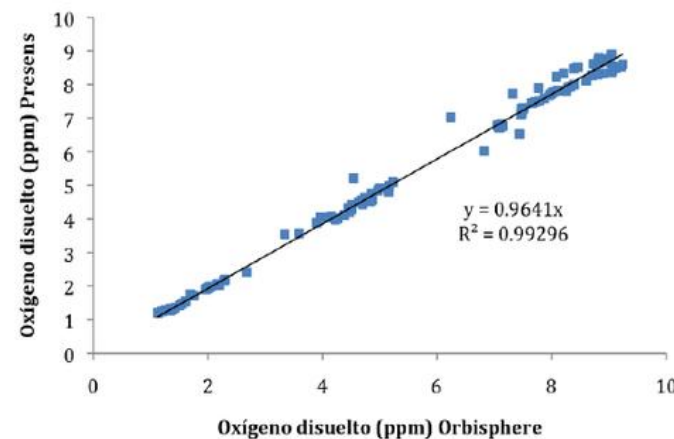


Figura 3: Regresión lineal para mediciones de oxígeno disuelto empleando sensores PSt3 re-calibrados con dos puntos de calibración

O <sub>2</sub> gaseoso (%)	Concentración de Oxígeno (%)					
	Repetibilidad			Reproducibilidad		
	Promedio	SD	CV (%)	Promedio	SD	CV (%)
1,06	0,71	0,02	2,7	0,76	0,08	10,9
3,50	3,03	0,03	0,8	3,04	0,04	1,33
10,27	9,50	0,08	0,8	9,56	0,13	1,39
15,51	14,88	0,21	1,4	14,88	0,20	1,34
20,60	20,42	0,30	1,5	20,44	0,32	1,55

SD: desviación estándar; CV: coeficiente de variación calculado como SD/promedio. Todas las medidas se tomaron a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Tabla 1: Resultados calibración y validación del equipo PreSens® para medición de oxígeno

metros, el equipo se comportó de manera lineal para las concentraciones de oxígeno gaseoso estudiadas, siempre y cuando se realizase la calibración previa del sensor PSt3 (Figura 2). En los casos en que no se realizó calibración previa, se obtuvieron desviaciones de la linealidad a partir de concentraciones de 5% de oxígeno gaseoso.

Las mediciones de oxígeno disuelto obtenidas utilizando el equipo Orbisphere coincidieron de manera satisfactoria con las reportadas con el sensor PreSens® (Figura 3), lo que permite validar los resultados de las mediciones hechas con dicho instrumento.

Debido a que los sensores ópticos no son invasivos y no consumen oxígeno del medio pueden ser empleados durante todo el proceso de vinificación sin necesidad de equipamiento adicional. Además, pueden instalarse fácilmente en distintos puntos al interior de la bodega de vinificación. Por ello, los sensores ópticos PreSens® pueden emplearse para medir oxígeno al interior de tanques de fermentación, fermentadores a escala de laboratorio o recipientes como matraces, botellas, etc., utilizando para ello sensores de profundidad o dipping probes (Figura 4A). Por ejemplo, se pueden utilizar en mediciones de oxígeno durante el movimiento de los vinos, mediante visores en los cuales el sensor con forma de punto (dot) se coloca al interior del visor lo que permite registrar los datos (Figura 4B). También se puede utilizar en mediciones de oxígeno posterior al embotellado del vino empleando sensores en forma de punto (dot) (Figura 1C). Este tipo de sensor es especialmente útil debido a que las mediciones de oxígeno no destruyen la muestra y se pueden realizar por largos períodos.

Actualmente se están analizando las concentraciones de oxígeno obtenidas al interior de un tanque de 40 m<sup>3</sup> durante la fermentación de vinos Carménère y Cabernet Sauvignon. Con esta información, tendremos mayor conocimiento de los

niveles de oxígeno desarrollados al interior de la cuba de fermentación, la máxima concentración de oxígeno, su distribución en el tanque y como influye la etapa de la fermentación en los valores obtenidos, lo que permitirá por ejemplo optimizar la producción de vinos con diferentes características aromáticas.

