

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 787 004**

51 Int. Cl.:

**G01N 33/14** (2006.01)

**G01N 21/41** (2006.01)

**G01N 1/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.03.2016 PCT/US2016/025229**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.10.2016 WO16161091**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2016 E 16774182 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020 EP 3278072**

54 Título: **Método para medir niveles de carbonatación en bebidas en envase abierto**

30 Prioridad:

**03.04.2015 US 201514678258**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**14.10.2020**

73 Titular/es:

**PEPSICO, INC. (100.0%)  
700 Anderson Hill Road  
Purchase, NY 10577, US**

72 Inventor/es:

**BAKHAREV, ALEKSEY;  
MOISE, HERRIOT y  
ZHENG, MIN FENG**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 787 004 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método para medir niveles de carbonatación en bebidas en envase abierto

5 **Antecedentes**

Los niveles de dióxido de carbono en las bebidas pueden influir significativamente en el sabor y otras propiedades, tales como la sensación en boca. Por este motivo, los niveles de carbonatación se monitorizan cuidadosamente de manera habitual durante las operaciones de embotellado. Están disponibles comercialmente varios instrumentos para determinar la cantidad de dióxido de carbono en bebidas embotelladas. Una técnica habitual implica insertar una sonda a través del cierre de un envase sellado (por ejemplo, una lata o botella llena de bebida) y transferir una muestra del líquido a una cámara de medida. Después de cerrarse la cámara de medida, su volumen se expande mediante una membrana flexible o un inyector de tipo de pistón instalado de manera estanca a fluidos en la cámara. Luego se mide la presión de equilibrio establecida después de la expansión y la temperatura de la muestra. El contenido de dióxido de carbono puede calcularse entonces basándose en la ley de Henry. La patente estadounidense 6.874.351 de Bloder *et al.* describe un instrumento adaptado para tener en cuenta las cantidades disueltas de oxígeno y nitrógeno de modo que los niveles de dióxido de carbono pueden medirse de manera más exacta.

Aunque están disponibles técnicas de medición relativamente precisas de este tipo para medir los niveles de carbonatación en bebidas embotelladas, estas técnicas son inadecuadas para medir los niveles de carbonatación en bebidas en condiciones de atmósfera abierta, tales como bebidas presentes en un envase abierto o que se dispensan desde un equipo de fuente, por ejemplo. Las técnicas para medir los niveles de carbonatación en bebidas en envase abierto emplean generalmente un método denominado de "sacudida a mano", que implica colocar una muestra de líquido en un recipiente de medición y luego sacudirla para lograr una presión de equilibrio. El recipiente está equipado a menudo con un manómetro y un termómetro, cuyas lecturas pueden usarse para calcular los niveles de carbonatación. Tales técnicas son generalmente menos precisas y menos fiables que las técnicas mencionadas anteriormente usadas en relación con las bebidas embotelladas. Pueden introducirse errores en la medición no sólo a partir del equipo usado, sino también por parte de las personas que realizan las mediciones, incluyendo variaciones de las técnicas de un operador a otro. Sería deseable desarrollar un método para medir de manera más precisa y de manera más fiable los niveles de carbonatación en bebidas en envase abierto.

El documento DE 103 52 924 A1 describe un método y un dispositivo para el análisis de constituyentes en líquidos.

El documento US 4 910 996 A describe un aparato para medir la concentración de un constituyente de una disolución que contiene gas disuelto.

En el documento JP H0595772 A se describe un método de medición del contenido de dióxido de carbono de agua carbonatada proporcionada en un envase abierto.

40

**Sumario**

La presente invención proporciona un método de medición de los niveles de dióxido de carbono en una bebida en envase abierto, que comprende las etapas definidas en la reivindicación 1.

45

El instrumento de medición puede emplear varios principios diferentes para medir los niveles de dióxido de carbono. En una técnica, se expande el volumen de una cámara de medición y se mide la presión de equilibrio del volumen expandido. Basándose en la temperatura y la presión de equilibrio medidas, puede verificarse el nivel de dióxido de carbono de la muestra.

50

En otra técnica, un instrumento de medida puede usar una membrana selectiva para determinar los niveles de dióxido de carbono. La membrana es permeable al dióxido de carbono pero impermeable a otros gases (nitrógeno, oxígeno, etc.). Se mide la cantidad de dióxido de carbono que pasa a través de la membrana selectiva, tras lo cual puede determinarse la cantidad de dióxido de carbono presente en la muestra.

55

Aún otra técnica para medir los niveles de dióxido de carbono utiliza luz infrarroja (IR). En esta técnica, se hace pasar un rayo de luz IR a través de una muestra de líquido. Se mide el ángulo de refracción y, basándose en el ángulo de refracción medido, puede determinarse el nivel de carbonatación de la muestra.

60

Los métodos descritos en el presente documento permiten una precisión y una fiabilidad significativamente mayores en la medición de los niveles de carbonatación de bebidas en envase abierto en relación con las técnicas de sacudida a mano disponibles actualmente. Los métodos tal como se describen en el presente documento permiten el uso de instrumentos de medida más precisos útiles hasta la fecha sólo con bebidas embotelladas. Además, al evitar la necesidad de agitar (sacudir) manualmente la muestra de bebida para lograr una presión de equilibrio, las mediciones son más fiables y menos propensas a un error humano.

65

**Breve descripción de los dibujos**

Una comprensión más completa de la presente invención y ciertas ventajas de la misma pueden adquirirse haciendo referencia a la siguiente descripción detallada teniendo en cuenta los dibujos que se acompañan, en los que:

5 La figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra un método de medición de los niveles de dióxido de carbono en una bebida según una realización de la invención.

10 La figura 2 es un gráfico que ilustra una técnica para compensar los gases disueltos tales como oxígeno y nitrógeno durante la medición de los niveles de dióxido de carbono.

La figura 3 es una ilustración esquemática de una cámara de medida que puede usarse según una realización de la invención.

15 La figura 4 ilustra esquemáticamente una membrana selectiva que puede usarse para medir los niveles de dióxido de carbono según otra realización de la invención.

20 La figura 5 ilustra esquemáticamente un sensor de infrarrojos (IR) que puede usarse para medir los niveles de dióxido de carbono según aún otra realización de la invención.

La figura 6 es una vista isométrica de un recipiente de medición de carbonatación que puede usarse según una realización de la invención.

25 La figura 7 es una vista isométrica de un recipiente de medición de carbonatación con el cierre roscado retirado.

**Descripción detallada**

30 En general, los métodos descritos en el presente documento están adaptados específicamente para medir los niveles de carbonatación (dióxido de carbono) en una lata abierta, o una botella de plástico o vidrio abierta que puede haberse vuelto a cerrar con un cierre que puede volverse a sellar (por ejemplo, un tapón de rosca), o en una bebida dispensada desde un dispositivo de dispensación de fuente. En algunos casos, puede ser útil medir los niveles de carbonatación en una lata abierta para verificar una pérdida de carbonatación después de un/unos intervalo(s) de tiempo prescrito(s). También puede ser útil medir los niveles de carbonatación en una botella de refresco carbonatado (CSD) o agua carbonatada abierta que se ha vuelto a sellar después de un/unos intervalo(s) de tiempo prescrito(s) para medir cualquier pérdida de carbonatación. El término "envase abierto" y expresiones similares se refieren también a bebidas a granel tales como las dispensadas desde un equipo de fuente o similares. Los métodos descritos en el presente documento pueden usarse para medir los niveles de carbonatación de cualquier tipo de bebidas carbonatadas, incluyendo bebidas alcohólicas y no alcohólicas, por ejemplo, refrescos, bebidas de frutas, agua carbonatada, y similares.

40 Los métodos descritos en el presente documento pueden emplear instrumentos de medida de carbonatación disponibles comercialmente y un recipiente de carbonatación adecuado que puede estar adaptado para su uso junto con el instrumento particular usado. Los detalles de los instrumentos de medida de carbonatación y recipientes de carbonatación adecuados que puede usarse se comentan a continuación en el presente documento, aunque debe destacarse que la invención no se limita a los detalles del equipo particular ilustrado en el presente documento. En cambio, los principios expuestos en el presente documento pueden aplicarse a diversos tipos distintos de instrumentos de medida y recipientes de carbonatación, realizándose adaptaciones adecuadas, tal como pueda ser necesario, que resultarán evidentes para los expertos en la técnica tras leer la presente divulgación.

