



Universidad de Valladolid

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍAS AGRARIAS
DE PALENCIA**

INGENIERÍA AGRÍCOLA Y FORESTAL

TESIS DOCTORAL:

**APLICACIÓN DE SENSORES PARA EL
CONTROL EN LÍNEA DE PROCESOS EN
VINIFICACIÓN**

Presentada por Raúl Crespo Merino para optar al
grado de
doctor por la Universidad de Valladolid

Dirigida por:

Dr. Luis Miguel Cárcel Cárcel

Dr. Ignacio Gerardo Nevares Domínguez

Dra. María del Álamo Sanza

A la familia por el apoyo y entusiasmo demostrado.

A los “jefes”, Dr. Luis Miguel Cárcel, Dr. Ignacio G. Nevares y Dra. María del Álamo por darme la oportunidad de realizar esta tesis.

Y, por último, a todos aquellos que mostraron su apoyo a lo largo de la realización de este trabajo.

*Mi adorada de un día, cariñosa,
« ¿En qué piensas?», me dijo.
«En nada...» « ¿En nada y
lloras?» «Es que tengo
alegre la tristeza y triste el
vino.»*

Gustavo Adolfo Bécquer (1836-1870)

RESUMEN

El control exacto de los procesos propios de la vinificación es un aspecto de gran interés para el sector enológico que pretende ayudar a conseguir vinos de gran calidad. Actualmente el correcto desarrollo y finalización de gran parte de estos procesos depende directamente del buen hacer y de la habilidad del enólogo. La incorporación de sistemas avanzados de supervisión en línea y de control en la elaboración de productos tan especiales como el vino, no debe entenderse como una pérdida de la personalidad en el proceso de vinificación, sino como una herramienta para facilitar la toma de decisiones con el conocimiento en tiempo real de todas las variables de estado y su integración en un sistema de manejo optimizado. El conocimiento exhaustivo de las reacciones físicas, químicas y biológicas de los diferentes subprocesos a los cuales es sometido el mosto en el proceso de fermentación alcohólica permite establecer estrategias de control que aporten la información necesaria al enólogo para la toma de decisiones.

El proceso de fermentación alcohólica de los mostos es un proceso complejo en el cual intervienen microorganismos y cuyo control se realiza de forma tradicional por medio de la lectura de densidades de forma manual y el establecimiento de temperaturas de consigna. En vinos tintos se controla además la extracción de color en la maceración mediante la mezcla de fracciones de mosto-vino con los hollejos que quedan en la parte superior del depósito con la operación que se denomina remontado. La fermentación alcohólica para la obtención de vinos tintos presenta una complejidad superior al resto de fases en la elaboración, y a otro tipo de vinificaciones. La importancia de la fermentación en los costes de producción (mano de obra y estacionalidad) junto con la dificultad de realizar un seguimiento en línea hace necesario estudiar la incorporación de los sensores y del sistema de control adecuados.

El control de la fermentación alcohólica y la maceración se basa en la realización de análisis periódicos que efectúa el técnico para conocer los parámetros indicativos de cada fase, aunque existen estudios que modelan los parámetros más significativos a tener en cuenta y que pueden permitir la incorporación de técnicas avanzadas de control, no es habitual su empleo en enología (Harms, et al., 2002, Horiuchi, 2002, Sablayrolles, 2009). El sistema de control desarrollado, basado en la incorporación de sensores que permiten un análisis del mosto en fermentación y que posibilita la realización de acciones de forma autónoma, pone a disposición del enólogo la monitorización y control de los principales parámetros de la fermentación. Este conocimiento representa un valor añadido y un retorno de información muy importante para el buen hacer del enólogo. La modularidad de la aplicación desarrollada permite la aplicación a numerosos depósitos sin tener que realizar grandes cambios en la programación. El sistema de medición y el control realizado permite validar cada una de las técnicas de medida seleccionadas con la comparación simultánea en el laboratorio mediante los métodos oficiales de análisis. El sistema de muestreo ha permitido un correcto control de la fermentación y representa un buen compromiso para su reproducción en sistemas enológicos reales.

La presencia de burbujas de dióxido de carbono ha representado un condicionante en el diseño del sistema de medida que se ha resuelto gracias a la presurización del sistema permitiendo así la aplicación de nuevas técnicas de medida en línea. Otro aspecto que hay que destacar es la determinación del punto de toma de muestra representativo del depósito, se ha establecido como el que se encuentra a un tercio de altura para depósitos cilíndricos y coincide en la mayoría de los casos con la válvula de toma-muestras instalada por los fabricantes.

El sistema de medición y el control realizado, como una aplicación modular basada en el control distribuido, permite validar cada una de las técnicas de medida de densidad, turbidez e impedancia con la comparación simultánea en el laboratorio mediante los métodos oficiales de análisis. El circuito de medida ha permitido un correcto control de la fermentación y representa un buen compromiso para su reproducción en sistemas enológicos reales.

El conocimiento de la densidad de un mosto-vino permite establecer el final de la fermentación alcohólica. Con el fin de determinar este parámetro en tiempo real se ha diseñado un prototipo para su implantación en bodega, utilizando en línea dos densímetros de tubo vibrante o de efecto Coriolis que han permitido conocer y controlar en continuo el desarrollo de la fermentación mediante el seguimiento de la densidad y de la temperatura. El sistema de control en línea del proceso fermentativo ha permitido la determinación exacta del fin de la fermentación (variaciones de la densidad menores del 0,2%) pudiéndose ahorrar tiempo e iniciar las siguientes operaciones y evitar así procesos indeseables.

Se ha comprobado que los densímetros Coriolis de conformación interna en omega presentan inconvenientes respecto a los realizados con forma de U. Aunque en ambos casos la presurización a 1 bar del sistema de medida de densidad en fermentaciones de vinos tintos se considera suficiente para eliminar las interferencias del dióxido de carbono, tanto en las fermentaciones lentas como en las tumultuosas.

La medida de sólidos en suspensión es de gran interés en la industria enológica, tanto en el caso de desfangados, clarificaciones o incluso los remontados, ya que es importante que tanto mostos en fermentación como vinos finalizados se encuentren con el nivel de sólidos deseado ya sea para facilitar la transferencia de componentes entre el líquido y los sólidos o para realizar tratamientos al vino. (Oliveira y Clemente, 2003, Ribéreau-Gayon, et al., 2006). La medida actual de la cantidad de sólidos en suspensión se realiza de forma manual en el laboratorio por métodos turbidimétricos, mediante el empleo de un nefelómetro o mediante sistemas indirectos que permiten conocer de forma cualitativa la turbidez del vino. La aplicación de este tipo de sistemas a la determinación de la turbidez on-line en depósitos de gran volumen de líquido es más complejo, por los requisitos de estanqueidad y cableado. En un medio como el vino se presentan algunas dificultades añadidas para conseguir una medida fiable, dificultades que suponen el empleo de sistemas de coste elevado. En esta tesis se ha desarrollado un turbidímetro específico para el vino basado en el empleo de fibra óptica como guía de luz para los haces de emisión y de recepción y que, por ello, simplifica las condiciones de estanqueidad necesarias y supera las limitaciones de empleo de cableado eléctrico. El empleo de fibra óptica para este tipo de sensores tiene beneficios adicionales y permite realizar la medida a grandes distancias sin interferencias ni atenuaciones importantes, así como incorporar varios puntos de medida en uno o varios tanques sin la necesidad de duplicar el circuito de medida con la adición de un mayor número fibras ópticas.

El sensor de turbidez desarrollado proporciona valores adecuados del parámetro medido en vinos sin necesidad de realizar dilución. Las principales ventajas que aporta radican en su funcionamiento on-line, su consecuente bajo coste, la eliminación de limitaciones de seguridad y riesgos eléctricos al evitar el contacto y la proximidad de cualquier zona bajo tensión con el líquido. El sensor de turbidez de tres haces se ha verificado experimentalmente de forma extensiva empleando patrones certificados, obteniendo una excelente correlación entre los valores reales y los proporcionados por el equipo, quedando el error limitado a menos del 1% en todo el rango de medida.

Las propiedades dieléctricas del mosto en fermentación proporcionan información sobre algunos parámetros de interés, en concreto sobre el crecimiento de las levaduras y generación de dióxido de carbono durante la fermentación. La medida en línea de la producción de dióxido de carbono se ha llevado a cabo mediante la evaluación de las variaciones de resistencia, para ello se ha tenido en cuenta que las burbujas presentes en la fase líquida reducen la sección de paso de la corriente eléctrica y se ha determinado la frecuencia característica de muestreo para minimizar la influencia de otros factores (levaduras, levaduras muertas, iones disueltos, etc.). (Asami y Yonezawa, 1995, Keesman, 2002, García, et al., 2004, Colombie, et al., 2008). La determinación del CO₂ desprendido se realizó mediante la correlación de las medidas obtenidas de la evolución del peso del mosto en fermentación con la lectura por medio de un sensor de nuevo desarrollo de medida en línea.

La medida de levaduras y el ajuste de la medida de impedancia es un factor complejo que queda limitado casi a biorreactores donde se dispone de un entorno controlado. En fermentaciones la interferencia de compuestos químicos y biológicos hace compleja la medida de la evolución de levaduras, además los métodos estudiados de levaduras no permiten establecer una correlación adecuada para el funcionamiento del sensor. Las experiencias realizadas con el sensor de impedancia sintonizado a diferentes frecuencias para la determinación de CO₂ (componente resistivo) y de levaduras (componente capacitivo) hacen que sea un sensor adecuado para la determinación del dióxido de carbono liberado en la fermentación. Para la monitorización de los parámetros a tener en cuenta en el modelado se desarrolló un equipo automático de muestreo, para una vez obtenido el modelo poderlo aplicar en tiempo real en sucesivos experimentos. Las medidas ajustadas al modelo podrían implantarse en sistemas de control predictivo tanto de hardware como de software para el manejo de la fermentación de mostos.

SUMMARY

Precise control of the processes involved in winemaking is an aspect of great interest to wine industry which aims to achieve high-quality wines. Today the proper development and termination of most of these processes is directly dependent on craftsmanship and the ability of the oenologist. Advanced systems incorporation for online supervision and control in the production of special products like wine, should not be understood as a waste of the personality into vinification process, but rather a tool for facilitating decision with the knowledge in real time of all state variables and to integrate in optimized management system. Exhaustive knowledge of physical reactions, chemical reactions and biological characteristics of various threads which is subjected to the grape must fermentation process allows to establish control strategies to provide necessary information to the oenologist for decision making.

The alcoholic fermentation of musts is a complex process where microorganisms are involved and whose control is performed through traditional density control and setting temperature setpoints. Red wines is additionally controlled color extraction maceration by blending fractions must-wine with grape skins remaining in top of vessels the operation known as pumping over. Alcoholic fermentation to obtain red wines presents a higher complexity than other phases and other vinifications. Importance of fermentation at the production costs (labor and seasonality) together with the difficulty of online tracking becomes necessary to study the integration of sensors and appropriate control systems.

Monitoring alcoholic fermentation and maceration is based on periodic analyzes performed to know the technical parameters indicative for each stage, even though studies that model the most significant parameters to be considered and may enable the incorporation of advanced control techniques, it is common employment in oenology (Harms, et al., 2002, Horiuchi, 2002, Sablayrolles, 2009). Control system developed, based on the incorporation of sensors which allow an analysis of must in fermentation and enables the implementation of operations in an autonomous way, winemaker makes available monitor and control the most important defining parameters of fermentation. This knowledge represents an added value and a return of important information for the good work of the oenologist. Modularity of the application developed enables the use in many tanks without having to undertake lengthy updates in programming. Measurement system and control carried out allows to validate each selected measurement techniques with simultaneous comparison by laboratory testing with official methods of analysis. Sampling system has allowed a well-controlled fermentation and represents a nice compromise for their reproduction at true oenological systems.

Presence of carbon dioxide bubbles has represented a conditioning factor in the design of the measuring system, which is resolved by pressurizing the system enabling implementation of new online measurement techniques. Other aspect to be highlighted is to determine the sampling representative spot of the vessel which has been placed at one-third height for cylindrical vessels and match in most cases with the sampler valve installed by manufacturers.

Measurement system and the control carried out as a modular application based on distributed control allows to validate each density measurement techniques, turbidity and impedance with simultaneous comparison by laboratory testing with standard methodologies of analysis. Measurement hydraulic circuit has enabled a correct fermentation control and it represents a nice compromise to reproduce in real oenological conditions.

Density knowledge of the density of a must-wine is necessary to set the end of alcoholic fermentation. In order to determine this parameter in real time a prototype is designed for vessel implantation, using two online vibrating Coriolis effect tube densimeters that allow continuous knowledge and fermentation control by monitoring density and temperature. Online control system of fermentative process has allowed the precise determination of the end of fermentation (density variations lower than 0.2%) and may save time and to initiate the following operations and prevent undesirable processes. Internal conformation of Coriolis densimeters in omega have disadvantages carried out with regard to U-shaped though, in both cases 1 bar pressurization is considered sufficient to correct the interference of carbon dioxide to density measure in red wine fermentations at slow and tumultuous fermentations.

Suspended solids measurement is of great interest in Wine Industry, in clarifying, pumping over or even since it is important that as wine fermenting musts are completed with the desired solids level whether it is facilitate the transfer of components between the liquid and solids or treatments for the wine. (Oliveira and Clement, 2003, Ribéreau-Gayon, et al., 2006). Current measurement of suspended solids is performed manually in laboratory by turbidimetric methods, through the use of a nephelometer or by indirect systems that allow to know in a qualitative way wine turbidity. Application of this type of systems to the determination of on-line turbidity in large volume tanks of liquid is more complex. In an environment such wine presents some further difficulties to achieve reliable measurement challenges involving the use of high-cost systems. This thesis has developed a specific turbidimeter for wine based on the use of fiber-optic light guide for beams of emission and reception and hence simplifies the sealing conditions required and overcomes the limitations of employing electrical wiring. Use of optical fiber sensors has added benefits and enables the measure over long distances without substantial interference or attenuations well as incorporate several measuring points in one or several vessels without need to duplicate measurement circuit with addition of more optical fibers.

Developed turbidity sensor provides suitable values of the measured parameter in winemaking without dilution. The main advantages lie in on-line operation, consequent low cost, eliminating safety limitations and electrical risks to avoid contact and proximity to any area under tension with the liquid. The three beams turbidity sensor has extensively verified employing certified patterns, achieving an excellent correlation between true values and those provided by the equipment, the error being restricted to less than 1% within total measurement range.

The dielectric properties of must under fermentation provide information about certain parameters of interest, in particular yeast growth and carbon dioxide generation during fermentation. Online measurement of carbon dioxide production is carried out by evaluating resistance variations, but bubbles present into the liquid phase reduces passage section of the electrical current and has been determined the characteristic sampling frequency to minimize the effect of other factors (yeast, dead yeast, dissolved ions, etc.). (Asami and Yonezawa, 1995 Keesman, 2002, Garcia, et al., 2004 Colombie, et al., 2008). CO₂ evolved determination was performed using correlation of measurements obtained on weight fermenting must evolution and sensor means.

Yeast measurement and impedance measurement adjustment is a complex factor restricted almost bioreactors where there is a controlled environment. Fermentations interference in chemical and biological compounds makes it complex to yeast measurement, and yeast laboratory determination methods do not allow an adequate correlation. Experiences with the impedance sensor tuned to different frequencies for the determination of CO₂ (resistive component) and yeast (capacitive component) make it a suitable sensor for determining the carbon dioxide released in the fermentation.

ÍNDICE

ÍNDICE DESGLOSADO	ii
CAPITULO 1.- INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 2.- ANTECEDENTES Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	7
2.1.- CONTROL DE PROCESOS FERMENTATIVOS	8
2.2.- TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA LA MONITORIZACIÓN Y CONTROL EN LÍNEA DE LA FERMENTACIÓN ALCOHÓLICA	17
2.3.- TÉCNICAS DE MEDIDA DE DENSIDAD EN LÍNEA	25
2.4.- MEDIDA DE TURBIDEZ EN VINOS.....	34
2.5.- IMPEDANCIA ELÉCTRICA (ELECTRICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY, EIS).....	38
CAPITULO 3.- OBJETIVOS	42
CAPITULO 4.- MATERIALES Y MÉTODOS	44
4.1.- SISTEMA DE MUESTREO	45
4.2.- MEDIDA DE DENSIDAD	63
4.3.- MEDIDA DE TURBIDEZ	73
4.4.- MEDIDA DE IMPEDANCIA ELÉCTRICA.....	83
4.5.- MATERIA PRIMA	90
4.6.- PEQUEÑO EQUIPAMIENTO.....	91
4.7.- DISEÑO Y CARACTERÍSTICAS DE LOS SISTEMAS DE MUESTREO.....	96
4.8.- CUADRO DE FERMENTACIONES, SISTEMAS DE MUESTRO Y SENSORES EMPLEADOS.....	110
4.9.- METODOLOGÍA ESTADÍSTICA (Fundamentos del análisis estadístico).....	112
CAPITULO 5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	123
5.1.- MEDIDA DE DENSIDAD EN FERMENTACIÓN ALCOHÓLICA	124
5.2.- MEDIDA DE TURBIDEZ EN FERMENTACIÓN ALCOHÓLICA	145
5.3.- MEDIDA DE LAS CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS DURANTE LA FERMENTACIÓN ALCOHÓLICA	158
CAPITULO 6.- CONCLUSIONES	167
Bibliografía	170
Acrónimos y notación empleada	177
Lista de tablas	178
Lista de figuras	180
Lista de ecuaciones	187
Lista de publicaciones	189

Esta página está intencionadamente en blanco.

ÍNDICE DESGLOSADO

ÍNDICE DESGLOSADO.....	ii
CAPITULO 1.- INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 2.- ANTECEDENTES Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	7
2.1.- CONTROL DE PROCESOS FERMENTATIVOS	8
2.2.- TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA LA MONITORIZACIÓN Y CONTROL EN LÍNEA DE LA FERMENTACIÓN ALCOHÓLICA.....	17
2.2.1.- REGIÓN DE CONTROL EN FERMENTACIÓN ALCOHÓLICA.....	18
2.2.2.- INFLUENCIA DEL DIÓXIDO DE CARBONO.....	21
2.3.- TÉCNICAS DE MEDIDA DE DENSIDAD EN LÍNEA	25
2.3.1.- DENSIDAD COMO PARÁMETRO DE CONTROL DE FERMENTACIÓN	25
2.3.2.- MEDIDA DE DENSIDAD BASADA EN LA PRESIÓN Y PRESIÓN DIFERENCIAL.....	26
2.3.3.- CAUDALÍMETROS MÁSCOS BASADOS EN EFECTOS TÉRMICOS.....	26
2.3.4.- CAUDALÍMETROS MÁSCOS BASADOS EN EL MOMENTO ANGULAR.....	29
2.3.5.- CAUDALÍMETROS MÁSCOS BASADOS EN EL EFECTO CORIOLIS	30
2.4.- MEDIDA DE TURBIDEZ EN VINOS.....	34
2.5.- IMPEDANCIA ELÉCTRICA (ELECTRICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY, EIS).....	38
2.5.1.- IMPEDANCIA ELÉCTRICA (ELECTRICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY, EIS)	39
2.5.2.- INTERÉS DEL ANÁLISIS DE EIS EN FERMENTACIÓN.....	40
CAPITULO 3.- OBJETIVOS	42
CAPITULO 4.- MATERIALES Y MÉTODOS	44
4.1.- SISTEMA DE MUESTREO	45
4.1.1.- CONDICIONANTES DEL SISTEMA DE MUESTREO.....	45
4.1.2.- SISTEMA ELÉCTRICO Y ELECTRÓNICO DE CONTROL Y ADQUISICIÓN DE DATOS.....	46
4.1.3.- SISTEMA DE CONTROL Y ADQUISICIÓN DE DATOS.....	56
4.2.- MEDIDA DE DENSIDAD	63
4.2.1.- CAUDALÍMETROS MÁSCOS EMPLEADOS EN EL SISTEMA DE MUESTREO	63
4.2.2.- MÉTODO OFICIAL DE MEDIDA DE DENSIDAD.....	72
4.3.- MEDIDA DE TURBIDEZ	73
4.3.1.- SENSORES DE TURBIDEZ DESARROLLADOS	73
4.3.2.- VALIDACIÓN Y CALIBRACIÓN DE LOS SENSORES	77
4.3.3.- INFLUENCIA DE MUESTRAS COLOREADAS EN LA MEDIDA DE LOS SENSORES.....	79
4.3.4.- MÉTODO DE REFERENCIA DE MEDIDA DE TURBIDEZ.....	81
4.4.- MEDIDA DE IMPEDANCIA ELÉCTRICA.....	83
4.4.1.- DISEÑO DEL SENSOR	83
4.4.2.- PROCEDIMIENTO DE MEDIDA.....	85

4.5.- MATERIA PRIMA	90
4.6.- PEQUEÑO EQUIPAMIENTO.....	91
4.6.1.- ESPECTRÓMETRO	91
4.6.2.- BALANZA DE PRECISIÓN	94
4.7.- DISEÑO Y CARACTERÍSTICAS DE LOS SISTEMAS DE MUESTREO.....	96
4.7.1.- SISTEMA DE MUESTREO I (SCOV INICIAL).....	96
4.7.2.- SISTEMA DE MUESTREO II (SCOV ADAPTADO).....	99
4.7.3.- SISTEMA DE MUESTREO III (SCOV SEMI-INDUSTRIAL)	103
4.7.4.- SISTEMA DE MUESTREO DE LABORATORIO O SISTEMA DE PRUEBAS DE SENSOR EIS	108
4.8.- CUADRO DE FERMENTACIONES, SISTEMAS DE MUESTRO Y SENSORES EMPLEADOS.....	110
4.9.- METODOLOGÍA ESTADÍSTICA (Fundamentos del análisis estadístico).....	112
4.9.1.- CALIBRACIÓN	113
4.9.2.- REGRESIÓN LINEAL COMO HERRAMIENTA PARA LA COMPARACIÓN DE MEDIDAS	115
4.9.3.- MÉTODOS DE SUAVIZADO SPLINE Y SMOOTHING	117
CAPITULO 5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	123
5.1.- MEDIDA DE DENSIDAD EN FERMENTACIÓN ALCOHÓLICA	124
5.1.1.- MEDIDA DE DENSIDAD EN SCOV INICIAL (Sistema de Muestreo I)	124
5.1.2.- MEDIDA DE DENSIDAD EN SCOV ADAPTADO (Sistema de Muestreo II)	128
5.1.3.- MEDIDA DE DENSIDAD EN SCOV SEMI-INDUSTRIAL (Sistema de muestreo III)	139
5.2.- MEDIDA DE TURBIDEZ EN FERMENTACIÓN ALCOHÓLICA	145
5.2.1.- MEDIDA DE TURBIDEZ EN SCOV INICIAL Y SCOV ADAPTADO.....	145
5.2.2.- MEDIDA DE TURBIDEZ EN SCOV SEMI-INDUSTRIAL	149
5.2.3.- INFLUENCIA DEL REMONTADO EN LA EVOLUCIÓN DE LA TURBIDEZ.....	155
5.3.- MEDIDA DE LAS CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS DURANTE LA FERMENTACIÓN ALCOHÓLICA	158
5.3.1.- SENSOR DE MEDIDA A 4KHZ.....	158
5.3.2.- SENSOR DE MEDIDA A 40KHZ.....	160
CAPITULO 6.- CONCLUSIONES.....	167
Bibliografía.....	170
Acrónimos y notación empleada	177
Lista de tablas	178
Lista de figuras	180
Lista de ecuaciones	187
Lista de publicaciones.....	189

CAPITULO 1.- INTRODUCCIÓN

A continuación se presenta el objeto del trabajo y una breve descripción de los condicionantes que conducen al desarrollo de tesis, presentando la metodología empleada y lógica interna de la investigación y finalizando con una descripción de la articulación de los capítulos.

La ingeniería de los procesos agroalimentarios, y más concretamente, de los procesos enológicos, se puede definir como el conjunto de medios, materiales y reglas de control que permiten conferir unas propiedades propias y preestablecidas a un tipo concreto de vino. Difiere fundamentalmente de procesos químicos o farmacéuticos en que las propiedades que se persiguen son varias (densidad, turbidez, aroma o color) y muy diferentes dependiendo del elaborador (Harms, et al., 2002). Por otra parte, los métodos instrumentales en línea disponibles para cuantificar dichas propiedades no están de forma general implementados en el proceso de vinificación o no están suficientemente validados (Liu, et al., 2001b), motivo por el cual puede y suele ser necesario el empleo de operadores expertos y de su experiencia en la definición y evaluación.

La aplicación de la tecnología electrónica en la instrumentación presenta un carácter horizontal con cabida en muy diversos campos. Este carácter multidisciplinar hace que todo trabajo en la que se vea implicada tenga dos vertientes: la del desarrollo instrumental propiamente dicho y la del conocimiento del campo de aplicación al que va dirigido. Uno de los objetivos finales que se persigue con el trabajo es la obtención de un sistema electrónico capaz de proporcionar datos cruciales durante este proceso para permitir su control y adquirir mayor conocimiento de su evolución.

La toma de datos cuantitativos durante los procesos de fermentación es clave en su control y garantiza que las características del producto obtenido sean predecibles, manteniendo el nivel de calidad buscado con una buena reproducibilidad (Nerantzis, et al., 2007). La complejidad de este tipo de procesos y las variaciones en las características de la materia prima de partida hacen que la toma de datos sea aún más importante para corregir desviaciones y lograr la calidad buscada en el producto final (Schügerl, 2001). Los procesos de vinificación, en los que la calidad del producto es el factor determinante, precisan un control muy exhaustivo. Sin embargo, la mayor parte de las medidas cuantitativas, salvo la densidad, se realizan mediante tomas de muestras y posterior análisis en laboratorio, lo que complica el control del proceso y lo hace inevitablemente costoso.

El control automatizado viene a sustituir la toma de decisiones de las personas en el manejo de un proceso. Para un control automático seguro y fiable, resulta necesario disponer de elementos sensores que proporcionen una información válida y lo más exacta posible de proceso. Por otra parte, la interpretación de los valores de los parámetros medidos en cada momento debe conducir a una toma de decisiones que lleven a una intervención sobre el proceso, modificando su comportamiento en el sentido deseado. Con todo, el objetivo del control automatizado es reducir en primer lugar la variabilidad en la calidad del producto final para posteriormente poder optimizar el proceso (fundamentalmente reducir los costes).

Debido a la necesidad de automatizar el control de la vinificación para mejorar la calidad de los vinos producidos, diversos autores han propuesto diferentes métodos de medida y control en línea de la fermentación alcohólica, basados en el análisis de compuestos que evolucionan durante la fermentación del caldo que serán descritos en el capítulo siguiente. (El Haloui, et al., 1988, Picque, et al., 1993, Yeung, et al., 1999, del Álamo y Nevares, 2000, Fayolle, et al., 2000, González-Rodríguez, et al., 2003)

Actualmente, existe una gran demanda de sistemas que controlen automáticamente y optimicen procesos industriales complejos como la fermentación, debido a que es una labor ardua por su dificultad operacional y a que existe la necesidad socioeconómica de aumentar la producción y la calidad de los productos resultantes (Horiuchi, 2002). Las características que se consideran necesarias en un sistema de control moderno para que sea realmente aplicable a nivel industrial, son (Webster, 1998):

- Desarrollo rápido, con el fin de reducir los costes del desarrollo.
- Adaptabilidad, de manera que tengan una alta utilidad y sean de fácil mantenimiento.
- Capacidad predictiva de diagnóstico de fallos.
- Disponer de un sistema versátil de monitorización.

La elaboración de vino es un proceso complejo, cuyo producto final depende no sólo de la materia prima empleada sino de las condiciones y técnicas enológicas aplicadas durante el mismo, por lo que el saber hacer del enólogo es muy importante en la calidad final del vino obtenido. Esta complejidad también se pone de manifiesto en el cálculo y gestión de los costes, en la medida que las diferentes combinaciones de insumos y el amplio y diverso número de actividades principales y auxiliares llevadas a cabo. Sin embargo, según las características y personalidad del vino que cada bodega desee elaborar, se permite introducir, con limitaciones, algunas variantes al procedimiento de aceptación general. (OIV, 2012b, OIV, 2012a). Se puede distinguir, principalmente, tres tipos de procesos dependiendo del producto final a obtener: vinos tintos, vinos blancos y vinos rosados. Sin tener en cuenta vinificaciones especiales o producciones alternativas nos centraremos en el proceso productivo para la obtención de vinos tintos, ya que presenta una mayor complejidad y un mayor número de subprocesos.

La fermentación alcohólica es un punto crítico de la vinificación, el resto de procedimientos están en mayor medida automatizado debido a la incorporación de máquinas que realizan el control de parámetros conducentes al desarrollo de los mismo son cuantificables, fáciles de medir y no existe una interacción tan elevada entre los componentes del vino. La fermentación y maceración son procesos multivariables de alta complejidad por lo que los modelos matemáticos no son capaces de describir los fenómenos que se producen en el tanque de fermentación debido a la carencia de linealidad y el dinamismo del proceso, las interacciones entre factores, la variabilidad de la materia prima y el mecanismo de reacción de los microorganismos.

El enólogo debe conocer la situación particular de cada depósito de fermentación para así, realizar las operaciones óptimas de maceración. Esta tarea se convierte en laboriosa durante la campaña de vendimia, ya que la llegada de uva es masiva en bodegas de capacidad media-alta. Debido a los esfuerzos de tiempo y coste que conlleva el control manual y a la ventaja que supondría el control automático de la maceración y fermentación desde el punto de vista de la uniformidad y calidad del vino final resulta ventajoso el desarrollo y aplicación de nuevos sistemas de control fundamentalmente aquéllos que se encuadran en la categoría de sistemas avanzados.

A lo largo del desarrollo de esta tesis se persigue, por un lado, el estudio y aplicación de sensores para la medida en línea de los parámetros decisivos del proceso de fermentación alcohólica, y en segundo lugar, el diseño de aplicaciones modulares para la monitorización y control del mismo a escala industrial en las bodegas.

Para alcanzar el objetivo de desarrollar un sistema automatizado para la medición de parámetros decisivos en la fermentación alcohólica en este trabajo han participado los siguientes grupos:

- GIRVITEN, Grupo de Investigación en Viticultura y Enología reconocido por el Consejo de Gobierno de la Universidad de Valladolid de 31 de mayo de 2005. La finalidad del GIR de Viticultura y Enología es consolidar como grupo a los participantes en las distintas líneas de investigación que actualmente se desarrollan en la E.T.S. Ingenierías Agrarias. Este trabajo queda englobado dentro de las líneas de investigación del GIR.
- TADRUS, Grupo de Investigación en Tecnologías Avanzadas Aplicadas al Desarrollo Rural Sostenible reconocido por el Consejo de Gobierno de la Universidad de Valladolid de 31 de mayo de 2005.
- ATE, Área de Tecnología Electrónica, Dr. Miguel Ángel Pérez profesor titular de Universidad de Oviedo departamento de ingeniería electrónica área de conocimiento de electrónica de sistemas.
- E.E. de Requena, Estación de Viticultura y Enológica de la Generalitat Valenciana.

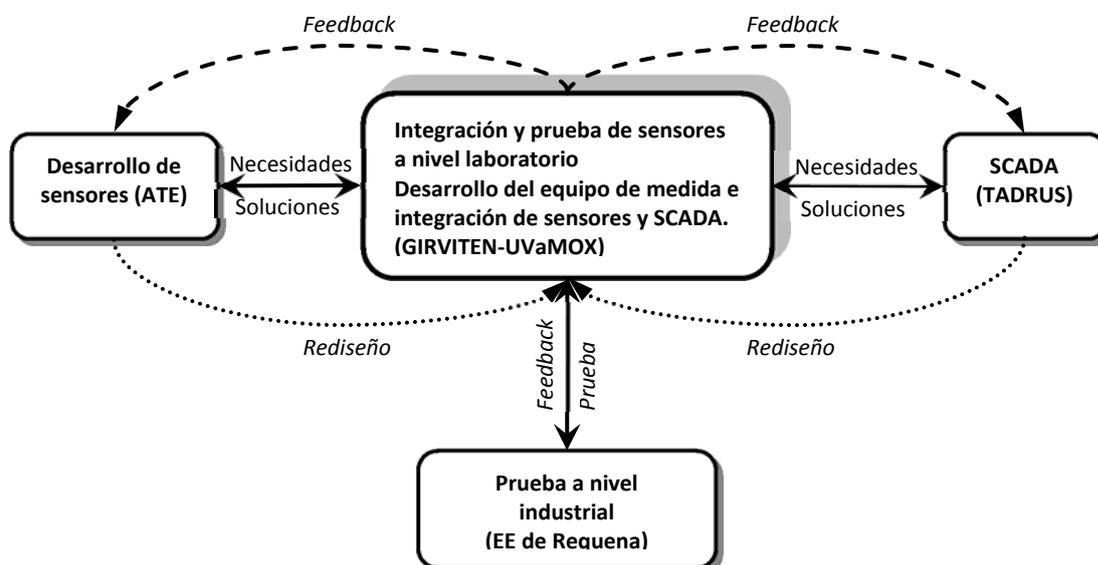


Figura 1.1.- Esquema de distribución de trabajos entre los equipos participantes.

Los grupos participantes se integraron en dos equipos con tareas bien diferenciadas y con carácter multidisciplinar pero que actuó de forma claramente relacionada como se observa en la figura 1.1. El grupo compuesto por TADRUS, GIRVITEN y la E.E. de Requena se encargó de implementar las medidas de densidad y color en línea, y de diseñar y construir el sistema de control avanzado que integra todas las medidas realizadas en línea para experimentar en minivinificaciones y en vinificaciones a escala industrial el comportamiento del sistema integral de supervisión y control. El Área de Tecnología Electrónica (Universidad de Oviedo) se encargó de diseñar, fabricar y validar los nuevos sensores, correspondientes a la medida de turbidez y a la cuantificación de la cantidad de levaduras presentes en la fermentación.

Al ser un equipo multidisciplinar, para especificar las labores realizadas por cada uno de los grupos se enumeraran las principales tareas realizadas describiendo los grupos participantes en ellas.

- Obtención y preparación de la materia prima necesaria para la realización de ensayos (GIRVITEN y E.E. de Requena)
- Puesta a punto de la metodología de muestreo y control con los sistemas de medida en línea de densidad. (GIRVITEN y TADRUS)
- Ensayo de un caudalímetro de Coriolis estándar para el seguimiento de la densidad en fermentación. (GIRVITEN y TADRUS)
- Adaptación, instalación y puesta a punto del sistema de medida de parámetros por espectrofotometría en línea. (TADRUS y GIRVITEN)
- Análisis de espectrofotometría en línea en vinificaciones controladas. Caracterización de evolución de los contenidos en azúcares y compuestos fenólicos mediante medida en ultravioleta y visible. (GIRVITEN y TADRUS)
- Diseño, desarrollo y calibración de un sensor nefelométrico para la medida de turbidez basado en fibra óptica. (ATE)
- Integración del sistema de medida de turbidez Integración dentro del sistema de supervisión global del sistema de medida de turbidez. (GIRVITEN y TADRUS)
- Diseño, desarrollo y calibración de un sensor capacitivo para la medida de levaduras así como los circuitos accesorios necesarios para la adaptación al sistema de supervisión. (ATE)
- Integración de un sistema de cuantificación de levaduras en vino y adaptación al sistema de supervisión global. (GIRVITEN y TADRUS)
- Desarrollo del prototipo del sistema integrado de medición industrial y adaptación al sistema de supervisión global. (GIRVITEN y TADRUS)
- Integración de un sistema de control avanzado de procesos y sistemas (TADRUS y GIRVITEN)
- Establecimiento del sistema de control automático de la vinificación basado en los nuevos parámetros. (TADRUS y GIRVITEN)
- Ensayos del prototipo del sistema integrado de medición industrial en campaña. (GIRVITEN y E.E. de Requena)
- Ensayos del prototipo del sistema integrado de medición industrial fuera de campaña. (GIRVITEN y TADRUS)
- Rediseño de los sensores creados específicamente para la media en línea de turbidez y dióxido de carbono. (ATE y GIRVITEN)
- Rediseño del prototipo del sistema integrado de medición industrial. Modificación de los parámetros de diseño del sistema e integración de instrumentación avanzada, sensores y actuadores inteligentes. (GIRVITEN y TADRUS)
- Rediseño del sistema de control automático SCADA para el control distribuido de los procesos enológicos basado en estrategias de control clásico y multivariable. (GIRVITEN y TADRUS)

El desarrollo de un sistema de medida automático así como la incorporación y desarrollo de sensores hace que el proceso de desarrollo de los equipos de medida siga un proceso cíclico (Figura 1.2), el condicionante de cada equipo de medida vendrá dado por la integración de cada uno de los sensores empleados una vez que han sido adaptados a su medida en línea en el proceso de fermentación alcohólica.



Figura 1.2.- Fases en el desarrollo de los equipos de medida.

A lo largo del capítulo 2 se han analizado los antecedentes y se ha realizado la revisión bibliográfica de los principales métodos de control de procesos fermentativos para establecer su idoneidad en la medida en vinificaciones. Una vez analizados los parámetros susceptibles de seguimiento en línea y que aportan representatividad al proceso, se han estudiado los condicionantes del mosto en fermentación alcohólica y que representan aspectos clave a la hora de realizar un equipo de medida e instalar los sensores en el mismo. Para finalizar con la descripción teórica y de aplicación de los sensores seleccionados.

El capítulo 3 muestra los objetivos que se persiguen con la elaboración de esta tesis basados en su objeto: *“Estudio y aplicación de sensores para la medida en línea de los parámetros decisivos del proceso de fermentación alcohólica, y en segundo lugar, el diseño de aplicaciones modulares para la monitorización y control del mismo a escala industrial en las bodegas”*.

En el capítulo cuarto recoge los materiales y métodos empleados para la aplicación de sensores para el control en línea de procesos en vinificación, para esta descripción se divide el capítulo en cuatro epígrafes fundamentales: equipos de medida, densímetros, turbidímetros y sensor para la medida de características eléctricas. También se describe la metodología estadística empleada para el análisis de los resultados.

El capítulo 5 describe los resultados obtenidos por los equipos y los sensores empleados, incluyendo los prototipos previos que han sido mejorados hasta obtener los sensores mejor adaptados a la fermentación alcohólica de vinos tintos.

En el capítulo 6 de la tesis se exponen las conclusiones generales de la investigación relacionadas con los objetivos marcados. Consecuentemente se aportan recomendaciones que puedan ser de utilidad en posteriores investigaciones tanto para el sector enológico como para otros bioprocesos fermentativos.

CAPITULO 2.- ANTECEDENTES Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

A lo largo del capítulo se han analizado los antecedentes y se ha realizado la revisión bibliográfica de los principales métodos de control de procesos fermentativos para establecer su idoneidad en la medida en vinificaciones. Una vez analizados los parámetros susceptibles de seguimiento en línea y que aportan representatividad al proceso, se han estudiado los condicionantes del mosto en fermentación alcohólica y que representan aspectos clave a la hora de realizar un equipo de medida e instalar los sensores en el mismo. Para finalizar con una descripción teórica y de aplicación de los sensores seleccionados.

