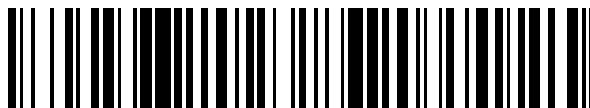


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 092**

21 Número de solicitud: 201631254

51 Int. Cl.:

G01N 33/14

(2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

27.09.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

27.03.2018

Fecha de concesión:

22.01.2019

45 Fecha de publicación de la concesión:

29.01.2019

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID (37.5%)
Ciudad Universitaria de Cantoblanco, C/ Einstein, 3
28049 Madrid (Madrid) ES y
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID (62.5%)**

72 Inventor/es:

**REVIEJO, Ángel Julio;
PINGARRÓN, José Manuel;
RUIZ BARRIO, Asunción;
COZUELO, Felipe;
VARGAS, Eva;
GONZÁLEZ DE RIVERA PECES, Guillermo José;
LÓPEZ COLINO, Fernando y
GARRIDO SALAS, Javier**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **DISPOSITIVO PARA DETERMINACIÓN DE CANTIDAD DE ETANOL EN BEBIDAS
ALCOHÓLICAS DE BAJA GRADUACIÓN**

57 Resumen:

Dispositivo para determinación de cantidad de etanol en bebidas alcohólicas de baja graduación.

Se detalla en este documento un dispositivo que permite llevar a cabo una serie de medidas a partir de datos tomados en bebidas alcohólicas de baja graduación, para poder determinar a partir de dichas medidas la cantidad de etanol presente en las mismas. En dispositivo aquí descrito presenta un par de subsistemas de flujo y electrodos gobernados por un microcontrolador de tal manera que, mediante un sistema de inyección, se consigue hacer pasar una muestra de la bebida a cuantificar por una célula de medida. El objeto de la invención se basa una serie elementos tales como válvulas y sensores implementados junto con dos subsistemas de flujo que permiten llevar a cabo la medida que da la posibilidad de determinar la cantidad de etanol.

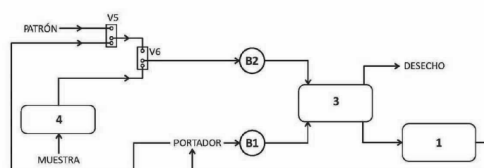


FIG. 1

**DISPOSITIVO PARA DETERMINACIÓN DE CANTIDAD DE ETANOL EN BEBIDAS
ALCOHÓLICAS DE BAJA GRADUACIÓN**

DESCRIPCIÓN

5

OBJETO DE LA INVENCION

El objeto de la invención pertenece al campo técnico de la analítica.

10

Más concretamente la presente invención, se refiere a un analizador automatizado para la determinación de etanol preferiblemente en cerveza de las denominadas "0,0" mediante un procedimiento que se lleva a cabo de manera remota en tiempo real durante el proceso de elaboración de dicha cerveza. Si bien la presente invención se define en términos referidos a cerveza, la invención es extensible a la determinación de otras

15

bebidas alcohólicas con bajos contenidos en etanol.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

20

El control a escala industrial de los procesos de fermentación o de elaboración de productos de la industria cervecera está basado principalmente en la monitorización de etanol. Con la finalidad de analizar y validar eficientemente estos procesos, es necesario conocer cuándo y dónde se producen cambios en el proceso de fermentación y elaboración para proceder a su corrección. Por ello, existe la necesidad de desarrollar instrumentación analítica rápida y eficiente que permita llevar a cabo la monitorización de

25

etanol en tiempo real. En este contexto, los métodos automáticos para las medidas *on-line* cumplen estos requisitos y son ideales para la monitorización de estos procesos de fermentación.

30

En la actualidad, la monitorización de etanol, principalmente en el caso de las cervezas tipo "0,0" en la industria cervecera, se realiza *off-line*, ya que para los límites de detección y el nivel de precisión requerido en este caso no existen en el mercado sensores que cumplan estos requerimientos. Esto supone un consumo de tiempo elevado y, además, impide la resolución de los problemas que pueden surgir en tiempo real, durante su fabricación.

Los analizadores automatizados están basados en el empleo de biosensores amperométricos enzimáticos como elemento sensor.

5 Las metodologías empleadas para la determinación del grado alcohólico en bebidas pueden listarse como sigue:

1. Alcohol en cerveza por destilación. Rango de concentraciones: 2,2 a 9,0 % (v/v). Precisión: 0,04%
2. Alcohol en cerveza por combustión catalítica. Rango de concentraciones 0,188 a 7,25 % (v/v). Precisión 0,026%
3. Alcohol en cerveza por refractometría. Rango de concentraciones 0,82 a 7,37 % (v/v). Precisión 0,026%
4. Alcohol en cerveza por cromatografía de gases. Rango de concentraciones 0,84 a 7,24 % (v/v). 0,028 %

15

En el mercado existe una gran variedad de equipos que emplean estas metodologías para la monitorización de etanol en cervezas en particular y en bebidas alcohólicas en general.

20 Solamente hay una empresa que comercializa equipos para la monitorización "on-line" del grado alcohólico en cervezas "0,0". Esta empresa es Anton-Paar, (<http://www.anton-paar.com/in-en/products/details/online-measurement-of-alcohol-extract-and-original-extract-beer-monitor/>) cuya precisión (0,02%) no es adecuada para la medida del contenido de etanol en las cervezas "0,0".

25

Las demás metodologías y, por tanto, los equipos basados en ellas, no son aplicables a la determinación del contenido de etanol *on-line* en el proceso de elaboración de este tipo de cerveza.

30 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Para dar solución a la problemática anteriormente planteada se tiene un dispositivo que puede presentar un biosensor, sensor, analizador, en definitiva un dispositivo para determinación de cantidad de etanol en bebidas alcohólicas de baja graduación que

permite la monitorización del grado alcohólico en bebidas alcohólicas, como puede ser cerveza, dispositivo que puede tener al menos dos configuraciones diferentes. Este tipo de solución además permite obtener medidas en tiempo real que permitan tomar decisiones también en tiempo real para solucionar problemas en dicho proceso de elaboración.

Por una parte se puede hacer uso sensores compuestos de grafito-Teflón y por otra parte se puede hacer uso de sensores que implican la utilización de electrodos modificados con películas de oro depositadas mediante técnicas de pulverización catódica.

El dispositivo analizador de la invención toma directamente la bebida mediante una sonda y a partir de ahí procede a la medida del contenido de etanol en una unidad de medida, proporcionando resultados en unidades de porcentaje en volumen. Asimismo, se dispone de medios de alarma que indiquen cuando el contenido de etanol esté por encima de un determinado valor límite; que en el caso de las cervezas sin alcohol se puede establecer en un 0,04 % que es el parámetro de calidad para este producto.

El dispositivo de la invención puede tener al menos dos posibles configuraciones dependiendo de la forma de medida, un analizador modo continuo (medida continua del contenido de etanol) y en modo discontinuo (medida del contenido de etanol a intervalos de tiempo constantes y volúmenes iguales). En ambos casos los componentes y dispositivos serán similares y solamente variará el método de control del analizador.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica de la misma, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

Figura 1.- Muestra una vista de un diagrama representativo de una realización preferente del objeto de la invención.

Figura 2.- Muestra una vista de un diagrama representativo de una realización alternativa del objeto de la invención.

5 Figura 3.- Muestra una vista en perspectiva de la célula de medida del dispositivo de la invención.

Figura 4.- Muestra unas vistas lateral y en planta de la unidad muestradora del dispositivo de la invención.

10 Figura 5.- Muestra una vista del desgasificador de una posible realización alternativa del dispositivo de la invención.

Figura 6.- Muestra una vista en perspectiva de una posible configuración del objeto de la invención.

15 Figura 7.- Muestra una vista de lo mostrado en una pantalla en respuesta a un análisis llevado a cabo haciendo uso de la invención.

Figura 8.- Muestra una captura en pantalla de resultados obtenidos para el modo continuo.

20 Figura 9.- Muestra una captura en pantalla de resultados obtenidos para el modo discontinuo.

25 **REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION**

En una realización preferente del objeto de la invención, y a modo de ejemplo no limitativo, ésta va dirigida a cerveza del tipo sin alcohol o también denominada "0,0".