**50 Instrumento de medida de carbonatación**

Puede usarse una variedad de instrumentos de medida de carbonatación (en ocasiones denominados en el presente documento "instrumento de medida" o "instrumento") en relación con los métodos descritos en el presente documento. A continuación en el presente documento se comentarán tres categorías generales de instrumentos, aunque debe reconocerse que la invención no se limita a estos tipos particulares de instrumentos. Un primer tipo de instrumento de medida implica determinar los niveles de dióxido de carbono basándose en la ley de Henry, en el que se expande el volumen de una cámara de medición y se miden la presión de equilibrio y la temperatura de equilibrio del volumen expandido. Basándose en la presión de equilibrio, la temperatura de equilibrio medidas y el volumen conocido, puede verificarse el nivel de dióxido de carbono de la muestra.

60 En este tipo particular de instrumento, la cámara de medida puede expandirse para permitir que se mida la presión de equilibrio de una muestra en uno o más volúmenes expandidos. Un ejemplo de un instrumento de este tipo se describe en la patente estadounidense 6.874.351 de Bloder *et al.* Un instrumento de este tipo está disponible comercialmente de Anton Paar con el nombre comercial CarboQC®. El instrumento permite que se minimice el efecto que otros gases disueltos en un líquido de muestra (especialmente nitrógeno y oxígeno) tienen sobre el contenido de dióxido de carbono. Pueden verificarse las solubilidades y/o las presiones de saturación reales de los

gases individuales disueltos en el líquido de muestra y, por tanto, también pueden determinarse las cantidades de contenido de estos gases.

5 Cuando la muestra de líquido se expande en la cámara de medida, se forman una fase líquida y una fase gaseosa a partir de la fase líquida única original en la que todos los gases están disueltos. Debido a las muy diferentes solubilidades del dióxido de carbono, el oxígeno y el nitrógeno en el líquido de muestra, la proporción de las presiones parciales de los gases individuales en la fase gaseosa difiere sustancialmente de la proporción de las presiones de saturación de los gases disueltos en el líquido de muestra original (preexpandido). El principio general es que cuanto menor sea la solubilidad de un gas en un líquido, más disminuirá la presión parcial del gas disuelto en el líquido a medida que se aumenta el volumen.

15 Con el fin de determinar las cantidades de dos o más gases disueltos en el líquido de muestra, se implementan dos o más etapas de aumento. Después de cada una de las etapas de aumento de volumen, se miden cada una de la presión de equilibrio establecida entonces y la temperatura prevaeciente. A partir de los valores verificados se calculan las cantidades de contenido y, si se desea, también las solubilidades y/o las presiones de saturación de los componentes de los gases individuales. Como resultado de un aumento de volumen, basándose en las leyes de Henry y Boyle, se producen las siguientes presiones parciales en la fase gaseosa:

$$20 \quad p' = p/(1 + k/(L \cdot p_s))$$

$p'$  es la presión parcial de un gas después del aumento de volumen de la cámara de medida;

$p$  es la presión de saturación original del gas en el líquido;

$k$  es el factor de aumento de volumen;

$L$  es la solubilidad del gas en el líquido de muestra; y

$p_s$  es la presión normal (1 bar).

25 Usando el método de expansión de volumen de múltiples etapas descrito en la patente estadounidense 6.874.351 de Bloder *et al.*, también pueden determinarse las solubilidades del dióxido de carbono y/u otros gases disueltos en el líquido de muestra. Esto es particularmente importante cuando han de determinarse las cantidades de contenido de varios gases disueltos en el líquido de muestra y no se conocen con precisión las solubilidades de los gases individuales disueltos que van a determinarse en el propio líquido real. Este es a menudo el caso cuando el resto de la composición del líquido de muestra tiene un fuerte efecto sobre las solubilidades de los gases disueltos en el mismo. Por ejemplo, las solubilidades de los gases mencionados anteriormente en una bebida ácida pueden ser radicalmente diferentes de las de los mismos gases en agua pura.

30 Si un gas disuelto en el líquido de muestra está presente en una cantidad mucho mayor que todos los demás gases disueltos en el mismo, y si las solubilidades de los demás gases son sustancialmente menores y posiblemente incluso similares, estos otros gases pueden tratarse como un componente de un solo gas. Esto es ventajoso si, por ejemplo, además del contenido de dióxido de carbono de una muestra, sólo ha de determinarse el contenido de aire, por ejemplo, o si sólo ha de eliminarse el efecto de todos los demás gases disueltos en el contenido de dióxido de carbono verificado. En este caso, es posible usar en el sistema de ecuaciones para la "hipotética" solubilidad de los "demás" gases disueltos un valor medio ponderado de sus solubilidades reales.

40 Si, por ejemplo, sólo se buscan el contenido y la solubilidad del CO<sub>2</sub>, y el oxígeno y el nitrógeno sólo están disueltos en un pequeño grado, por medio de dos aumentos de volumen grandes en consecuencia, por ejemplo, del 10% y del 20%, el efecto del oxígeno y el nitrógeno puede suprimirse hasta el punto de que puede desestimarse y no son necesarias etapas de aumento de volumen específicas con el fin de tenerlo en cuenta. Debido a las solubilidades muy bajas del oxígeno y el nitrógeno, sus presiones parciales en la fase gaseosa disminuyen acusadamente como resultado de un aumento de volumen aumentado y ya no son significativas.

45 Puesto que la solubilidad de los gases en los líquidos depende en gran medida de la temperatura, aparte de mediciones de rutina con condiciones de temperatura que permanecen virtualmente constantes, puede ser aconsejable medir la temperatura del líquido de muestra e incluirla en los cálculos. Si el procedimiento implica sólo una cámara de medida en la que se realizan las etapas de aumento de volumen una después de la otra, se garantiza la constancia de las condiciones de medida de manera sencilla.

55 La figura 2 ilustra gráficamente el principio de la expansión de volumen múltiple con fines de eliminar la influencia del aire y/o el nitrógeno disueltos sobre el resultado de medida. El contenido de CO<sub>2</sub> se mide con dos expansiones de volumen diferentes de la cámara de medida, por ejemplo al 10% y al 30%. Si los dos resultados son idénticos, puede concluirse que no hay aire o nitrógeno disuelto presente y, por tanto, no se requiere ninguna corrección. Si está presente aire o nitrógeno disuelto, el segundo resultado será menor que el primero. La diferencia entre los dos resultados puede usarse entonces para calcular una corrección, eliminando así la influencia del aire o el nitrógeno disuelto sobre el resultado de medida.

En algunos ejemplos, puede usarse un inyector de tipo de pistón para aumentar el volumen de la cámara de medida. En otros ejemplos, una membrana deformable de manera reproducible, por ejemplo, compuesta por un elastómero o similares, puede usarse para expandir el volumen de la cámara de medida. Sin embargo, también pueden usarse otras técnicas para expandir el volumen de la cámara de medida, siempre que esa estanqueidad a fluidos se mantenga durante la(s) expansión/expansiones de volumen. Además de realizar mediciones de presión de equilibrio tal como se describió anteriormente, también pueden usarse sensores de gas selectivos para determinar el contenido de los gases individuales disueltos en el líquido.

Si se desea, puede usarse un transductor ultrasónico con regulación de potencia para favorecer efectos de cavitación al tiempo que se ocasiona el establecimiento deseado de la presión de equilibrio en la cámara de medida. La cantidad de energía ultrasónica usada puede adaptarse para el líquido particular analizado.