2.1.- CONTROL DE PROCESOS FERMENTATIVOS	8
2.2.- TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA LA MONITORIZACIÓN Y CONTROL EN LÍNEA DE LA FERMENTACIÓN ALCOHÓLICA	17
2.3.- TÉCNICAS DE MEDIDA DE DENSIDAD EN LÍNEA	25
2.4.- MEDIDA DE TURBIDEZ EN VINOS	34
2.5.- IMPEDANCIA ELÉCTRICA (ELECTRICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY, EIS)	38

La ingeniería de los procesos enológicos se puede definir como el conjunto de medios, materiales y reglas de control que permiten conferir unas propiedades propias y preestablecidas a un tipo concreto de vino. Los métodos instrumentales de medida en línea disponibles para cuantificar propiedades como densidad, turbidez, color, aroma,... no están de forma general implementados en el proceso de vinificación o no están suficientemente validados, motivo por el cual puede y suele ser necesario el empleo de personal experto y de su experiencia en la definición y evaluación.

El proceso crítico dentro de la vinificación, y por tanto, que más importancia tiene es la fermentación alcohólica, dado que es el punto de mayor necesidad de mano de obra y que más afecta a sucesivos tratamientos que recibe el vino. A diferencia de las fermentaciones industriales, el objetivo no es producir gran cantidad de metabolitos o maximizar la concentración de levaduras en la fermentación alcohólica enológica se pretende obtener un producto de alta calidad, un parámetro muchas veces difícil de cuantificar. Las catas por personal cualificado son actualmente el mayor medio para evaluar ciertos parámetros de calidad complementadas con análisis de laboratorio. Estos sistemas de control son imprecisos y consumen ingentes esfuerzos en la bodega. (Sablayrolles, 2009). La monitorización y control en línea de la fermentación alcohólica es el medio para mejorar el proceso porque:

- La precisión obtenida es mayor que con los métodos tradicionales o de laboratorio.
- Permite múltiples estrategias de control, las cuales complementan el conocimiento del enólogo.
- Asegura una mayor reproducibilidad de la producción.

2.1.- CONTROL DE PROCESOS FERMENTATIVOS

La toma de datos cuantitativos durante los procesos de fermentación es clave en su control y garantiza que las características del producto obtenido sean predecibles, manteniendo el nivel de calidad buscado con una buena reproducibilidad. La complejidad de este tipo de procesos y las variaciones en las características de la materia de partida hacen que la toma de datos y la predicción de los mismos sea aún más importante para corregir desviaciones y lograr la calidad buscada en el producto final. (Schügerl, 2001, Harms, et al., 2002, Vojinovic, et al., 2006)

El propósito del control es influenciar el comportamiento de un sistema cambiando una entrada o entradas a ese sistema según una regla o un sistema de las reglas que modelan cómo funciona el sistema. El sistema controlado puede ser mecánico, eléctrico, producto químico o cualquier combinación de éstos. La teoría de control clásica o convencional utiliza un modelo matemático para definir una relación que transforme el estado deseado (solicitado) y el estado observado (medido) del sistema en una entrada o las entradas que alteren el estado futuro de ese sistema. Si se necesita dar una solución a reguladores no lineales en lazo cerrado, programas de respuesta a procesos matemáticamente complejos o aplicaciones del mundo de la automatización de procesos que no se pueden resolver con las herramientas estándares actuales, la herramienta de configuración para la automatización de procesos técnicos permite el desarrollo eficiente y la configuración de sistemas de tipo Fuzzy. El conocimiento empírico del proceso y el conocimiento en forma de palabras (verbalizado) adquirido por la experiencia se pueden transformar directamente en reguladores, patrones de identificación o secuencias lógicas para la toma de decisión.

Una de las variables más importantes a la hora de monitorizar cualquier tipo de fermentación es la concentración de células viables productoras de biomasa o de células totales, existen trabajos centrados en la identificación de este parámetro determinante. En los últimos años ha cobrado importancia la monitorización mediante técnicas de espectrometría eléctrica o de análisis dieléctrico frente a técnicas de monitorización por medidas ópticas. (Thatipamala, et al., 1994, Asami y Yonezawa, 1995, Hauttmann, et al., 2001, Mas y Ghommidh, 2001). Los sensores ópticos ofrecen la posibilidad de obtener información adicional del estado celular, aspecto importante en la caracterización del estado del proceso. Así ha cobrado fuerza la monitorización por fluorescencia junto con el análisis de la turbidez del cultivo al mismo tiempo. (Amrane y Prigent, 1998, Czekaj, et al., 2001). Por otro lado la información fisiológica de las células puede ser monitorizada mediante la evolución de la temperatura como indicador indirecto de su actividad. (Tayeb, et al., 1991). Los nuevos sistemas permiten obtener una buena precisión de medida igualándola a la demanda de oxígeno de las células.

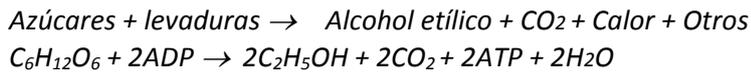
También se puede monitorizar la producción de dióxido de carbono y alcohol que son consecuencia directa de la actividad biológica de las células durante la etapa de la fermentación. Así, el número total de levaduras junto con la producción del dióxido de carbono aportan información que permiten mejorar las acciones del control aportando información suplementaria a la medida de densidad. (El Haloui, et al., 1988, El Haloui, et al., 1989, Fasching, et al., 2001, Burke, et al., 2006)

El progreso de fermentación debe ser supervisado de forma continua, esto se hace necesario para confirmar el rendimiento esperado y proporcionar un medio de reconocimiento temprano de comportamientos no estándar. Así mismo la correcta supervisión permite verificar la correcta finalización del proceso y el camino desarrollado para alcanzar este momento deseado. Históricamente estas tareas han sido llevadas a cabo de forma empírica y fruto de la experiencia donde uno de los puntos clave para el control era la cata de los mostos en fermentación y las observaciones visuales. Ya que los avances en el campo de instrumentación han hecho posible su aplicación en procesos cada vez más complejos, se hace necesaria su aplicación a la fermentación alcohólica de mostos, siempre sin desdeñar la correcta supervisión por parte de operadores expertos.(Boulton y Quain, 2001) .

Debido a la necesidad de automatizar el control de la vinificación para mejorar la calidad de los vinos producidos, diversos autores han propuesto diferentes métodos de medida y control en línea de la fermentación alcohólica basados en el análisis de compuestos que evolucionan durante la fermentación del mosto.(El Haloui, et al., 1988, Fayolle, et al., 2000, Liu, et al., 2001b)

Analizando el proceso más importante de la vinificación que es la fermentación alcohólica el azúcar contenido en el mosto procedente de las bayas se transforma en alcohol etílico y como resultado de esta reacción principal aparecen otras reacciones secundarias que dan lugar a otros subproductos. El precursor de este proceso son las levaduras que en condiciones anaerobias convierten el azúcar en alcohol y gas carbónico. A lo largo del proceso es esencial el seguimiento de la densidad para conocer la cantidad de azúcar restante en el mosto en fermentación. Este proceso está sujeto a un gran número de variables que influyen directamente en la cinética fermentativa y por tanto en la calidad del caldo obtenido siendo entre estas variables la más importante la temperatura. Como medio competitivo las levaduras necesitan unas condiciones apropiadas para realizar su metabolismo en detrimento de otros organismos no deseados como pueden ser las bacterias u otras levaduras no deseadas.

Se considera finalizada la fermentación alcohólica cuando todos los azúcares presentes, glucosa y fructosa se han convertido totalmente en alcohol etílico, anhídrido de carbono y otros componentes minoritarios, como se muestra en la figura 2.1. Tomando como referencia la estequiometría de la ecuación 2.1, 100 gramos de glucosa producirán 51,11 gramos de alcohol etílico. Si consideramos la densidad el etílico puro a 20°C: 0,7893 g/cm³, 100 gramos de glucosa producirán: 64,753 mililitros de alcohol, valor este que se conoce como el “Factor de Gay Lussac” y que se ha de utilizar en todos los cálculos de conversión de azúcares simples (hexosas) a volumen de alcohol etílico.



Ecuación 2.1.- Representación simplificada de la fermentación alcohólica.

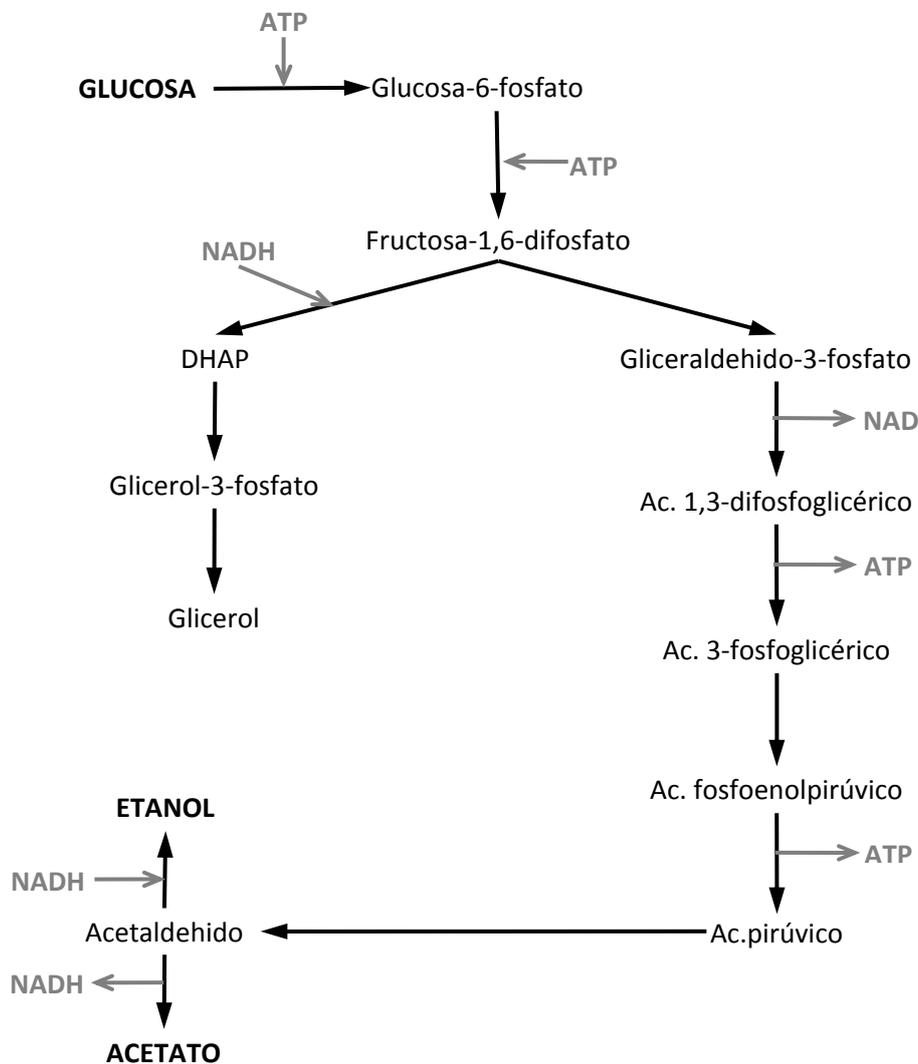


Figura 2.1.-Fermentación alcohólica. (Moreno-Arribas, et al., 2009)

A fin de determinar los principales componentes que influyen y por tanto pueden ser monitorizados en la fermentación alcohólica de mostos se van a describir los subproductos que se generan cuando se transforma el azúcar del mosto y otros componentes al ser metabolizados por las levaduras fermentativas. Para posteriormente analizar los principales estudios para el seguimiento de la fermentación alcohólica en enología.

- **Etanol:** El etanol representa el producto principal de la fermentación alcohólica. Es corriente admitir que un grado de etanol (1% vol.) en fermentación alcohólica representa un consumo comprendido entre 16,5 y 17 gramos por litro de azúcares reductores (glucosa o fructosa) dependiendo de las condiciones.
- **Carbónico:** Representa el segundo producto principal de la fermentación alcohólica. Según las cepas utilizadas en condiciones enológicas, se puede considerar un rendimiento medio de 0,4 a 0,5 gramos de CO₂ por gramo de azúcares fermentados.
- **Glicerol:** Las concentraciones finales en condiciones enológicas de glicerol varían de 5 a 11 g/l según la cepa de levadura. La producción de glicerol sirve a *Saccharomyces cerevisiae* para hacer frente a las fuertes presiones osmóticas, abandonando la célula posteriormente por difusión pasiva a través de la membrana.
- **Ácidos orgánicos:** Desde la fermentación alcohólica se forman ácidos orgánicos que pueden ser liberados al medio. Una gran parte de ellos derivan por un funcionamiento limitado del ciclo de los ácidos tricarbóxicos. El ácido succínico representa, como el glicerol, uno de los subproductos mayoritarios de la fermentación alcohólica.
- **Alcoholes superiores y ácidos cetónicos:** La mayor parte de estos compuestos derivan de los aminoácidos asimilados durante la fermentación alcohólica. El grupo amino es eliminado por transaminación y el ácido cetónico es enseguida descarboxilado para convertirse en un aldehído, conduciendo a la formación de un alcohol superior que posee un carbono menos que el aminoácido de origen.
- **Ésteres:** Son producidos por reacciones enzimáticas donde entra en juego los derivados acil grasos del Coenzima A y los alcoholes libres.
- **Acetoína, 2,3-butanodiol y diacetilo:** La acetoína es un compuesto originado durante la fermentación alcohólica y se forma en condiciones muy reductoras, transformándose finalmente en butanodiol.
- **Levaduras (biomasa):** Durante la fase de crecimiento exponencial, las levaduras se multiplican durante 6 ó 7 generaciones, generando una población máxima de 120-130 x 10⁶ células por mililitro. Esta biomasa solo representa 3 gramos de peso seco por litro.

Pueden existir diferencias en el rendimiento en alcohol dependiendo de las cepas, pero estas diferencias son mucho menos importantes que los efectos externos dependiendo de las condiciones de fermentación empleadas en bodega. La temperatura, por ejemplo, puede hacer variar hasta un 70% el ratio de una cepa, igualmente la concentración inicial de azúcar, aunque en menor medida. (López, et al., 1989, Moreno-Arribas, et al., 2009). Al igual que la asimilación de glucosa y fructosa por las levaduras está influenciada de manera significativa por la temperatura a la que se desarrolla la asimilación. El rango de temperaturas óptimo de fermentación varía entre cepas y por tanto la asimilación viene dada por el rango de temperatura en función del cultivo iniciador de la fermentación. (Berthels, et al., 2004, Tronchoni, et al., 2009). La producción de compuestos volátiles durante fermentaciones realizadas de forma espontánea varía independientemente de la cepa encargada de la fermentación, estos compuestos se ven determinados de forma mayoritaria por la composición del mosto y por las condiciones de la fermentación. (Regodón Mateos, et al., 2006)

Se puede considerar que cualquier proceso fermentativo se encuentra correctamente monitorizado si:

1. La cinética de fermentación se encuentra regulada por la aplicación de refrigeración, es decir, existe un control de la temperatura de fermentación y se ha establecido una temperatura para ese momento aceptable en el proceso.
2. A lo largo de la fermentación se controla la densidad o algún parámetro relacionado para controlar el momento en el cual nos encontramos.
3. El punto de final de fermentación puede ser controlado con exactitud.

Para una correcta elaboración de vinos adaptados a las características organolépticas deseadas por el enólogo, la fermentación alcohólica debe ser estandarizada y reproducible, lo que implica una monitorización exhaustiva que permita tomar las decisiones sobre el control de la misma una vez desviada de la consigna. Teniendo en cuenta la ecuación y los precursores las levaduras diversos autores definen un conjunto de parámetros que pueden permitir monitorizar el proceso: (Boulton y Quain, 2001, Togores, 2003, Ribéreau-Gayon, 2005, McNeil, 2008, Carrascosa, et al., 2011)

- Densidad
- Evolución de la producción de CO₂
- Flujo térmico
- pH
- Asimilación de oxígeno
- Crecimiento de levaduras
- Formación de etanol
- Otros parámetros

A continuación se detallará cada uno de los parámetros principales de la monitorización de la fermentación alcohólica así como los estudios de diversos autores para su aplicación en modelado y control en procesos fermentativos.

Monitorización de la densidad

La medida en la reducción de la densidad permite de manera indirecta conocer la cantidad de azúcares consumidos por las levaduras, y por tanto, es el método más fiable de control y monitorización de la fermentación. Existen numerosas escalas en la determinación de la cantidad de azúcares ya sea por medida directa o por medida indirecta:

- *Gravedad específica o densidad relativa*: es la relación entre la densidad del líquido a una determinada temperatura (comúnmente 20°C) y la densidad del agua a la temperatura de máxima densidad (4°C). (Figura 2.2)
- *Gravedad presente (grados de azúcar)*: gravedad específica multiplicada por 1000 y menos 1000, medida a 20°C y expresada en grados.
- *Grados Balling*: escala ideada por Carl Joseph Napoleon Balling en 1843, basada en tablas que relacionan la densidad relativa con la concentración de sacarosa elaborada para 17,5°C. Un grado Bailling es equivalente a 1 gramo de azúcar por 100 gramos de peso. Un medidor Balling es un hidrómetro calibrado para medir la cantidad de azúcar como porcentaje del peso.
- *Grados Plato*: Las tablas elaboradas por Bailling presentaban ciertas desviaciones que fueron corregidas posteriormente por el químico alemán Plato. El fundamento de medida por tanto es el mismo pero con pequeñas correcciones en los resultados.
- *Grados Brix*: escala de gravedad relativa basada en la concentración de azúcar expresada como porcentaje de peso pero en este caso medida a 15°C.

Para el muestreo de la densidad en depósitos de fermentación la extracción de muestras mediante métodos manuales de inmersión de sistemas de toma muestra requiere la experiencia de los operadores para obtener una muestra representativa del depósito, por ello se emplean comúnmente válvulas de toma de muestra en un punto determinado e invariable del depósito.

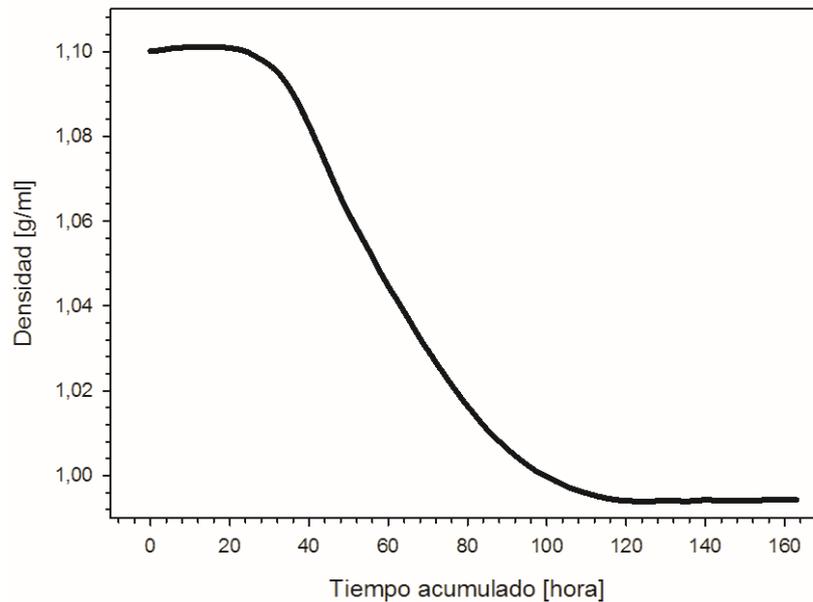


Figura 2.2.- Evolución típica de la fermentación alcohólica en un vino tinto.

Los sistemas de medida automáticos desarrollados se ven fuertemente influenciados por la presencia de gas disuelto en el fluido y por las condiciones higiénicas de medida. Existen numerosos métodos de medida para la determinación de la densidad en fermentación de manera continua, pero la aplicación a condiciones de bodega dificulta su implantación por las condiciones anteriormente citadas. (Picque, et al., 1993, Moreira y de Carvalho, 1997, Moreira, et al., 1997, Fayolle, et al., 2000, Liu, et al., 2001b, González-Rodríguez, et al., 2003, Hemp y Kutin, 2006, Vojinovic, et al., 2006, Nerantzis, et al., 2007)

Monitorización de la producción de CO₂

La formación de dióxido de carbono durante la fermentación está relacionada estequiométricamente con la formación de etanol y por tanto con la utilización de azúcares en la reacción. Por tanto la evolución del ratio de producción de CO₂ puede ser empleada para conocer el progreso de la fermentación. El trabajo de El Haloui estableciendo correlación entre producción de CO₂ y densidad en depósitos de 15 litros y posteriormente en depósitos de 700 litros, permitió establecer correlaciones con un error del 4% y dio lugar a numerosos trabajos en la determinación de esta correlación. Para la medición de la cantidad de CO₂ desprendido se emplearon depósitos de fermentación cerrados. (El Haloui, et al., 1988)

La complejidad del depósito impedía el empleo de sistemas de remontado y sistemas de aireación para permitir la maceración y la correcta extracción de color de los hollejos. La aparición de nuevas técnicas de medida sobre todo la determinación de gases mediante las características eléctricas del mosto en fermentación ha permitido estimar la producción de dióxido de carbono sin necesidad de mantener un entorno cerrado y estanco. (Asami y Yonezawa, 1995, Salmon, 2006, Olmi, et al., 2007, Colombie, et al., 2008, Cárcel, et al., 2009)

La aparición de la tecnología LED (Diodo emisor de luz) ha permitido el desarrollo de equipos mínimamente intrusivos, en un medio agresivo debido al pH y la presencia de sólidos en suspensión, para permitir la medida de gases disueltos en fluidos, lo que representa un avance importante en el conocimiento de la reacción de fermentación mediante la determinación de dióxido de carbono de forma instantánea. (Burke, et al., 2006, Rao y Bluma, 2009)

Monitorización del flujo térmico

La glicolisis es un proceso exotérmico y por tanto la generación de calor permite monitorizar el proceso. La temperatura es uno de los factores principales que afectan la cinética de fermentación durante la fabricación del vino. La variación de calor generado viene determinada por la actividad de las levaduras y por la cantidad de azúcares restantes. (Sablayrolles y Barre, 1993a, Sablayrolles y Barre, 1993b). La temperatura es un parámetro de control frecuente en los depósitos de fermentación, normalmente se ubican las sondas en las paredes del depósito. Estas sondas regulan la refrigeración mediante el empleo de termostatos y estrategias de control sencillas. La ubicación de la sonda en el depósito es un factor clave para el correcto control de la velocidad de fermentación, puesto que la medida en un solo punto debe ser representativa de la temperatura del contenido total del depósito.

La cinética de fermentación puede variar considerablemente en función de la composición inicial del mosto y de las condiciones térmicas a lo largo del periodo de la fermentación. Por lo que la previsión de cinéticas de fermentación en función de la temperatura de control o temperatura límite permite optimizar los equipos empleados en la regulación de la temperatura en los depósitos. El desarrollo de un modelo térmico que permita regular la temperatura a la cual se desarrolla la fermentación ha sido realizada por diversos autores así algunos han establecido la relación empleando variables reales integradas en un sistema de control borroso (Moreira y de Carvalho, 1997, Goelzer, et al., 2009) mientras que otros autores han aplicado los datos del entorno del depósito y su capacidad de intercambio calorífico en el conjunto entorno-deposito-sistema de control de temperatura-fermentación, para predecir la consigna del equipo de refrigeración. (Volpe, 1997, Colombié, et al., 2007b)

Monitorización del pH

La transformación del mosto en vino implica una reducción de pH, este cambio es consecuencia del metabolismo de las levaduras donde la asimilación de azúcares implica la secreción de numerosos ácidos orgánicos. El patrón de variación de pH está fuertemente influenciado por la cepa de levaduras presentes. El patrón de variación de pH es característico para ciertas condiciones conocidas de fermentación, por lo que junto con los avances desarrollados en los equipos de medida de pH, el principal cambio de pH sucede al principio de la fermentación, mientras que el mínimo valor se alcanza al final de la fermentación. (Mas y Ghommidh, 2001, Salmon, 2006, Tronchoni, et al., 2009)

Aproximadamente en el periodo medio de la fermentación acontece un pequeño incremento del valor de pH. Debido a pequeñas variaciones del parámetro y a las variaciones influenciadas por las cepas de levaduras y condiciones de fermentación, no es un parámetro válido para monitorizar la fermentación y por tanto no se puede predecir el punto final de la misma. No obstante en los momentos iniciales se puede determinar mediante la medición del pH problemas en la fermentación debidos a la deficiente implantación de levaduras.

Asimilación de oxígeno

En los primeros instantes de la fermentación las levaduras emplean el oxígeno para sintetizar lípidos, principalmente esteroides y ácidos grasos insaturados, que son esenciales para el correcto funcionamiento de la membrana. La cantidad de esteroides sintetizados por cada levadura está determinada por la disponibilidad de oxígeno y el ratio de crecimiento de levaduras, por tanto va a determinar su crecimiento. (Harms, et al., 2002, Salmon, 2006)

La cantidad de oxígeno en el mosto va a caer a niveles indetectables una vez transcurridas unas horas del inicio de la fermentación, aun produciéndose el proceso principal de la fermentación en condiciones anaeróbicas, la monitorización de la concentración de oxígeno aporta información muy importante en las primeras horas de la fermentación al igual que el pH.

Monitorización del crecimiento de levaduras

El control de la población de levaduras es el método “directo” para el control de la fermentación, esta evolución se puede observar en la figura 2.3. En fermentaciones realizadas en laboratorio o a pequeña escala de mostos limpios, el análisis off-line de la relación entre peso húmedo y peso seco de las muestras es un método que aporta información valiosa. Aunque la heterogeneidad presente en depósitos industriales y en fermentaciones reales hace inviable la medida del extracto seco off-line. La medida de levaduras mediante conteo de levaduras con microscopios requiere operadores expertos y no es un método viable en fermentaciones reales, aunque en fermentaciones no sujetas a la rentabilidad es un método que representa un buen compromiso con la monitorización de la fermentación.

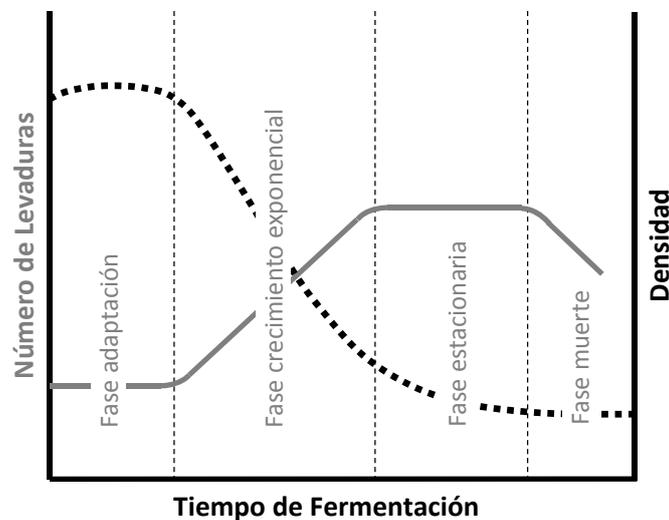


Figura 2.3.- Relación entre el crecimiento de levaduras y la variación de densidad. (Boulton y Quain, 2001, Carrascosa, et al., 2011)

La concentración de biomasa es un indicador importante del proceso, ya que las levaduras catalizan la reacción deseada pero también mediante la reacción se automultiplican, este aumento de la biomasa presente puede ser analizado mediante la medida en línea de la turbidez, siempre aplicada a micro-reactores donde la presencia de partículas sólidas y de la influencia de burbujas es menor.

En la actualidad se han desarrollado técnicas de monitorización de la población de levaduras mediante el análisis de la impedancia del fluido, a esta técnica se la conoce como espectroscopia de impedancia. Este método se basa en la aplicación de un campo de corriente alterna en dos electrodos sumergidos en el fluido para detectar la conductividad en función de una determinada frecuencia. En el caso de levaduras aquellas que se encuentran vivas presentan una polarización en la membrana, por lo que la conductividad de la suspensión aumenta en frecuencias por encima de la frecuencia característica. El aumento total de la conductividad está relacionado de forma lineal con el aumento de biomasa viable. (Asami y Yonezawa, 1995, Hauttmann, et al., 2001, Krommenhoek, et al., 2006)

Monitorización de la formación de etanol

La medida de la formación de etanol durante la fermentación proporciona una indicación directa de eficacia de proceso. La monitorización de cambios en la concentración de este metabolito debería ser un candidato principal por indicar el progreso de la fermentación en conjunto. La importancia del contenido en etanol no queda solo referida a parámetros de calidad y conservación sino que también es sumamente importante por los impuestos a los que están sujetas las bebidas alcohólicas en los diferentes países.

La determinación del grado alcohólico, sobre todo por el último factor apuntado, requiere gran precisión y reproducibilidad. El principal método para la determinación del grado alcohólico es la destilación y la medida en el destilado por medio de fotometría o titración, otros métodos de laboratorio ampliamente empleados son la aerometría y la refractometría medidas directamente en el vino o mosto en fermentación. El desarrollo de equipos de medida automatizada para la determinación del grado alcohólico se ha desarrollado sobre todo en vinos en los cuales ha finalizado la fermentación alcohólica y entre ellos cabe destacar el trabajo de González-Rodríguez et al. empleando la evaporación de una pequeña muestra a través de una membrana polimérica y haciendo pasar el evaporado por un caudalímetro másico basado en el efecto Coriolis. (González-Rodríguez, et al., 2003)

La aparición de los biosensores con nuevos métodos de integración de la parte sensora con la parte transductora ha hecho que Wen et al. hayan desarrollado un sensor de etanol basado en un sensor de oxígeno disuelto con una membrana como intermediaria entre la detección de etanol y con repuesta por liberación de O₂. El equipo desarrollado representa un campo prometedor en la detección de concentraciones de etanol, no obstante y como en todos los sistemas de medida en línea, la medida del parámetro requiere un vino decantado. (Wen, et al., 2007)

2.2.- TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA LA MONITORIZACIÓN Y CONTROL EN LÍNEA DE LA FERMENTACIÓN ALCOHÓLICA

Se establecen dos métodos principales para el análisis de bioprocesos: extracción de una muestra representativa seguida de análisis en laboratorio en un paso separado, o integración de sistemas de medida directa con el muestreo, recirculación o análisis en el propio sistema de una muestra. El objetivo es el análisis de la dinámica del proceso en tiempo real. Atendiendo a esta meta, se requiere una adquisición de datos en tiempo real con un muestreo exhaustivo y sin interferencias en el proceso. Los sistemas de medida de una muestra para su posterior análisis en laboratorio no tienen cabida en los sistemas actuales de producción debido a la poca representatividad de los datos del proceso y a la imposibilidad de plantear estrategias de control automatizadas. (Konstantinov y Yoshida, 1990, Scheper y Lammers, 1994, Lee, et al., 1999, Liu, et al., 2001b)

La medida en línea puede ser realizada mediante diversas combinaciones de sensores/proceso, como se muestra en la figura 2.4. La más directa de las combinaciones es la interposición del sensor en contacto con el proceso. Si existen perturbaciones que afecten a la medida del sensor, como por ejemplo la presencia de burbujas o sólidos en suspensión, el sensor puede instalarse en un bypass para evitar estas interferencias.

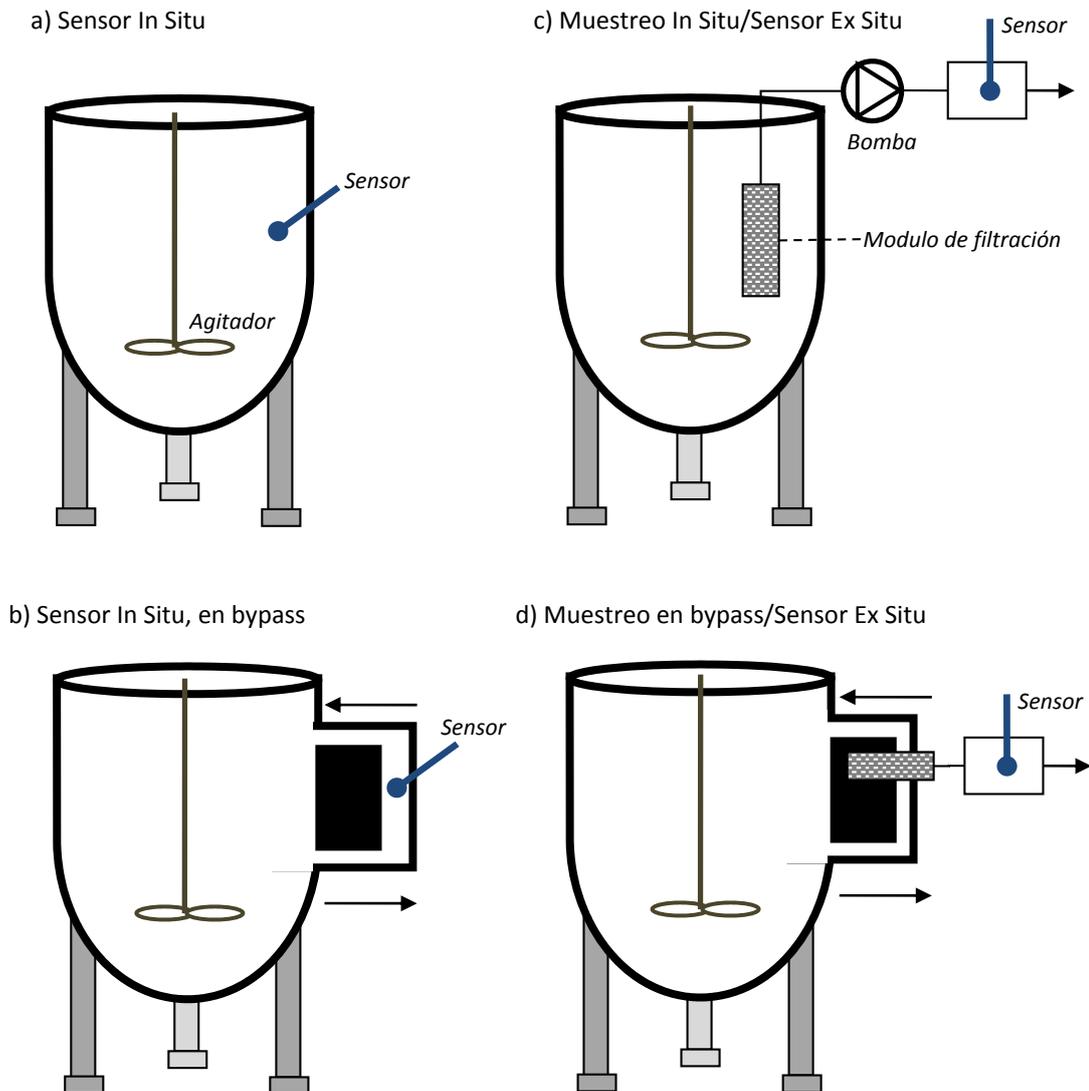


Figura 2.4.- Diferentes métodos de medición en bioprocesos. (Scheper y Lammers, 1994)

Existen cierto tipo de sensores que no pueden ser empleados in situ debido a condiciones sanitarias, fundamentos de medida o medios agresivos. En estos casos el sensor puede ser colocado en una unidad de medida, que puede ser instalada directamente o mediante un bypass. Una variante es la extracción de una muestra mediante un sistema de bombeo hacia la célula de medida donde se encuentra el sensor, en este caso la muestra puede ser bombeada de forma continua (CFA: Continuous Flow Analysis) o en pulsaciones.

El principal problema a la hora de la conexión de los sensores a un sistema de medida es el diseño y selección del sistema de muestreo. Hasta la fecha pocas publicaciones se han centrado en este problema en las fermentaciones alcohólicas en enología y están descritas en el siguiente apartado. (Nerantzis, et al., 2007, Sablayrolles, 2009).

Por lo expuesto en los trabajos desarrollados en esta tesis doctoral se ha tenido en cuenta a la hora del desarrollo de los diferentes prototipos de medida los condicionantes impuestos por el mosto en fermentación, como son: la presencia de una elevada producción de CO₂ (burbujas), la gran cantidad de sólidos, y la estratificación dentro del depósito con la parte inferior ocupada por las heces y la parte superior formada por hollejos, raspones,...

2.2.1.- REGIÓN DE CONTROL EN FERMENTACIÓN ALCOHÓLICA

En primer lugar se determinó la región o volumen de control, aspecto muy importante del cual depende el éxito del modelo y del sistema de muestreo y que va ser decisivo para indicar el lugar de muestreo en el depósito. La región de control es el espacio en el sistema que deseamos modelar, elegido de una manera tal que todas las variables de interés (concentración, temperatura, pH, presión, etc.) sean uniformes (McNeil, 2008). La región del control ha sido necesaria para determinar el punto de muestreo, un espacio imaginario con características homogéneas dentro de un sistema heterogéneo. Para el estudio de remontado simplificaremos con una sola región de control, dado que el depósito se puede considerar homogéneo a una altura de un tercio sobre la base del depósito, debido a que en la formación del sombrero la región seleccionada está compuesta de mosto y en la fase final de la fermentación no se encuentra influenciada por la presencia de lías. Según Malherbe y col no habría que realizar esta distinción ya que el sistema se puede considerar perfectamente homogéneo debido a la agitación realizada por la producción de dióxido de carbono debajo del sombrero. (Malherbe, et al., 2004). El problema de la falta de homogeneidad del medio durante la fermentación es, seguramente, un punto crucial sobre todo en el caso de la vinificación en tinto, pero es importante considerarlo también en la vinificación de los vinos blancos. De hecho, la producción de dióxido de carbono tiene un mayor poder de agitación (García, et al., 1994) pero su impacto efectivo no ha sido todavía descrito con precisión. Se ha demostrado que a escala industrial, el dióxido de carbono producido es generalmente suficiente para que, en una fermentación en fase líquida, el depósito se pueda considerar perfectamente homogéneo durante prácticamente toda la fermentación. Por el contrario, a escala de laboratorio, la agitación creada por el dióxido de carbono es poco significativa, lo que explica por qué muchas fermentaciones se realizan con una agitación mecánica. En el caso de la escala piloto, este fenómeno está poco descrito. En el caso de la vinificación en tinto, se añade la heterogeneidad debida a la presencia de partículas sólidas y la formación del sombrero.

Aguera y Sablayrolles determinaron que la población de levaduras se puede considerar idéntica en la parte alta y en la parte baja del depósito una vez formado el sombrero (figura 2.5, foto 2) y es también independiente de que el muestreo se realice en el centro del depósito o en el borde. La clarificación excesiva de los mostos puede provocar dificultades de fermentación. De hecho, las partículas sólidas desempeñan un papel positivo tanto a nivel nutritivo (fuentes de lípidos) como físico químico favoreciendo a la vez los intercambios medio-levadura y la nucleación del dióxido de carbono. Su impacto puede ser compensado por la agitación del medio (debido a la producción de CO₂) y es lógico que este impacto es más significativo cuanto más pequeño sea el volumen de reacción (escala de laboratorio) y que a esta escala y en el caso de mostos muy clarificados, las cinéticas fermentativas serán diferentes según si el depósito de fermentación está agitado mecánicamente o no. Destacar que la cuantificación de la turbidez es difícil porque su impacto no es sólo función de la cantidad de partículas sólidas sino también de su tamaño. Se expresa a menudo en NTU (Unidades de turbidez nefelométrica) (el rango considerado generalmente como óptimo es 50 – 150 NTU).



Figura 2.5.- Formación del sombrero durante una vinificación en tinto. Mosto de Mourvèdre fermentado a 28°C. Depósito de 100 litros. (Aguera y Sablayrolles, 2005)
 Foto 1: encubado, foto 2: después de la fermentación del 5% de azúcar, foto 3: después de la fermentación del 40% de azúcar.