30 Se tienen dos posibles configuraciones del analizador o dispositivo para determinación de cantidad de etanol en bebidas alcohólicas de baja graduación de la invención, las cuales comprenden un sistema de flujo que a su vez comprende dos subsistemas de flujo. Un primer subsistema de flujo, es el encargado de llevar el etanol separado de la muestra hasta un detector amperométrico (17) y un segundo subsistema de flujo es el

encargado de llevar la muestra hasta una célula de medida (1) del dispositivo donde se separa el etanol de la muestra y posteriormente al desecho.

5 Ambas posibles configuraciones del analizador, el cual es automatizado, comprenden un bloque mecánico o hidrodinámico, un bloque electrónico y de control. A continuación, se describirán, para las diferentes posibles configuraciones de dispositivo analizador, sus componentes y cada uno de los bloques.

10 En el bloque mecánico o hidrodinámico se incluyen todos los componentes y dispositivos necesarios para llevar la muestra en las condiciones adecuadas desde donde se está elaborando la cerveza "0,0" hasta un detector amperométrico (17) el cual se encuentra ubicado en una célula de flujo. En la Figura 1 se muestra el esquema general del analizador en modo continuo y en la Figura 2 en modo discontinuo.

15 De esta manera se tiene que en una realización preferida del dispositivo de la invención, éste comprende controlado por un microprocesador (19):

- 20 - Un primer subsistema de flujo encargado de llevar el etanol separado de la muestra hasta a una célula de medida (1) que comprende una serie de electrodos (5,6,7).
- Un segundo subsistema de flujo encargado de llevar la muestra hasta una unidad muestreadora (3) donde se separa el etanol de la muestra y de ahí pasa a la célula de medida (1), pasando a un desecho el resto de muestra una vez separado el etanol sin pasar por la célula de medida (1) ; donde la célula de medida (1) a su vez comprende: Una entrada de la disolución muestra, una salida de disolución portadora y/o muestra, y un electrodo de referencia (5), un electrodo auxiliar (6) y un electrodo indicador (7) conectados a un detector amperométrico (17) y destinados a realizar medidas amperométricas.
- 25 - Un sistema de inyección que a su vez comprende: un bucle (2) de volumen constante, una primera electroválvula (V1) con dos vías de entrada estando una de ellas conectada al portador y una de salida conectada al bucle (2), y destinada a permitir el paso de disolución muestra para llenar el bucle (2); presentando dicha primera electroválvula (V1) dos modos de operación: un primer modo de operación, denominado LLENADO, donde la vía de salida de
- 30

la primera electroválvula (V1) se encuentra en comunicación con el bucle (2) conectando dicha vía de salida de la primera electroválvula (V1) con una de las otras dos vías de entrada de la primera electroválvula (V1) conectada a la entrada de dicho bucle (2), y un segundo modo de operación, denominado

5 INSERCIÓN, en el cual se encuentran en comunicación las otras dos vías de la primera electroválvula (V1) distintas a la vía de entrada; una segunda electroválvula (V2) de tres vías, con una vía de entrada conectada al bucle (2) y dos vías de salida, y destinada a permitir el paso de la disolución a desecho cuando la primera electroválvula (V1) está en el primero modo de operación a

10 través de una vía de salida, o al segundo subsistema de flujo cuando la primera electroválvula (V1) está en el segundo modo de operación a través de otra vía de salida; una tercera electroválvula (V3) de tres vías, con una vía de entrada conectada a una de las vías de entrada de la primera electroválvula (V1), otra vía de entrada conectada a una vía de salida de la segunda electroválvula (V2) y destinada a permitir el paso de una disolución portadora, que es una

15 disolución no proveniente del bucle (2), cuando la primera electroválvula (V1) está en el primer modo de operación o permitir el paso de la disolución muestra desde el bucle (2) al segundo subsistema de flujo cuando la primera electroválvula (V1) esté en el segundo modo de operación, y - una cuarta

20 electroválvula (V4) con dos vías de entrada y una de salida, correspondiendo una primera vía de entrada a la muestra, una segunda vía de entrada al patrón, y estando la vía de salida conectada con una de las vías de la primera electroválvula (V1), preferentemente la vía de entrada, de tal manera que, dado que la primera electroválvula (V1) tiene una de sus vías conectada al bucle (2),

25 el microprocesador (19) gestiona la comunicación alternativa entre una de las entradas y la salida de tal manera que se controla el paso al bucle (2) de la muestra o del patrón. El sistema de inyección también presenta una primera bomba (B1) conectada al bucle (2) destinada para propulsar la disolución portadora a través del primer subsistema de flujo hasta la célula de medida (1),

30 una segunda bomba (B2) conectada a una vía de salida de la tercera electroválvula (V3) destinada a propulsar disolución proveniente del bucle (2) hasta el segundo subsistema de flujo cuando la primera electroválvula (V1) está en el segundo modo de operación permitiendo así el paso de la disolución portadora, y una tercera bomba (B3) conectada a una de las vías de salida de

la segunda electroválvula (V2) distinta de aquella vía de salida conectada a la vía de entrada de la tercera electroválvula (V3), de tal manera que se permite el llenado del bucle (2) con disolución muestra y llevar el exceso al desecho cuando la primera electroválvula (V1) está en el primer modo de operación.

5

El dispositivo se ve completado con un detector amperométrico (17) conectado a los electrodos (5, 6, 7) y adaptado para controlar un potencial aplicado y recoger un valor de intensidad de corriente generada en el sensor lo cual permite obtener la lectura de concentración de etanol.

10

Los electrodos empleados pueden ser: electrodo de plata/cloruro de plata como electrodo de referencia (5), tubo de acero inoxidable como electrodo auxiliar (6) y como electrodo indicador (7) se pueden emplear dos diseños diferentes, amperométrico enzimático de grafito-teflón o de acero inoxidable recubierta su superficie con oro mediante pulverización catódica, inmovilizando las enzimas y mediador adecuado en la superficie del electrodo mediante atrapamiento con una membrana de diálisis. Se emplea en los dos modos del analizador. La base del electrodo indicador (7) se encuentra situada perpendicularmente a una entrada del flujo y dicho electrodo indicador (7) comprende una entrada (8) de disolución portadora, patrón o muestra y una salida (9) que va al desecho. Tal y como se aprecia en la Figura 3.

15

20

Un sistema de inyección permite insertar volúmenes constantes de muestra. Por ello, sólo se utilizará en el analizador en discontinuo, figura 2. Este sistema de inyección presenta el bucle (2) de volumen constante, las bombas (B1, B2, B3) peristálticas, preferiblemente tres y las electroválvulas (V1, V2, V3, V4), preferiblemente cuatro, de tres vías cada una. La primera electroválvula (V1) se emplea para permitir el paso de muestra/patrón (según el flujo establecido por una cuarta electroválvula (V4) para llenar el bucle (2) en un primer modo de operación (posición de LLENADO) o la disolución portadora para insertar la muestra en el sistema de flujo del analizador en un segundo modo de operación (posición de INSERCIÓN). La segunda electroválvula (V2) permite que la disolución seleccionada por la cuarta electroválvula (V4) vaya al desecho cuando la primera electroválvula (V1) está en el primer modo de operación denominado LLENADO, o pase al sistema de flujo en el segundo modo de operación

25

30

denominado INSERCIÓN. La tercera electroválvula (V3) permite el paso de disolución no proveniente del bucle (2), que llamaremos disolución portadora, cuando la primera electroválvula (V1) esté en modo LLENADO y permite el paso de la muestra desde el bucle (2) al sistema de flujo cuando la primera electroválvula (V1) esté en el segundo modo de operación denominado INSERCIÓN. La primera bomba (B1) se utiliza para propulsar la disolución portadora a través del primer subsistema de flujo. La segunda bomba (B2) se emplea para propulsar la disolución proveniente del bucle (2) hasta el sistema de flujo del analizador y está funcionando constantemente porque cuando no propulsa la disolución proveniente del bucle (2), primera electroválvula (V1) en modo denominado INSERCIÓN, permite el paso de la disolución portadora al segundo sistema de flujo . La tercera bomba (B3), funciona solamente cuando el sistema de inyección está en el modo LLENADO y permite el llenado del bucle con la muestra/patrón (según la selección en la cuarta electroválvula (V4)) y el exceso lo envía al desecho.