En uso, la cámara de medida estanca a fluidos puede llenarse completamente con el líquido de muestra y cerrarse de manera estanca a fluidos. Puede usarse una región parcial del límite o la pared de su espacio interior para cambiar el volumen del espacio interior de la misma. La posición y/o la geometría de superficie de la región parcial se varían, al tiempo que se mantiene totalmente la estanqueidad a fluidos. Cuando se usa una membrana como la región parcial, inicialmente puede situarse en una posición habitual y una geometría habitual. La membrana puede moverse, y/o deformarse, hasta al menos una posición de ubicación y/o una geometría de superficie definidas, cuyo efecto es producir un aumento del volumen del espacio interior de la cámara de medida correspondiente en cada caso a un factor de aumento de volumen ajustable. Si dos o más gases disueltos en el líquido han de determinarse de manera selectiva, una región parcial del límite o la pared de espacio interior de la cámara de medida puede ser variable en su posición y/o geometría de superficie de tal manera que pueda moverse, y/o deformarse, hasta al menos dos posiciones de ubicación y/o geometrías de superficie definidas diferentes entre sí.

Otro ejemplo no limitativo de un dispositivo de medición de carbonatación que emplea pistones para crear una expansión de volumen de la muestra se describe en la patente estadounidense 4.726.769 de Wieland *et al.*

La figura 3 ilustra esquemáticamente un dispositivo 60 de medición de carbonatación que tiene una válvula 64a de entrada para entregar una muestra al interior de una cámara 65 de medida. El volumen de la cámara 65 de medida puede expandirse mediante el accionamiento de un pistón 63. Una válvula 62 de flujo permite la regulación del flujo de muestra al interior de la cámara 65 de medida. Después de completar las mediciones, la muestra se descarga desde la cámara 65 de medida a través de una válvula 64b de salida.

Un segundo tipo de instrumento de medida que puede usarse implica una membrana selectiva, en particular una que es permeable al dióxido de carbono pero impermeable a otros gases. Después de separar el dióxido de carbono del líquido y los componentes gaseosos restantes en la muestra, puede usarse un dispositivo adecuado para determinar el nivel de dióxido de carbono. Por ejemplo, un tipo de dispositivo disponible de Hach Orbisphere emplea la conductividad térmica para medir la cantidad de CO<sub>2</sub> que permea a través de una membrana selectiva. La membrana selectiva actúa como un filtro para separar el dióxido de carbono de la muestra y generar un permeado rico en CO<sub>2</sub>, tal como se muestra esquemáticamente en la figura 4. Dos características principales dictan el rendimiento de la membrana: la permeabilidad (el flujo de un gas específico a través de la membrana) y la selectividad (la preferencia de la membrana de dejar pasar una especie de gas y no otra). Hay varios mecanismos posibles para la separación de membrana, que incluyen difusión de Knudsen, tamizado molecular, separación por disolución-difusión, difusión superficial y condensación capilar. El tamizado molecular y la difusión de disolución son los principales mecanismos para la mayoría de membranas de separación de gases. La separación de Knudsen se basa en moléculas de gas que pasan a través de poros de membrana lo suficientemente pequeños como para impedir una difusión en masa. La separación se basa en la diferencia en la trayectoria media de las moléculas de gas debido a colisiones con las paredes de los poros, lo que está relacionado con el peso molecular. Específicamente, la selectividad para cualquier par de gases se determina mediante la razón inversa de la raíz cuadrada de su peso molecular. Para la separación de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, por ejemplo, la difusión de Knudsen predice una selectividad de menos de la unidad.

El tamizado molecular se basa en la exclusión por tamaños para separar mezclas de gases. Los poros dentro de la membrana tienen un tamaño controlado en relación con el diámetro cinético (de tamizado) de la molécula de gas. Esto permite la difusión de gases más pequeños una tasa mucho más rápida que moléculas de gas más grandes. En este caso, la selectividad de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> es mayor que la unidad, ya que el CO<sub>2</sub> tiene un diámetro cinético más pequeño que el N<sub>2</sub>. La difusión superficial es la migración de gases adsorbidos a lo largo de las paredes de poro de membranas porosas. La tasa de difusión superficial se determina por el nivel de interacción entre los gases adsorbidos y la superficie de los poros. Por tanto, las moléculas difunden a lo largo de las paredes de los poros en relación con la fuerza de esta interacción, y la separación se logra principalmente por la diferencia en el grado de esta interacción para los gases individuales. Una extensión de la difusión superficial es cuando la presión de vapor pasa a ser baja, el gas adsorbido puede experimentar una condensación parcial dentro de los poros. Este componente condensado difunde con mayor rapidez a través del poro que los gases, provocando la separación del gas condensable. Esto se conoce como condensación capilar.

Las membranas poliméricas son generalmente no porosas y, por tanto, la permeación de gases a través de las mismas se caracteriza por el mecanismo de disolución-difusión. Este se basa en la solubilidad de gases específicos dentro de la membrana y su difusión a través de la matriz de membrana densa. Por tanto, la separación no sólo depende de la difusión sino que también se basa en la interacción fisicoquímica entre las diversas especies de gases y el polímero, lo que determina la cantidad de gas que puede acumularse en la matriz polimérica de membrana.

Un tercer tipo de instrumento de medida que puede usarse implica hacer pasar un haz de luz infrarroja (IR) a través de una muestra de líquido y medir el ángulo de refracción para determinar el nivel de carbonatación de la muestra. La absorción de radiación infrarroja en un gas se produce a los niveles atómico y molecular. En el caso del CO<sub>2</sub>, la estructura molecular poliatómica determina los modos de excitación de fotones y las tasas de intercambio de energía y, por tanto, las longitudes de onda a las que se produce una absorción de energía óptica. Puesto que este efecto de absorción se produce al nivel molecular, la absorción de radiación infrarroja a lo largo de una trayectoria de transmisión dado depende del número de moléculas presentes. La cantidad de absorción a 4,26 micrómetros es directamente proporcional a la fracción molecular de CO<sub>2</sub> presente. Además, puesto que la presión y la temperatura afectan a la densidad del gas, la absorción también depende de la presión y la temperatura a las que se realizan las mediciones de absorción de infrarrojos.

Estos fenómenos de absorción óptica selectiva tienen aplicación como método para determinar la presencia y la cantidad de los componentes gaseosos disueltos en líquido. Por ejemplo, una técnica de detección de CO<sub>2</sub> básica de uso habitual emplea una fuente de radiación infrarroja (normalmente una lámpara incandescente) y un detector de infrarrojos (normalmente un fotodiodo semiconductor) en una cámara cerrada en la que se introducen muestras de gas para pruebas. Se usa un filtro de interferencia de banda estrecha como la ventana óptica del detector de fotodiodo para hacer que sea selectivo sólo para la longitud de onda de absorción de 4,26 micrómetros. Para una longitud de la trayectoria óptica dada en la cámara de prueba, la salida de fotodetector puede calibrarse usando mezclas de gases que tienen una concentración de gas CO<sub>2</sub> conocida para proporcionar un instrumento útil para detectar CO<sub>2</sub> disuelto en muestras de líquido. La sensibilidad básica de esta disposición depende de la precisión del filtro de interferencia para minimizar la cantidad de radiación infrarroja no relacionada con la absorción de CO<sub>2</sub> que llega al detector, la longitud de la trayectoria óptica que contiene las moléculas de CO<sub>2</sub>, la estabilidad de luminancia de la fuente de radiación infrarroja y la estabilidad de la respuesta de detección del detector de fotodiodo. Otros factores que pueden afectar a la sensibilidad y la exactitud de calibración del método incluyen un posible flujo turbulento en la muestra de gas que pasa a través de la cámara de prueba, el envejecimiento de la fuente de radiación infrarroja y el detector y una acumulación de contaminación en las ventanas ópticas de la fuente y el detector.

Un ejemplo de un instrumento de medida basado en IR se muestra esquemáticamente en la figura 5. El sensor 100 de CO<sub>2</sub> de IR compensado tiene dos trayectorias ópticas pero sólo una única fuente 102 de radiación IR y un único detector 103 de radiación IR. Un par de filtros 106a y 106b de interferencia óptica fijos en combinación con una cuchilla 108 óptica logran mediciones separadas e independientes a 4,26 micrómetros (longitud de onda de atenuación por gas) y a 3,9 micrómetros (longitud de onda de referencia). Al normalizar la medición de absorción de 4,26 micrómetros con la medición de 3,9 micrómetros, se compensan los efectos de envejecimiento en la fuente 102 de IR y en el detector 103 y, hasta cierto punto, los efectos de la contaminación de las ventanas ópticas.