Durante la fermentación, las partículas sólidas suben a la superficie y forman el sombrero que cada vez se hace más compacto (fotos 1 a 3 ejemplos con un mosto de Mourvèdre). Esto da lugar a una reducción de su espesor sobre todo durante la primera mitad de la fermentación. (Aguera y Sablayrolles, 2005)

Aguera y Sablayrolles observaron que:

- Sólo una parte del sombrero se sumerge (aproximadamente la mitad). La parte superior que tiene poco o nada de líquido intersticial es muy heterogénea, por lo que respecta a la temperatura y a la población de levaduras.
- El espesor del sombrero varía según la cepa, en función del tamaño medio de las uvas. Así pues, en el caso de las 4 cepas estudiadas, el espesor final representa entre un 36% (en el caso de uvas Carignan) y un 35% (en el caso de uvas Marselan) de la altura total.

Tabla 2.1.-Relación de alturas a lo largo de la fermentación. (Aguera y Sablayrolles, 2005)

Fase de fermentación (% de azúcar consumido)	Altura del sombrero (cm)	Altura del zumo (cm)
5%	60	40
40%	40	55
75%	36	58
90%	35	60

Contrariamente al sombrero, la fase líquida se puede considerar homogénea durante la mayor parte de la fermentación. Así pues, la producción de CO₂ es suficiente para obtener, debajo del sombrero, una buena homogeneidad del medio.

Como conclusión Aguera y Sablayrolles establecieron que la realización de fermentaciones alcohólicas procedentes de mostos a escala piloto, con volúmenes de los depósitos del orden de 1 hl, representan un buen compromiso a la hora de realizar experimentos sobre la fermentación en condiciones enológicas. Permite, en efecto, controlar las condiciones de puesta en práctica, de realizar duplicados e incluso triplicados todo ello manteniendo representativas las condiciones industriales. (Aguera y Sablayrolles, 2005)

Se establece, por tanto, como punto significativo y representativo a monitorizar aquel que se encuentra a una altura de 1/3 sobre la altura de llenado del depósito, de este modo se evita la influencia de las lías y de los sólidos decantados y se evita la interferencia de sólidos presentes en la parte superior así como de las pepitas y heces depositadas en la parte inferior del depósito (Figura 2.6). No obstante dependiendo del tipo y de las dimensiones del depósito se requerirá un análisis empírico de fermentaciones para determinar la estratificación y por tanto la correcta situación de la sección representativa a monitorizar.

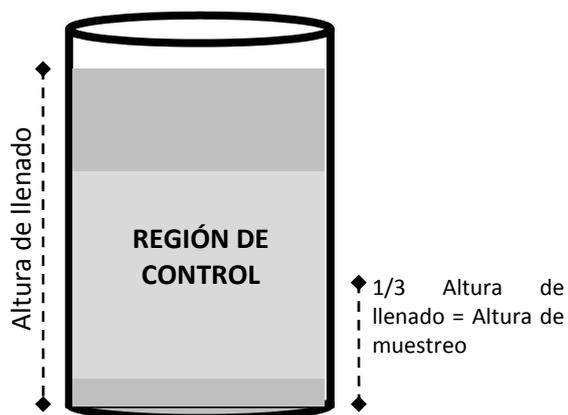


Figura 2.6.- Región de control

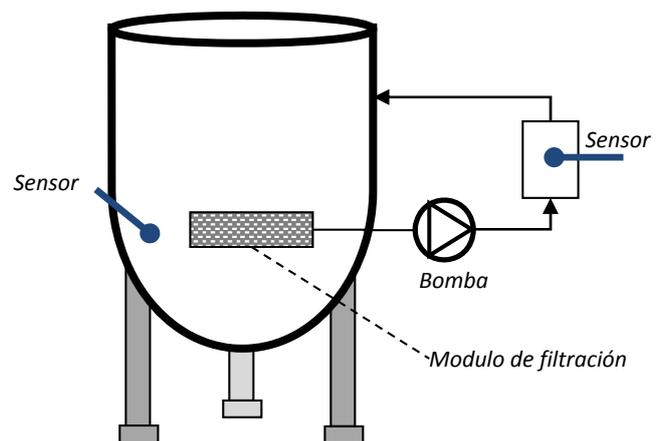


Figura 2.7.- Muestreo In Situ / Sensor Ex Situ en bypass y Sensor In Situ

Para la correcta monitorización de los parámetros controlados y sensores desarrollados se ha empleado una mezcla de sensores cuya ubicación ha venido determinada por las características técnicas de la medida así como por el fundamento de medida del sensor. Se han empleado sensores insertados directamente en el depósito así como sensores ubicados en el circuito de muestreo, no obstante la medida se ha realizado siempre en el punto definido como representativo en la región de control anteriormente descrita, como se observa en la figura 2.7.

2.2.2.- INFLUENCIA DEL DIÓXIDO DE CARBONO

La producción de dióxido de carbono y alcohol es consecuencia directa de la actividad biológica de las levaduras durante etapa de la fermentación. La cantidad generada de dióxido de carbono tiene una influencia determinante en el diseño y construcción de los equipos de medida debida a la interferencia que causa en los sensores, por ello en este apartado se presentan las consideraciones a tener en cuenta.

El Haloui, et al. han establecido relaciones para la estimación de producción de CO₂ en función principalmente de la concentración de etanol y de azúcares. En posteriores experiencias de los autores realizaron un modelo estableciendo una relación lineal entre la concentración de azúcar (inicial), la concentración de etanol, la variación de la concentración de azúcar (consumo de azúcar en la actividad fermentativa) y parámetros cinéticos de la fermentación. (El Haloui, et al., 1988, El Haloui, et al., 1989)

Se puede distinguir a la hora de analizar la producción de CO₂ tres fases:

1. *Fase 1:* En esta primera fase la fermentación se encuentra parada, las levaduras inician su implantación y se produce la saturación del medio con CO₂ atmosférico.
2. *Fase 2:* Se caracteriza por un incremento rápido y prácticamente lineal de la producción de CO₂. La pendiente de producción de CO₂ tiene correspondencia con el crecimiento de las levaduras y es proporcional a la temperatura. Por ejemplo 0,115 litros de CO₂/(litro de mosto x hora) a 35°C frente a 0,004 litros de CO₂/(litro de mosto y hora) a 15°C.
3. *Fase 3:* Corresponde a un descenso exponencial del CO₂ producido. Viene determinado por un descenso de la capacidad fermentativa de las levaduras influidas a su vez por el aumento de la concentración de etanol.

La compresibilidad de los gases en un caudalímetro másico basado en el efecto Coriolis puede causar errores en las medidas de densidad y de masa. Estos errores se pueden definir como errores debidos a la velocidad del sonido en el fluido, o debidos a la longitud de onda del sonido en la frecuencia de operaciones del caudalímetro. (Hemp y Kutin, 2006)

Los caudalímetros de flujo másico de Coriolis proporcionan la medida exacta de flujos de una fase sola, típicamente con un error aproximado del 0,2 %. Sin embargo en regímenes de flujo de dos fases con gas y líquido, los caudalímetro tienen un error elevado. Como parte de la validación de sensor de medida de aireación en la Universidad de Oxford se ha empleado un caudalímetro que puede funcionar con fluidos muy ventilados y la corrección empleada permite un error máximo determinado en el 2 %. (Liu, et al., 2001a). La corrección realizada en el sensor no hace factible la medida de densidad en el mosto en fermentación, por lo que se hace necesaria la eliminación de un flujo gaseoso en el líquido para evitar la incertidumbre de medida en los valores tomados en línea.

En otro tipo de medidas como la espectroscopia dieléctrica, la medida en línea de la producción de dióxido de carbono se puede llevar a cabo mediante las variaciones de resistencia, es decir, las burbujas reducen la sección de paso de la corriente eléctrica, causadas por la disolución en la fase líquida, la determinación de la frecuencia característica de muestreo hace que la influencia de otros factores (levaduras, levaduras muertas, iones disueltos, etc.) se vea minimizada. (Ishiji, et al., 2001, García, et al., 2004). En las medidas espectrométricas la influencia de la producción de burbujas de CO₂ es importante debido a que altera los parámetros que se desean medir en el mosto en fermentación, por ejemplo color, polifenoles,... siendo necesario en el caso de la medida en laboratorio el centrifugado de la muestra, estos efectos sobre la muestra se pueden ver en la siguiente figura.

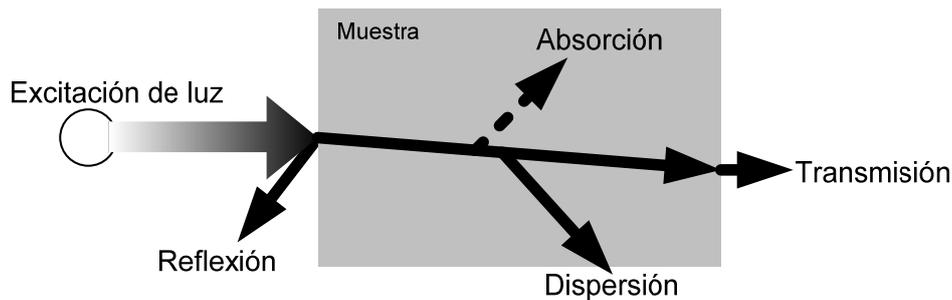


Figura 2.8.- Algunos de los fenómenos más frecuentes que sufre la luz cuando atraviesa un líquido. La mayoría de ellos dependen de diversas circunstancias propias del líquido como su color, composición, cantidad de partículas en suspensión, temperatura, etc.

Para evitar esta interferencia en los sensores se hace preciso el conocimiento de diversos parámetros derivados de esta disolución, a fin de simplificar y por los pocos estudios desarrollados en condiciones de fermentación, se realiza el análisis de la solubilidad del dióxido de carbono en mezclas etanol-agua, compuestos mayoritarios de un mosto en fermentación.

Cuando se ponen en contacto líquido y gases, se producirá una transferencia de masa entre el gas y el líquido. La concentración del gas disuelto en el líquido continuará en aumento hasta que se alcance el equilibrio. Cuando las concentraciones de gas en un líquido alcanzan el equilibrio, el líquido está saturado de gas. Las cantidades específicas de gases que se disuelven en el líquido dependen de las propiedades físicas del líquido y el gas, así como también de las condiciones de equilibrio de temperatura y de presión. Por lo general, el punto en el cual un líquido está saturado con un gas determinado se alcanzará muy rápidamente.

Una vez que una corriente líquida de un proceso está saturada con un gas o una mezcla de gases determinada, la concentración de los gases en el líquido permanecerá constante hasta que cambien las condiciones de equilibrio. Por ejemplo, un aumento en la presión del sistema hará que los gases se disuelvan en la corriente de líquido, mientras que una disminución en la presión del sistema hará que los gases se liberen del líquido. Cuando los gases se liberan de esta manera, se forman burbujas en el líquido.

Todos los métodos existentes en la determinación del contenido de CO_2 disuelto están basados en la Ley de Henry, en la cual, el contenido de CO_2 disuelto en el líquido es proporcional a la presión parcial del CO_2 sobre el líquido. La ecuación 2.2 muestra que la precisión en la determinación del contenido de CO_2 ($c\text{CO}_2$) depende de dos factores: la precisión en la determinación de la presión parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$) y la precisión del coeficiente de absorción (constante de Henry) de CO_2 (ξCO_2) para la muestra del líquido.

$$c\text{CO}_2 = p\text{CO}_2 * \xi\text{CO}_2$$

Ecuación 2.2.- Contendo de CO_2 .

Para poder aplicar la ecuación 2.2, la presión parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$) debe ser determinada en el estado de equilibrio entre la fase líquida y gaseosa. El coeficiente de absorción de CO_2 (ξCO_2) no es constante, si no que depende de la temperatura y las sustancias disueltas en el líquido.

Por medio de la Ley de Dalton conocemos que la presión total (P_{tot}) medida sobre el líquido es la suma de las presiones parciales:

$$P_{\text{tot}} = p\text{CO}_2 + p\text{H}_2\text{O} + p\text{O}_2 + p\text{N}_2 + \dots$$

Ecuación 2.3.- Presión total.

Para la determinación precisa del contenido de CO₂ a presión atmosférica, únicamente la presión parcial de CO₂ debería ser utilizada en el cálculo. Las otras presiones parciales que completan la presión total medida (P_{tot}) deben ser eliminadas. Con el método presión/temperatura, la presión de vapor de agua (p_{H₂O}) puede ser aproximada adecuadamente como una función de la temperatura y corregida automáticamente.

Solubilidad del dióxido de carbono en mezclas etanol-agua (Dalmolin, et al., 2006)

La solubilidad de gases en líquidos ha sido investigada intensamente, ya que el conocimiento de datos de solubilidad de gas en líquidos puros y en solventes variados desempeña un papel importante en varios procesos industriales, como la carbonatación de bebidas alcohólicas y refrescos, absorción de gas, tratamiento de agua de desecho, etc. Desde un punto de vista teórico, la solubilidad de gases en líquidos, sobre todo en la región diluida, es también un asunto de gran interés debido a que los datos obtenidos pueden ser usados para probar teorías moleculares (perturbación,...) aproximaciones para definir interacciones intermoleculares y estructura microscópica.

Aunque la literatura sea enorme con respecto a datos de equilibrio de dióxido de carbono a bajas presiones en agua, en sistemas ternarios CO₂-etanol-agua solo existen pocos datos experimentales acerca de la solubilidad de este gas. Las tablas 2.2 y 2.3 presentan los datos de solubilidad de dióxido de carbono experimentales en agua pura y etanol a varias temperaturas y presiones. La conclusión directa obtenida es que el dióxido de carbono es mucho más soluble en el etanol que en el agua.

Tabla 2.2.- Solubilidad experimental del dióxido de carbono en agua pura. (Dalmolin, et al., 2006)

T (K)							
288		293		298		308	
P (atm)	x ₁ × 10 ²	P (atm)	x ₁ × 10 ²	P (atm)	x ₁ × 10 ²	P (atm)	x ₁ × 10 ²
1.136	0.093	0.908	0.063	0.996	0.059	1.071	0.052
1.230	0.101	1.016	0.071	1.857	0.107	1.343	0.064
1.323	0.112	1.682	0.115	2.404	0.149	2.248	0.108
1.685	0.143	1.860	0.133	2.575	0.155	2.732	0.132
1.930	0.159	2.305	0.157	2.996	0.185	2.943	0.142
2.074	0.164	2.652	0.182	3.627	0.220	3.407	0.163
2.610	0.215	2.904	0.202	3.959	0.244	3.566	0.171
2.650	0.212	3.488	0.242	4.599	0.284	4.043	0.194
2.683	0.213	3.567	0.249			4.367	0.208
3.404	0.270					4.672	0.226

El hecho de que la solubilidad de dióxido de carbono sea mayor en el etanol que en el agua podría ser esperado ya que las moléculas no polares disueltas en el agua cambian hacia la forma estructurada del agua y aumenta la estabilidad de agua adyacente, es decir, se forman estructuras agregadas de una naturaleza parecida a un hielo.

Tabla 2.3.- Solubilidad experimental del dióxido de carbono en etanol. (Dalmolin, et al., 2006)

T (K)					
288		298		308	
P (atm)	x ₁ × 10 ²	P (atm)	x ₁ × 10 ²	P (atm)	x ₁ × 10 ²
1.216	0.877	0.919	0.575 0.536 ^a 0.637 ^b	1.118	0.559
2.205	1.587	1.238	0.801	1.875	0.981
3.099	2.272	1.928	1.187	2.748	1.466
4.279	3.199	2.205	1.370	3.799	2.063
		3.047	1.917	4.591	2.516

En la Tabla 2.3 los valores de solubilidad máximos para concentraciones bajas de etanol están en torno a 0,05. Los autores atribuyen esta solubilidad máxima a la existencia de efectos cooperativos del dióxido de carbono y las moléculas de alcohol en la unión del hidrógeno de la molécula de agua.

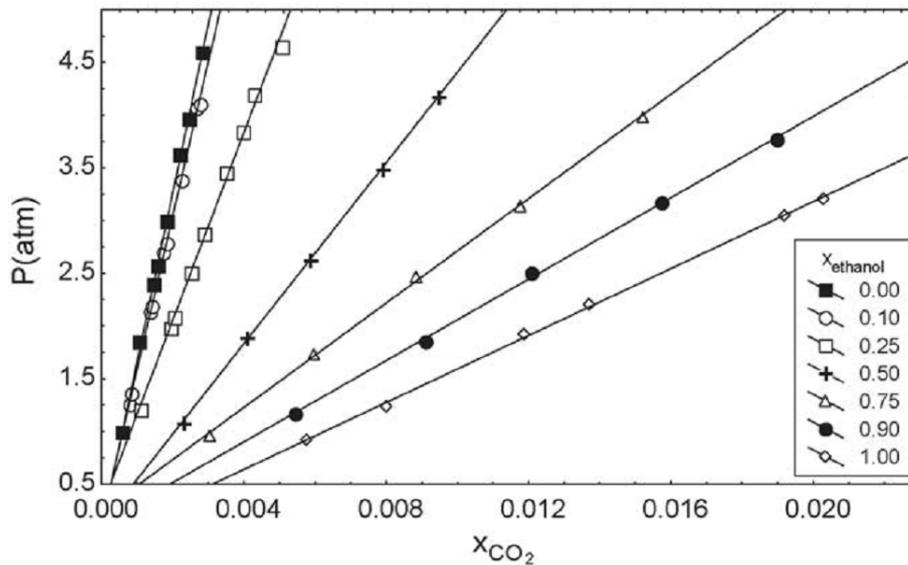


Figura 2.9.- Relación entre la presión y la solubilidad del dióxido de carbono en mezclas etanol-agua a 298 K. (Dalmolin, et al., 2006)

Tabla 2.4.- Solubilidad y constante de Henry para CO₂ en mezcla 10% etanol-agua. (Dalmolin, et al., 2006)

288 K, $H_{1,m}$: 1199 atm		298 K, $H_{1,m}$: 1546 atm		308 K, $H_{1,m}$: 1794 atm	
P (atm)	$x_1 (\times 10^2)$	P (atm)	$x_1 (\times 10^2)$	P (atm)	$x_1 (\times 10^2)$
1.346	0.101	1.258	0.079	1.222	0.064
1.397	0.105	1.367	0.086	1.980	0.107
2.131	0.162	2.142	0.134	2.632	0.141
2.173	0.172	2.191	0.142	3.252	0.175
2.695	0.209	2.690	0.172	4.026	0.218
2.790	0.222	2.784	0.183		
3.391	0.266	3.380	0.223		
3.490	0.281	3.382	0.223		
4.009	0.319	4.070	0.268		
4.069	0.328	4.106	0.275		

Tal como muestra la tabla 2.4 y en la figura 2.9 para evitar el efecto pernicioso de la cantidad de burbujas de CO₂ en el mosto en fermentación es recomendable a lo largo de todo el proceso de fermentación mantener temperaturas bajas y presiones elevadas para favorecer la disolución del dióxido de carbono en la mezcla. No obstante no se ha encontrado literatura específica que determine con una mayor precisión la solubilidad en mostos en fermentación en mezclas agua-etanol-dióxido de carbono-azúcares, que puede ser debida a la gran complejidad de sustancias disueltas y no disueltas presentes en el proceso. En pruebas de carbonatación realizadas por Descoins, et al. en muestras hidroalcohólicas, la viscosidad aumentó con el incremento de la concentración de azúcar, mientras la concentración de dióxido de carbono en la solución disminuyó. Determinaron en su estudio que no hay ninguna correlación entre la viscosidad de la solución (es decir sus propiedades físicas) y su capacidad de disolver el dióxido de carbono. (Descoins, et al., 2006)

2.3.- TÉCNICAS DE MEDIDA DE DENSIDAD EN LÍNEA

2.3.1.- DENSIDAD COMO PARÁMETRO DE CONTROL DE FERMENTACIÓN

La mejora del proceso de elaboración del vino hace necesaria la medida en línea de los parámetros críticos de la vinificación para así controlar su evolución y poder operar en tiempo real sobre las variables, permitiendo obtener un producto con la calidad deseada, reduciendo costes y tiempo. Actualmente en bodega la fermentación alcohólica se controla con la medida de la densidad de manera manual con densímetro, siendo una tarea ardua en el período de máxima actividad en bodegas con un volumen de producción medio-alto.

El control en tiempo real de la fermentación alcohólica posibilita conocer su evolución y detectar exactamente el momento final de la misma, con lo que se evitarían fermentaciones posteriores indeseables que podrían producirse si no se detecta a tiempo. Además la detección del punto final de la fermentación permite mejorar la explotación de los recursos disponibles, reduciendo costes. Sin embargo, pocos autores han realizado estudios con buenos resultados sobre el control de la fermentación alcohólica mediante la medida on-line de la densidad, a pesar de ser la densidad el método por excelencia empleado en bodega para establecer el momento final de la fermentación. Así Haloui et al determinaron la concentración de azúcares y etanol a partir de la medida on-line de dióxido de carbono y de la densidad en el caldo. Respecto a la medida de la densidad en continuo en la fermentación mosto-vino, ésta se determinaba a partir del incremento de presión entre dos puntos del tanque y según los autores, este sistema requería una dificultosa calibración, probablemente porque la densidad del caldo se medía de manera indirecta. (El Haloui, et al., 1988)

Dada la necesidad de encontrar un sistema on-line fiable para determinar tanto la evolución como el punto final de la fermentación alcohólica en vinos, este estudio pretende continuar con las investigaciones iniciadas sobre monitorización y control de la fermentación alcohólica mediante la medida on-line de la densidad en vinos (del Álamo y Nevares, 2000). Se ha elegido un densímetro basado en el efecto Coriolis por sus numerosas ventajas, ya que no se ve afectado por la viscosidad, conductividad, presión o perfil de temperaturas. Además la medida en línea con este densímetro permite el control estadístico del proceso, una mejor calidad, un menor coste, un menor tiempo de respuesta y un control más rápido que el resto de los sistemas. Otra ventaja importante a la hora del control del proceso es que realiza medidas con una exactitud de $\pm 0,0005$ g/ml. Además, desde el punto de vista higiénico permite su empleo en sistemas de limpieza CIP (Sistema de limpieza en el propio lugar de funcionamiento) al no tener partes móviles. Ya en 1993 Whitebread Co. decidió instalar en su línea de cerveza un flujómetro de Emerson modelo MicroMotion para monitorizar y controlar la cantidad de levaduras. Sin embargo, el flujómetro de Coriolis presenta el inconveniente de reducir la exactitud de la medida cuando existe aire libre en el sistema debido a que el equipo no está diseñado para medir flujos bifásicos. Durante la fermentación alcohólica se produce dióxido de carbono y para amortiguar esta interferencia en la medida la solución está en un aumento de la presión de trabajo.

El flujo de volumen es a menudo una descripción aceptable de cantidad en cuanto hablamos de fluidos, dado que es una medida simple, pero en el caso del vino y más acusadamente en el mosto en fermentación el volumen no describe correctamente el producto y es más importante la masa del conjunto, principalmente entendido como una mezcla de azúcar y agua. Se debe tener en cuenta que generalmente los fluidos incompresibles son más densos, es decir, tienen más sustancia por unidad de volumen. Mientras que en el caso de fluidos compresibles, gases principalmente, la densidad es dependiente de la presión.

Los caudalímetros normales miden caudal volumétrico, el cual es proporcional al caudal másico solo cuando la densidad del fluido es constante. Si el fluido tiene una variación de densidad o contiene burbujas, entonces el caudal volumétrico multiplicado por la densidad no es exactamente igual al caudal másico. Para la determinación de la densidad de un fluido existen tres técnicas de uso común:

- Medida indirecta basada en el volumen: presión y presión diferencial.
- Medida directa basadas en la medición continua del caudal másico.
 - Caudalímetros másicos basados en efectos térmicos.
 - Caudalímetros másicos basados en el momento angular.
 - Caudalímetros másicos basados en el efecto Coriolis.

2.3.2.- MEDIDA DE DENSIDAD BASADA EN LA PRESIÓN Y PRESIÓN DIFERENCIAL

Los detectores de presión y de presión diferencial son frecuentemente usados para determinar la densidad de un fluido. Ambos tipos de sensores basan su medida en la relación existente entre la presión (P) con la relación entre el nivel (L) y la gravedad específica (S). La presión específica es la relación entre la densidad de un fluido la densidad del agua, pero cualquier cambio en la densidad del fluido va a ser reflejado en un cambio de presión.

$$P = L * S \quad \text{Ecuación 2.4.- Relación entre la presión y el nivel de un depósito.}$$

En tanques abiertos el nivel se puede medir con sensores de presión o sensores de presión diferencial, por tanto la densidad del fluido puede ser determinada despejando la gravedad específica. Se ha de tener en cuenta, que el nivel debe permanecer constante para que cualquier cambio de presión sea debido solo a cambios en la densidad del fluido. En depósitos cerrados la presión ha de ser compensada por la presión en la superficie del líquido. (Rosemount, 2001)

El sistema de medida de densidad por la medida indirecta de la presión es un sistema de bajo coste de mantenimiento y con una instalación sencilla. No obstante el control del nivel del fluido es crítico y ha de permanecer constante para realizar una correcta medida. Los sensores a emplear deben tener una sensibilidad suficiente para permitir calcular pequeñas variaciones de densidad

En el caso particular de mostos en fermentación suceden varios fenómenos que hacen inviable el empleo de este método para la determinación de la densidad:

- En fermentaciones con presencia de hollejos la medida se hace inviable al tener un fluido con sólidos en flotación que imposibilitan la medición del nivel de líquido, además el proceso de remontado imposibilitaría totalmente esta determinación.
- El mosto se estratifica y suceden fenómenos de decantación por lo que el fluido no tiene una densidad constante en toda la columna de líquido.
- Existen procesos de evaporación y condensación.

2.3.3.- CAUDALÍMETROS MÁSIOS BASADOS EN EFECTOS TÉRMICOS

Los caudalímetros másicos térmicos se basan en la dispersión del calor generado por el flujo de corriente eléctrica a través de una resistencia. La cantidad de calor absorbida por un fluido depende de su flujo másico. Para medir se coloca una resistencia inmersa en el seno del fluido y se le hace circular una corriente eléctrica, esto produce calor. Si no hay circulación de fluido hay una determinada dispersión, que hace que la resistencia alcance una determinada temperatura. Si el fluido empieza a circular el calor es dispersado por el flujo del medio en cuestión, enfriando la resistencia. Una segunda sonda da la temperatura de referencia del fluido. La diferencia de temperatura es un indicador de cuánto flujo másico está circulando.

Estos medidores generalmente son de dos tipos: unos que miden la velocidad de pérdida de calor de un cuerpo caliente debido al paso de una corriente de fluido a través de él; y otros que miden el incremento de temperatura de una corriente de fluido a medida que pasa sobre o a través de un cuerpo caliente. En ambos casos el flujo de masa se determina a partir de las propiedades físicas del fluido tales como conductividad y calor específico, los cuales, dentro de ciertos límites, son independientes de la temperatura y presión. Si las propiedades térmicas del fluido que están siendo medidas son constantes y se conocen, la diferencia entre dos lecturas de temperatura es proporcional al flujo másico (Ecuaciones 2.5 y 2.6). (Ocean Optics, 2009, Bronkhorst High-Tech, 2010)

$$Q = m * c_e * (t_2 - t_1) \quad \text{Ecuación 2.5.- Calor transferido por un fluido.}$$

Q= Calor transferido
m= masa del fluido
c_e=calor específico
t₁=Temperatura anterior
t₂= temperatura posterior

$$m = K * Q * c_e * (t_2 - t_1) \quad \text{Ecuación 2.6.- Caudal másico en función del caudal térmico.}$$

K=Coficiente en función del equipo de medida

La resistencia aumenta la temperatura en uno de los RTD (Detector de temperatura por resistencia) produciéndose una diferencia de temperatura entre los RTD, la cual es mayor a cero flujos, y disminuye a medida que el fluido pasa a través del sensor enfriando la RTD calentada. Los cambios en el flujo afectan directamente la disipación de calor y consecuentemente, la diferencia de temperatura entre los dos RTD. Esta diferencia se convierte electrónicamente en una señal de salida lineal, proporcionando una medición del flujo másico, exacta y repetitiva. El compensador instalado en el sensor asegura que los cambios en la temperatura del medio afecten de la misma forma al elemento de calentamiento, y a las dos RTD. Esto permite mantener la exactitud del medidor, aún en presencia de fluctuaciones en la temperatura del medio.

Estos medidores deben ser calibrados para un fluido específico, debido a que el calor específico varía de acuerdo al tipo de fluido. Generalmente se utilizan para medir flujo de gas. Su exactitud es de aproximadamente +1% del flujo. Los caudalímetros másicos térmicos que existen actualmente en el mercado se basan en el mismo principio de medida, sin embargo se diferencian en el desarrollo de la medida a lo largo de un perfil de velocidad en régimen laminar. (Terradellas y Royuela, 2002)

Los caudalímetros másicos por efecto térmico son instrumentos claramente orientados para su uso con fluidos limpios. Así pues, tanto para gases como para líquidos, es muy recomendable incorporar filtros a su entrada. Incluso en aquellos casos en que el usuario está seguro de la pureza de los fluidos.

Hace unos 12 años se lanzó al mercado la primera versión de caudalímetro másico de líquidos por efecto térmico. Este principio de medida es el más adecuado para la medida de pequeños caudales de líquido. Muy pocos fabricantes de caudalímetros másicos térmicos para gases poseen gama de caudalímetros másicos para líquidos. En su construcción, todo el caudal pasa a través del sensor (no hay bypass). El método de medida es básicamente el mismo que en el sensor de gases, excepto en las dimensiones, que son totalmente diferentes. La gama Liqui-Flow® de la marca Bronkhorst High-Tech® ofrece rangos de medida y control desde 5 mg/h hasta 20 kg/h.

El calentamiento experimentado por el líquido en el interior del instrumento es de unos pocos grados centígrados, lo cual no sólo hace el equipo adecuado para agua, sino que gran variedad de compuestos orgánicos como alcoholes, aromáticos, aceites, combustibles, etc. pueden ser medidos y controlados con gran fiabilidad y precisión (Figura 2.10 y 2.11). De hecho, una de sus aplicaciones más frecuentes es la de calibración de bombas de HPLC (Cromatografía líquida de alto rendimiento). Gracias a su elevada precisión a muy bajos caudales y a su capacidad para altas presiones, es un equipo ideal para esta finalidad. (Bronkhorst High-Tech, 2010)

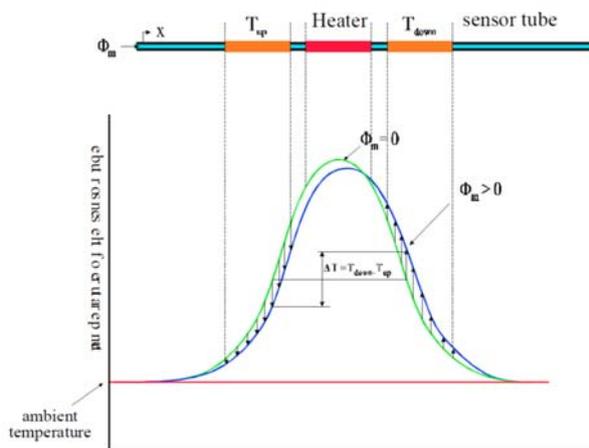


Figura 2.10.-Perfil de temperaturas en un caudalímetro másico basado en efecto térmico. (Boer)

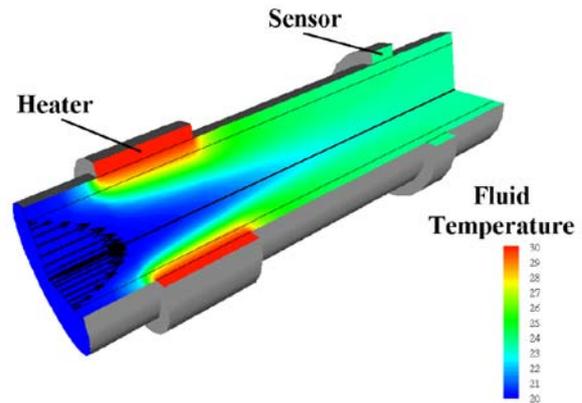


Figura 2.11.- Simulación de temperaturas en un caudalímetro másico basado en efecto térmico para líquidos. (Boer)

Las dos principales configuraciones de estos caudalímetros masicos aplicadas en líquidos son: los de tubo caliente y los de bypass. Los caudalímetros masicos basados en el efecto termico de tubo caliente estan diseñados para proteger el sistema de aporte de calor y los sensores del fluido a medir, al montar el sensor en la parte exterior del conducto la respuesta es menor a variaciones de aporte de calor y por tanto la relación entre el flujo de calor aportado y el caudal másico no es lineal.

Para este sistema existen dos variaciones en la forma de realizar la medida:

- La cantidad de flujo de calor aportado al fluido permanece constante y se calcula el valor del flujo másico en función de la caída de temperatura detectada por el sensor.
- Se mantiene la diferencia de temperatura constante y se calcula el flujo de calor aportado.

Los caudalímetros másicos basados en efecto térmico en bypass están diseñados para medir grandes cantidades de caudal y consisten en un tubo capilar de aproximadamente 3,175 milímetros de diámetro y dos sensores externos de temperatura que miden la caída de temperatura, esta caída es debida al intercambio de temperatura del fluido dentro del capilar con el exterior a una temperatura controlada. El bypass se ha de realizar teniendo en cuenta que la tubería principal debe diseñarse para todo el rango de caudales, teniendo en cuenta que ha de mantenerse el régimen laminar.

Los caudalímetros másicos basados en efecto térmico son de uso común en la medida de caudales de gases siempre y cuando no exista condensación. En la de aplicación a la medida de densidad en fermentación de mostos presentan numerosos inconvenientes pero el más importante es la imposibilidad de conocer el calor específico instantáneo del mosto en fermentación, lo cual hace inviable su utilización.

2.3.4.- CAUDALÍMETROS MÁSCOS BASADOS EN EL MOMENTO ANGULAR

Los medidores de caudal másico de momento angular se basan en el principio de conservación del momento angular de los fluidos. Así, si a un fluido se le comunica un momento angular manteniendo constante la velocidad angular, la medición del par producido permite determinar el caudal masa.

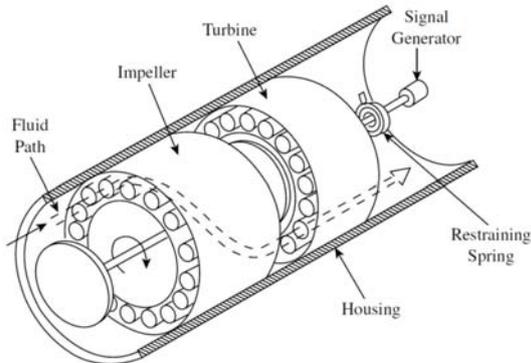


Figura 2.12.- Caudalímetro másico de momento angular de aspa y turbina. (Lipták, 2003)

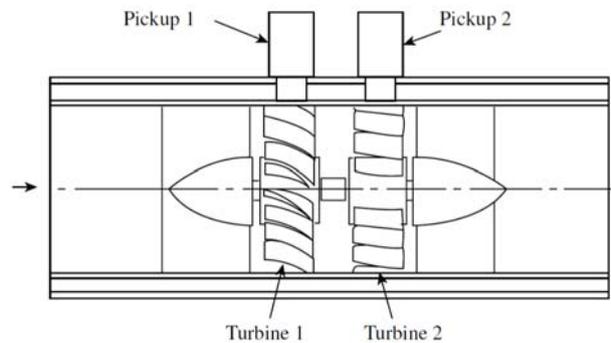


Figura 2.13.- Caudalímetro másico de momento angular de doble turbina. (Lipták, 2003)

El principio del momento angular para la medida de densidad (Ecuación 2.9) se puede definir mediante la segunda ley de Newton del movimiento angular (Ecuación 2.7) y la definición del momento angular (Ecuación 2.8). (Lipták, 2003)

$$Y = I * \alpha$$

Y = Torsión
 I = Momento de inercia
 α = Aceleración angular

Ecuación 2.7.- Segunda ley de Newton del movimiento angular.

$$H = I * \omega$$

H = Momento angular
 I = Momento de inercia
 ω = Velocidad angular

Ecuación 2.8.- Momento angular.

$$\frac{H}{t} = \frac{m}{t} * r^2 * \omega$$

$$I = m * r^2$$

$$\alpha = \frac{\omega}{t}$$

Ecuación 2.9.- Caudal másico en función del momento angular y movimiento angular.

$$\frac{m}{t} = \frac{Y}{r^2 * \omega}$$

m/t = Caudal másico
 r = Radio de giro
 m = masa

Se pueden diferenciar tres tipos de caudalímetros basados en este fundamento de medida:

- Caudalímetro másico de momento angular de aspa y turbina. (Figura 2.12)
 Está compuesto por dos elementos en la corriente del fluido, la aspa está a velocidad constante movida por un motor eléctrico de acople magnético que imprime una velocidad angular constante al fluido. La turbina se encuentra localizada aguas abajo y recibe la torsión proporcional al momento angular generado por la aspa.(Lipták, 2003)
- Caudalímetro másico de momento angular de doble turbina. (Figura 2.13)
 En este instrumento dos turbinas son conectadas a un elemento de medida de torsión. Cada turbina tiene un ángulo diferente de palas, por lo que van a girar a diferentes velocidades angulares, el desfase de giro es calibrado por lo que la diferencia entre el medidor y la calibración nos va a determinar el caudal másico. (Lipták, 2003)
- Caudalímetro másico de momento angular de giroscopio. (Figura 2.14)
 Este caudalímetro particular opera bajo el principio del giroscopio, donde un motor aporta una velocidad angular constante a un conducto con forma circular o cuadrada. Cuando el fluido pasa por el conducto se produce un momento en el eje perpendicular respecto a la entrada del fluido y mediante un sensor se detecta la flexión producida.

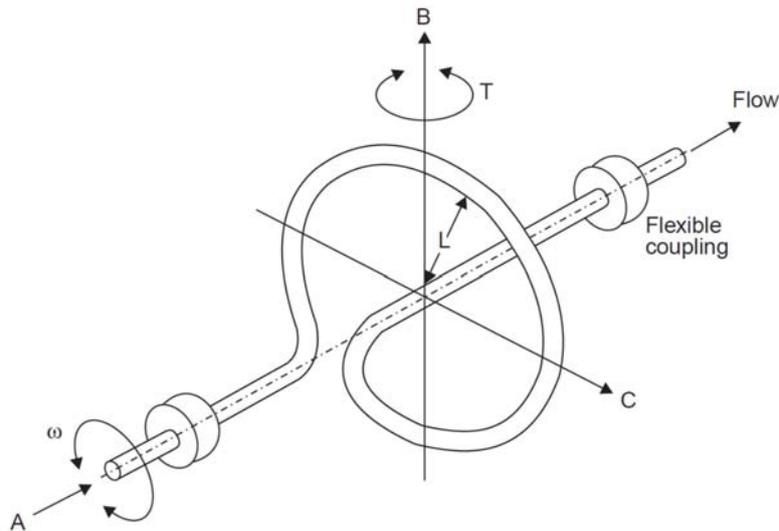


Figura 2.14.- Caudalímetro másico de momento angular de giroscopio. (Lipták, 2003)

La aplicación de este tipo de medidores de caudal másico no es ideal para su aplicación a la medida de densidad en mostos en fermentación, la creación de regímenes turbulentos favorece la aparición de burbujas lo que provoca dispersión en las medidas. La presencia de partes móviles y recovecos facilita la deposición de sólidos que interfieren en el flujo y por tanto la medida.