## CONCLUSIONES

Los sensores ópticos entregan mediciones confiables, reproducibles, repetibles y lineales tanto en fase gas como líquida, lo que los convierte en equipos confiables para mediciones de oxígeno en distintos campos como en el área de la industria vinica, medioambiental, en control de procesos, entre otros.

Los sensores ópticos para medición de oxígeno, en el proceso de vinificación industrial, se pueden emplear tanto al interior del tanque como durante el movimiento del vino, cubriendo todos los puntos de la bodega de vinificación donde es vital llevar un control de los niveles de oxígeno. Adicionalmente, pueden ser empleados en estudios de fermentación a nivel de laboratorio, tanto en procesos batch como continuos. Su carácter no invasivo permite además, estudiar la variación de oxígeno en botellas de vino por largos períodos o en envases cerrados sin afectar el proceso estudiado.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el proyecto FONDECYT No. 1090520. M. Isabel Moenne es becaria CONICYT. Particularmente agradecemos a Claudia Sánchez (INDURA S.A., Santiago, Chile) por facilitarnos gases certificados para la calibración del equipo PreSens®; Carlos Chandía (Viña San Pedro) por facilitarnos el equipo Orbisphere para medición de oxígeno; Stefano Gandolini y Alejandra Vallejos (Viña Carmen) por permitir las mediciones de oxígeno disuelto durante la fermentación; Rodrigo Moraga (Nomacorc Chile) por su apoyo en el uso del equipo PreSens®.

## REFERENCIAS

1. DEVATINE, Audrey and MIETTON-PEUCHOT, Martine. A mathematical approach for oxygenation using micro bubbles Application to the micro-oxygenation of wine. *Chemical Engineering Science*. 4(9): 1909-1917, 2009.
2. PÉREZ-MAGARIÑO, Silvia, SÁNCHEZ-IGLESIAS, Montserrat, ORTEGA-HERAS, Miriam, ONZÁLEZ-HUERTA, Carlos and GONZÁLEZ-SANJOSÉ, María L. Colour stabilization of red wines by microoxygenation treatment before malolactic fermentation. *Food Chemistry*. 101(3): 881- 893, 2007.
3. SALMON, Jean-Michel. Interactions between yeast, oxygen and polyphenols during alcoholic fermentations: Practical implications. *LWT - Food Science and Technology*. 39(9): 959-965, 2006.
4. FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, J.F., ROTH, T., CANNAS, R., NAZEERUDDIN, K., SPICHIGER, S., GRAETZEL, M. and SPICHIGER-KELLER, U.E. Novel oxygen sensitive complexes for optical oxygen sensing. *Talanta*. 71(1):242-50, 2007.
5. NEVARES, I. and DEL ÁLAMO, M. Measurement of dissolved oxygen during red wines tank aging with chips and micro-oxygenation. *Luminescence*. 1: 68-78, 2007.
6. OGURTSOV, V.I. and PAPKOVSKY, D.B. Application of frequency spectroscopy to fluorescence-based oxygen sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 113(2): 608-616, 2006.

### Principio Científico

La tecnología de los sensores ópticos se basa en el decaimiento de la luminiscencia causada por la colisión entre el oxígeno molecular y el luminóforo en el sensor, lo cual se correlaciona con el contenido de oxígeno. La relación entre la concentración de oxígeno en la muestra y la intensidad de la luminiscencia se puede describir mediante la ecuación de Stern-Volmer.

$$\frac{I_o}{I} = \frac{\tau_o}{\tau} = 1 + K_{SV} \cdot [O_2]$$

Donde  $I$  e  $I_o$  son la intensidad de la luminiscencia en presencia de oxígeno y en ausencia de oxígeno respectivamente,  $\tau$  y  $\tau_o$  son los tiempos de decaimiento de la luminiscencia en presencia y ausencia de oxígeno respectivamente,  $K_{SV}$  es la constante de Stern-Volmer y  $[O_2]$  es la concentración de oxígeno.



Fig 4: Sensores ópticos PreSens® para medición de oxígeno (A) al interior de un recipiente utilizando sondas de profundidad (dipping probe), (B) durante el movimiento de líquidos a nivel industrial, empleando visores en los cuales se adhiere el sensor tiene forma de punto (dot) y (C) después del embotellado empleando sensores tipo dot, para mediciones en el headspace y el líquido.