La muestra puede introducirse mediante una entrada 101 en la cámara 101 y hacerse pasar a través de la salida 101b después de la medición. La cámara 101 puede ser generalmente de forma tubular y tener un área de sección transversal circular. Los elementos interiores, concretamente la lente 105 colimadora, los filtros 106a y 106b, la cuchilla 107 y la lente 108 de enfoque, pueden realizarse con forma circular para adecuarse generalmente al diámetro interno de la cámara 101. La lente 105 colimadora colima la radiación infrarroja procedente de la fuente 102. La lente 108 de enfoque enfoca la radiación en el detector 103. Las lentes 105 y 108 son normalmente lentes de zafiro o germanio.

Cuando la cámara 101 es cilíndrica, los filtros 106a y 106b pueden tener cada uno una geometría semicircular. Un filtro filtra una primera mitad de la sección transversal de la radiación colimada a lo largo de la longitud de la cámara 101 y el otro filtro filtra la otra mitad de la sección transversal de la radiación colimada. Un filtro es selectivo para una longitud de onda de 3,9 micrómetros y el otro es selectivo para una longitud de onda de 4,26 micrómetros. El efecto de los filtros 106a y 106b consiste en dividir la trayectoria de radiación por la mitad, de modo que una mitad comprende la radiación de longitud de onda de 4,26 micrómetros y la otra mitad comprende la radiación de longitud de onda de 3,9 micrómetros.

Las cuchillas 107a y 107b cortan la radiación que pasa a través de los filtros 106a y 106b, respectivamente. La geometría de las cuchillas 107a y 107b se adecúa a la geometría de los filtros 106a y 106b, de tal manera que cada cuchilla tiene una geometría semicircular. Las cuchillas 107a y 107b actúan como obturadores alternos para bloquear y dejar pasar la radiación transmitida a través de los filtros 106a y 106b. Funcionan secuencialmente de tal manera que el detector 103 recibe secuencial y periódicamente una señal de referencia desde el filtro 107a y una señal atenuada por CO<sub>2</sub> desde el filtro 107b (o viceversa).

Las cuchillas 107a y 107b pueden implementarse con dispositivos de cristal líquido (LCD), tal como una cuchilla de cristal líquido de dos secciones. Puede usarse una disposición de LCD de tal manera que su parte superior se usa para cortar la radiación procedente del filtro 106a y su parte inferior se usa para cortar la radiación procedente del filtro 106b. Por tanto, las dos partes pueden hacerse funcionar independientemente.

5 Pueden usarse dispositivos de procesamiento y conjunto de circuitos electrónicos convencionales (no mostrados) para controlar las cuchillas 107a y 107b y para normalizar la señal de 4,26 micrómetros mediante la señal de 3,9 micrómetros. La atenuación de la señal a través de la cuchilla 107b depende de la cantidad de CO<sub>2</sub> presente en la trayectoria óptica dentro de la cámara 101. Otros detalles del sensor de CO<sub>2</sub> de IR se dan a conocer en la patente estadounidense 6.969.857 concedida a Owen.

#### Recipiente de medición de carbonatación

15 Puede usarse un recipiente de carbonatación adecuado para recoger la bebida en envase abierto y proporcionársela al instrumento de medida de carbonatación en un estado apropiado para su análisis. El recipiente de carbonatación debe configurarse generalmente para preservar el estado del líquido con gases disueltos en el mismo, y tener un cierre adecuado (por ejemplo, un tapón roscado o similares) para evitar que escapen gases de la muestra y para evitar que cualquier gas del ambiente pase a estar disuelto en la muestra de líquido.

20 Las figuras 6 y 7 ilustran un ejemplo de un recipiente 50 de carbonatación que puede usarse. El recipiente 50 es una versión modificada de un recipiente de carbonatación disponible comercialmente de TapRite (n.ºs de pieza 2701-16A y 2701-15). El recipiente 50 de carbonatación tiene un envase 56 generalmente cilíndrico para contener un volumen de la bebida y un cierre 54 que puede sujetarse para formar un volumen cerrado de manera estanca a fluidos. El recipiente, tal como está disponible comercialmente, tiene tres aberturas en el tapón 54 roscado a través de las cuales se alojan medidores (no mostrados). En la versión modificada representada en la figura 6, las tres aberturas están cerradas de manera sellada con las cubiertas 52a - 52c. Otra modificación es que está formada una abertura en aproximadamente el centro del cierre 54 a través de la cual se coloca una válvula 53. La válvula 53 permite la inserción de una sonda (no ilustrada) en el volumen cerrado para extraer una muestra del envase 56, al tiempo que por lo demás se mantienen unas condiciones de estanqueidad a fluidos. Tal como se muestra en la figura 7, el cierre 54 puede sujetarse al cuerpo 56 de envase enroscándose sobre las roscas 55. Puede proporcionarse una arandela 51 para favorecer adicionalmente un entorno estanco a fluidos.

35 Una modificación adicional realizada en relación con el recipiente disponible comercialmente es que la forma de la parte 58 inferior del recipiente 50 puede modificarse de modo que la parte 58 inferior encaja en el receptáculo de un dispositivo de transferencia de muestra que está usándose. Por ejemplo, si un dispositivo de transferencia de muestra está configurado para recibir una lata de 12 oz. de tamaño habitual, la parte 58 inferior del recipiente 50 de carbonatación puede tener una forma correspondiente a la parte inferior de una lata de 12 oz. de tamaño habitual de modo que el recipiente 50 puede recibirse en el receptáculo del dispositivo de transferencia de muestra.

40 Aunque se ilustra un cerramiento 54 roscado, pueden usarse otros medios adecuados cualesquiera para sujetar el cierre, tales como un fiador u otro tipo de mecanismo de bloqueo. Muy a menudo, se transfiere una muestra de la bebida desde su envase existente (o directamente desde un dispositivo de dispensación de fuente) hasta el recipiente 50. Sin embargo, si se desea, la bebida junto con su envase existente (por ejemplo, un vaso desechable con o sin una tapa) pueden colocarse juntos en el recipiente 50. En esta situación, la sonda se insertará a través de la válvula 53 y a través de la tapa del vaso desechable (si está presente) para que entre en contacto con la bebida.

50 Además, aunque se ilustra que la abertura para recibir la válvula 53 está centrada con respecto a la superficie superior del cerramiento 54, debe reconocerse que son posibles diversas configuraciones distintas, incluyendo situar la abertura en una ubicación del cerramiento 54 distinta del centro de la superficie superior. La abertura puede situarse en cualquier ubicación siempre que permita una transferencia apropiada de la muestra de líquido.

Puede usarse un envase para baño pequeño (no ilustrado) que contiene una mezcla de hielo/agua, u otro tipo adecuado de intercambiador de calor, para enfriar el recipiente de carbonatación. Enfriar la muestra de bebida puede ser ventajoso para preservar la mayor cantidad posible de CO<sub>2</sub> disuelto en el volumen de muestra.

#### Dispositivo de transferencia de muestra

60 Uno de los retos que se presentan cuando se miden los niveles de carbonatación, especialmente con respecto a bebidas en envase abierto, es que la transferencia muestra conlleva los riesgos de la pérdida de dióxido de carbono y/o la disolución de los gases externos en la muestra de líquido. Para minimizar estos riesgos, es ventajoso transferir muestras usando un sistema de llenado diseñado para impedir la transferencia de gas hasta y desde la muestra de líquido. Aplicar gas a presión al espacio de cabeza del envase, por ejemplo, reduce el riesgo de pérdida de CO<sub>2</sub> de la muestra. Un ejemplo de un dispositivo disponible comercialmente que puede usarse es un dispositivo de perforación y llenado (PFD), disponible de Anton Paar. El PFD tiene una sonda (no ilustrada) que se inserta a través de la válvula 53 del recipiente de carbonatación. Se transfiere una muestra de la bebida usando un gas inerte comprimido, de tal manera que la cantidad de gas disuelto tal como dióxido de carbono y oxígeno no se ve afectada

durante la transferencia.