2.3.5.- CAUDALÍMETROS MÁSICOS BASADOS EN EL EFECTO CORIOLIS

El medidor de Coriolis se basa en el teorema de Coriolis, matemático francés que observó que un objeto de masa m que se desplaza con una velocidad lineal V a través de una superficie giratoria que gira con una velocidad angular constante ω , experimenta una velocidad tangencial tanto mayor cuanto mayor es su alejamiento del centro, lo cual implica que se le está aplicando una aceleración, y por tanto, una fuerza sobre la masa del objeto. La primera patente industrial basada en el método de medida de densidad basado en el efecto Coriolis data de la década de 1930 y el primer caudalímetro másico basado en el efecto Coriolis apareció de la década de 1970. (Boyes, 2009)

Una de las formas de generar fuerza es por inversión de las velocidades lineales del fluido mediante la desviación de un bucle en forma de omega, en estado de vibración controlada (a la frecuencia de resonancia para reducir la energía requerida). La vibración del tubo, perpendicular al sentido de desplazamiento del fluido, crea una fuerza de aceleración en la tubería de entrada del fluido y una fuerza de desaceleración en la salida, con lo que se genera un par cuyo sentido va variando de acuerdo con la vibración y con el ángulo de torsión del tubo, el cual es directamente proporcional a la masa instantánea del fluido circulante.

Cuando el fluido atraviesa el conducto está sujeto a aceleraciones por efecto Coriolis debido a las características constructivas del conducto que presenta una o varias curvaturas, la cantidad de fuerza de torsión generada por el fluido es proporcional al caudal másico. Dos sensores de posición magnética están situados en el centro del tubo y combinan dos intervalos de tiempo, uno del movimiento hacia abajo del tubo y el otro del movimiento hacia arriba. La diferencia de tiempo de las señales de los sensores de posición está relacionada con el ángulo de torsión del tubo y con la velocidad del tubo en su punto medio, lo que lleva a decir finalmente que el caudal es solo proporcional al intervalo de tiempo y a constantes que dependen del tubo.

La determinación de la rotación del conducto al paso de un fluido no es una medida práctica para la estimación de densidad en equipos comerciales, por ello se emplea la oscilación o vibración del conducto mediante un equipo vibrante. La vibración u oscilación se puede realizar en los dos sentidos y permite estimar el parámetro de frecuencia de vibración y medir la atenuación que sufre a causa del paso del fluido por el conducto. La medida de la resonancia del equipo determina la densidad. De los diferentes sistemas de medida de densidad los basados en el efecto Coriolis son los más precisos. El fundamento de medida está basado en (Kalotay, 1999):

$\omega = 2 * \pi * f = \sqrt{\frac{K}{M}}$	$\omega =$ Frecuencia angular de vibración (rad/s) $f =$ frecuencia de vibración (Hz) $K =$ Constante $M =$ Masa	Ecuación 2.10.- Frecuencia angular de vibración.
$\rho = \frac{K * t^2}{4 * \pi^2 * V} - \frac{M_{tubo}}{V}$ $M = M_{tubo} + M_{liquido}$ $M_{liquido} = \rho * V$ $t = \frac{1}{f}$	$M_{tubo} =$ Masa del conducto $M_{liquido} =$ Masa del fluido contenido en el conducto $V =$ Volumen del fluido en el conducto	Ecuación 2.11.- Densidad de un fluido al paso por un conducto.
$\rho = K_1 * t^2 - K_2$	K_1 y K_2 son constantes de calibración del sensor, derivadas de la calibración para dos fluidos de diferente densidad	Ecuación 2.12.- Densidad de un fluido en un caudalímetro másico de efecto Coriolis.

Los conductos pueden tener formas curvas o formas rectas (Figura 2.15), cada fabricante tiene una configuración que aporta características especiales para cada aplicación. Cuando el diseño consta de dos conductos el flujo es dividido antes de la entrada al sensor y se combina en la salida. En todos los casos existe un vibrador que transmite la fuerza para generar torsión en el conducto, generalmente el vibrador empleado está basado en la creación de un campo magnético que genera campos magnéticos oscilantes en el tiempo, la vibración generada en el conducto es detectada por el sensor y comparada con las referencias de calibración que mantienen una correlación lineal para cualquier fluido.(Omega, 2001, Gupta, et al., 2006)

a) Caudalímetro másico Coriolis de dos tubos.

b) Caudalímetro másico Coriolis de un tubo.

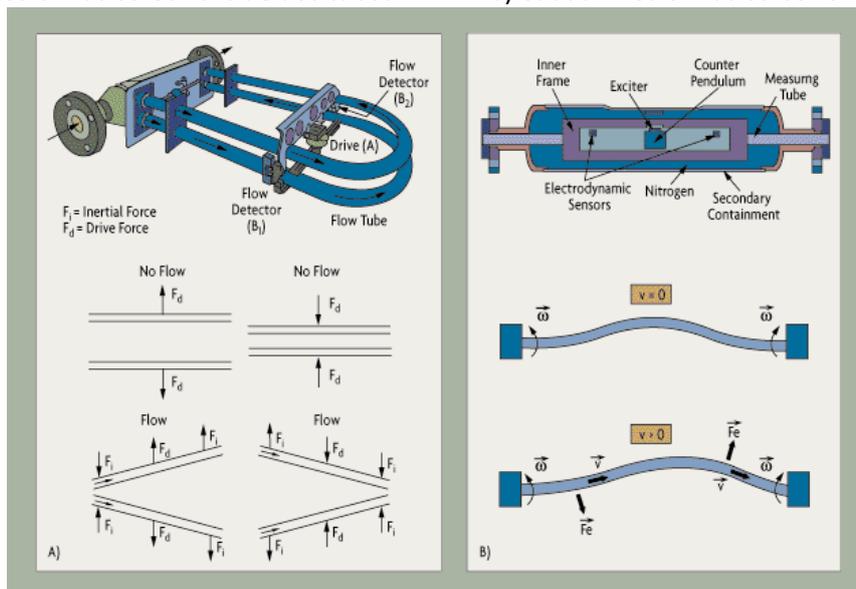


Figura 2.15.- Proceso de medida de caudalímetro másico basado en efecto Coriolis de dos tubos y de un tubo. (Omega, 2001)

La frecuencia de resonancia del conducto es función de la geometría, material de construcción y la masa del conducto con el fluido circulando por su interior. Las dimensiones del conducto suelen variar en función del diseño, normalmente son de espesor reducido para evitar turbulencia y por tanto incrementar la velocidad del fluido. El diseño de espesores reducidos hace que sea necesario el empleo de materiales constructivos especiales para evitar problemas de corrosión y así mantener un régimen lo más laminar posible. Los materiales han de cumplir las condiciones de resistencia y elasticidad necesarias para su correcto funcionamiento frente a las condiciones de estrés que produce su constante funcionamiento con vibraciones.

La medida del caudalímetro másico es por tanto independiente de la densidad del fluido, depende por tanto de la frecuencia de oscilación del conjunto de masas del conducto y del fluido. El rango de temperaturas en las cuales se puede realizar la medida no afecta a la oscilación propiamente dicha pero afecta a la elasticidad del conducto, por lo que es un parámetro de compensación tanto de la densidad como de la flexibilidad del conducto. (Morris, 2003)

La fuerza de torsión aplicada al conducto es muy pequeña, esta fuerza puede causar deflexión de hasta 0,00254 milímetros, por lo que el sensor que determina el desplazamiento en la oscilación debe ser capaz de poder medir magnitudes de $2,54 \cdot 10^{-5}$ milímetros para obtener resoluciones de 100:1. El sensor aparte de la sensibilidad de tener una repetitividad alta debido a que se encuentra en condiciones de presión, temperatura, vibración y cambios de densidad a lo largo de todo el proceso de medida. (Ocean Optics, 2009)

La elasticidad del material constructivo cambia con la temperatura y se vuelve más elástico a mayor temperatura, para eliminar esta variación la temperatura del conducto es medida constantemente por una RTD para compensar estas variaciones. Los caudalímetros másicos de efecto Coriolis se calibran con agua pura, y la correlación con otros fluidos es constante, no obstante actualmente se realiza una correlación entre dos fluidos de densidad conocida para establecer la calibración del equipo.

Los caudalímetros másicos basados en el efecto Coriolis tienen un error aproximado de medida de 0,002 a 0,0005 g/cm³, se ha de tener en cuenta que la configuración que aporta una menor precisión es la de tubo sencillo (Figura 2.15a). Se puede determinar correctamente la densidad de fluidos con viscosidades de hasta 300000 centipoise.

Cuando existen pequeñas burbujas disueltas homogéneamente en el fluido se requiere una mayor energía para realizar la vibración de los tubos por lo que existe un error en la medida que ha de ser tenido en cuenta. La cantidad de aire tolerado para una correcta medida depende de la viscosidad del fluido. El gas contenido para una correcta medición varía de entre el 20% en fluidos muy viscosos hasta el 1% en fluidos poco viscosos, como la leche, siempre y cuando las burbujas estén dispersas de manera homogénea.

Debido al gran rango de medida de estos equipos el mismo fluido se puede medir en varios tamaños de conducto oscilante, pero se obtiene mayor precisión cuanto menor sea el diámetro de medida del conducto, aunque aumenta la erosión/corrosión debido al aumento de velocidad que esto implica. El uso de equipos de medida con conductos del sensor menores que los conductos generales de la instalación que lleva el fluido al elemento de medida es aceptable cuando se trabaja con fluidos limpios de bajas viscosidades, las recomendaciones del fabricante deben ser tenidas en cuenta sobre todo cuando se trata de fluidos corrosivos o fluidos con gran cantidad de impurezas y gran viscosidad.

La exactitud, precisión y repetibilidad de la media se ve afectada principalmente por cuatro parámetros:

1. Pulsaciones en la circulación del fluido. Dado que estas pueden interferir en la frecuencia de medida del oscilador.
2. Distribuciones asimétricas de posición entre el actuar y el detector de vibraciones.
3. Caudales fuera de rango.
4. Imperfecciones estructurales tras el uso exhaustivo de los equipos.

Cuando la presencia de burbujas en la instalación sea inevitable, se recomienda la instalación de sistemas de purga en la instalación para evitar problemas de cavitación. Ciertas recomendaciones a la hora del diseño de la instalación pueden reducir la presencia de burbujas en el fluido: (Henrot, et al., 2005, Perkins, 2005, Siemens, 2008)

- Utilización de bombas que eviten la agitación del fluido.
- Evitar la formación de vórtices de aspiración en depósitos semivacíos.
- Procurar el sellado de la instalación, así como de los elementos susceptibles de permitir la entrada de aire por las juntas.
- Se ha de evitar la exposición de los conductos a temperaturas que puedan favorecer la evaporación del fluido o la formación de tamaños mayores de burbujas.
- No se debe emplear el mismo conducto para la medición de fluidos diferentes.

Dado que los equipos son sensibles a las vibraciones, se ha de tener en cuenta que la puesta en marcha debe realizarse en condiciones de servicio para favorecer que la calibración automaticé el cero del equipo y se realice en condiciones reales de medida.

2.4.- MEDIDA DE TURBIDEZ EN VINOS

Los turbidímetros son equipos de uso bastante común en la industria, el control medioambiental y en algunas aplicaciones domésticas y el proceso por el que se efectúa la medida es bien conocido y se implementa en sistemas de gran consumo. La turbidez se puede definir como la reducción de transparencia en un líquido causada por la presencia de materia no disuelta, en este fenómeno la luz que atraviesa un fluido es dispersada y absorbida a la vez que transmitida en línea recta a través de la muestra. Estos fenómenos de absorción y dispersión de la luz son causados por la presencia de partículas no disueltas en suspensión de diverso tipo (sedimentos, materia orgánica, microorganismos, etc.) que interfieren en el paso de la luz. En general, en la industria del vino, la baja turbidez es un parámetro básico de la calidad en vinos acabados y también puede aplicarse como elemento de control durante los procesos de vinificación.

El turbidímetro es un instrumento nefelométrico que mide la turbidez causada por partículas suspendidas en un líquido, haciendo pasar un rayo de luz a través de la muestra. De esta forma se mide la luz reflejada por las partículas en un ángulo de 90° con respecto al rayo incidente. Las lecturas se dan en NTU (Unidades Nefelométricas de Turbidez). Con el fin de paliar la influencia de la luz difusa, el color de la muestra y otras fluctuaciones, el turbidímetro está provisto de un sistema óptico de triple detección con espectro de luz filtrado.

Las partículas que aparecen en un vino turbio pueden ser en ocasiones señal de alteraciones de diferentes tipos como quiebra química, alteraciones microbianas, etc., ya que en un vino acabado, la turbidez suele ser muy baja, en la mayoría de los casos, menor de 1 o 2 NTU. En cambio durante los procesos de fermentación alcohólica, los niveles de turbidez alcanzables pueden llegar a ser muy altos, superando el valor de 2000 NTU lo que establece un margen de medida muy amplio. (Ribéreau-Gayon, et al., 2006)

La relación y evolución entre la turbidez y la fermentación alcohólica no ha sido desarrollado prácticamente hasta la actualidad. Para evaluar la turbidez, la Oficina Internacional de la Vid y el Vino recomienda el uso de medida de luz a 620 nm dispersa a 90°, lo cual proporciona poca información al tratarse de líquidos coloreados, de acuerdo con la norma ISO 7027, el uso de luz con longitud de onda mayor de 800 nm puede minimizar las interferencias causadas por la presencia de sustancias coloreadas disueltas (Couto & Caldeira, 2002; Couto & Caldeira, 2003, Hongve & Akesson, 1998)

Varios trabajos presentan el empleo de medidas de la turbidez para la cuantificación de distintas sustancias en diferentes productos. Raphael y Rohani proponen un método turbidimétrico para la estimación de la concentración de sólidos, así como el tamaño de las partículas en suspensión. También se han empleado diferentes aparatos para el control de procesos en la industria de bebidas, por ejemplo sensores ópticos. (Raphael y Rohani, 1996). Sin embargo, la aplicación de este tipo de sistemas a la determinación de la turbidez on-line en depósitos de gran volumen de líquido es más complejo, por los requisitos de estanqueidad y cableado. En un medio como el vino se presentan algunas dificultades añadidas para conseguir una medida fiable que suponen el empleo de sistemas de coste elevado, debido a las limitaciones impuestas por los materiales que tienen que ser aptos para procesos alimentarios, y a la presencia de un líquido coloreado que impone restricciones en el uso de determinadas longitudes de onda.

El hecho de que el líquido cuya turbidez se pretende medir sea coloreado puede ser superado mediante emisores de la longitud de onda apropiada aunque la interacción con las partículas impone longitudes de onda menores que el tamaño mínimo de las partículas a determinar. En el mismo sentido, el empleo de técnicas de medida a cuatro haces proporciona una buena medida de la turbidez con independencia del color del líquido (US Environmental Protection Agency, 1999) y el uso de longitudes de onda de baja absorción contribuya en gran medida a la mejora de la sensibilidad del conjunto. (Sadar, 2002, Sadar, 2007b, Sadar, 2007a)

El empleo de fibra óptica para este tipo de sensores tiene beneficios adicionales derivados de la gran flexibilidad que introduce, y permite realizar la medida a grandes distancias sin interferencias ni atenuaciones importantes (elevado valor de la relación señal/ruido), así como incorporar varios puntos de medida en uno o varios tanques sin duplicar el circuito de medida con la sola adición de más fibras ópticas. Esta capacidad de medida multiposicional contribuye a reducir costes y a incrementar el volumen de información. (García, et al., 2005)

Como aspecto general del desarrollo de sensores es necesario indicar que se tratará de estudiar el comportamiento de los equipos diseñados con la temperatura, instrumentando los medios para efectuar la oportuna corrección térmica si su efecto resulta significativo. Finalmente, la inclusión de sensores en el seno de una matriz química y biológicamente activa como es el vino durante el proceso de vinificación puede suponer una interacción no deseada que produzca cambios en los sensores con una posible degradación de las condiciones de uso, lo que resulta particularmente importante en el sensor óptico de turbidez y cuyo correcto funcionamiento exige una limpieza máxima de los extremos de la fibra óptica.

En la industria del vino, la turbidez resulta un parámetro básico de calidad en vinos acabados y que también puede servir de control durante los procesos de vinificación. La limpidez o ausencia de turbidez, debe ser una cualidad permanente en vinos dado que las partículas que contiene en suspensión interfieren en la degustación y son, con frecuencia, signo de desviación de la conservación, quiebra química o alteración microbiana. (Grainger, 2009). Para un vino acabado, la turbidez suele ser muy baja, en la mayoría de los casos, menor de 1 o 2 NTU pero, durante los procesos de fermentación alcohólica, los valores alcanzables pueden llegar a ser muy altos, superando el valor de 2000 NTU lo que establece un margen de medida muy amplio. (Ribéreau-Gayon, et al., 2006)

El uso de la turbidez relacionado con la fermentación alcohólica no ha sido desarrollado prácticamente hasta la actualidad. La Oficina Internacional de la Vid y el Vino recomienda el uso de medida de luz a 620 nm dispersa a 90°, lo cual proporciona poca información al tratarse de líquidos coloreados, por lo que de acuerdo con la norma ISO 7027, el uso de luz con longitud de onda mayor de 800 nm puede minimizar las interferencias causadas por la presencia de sustancias coloreadas disueltas (Hongve y Åkesson, 1998, International Standardization Organization, 1999, OIV, 2000, Oliveira y Clemente, 2003).

Las medidas ópticas realizadas en líquidos que implican el hecho de que la luz atraviese una porción de ese líquido pueden verse afectadas por la atenuación de la luz a lo largo de su recorrido. Esa atenuación puede deberse a las causas que se pretenden medir o pueden deberse a causas ajenas a la medición, constituyendo una interferencia más o menos importante en el proceso según se muestra en la figura 2.16.

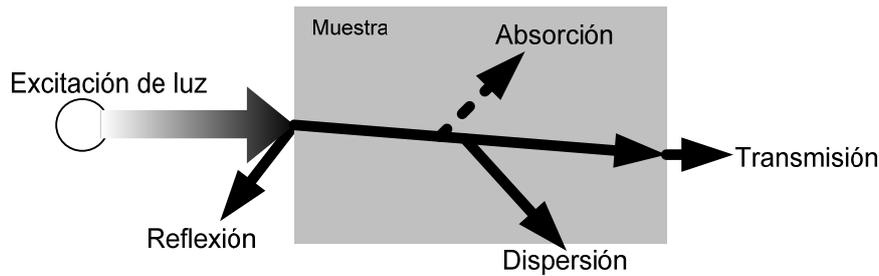


Figura 2.16.- Fenómenos más frecuentes que sufre la luz cuando atraviesa un líquido. La mayoría de ellos dependen de diversas circunstancias propias del líquido como su color, composición, cantidad de partículas en suspensión, temperatura, etc.

Una muestra de agua coloreada por sustancias disueltas es un sistema homogéneo que atenúa solamente las radiaciones que la atraviesan. Una muestra de agua que contiene sustancias no disueltas atenúa la radiación incidente y además las partículas insolubles presentes difunden la radiación de forma desigual en todas las direcciones, como se puede observar. La difusión de la radiación hacia adelante creada por las partículas modifica la atenuación de tal manera que el coeficiente de atenuación espectral relativo $\mu(\lambda)$ es la suma de los coeficientes de difusión espectral $s(\lambda)$ y el coeficiente de absorción espectral $\alpha(\lambda)$. (International Standardization Organization, 1999)

$$\mu(\lambda) = s(\lambda) + \alpha(\lambda) \quad \text{Ecuación 2.13.-Coeficiente de atenuación espectral relativo}$$

Para obtener el coeficiente de difusión espectral $s(\lambda)$ solo, es preciso que el coeficiente de absorción espectral $\alpha(\lambda)$ sea conocido. Para determinar el coeficiente de absorción espectral de la sustancia disuelta, en algunos casos, pueden eliminarse las sustancias no disueltas por filtración, pero esto puede producir interferencias. Por tanto, es necesario comparar los resultados de la determinación de la turbiedad con un patrón de calibrado.

La intensidad de la radiación difusa depende de la longitud de onda de la radiación incidente, del ángulo de medida y de la forma, características ópticas y distribución de tamaño de las partículas suspendidas en el agua. En medidas de la atenuación de la radiación transmitida, los valores medidos dependen del ángulo de apertura Ω_0 de la eficiencia luminosa que llega al receptor. Cuando se mide la radiación difusa, los valores medidos dependen del ángulo θ y del ángulo de apertura Ω_θ . El ángulo θ es el formado entre la dirección de la radiación incidente y la de la radiación difusa medida (véase la figura 2.17).

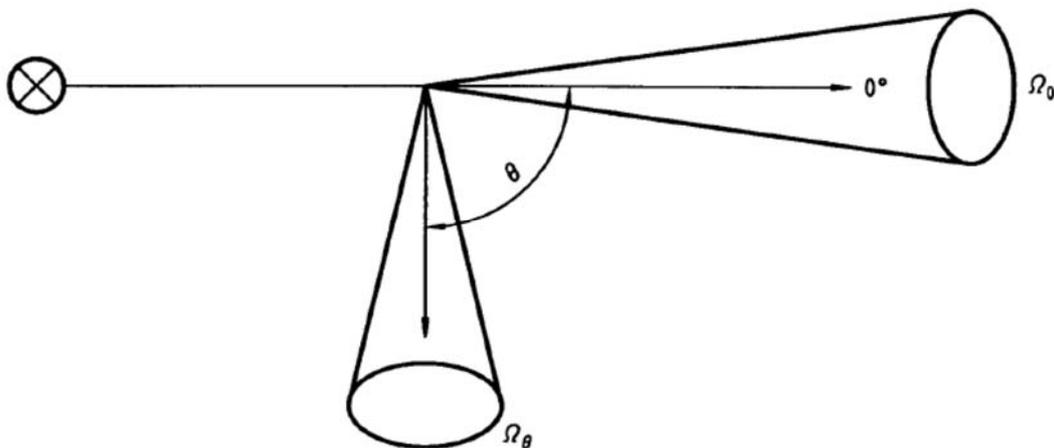


Figura 2.17.- Relación de ángulos según la luz atraviesa. (ISO 7027)

El turbidímetro para actuar de acuerdo al estándar ISO 7027 (una vez descartada la utilización del estándar OIV, por existir muestras coloreadas) debe cumplir las siguientes características, en cuanto al método de medida de la radiación difusa y de la radiación incidente:

- a) La longitud de onda, λ , de la radiación incidente debe ser de 860 nm (Por lo que se hace necesaria una compensación de la intensidad de luz emitida debido a que las medidas a 860 nm presentan una intensidad de luz difusa menor en comparación con las medidas a longitudes de onda más bajas.)
En algunos equipos, la influencia de la luz directa o del nivel del ruido de fondo (radiación de fondo) es tal que es imposible la medida de niveles bajos de turbiedad, y es preferible utilizar una longitud de onda de 550 nm con una anchura de banda de 30 nm. En estos casos, la muestra de agua debe ser incolora. Los resultados obtenidos a otras longitudes de onda diferentes no pueden compararse a los obtenidos a una longitud de onda de 860 nm.
- b) La anchura de banda espectral, $\Delta\lambda$, de la radiación incidente debe ser inferior o igual a 60 nm.
- c) No debe existir divergencia en el paralelismo de la radiación incidente y, en todo caso, la convergencia debe ser menor de 1,5 grados para la radiación difusa y de 2,5 grados para la radiación incidente.
- d) Para la medida de la radiación difusa el ángulo de medida, θ , entre el eje óptico de la radiación incidente y el de la radiación difusa debe ser de 90 grados \pm 2,5.
Para la medida de la radiación incidente el ángulo de medida (tolerancia en la desviación del eje óptico) de la radiación incidente y la radiación difusa debe ser de 0 grados \pm 2,5.
- e) El ángulo de apertura, $\Omega\theta$, debe estar comprendido entre 10grados y 20 grados en la muestra de agua.

Para reducir la influencia de la atenuación de la luz a lo largo del camino recorrido a través del vino, las medidas se deben hacer en el infrarrojo próximo y emplear algún procedimiento de tipo nefelométrico como el que se mostraba en la Figura 2.17 que permita cuantificar el número de partículas a través de la relación entre la luz transmitida y la luz dispersada (OIV, 2000), dando lugar a diversas soluciones para sensores en aplicaciones de todo tipo (Postolache, et al., 2002, Oliveira y Clemente, 2003, García, et al., 2005, Postolache, et al., 2007). Una medida radiométrica como esa eliminaría la influencia del color a cualquier longitud de onda.

2.5.- IMPEDANCIA ELÉCTRICA (ELECTRICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY, EIS)

Tradicionalmente la determinación de la calidad del vino elaborado ha sido realizada mediante el análisis sensitivo realizado por catadores expertos, en la actualidad se emplean numerosas herramientas de calidad y control como complemento a estas valoraciones “subjetivas” empleando análisis físicos y análisis químicos. Ambos métodos de análisis presentan cierta complejidad y el principal inconveniente que presentan es la lentitud en la estimación de los parámetros. Esta metodología de análisis se está viendo superada por numerosas tecnologías para el análisis instantáneo y de forma continua que ha sido desarrollada en la actualidad intentando obtener herramientas que aporten análisis instantáneos, fáciles de manejo, de bajo coste e independientes de operadores expertos.

La espectroscopia dieléctrica (a veces llamada espectroscopia de impedancia) mide las propiedades dieléctricas de un medio como función de la frecuencia. El método se basa en la interacción de un campo externo con un momento dipolar eléctrico de la muestra, a menudo expresado como permitividad. Existen varios mecanismos dieléctricos diferentes, relacionados a la forma en que el medio bajo estudio reacciona frente al campo aplicado. (Muñoz-Berbel, et al., 2008)

La aplicación de la espectroscopia de impedancia (EIS) para la determinación de la población de levaduras es el método “directo” para el control de la fermentación. En fermentaciones realizadas en laboratorio o a pequeña escala de mostos limpios, el análisis off-line de la relación entre peso húmedo y peso seco de las muestras es un método que aporta información valiosa. Aunque la heterogeneidad presente en depósitos industriales y en fermentaciones reales hace inviable la medida del extracto sedo off-line. Las propiedades dieléctricas del mosto en fermentación proporcionan información sobre algunos parámetros de interés, así, la impedancia eléctrica ha sido empleada por Asami y col. para determinar las fases de crecimiento de levaduras, mientras que en el año 2000, Keesman y col ensayaron el seguimiento de la fermentación de la cerveza mediante la medida de propiedades dieléctricas. (Asami y Yonezawa, 1995, Keesman, 2002). Este método se basa en la aplicación de un campo de corriente alterna en dos electrodos sumergidos en el fluido para detectar la conductividad en función de una determinada frecuencia. En el caso de levaduras aquellas que se encuentran vivas presentan una polarización en la membrana, por lo que la conductividad de la suspensión aumenta en frecuencias por encima de la frecuencia característica. El aumento total de la conductividad está relacionado de forma lineal con el aumento de biomasa viable. (Hauttmann, et al., 2001, Krommenhoek, et al., 2006)

No obstante la determinación de la biomasa viable en un depósito industrial en fermentación presenta numerosos inconvenientes debido a las interferencias causadas por numerosos efectos que presentan una gran influencia en la valoración de la permitividad eléctrica del fluido, es por ello que se hace necesario la determinación de otro parámetro como indicador de la evolución de la reacción de fermentación.

El número total de levaduras junto con la producción del dióxido de carbono aportan información que permitirán mejorar las acciones del control aportando información suplementaria a la medida de densidad. (El Haloui, et al., 1988, El Haloui, et al., 1989, Fasching, et al., 2001, Burke, et al., 2006). La aparición de nuevas técnicas de medida sobre todo la determinación de gases mediante las características eléctricas del mosto en fermentación ha permitido estimar la producción de dióxido de carbono sin necesidad de mantener un entorno cerrado y estanco. (Asami and Yonezawa, 1995; Cárcel et al., 2009; Colombie et al., 2008; Olmi et al., 2007; Salmon, 2006)

2.5.1.- IMPEDANCIA ELÉCTRICA (ELECTRICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY, EIS)

A fin de entender el concepto de impedancia y su aplicación a la determinación de compuesto y microorganismos se van a describir los fundamentos teóricos de la magnitud eléctrica. Para el correcto desarrollo se han de diferenciar los circuitos pasivos de los circuitos activos, es decir aquellos que no producen corriente o potencial de aquellos que la generan. Existen tres elementos principales en los circuitos pasivos: resistencias, condensadores e inductores.

La impedancia eléctrica se basa en la generación de un potencial de frecuencia constante o variable y la comparación de la señal emitida con la señal resultante. Se produce una función de desfase entre las señales dependientes de la frecuencia que determina el valor de la impedancia eléctrica. (Gheorghiu y Asami, 1998, Barsoukov y Macdonald, 2005)

La relación existente entre los componentes de circuitos pasivos y la corriente es:

$$V(t) = R \cdot I(t) \quad \text{Ecuación 2.14.- Componente de circuito pasivo resistencia.}$$

$$I(t) = C \frac{dV(t)}{dt} \quad \text{Ecuación 2.15.- Componente de circuito pasivo condensador.}$$

$$V(t) = L \frac{dI(t)}{dt} \quad \text{Ecuación 2.16.- Componente de circuito pasivo inductor.}$$

Donde R, C y L son los valores de la resistencia, capacitancia e inductancia. Donde se puede observar que si la variación de corriente es cero, la variación de potencial es constante y por lo tanto I(t) es cero por lo que el condensador es equivalente a un circuito abierto mientras que el inductor equivale a un cortocircuito.

Cuando en un circuito pasivo se aplica un potencial de onda sinodal, donde ω es el radian o la frecuencia angular aplicada:

$$V(t) = |\Delta V| \cdot \cos(\omega t) \quad \text{Ecuación 2.17.- Corriente en un circuito eléctrico.}$$

$$I(t) = |\Delta I| \cdot \cos(\omega t + \rho) \quad \text{Ecuación 2.18.- Intensidad en un circuito eléctrico.}$$

Teniendo en cuenta ambas ecuaciones cuando se encuentra presente un condensador o una inductancia las respuestas serán:

$$\Delta V = R \cdot \Delta I \quad \text{Ecuación 2.19.- Valor de una resistencia en el circuito.}$$

$$\Delta I = j \cdot C \cdot \omega \cdot \Delta V \quad \text{Ecuación 2.20.- Valor del condensador en el circuito.}$$

$$\Delta V = j \cdot L \cdot \omega \cdot \Delta I \quad \text{Ecuación 2.21.- Valor de la inductancia en el circuito.}$$

Donde j es un número imaginario. Ambas expresiones muestran el desfase producido entre corriente e intensidad, tras la aplicación de una onda de corriente sinodal a un circuito en el que se encuentra un condensador o una inductancia.

La impedancia por tanto se puede definir como la relación entre la fase de tensión y la fase de corriente. La impedancia es una combinación de todos los elementos pasivos de un circuito y dado que la impedancia es un valor complejo tendrá una componente real y una componente imaginaria quedando descrita como se indica en la ecuación 2.24 y figura 2.18, donde R es la componente real (resistencia) y X la componente imaginaria (reactancia).

$$Z = \frac{\Delta V}{\Delta I}$$

Ecuación 2.22.- Impedancia simplificada.

$$Z = R + j \cdot X$$

Ecuación 2.23.- Impedancia expresada como valor complejo.

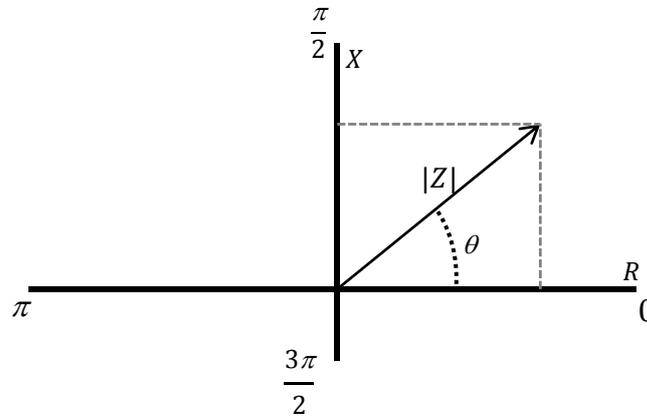


Figura 2.18.- Representación gráfica del valor de la impedancia.

$$Z = |Z|_{\theta}$$

$$|Z| = \sqrt{R^2 + X^2}$$

$$\theta = \tan^{-1} \frac{X}{R}$$

$$R = |Z| \cdot \cos \theta$$

$$X = |Z| \cdot \sin \theta$$

Ecuación 2.24.- Impedancia expresada en forma polar.

La medición de impedancia de basa por tanto en las propiedades eléctricas que presentan los compuestos o microorganismos y su interferencia en un sistema de medida compuesto por unos electrodos en los cuales existe un desfase conocido. Se ha de entender por tanto la espectroscopia de impedancia como la medida de las características eléctricas o la variación de las mismas en un conjunto electrodo-compuesto medido-medio. (Barsoukov y Macdonald, 2005)

Al aplicar un estímulo eléctrico y observar la respuesta, se asume que las propiedades del electrodo-compuesto son invariables en el tiempo, no obstante para determinar esas propiedades se han de controlar interrelaciones tales como la polarización de la corriente o la temperatura. (Barsoukov y Macdonald, 2005)

2.5.2.- INTERÉS DEL ANÁLISIS DE EIS EN FERMENTACIÓN

El análisis de las levaduras presentes en la fermentación alcohólica puede ser realizada mediante numerosos métodos, no obstante, ningún procedimiento es lo suficientemente preciso y los resultados obtenidos entre diferentes métodos no son siempre comparables. Los métodos directos de determinación de levaduras se basan en dos procedimientos, el análisis del peso o volumen que representan en una suspensión y el centrifugado de la muestra para la determinación de la biomas expresados como porcentaje de sólidos mojados de levaduras. Ambos procedimientos son inviables cuando la presencia de sólidos en la suspensión no es debida únicamente a las levaduras. (Briggs, et al., 2004)

Los métodos de medida indirectos se pueden enumerar como el análisis visual de una muestra representativa, el análisis de las características ópticas de una muestra como respuesta a una radiación infrarroja y el análisis de las propiedades eléctricas de una muestra. Desde el punto de vista eléctrico las levaduras actúan como un condensador eléctrico cuando la longitud de onda es adecuada al rango específico de la levadura. (Boulton y Quain, 2001, Briggs, et al., 2004)

Dentro del análisis de las características eléctricas para el análisis de levaduras se pueden diferenciar dos tipos de sistemas, impedancia directa e indirecta. Los sistemas de impedancia directa se basan en cambios de la conductividad eléctrica del medio de crecimiento cuando una corriente alterna pasa a través de dos electrodos. Los sistemas de impedancia indirecta se basan en la determinación del dióxido de carbono como producto metabolizado. (Muñoz-Berbel, et al., 2008)

La medida del CO₂ producido a lo largo de la fermentación relacionado con la variación de densidad del medio permite una determinación directa y en tiempo real de la concentración de azúcares y del etanol mediante la aplicación de ecuaciones lineales sencillas. La determinación del CO₂ liberado es una medida sencilla y de bajo coste aplicada por numerosos autores para la determinación de la evolución de la fermentación, no obstante estos mismos autores han empleado complejos sistemas de depósitos cerrados para poder determinar la cantidad de dióxido de carbono producido en la fermentación. (El Haloui, et al., 1988, El Haloui, et al., 1989, Aguera y Sablayrolles, 2005, Colombié, et al., 2007a)

La medida en línea de la producción de dióxido de carbono se puede llevar a cabo mediante las variaciones de resistencia, es decir, las burbujas reducen la sección de paso de la corriente eléctrica, causadas por la disolución en la fase líquida, la determinación de la frecuencia característica de muestreo hace que la influencia de otros factores (levaduras, levaduras muertas, iones disueltos, etc.) se vea minimizada. (Ishiji, et al., 2001, García, et al., 2004, Colombie, et al., 2008, Muñoz-Berbel, et al., 2008)

Las características dieléctricas de los productos derivados de la uva están influenciadas por el propio producto, por el contenido en agua y por la temperatura. García et al. han analizado las propiedades dieléctricas del mosto y del vino diferenciando entre densidad y contenido de agua para poder establecer una relación con las propiedades eléctricas, esta predicción de las características eléctricas se realizó en barridos de frecuencia de 200 MHz a 3GHz. (García, et al., 2004)

Las conclusiones derivadas del estudio realizado por García et al. han servido como punto de partida para el desarrollo del sensor:

1. La presencia de CO₂ durante fermentación influye notablemente en las propiedades dieléctricas de la muestra y aporta una interferencia que debe ser estudiada como parámetro independiente.
2. Para el mosto sin fermentar las características eléctricas presentan una mayor representatividad a frecuencias de 200 MHz, mientras que para el vino finalizado la frecuencia óptima se encuentra en 3GHz.

Esta página está intencionadamente en blanco.

CAPITULO 3.- OBJETIVOS

A continuación se presentan los objetivos que se pretenden con la realización de esta tesis doctoral, partiendo de un enfoque global para pasar a desglosar cada uno de los objetivos parciales que pretenden dar solución al seguimiento en línea de la fermentación alcohólica en vinos tintos.

El objeto de esta tesis es el diseño, desarrollo y aplicación de sensores para el control en línea de procesos en vinificación para ello se ha realizado un estudio y aplicación de sensores para la medida en línea de los parámetros decisivos del proceso de fermentación alcohólica, y el diseño de una aplicación modular para la monitorización y control del mismo a escala industrial en las bodegas.

Los objetivos parciales se pueden enumerar en los siguientes puntos:

- [1] **Estudio, aplicación e integración de sistemas para la medida en línea de los parámetros decisivos del proceso de vinificación.** Este objetivo general se pretende desarrollar realizando los siguientes objetivos parciales:
 - Estudio de densidad, turbidez y producción de dióxido de carbono como los parámetros a controlar en las fases más importantes del proceso de vinificación y su influencia en los mismos.
 - Aplicabilidad de diferentes técnicas para la determinación de dichos parámetros y adecuación a la medida en continuo en depósito.
 - Validación de cada una de las técnicas de medida seleccionadas con la comparación simultánea en el laboratorio mediante los métodos oficiales de análisis.
 - Correlacionar las técnicas y elegir la más adecuada a utilizar en la medida en continuo en depósito.
- [2] Aplicación de **sensores de efecto Coriolis para la determinación de densidad**, así como los elementos para su instalación de depósitos de fermentación alcohólica y su adaptación a las condiciones de operación.
- [3] Diseño, desarrollo y aplicación de un sensor para la **cuantificación on-line del contenido de levaduras** durante el proceso de vinificación.
- [4] Diseño, desarrollo y aplicación de un sensor de dispersión basado en el empleo de fibra óptica para la medida de **turbidez en el vino durante el proceso de fermentación alcohólica**.
- [5] Desarrollo de un **sistema de control y adquisición de datos (SCADA)** para el control distribuido de los procesos enológicos que sea: un sistema abierto, fácilmente modificable y adaptable por el usuario, de forma que se pueda incorporar de manera sencilla la experiencia y conocimiento de expertos en el manejo de los procesos enológicos, en un sector en el que se busca la diferenciación del producto.
- [6] Diseño y construcción de un **prototipo del sistema integral de supervisión en línea y control avanzado de los procesos de vinificación**, adaptable desde todos los puntos de vista (mecánico, hidráulico y eléctrico) a los depósitos existentes en las bodegas comerciales. Asimismo se diseñarán aplicaciones modulares para la monitorización y control integral de los procesos de las bodegas. Estas aplicaciones se establecerán en base a una arquitectura de control distribuido con dos sistemas, controladores lógicos y ordenadores personales, desarrollando programas de control que cubran las necesidades de bodegas con bajo, medio y alto nivel de inversión. La estructura modular de las aplicaciones les permitirá adaptarse a los transductores y actuadores que existan en cada industria, así como al algoritmo de control que se desee implementar, cubriéndose de esta forma la automatización de todos los procesos que se desarrollan actualmente en las bodegas.