Según esta configuración se tiene que por la entrada (8) se introduce alternativamente la disolución portadora, patrón o muestra provenientes de la segunda bomba (B2) según la configuración de las electroválvulas (V1, V2, V3, V4) y/o de dos electroválvulas adicionales (V5, V6). La primera electroválvula adicional (V5) presenta dos vías de entrada, una de ellas conectada al patrón y otra al portador, y una vía de salida conectada a una vía de entrada de la segunda electroválvula adicional (V6), la cual presenta otra vía de entrada conectada a la muestra y una vía de salida conectada a la segunda bomba (B2) de tal manera que se permite que la muestra, el patrón o disolución portadora sea introducido en el segundo subsistema de flujo.

Una unidad muestreadora (3) como la mostrada en la figura 4 está dedicada a permitir la separación del etanol de la muestra, además de producir un efecto de dilución del etanol. Esta unidad muestreadora (3) consta de una membrana permeable al etanol que separa el analito de la muestra, es decir, pasa el etanol del segundo subsistema de flujo al primer subsistema de flujo. Esta membrana se sitúa entre dos componentes que tienen las mismas dimensiones por donde entra; entrada de disolución (10) la disolución, en uno de ellos la muestra, segundo subsistema de flujo, y en el otro la disolución portadora, primer subsistema de flujo, que recoge el etanol que atraviesa la membrana y lo lleva hasta la célula de flujo que es una salida (11). En cada uno de los

componentes se tiene una junta tórica (12) para hacer hermética la zona donde está la membrana siendo los dos componentes son iguales y simétricos.

5 Cuando se tiene que la bebida alcohólica de baja graduación contiene gas se puede hacer uso de un desgasificador (4), como el que aparece mostrado en el esquema de la figura 5, el cual permite eliminar las burbujas de la cerveza; para llevar a cabo dicha tarea, el desgasificador (4) está dotado de un depósito del desgasificador (14), una entrada del desgasificador (13) y dos salidas del desgasificador (15,16). La entrada del desgasificador (13) sirve para que la cerveza sin desgasificar llegue al depósito del desgasificador (14) donde se forman las burbujas, el gas formado sale por una primera salida del desgasificador (15) mientras que por una segunda salida del desgasificador (16) se lleva la cerveza desgasificada al segundo subsistema de flujo. La cerveza llega al desgasificador mediante la presión que ejerce la cerveza en la zona de muestreo.

15 En aquella realización en la cual el dispositivo de la invención funciona en modo continuo se hace uso de las dos electroválvulas adicionales (V5, V6) que permiten que la muestra, el patrón de etanol o el portador sean introducidos en el segundo subsistema de flujo.

20 Para poder controlar los elementos anteriormente citados se hace uso del bloque electrónico y de control que comprende una electrónica de control que permite controlar todas las variables de instrumentación del analizador automatizado, así como los diferentes componentes electromecánicos anteriormente citados. Para llevar a cabo dicha función se hace uso de una configuración como la que se aprecia en la figura 6 donde se observa un microprocesador (19) para realizar la adquisición y tratamiento de los datos transmitidos por el analizador, así como el control del detector amperométrico (17) y de la interfaz de gestión activa, y de un interfaz de gestión de la instrumentación (18) que permite llevar a cabo el control de los componentes electromecánicos activos del sistema de flujo del analizador (electroválvulas (V1,V2,V3,V4) y bombas (B1,B2,B3).

La electrónica descrita está conectada al detector amperométrico (17), que es un sistema potencioestático que está a su vez conectado a los electrodos (5, 6, 7) de la célula de medida (1) y que controla el potencial aplicado y recoge la intensidad de

corriente generada en el sensor lo que permitirá determinar el valor de concentración de etanol final.

5 Para que se pueda interactuar con el operador y visualizar en tiempo real la información obtenida durante el proceso de monitorización del contenido de etanol en la cerveza "0,0" se hace uso de una pantalla tal y como aprecia en la figura 7.

10 En aquella realización de la invención en la que se lleva a cabo un análisis en modo continuo teniendo configurado dispositivo de la invención en modo continuo; una vez puesto en funcionamiento el sensor automatizado, se hace pasar por los dos subsistemas de flujo la disolución portadora con el fin de obtener una línea base. Una vez alcanzada una línea base estable se procede a introducir en el segundo subsistema de flujo una disolución portadora, patrón o muestra de concentración de etanol conocida, que en este caso es de 0,04% (límite permitido para este tipo de
15 cervezas) con el fin de calibrar el equipo. Para obtener la señal analítica el etanol del segundo subsistema de flujo atraviesa la membrana de la unidad muestreadora y pasa al primer subsistema de flujo que es arrastrado por la disolución portadora hasta el biosensor para alcanzar el estado estacionario que es la señal analíticamente útil. Una vez alcanzado el estado estacionario para la disolución de patrón (concentración de etanol conocida), el analizador vuelve a introducir en el segundo subsistema de flujo la disolución portadora hasta volver a alcanzar la línea base estacionaria. Posteriormente, desde la sonda colocada en el punto de muestreo de la cerveza "0,0" se hace pasar la muestra al segundo subsistema de flujo continuamente, el etanol atraviesa la membrana y es recogido por la disolución portadora que lo lleva a la célula
20 de flujo donde se obtiene la señal continua de etanol para la disolución muestra, hasta alcanzar el estado estacionario.

A continuación se registra continuamente la señal hasta que ocurre una de estas dos condiciones, (i) que haya transcurrido 1 hora de paso de cerveza por la célula de flujo
30 y (ii) que haya una variación de más del 10% en la intensidad de corriente medida tanto por debajo como por encima del 0,04% del contenido de etanol, momento en el que se procede a recalibrar el analizador, dispositivo para determinación de cantidad de etanol en bebidas alcohólicas de baja graduación de la invención, pasando disolución patrón de etanol del 0,04%. En todos los casos se registra gráficamente y se rellena el

archivo adjunto con los datos que se muestran en la Figura 8.

De esta forma se obtienen valores del coeficiente de variación de alrededor del 5,0 % e intervalos de confianza de alrededor de $\pm 0,001$ % (v/v). Los valores obtenidos para la monitorización de una serie de cervezas "0,0" con el dispositivo de la invención se han comparado con los resultados obtenidos por cromatografía de gases que es la metodología oficial para este tipo de análisis. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Muestra	[EtOH], % cromatografía de gases	[EtOH], % Bioanalizador	Diferencia	t_{exp}	$t_{tab.}$
Cerveza "0,0" - 1	$0,006 \pm 0,002$	$0,005 \pm 0,001$	0,001		
Cerveza "0,0" - 2	$0,0034 \pm 0,0007$	$0,0038 \pm 0,0009$	-0,0004		
Cerveza "0,0" - 3	$0,025 \pm 0,005$	$0,021 \pm 0,004$	0,004	0,664	2,132
Cerveza "0,0" dopada 0,04 %	$0,043 \pm 0,007$	$0,045 \pm 0,002$	-0,02		
Cerveza "0,0" dopada 0,08 %	$0,086 \pm 0,005$	$0,085 \pm 0,006$	0,001		

Los intervalos de confianza se han calculado para un nivel de significación del 0,05.

Para llevar a cabo dicho análisis se proporcionan diferentes parámetros instrumentales que ponga en funcionamiento el analizador mediante la pantalla que es interactiva y permite la entrada de datos. Además de realizar el tratamiento de los datos adquiridos por el microprocesador (19) y proceder a activar las alarmas cuando sea necesario.

Considerando en primer lugar los elementos de la interfaz de usuario, que deben facilitar información al operador durante la monitorización de etanol en cerveza, el operador tiene acceso a la siguiente información:

- Parámetros de registro (20): En este bloque se muestran las variables experimentales que se están aplicando, como son el potencial de trabajo, el intervalo de tiempo para la captura de un dato de corriente amperométrica y el tiempo de duración del análisis.

5 - Indicador de proceso (21): En este bloque se muestra un diagrama simplificado del sistema de flujo que permite hacer un seguimiento de qué disolución está llegando al sensor en todo momento o qué tipo de medida se va a realizar.

- Bloque gráfico (22): Sección de la pantalla donde se representa en tiempo real el registro intensidad-tiempo que se va obteniendo.

10 - Concentración de etanol en cerveza (23): Ventana donde aparecen las medidas de concentración determinadas en la muestra según van siendo registradas.

- Concentración de patrón (24): Ventana donde se configura la concentración de la disolución patrón que se emplea como referencia para el cálculo de la concentración de etanol en la muestra.