### Ejemplo 1

- 5 El siguiente ejemplo se proporciona con fines ilustrativos y no debe considerarse limitativo del alcance de la presente invención. Con referencia al diagrama de flujo mostrado en la figura 1, este ejemplo ilustra un método de medición de los niveles de carbonatación en latas de refresco abiertas usando el instrumento CarboQC de Anton Paar descrito anteriormente equipado con un dispositivo de perforación y llenado (PFD).
- 10 Inicialmente, debe comprobarse el flujo de muestra. Con referencia a la figura 3, el flujo a través de la cámara 65 de medida debe ser tal que se consuman aproximadamente 150 ml de muestra cuando el tiempo de llenado se fija en aproximadamente 30 segundos. La velocidad de flujo puede ajustarse girando la válvula 62 de flujo en sentido horario para un flujo de muestra disminuido y en sentido antihorario para uno aumentado. Unas velocidades de flujo considerablemente menores o mayores pueden provocar mediciones erróneas debido a un remanente de muestra o a burbujas de gas en la cámara 65 de medida. La velocidad de flujo debe ajustarse, según sea necesario, antes de iniciar las pruebas pero no es necesario comprobarla antes de cada operación. El volumen de lavado mínimo debe ser al menos de 150 ml, 100 ml para muestras idénticas. El tiempo de lavado mínimo no debe ser inferior a 20 segundos ni superior a 35 segundos.
- 15
- 20 Puede usarse un vaso de precipitados o una probeta para comprobar la velocidad de flujo de la siguiente manera. Se inserta el conector de tubo flexible en T del tubo 64b flexible de salida de muestra en un vaso de precipitados que se ha llenado con al menos 150 ml de agua desionizada. Se selecciona el menú "*instrument > rinse*" ("instrumento > aclarar") y se fija el tiempo de aclarado en 30 segundos. Se sitúa la válvula 62 de flujo en aproximadamente el 10% de flujo, es decir, cerca de la posición de flujo mínimo. Se lleva a cabo una medición tal como se describe a continuación. Se comprueba el volumen de líquido consumido (debe ser 150 ml). Si el volumen no está en el intervalo requerido, se abre o se cierra ligeramente la válvula 62 de flujo o se ajusta el tiempo de aclarado y se repiten estas etapas hasta que el volumen esté dentro del intervalo requerido.
- 25
- 30 Puede usarse una botella marcada para comprobar la velocidad de flujo de la siguiente manera. Se realizan unas marcas de volumen "0" y "150 ml" en una botella de PET transparente de 0,5 l (16 oz.) o un tamaño similar. Se usa agua y una probeta o una balanza para colocar correctamente estas marcas en la botella. Se llena la botella hasta la marca "0" con agua desionizada y se cierra. Se inserta la botella en el PFD. Se selecciona el menú "*instrument > rinse*" ("instrumento > aclarar") y se fija el tiempo de aclarado en 30 segundos. Se sitúa la válvula 62 de flujo en aproximadamente el 10% de flujo, es decir, cerca de la posición de flujo mínimo. Se lleva a cabo una medición tal como se describe a continuación. Se comprueba el volumen de líquido consumido (debe ser 150 ml). Si el volumen no está en el intervalo requerido, se abre o se cierra ligeramente la válvula 62 de flujo o se ajusta el tiempo de aclarado y se repiten estas etapas hasta que el volumen esté dentro del intervalo requerido.
- 35
- 40 Puede usarse un pesaje para comprobar la velocidad de flujo de la siguiente manera. Se pesa una botella o lata de bebida llena y se toma nota del peso. Se inserta el paquete en el PFD. Se selecciona el menú "*instrument > rinse*" ("instrumento > aclarar") y se fija el tiempo de aclarado en 30 segundos. Se sitúa la válvula 62 de flujo en aproximadamente el 10% de flujo, es decir, cerca de la posición de flujo mínimo. Se lleva a cabo una medición tal como se describe a continuación. Se retira el paquete del PFD y se pesa de nuevo. El peso debe haber disminuido 150 g.
- 45

### Procedimiento de medición

- 50 Cuando se recoge la muestra de carbonatación del sistema en el recipiente de carbonatación, debe reconocerse que el procedimiento de transferencia puede tener un impacto sobre la lectura de carbonatación. El método para recoger la muestra del sistema debe estar normalizado para ese sistema para garantizar lecturas coherentes. Es deseable llenar de muestra hasta la parte superior del envase. Después de que la muestra se recoge en el recipiente de carbonatación, se manipula el recipiente de carbonatación con mucho cuidado cuando se mueve al PFD para reducir cualquier impacto sobre la carbonatación.
- 55 Se comienza preparando un baño de hielo/agua pequeño. Se coloca la parte inferior del recipiente de carbonatación en el baño de hielo/agua durante al menos 10 minutos.
- 60 Se mueve el tubo de muestra del PFD a la posición más alta. Se empuja el protector de seguridad hacia arriba completamente. Se retira el adaptador de botella de PET. Se ajusta la posición del cabezal de perforación, si es necesario. Se recupera la parte inferior del recipiente de carbonatación del baño de hielo. Se sacude la parte inferior del recipiente de carbonatación para eliminar el agua que queda. Se adquiere una muestra de carbonatación del sistema que está midiéndose. Se coloca la parte inferior del recipiente de carbonatación sobre una superficie nivelada y se enrosca firmemente el tapón. Se inserta el recipiente de carbonatación en el PFD (la parte inferior debe encajar perfectamente en la muesca). Se empuja el protector de seguridad hacia abajo hasta que se engancha el pasador de seguridad. Se mantiene el protector de seguridad abajo y se tira de la palanca de activación. Se hace descender el tubo de muestra del PFD al interior del recipiente de carbonatación hasta que esté aproximadamente a
- 65

## ES 2 787 004 T3

1/4" de la parte inferior del recipiente de carbonatación (se evita tocar la parte inferior) y luego se asegura el tubo de muestra.

5 A continuación, se selecciona el método apropiado en el instrumento de medida de carbonatación para la muestra que está sometiendo a prueba (por ejemplo, refresco azucarado, refresco dietético, etc.). Los diferentes métodos tienen en cuenta la diferente solubilidad del dióxido de carbono en diferentes bebidas. Pueden crearse métodos a medida para tener en cuenta la distribución de dióxido de carbono entre el gas de espacio de cabeza y el líquido presente en botellas o latas.

10 Se pulsa <Start> (<Inicio>) para comenzar la medición. La cámara de medida se aclara en primer lugar y se llena con 150 ml de la nueva muestra. Se inspecciona visualmente la cámara de medida para garantizar un flujo de muestra libre de burbujas. Si las burbujas no desaparecen después de aproximadamente 15 segundos, el filtro puede requerir limpieza. Se comprueba la presión del suministro de gas comprimido. Debe ser de  $6 \pm 0,5$  bar relativos ( $87 \pm 7$  psi).

15 Una vez que el aclarado ha terminado, comenzará el análisis. El pistón se moverá hacia abajo hasta una primera parada y luego hasta una segunda parada con el agitador en funcionamiento continuo. Si la muestra tiene un alto contenido de partículas (por ejemplo, pulpa), el tamiz del filtro tiende a obstruirse. Esto puede tender a hacer descender la presión en la cámara de medida. Se comprueba la presión durante el llenado de muestra. Cuando se usa un PFD, la presión no debe llegar a estar por debajo de 5 bar (70 psia). Si el tamiz está completamente obstruido, se forman burbujas y espuma en el tubo flexible entre el filtro y la cámara de medida y en la propia cámara de medida.

25 Se esperan aproximadamente 90 segundos hasta tener el resultado de medición. El resultado de medición se visualizará, se almacenará en la memoria y, si se desea, se imprimirá. El pistón se moverá entonces hacia arriba, pero la cámara de medida permanecerá cerrada.