CAPITULO 4.- MATERIALES Y MÉTODOS

Una vez revisada la bibliografía y descritos los objetivos que se persiguen en esta tesis, se plantea el desarrollo del equipo de medida sobre el cual se insertaran los sensores (densidad, turbidez e impedancia) tanto comerciales como de construcción propia. Los condicionantes del fundamento de medida de los sensores así como del medio sobre el cual se realizan las medidas son los aspectos descritos a lo largo del presente capítulo.

4.1.- SISTEMA DE MUESTREO	45
4.2.- MEDIDA DE DENSIDAD	63
4.3.- MEDIDA DE TURBIDEZ	73
4.4.- MEDIDA DE IMPEDANCIA ELÉCTRICA	83
4.5.- MATERIA PRIMA	90
4.6.- PEQUEÑO EQUIPAMIENTO	91
4.7.- DISEÑO Y CARACTERÍSTICAS DE LOS SISTEMAS DE MUESTREO	96
4.8.- CUADRO DE FERMENTACIONES, SISTEMAS DE MUESTRO Y SENSORES EMPLEADOS	110
4.9.- METODOLOGÍA ESTADÍSTICA (Fundamentos del análisis estadístico)	112

4.1.- SISTEMA DE MUESTREO

4.1.1.- CONDICIONANTES DEL SISTEMA DE MUESTREO

Se persigue, por un lado, el estudio y aplicación de sensores para la medida en línea de los parámetros decisivos del proceso de fermentación alcohólica y, en segundo lugar, el diseño de aplicaciones modulares para la monitorización y control del mismo a escala industrial en las bodegas.

En la actualidad, a lo largo de todo el proceso de elaboración del vino, la fase de fermentación alcohólica representa el punto crítico del proceso y aquel que requiere una mayor supervisión por parte de personal con una cualificación elevada. El seguimiento de la fermentación alcohólica fundamentalmente se realiza con el seguimiento de la variable densidad y la variable temperatura.

El diseño del equipo de muestreo, por tanto, generara un ahorro de los recursos humanos y permitirá obtener al mismo tiempo una rentabilidad superior, pues el trabajo específico del sistema desarrollado permitirá realizarlo en un menor tiempo y con mejor garantía. En base a esta necesidad, se suplirá el trabajo manual de extracción de muestra para la medición de densidad por uno automatizado, se realizará mediante un estudio técnico del diseño, para luego concluir con la implementación y construcción de la máquina, tomando en consideración todos los factores físicos que intervendrán en el funcionamiento.

El parámetro limitante a tener en cuenta a la hora de diseñar el sistema de muestreo es el equipo de medida de densidad, los sensores actuales basados en caudalímetros másicos y fundamentados en el efecto Coriolis requieren el paso del fluido a lo largo de un tubo integrado en la parte sensora. El fundamento del sensor esta descrito detalladamente en el capítulo 3, en el paso del fluido se deben cumplir unas limitaciones de caudal, una limitación de impurezas y lo más importante se debe evitar la presencia de dos fases en el fluido. A lo largo de la fermentación la presencia de dióxido de carbono y su continua generación hace que el sensor se encuentre parcialmente inhabilitado para realizar la medida.

Por tanto como condicionantes externos, el equipo de medida no ha de interferir con la configuración de los depósitos de cualquier bodega, y no ha de verse influenciado por el tamaño de los mismos. Debe ser un equipo modular fácilmente adaptable a los depósitos ya existentes y a las soluciones de control ya implementadas en las bodegas. Como elementos de control ha de actuar sobre el remontado que comúnmente se realiza mediante bombas de desplazamiento positivo de paletas y sobre la refrigeración para controlar en lo posible la cinética de fermentación.

Remontado y refrigeración son los parámetros a controlar en la fermentación del mosto para obtener un vino de calidad. Actualmente, en las bodegas comerciales, el remontado se regula mediante temporizaciones y la refrigeración mediante sensores de temperatura con estrategias de control clásicas. Aunque es necesario un grado de control elevado por parte del enólogo para conseguir fermentaciones controladas sin paradas, o extracciones de color de los hollejos. Se optimizarán los procesos de maceración y fermentación alcohólica propios de la vinificación, optimizando la conducción de la fermentación alcohólica y la extracción de color que definirán el producto final.

Para ello el sistema de muestreo se adaptara al empleo de sensores ya existentes, los cuales permitan el seguimiento en tiempo real de dichos procesos y sensores basados en el principio del oscilador flexible para la medida de densidad. Estos sistemas de medida apenas han sido empleados en el ámbito de la enología, ni a escala de investigación ni, por supuesto, a escala industrial.

Como resultado final, culminará con el diseño y construcción de un prototipo industrial del sistema que permitirá la adaptación de estas nuevas técnicas a los depósitos existentes en las bodegas comerciales.

4.1.2.- SISTEMA ELÉCTRICO Y ELECTRÓNICO DE CONTROL Y ADQUISICIÓN DE DATOS

Para la descripción y diseño del sistema eléctrico y electrónico se ha diseñado un equipo modular que ha permitido su adaptación a lo largo del desarrollo y prueba de los distintos elementos de medida. En el diseño se ha dividido el equipo en tres partes principales (Figura 4.1):

- Sistemas de protección eléctricos
- Circuito de potencia
- Circuito de mando

En cualquier circuito eléctrico/electrónico son necesarias dos condiciones principales: los elementos de protección eléctrica y los cálculos de secciones de los conductores. Las protecciones eléctricas están compuestas por:

- Magnetotérmico 25A Tetrapolar marca Siemens© situado en la toma de alimentación general que se realiza mediante un cable de 5 hilos (336 RV-k | 0,6/1kV | 562,5 mm² | 070 UNE 21123).
- Diferencial general marca Merlin Gerin© 25A (I Δ n 0,030A | 400V \sim)
- Protecciones mediante fusible 1A, para la alimentación de los sensores. Tanto los alimentados a 220VAC como los alimentados a 24VDC.
- Protección mediante fusible 1A, del circuito auxiliar de mando.
- Relés térmicos para la protección de motores eléctricos (Bombas) marca Telemecanique© modelo LDR 07 con protección de 1,6-2,5 A.

El cálculo de los cables de la instalación ha sido realizado mediante la determinación reglamentaria (Reglamento Electrotécnico de Baja Tensión) de la sección de un cable y se encuentra resumido en la tabla 4.1, el cálculo realizado se basa en la determinación de la sección mínima normalizada que satisface simultáneamente las tres condiciones siguientes:

- a) Criterio de la intensidad máxima admisible o de calentamiento. La temperatura del conductor del cable, trabajando a plena carga y en régimen permanente, no deberá superar en ningún momento la temperatura máxima admisible asignada de los materiales que se utilizan para el aislamiento del cable. Esta temperatura se especifica en las normas particulares de los cables y suele ser de 70°C para cables con aislamiento termoplásticos y de 90°C para cables con aislamientos termoestables.
- b) Criterio de la caída de tensión. La circulación de corriente a través de los conductores, ocasiona una pérdida de potencia transportada por el cable, y una caída de tensión o diferencia entre las tensiones en el origen y extremo de la canalización. Esta caída de tensión debe ser inferior a los límites marcados por el Reglamento en cada parte de la instalación, con el objeto de garantizar el funcionamiento de los receptores alimentados por el cable. Este criterio suele ser el determinante cuando las líneas son de larga longitud por ejemplo en derivaciones individuales que alimenten a los últimos pisos en un edificio de cierta altura.

- c) Criterio de la intensidad de cortocircuito. La temperatura que puede alcanzar el conductor del cable, como consecuencia de un cortocircuito o sobreintensidad de corta duración, no debe sobrepasar la temperatura máxima admisible de corta duración (para menos de 5 segundos) asignada a los materiales utilizados para el aislamiento del cable. Esta temperatura se especifica en las normas particulares de los cables y suele ser de 160°C para cables con aislamiento termoplásticos y de 250°C para cables con aislamientos termoestables. Este criterio, aunque es determinante en instalaciones de alta y media tensión no lo es en instalaciones de baja tensión ya que por una parte las protecciones de sobreintensidad limitan la duración del cortocircuito a tiempos muy breves, y además las impedancias de los cables hasta el punto de cortocircuito limitan la intensidad de cortocircuito.

Tabla 4.1.- Determinación de la sección de los cables empleados.

CIRCUITO	POTENCIA NOMINAL (kW)	LONGITUD (m)	TIPO DE CORRIENTE	TIPO DE CONDUCTOR	SECCIÓN ADOPTADA (mm ²)	INTENSIDAD MAX. ADM. IZ (A)	INTENSIDAD NOMINAL (A)	CAÍDA DE TENSIÓN (%)	PROTECCIÓN MAG-TER (A)
Alimentación	1	9	Trifásica	Un solo cable	2,5	14	1,90	0,04	10
Bomba de Remontado	0,25	5	Monofásica	Un solo cable	0,75	7	1,42	0,12	5
Bomba de Recirculación	0,25	5	Trifásica	Un solo cable	0,75	6	0,47	0,02	5
Bomba de Refrigeración	0,25	5	Monofásica	Un solo cable	0,75	7	1,42	0,12	5
Otros	0,25	5	Monofásica	Varios cables	0,75	7,5	1,42	0,12	5

El sistema pretende actuar sobre tres componentes: sistema de remontado, sistema de medida y sistema de refrigeración. Estos elementos son indispensables para el pilotaje de la fermentación alcohólica y nos permiten realizar variaciones en la fermentación para obtener diferentes condiciones de prueba de los sensores. La actuación sobre estos equipos se realiza mediante contactores que son comandados por una bobina externa que funciona a 24VDC (Figura 4.2 y Figura 4.3).

Para desarrollar el control general es preciso captar determinadas señales de los equipos, así como ejercer determinadas acciones de control. Para capturar estas señales de control y monitorización, o bien en su caso, efectuar maniobras de control, se deben manipular los circuitos de control. Esta tarea se ha diseñado de tal forma que las modificaciones sean mínimas y la seguridad de las máquinas no quede afectada. Para describir como se procede a realizar las modificaciones en los circuitos eléctricos de control de las máquinas, se plantea un circuito eléctrico modelo que responde al tipo de maniobra básica de cada panel de control.

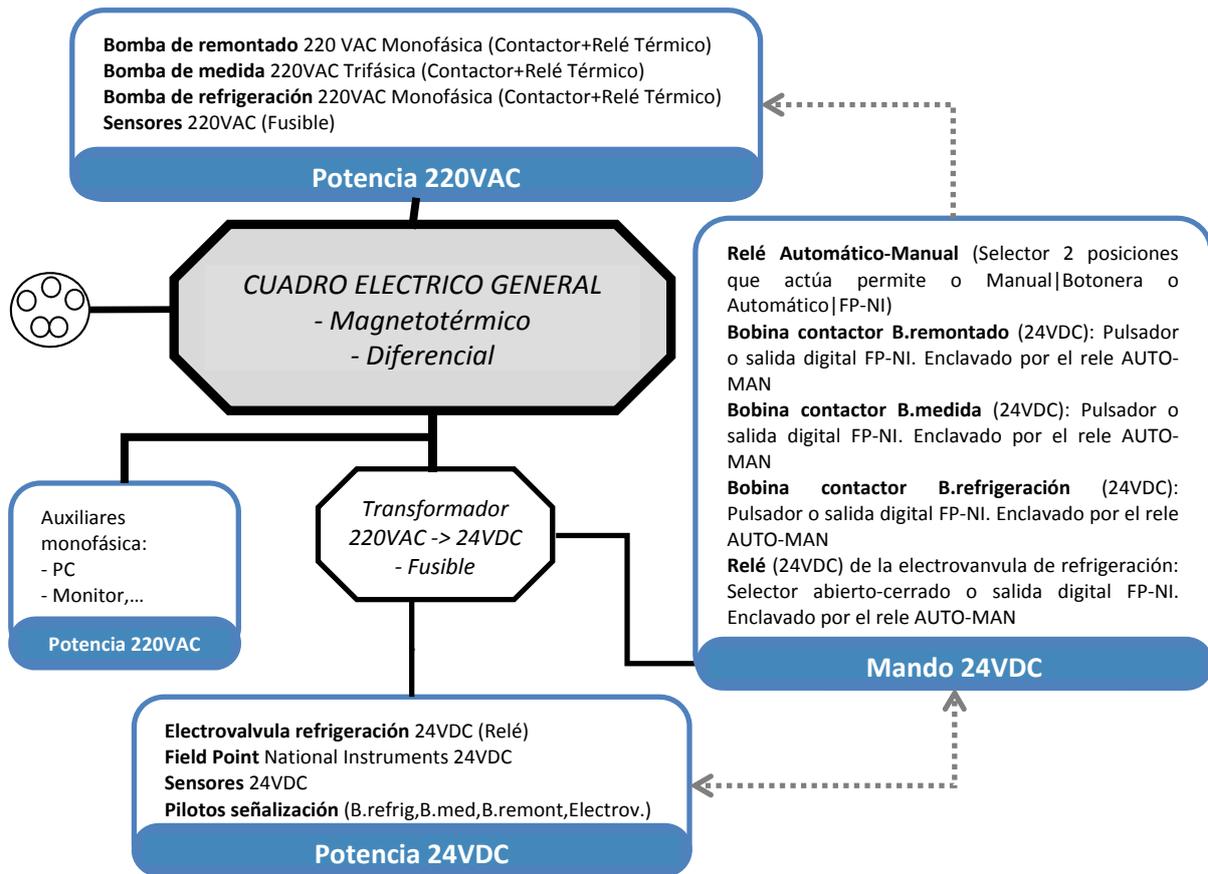


Figura 4.1.- Gráfico resumen de elementos eléctricos.

Los circuitos de las figuras 4.2 y 4.3 representan el funcionamiento básico de todos los paneles de control que se han implementado en cada prototipo. La mayoría de maniobras de marcha y parada se efectúan mediante la actuación en el panel de control en el ordenador aunque existen pulsadores mecánicos. Los pulsadores de marcha son, o bien luminosos, o bien se incluye el correspondiente piloto de marcha, estas señales serán las que se utilizarán como validación de marcha.

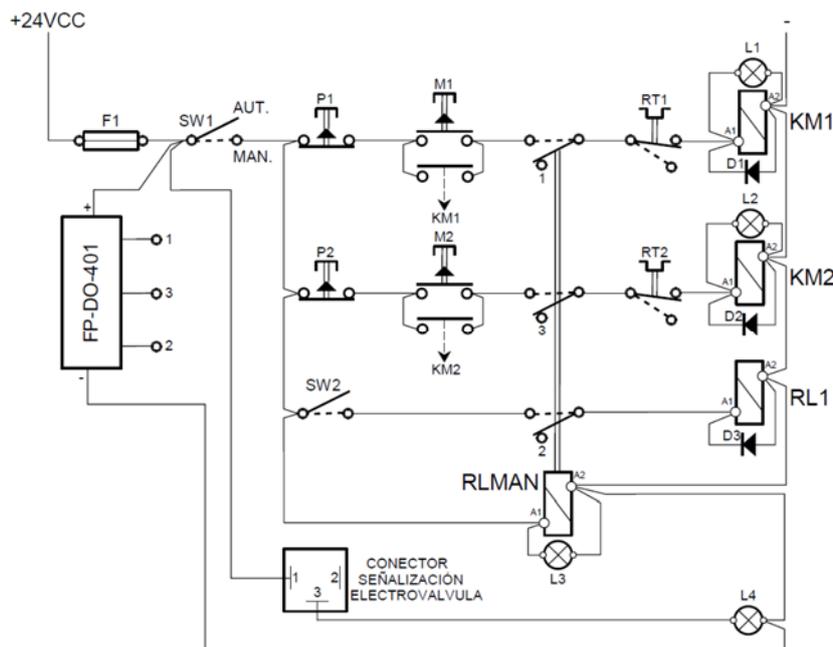


Figura 4.2.- Esquema de mando de la instalación.

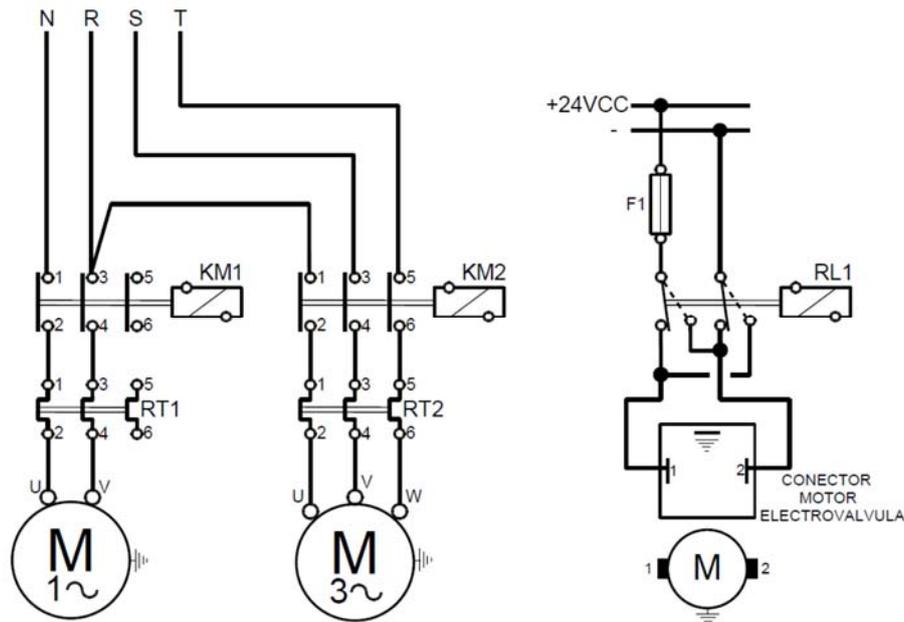


Figura 4.3.- Esquema de fuerza de la instalación.

Para poder realizar las modificaciones de los circuitos de control de las máquinas se han considerado las siguientes premisas:

- En el sistema de control que se ha planteado, se recogen y envían las señales utilizando módulos electrónicos que requieren de una fuente de alimentación que proporcione 24V de corriente continua.
- En algunos casos, como por ejemplo en la captación de señal de funcionamiento automático-manual, se han añadido contactos al pulsador mecánico.
- En todos los elementos sobre los que se actúa se debe poder actuar de forma manual para inhabilitar las decisiones del sistema de control, y de este modo poder realizar paradas de emergencia o favorecer las paradas para mantenimiento.

Dado que los sensores aplicados y las estrategias de control se van a describir para cada uno de los prototipos, a continuación se describen los elementos comunes sobre los que se realiza el control del proceso.

4.1.2.1.- Sistema de remontado

Para el remontado se ha empleado una bomba de desplazamiento positivo de rodete flexible con un motor monofásico con inversor de giro. Debido a su diseño tiene la capacidad de ser autoaspirante, llegando a poder aspirar desde una altura máxima de 5 metros. Este tipo de bombas puede bombear tanto productos de baja como de alta viscosidad, así como productos que contienen partículas o gases. En el caso particular de la fermentación permite realizar el remontado aún con la presencia de hollejos o pepitas. Debido a la forma excéntrica del cuerpo de la bomba, se crea un vacío en la zona de aspiración a medida que aumenta el volumen entre álabes provocando la succión del producto. Mediante la rotación del rodete se transporta el producto desde la boca de aspiración hasta la de impulsión y también debido a la forma excéntrica del cuerpo, en la zona de impulsión los álabes se doblan, reduciendo el volumen entre ellos, forzando la impulsión del producto.

Características técnicas:

- Cuerpo de acero inoxidable AISI 316L. Resto piezas AISI 304.
- Arrastre del rodete con doble plano en el eje de neopreno.
- Conexiones DIN 11851.
- Motor ETAXT Tipo MG63, HP6, $n=2800$, 220VAC, $I=2,2A$ y 50Hz
- Reversible y autoaspirante.
- Fácil mantenimiento.
- Caudal nominal=756 l/h

El remontado se puede realizar de forma manual mediante el selector de funcionamiento automático o manual, en este caso se dispone de un pulsador de marcha paro que permite actuar sobre la bomba de remontado (Figura 4.4). La bomba de remontado se encuentra anexa al depósito y realiza la extracción por la parte inferior del depósito y devuelve la muestra en la parte superior del mismo, se instala para favorecer los efectos deseados un sistema para facilitar la difusión del mosto en fermentación por toda la parte superior del depósito donde se forma el sombrero o conjunto de hollejos.



Figura 4.4.- Pulsadores-selectores para el accionamiento manual, discriminante del control automático.

En el caso de funcionamiento automático se dispone de dos posibilidades a las cuales accedemos mediante los selectores disponibles en el panel frontal configurado en LabView®. En el caso de funcionamiento manual “virtual” (VI: instrumento virtual) se dispone de un selector que permite actuar sobre la bomba de remontado.

El funcionamiento automático, como se muestra en las figuras 4.5 y 4.6, está determinado por la premisa de remontar un porcentaje de volumen del depósito cada cierto tiempo, por lo que se han de definir los parámetros de:

- Volumen del deposito
- Caudal de la bomba
- Porcentaje a remontar y tiempo entre remontados.

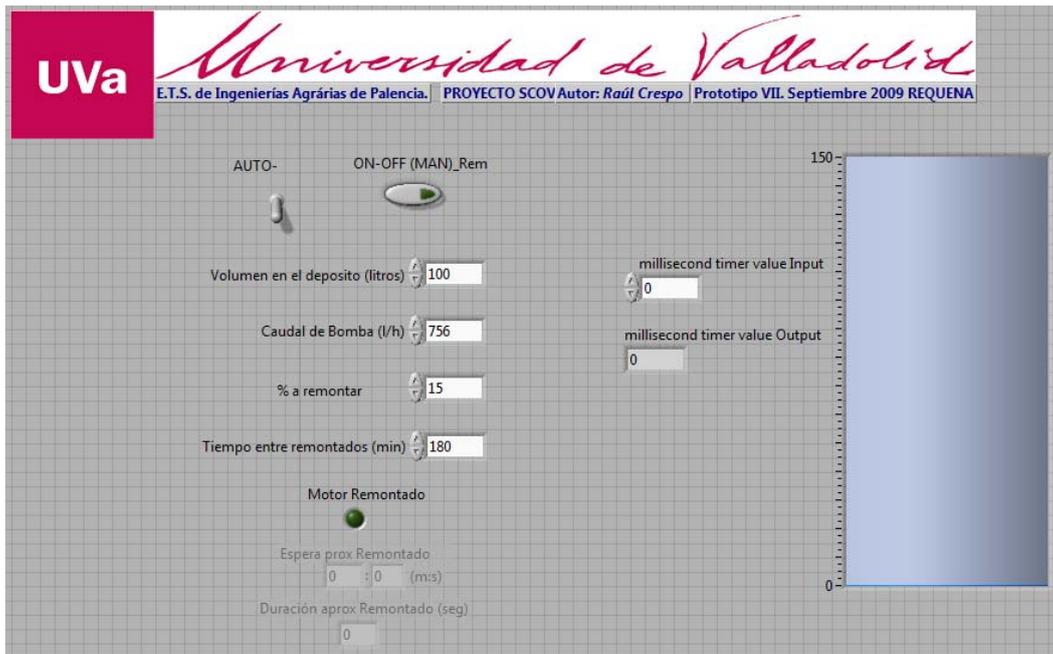


Figura 4.5.- Panel frontal del sistema de remontado.

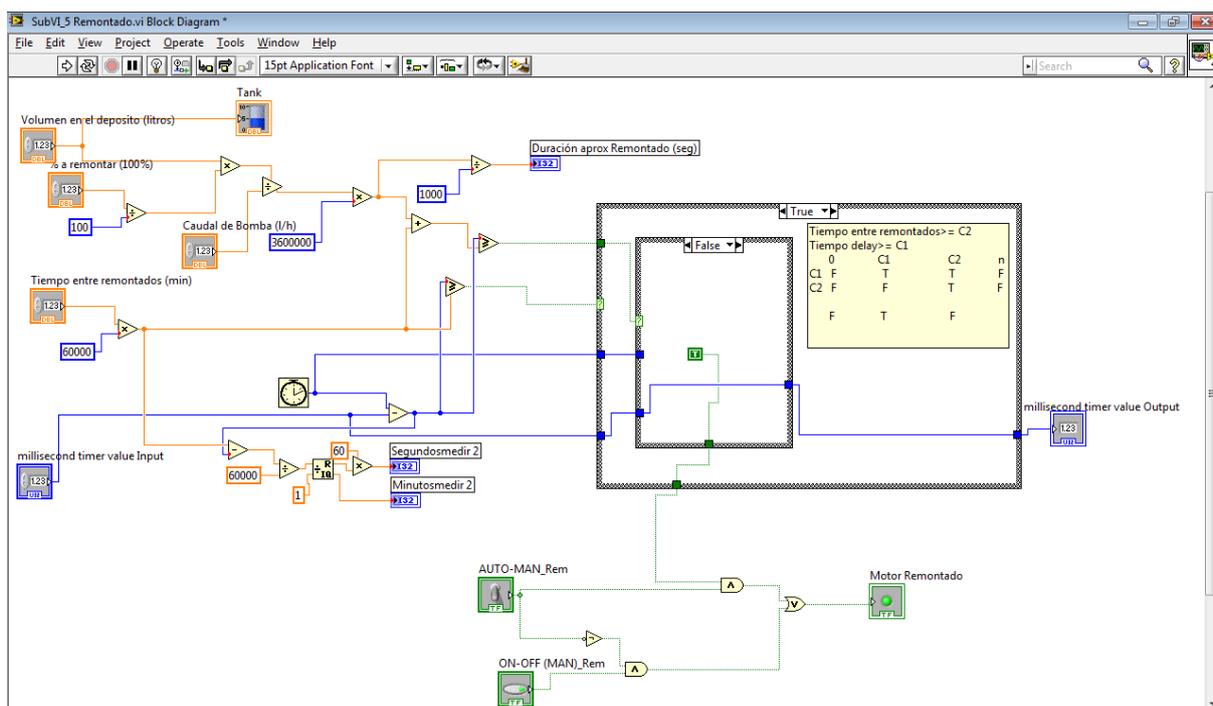


Figura 4.6.-Diagrama de bloques del sistema de remontado.

4.1.2.2.- Sistema de refrigeración

A fin de mantener una temperatura constante durante el proceso fermentativo se empleará un sistema de refrigeración compuesto por una electroválvula (todo-nada) y un intercambiador (Figura 4.7 y 4.8). La electroválvula será la encargada de regular el paso del fluido refrigerante, que en nuestro caso será agua procedente de la red de abastecimiento.



Figura 4.7.- Serpentin de refrigeración.



Figura 4.8.- Placa de refrigeración. Fuente: Industrias Céspedes, S.L.

El funcionamiento automático está determinado por la comparación real del valor de temperatura adquirido por el controlador y la temperatura de consigna deseada que es configurada en el panel del ordenador. Se ha desestimado la aplicación de un control avanzado, como puede ser el PID (Proporcional-Integral-Derivativo), dado que la sintonización en este tipo de procesos se hace dificultosa por la gran variabilidad en la generación de calor a lo largo de toda la fermentación y por la gran dificultad de la sintonización causada por las variaciones en la materia prima.

La electroválvula a emplear será de la marca GENEBRE, S.A. válvula de esfera con actuador eléctrico de 24VDC y diámetro 1/4" modelo 5613 (Figura 4.9):

- Modelo actuador: G-0. V= 24 VDC. Máxima corriente= 1A.
- Tiempo de operación = 9 seg.
- Válvula esfera paso total 3 piezas.
- Extremos clamp según norma sanitaria 3-A.
- Construcción en Inox AISI 316 (CF8M).
- Asientos Integrales PTFE.
- Montaje directo según ISO 5211 para automatización.
- Tórica de NBR en el eje.
- Dispositivo antiestático.
- Dispositivo de bloqueo.
- Pulido interior de cuerpo y esfera (32 Ra).
- Cuerpo pulido exteriormente.
- Presión de trabajo máxima 25 Kg/cm2.
- Temperatura de trabajo -25 °C + 180 °C.

a) Electroválvula 5613. Genebre, S.A.



b) Placa de características técnicas de la electroválvula. Genebre, S.A.



c) Esquema eléctrico de la electroválvula 5613. Genebre, S.A.

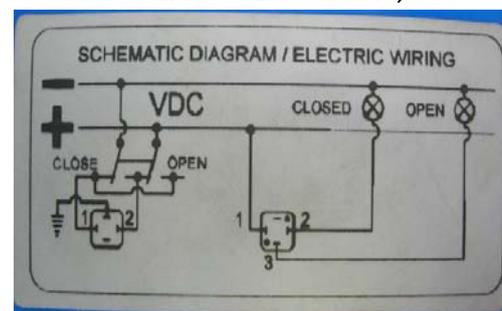


Figura 4.9.- Electroválvula 5613. Fuente: Genebre, S.A.

La refrigeración se puede realizar de forma manual mediante el selector de funcionamiento automático-manual, en este caso se dispone de un selector que nos permite la apertura o cierre de la electroválvula. En el caso de funcionamiento automático se dispone de dos posibilidades a las cuales accedemos mediante los selectores disponibles en el panel frontal configurado en LabView®. En el caso de funcionamiento manual “virtual” se dispone de un selector que nos permite actuar directamente sobre la electroválvula, como se observa en la siguiente figura.

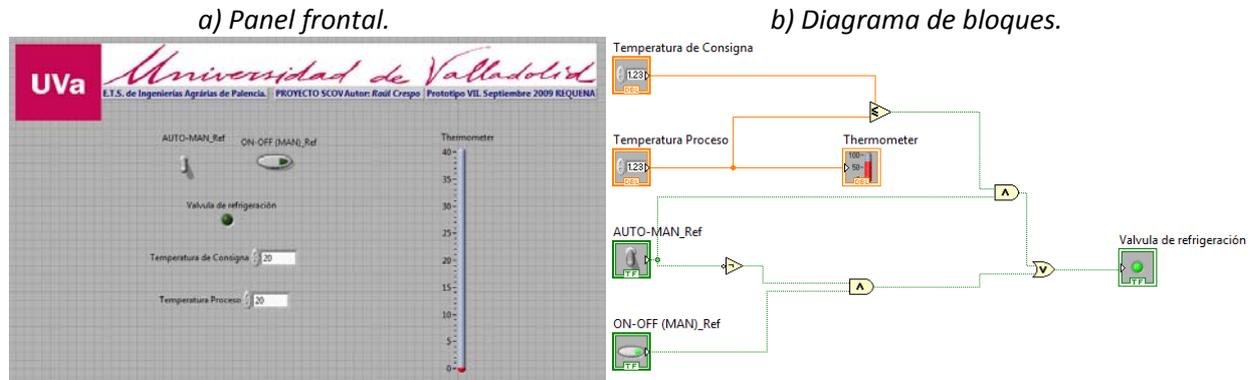


Figura 4.10.- Sistema de control de refrigeración.

4.1.2.3.- Sistema de medida

Se han ensamblado un conjunto de equipos diseñados para realizar la medición de parámetros decisivos en diferentes procesos de vinificación. El proceso de medida se fundamenta en la extracción de una pequeña muestra representativa de los depósitos a fin de realizar las medidas de forma autónoma. Han sido utilizados tres tipos de bombas, todas ellas de desplazamiento positivo:

- Bomba electromagnética vibratoria de pistón oscilante (Figura 4.11a).
- Bomba de arrastre magnético de engranajes de acero inoxidable (Figura 4.11b).
- Bomba de rodete flexible (Figura 4.11c).

a) Bomba electromagnética vibratoria de pistón oscilante Ulka Mod. EX5.

Fuente: Ulka®



b) Bomba de arrastre magnético de engranajes de acero inoxidable Boyser Fluidotech® MGK213.

Fuente: Boyser®



c) Bomba de rodete flexible. Bominox Flexo-M



Figura 4.11.- Modelos de bombas empleados para el sistema de medida.

Las características para el correcto funcionamiento de los sensores determinaron el modelo de bomba a emplear, estas características son:

- Caudal máximo: 150 l/h que viene determinado por la máxima capacidad del sensor de densidad para poder determinar correctamente el valor dentro del rango de medida disponible.
- Autoaspirante.
- Características constructivas aptas para fluidos alimentarios, con un pH aproximado de 3,5.
- Presión de impulsión de hasta 5 bar.
- Bombeo constante, uniforme y sin pulsaciones.
- Apta para líquidos con sólidos en suspensión y eventualmente partículas de hasta 3 milímetros.

Características técnicas, bomba autoaspirante monobloc de rodete flexible Bominox de paletas de goma modelo F-1/M de 0,33 HP y 750 rpm.

- Cuerpo de acero inoxidable AISI 316L. Resto piezas AISI 304.
- Rodete Santoprene (Neopreno alimentario).
- Tapa del rodete con abrazadera.
- Conexiones DIN 11851.
- Motor 0,33 HP, $n=750$, 220/380 VAC, $I=2A$ y 50Hz
- Reversible y autoaspirante.
- Caudal nominal=1000 l/h
- Altura manométrica= 5-20 mca
- Viscosidad máxima=5000cP

Una vez realizada la selección se emplearon los tres tipos de bombas enumeradas anteriormente. Y tras experiencias realizadas en diversas condiciones, se determinó:

- a) La *bomba electromagnética de pistón oscilante* es de uso común en sistemas que requieren una presión elevada aún cuando los caudales no son muy elevados. Requieren por cada periodo de funcionamiento un periodo de pausa que normalmente es de un minuto apagada y 2 minutos encendida. En pruebas de funcionamiento realizadas en microfermentaciones presentaron dos inconvenientes principalmente, el primero viene determinado por la periodicidad de funcionamiento que provocó que en caso de uso industrial y dependiendo de la situación del equipo de medida con respecto al depósito, el periodo de funcionamiento no es suficiente para por lo menos bombear un 200% del caudal contenido en el circuito. El segundo inconveniente se presenta cuando partículas superiores a 2 milímetros se encuentran en el fluido.
- b) La *bomba de arrastre magnético* presenta variaciones importantes en el caudal bombeado con leves variaciones de densidad, como es el caso de la fermentación alcohólica. Y como factor que determinó que tras las pruebas no fuera la bomba empleada es la trituración que producen los engranajes al paso de partículas por lo que los valores a medir se ven falseados.
- c) La *bomba de rodete flexible* presenta numerosas ventajas, dado que su empleo es de uso habitual en la industria enológica y se adecua al uso que se pretende, aunque como principal inconveniente se ha de destacar el tamaño considerable de esta bomba.

Para la correcta extracción de la muestra representativa la toma de la bomba se encuentra situada en la region de control (tal como muestra la figura 2.7) y dispone de un filtro cilindrico de 30 centímetros de largo por 10 de diametro con orificos de 2,5 milímetros separados a la misma distancia, de este modo se previene la entrada de pepitas, hollejos u otros solidos dentro del circuto de medida (Figura 4.12).

A modo de seguridad se ha empleado un filtro en Y de acero inoxidable AISI-316L que se utiliza para eliminar las impurezas en el medio y para proteger las válvulas y equipos en condiciones normales de uso. Diámetro nominal DN15, 1/2" y presión nominal de 40 bares (Figura 4.13).



Figura 4.12.- Filtro de aspiración.



Figura 4.13.- Filtro en Y para eliminación de impurezas.

El circuito de medida se encuentra temporizado, en el modo automático, para la realización de medidas, permitiendo la correcta limpieza del circuito y de este modo obtener las medidas reales de la muestra extraída evitando el estancamiento del fluido. La bomba de medida se encuentra anexa al depósito y realiza la extracción a una altura de 1/3 del total de llenado del depósito en el caso de depósitos cilíndricos y devuelve la muestra en la parte superior del mismo. El funcionamiento automático está determinado por la premisa de recircular un porcentaje del volumen del circuito de medida cada cierto tiempo, por lo que se han de definir los parámetros de tiempo entre medidas y tiempo de medida (Figura 4.14 y 4.15).

El caso de funcionamiento manual, tanto con la botonera como con el selector de manual disponible en el panel frontal configurado en LabView®, sirve para el correcto llenado del circuito y las tareas de limpieza a realizar en el circuito de medida de los sensores.



Figura 4.14.- Panel frontal del sistema de medida.

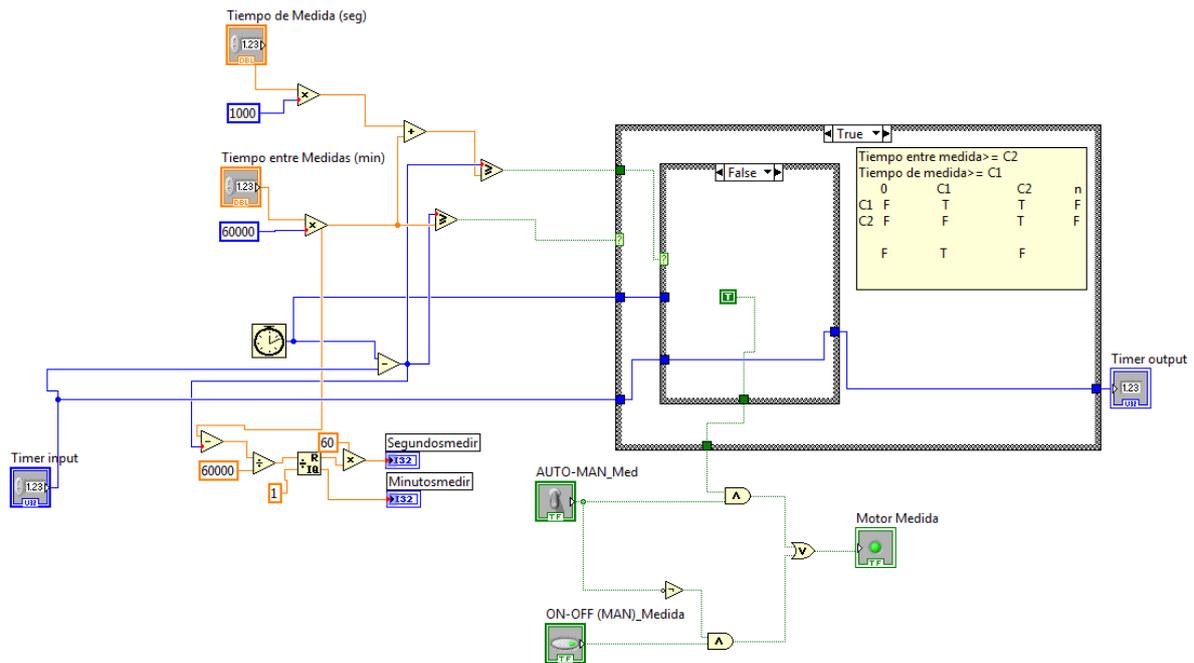


Figura 4.15.- Diagrama de bloques del sistema de remonto.

4.1.3.- SISTEMA DE CONTROL Y ADQUISICIÓN DE DATOS

Para el control del proceso se implementaron dispositivos modulares basados en lógica programada y configurados bajo una arquitectura de control distribuido. Estos dispositivos, llamados FieldPoint de la marca National Instruments (USA), están conformados por una unidad central de proceso (CPU), en la cual reside la programación bajo el entorno LabVIEW y el módulo de comunicaciones, y una serie de tarjetas de entradas y salidas compatibles con elementos tanto analógicos como digitales. En la arquitectura de control distribuido, un ordenador central supervisa el proceso, comunicándose por red Ethernet con los módulos FieldPoint que a su vez se comunican con los actuadores y sensores a través de las tarjetas de Entradas/Salidas (E/S), encargados de filtrar, calibrar y escalar las señales de los sensores y convertirlas en unidades de ingeniería (Figura 4.16).