15

A continuación el operador inserta en el dispositivo de la invención una serie de parámetros de configuración a partir de los cuales se posibilita llevar a un método de análisis y funcionamiento del mismo y, de este modo, el análisis y la toma de decisiones. Los parámetros a configurar son los siguientes:

20 • T_S_AUTO_CALIB. Tiempo en segundos tras los cuales el sistema realizará automáticamente un recalibrado. Se configura sólo en el modo continuo.

25 • T_S_REPOSO. Tiempo en segundos que se emplea para medir la intensidad de corriente correspondiente a la disolución portadora para verificar la estabilidad de la línea base. Se configura tanto en modo continuo como discontinuo.

• P_DESVIACION. Porcentaje de desviación de la lectura de la muestra máximo permitido entre dos medidas consecutivas antes de forzar un recalibrado. Se configura tanto en modo continuo como discontinuo.

30 • P_NIVEL. Máxima pendiente de la curva en valor absoluto que se tolera para considerar que la intensidad de corriente correspondiente a la línea base es estable. Se configura tanto en modo continuo como discontinuo.

• T_S_REINICIO. Tiempo aplicado entre reinicios del analizador. Se configura tanto en modo continuo como discontinuo.

• T_N_ESPERA. Tiempo empleado para la estabilización de la línea base para

que el sistema comience a verificar la estabilización de la intensidad de corriente, antes de la introducción de disolución patrón o de muestra. Se configura tanto en modo continuo como discontinuo.

- 5
 - T_N_ESPERA_MUESTRA. Tiempo empleado desde que el sistema ha realizado un cambio en las válvulas para la introducción de patrón o de muestra hasta que comienza a verificar la estabilización de la intensidad de corriente registrada (y en el caso de la muestra, comienza la lectura de la concentración de etanol). Se configura sólo en el modo continuo.
- 10
 - N_MEDIDAS. Número de medidas de muestra a realizar antes de recalibrar con disolución patrón. Se configura sólo en el modo discontinuo.
 - T_S_BETA. Tiempo en segundos durante los cuales se busca el valor extremo del pico amperométrico. Se configura sólo en el modo discontinuo.
 - T_S_CLEAN/T_M_FASE. Continuo/Repetitivo Tiempo en minutos empleado para la limpieza de las diferentes entradas del sistema de flujo en cada fase del programa de limpieza. Se configura tanto en modo continuo como discontinuo.
- 15
 - N_N_MEDIDA. Número de medidas a realizar de la muestra en cada iteración. Se configura sólo en el modo discontinuo.
 - P_ALCOHOL_MAX. Porcentaje máximo de etanol permitido en la medida de concentración de una muestra. Se configura tanto en modo continuo como discontinuo.
- 20
 - T_S_CEBADO/T_S_CEBADO MUESTRA. Tiempo en segundos empleado para llenar el bucle de patrón o de muestra. Se configura sólo en el modo discontinuo.
 - D_VARIANZA. Porcentaje de desviación del valor de la intensidad de corriente máximo permitido durante la estabilización de la línea base sin considerar que se debe cambiar el sensor. Se configura tanto en modo continuo como discontinuo.
- 25
 - T_S_MARGEN_ALCOHOL. Tiempo en segundos durante el cual se evalúa si el nivel de etanol ha superado el valor permitido. Transcurrido este tiempo, si supera el valor de concentración de etanol establecido, se fuerza un recalibrado. Se configura sólo en el modo continuo.
- 30
 - P_TOLERANCIA_PATRON. Porcentaje de desviación de la señal máximo permitido entre dos medidas consecutivas del patrón antes de forzar un

recalibrado. Se configura tanto en modo continuo como discontinuo.

- T_S_CAMBIO_PENDIENTE. Tiempo en segundos que se emplea para verificar la estabilidad de la línea base (correspondiente a la disolución portadora). En este periodos mide la pendiente actual de la curva, y se considera que el cambio de pendiente es suficiente para empezar con la lectura de la medida. Se configura tanto en modo continuo como discontinuo.
- N_CAMBIO_PENDIENTE. Factor aplicado en el cálculo de la pendiente de la curva amperométrica para considerar que puede dar comienzo la lectura de la medida. Se configura tanto en modo continuo como discontinuo.

10

Los resultados obtenidos además de proporcionar el resultado de la concentración de etanol en %(v/v), se crea un archivo adjunto donde se muestran los siguientes parámetros. Dependiendo del modo utilizado los resultados obtenidos que se muestran en el archivo son para el modo continuo (Figura 8): fecha y hora de registro (25) y la concentración en %(v/v) (26). Y para el modo discontinuo mostrado en la Figura 9: fecha y hora de registro (27), intensidad de corriente de pico (28), concentración en %(v/v) (29) y tipo de medida (30).

15

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo para determinación de cantidad de etanol en bebidas alcohólicas de baja graduación, estando el dispositivo caracterizado por que comprende controlado por un microprocesador (19):

-un primer subsistema de flujo encargado de llevar el etanol separado de la muestra hasta a una célula de medida (1) que comprende una serie de electrodos (5,6,7),

- un segundo subsistema de flujo encargado de llevar la muestra hasta una unidad muestreadora (3) donde se separa el etanol de la muestra y de ahí pasa a la célula de medida (1), pasando a un desecho el resto de muestra una vez separado el etanol sin pasar por la célula de medida (1) ; donde la célula de medida (1) a su vez comprende:

- una entrada de la disolución muestra,

- una salida de disolución portadora y/o muestra, y

- un electrodo de referencia (5), un electrodo auxiliar (6) y un electrodo indicador (7) conectados a un detector amperométrico (17) y destinados a realizar medidas amperométricas,

- un sistema de inyección que a su vez comprende:

- un bucle (2) de volumen constante,

- una primera electroválvula (V1) con dos vías de entrada estando una de ellas conectada al portador y una de salida conectada al bucle (2), y destinada a permitir el paso de disolución muestra para llenar el bucle (2); presentando dicha primera electroválvula (V1) dos modos de operación: un primer modo de operación, denominado LLENADO, donde la vía de salida de la primera electroválvula (V1) se encuentra en comunicación con el bucle (2) conectando dicha vía de salida de la primera electroválvula (V1) con una de las otras dos vías de entrada de la primera electroválvula (V1) conectada a la entrada de dicho bucle (2), y un segundo modo de operación, denominado INSERCIÓN, en el cual se encuentran en comunicación las otras dos vías de la primera electroválvula (V1) distintas a la vía de entrada,

- una segunda electroválvula (V2) de tres vías, con una vía de entrada conectada al bucle (2) y dos vías de salida, y destinada a permitir el

paso de la disolución a desecho cuando la primera electroválvula (V1) está en el primero modo de operación a través de una vía de salida, o al segundo subsistema de flujo cuando la primera electroválvula (V1) está en el segundo modo de operación a través de otra vía de salida,

5 - una tercera electroválvula (V3) de tres vías, con una vía de entrada conectada a una de las vías de entrada de la primera electroválvula (V1), otra vía de entrada conectada a una vía de salida de la segunda electroválvula (V2) y destinada a permitir el paso de una disolución portadora, que es una disolución no proveniente del bucle (2), cuando la
10 primera electroválvula (V1) está en el primer modo de operación o permitir el paso de la disolución muestra desde el bucle (2) al segundo subsistema de flujo cuando la primera electroválvula (V1) esté en el segundo modo de operación,

- una cuarta electroválvula (V4) con dos vías de entrada y una de
15 salida, correspondiendo una primera vía de entrada a la muestra, una segunda vía de entrada al patrón, y estando la vía de salida conectada con una de las vías de la primera electroválvula (V1), preferentemente la vía de entrada, de tal manera que, dado que la primera electroválvula (V1) tiene una de sus vías conectada al bucle (2), el microprocesador
20 (19) gestiona la comunicación alternativa entre una de las entradas y la salida de tal manera que se controla el paso al bucle (2) de la muestra o del patrón,

- una primera bomba (B1) conectada al bucle (2) destinada para
25 propulsar la disolución portadora a través del primer subsistema de flujo hasta la célula de medida (1),

- una segunda bomba (B2) conectada a una vía de salida de la tercera
electroválvula (V3) destinada a propulsar disolución proveniente del bucle (2) hasta el segundo subsistema de flujo cuando la primera electroválvula (V1) está en el segundo modo de operación permitiendo
30 así el paso de la disolución portadora, y

- una tercera bomba (B3) conectada a una de las vías de salida de la segunda electroválvula (V2) distinta de aquella vía de salida conectada a la vía de entrada de la tercera electroválvula (V3), de tal manera que se permite el llenado del bucle (2) con disolución muestra y llevar el

exceso al desecho cuando la primera electroválvula (V1) está en el primer modo de operación, y

- un detector amperométrico (17) conectado a los electrodos (5,6,7) y adaptado para controlar un potencial aplicado y recoger un valor de intensidad de corriente generada en el sensor lo cual permite obtener la lectura de concentración de etanol.