30 En el PFD, se mueve el tubo de muestra hacia arriba a la posición más alta y se asegura. Se empuja la palanca de activación para desenergizar el sistema. Se mueve el protector de seguridad hacia arriba a la posición más alta y se retira el recipiente de carbonatación. Opcionalmente, se comprueba con una balanza si se tomó la cantidad correcta de muestra de la botella o lata.

35 Si no han de realizarse mediciones adicionales, se limpia el sistema. Si el instrumento no está en uso durante más de 30 minutos después de la última medición de muestra, se aclara el instrumento con agua desionizada. Las comprobaciones de punto cero regulares con agua desionizada ayudan a garantizar una funcionalidad apropiada del instrumento. Una comprobación de punto cero llevada a cabo con agua desionizada debe ser de  $0 \rho 0,02$  en volumen ( $0 \pm 0,03$  g/l). Si la comprobación y el ajuste de punto cero se llevan a cabo con agua que contiene CO<sub>2</sub>, la consecuencia será un desfase injustificado.

40 Sólo deben transferirse muestras equilibradas para transferencia a la cámara de medida. Si las muestras no se equilibran (se agitan) antes del análisis, la consecuencia podría ser resultados erróneos o una repetibilidad deficiente.

45 La presión de llenado visualizada en el visualizador del CarboQC debe ser de 5,5 a 6 bar relativos (de 79 psi a 87 psi) y la cámara de medida debe llenarse sin burbujas. Unas presiones de muestra demasiado bajas durante el llenado de muestra pueden producir burbujas en la cámara de muestra. Como consecuencia, el volumen inicial incluirá burbujas de gas, ofreciendo por tanto resultados incorrectos.

50 La tabla 1 a continuación presenta datos de validación de un único laboratorio y de múltiples laboratorios basados en un refresco en lata de la marca Pepsi®. En el caso de múltiples laboratorios con latas, con un volumen de gas promedio de 3,6 y DER al 2% del 1% (medido mediante un procedimiento de CarboQC convencional, TM200.082), se debe esperar que las carbonataciones medidas mediante este procedimiento (AMS-001) tengan un volumen de gas promedio de 3,4 con DER al 2% del 2,71%, siempre que las latas estén refrigeradas. Los resultados de un único laboratorio son similares: un volumen de gas promedio de 3,62 con DER al 2% del 0,17% mediante TM200.082 y 3,43 con DER al 2% del 2,26% mediante AMS-001.

60 La tabla 2 a continuación presenta datos para un refresco de la marca Mountain Dew®. Los resultados de múltiples laboratorios sugieren una diferencia mínima entre los dos métodos. Para TM200.082, el volumen de gas promedio fue 2,41 con DER al 2% del 1,68%, mientras que para AMS-001 el promedio fue 2,35 con DER al 2% del 1,69%.

Tabla 1 - Pepsi®

	Múltiples laboratorios		Un único laboratorio	
	TM200.082	AMS-001	TM200.082	AMS-001
Promedio	3,60	3,40	3,62	3,43

ES 2 787 004 T3

Desviación estándar acumulada	0,0179	0,0460	0,0194	0,0387
DER al 2%	1,00%	2,71%	1,07%	2,26%

Tabla 2 - Mountain Dew®

	Múltiples laboratorios	
	TM200.082	AMS-001
Promedio	2,41	2,35
Desviación estándar acumulada	0,0202	0,0199
DER al 2%	1,68%	1,69%

**REIVINDICACIONES**

1. Método de medición de los niveles de volumen de dióxido de carbono en una bebida en envase abierto, comprendiendo el método:  
5 proporcionar una bebida en envase abierto en una lata abierta o botella abierta o dispensándola desde un dispositivo de dispensación de fuente;  
10 transferir una cantidad de la bebida a un recipiente (50) para llenar al menos parcialmente el recipiente (50);  
sujetar un cierre (54) sobre el recipiente (50) para formar un volumen cerrado que contiene la cantidad de la bebida;  
15 insertar una sonda a través del cierre (54) para entrar en contacto con la bebida;  
transferir una muestra de la bebida desde el recipiente (50) hasta un instrumento (60) de medición de dióxido de carbono; y  
20 determinar cuantitativamente el nivel de volumen de dióxido de carbono de la muestra.
2. Método según la reivindicación 1, que comprende además una etapa de reducir la temperatura de la bebida contenida en el recipiente (50).
3. Método según la reivindicación 2, en el que la temperatura de la bebida se reduce colocando el recipiente (50) en un baño de hielo.  
25
4. Método según la reivindicación 1, en el que el nivel de dióxido de carbono de la muestra se determina mediante las etapas de:  
30 colocar la muestra en una cámara de medición expansible;  
expandir el volumen de la cámara (65) de medición; y  
35 medir la presión de equilibrio del volumen expandido.
5. Método según la reivindicación 4, en el que el volumen de la cámara (65) de medición se expande desplazando un inyector de tipo de pistón instalado de manera estanca a fluidos en la cámara (65) de medición.
- 40 6. Método según la reivindicación 4, en el que el volumen de la cámara (65) de medición se expande desplazando una membrana flexible, en el que la membrana está construida a partir de un elastómero.
7. Método según la reivindicación 4, que comprende además las etapas de:  
45 expandir el volumen de la cámara (65) de medición hasta un segundo volumen expandido; y  
medir la presión de equilibrio en el segundo volumen expandido.
- 50 8. Método según la reivindicación 4, que comprende además una etapa de aplicar energía ultrasónica a la cámara (65) de medición.
9. Método según la reivindicación 1, que comprende además una etapa de aplicar gas a presión al espacio de cabeza del recipiente (50).
- 55 10. Método según la reivindicación 1, en el que el nivel de dióxido de carbono de la muestra se determina mediante las etapas de:  
poner en contacto la muestra con una membrana selectiva para CO<sub>2</sub>; y  
60 medir la cantidad de permeado que pasa a través de la membrana.
11. Método según la reivindicación 1, en el que el nivel de dióxido de carbono de la muestra se determina mediante las etapas de:  
65 hacer pasar radiación infrarroja a través de la muestra; y

medir el ángulo de refracción para determinar el nivel de dióxido de carbono.

12. Método según la reivindicación 1, en el que la bebida es un refresco carbonatado.
- 5 13. Método según la reivindicación 1, en el que la bebida se proporciona en un vaso desechable, y el vaso desechable junto con la bebida se colocan en el recipiente (50).