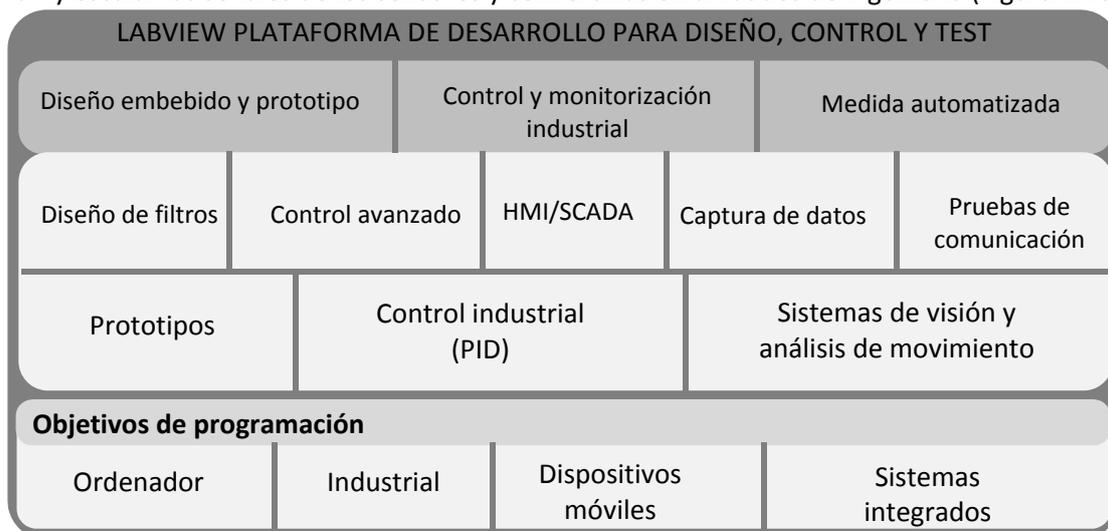


Figura 4.16.- Arquitectura de control distribuido.

FieldPoint es un sistema modular de adquisición de datos distribuido desarrollado por National Instruments (USA), que incluye una gran variedad de módulos aislados de entradas y salidas (E/S) analógicos o digitales, de redes de comunicación para conexiones a tecnologías abiertas o estándares como Ethernet, puerto serie y redes inalámbricas, lo que permite bastante flexibilidad al momento de diseñar el sistema (Figura 4.17).

Los módulos combinan etapas de E/S con acondicionamiento de señal y conectividad directa a diversos sensores, incluidos los de tensión, corriente, RTD, termopares, relés y generación de pulsos. Existen módulos FieldPoint con 8 o 16 canales, y también existen módulos dual-channel para una conexión de señal más flexible. Además, proporciona la robustez requerida por la demanda de aplicaciones industriales, con características tales como aislamiento para 2300 Vrms (voltaje equivalente en corriente continua), un rango de temperatura de operaciones entre -40 hasta 70°C para la mayoría de los componentes y un conveniente montaje en carriles DIN.

FieldPoint ofrece una arquitectura innovadora que modula las comunicaciones, funciones de entrada/salida (E/S) y terminación de señales. Por tanto, se puede seleccionar independientemente el estilo de red de trabajo industrial que mejor se ajuste a la aplicación en particular. FieldPoint incluye tres clases de componentes que hacen posible esta flexibilidad: módulos de red de trabajo (Network Modules), módulos de E/S (I/O Modules) y bases terminales (Terminal Bases).



Figura 4.17.- Sistema modular de National Instruments- Field Point.

Los módulos de red de trabajo suministran conectividad para abrir redes industriales. Las opciones corrientes para los módulos de red de trabajo incluyen Ethernet (10 y 100 Mb/s), puertos serial (RS-232, RS-485). Para control distribuido en tiempo real, los módulos FP-20xx de NI ejecutan código de LabVIEW Real-Time embebido. Los módulos de redes de trabajo se comunican con módulos de E/S locales mediante el bus local de alta velocidad formado por bases terminales enlazadas.

El sistema FieldPoint incluye dos tipos generales de módulos de E/S: módulos estándares de 8 y 16-canales y módulos de canal dual. Los módulos de E/S suministran entradas y salidas aisladas analógicas y digitales para una amplia variedad de señales y tipos de sensores y actuadores y que permiten cambio en caliente y auto configuración para una fácil instalación y mantenimiento. La ventaja en módulos analógicos reside en el acondicionamiento de la señal a la hora de conectar directamente con altos voltajes, miliamperios, y señales de bajo voltaje, termopares, RTDs. Los módulos E/S digitales llevan incorporado el acondicionamiento de la señal para una fácil conexión tanto de entradas como de señales a bajo y alto voltaje.

El sistema distribuido implementado en el equipo de control y monitorización consta de los siguientes módulos:

- INTERFACE DE CONTROL (CONTROLLER INTERFACE) NI FP-2000
- MÓDULO DE ENTRADAS ANALÓGICAS NI FP-AI-100
- MÓDULO DE SALIDA DIGITAL NI FP-DO-401
- MÓDULO DE SALIDA DE DOBLE CANAL ANALÓGICA NI FP- AO-C024
- TERMINALES BASE FP-TB-10 Y FP-TB-10

Interface de control (Controller interface) NI FP-2000:

El módulo NI FP-2000 se comunica con los módulos locales de entrada/salida por el bus local de alta velocidad formado por la unión de terminales bases. Dispone de 16 MB de DRAM y 32 MB de memoria no volátil; la velocidad de comunicación es de 10/100 Mb/s (Figura 4.18a).

Este controlador administra un nodo de hasta nueve bases *FieldPoint* y acompañados de módulos E/S. Un nodo consiste en un módulo controlador y un conjunto de módulos analógicos y/o digitales de E/S. El controlador y el terminal base se unen formando una unidad en el rail DIN, dando lugar a un bus de datos de elevada velocidad para comunicarse con los módulos de E/S. Gracias al terminal base es fácil ampliar nuevos módulos, adaptándose a las nuevas necesidades.

Módulo de salida digital NI FP-DO-401

Es el módulo que se comunica con la salida al relé de estado sólido, con la posición de encendido del variador de frecuencia y con las bobinas del contactor de las resistencias. Es un módulo de salida digital versátil (presenta 16 canales de salida) que puede ser usado para controlar salidas digitales desde 5 a 30 voltios (Figura 4.18b). Son muy usados para control de indicadores luminosos.



Figura 4.18.- Módulo NI FP-2000 y NI FP-DO-401.

Módulo de entradas analógicas NI FP-AI-100

Permite la operación en caliente (*plug-and-play*) y da medida en milivoltios, bajo o medio voltaje o señales en miliamperios (Figura 4.19b). Dispone de 8 canales de entradas analógicas.

Módulo de salida de doble canal analógica NI FP- AO-C024

Va montado sobre el Terminal de base FP-TB-10 y están diseñados para mA, voltios, milivoltios, termopares y señales RTD (Figura 4.19a). Dispone de dos salidas analógicas. Ofrecen una mayor flexibilidad para configurar sistemas *FieldPoint* y están aisladas de manera individual.



Figura 4.19.- Módulo NI FB-TB-10 & NI FP-AO-C024 y NI FP-AI-100.

Bases terminales

La serie de módulos FP-TB puede aceptar cualquier módulo de *FieldPoint* E/S y proporcionar los terminales convenientes para las conexiones del cableado del campo. Cuando están instaladas varias de ellas en un rail forman el bus local que lleva comunicaciones y energía a los módulos de E/S.

FP-TB-10: Mencionada anteriormente, la FP-TB-10 es necesaria para acoplar los módulos de Doble Canal. Puede acomodar hasta seis de éstos módulos de E/S. El FP-TB-10.

FP-TB-1: El terminal FP-TB-1 es una base de uso general acoplable a cualquier módulo de E/S (a excepción de serie en doble canal). Con 36 terminales, estas bases simplifican el cableado eliminando la necesidad de conectar más de un alambre con un terminal.

ENTORNO DE PROGRAMACIÓN DEL SOFTWARE DE CONTROL: LabVIEW

El software utilizado es LabVIEW en su versión 10.01, una herramienta para el diseño de sistemas de adquisición de datos, instrumentación y control. Permite diseñar interfaces de usuario mediante una consola interactiva basada en software.

LabVIEW es una herramienta diseñada especialmente para monitorizar, controlar, automatizar y realizar cálculos complejos de señales analógicas y digitales capturadas a través de tarjetas de adquisición de datos, puertos serie y GPIBs (Buses de Intercambio de Propósito General). Utiliza un lenguaje de programación gráfico, facilitando de esta manera el entendimiento y manejo de dicho lenguaje para el diseñador y programador de aplicaciones tipo SCADA, sistemas de adquisición de datos, instrumentación y control y permite diseñar interfaces de usuario mediante una consola interactiva basada en software.

Tiene la ventaja de que permite una fácil integración con hardware, específicamente con tarjetas de medición, adquisición y procesamiento de datos (incluyendo adquisición de imágenes). Incluye librerías para la adquisición, análisis, presentación y almacenamiento de datos, GPIB y puertos serie. LabVIEW es a la vez compatible con herramientas de desarrollo similares y puede trabajar con programas de otras áreas de aplicación, como por ejemplo Matlab.

Al utilizar un lenguaje completamente gráfico, el resultado de la aplicación es totalmente parecido a un instrumento, por ello a todos los módulos creados con LabVIEW se les llama VI (Instrumento Virtual). Es un sistema abierto, en cuanto a que cualquier fabricante de tarjetas de adquisición de datos o instrumentos en general puede proporcionar el driver de su producto en forma de VI dentro del entorno de LabVIEW. También es posible programar módulos para LabVIEW en lenguajes como C y C++, estos módulos son conocidos como Sub-VIs y no difieren de los VI creados con LabVIEW salvo por el interfaz del lenguaje en el que han sido programados. Además estos Sub-VIs son muy útiles por ejemplo en el campo de cálculos numéricos complejos que no se encuentran incluidos en las librerías de LabVIEW.

La programación gráfica se basa en la realización de operaciones mediante la asignación de iconos que representen los datos numéricos e iconos que representan los procedimientos que deben realizar los (VI's), con estos iconos y mediante una conexión simple como lo es una línea recta se enlazan para determinar una operación y/o una función. Al diseñar el programa de forma gráfica, se hace visible una programación orientada al flujo de datos, donde se tiene una interpretación de los datos también de forma gráfica, por ejemplo un dato booleano se caracteriza por ser una conexión verde, cada tipo de dato se identifica con un color diferente dentro de LabVIEW.

Está basado en la programación modular, lo que permite crear tareas (VI's) muy complicadas a partir de módulos o sub-módulos (sub-VI's) mucho más sencillos. Además estos módulos pueden ser usados en otras tareas, con lo cual permite una programación más rápida y provechosa. Esta peculiaridad podría compararse a la característica de procedimiento en los lenguajes de programación estructurada.

Panel frontal y diagrama de bloques

Se podría decir que en cualquier VI existen dos caras bien diferenciadas: el Panel Frontal y el Diagrama de Bloques.

El **Panel Frontal (Front Panel)** es la cara que el usuario del sistema está viendo cuando se está monitorizando o controlando el sistema, o sea, el interfaz del usuario tal como se observa en la figura 4.20. Éste puede ser totalmente parecido al instrumento del cual se están recogiendo los datos, así el usuario sabe de manera precisa cual es el estado actual de dicho instrumento y los valores de las señales que se están midiendo. Es muy importante en un sistema SCADA que el usuario no tenga que interpretar nada, sino que todo resulte claro y conciso, las interpretaciones pueden dar lugar a falsas actuaciones y, por consiguiente, podrían existir errores. Además, dos usuarios podrían interpretar de manera diferente cualquier evento.

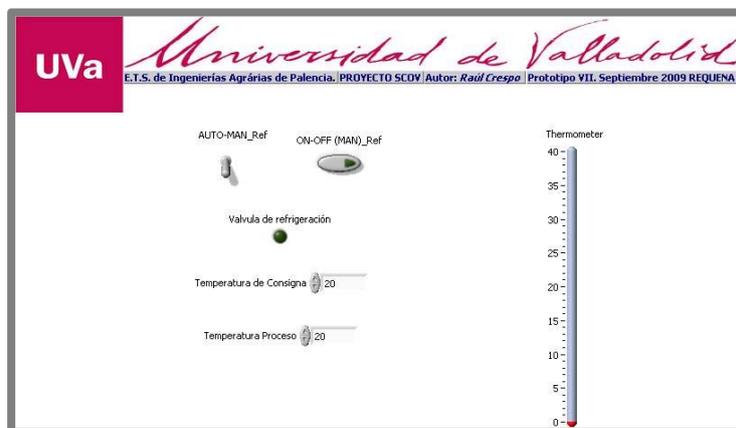


Figura 4.20.- Panel frontal.

El **Diagrama de Bloques (Block diagram)** es la cara oculta del Panel Frontal, una cara que el usuario del sistema no puede ver. Muestra el programa en código gráfico y es donde se encuentran las funciones, estructuras de programación y el flujo de datos (Figura 4.21). Aquí se conectan los elementos utilizados en la interfaz (controles e indicadores) mediante operaciones que determinan en sí cómo funciona el programa o el sistema, exactamente es la parte donde se realizan las especificaciones funcionales. Tendría cierto parecido al diagrama del esquema eléctrico del instrumento. Esta cara es mucho menos conceptual que el Panel Frontal y para el usuario sería muy difícil entenderla, es la Ventana de Programación.

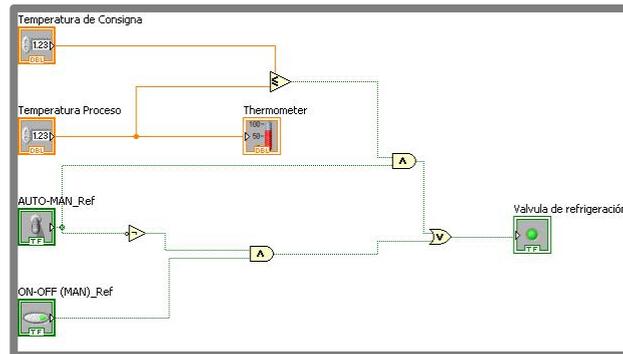


Figura 4.21.- Diagrama de bloques.

Programas creados

Un programa creado en LabVIEW es llamado Instrumento Virtual (VI). La instrumentación virtual es un concepto introducido por la compañía National Instruments cuando decidió enfrentar el problema de crear un software que permitiera utilizar un ordenador personal (PC) como un instrumento para realizar mediciones de señales como temperatura, presión, caudal, etc... Es decir, el ordenador comienza a ser utilizado para realizar mediciones de fenómenos físicos representados en señales de corriente (Ej. 4-20mA) y/o voltaje (Ej. 0-10VDC).

A partir del concepto de instrumento virtual, se define la instrumentación virtual como un sistema de medición, análisis y control de señales físicas con un PC por medio de instrumentos virtuales. Sin embargo, el concepto de "instrumentación virtual" va más allá de la simple medición de corriente o voltaje, sino que también involucra el procesamiento, análisis, almacenamiento, distribución y despliegue de los datos e información relacionados con la medición de una o varias señales específicas. Es decir, el instrumento virtual no se conforma con la adquisición de la señal, sino que también involucra la interfaz hombre-máquina, las funciones de análisis y procesamiento de señales, las rutinas de almacenamiento de datos y la comunicación con otros equipos.

SCADA viene de las siglas de "*Supervisory Control And Data Acquisition*", es decir: adquisición de datos y control de supervisión. Se trata de una aplicación software especialmente diseñada para funcionar sobre ordenadores en el control de producción, proporcionando comunicación con los dispositivos de campo (controladores autónomos, autómatas programables, etc.) y controlando el proceso de forma automática desde la pantalla del ordenador. Además, provee de toda la información que se genera en el proceso productivo a diversos usuarios, tanto del mismo nivel como de otros supervisores dentro de la empresa: control de calidad, supervisión, mantenimiento, etc.

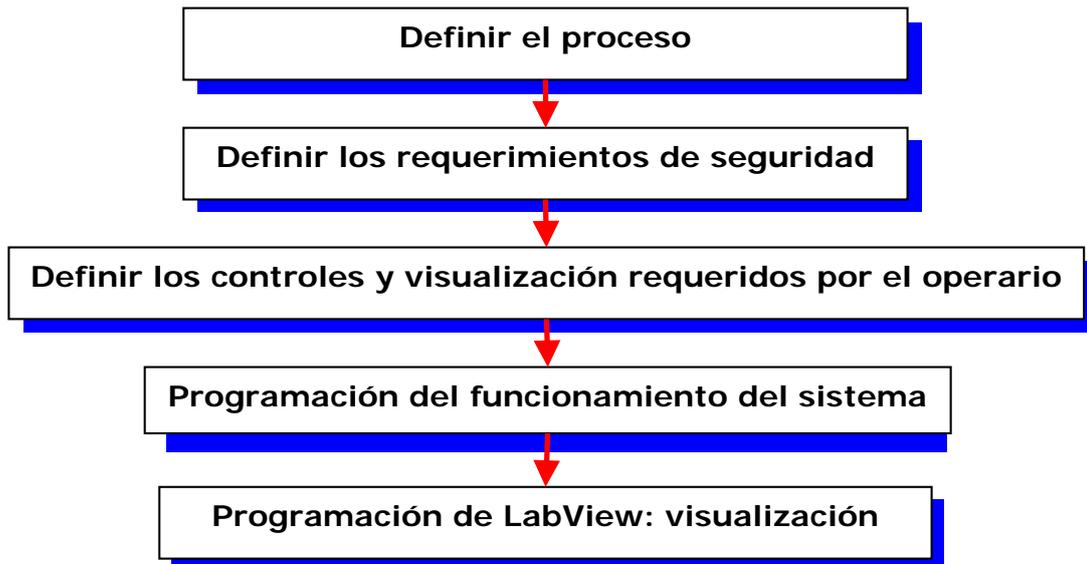


Figura 4.22.- Desarrollo de un sistema de control automático.

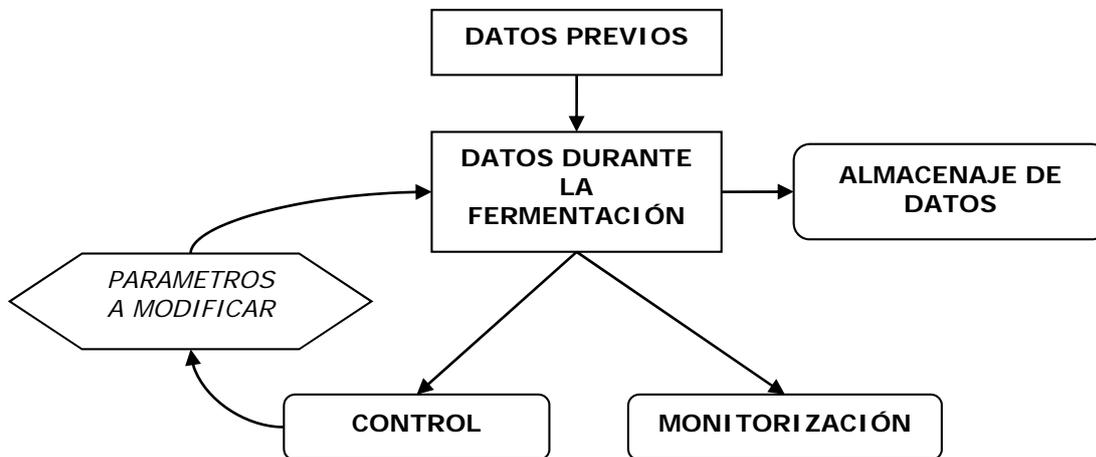


Figura 4.23.- Estrategia de control.

La implementación de este sistema se ha realizado con la instalación de un ordenador y un sistema de periferia mediante un el esquema de desarrollo representado en la figura 4.22. La comunicación se ha realizado mediante el empleo de una red LAN, en nuestro caso como comunicación más robusta se ha utilizado Ethernet. La ejecución del programa se realiza en tiempo real, y está diseñado para dar al operador del equipo la posibilidad de supervisar y controlar dichos procesos (Figura 4.23).

La aplicación SCADA está en disposición de ofrecer las siguientes prestaciones:

- Paneles de alarma que exigen la presencia del operador para reconocer una parada o situación de alarma, con registro de incidencias.
- Generación de históricos de señal que son volcados automáticamente para su procesado sobre un formato de valores separados por comas (CSV) fácilmente tratables mediante el empleo de software de hoja de cálculo.
- Ejecución de programas que modifican el control o incluso anulan o modifican las tareas asociadas al programa principal bajo ciertas condiciones.
- Posibilidad de programación numérica que permite realizar cálculos aritméticos de elevada resolución sobre la CPU del ordenador.

4.2.- MEDIDA DE DENSIDAD

El caudalímetro másico basado en el efecto Coriolis se presenta como la alternativa más viable para la medición en continuo de la densidad. Y aunque existen numerosos modelos y patentes que intentan mitigar el efecto de la presencia de gases disueltos (Moreira y de Carvalho, 1997, Hemp y Kutin, 2006, Gysling, 2007), el correcto diseño de los sistemas hidráulicos asociados, según los fabricantes, puede reducir significativamente el contenido de gas presente en forma de burbujas en el fluido.

En las fermentaciones se ha realizado la monitorización de la densidad, medida de forma continua, con los caudalímetros másicos basados en el efecto Coriolis y contrastadas con la medida según los estándares marcados por la Organización Internacional de la Viña y el Vino. (OIV, 2012c). Se ha elegido un densímetro basado en el efecto Coriolis por sus numerosas ventajas, ya que no se ve afectado por la viscosidad, conductividad, presión o perfil de temperaturas (Hemp y Kutin, 2006). Además la medida en línea con este densímetro permite el control estadístico del proceso, una mejor calidad, un menor coste, un menor tiempo de respuesta y un control más rápido que el resto de los sistemas. Otra ventaja importante a la hora del control del proceso es que realiza medidas con una exactitud de $\pm 0,0005 \text{ g/cm}^3$ (Emerson Process Management, 2010). Además, desde el punto de vista higiénico permite su empleo en sistemas de limpieza CIP al no tener partes móviles. Sin embargo, el flujómetro de Coriolis presenta el inconveniente de reducir la exactitud de la medida cuando existen burbujas en el sistema debido a que el equipo no está diseñado para medir flujos bifásicos. Durante la fermentación alcohólica se produce dióxido de carbono y para amortiguar esta interferencia en la medida la solución está en un aumento de la presión de trabajo. (Rosemount, 2001)

4.2.1.- CAUDALÍMETROS MÁSCOS EMPLEADOS EN EL SISTEMA DE MUESTREO

El principio de medición de un medidor Coriolis se basa en la generación controlada de fuerzas Coriolis. Estas fuerzas están siempre presentes cuando ocurren simultáneamente un movimiento traslacional y un movimiento rotacional. La amplitud de la fuerza Coriolis depende de la masa móvil, de su velocidad en el sistema y, por lo tanto, de su caudal másico.

Ventajas de los medidores Coriolis

- Detección directa de caudal másico de líquidos y gases.
- Elevada exactitud y repetibilidad.
- Elevada estabilidad a largo plazo.
- Sin partes en movimiento en el flujo de producto (la vibración del tubo está bien por debajo de los límites de resistencia);
- Sin desgaste;
- Sin daños por bolsas de aire;
- Utilizable para líquidos limpios y líquidos con contenido de sólidos;
- No se requiere calibración dependiente de la viscosidad;
- El caudal másico no se ve afectado por cambios de densidad, temperatura o viscosidad;
- Sin requerimientos de instalación corrientes arriba y abajo (insensibilidad a distorsiones del perfil de flujo).

El análisis de la densidad como parámetro de control de la fermentación se ha realizado con dos tipos de sensores para evaluar su funcionamiento en mosto en fermentación con gas disuelto. Se ha de tener en cuenta que un medidor de flujo tipo Coriolis consta de un sensor, un transmisor y un dispositivo periférico encargado de la supervisión y control del equipo.

- Los **sensores** detectan el flujo, la densidad y la temperatura.
- Los **transmisores** proporcionan información del sensor como salidas, actuando como el cerebro del sistema para proporcionar un indicador, acceso básico al menú y salidas para comunicarse con otros sistemas.
- Los **periféricos** proporcionan supervisión, alarmas o funcionalidad adicional, tal como las funciones de control de lotes y densidad mejorada.

4.2.1.1.- Caudalímetro másico con conformación en omega (Micromotion ELITE CMF010)

La medida en línea de la densidad durante el proceso fermentativo se ha realizado con un Densímetro de Micro Motion (Fisher-Rosemount) por efecto Coriolis formado por un sensor modelo Elite CMF010 y un transmisor modelo Elite RFT9739 ($\pm 0,0005$ g/ml). La adquisición de datos se ha monitorizado y grabado a través de un sistema Fieldpoint mediante un programa de software creado bajo LabVIEW de National Instruments. Las medidas por el método tradicional se han realizado con los densímetros de Ludwig Schneider a 20° C de diferentes escalas para cada momento de la fermentación (0,900 -1,000 g/ml y 1,000-1,100 g/ml).

El densímetro de Coriolis de Micro Motion, consta de dos partes diferenciadas físicamente y estructuralmente. El sensor ELITE modelo CMF 010 (Figura 4.24) y el transmisor ELITE modelo RFT9739 de montaje en campo, con alimentación a 220 VAC.

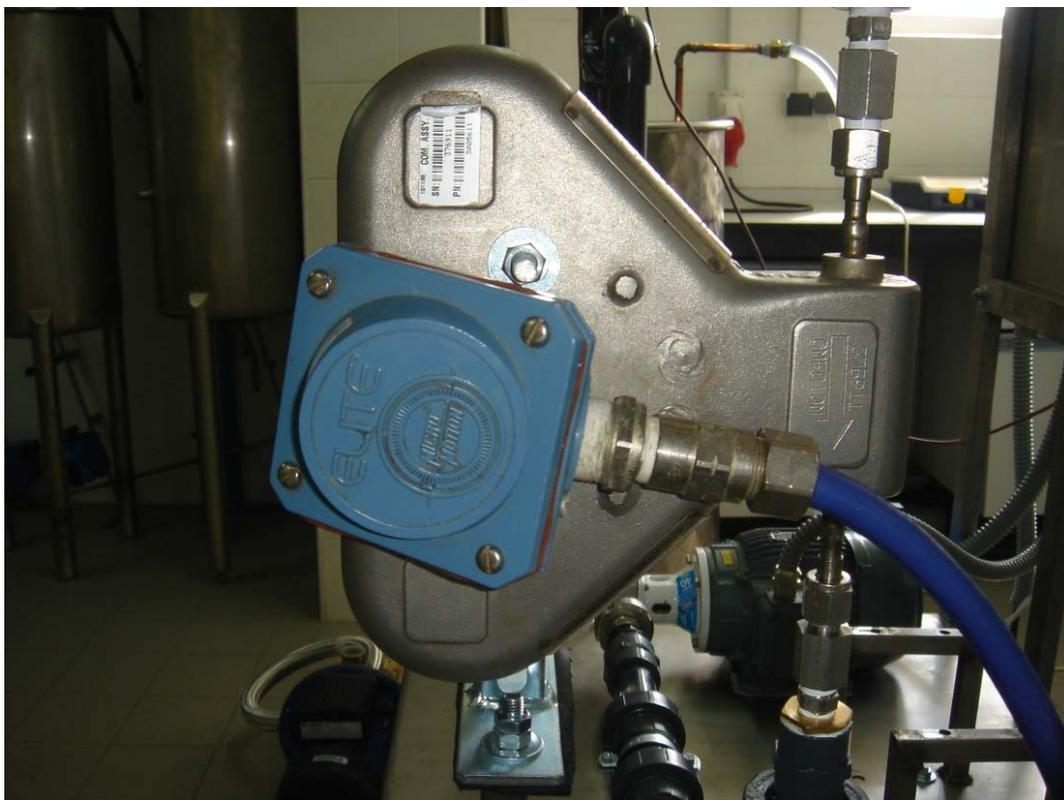


Figura 4.24.-Sensor MicroMotion Elite CMF010.

El caudalímetro másico por efecto Coriolis MicroMotion ELITE CMF010 está compuesto por un sistema de oscilación equilibrado, por el que dos tubos de medida oscilan con su frecuencia natural. La parte sensora está instalada a la entrada y otra a la salida de la zona de medición. Bajo condiciones de “no caudal” las oscilaciones medidas por los sensores están exactamente en fase una con otra. Cuando la masa de fluido comienza a circular por los tubos de medición, se detecta una distorsión en la geometría que da lugar a una variación en la fase de los tubos vibrantes entre la entrada y la salida. Esta diferencia de fase es directamente proporcional al flujo másico del fluido. La medida de la densidad es posible ya que la frecuencia de la vibración de los tubos está directamente relacionada con la masa del fluido contenida en los tubos. La temperatura de proceso afecta en $\pm 0,00025\%$ del caudal por cada grado celsius al sensor ELITE CFM 010. No obstante, la presión no tiene ninguna influencia. A continuación se muestran las características del sensor ELITE CMF 010 (Tabla 4.2 y figura 4.25):

Tabla 4.2.- Características técnicas sensor MicroMotion ELITE CMF010. (Emerson Process Management, 2010)

FÍSICO	
Peso:	5,9 kg
Material interior:	Acero inoxidable 316L con mezcla de níquel 686
Carcasa:	Acero inoxidable 304L
CAUDAL	
Rango de caudal nominal:	0-82 kg/h
Máxima medida de caudal:	102 kg/h
Error:	$\pm 0,10\%$ (líquido); $\pm 0,50\%$ (gas)
Repetibilidad:	$\pm 0,05\%$ (líquido); $\pm 0,25\%$ (gas)
Estabilidad del cero:	0,004 kg/h
DENSIDAD	
Rango:	0-5 g/cm ³
Error:	$\pm 0,002$ g/cm ³ (líquido); $\pm 0,008$ g/cm ³ (gas)
Repetibilidad:	$\pm 0,001$ g/cm ³ (líquido); $\pm 0,004$ g/cm ³ (gas)
TEMPERATURA	
Rango:	- 240-240°C
Error:	$\pm 1^\circ\text{C}$ ó $\pm 0,5\%$ de la lectura ($^\circ\text{C}$)
Repetibilidad:	$\pm 0,2^\circ\text{C}$
PRESIÓN:	
Tasa de flujo en tubo:	413 bar
Tasa de alojamiento:	29 bar

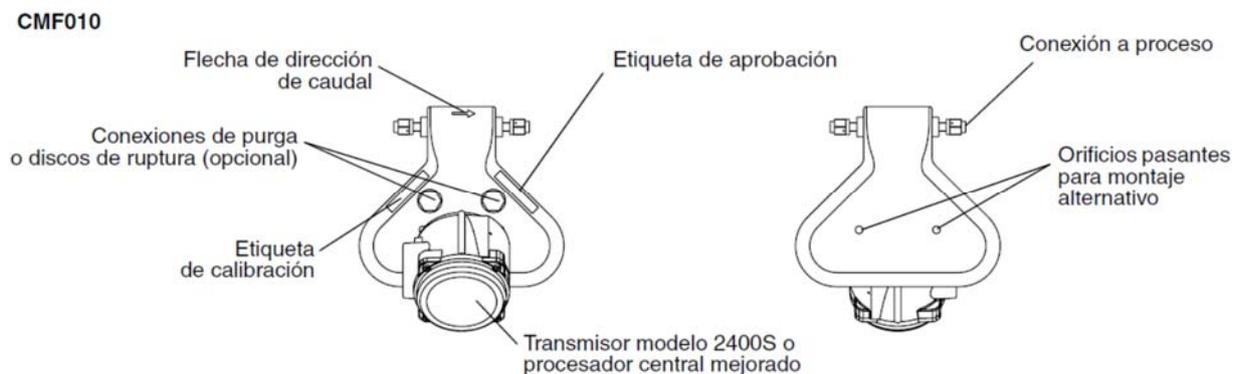


Figura 4.25.- Descripción del sensor MicroMotion ELITE CMF010. (Emerson Process Management, 2010)

Las especificaciones del transmisor ELITE modelo RFT9793 de montaje en campo son las siguientes cuando se emplea con el sensor ELITE CFM 010 (Tabla 4.3 y figura 4.26):

Tabla 4.3.- Especificaciones del transmisor MicroMotion ELITE RFT9793. (Emerson Process Management, 2008)

FÍSICO	
Peso:	5,7 kg
CAUDAL	
Precisión de medida:	Líquido: $\pm 0,10\%$ $\pm[(\text{cero estabilizado}/\text{tasa de caudal}) \times 100]\%$ de medida Gas: $\pm 0,25\%$ $\pm[(\text{cero estabilizado}/\text{tasa de caudal}) \times 100]\%$ de medida
Repetibilidad:	Líquido: $\pm 0,05\%$ $\pm[\frac{1}{2}(\text{cero estabilizado}/\text{tasa de caudal}) \times 100]\%$ de medida Gas: $\pm 0,25\%$ $\pm[(\text{cero estabilizado}/\text{tasa de caudal}) \times 100]\%$ de medida
DENSIDAD	
Precisión de medida:	$\pm 0,0005 \text{ g/cm}^3$ (líquido); $0,002 \text{ g/cm}^3$ (gas)
Repetibilidad:	$\pm 0,0002 \text{ g/cm}^3$ (líquido); $\pm 0,001 \text{ g/cm}^3$ (gas)
TEMPERATURA	
Precisión de medida:	$\pm 1^\circ\text{C}$ ó $\pm 0,5\%$ de la lectura ($^\circ\text{C}$)
Repetibilidad:	$\pm 0,2^\circ\text{C}$

Dimensiones en mm

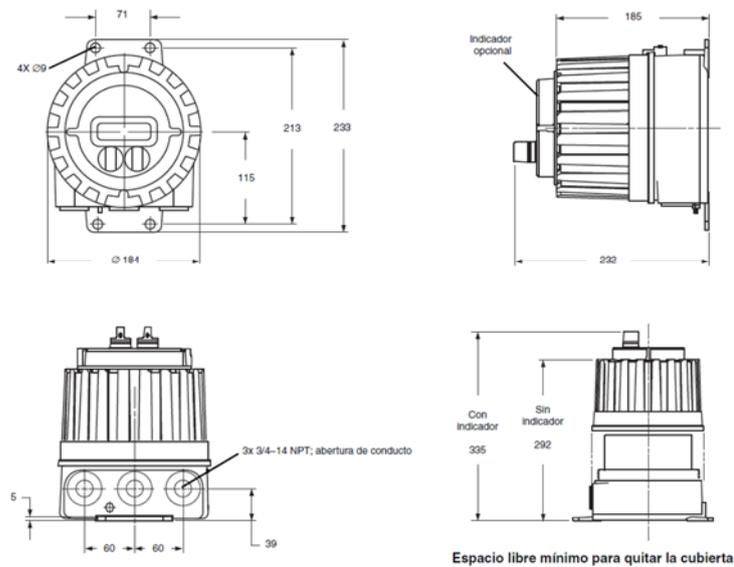
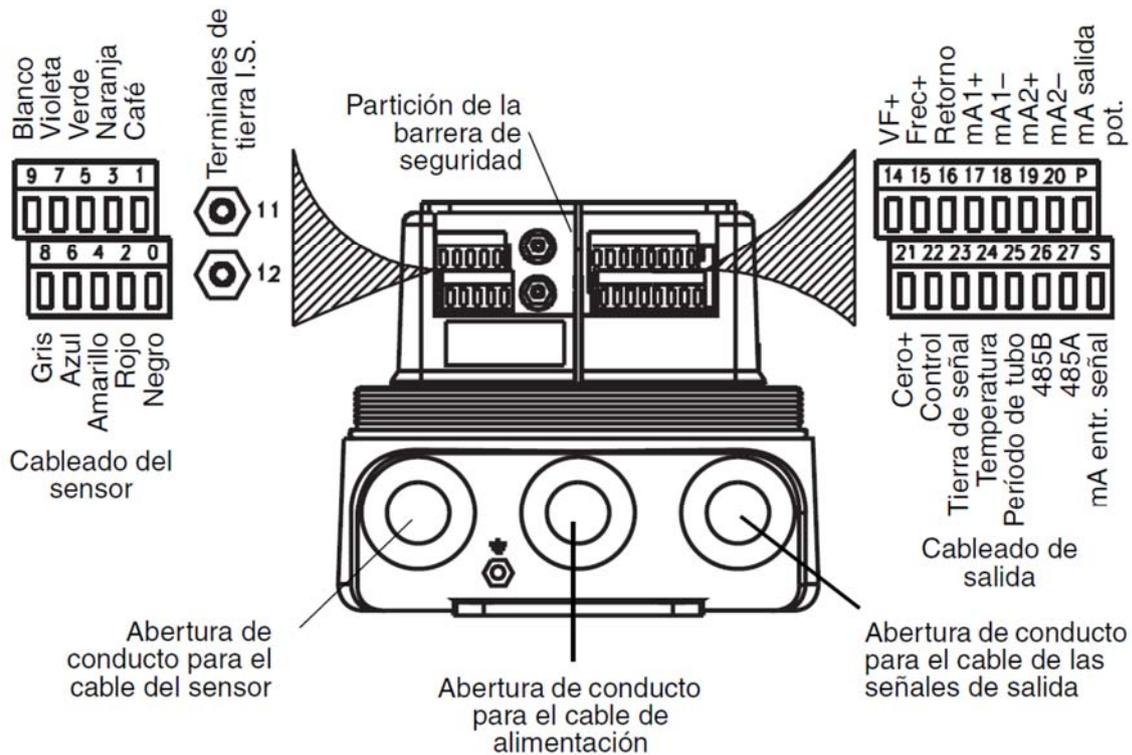


Figura 4.26.- Descripción del transmisor MicroMotion ELITE RFT9793. (Emerson Process Management, 2008)

El transmisor (RFT9793, Figura 4.27a) puede proporcionar hasta cuatro señales de salida simultáneas. Dos salidas analógicas configuradas independientemente pueden indicar cada una caudal, densidad, temperatura o presión. Una salida de frecuencia/pulsos indica caudal o total. Una salida de control indica la dirección de caudal, un fallo o ajuste del cero del medidor de caudal en progreso.