2. Dispositivo para determinación de cantidad de etanol en bebidas alcohólicas de baja graduación según reivindicación 1 caracterizado por que:

- el electrodo de referencia (5) es un electrodo de plata/cloruro de plata,
- el electrodo auxiliar (6) es un tubo de acero inoxidable como, y
- el electrodo indicador (7) es de tipo amperométrico enzimático de grafito-teflón o de acero inoxidable recubierto en su superficie con oro.

3. Dispositivo para determinación de cantidad de etanol en bebidas alcohólicas de baja graduación según reivindicación 1 o 2 caracterizado por que:

- la célula de medida (1) comprende una entrada (8) de disolución portadora, patrón o muestra y una salida (9) que va al desecho, y
- el electrodo indicador (7) se encuentra situado perpendicularmente a la entrada del flujo.

4. Dispositivo para determinación de cantidad de etanol en bebidas alcohólicas de baja graduación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que adicionalmente comprende una primera electroválvula adicional (V5) con dos vías de entrada, una de ellas conectada al patrón y otra al portador, y una vía de salida conectada a una vía de entrada de una segunda electroválvula adicional (V6) la cual presenta otra vía de entrada conectada a la muestra y una vía de salida conectada a la segunda bomba (B2) de tal manera que se permite que la muestra, el patrón o disolución portadora sean introducidos en el segundo subsistema de flujo.

5. Dispositivo para determinación de cantidad de etanol en bebidas alcohólicas de baja graduación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la bebida alcohólica de baja graduación contiene gas, estando el dispositivo caracterizado porque adicionalmente comprende un degasificador (4) destinado a eliminar las

burbujas de la bebida alcohólica de baja graduación y que a su vez comprende:

- una entrada del desgasificador (13) para que bebida alcohólica de baja graduación sin desgasificar llegue a un depósito del desgasificador (14) donde se forman burbujas,
- 5 - una primera salida del desgasificador (15) destinada a permitir la salida de gas desde el depósito del desgasificador (14), y
- una segunda salida del desgasificador (16) destinada a llevar la bebida alcohólica de baja graduación desgasificada al segundo subsistema de flujo mediante conexión de dicha segunda salida del desgasificador (16)
- 10 a la primera electroválvula (V1) o a la cuarta electroválvula (V4).