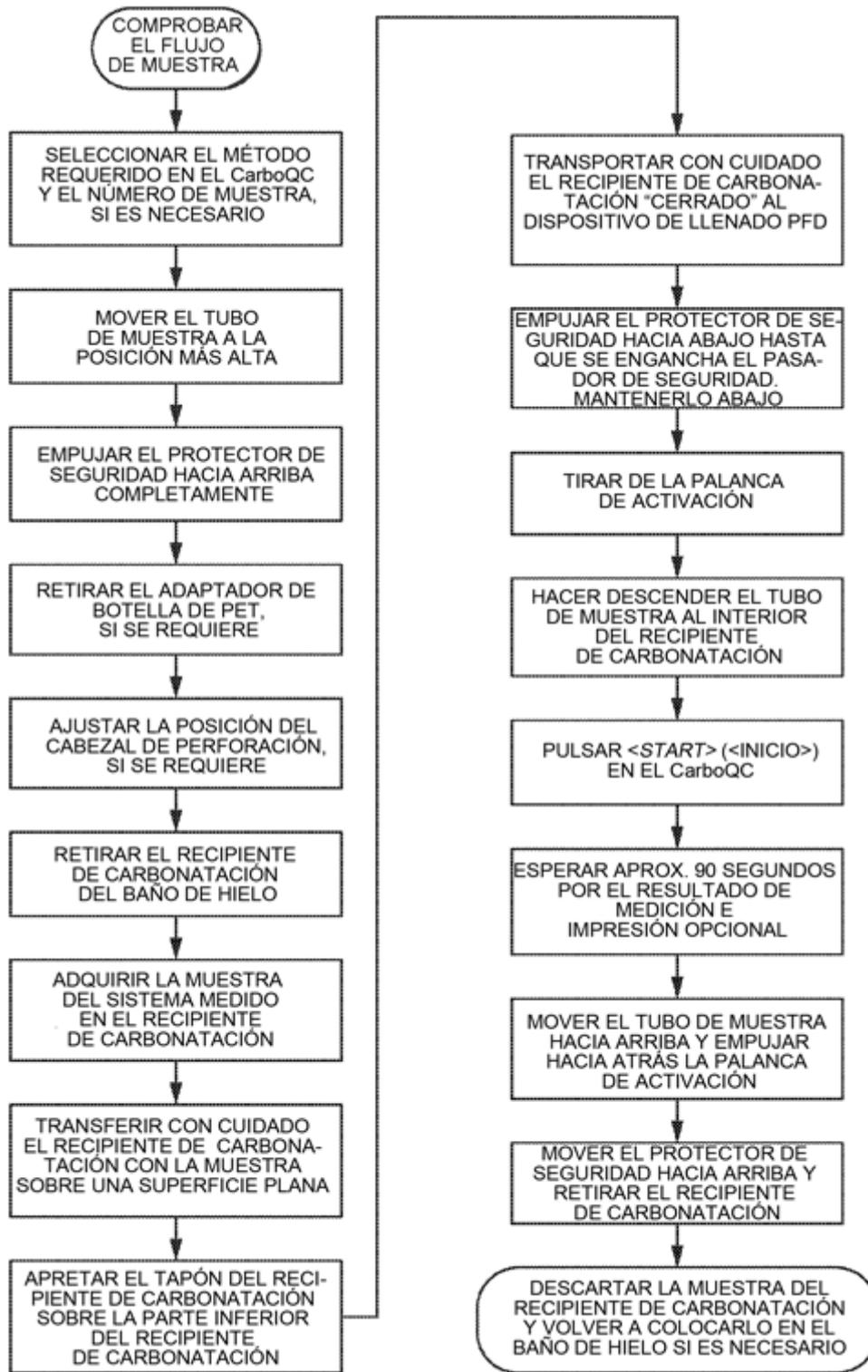


FIG. 1

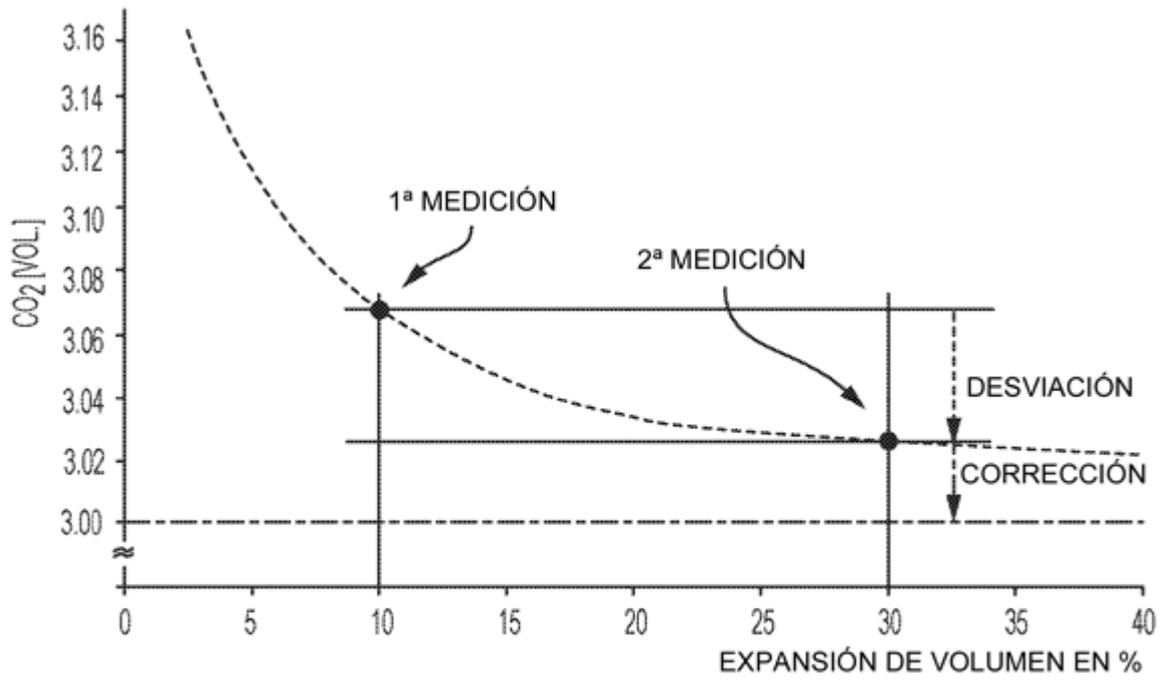


FIG. 2

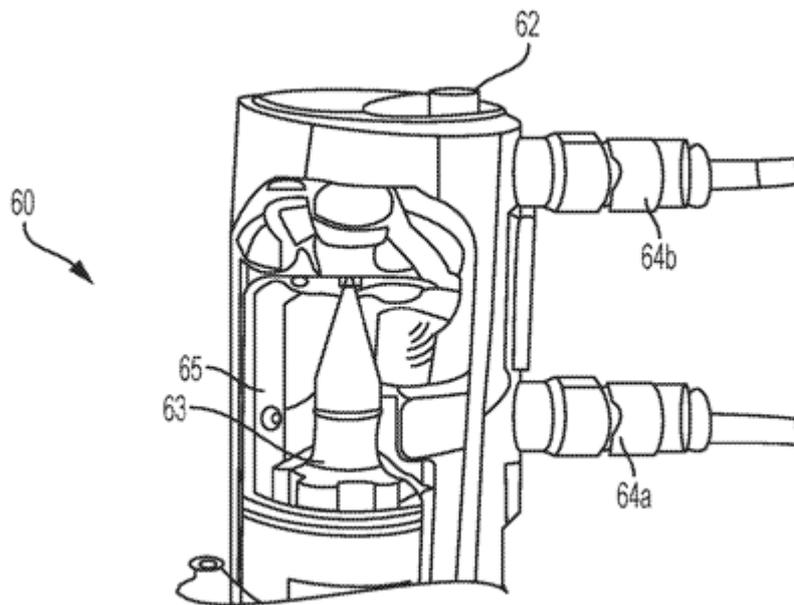


FIG. 3

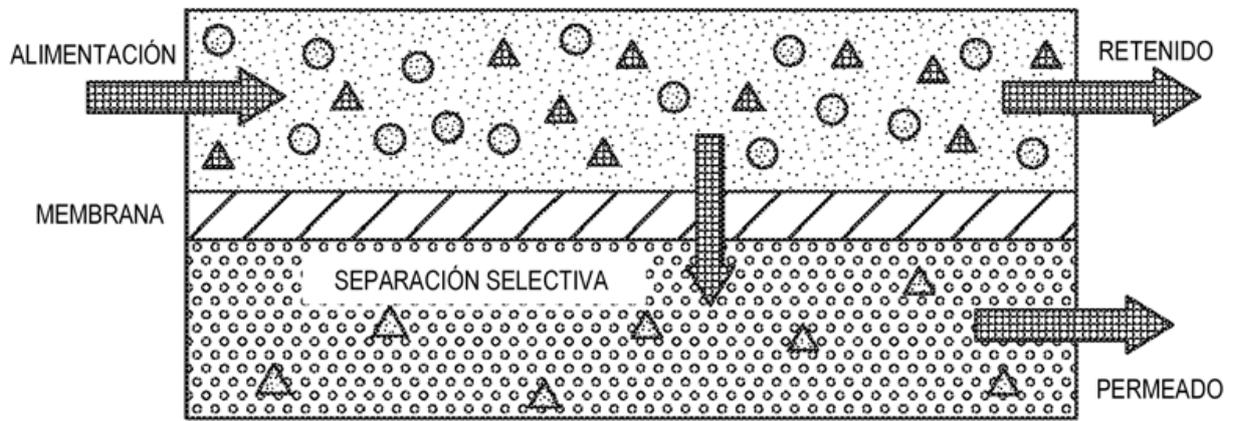