- Dos salidas analógicas independientes configuradas, designadas como primaria y secundaria, y pueden representar la tasa de caudal volumétrico, la densidad y la temperatura. Si se cuenta con un transmisor de presión se puede obtener la lectura de presión o viscosidad. Las salidas de datos pueden ser 4-20 mA o 0-20 mA de intensidad de corriente. Está aislado galvánicamente a $\pm 50\text{VDC}$, y presenta como límite de carga 1000 ohm.
- Una salida de frecuencia o pulso que puede ser configurada para indicar masa o caudal volumétrico, independientemente de las salidas analógicas.
- Una salida de control que puede representar la dirección del caudal, una alarma de error o un cero en progreso.

a) Transmisor RFT9739 de montaje en campo y terminales de salida



b) Cableado del sensor CMF010 conectado al transmisor RFT9739



c) Cableado de salidas analógicas del transmisor RFT9739

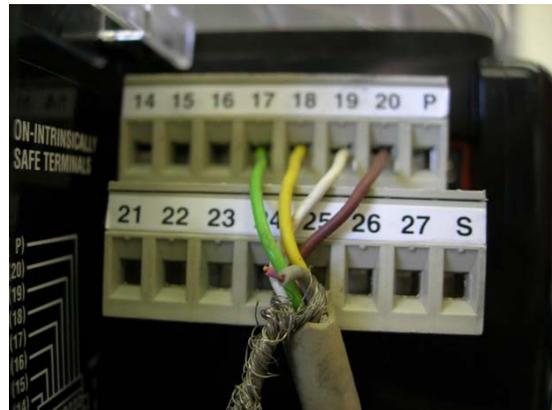
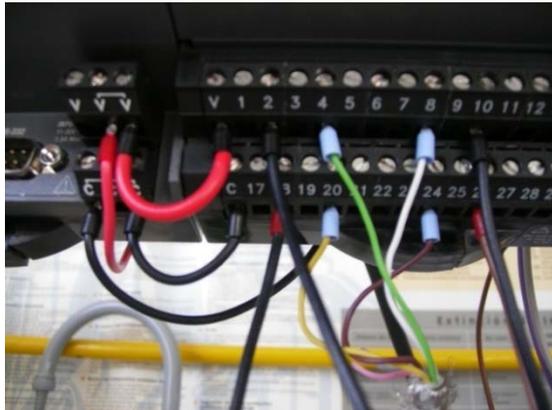


Figura 4.27.- Transmisor RFT9739 de montaje en campo y terminales de entrada-salida. (Emerson Process Management, 2010)

Cualquiera de los cinco módulos electrónicos del transmisor permite seleccionar entre Bell202 o RS-485 transmisiones en estándar en serie para la comunicación (Figura 4.27b y c y figura 4.28). Además, el transmisor posibilita señales de salida adicionales como por ejemplo un sensor de frecuencia o un sensor de temperatura. Los rangos de temperaturas ambientales límites son $-10-55^{\circ}\text{C}$ y $-20-70^{\circ}\text{C}$, cuando el densímetro está operando y almacenado, respectivamente. Los efectos de la temperatura ambiente sobre el transmisor son las siguientes:

- En salidas de mA: $\pm 0,005\%$ de variación por cada $^{\circ}\text{C}$.
- En salidas de temperatura: $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$ por cada $^{\circ}\text{C}$.
- En entradas de mA: $\pm 0,01\%$ de variación por cada $^{\circ}\text{C}$.

a) Cableado entre el transmisor RFT9739 y FP-AI-100



b) Direcciones de lectura de señales de caudal (CH1) y densidad (CH2) FP-AI-100

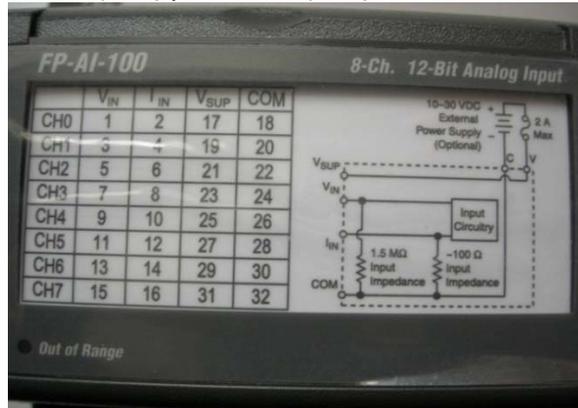


Figura 4.28.- Lectura de señales del transmisor RFT9739 por medio del módulo de entradas analógicas FP-AI-100 del sistema de control.

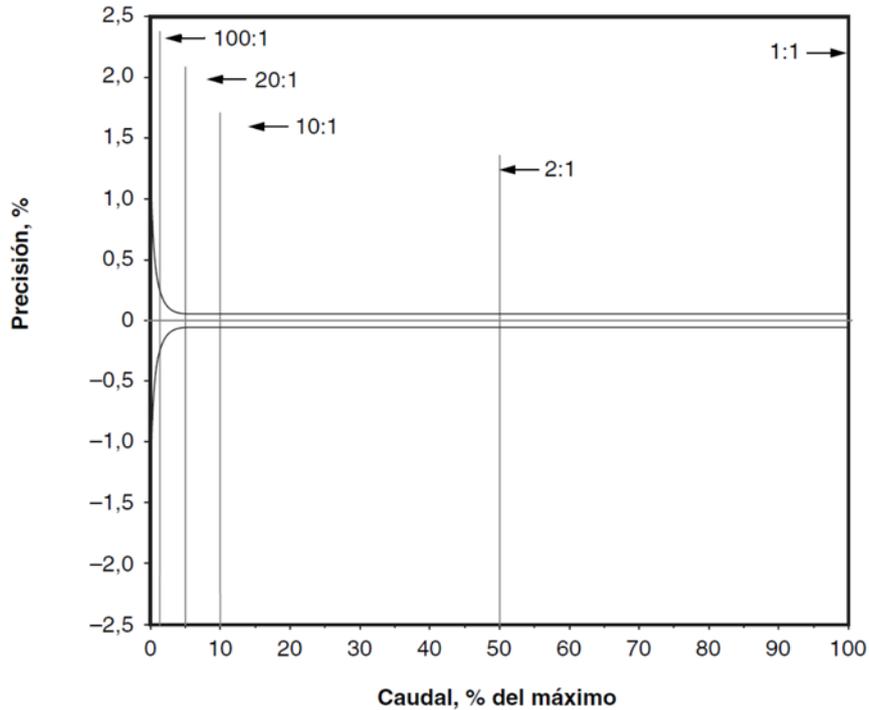
Uno de los aspectos más destacados a la hora de determinar la viabilidad del sensor para efectuar una medida, dentro del rango adecuado para el mosto de fermentaciones, es el error de medida que se obtiene de los efectos combinados de la precisión y la estabilidad del cero, esta relación se puede observar en la siguiente tabla.

Tabla 4.4.- Precisión y repetibilidad del sensor CMF010. (Emerson Process Management, 2010)

PRECISIÓN ⁽¹⁾⁽²⁾	Líquido	$\pm 0,10 \pm \left[\left(\frac{\text{estabilidad del cero}}{\text{caudal}} \right) \times 100 \right] \% \text{ del caudal}$	Ecuación 4.1.- Precisión líquido CMF010
	Gas	$\pm 0,50 \pm \left[\left(\frac{\text{estabilidad del cero}}{\text{caudal}} \right) \times 100 \right] \% \text{ del caudal}$	Ecuación 4.2.- Precisión gas CMF010
REPETIBILIDAD ⁽²⁾	Líquido	$\pm 0,05 \pm \left[\left(\frac{\text{estabilidad del cero}}{\text{caudal}} \right) \times 100 \right] \% \text{ del caudal}$	Ecuación 4.3.- Repetibilidad líquido CMF010
	Gas	$\pm 0,25 \pm \left[\left(\frac{\text{estabilidad del cero}}{\text{caudal}} \right) \times 100 \right] \% \text{ del caudal}$	Ecuación 4.4.- Repetibilidad gas CMF010
ESTABILIDAD DEL CERO ELITE CMF010: 0,002 kg/h			
(1) La precisión de caudal incluye los efectos combinados de repetibilidad, linealidad e histéresis. Todas las especificaciones están basadas en condiciones de referencia del agua a 20 a 25°C y 1 a 2 bar, a menos que se indique otra cosa. Para las especificaciones de medición de gas, consulte las especificaciones del producto para cada sensor.			
(2) Para los valores de estabilidad del cero, consulte la hoja de datos correspondiente al sensor.			

El mosto en fermentación ha de fluir de forma uniforme para evitar las pulsaciones que pueden falsear la información aportada por el caudalímetro másico. Aparte de la uniformidad del bombeo el caudal debe permanecer en el rango de medida entre el 50% y el 100% del caudal máximo que para el caudalímetro empleado es de 102 kg/h. Se ha de tener en cuenta que para el caudal se obtiene una caída de presión de 0,93 bar. Esta caída de presión hace que para evitar la presencia de burbujas en el circuito de medida el sistema de bombeo sea capaz de mantener en el Coriolis una presión superior a 1,5 bar. Estos requerimientos de medida que imponen el caudalímetro empleado se han tenido en cuenta a la hora del dimensionado del sistema de medida.

La figura 4.29 es un ejemplo de la relación entre la precisión, rango y caída de presión cuando se mide un caudal de agua con un sensor modelo CMF100 y transmisor. La caída de presión real depende de las condiciones del proceso.



Rango respecto al caudal máximo	500:1	100:1	20:1	10:1	2:1
Precisión ($\pm\%$)	1,25	0,25	0,05	0,05	0,05
Caída de presión (bar)	-0	-0	0,01	0,05	0,93

Figura 4.29.- Relación entre caída de presión, caudal y precisión para el modelo de sensor CMF010 y transmisor RFT9739. (Rosemount, 2001)

4.2.1.2.- Caudalímetro másico con conformación en U (ANTON PAAR L-Dens 313)

Una vez comprobada la viabilidad de medida de la densidad en la fermentación alcohólica, con un caudalímetro másico basado en el efecto Coriolis, se ha procedido al empleo de un equipo menos costoso y de un tamaño más reducido. La conformación en forma de Omega del MicroMotion provoca un flujo que favorece la presencia de burbujas en el medio, por lo que se ha empleado un equipo con conformación en U para disminuir lo más posible la presencia de las burbujas.

En un caudalímetro másico con tubo en U el fluido circula en línea recta hasta el punto de rotación, esto provoca la existencia de aceleración lineal y rotacional. El conjunto de estas dos aceleraciones provocan una fuerza proporcional al caudal másico circulante, el fluido por tanto genera un ángulo de torsión que se ve directamente influido por: la longitud de los tubos, la separación de los tubos, la rigidez y la localización de los sensores. (Gupta, et al., 2006)

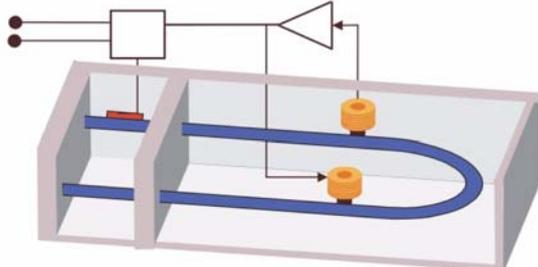


Figura 4.30.- Diagrama de la célula de medida. (Anton Paar, 2007)

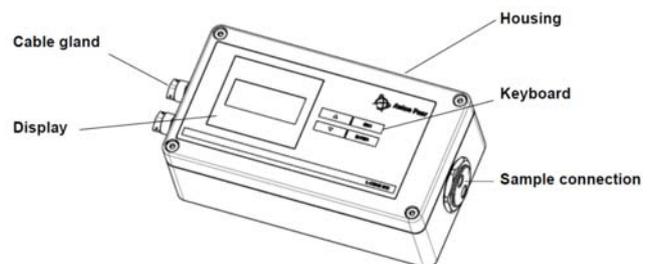


Figura 4.31.- Anton Paar L-Dens 313. (Anton Paar, 2007)

La medida en línea de la densidad durante el proceso fermentativo se ha realizado con un Densímetro de L-Dens 313 (Anton Paar) por efecto Coriolis formado por un único bloque que integra la parte sensora (Figura 4.30) y el transductor con unas medidas reducidas (Figura 4.31). La adquisición de datos se ha monitorizado y grabado a través de un sistema Fieldpoint mediante un programa de software creado bajo LabVIEW de National Instruments. La precisión del equipo empleado es de 0,001 g/ml con un tubo de oscilación en forma de U construido en acero inoxidable y de diámetro interno de 2,8 mm. (Anton Paar, 2007)

El transmisor de densidad L-Dens 13 está encapsulado en una carcasa anti-salpicaduras y anti-polvo con protección IP65 que contiene al sensor de densidad y a la placa de procesado de la señal. Las conexiones de los cables y de la toma de muestras se encuentran en los laterales. El teclado y el display también se encuentran integrados en la carcasa. El transmisor tiene programas estándar que calculan la densidad y temperatura y permiten cálculos simples específicos de concentración y compensación de la temperatura. Existen aplicaciones adicionales que cubren las funciones más frecuentes relacionadas con la densidad. (Anton Paar, 2007). Estos programas se encuentran almacenados en el instrumento y pueden ser seleccionados, como son:

- Ajuste polinómico para el cálculo de la densidad a una temperatura de referencia.
- Ajuste polinómico para el cálculo de concentración a partir de la densidad y de la temperatura.
- Concentración de azúcares en °Brix.
- Contenido de extractos en cerveza.
- Contenido de alcohol de mezclas etanol/agua.
- Densidad de fueles y aceites a 15°C.

Para comprobar el funcionamiento del equipo se han realizado cuatro fermentaciones de forma conjunta con el caudalímetro MicroMotion y en Anton Paar y de este modo comprobar la influencia de la conformación en la exactitud de la medida tal como se observa en la figura 4.32. Las características técnicas de ambos equipos coinciden en el caudal necesario para una correcta precisión de la medida (Tabla 4.2 y tabla 4.5).

Tabla 4.5.- Características técnicas sensor Anton Paar L-Dens 313. (Anton Paar, 2007)

FÍSICO	
Peso:	1,9 kg
Material interior:	Acero inoxidable No. 1.4571
Tamaño:	220 x 120 x 80 mm
Conexiones:	G 1/8"
DENSIDAD	
Rango:	0,5-2 g/cm ³
Precisión (±15°C)	± 0,001 g/cm ³
Rango caudal:	0-100 kg/h
Caudal para precisión 100%	10-100 kg/h
TEMPERATURA	
Rango:	5-75 °C
Precisión	± 0,1 °C
PRESIÓN:	
Rango:	0-10 bar
Tasa de alojamiento:	29 bar

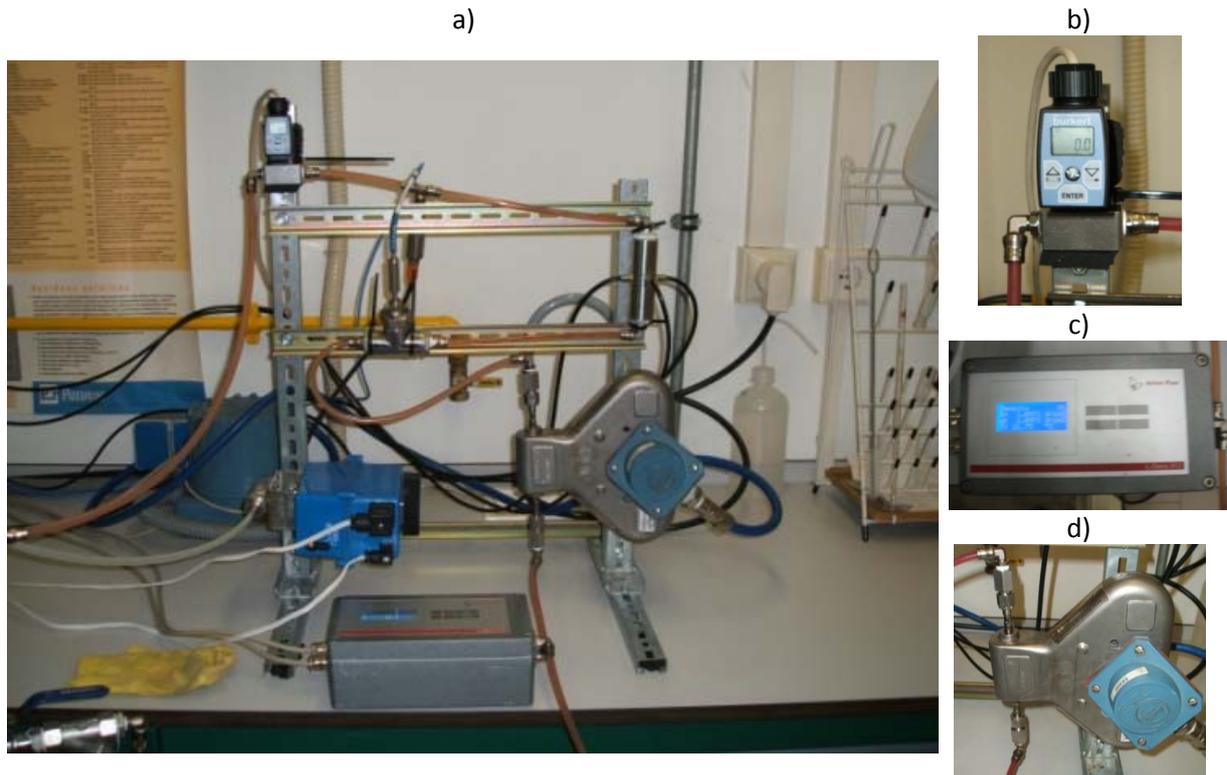


Figura 4.32.- Instalación de prueba conjunta de MicroMotion CMF100 y L-Dens 313.
 a) Instalación. b) Regulador de presión. c) Anton Para L-Dens 313. d) MicroMotion CMF100

El transmisor puede proporcionar hasta cuatro señales de salida simultáneas. Dos salidas a relés pre-configuradas que permiten evitar daños en el equipo controlando la existencia de errores o evitar daños por presión y caudal fuera de rangos. Una vez pre-configurado el programa de medida se selecciona el dato de medida que resulta de la corrección de la densidad a una temperatura de referencia mediante un ajuste polinómico en función de los parámetros de calibración dados por el fabricante y validado mediante la calibración con agua destilada a una temperatura de referencia.

Una vez configurado el programa de medida se pueden capturar los datos mediante una salida analógica pasiva de 4-20 mA o un puerto RS232-RS485, debido a la existencia de equipos que pueden producir interferencias en la señal a enviar (sobre todo el control de motores) se ha empleado la salida de intensidad conectada al FieldPoint, estas características eléctricas del sensor se encuentran descritas en la siguiente tabla.

Tabla 4.6.- Características eléctricas sensor Anton Paar L-Dens 313

ALIMENTACIÓN	
Tensión nominal:	24 VDC
Tensión máxima:	30 VDC
Intensidad nominal :	1A
Intensidad máxima:	2A
Tensión e Intensidad mínima:	≥100 mA, 12 VDC
SALIDA	
Resolución:	12 bit
Reproducibilidad:	0,1% (0.02 mA)
Coefficiente de temperatura:	0.01%/K

4.2.2.- MÉTODO OFICIAL DE MEDIDA DE DENSIDAD

Las medidas de densidad en los ensayos se han realizado de modo que la extracción de la muestra y el tiempo de realización de la medida de densidad sean lo menor posible. Se han empleado densímetros de acuerdo con las especificaciones de la OIV y en cumplimiento de la reglamentación propia de la UE. Dado que la densidad observada depende de la temperatura, se han empleado termómetros normalizados y calibrados con el fin de realizar las correcciones oportunas. (CEE, 1990, CEE, 2010, OIV, 2012c)

Las fermentaciones en las cuales se ha realizado un control de densidad se encuentran indicadas en el epígrafe 4.6.- Cuadro resumen de fermentaciones, y se ha realizado la extracción de la muestra en probetas de normalizadas de 1 litro en el punto establecido como región de control, que es el mismo punto en el que se encuentra la admisión del sistema de medida.

Para tener una representatividad y una incertidumbre en los datos lo menor posible se han realizado medidas cada cuatro horas en periodo diurno (8:00, 12:00, 16:00 y 20:00).

Los densímetros (Hidrómetros) empleados han sido de la marca Alla France modelo L50 normalizados según ISO 649, NFB35511, BS 718 y DIN 12791 calibrados a 20°C y con la medida en gramos por mililitro (Tabla 4.7). La realización de la lectura se ha realizado por debajo del menisco según indica el fabricante. Los densímetros se encuentran ajustados según las tensiones superficiales siguientes:

- de 0,600 a 1,000 g/ml=entre 16 y 35 mN/m
- de 1,000 a 1,300 g/ml=55 mN/m

Tabla 4.7.- Características técnicas de los densímetros empleados. Fuente: Alla France.

SERIE	RANGO [g/ml]	DIVISIÓN [g/ml]	PRECISIÓN [g/ml]	LONGITUD [mm]
3510LC090/60/B-qp	0,900-0,950	0,0005	± 0,0005	335
3510LC095/60/B-qp	1,000-1,050	0,0005	± 0,0005	335
3510LC100/60/M-qp	1,050-1,100	0,0005	± 0,0005	335
3510LC110/60/M-qp	1,050-1,100	0,0005	± 0,0005	335
3510LC115/60/M-qp	1,150-1,200	0,0005	± 0,0005	335

La corrección de la temperatura ha sido realizada atendiendo a las especificaciones de la OIV-MA-AS2-01A: R2009, según la siguiente ecuación:

$$\rho_{20^{\circ}\text{C}} = \rho_{\text{observada}} \pm \frac{c}{1000}$$

- c es el factor de corrección extraído de la tabla de doble entrada (temperatura, densidad observada) según método OIV.
- Signo negativo si la temperatura observada < 20°C
- Signo positivo si la temperatura observada > 20°C

Ecuación 4.5.- Corrección de la densidad medida en función de la temperatura observada.

La precisión obtenida mediante la medida compensada mediante hidrómetros permite la comparación con los resultados obtenidos mediante la medida en línea. La precisión del hidrómetro es de ±0,0005 g/ml frente a los ±0,001 g/ml del densímetro Anton Para L-Dens 313 y de ±0,0005 g/ml del MicroMotion Elite CMF010. Ambos equipos de medida en línea se encuentran configurados para la calibración automática de temperatura según las especificaciones del fabricante.

4.3.- MEDIDA DE TURBIDEZ

4.3.1.- SENSORES DE TURBIDEZ DESARROLLADOS

Se han desarrollado dos equipos de medición de turbidez para su instalación en el circuito de medida en línea diseñado, de este modo se ha podido realizar la prueba en el momento más desfavorable de medición de la turbidez, como es la fermentación alcohólica. La fermentación alcohólica se presenta como el proceso enológico en el cual existe una mayor variabilidad de turbidez y un ambiente más hostil para el funcionamiento de los equipos.

Tomando como referencia los estándares de medición de “Calidad en aguas: determinación de la turbidez” descritos en la norma internacional ISO 7027, la medición de sustancias no disueltas solo es posible si la radiación incidente y la radiación difusa que atraviesa la muestra son conocidas, este fundamento de medidas nos permite la determinación de la turbidez en un amplio rango de medida, de 0-40 NTU empleando la radiación difusa y de 40-4000 NTU empleando la radiación incidente.

Se ha de tener en cuenta que durante los procesos de vinificación, se tiene un amplio rango de turbidez dependiendo de la fase en la que nos encontremos: fermentación alcohólica, filtración, clarificación, etc., por lo que se hace necesario en el diseño emplear compensación ratiométrica entre la luz incidente y la difusa.

A continuación se detallaran los condicionantes constructivos y teóricos de ambos sensores así como su validación en laboratorio antes de ser aplicados a la medida en mostos en fermentación.

4.3.1.1.- Turbidímetro de cuatro haces de fibra óptica

Prototipo de turbidímetro nefelométrico de cuatro haces con luz infrarroja que presenta la ventaja de disponer de un gran número de posibles emisores y sensores por lo que se simplifica la implementación, tanto de este prototipo como de cualquier otro sistema con esta misma técnica. En este caso particular se han empleado como emisores y receptores los dispositivos que se muestran en la tabla 4.8, con funcionamiento alternativo dos a dos, sensor-emisor, tal como se muestra en la figura 4.33.

Tabla 4.8.-Principales características de los dispositivos empleados como fuente de luz y receptor.

Dispositivo	Características Espectrales		Otros
	Longitud de onda punta	Ancho de banda	
LED L7758	850 nm	50 nm	I _{max} =100 mA
Photodiode AEPX65	820 nm	400 nm	

Este primer desarrollo se encuentra instalado, para su adaptación al circuito de medida, en un tubo de PVC de 32 mm de diámetro y 8 mm de pared. Las fibras ópticas encargadas de transportar la luz son de 1 m de longitud y de la firma Cuda, de tipo multifilar y de un tipo de cuarzo, el borosilicato, que les proporciona un óptimo comportamiento en la zona del espectro en que trabajan los emisores y receptores.

Las fibras ópticas son las encargadas de transmitir y de realizar la lectura de la señal que se realizara desde el transductor donde se encuentran los circuitos integrados encargados de la emisión, recepción y tratamiento de la señal. El transductor también será el encargado de comunicarse con el sistema desarrollado para el control del equipo de medida y de este modo poder integrar los datos en las variables enlazadas por el sistema de control y adquisición de datos de la vinificación diseñado (LabView© de National Instruments).

La fibra óptica es capaz de transmitir luz con una mínima atenuación y dispersión de la señal. Las ventajas fundamentales que aporta el uso de la tecnología de fibra óptica en el desarrollo de sensores son:

- Mayor sensibilidad en general que los sensores tradicionales.
- Empleo en entornos hostiles: altas temperaturas, ambientes corrosivos, ruido, radiaciones nucleares, alta tensión, etc.
- No requiere contacto galvánico, aportando gran seguridad eléctrica.
- Bajo peso.
- Gran versatilidad geométrica, permitiendo giros, dobleces y cualquier tipo de cambio de dirección.
- Compatibilidad con sistemas de comunicación de datos.
- Transmisión segura de datos.
- No emite radiofrecuencia, ni se ve afectada por ella.

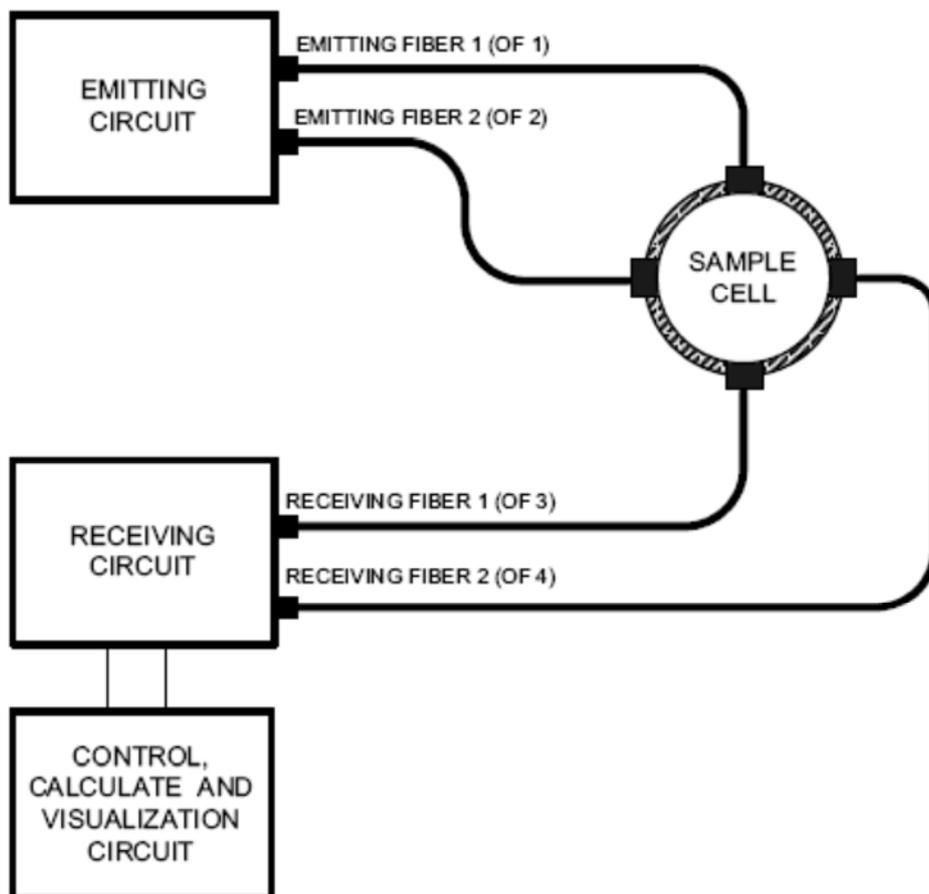


Figura 4.33.- Diagrama de bloques básico del turbidímetro de cuatro haces. (García, et al., 2007)

Dado que se ha planteado un sistema de medida de turbidez de amplio rango para lo cual es necesario medir tanto la radiación difusa como la radiación incidente, el equipo está compuesto por dos emisores de luz y dos puntos de lectura que funcionan de forma alterna como receptores de radiación difusa y directa, tal como se muestra en la figura 4.34.

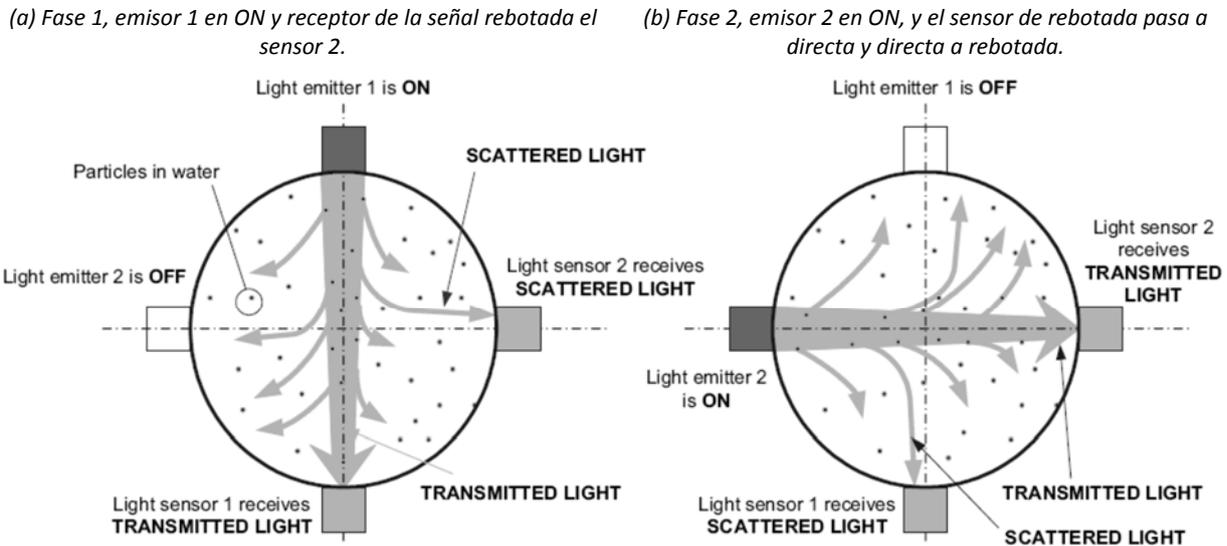


Figura 4.34.- Modulación de la señal en turbidímetro de cuatro haces. (García, et al., 2007)

Para valores de turbidez inferiores a 500 NTU la relación entre la turbidez y la luz directa es lineal, mientras que para valores superiores el valor de turbidez se calcula mediante la relación ratiométrica entre la luz dispersada y la luz emitida, que produce una curva de calibración con una linealidad elevada tal como determina la norma ISO 7027 y se observa en la siguiente figura.

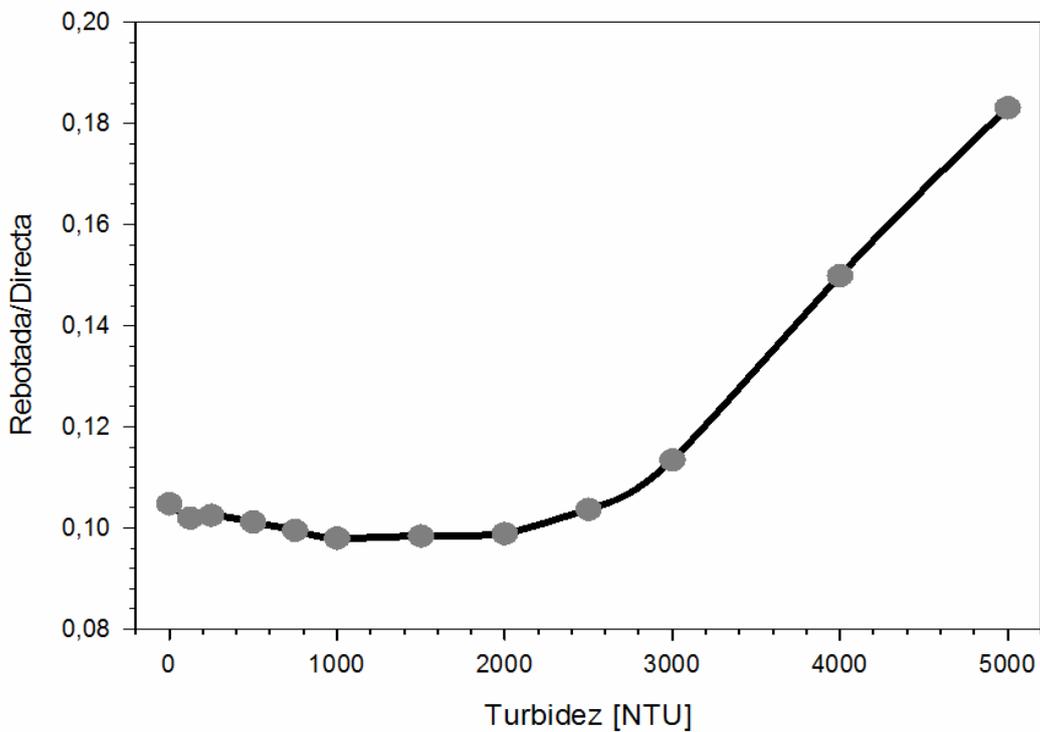


Figura 4.35.- Valor ratiométrico, el cociente entre la luz dispersada y la luz emitida para turbidímetro de cuatro fibras.

4.3.1.2.- Turbidímetro de tres haces de fibra óptica

Para reducir la influencia de la atenuación de la luz a lo largo del camino recorrido a través del vino, las medidas se deben hacer en el infrarrojo próximo y emplear algún procedimiento de tipo nefelométrico que permita cuantificar el número de partículas a través de la relación entre la luz transmitida y la luz dispersada (OIV, 2000), dando lugar a diversas soluciones para sensores en aplicaciones de todo tipo (Oliveira y Clemente, 2003, García, et al., 2005, García, et al., 2007, Sadar, 2007b). Una medida ratiométrica como esa eliminaría la influencia del color a cualquier longitud de onda. Sin embargo, en márgenes de medida muy amplios como el que se pretende, aparecen comportamientos poco deseables, con curvas no lineales y no monótonas que produce valores iguales para valores diferentes de turbidez.

La disposición geométrica de los haces de luz para cumplir las condiciones de que la luz emitida se reciba tanto incidente como difusa, cumpliendo las condiciones de los ángulos de medida y apertura, será la que se puede observar en la figura 4.36.

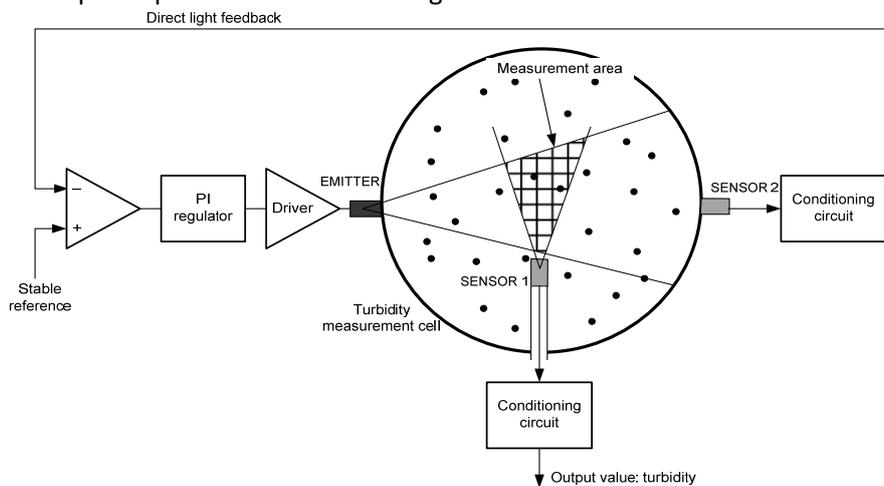


Figura 4.36.- Determinación de la turbidez mediante un turbidímetro de tres haces, uno emisor y dos receptores para leer la luz directa y la dispersa.(García, et al., 2008)

La medida ratiométrica directa causa un problema de indefinición debido a que valores de turbidez diferentes producen un mismo valor de salida. Por ejemplo, con 200 NTU se obtiene un valor semejante al que se tiene con 0 NTU lo que se ha compensado en el equipo desarrollado (Figura 4.37).

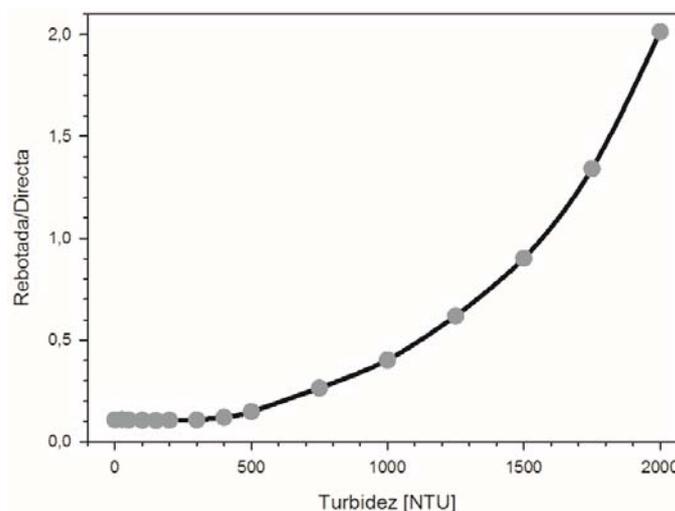


Figura 4.37.- Valor ratiométrico, el cociente entre la luz dispersada y la luz emitida para turbidímetro de tres fibras.

En el turbidímetro de tres haces para valores elevados de turbidez se ha configurado para obtener el valor de mediante la medición de luz transmitida a través del vino y evitando la medida de la luz dispersada, con lo que aparece una buena relación entre atenuación y turbidez. Sin embargo, en este caso, surge la duda del efecto del color sobre la medida ya que la atenuación podría deberse a la turbidez o la interferencia del color según se indicó.

En el funcionamiento del turbidímetro de cuatro fibras la luz emitida permanecía constante y, por tanto, la dispersión solo dependía de la cantidad de partículas en suspensión en el fluido. Para evitar la dispersión de la luz en perpendicular a su trayectoria el sensor se había colocado a la menor distancia posible sin que existiera una visión directa. En el prototipo de tres haces se ha instalado un sistema de autorregulación automática de la luz emitida en función de la lectura de la señal de luz dispersa, para evitar una atenuación con valores altos de turbidez.

El prototipo de turbidímetro nefelométrico de tres haces se ha contruido en tubo de acero inoxidable AISI 316, las fibras ópticas encargadas de transportar la luz son de 1 m de longitud y de la firma Cuda®, de tipo multifilar y de borosilicato que confiere un comportamiento idóneo en la zona del espectro en que trabajan los emisores y receptores; las fibras tienen un conector SMA (conector roscado para cable coaxial, SubMiniature versión A) que ira conectado al equipo sensor/emisor y cuya conexión roscada permite su inserción en el tubo de acero inoxidable por el cual circula el mosto en fermentación, tal como se muestra en la figura 4.38.