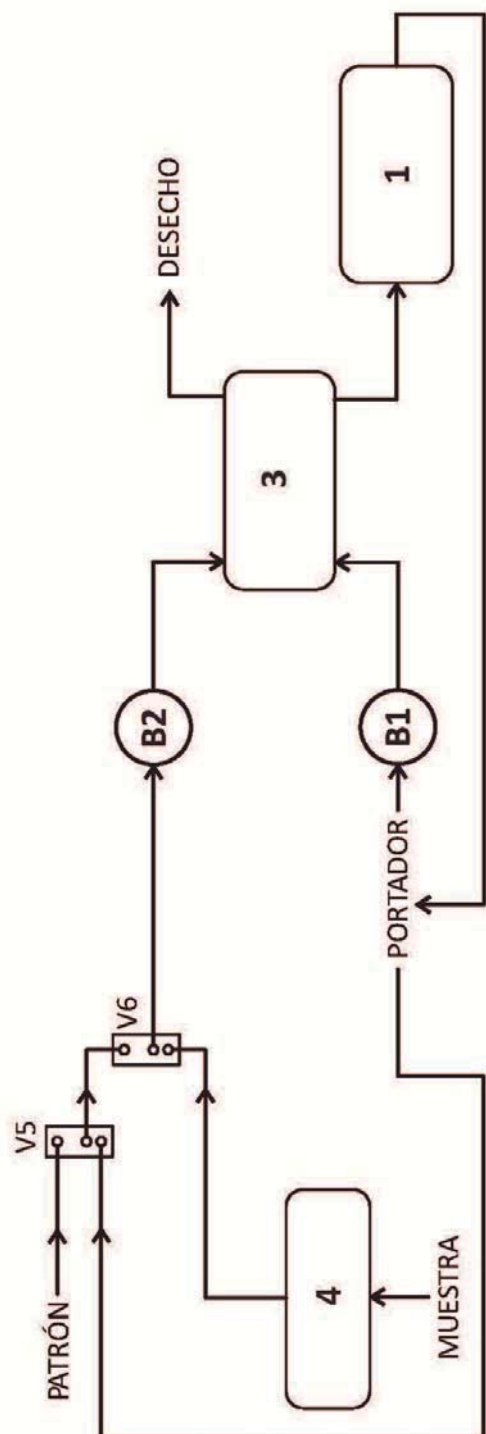


FIG. 1

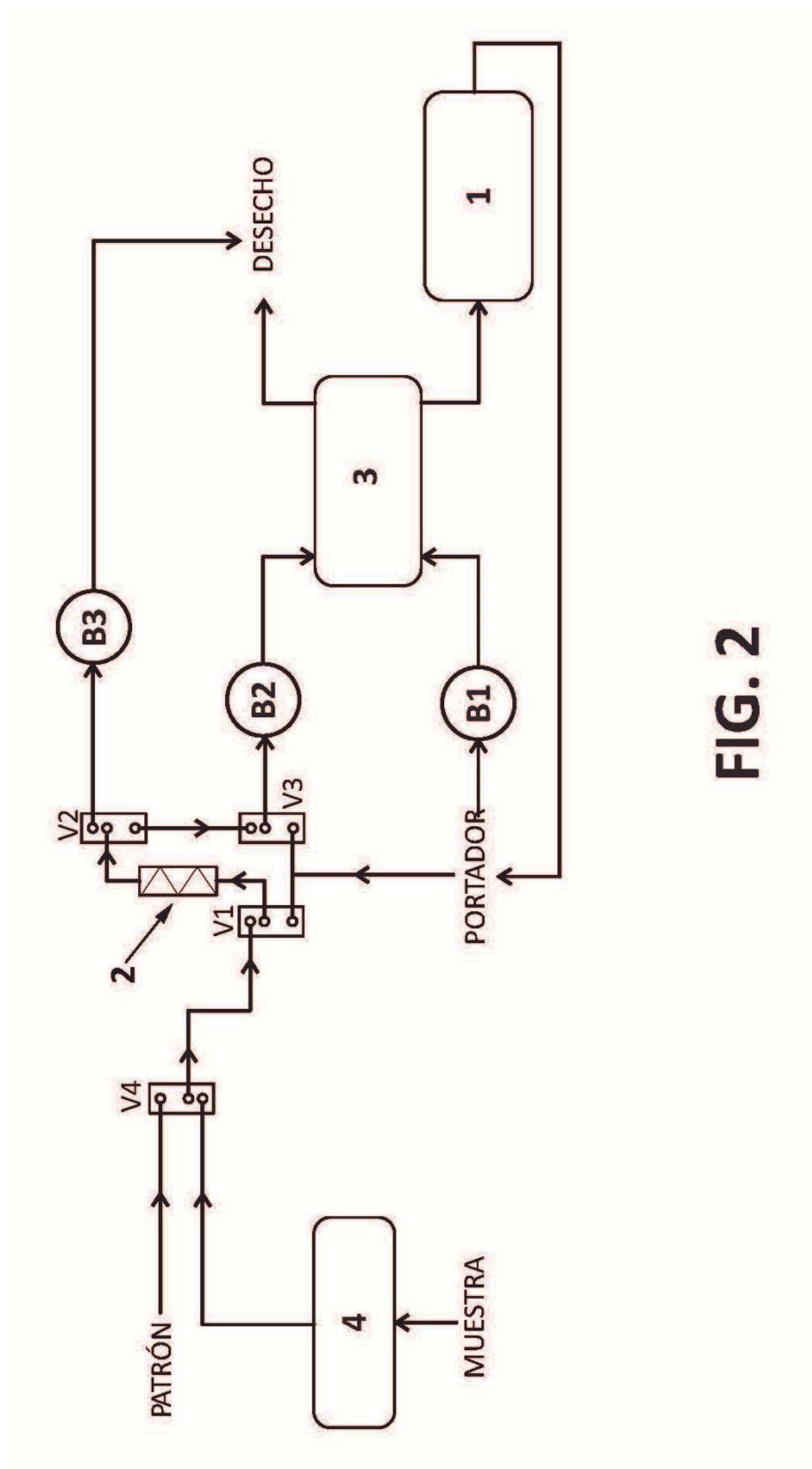


FIG. 2

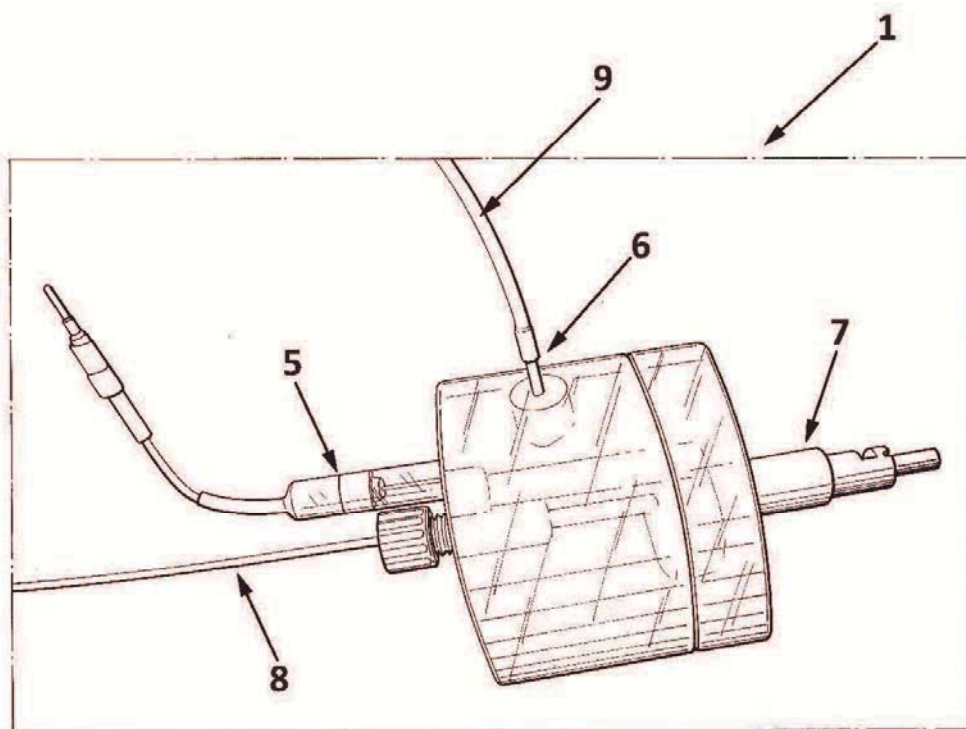


FIG. 3

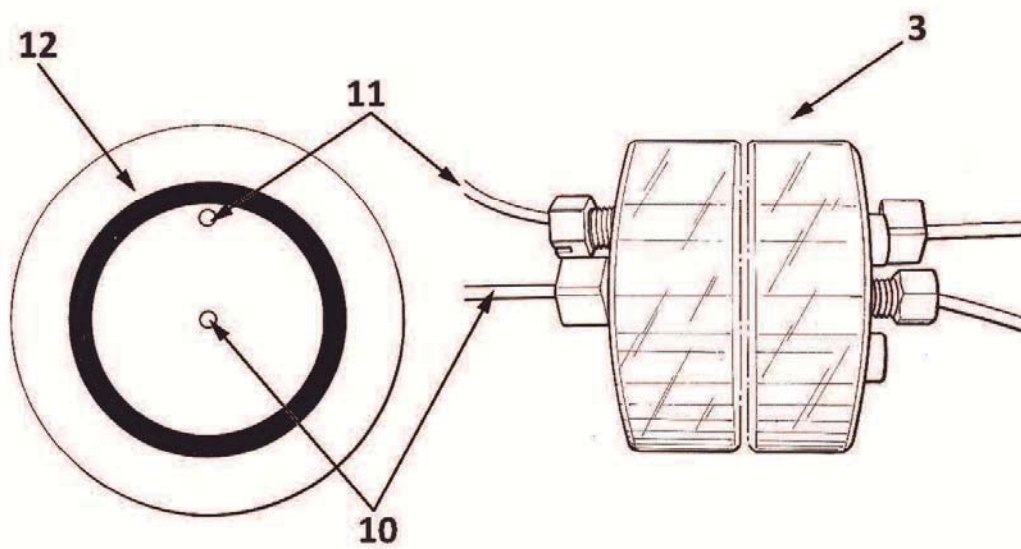
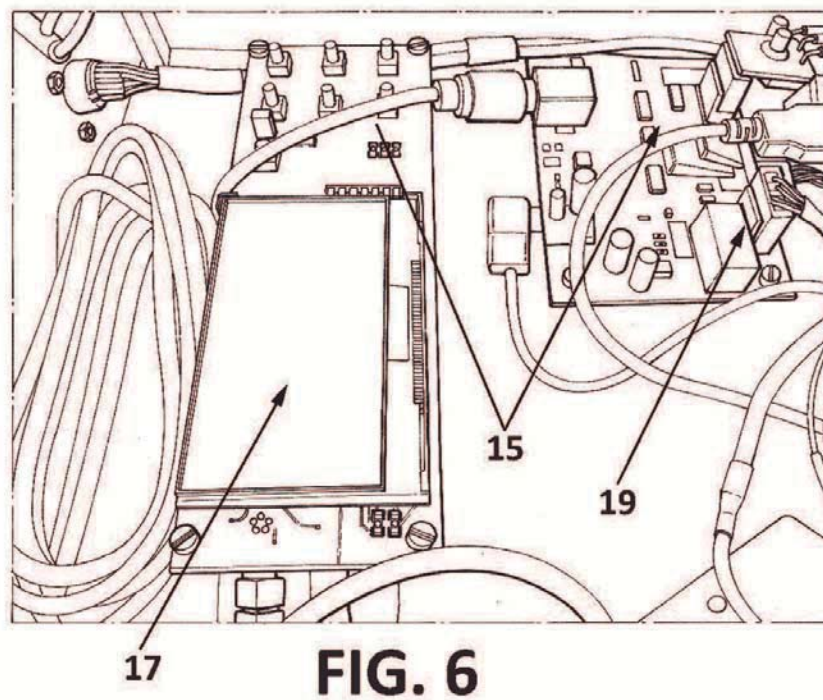
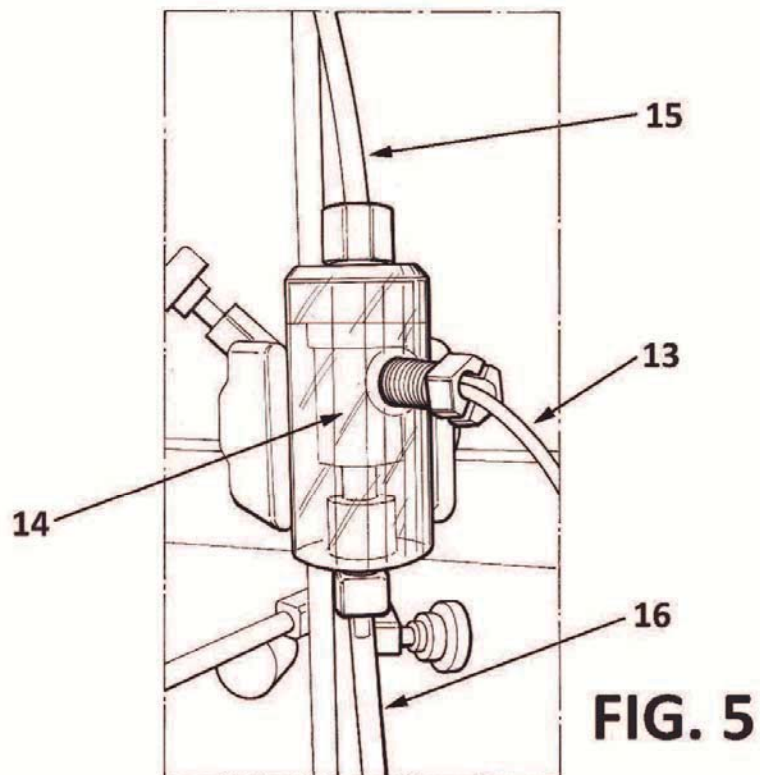