FIG. 4

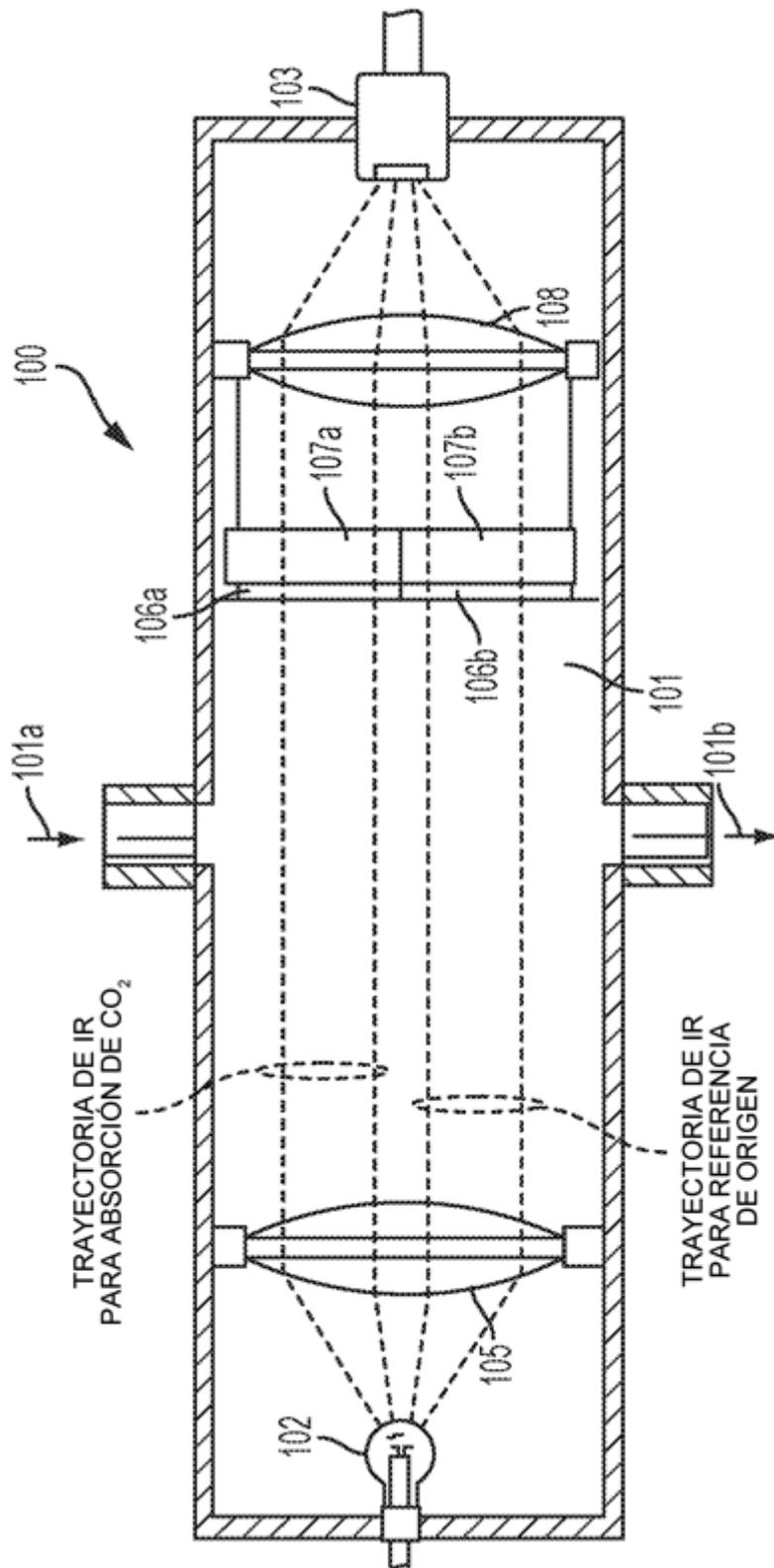


FIG. 5

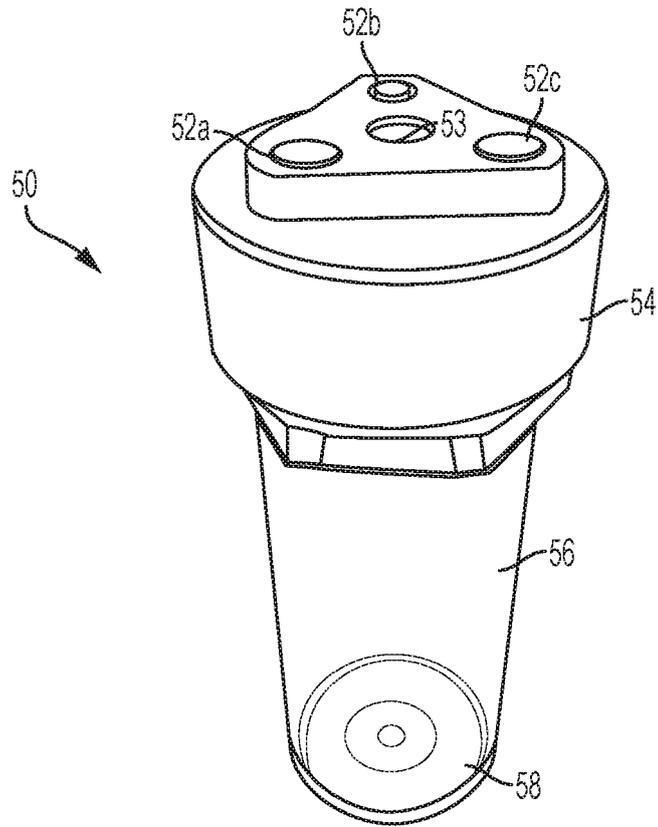


FIG. 6

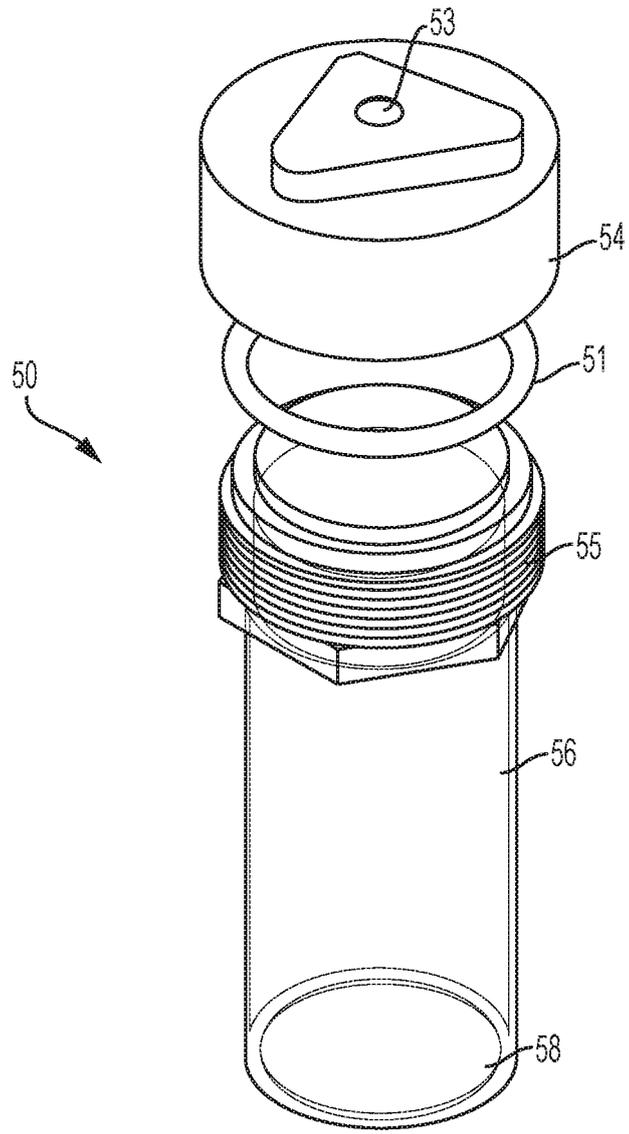


FIG. 7