FIG. 4



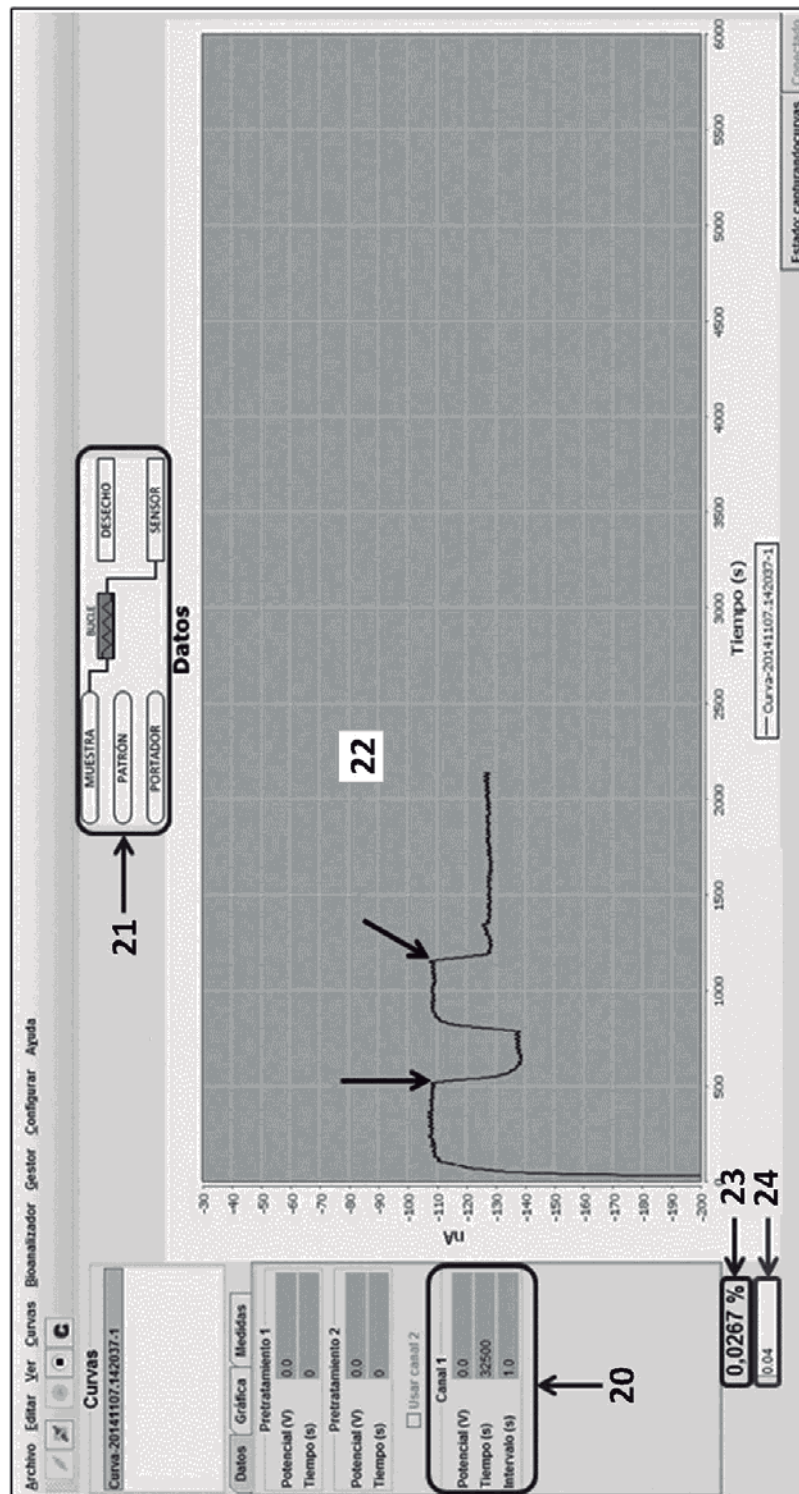
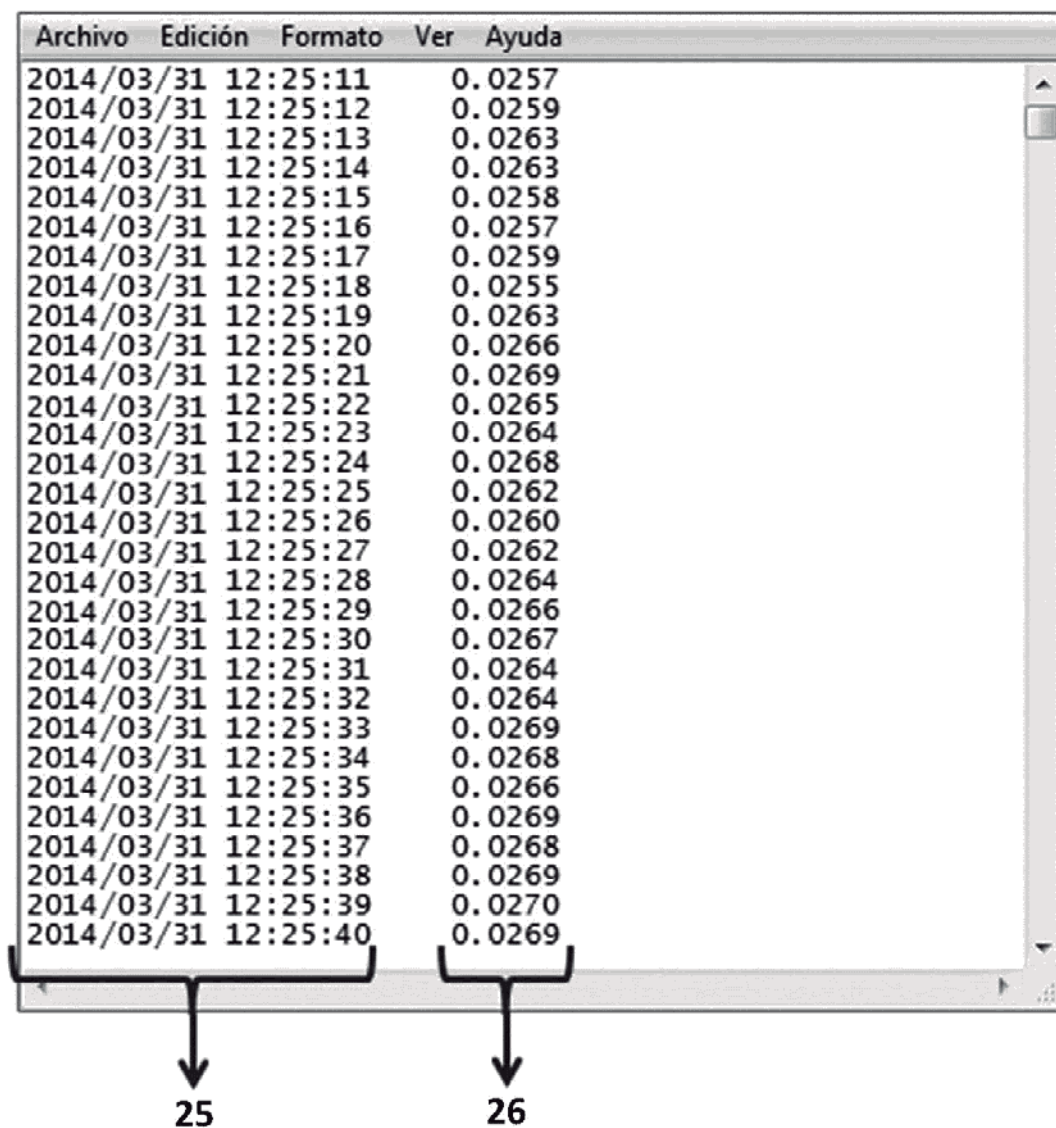


FIG. 7



Archivo	Edición	Formato	Ver	Ayuda
2014/03/31	12:25:11		0.0257	
2014/03/31	12:25:12		0.0259	
2014/03/31	12:25:13		0.0263	
2014/03/31	12:25:14		0.0263	
2014/03/31	12:25:15		0.0258	
2014/03/31	12:25:16		0.0257	
2014/03/31	12:25:17		0.0259	
2014/03/31	12:25:18		0.0255	
2014/03/31	12:25:19		0.0263	
2014/03/31	12:25:20		0.0266	
2014/03/31	12:25:21		0.0269	
2014/03/31	12:25:22		0.0265	
2014/03/31	12:25:23		0.0264	
2014/03/31	12:25:24		0.0268	
2014/03/31	12:25:25		0.0262	
2014/03/31	12:25:26		0.0260	
2014/03/31	12:25:27		0.0262	
2014/03/31	12:25:28		0.0264	
2014/03/31	12:25:29		0.0266	
2014/03/31	12:25:30		0.0267	
2014/03/31	12:25:31		0.0264	
2014/03/31	12:25:32		0.0264	
2014/03/31	12:25:33		0.0269	
2014/03/31	12:25:34		0.0268	
2014/03/31	12:25:35		0.0266	
2014/03/31	12:25:36		0.0269	
2014/03/31	12:25:37		0.0268	
2014/03/31	12:25:38		0.0269	
2014/03/31	12:25:39		0.0270	
2014/03/31	12:25:40		0.0269	

25

26

FIG. 8

Archivo	Edición	Formato	Ver	Ayuda
2014/04/14	13:29:53	40,0000	na	patrón
2014/04/14	13:34:01	15,0000	na	muestra medida 1
2014/04/14	13:38:08	15,0000	na	muestra medida 2
2014/04/14	13:42:29	17,0000	na	muestra medida 3
2014/04/14	13:46:26	43,0000	na	patrón
2014/04/14	13:50:35	15,0000	na	muestra medida 1
2014/04/14	13:54:44	15,0000	na	muestra medida 2
2014/04/14	13:58:58	16,0000	na	muestra medida 3
2014/04/14	14:03:03	14,0000	na	muestra medida 4
2014/04/14	14:06:59	44,0000	na	patrón
2014/04/14	14:11:09	15,0000	na	muestra medida 1
2014/04/14	14:15:14	16,0000	na	muestra medida 2
2014/04/14	14:19:27	18,0000	na	muestra medida 3
2014/04/14	14:23:41	41,0000	na	patrón
2014/04/14	14:27:49	14,0000	na	muestra medida 1
2014/04/14	14:31:59	14,0000	na	muestra medida 2
2014/04/14	14:36:17	14,0000	na	muestra medida 3
2014/04/14	14:40:42	15,0000	na	muestra medida 4
2014/04/14	14:44:48	17,0000	na	muestra medida 5
2014/04/14	14:48:44	46,0000	na	patrón
2014/04/14	14:52:42	44,0000	na	patrón
2014/04/14	14:56:48	15,0000	na	muestra medida 1
2014/04/14	15:00:54	16,0000	na	muestra medida 2
2014/04/14	15:05:10	15,0000	na	muestra medida 3
2014/04/14	15:09:16	17,0000	na	muestra medida 4
2014/04/14	15:13:20	44,0000	na	patrón
2014/04/14	15:17:26	14,0000	na	muestra medida 1
2014/04/14	15:21:34	16,0000	na	muestra medida 2
2014/04/14	15:25:31	41,0000	na	patrón
2014/04/14	15:29:37	15,0000	na	muestra medida 1
2014/04/14	15:33:44	14,0000	na	muestra medida 2
2014/04/14	15:37:50	13,0000	na	muestra medida 3
				0,0400 %
				0,0150 %
				0,0150 %
				0,0170 %
				0,0400 %
				0,0140 %
				0,0140 %
				0,0149 %
				0,0130 %
				0,0400 %
				0,0136 %
				0,0145 %
				0,0164 %
				0,0400 %
				0,0137 %
				0,0137 %
				0,0137 %
				0,0146 %
				0,0166 %
				0,0400 %
				0,0400 %
				0,0136 %
				0,0145 %
				0,0136 %
				0,0155 %
				0,0400 %
				0,0127 %
				0,0145 %
				0,0400 %
				0,0146 %
				0,0137 %
				0,0127 %

FIG. 9



②① N.º solicitud: 201631254

②② Fecha de presentación de la solicitud: 27.09.2016

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **G01N33/14** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	(DE PRADA et al.): "Graphite-Teflon composite bienzyme amperometric biosensors for monitoring of alcohols". Biosensors and Bioelectronics, Vol. 18, Nº 10, pags. 1279 – 1288. 01/01/2003 ISSN 0956-5663 DOI:10.1016/S0956-5663(03)00074-5	1-5
A	(KUMAR et al.): "Versatile automated continuous flow system (VersAFlo) for bioanalysis and bioprocess control". Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 161, Nº 1, pags. 855 – 861. 21/11/2011 ISSN 0925-4005 DOI: 10.1016/j.snb.2011.11.049	1-5
A	(LAPA et al.): "Development of a sequential injection analysis system for the simultaneous biosensing of glucose and ethanol in bioreactor fermentation". Food Chemistry, Vol. 81, Nº 1, pags. 141 - 146. 30/04/2003 ISSN 0308-8146 DOI:10.1016/S0308-8146(02)00395-3	1-5
A	(HANSEN et al.): "Flow Injection Analysis in Industrial Biotechnology". Wiley Encyclopedia of Industrial Biotechnology: Bioprocess, bioseparation, and cell technology. 2009 Manuscript ID: 2c1ed-d-08-0055 http://orbit.dtu.dk/files/4402557/Pre-print.pdf	1-5
A	(BLANCO et al.): "Design of a Low-Cost Portable Potentiostat for Amperometric Biosensors". IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference (IEEE CAT. NO. 06CH37714C) IMTC, pags. 690 – 694. 01/04/2006 ISBN 978-0-7803-9359-2	1-5

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
24.01.2018

Examinador
F. J. Olalde Sánchez

Página
1/4

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: 24.01.2018

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-5	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-5	SI
	Reivindicaciones	NO

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	"Graphite-Teflon composite bienzyme amperometric biosensors for monitoring of alcohols"	01.01.2003
D02	"Versatile automated continuous flow system (VersAFlo) for bioanalysis and bioprocess control"	21.11.2011
D03	"Development of a sequential injection analysis system for the simultaneous biosensing of glucose and ethanol in bioreactor fermentation"	30.04.2003
D04	"Flow Injection Analysis in Industrial Biotechnology"	2009
D05	"Design of a Low-Cost Portable Potentiostat for Amperometric Biosensors".	01.04.2006

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.

De acuerdo con el artículo 29.6 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/86 de Patentes se considera, preliminarmente y sin compromiso, que los objetos definidos por las reivindicaciones 1-5 cumplen aparentemente los requisitos de novedad en el sentido del artículo 6.1 de la Ley 11/86 de Patentes (LP), y de actividad inventiva en el sentido del artículo 8.1 LP, en relación con el estado de la técnica establecido por el artículo 6.2 de dicha Ley. En concreto,

La solicitud incluye una reivindicación independiente (reivindicación 1) que define un dispositivo (sistema) para la determinación de la cantidad de etanol en bebidas alcohólicas. La solicitud incluye reivindicaciones dependientes (reivindicaciones 2-5) que definen dispositivos adicionales.

Los documentos citados reflejan el estado de la técnica. Los documentos D01-D05 divulgaron sistemas aptos para la determinación en línea de la cantidad de etanol en bebidas alcohólicas controlados por microprocesador. D01, D03-D05 divulgaron sistemas específicos para la determinación del contenido en etanol que comprenden células de medida conectadas a detectores amperométricos. Todos ellos divulgaron subsistemas de flujo y de inyección dotados de bombas y válvulas. Ninguno de ellos divulgó, ni de su combinación deriva de un modo evidente, la estructura particular del sistema de inyección reivindicado con cuatro electroválvulas de tres vías, tres bombas peristálticas conectadas a los conductos de los sistemas de flujo de la manera reivindicada, que dirige las soluciones muestra y patrón hacia un bucle de medida con una unidad muestreadora conectada a la célula de medida.

Por tanto, el objeto definido por la reivindicación principal parece cumplir los requisitos de novedad y de actividad inventiva. Consecuentemente, por propia definición, los objetos definidos por las reivindicaciones dependientes también cumplen aparentemente dichos requisitos de novedad y actividad inventiva.