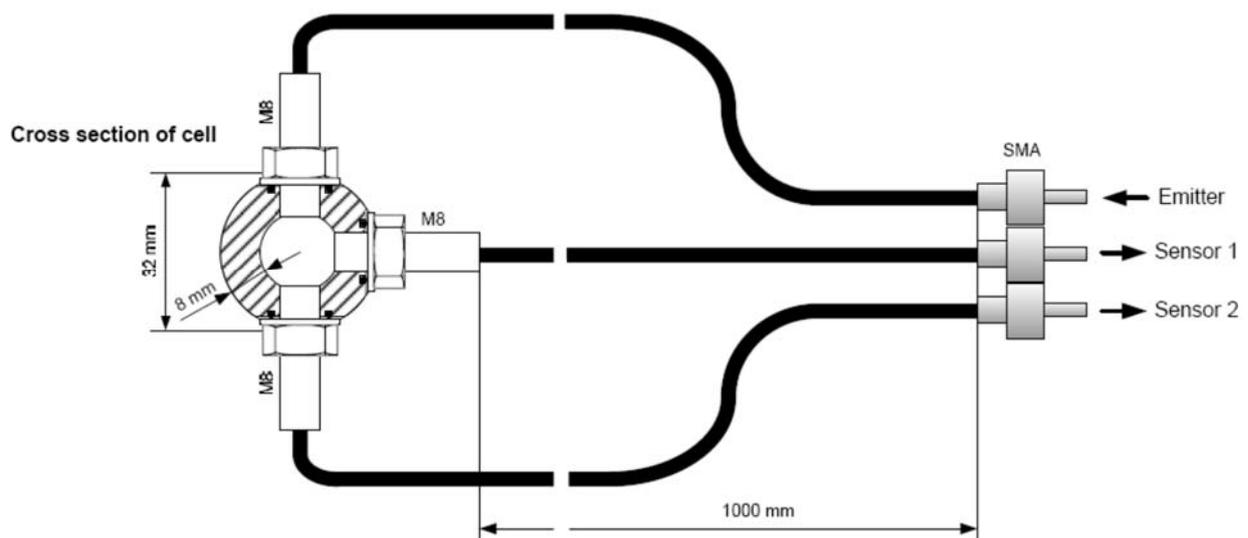


Figura 4.38.- Configuración del turbidímetro de tres haces.(García, et al., 2008)

4.3.2.- VALIDACIÓN Y CALIBRACIÓN DE LOS SENSORES

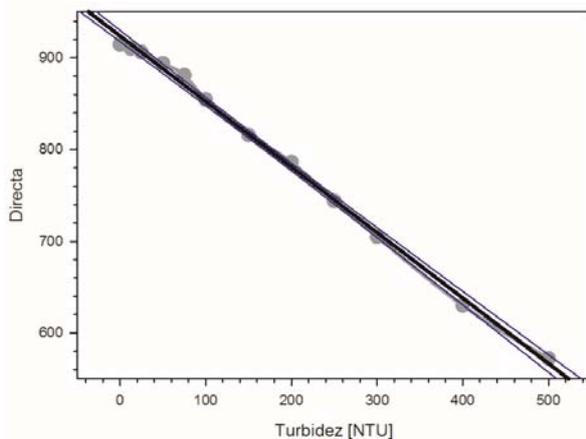
Ambos prototipos (cuatro haces y tres haces) fueron desarrollados de acuerdo a las norma ISO 7027, y su evolución de cuatro a tres haces se ha realizado para su adaptación a las condiciones particulares del mosto en fermentación donde la turbidez presenta valores elevados y hace necesaria una modulación de la emisión de luz para obtener un mayor rango de medida que ha sido integrada en el prototipo de tres haces. Ambos equipos han sido calibrados de la misma forma y atendiendo a los requerimientos de la norma, a continuación se muestran los resultados de la calibración obtenidos para ambos equipos.

La ISO 7027 marca las consideraciones a la hora de realizar la calibración de equipos nefelométricos:

- Una vez ajustado el equipo, se procede a su calibrado utilizando el agua de dilución como blanco.
- La calibración se ha de realizar con al menos cinco suspensiones patrón de formazina, cuyos valores de turbiedad o turbidez estén distribuidos de forma uniforme a lo largo del intervalo de medida de interés.
- En ausencia de una escala precalibrada o en aquellos casos en los que la escala precalibrada no se corresponda con los valores de calibrado, se construirá una curva de calibrado.
- Efectuada una medida, en una muestra bien homogeneizada, se obtendrá el valor de turbidez a partir de la curva de calibrado construida o, directamente de la escala de medida del equipo, en caso de que se haya comprobado que dicha escala está correctamente calibrada.
- Los resultados se expresan, en unidades de atenuación de formazina, de la siguiente forma:
 - Si la turbidez está comprendida entre 40 UAF y 99 UAF, con una precisión de 1 UAF.
 - Si la turbidez es mayor de 100 UAF, con una precisión de 10 UAF.

El turbidímetro de cuatro haces fue calibrado en laboratorio mediante diluciones de formazina en concentraciones de 0 a 2000 UAF (Unidades de atenuación de formazina, UAF=NTU) . Por debajo de 500 NTU se obtiene una relación lineal con un R^2 ajustado de 0,9973 y para valores superiores una relación ajustada a un polinomio de grado 3 con un R^2 ajustado de 0,9987, ambos ajustes se adapta a los requisitos establecidos por la norma para obtener precisiones de 1 NTU por debajo de 500 NTU y de 10 NTU por encima de 500 NTU, estos ajustes están representados en la figura 4.39.

a) Curva de calibración por debajo de 500 NTUs.



b) Curva de calibración por encima de 500 NTUs.

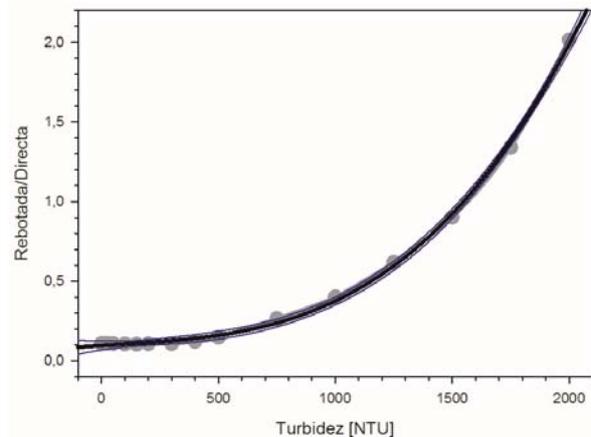
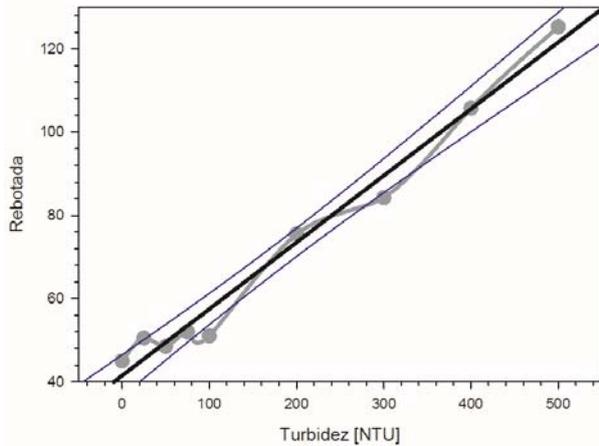


Figura 4.39.- Curvas de calibración del turbidímetro de cuatro haces con soluciones de formazina.

El turbidímetro de tres haces fue calibrado en laboratorio mediante diluciones de formazina en concentraciones de 0 a 4000 NTU debido a que los primeros ensayos con el turbidímetro de cuatro haces no permitían la monitorización de fermentaciones con valores superiores a 2000 NTU. Al realizar esta ampliación de rango en el ajuste se obtiene una menor sensibilidad en valores de turbidez inferiores a 500 NTU (R^2 ajustado de 0,989) y un mejor ajuste para valores entre 500 y 4000 NTU mediante el ajuste de un polinomio de grado 2 (R^2 ajustado de 0,999). No obstante ambos ajustes mantienen los valores de precisión establecidos por la norma, estos ajustes están representados en la figura 4.40.

a) Curva de calibración por debajo de 500 NTUs.



b) Curva de calibración por encima de 500 NTUs.

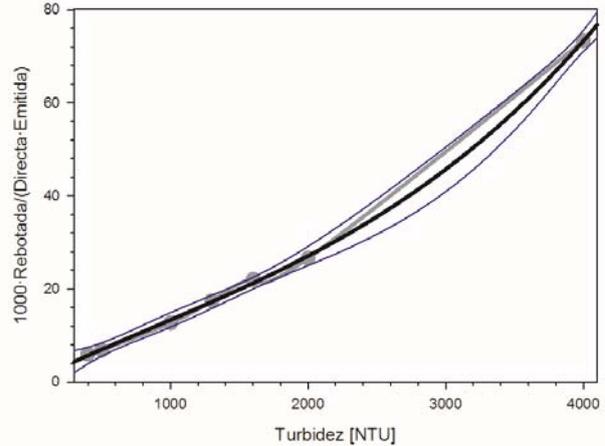


Figura 4.40.- Curvas de calibración del turbidímetro de tres haces con soluciones de formazina.

4.3.3.- INFLUENCIA DE MUESTRAS COLOREADAS EN LA MEDIDA DE LOS SENSORES

Para comprobar el efecto del color se han efectuado una serie de medidas de absorción en la zona de infrarrojo donde trabajaría un sistema de medida de turbidez. Se han elegido un total de 12 vinos acabados y comercializados, de los que 5 son tintos, tres rosados y cuatro blancos; para ellos, se ha obtenido el espectro de absorción en la zona del infrarrojo de la fuente de luz mediante un sistema como el que se muestra en la figura 4.41.

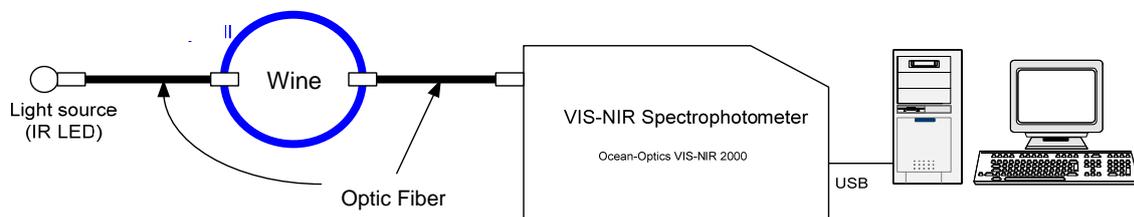


Figura 4.41.- Banco de ensayo para la obtención del espectro de absorción de muestras de vino. (Pérez, et al., 2007)

El sistema que actúa como banco de ensayo consiste en una fuente de luz infrarroja realizada con el LED L7758 que admite una corriente máxima de 100 mA y que tiene su pico de emisión en 850 nm, con un ancho de banda de 50 nm y con un espectrofotómetro tipo VIS-NIR 2000 de Ocean Optics® capaz de medir en la zona de emisión del LED; el sistema se completa con un ordenador que recoge y procesa los datos, obteniendo la absorción relativa respecto a la de una muestra de agua ultra pura que se analizará también en este sistema. Los resultados obtenidos con el sistema se muestran en la figura 4.42, donde cada curva para una muestra representa la absorción relativa, que es la relación entre la absorción de la muestra y la absorción del agua ultra pura.

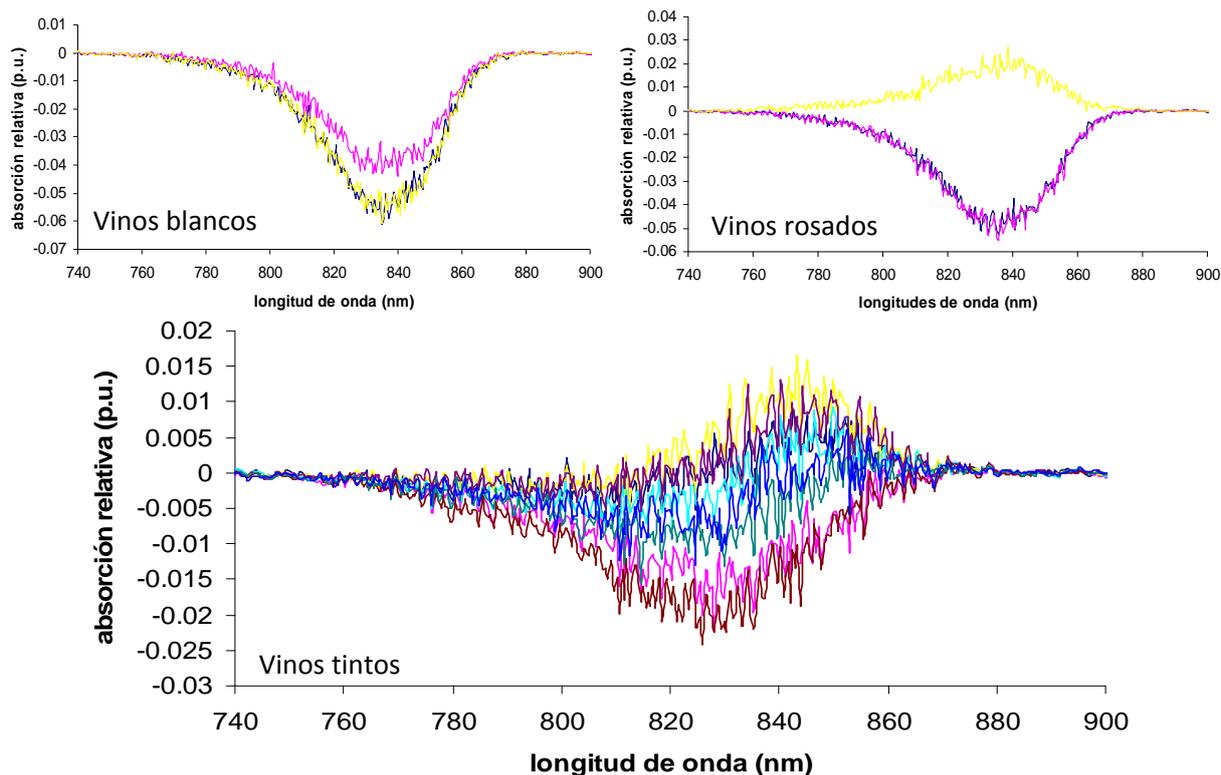


Figura 4.42.- Absorciones relativas de diversos vinos respecto a la que presenta el agua ultra pura en el margen de trabajo del LED L7758.. (Pérez, et al., 2007)

Como se puede observar en la figura 4.42 los niveles de absorción relativa (muestra/agua ultra pura) son realmente pequeños y se pueden integrar para obtener un efecto totalizador que permita evaluar el error total que supondría la absorción de la luz en la zona infrarroja. Así, en la tabla 4.9 se muestra estos valores totales de desviación no alcanzan, en ningún caso, un error del 1%, incluso despreciando la información que puede suponer conocer a priori el tipo de vino con el que se está trabajando. Si se usase este dato, el efecto sería aún menor y podría estimarse en un error menor del 0,2% para tintos y rosados y en un efecto despreciable para los vinos blancos estudiados.

Tabla 4.9.- Influencia del tipo de vino en la absorción de luz en el infrarrojo en relación con el agua ultra pura. (Pérez, et al., 2007)

	ZONA	TIPO DE UVA	CRIANZA	ABSORCIÓN TOTAL IR
Vinos tintos	Rioja	Tempranillo, Mazuelo	10 meses	1%
	Toro	Tinta de toro	3 meses	1%
	Somontano	Merlot, Cabernet Sauvignon	4 meses	0,8%
	R. Duero	Tempranillo	-	0,9%
	Navarra	Tempranillo	-	0,9%
Vinos rosad	Navarra	Garnacha	-	0,2%
	Cataluña	Tempranillo, Garnacha	-	0,2%
	Rioja	Tempranillo	-	0,3%
Vinos blancos	Penedés	Chardonnay	20 días	Despreciable
	Alicante	Muscat of Alexandria	-	Despreciable
	Penedés	Parellada	-	Despreciable
	Rueda	Verdejo	-	Despreciable

Se puede concluir, entonces, que es posible hacer la medida de turbidez – o cualquier otra en que se utilice la zona del IR – en vino sin preocuparse del efecto del color puesto que las pérdidas e incertidumbres producidas por él se mantienen dentro de márgenes muy estrechos. Así, es factible emplear técnicas no ratiométricas para la medida de turbidez en vino cuando los valores de esta variable resulten bajos.

4.3.4.- MÉTODO DE REFERENCIA DE MEDIDA DE TURBIDEZ

La evaluación de la turbidez en el vino se realizó siguiendo las condiciones más desfavorables, para este caso la fermentación alcohólica en vinos tintos. Las medidas de turbidez en los ensayos se han realizado de modo que la extracción de la muestra y el tiempo de realización de la medida sea lo menor posible y se ha empleado un turbidímetro de sobremesa Hanna Instruments® LP2000-11 Turbidimeter (Figura 4.43) con diodo LED de emisión en infrarrojo en longitud de onda de 890 nm de acuerdo con las especificaciones de la ISO 7027 que dicta la necesidad para poder establecer la comparación entre equipos “*las comparaciones entre un instrumento y otro solo son posibles si el equipamiento se utiliza conforme a lo dispuesto en esta norma internacional y se aplica el mismo principio de medida.*”. (International Standardization Organization, 1999)



Figura 4.43.- Turbidímetro de sobremesa LP2000-11. (Hanna Instruments, 2009)

Las fermentaciones en las cuales se ha realizado un control de turbidez se encuentran indicadas en el epígrafe 4.8.- Cuadro resumen de fermentaciones, sistemas de muestro y sensores empleados, y se ha realizado la extracción de la muestra en vasos de precipitados normalizados de 250 mililitros en el punto establecido como región de control, que es el mismo punto en el que se encuentra la admisión del sistema de medida.

El turbidímetro funciona haciendo incidir un rayo de luz infrarroja a través de un vial que contiene la muestra a medir, la fuente de luz es un LED de alta emisión de infrarrojos con pico de emisión a 890 nm y una anchura de banda espectral de 60 nm, lo que reduce al mínimo las interferencias causadas por las muestras coloreadas. Un foto-detector, colocado a 90° con respecto a la dirección de la luz detecta la cantidad de luz dispersada por las partículas no disueltas presentes en la muestra y el microprocesador convierte dichas lecturas en FTU tal y como se observa en la siguiente figura. (Hanna Instruments, 2006)

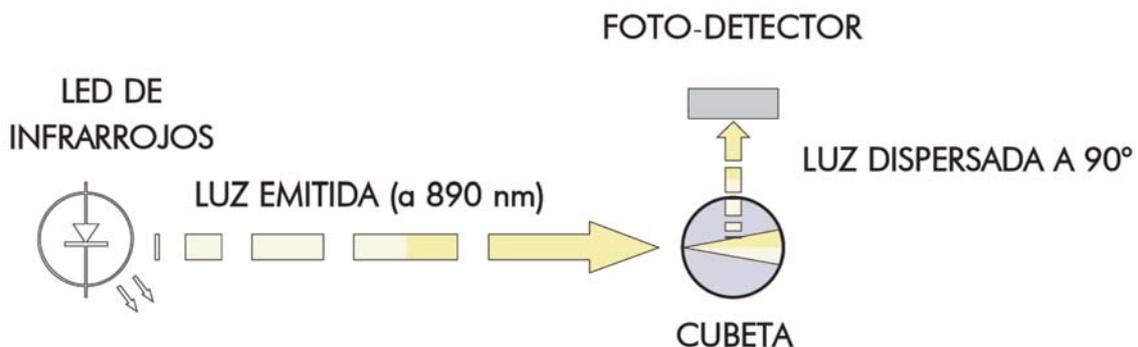


Figura 4.44.- Fundamento de medida del turbidímetro LP2000-11. (Hanna Instruments, 2009)

El equipo cubre un rango de 0 a 1000 FTU con una resolución de 0,01 de 0 a 50 FTU y 1 unidad desde 50 a 1000 FTU tal como muestra la tabla 4.10 de características del equipo. Para su uso al inicio de cada fermentación se ha calibrado de acuerdo a las especificaciones del fabricante, la calibración a 0, 10, 500 FTU se realiza utilizando la solución patrón suministrada. Se emplea el valor de 0, 10, 500 FTU como punto de calibración porque es el que mejor se adapta a una amplia gama de aplicaciones, además dado que el equipo solo mide hasta 1000 FTU para valores de turbidez mayores se emplea un protocolo de dilución determinado por el fabricante sobre el cual se realizaron muestras por cuadruplicado. (Hanna Instruments, 2006)

Tabla 4.10.- Características del LP2000-11.(Hanna Instruments, 2006)

LP2000-11	
Rango	0,00 a 50,00 NTU 50 a 1000 NTU (Dilución)
Resolución	0,01 / 1 NTU
Precisión (20°C)	±0,5 NTU ó ±5% (la que sea mayor)
Desviación Típica	0,2 NTU
Fuente de luz	Diodo LED (890nm) Alta Emisión Infrarrojo
Vida útil fuente de luz	Vida útil del instrumento
Sensor de Luz	Fotocélula de Silicio
Alimentación	12VDC
Condiciones de trabajo max.	0 a 50°C RH 95% sin condensación
Dimensiones	230 x 170 x 70 mm
Peso	600 g

Aunque el rango de operación del turbidímetro de sobremesa es de 0 a 1000 FTU, según el manual por encima de 40 FTU se requiere la dilución de la muestra para obtener medidas exactas. La cubeta donde se inserta la muestra para la lectura en el equipo es de 100 ml ya sea muestra diluida o sin diluir por lo que los cálculos a realizar son en base a esta capacidad de la cubeta. Esta dilución se realiza atendiendo a las ecuaciones 4.6 y 4.7 proporcionadas por el fabricante.

$$V_{OS} = 3000/T$$

Ecuación 4.6.- Volumen de muestra a añadir en disolución para turbidez superior a 40 FTU.

V_{OS} : Volumen de muestra a añadir a la disolución de agua destilada para obtener 100 ml.

T: medida obtenida en LP200-11 de la muestra sin diluir (superior a 40 FTU)

$$T_a = T_n \cdot 100/V_{OS}$$

Ecuación 4.7.- Valor de turbidez corregido para turbidez superior a 40 FTU.

T_a : Valor actual de turbidez

T_n : medida obtenida en LP200-11 de la muestra diluida.

Se ha de tener en cuenta que a diferencia de la densidad la turbidez se ve fuertemente influenciada por los remontados y bazuqueos que se realicen, por tanto no ha lugar a interpolación de resultados entre el método de referencia y el método de medida en línea. Las comparaciones de resultados realizadas se harán punto a punto en el momento de la toma de muestra manual.

4.4.- MEDIDA DE IMPEDANCIA ELÉCTRICA

4.4.1.- DISEÑO DEL SENSOR

Las propiedades dieléctricas del mosto en fermentación proporcionan información sobre algunos parámetros de interés sobre este proceso; así, la impedancia eléctrica ha sido empleada por Asami y col. para determinar las fases de crecimiento de levaduras, mientras que en el año 2000, Keesman y col ensayaron el seguimiento de la fermentación de la cerveza mediante la medida de propiedades dieléctricas.

La espectroscopia dieléctrica mide las propiedades dieléctricas de un medio como función de la frecuencia. El método se basa en la interacción de un campo externo con un momento dipolar eléctrico de la muestra, a menudo expresado como permitividad. El equipo de medida diseñado ha sido desarrollado y calibrado en micro-fermentaciones de mosto filtrado, realizadas en recipientes de acero inoxidable donde mediante una bomba se hacía pasar el mosto a través de la célula de medida del equipo Hewlett-Packard modelo HP16452A (Figura 4.45).

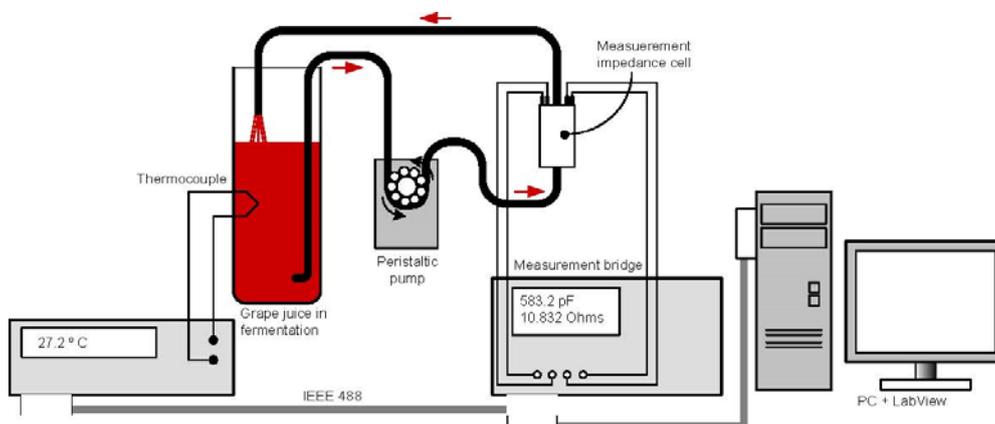


Figura 4.45.- Equipo de muestreo y puesta a punto del sensor para la medida de la impedancia eléctrica en diferentes frecuencias. (Pérez, et al., 2009)

Los valores de capacidad y resistencia de la muestra se analizan en la célula de medida del analizador Hewlett-Packard HP4284A mostrada en la siguiente figura, dado que la resistencia eléctrica está altamente influenciada por la variación de temperatura, el parámetro ha sido medido mediante un termopar de tipo K para de este modo poder compensar su efecto en las lecturas realizadas. Para la adquisición de datos se ha empleado un instrumento virtual desarrollado con LabView e intercomunicado con el equipo de medida mediante protocolo IEEE-488.

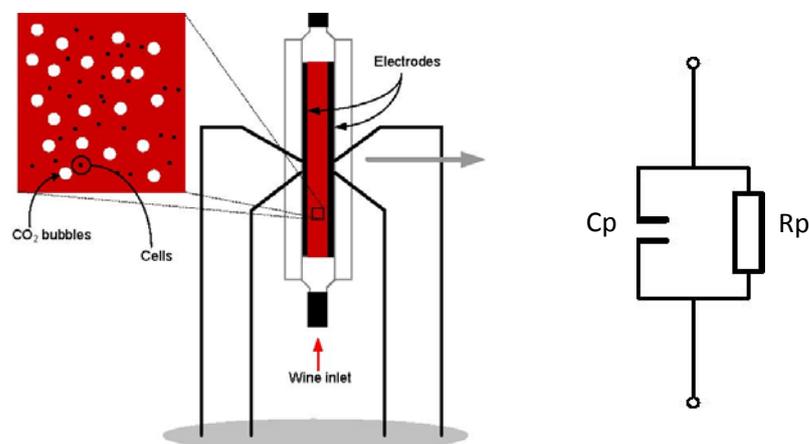


Figura 4.46.- Detalle de la célula de media y el circuito equivalente empleado. (Pérez, et al., 2009)

La presencia de dióxido de carbono disuelto provoca una variación de la conductividad, debido a que la presencia de burbujas produce un aumento de la resistencia en el medio, causadas por la disolución en la fase líquida, la determinación de la frecuencia característica de muestreo hace que la influencia de otros factores (levaduras, levaduras muertas, iones disueltos, etc.) se vea minimizada. La presencia de efectos causados por la variación de conductividad debida a la reacción de fermentación son irrelevantes en relación al efecto causado por la presencia de burbujas de CO₂. La conductividad del líquido ha sido medida a una frecuencia de 400 Hz, la determinación de la frecuencia característica de muestreo hace que la influencia de otros factores (levaduras, levaduras muertas, iones disueltos, etc.) se vea minimizada.

El efecto de las levaduras en la permitividad y por tanto en la capacitancia, se encuentra descrito por García et al., donde se indica que el efecto depende del tamaño de las células así como de la frecuencia empleada. Para evitar estos efectos indeseados la frecuencia de excitación debe estar entre 100 y 1000 kHz. (García, et al., 2004, Heiskanen, et al., 2008)

Para el diseño del equipo de medida en laboratorio se han realizado fermentaciones en las cuales se han añadido levaduras comerciales, y se ha controlado la temperatura para evitar paradas fermentativas. Una vez corregida la resistencia en función de la temperatura se observa una buena correlación de los valores obtenidos con los datos de producción de CO₂ obtenidos por otros autores. (Salmon, 1997, Malherbe, et al., 2004). La variación de biomasa viable produce una variación de capacitancia que no se ve influenciada por la variación de temperatura. El efecto de las levaduras producido en la capacitancia se observa en frecuencias de 300 kHz a 1 MHz, para tamaños de 10 a 15 µm. En frecuencias de 100 Hz a 100 kHz no se observa significatividad debido a la gran interferencia que producen otras partículas de mayor tamaño así como las burbujas de dióxido de carbono tal como se observa en la figura 4.47. (Mishima, et al., 1991)

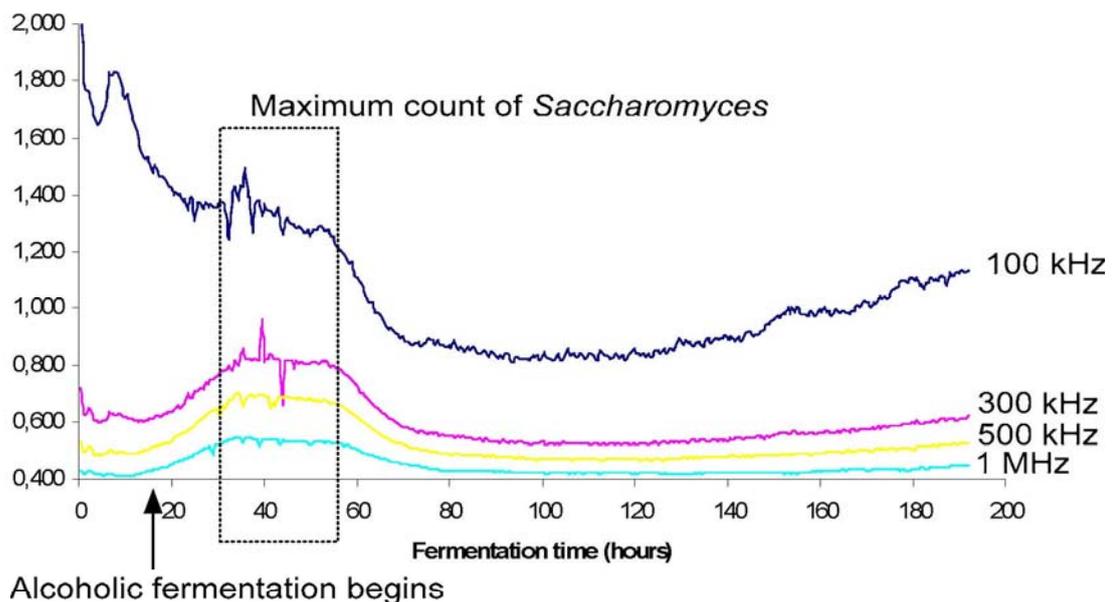


Figura 4.47.- Capacitancia medida a diferentes frecuencias. (Pérez, et al., 2009)

Una vez realizado el análisis de las características eléctricas en laboratorio se ha realizado un equipo de muestreo apropiado para su uso en fermentaciones a nivel industrial, este equipo se encuentra compuesto por dos electrodos a través de los cuales se genera un potencial que es analizado para obtener un valor de capacitancia y resistencia (impedancia) que permita correlacionarlo con la evolución de las levaduras y con la cantidad de CO₂ generado (Figura 4.48).

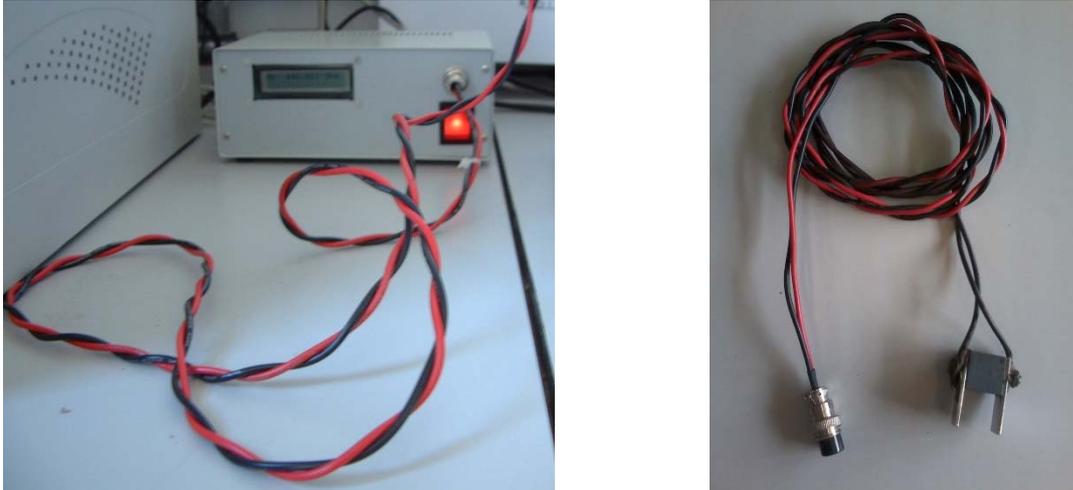


Figura 4.48.- Equipo de muestreo de características eléctricas. Equipo acondicionador y electrodo de medida.

4.4.2.- PROCEDIMIENTO DE MEDIDA

Durante el desarrollo del equipo de medida de características eléctricas se ha sintonizado la frecuencia para la medida de levaduras y CO_2 , esta frecuencia de sintonización permite obtener valores de resistencia y capacitancia relacionados con los parámetros a medir, levaduras y/o CO_2 . Los valores de frecuencia han sido calibrados en microvinificaciones realizadas por el grupo de trabajo de ATE (Universidad de Oviedo) mediante el analizador Hewlett-Packard HP4284A, para posteriormente incorporar esta sintonización al equipo de medida para condiciones industriales y validarla en fermentaciones reales.

Para la determinación de levaduras se ha empleado el procedimiento de operación pensado para realizar el conteo de levaduras en mostos procedentes de uva en el proceso de fermentación alcohólica, empleando el método analítico basado en “Técnicas Usuales de Análisis en Enología” Panreac. (Panreac Química, 1999, García Cazorla, et al., 2005)

El recuento de levaduras totales y viables se realiza por microscopía mediante la tinción con azul de Evans y/o azul de metileno. De forma esquemática el procedimiento de conteo levaduras, lo podemos dividir en las siguientes tres fases: Toma de muestras, tinción de las muestras y medición y tratamiento de imágenes.

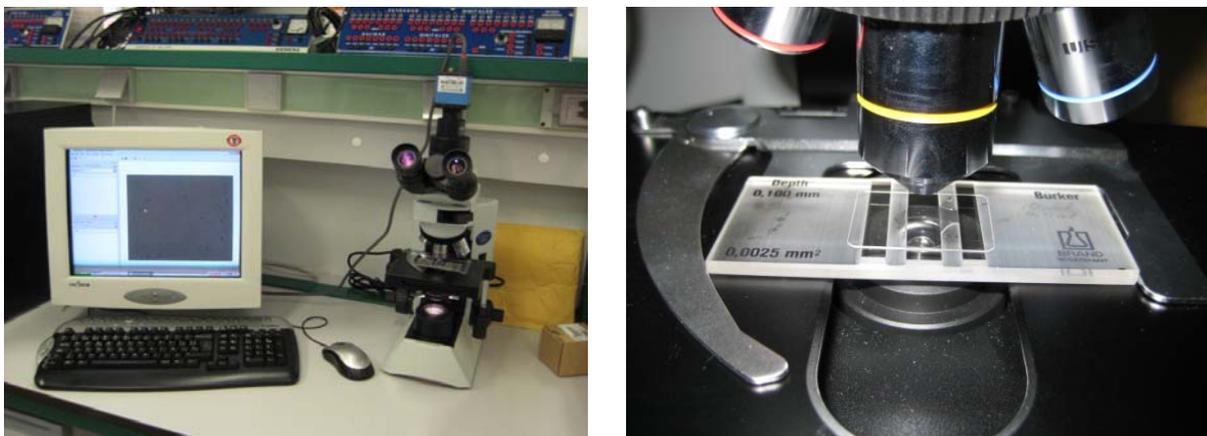


Figura 4.49.- Equipo de conteo de levaduras.

Para realizar la tinción de la muestra se ha empleado la dilución de 1 miligramo de azul de metileno en 100 mililitros de alcohol etílico (96%) para de esta forma evitar la multiplicación de las levaduras mientras se realiza el conteo. Un vez realizada la homogenización de la muestra con el contraste se deposita una gota de la mezcla en la cámara de recuento Burket que será analizada con un microscopio Olympus CX41 (4x,10x y 40x) el cual lleva acoplada una cámara para microscopio ImagingSource DFK 21BF04 Firewire (Resolución 640x480) tal como se observa en la figura 4.49.

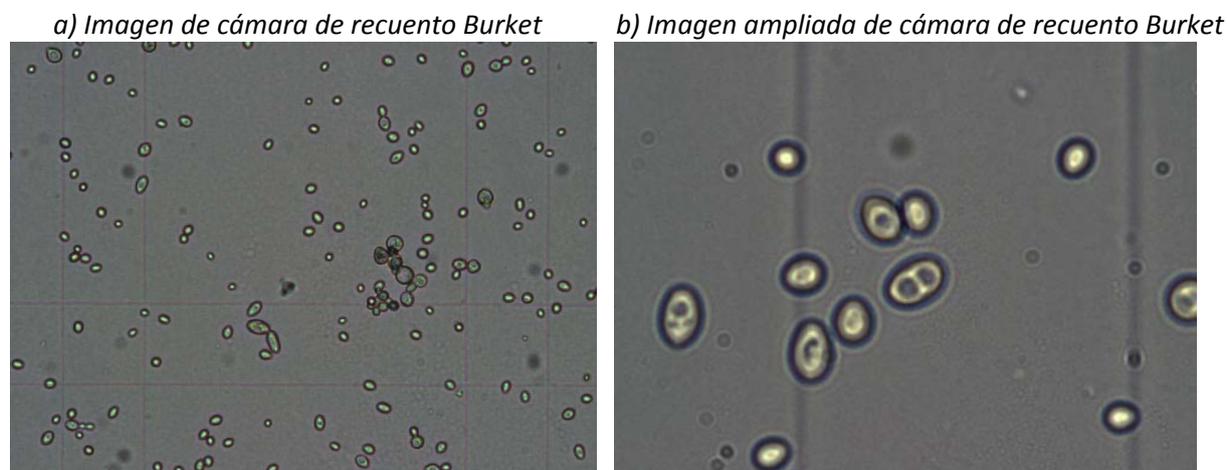
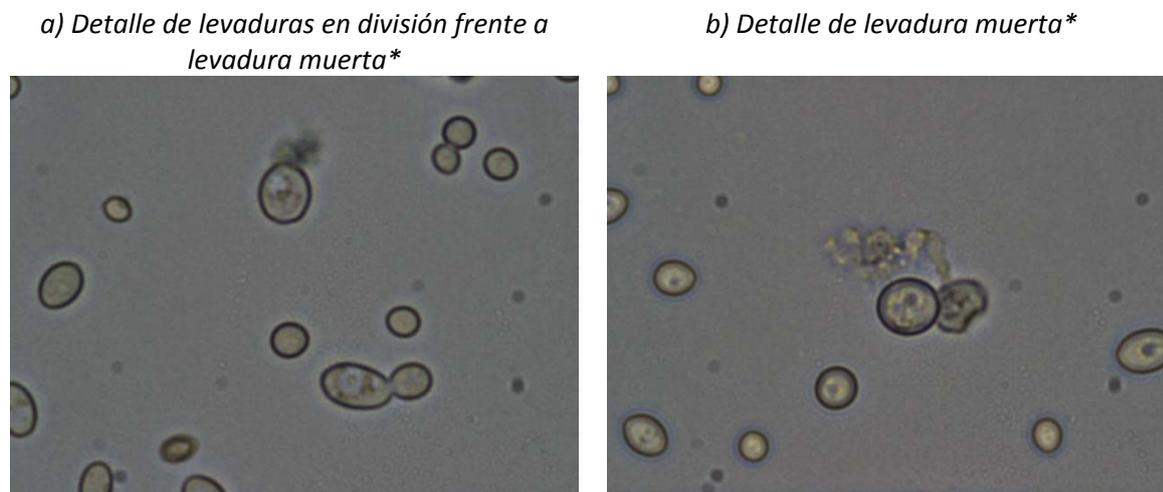


Figura 4.50.- Muestra de levaduras en fermentación en la cámara de recuento Burket.

El empleo de esta técnica permite discriminar las levaduras viables (Figura 4.50) de las no viables (Figura 4.51) por simple observación (solo las viables afectaran a la capacitancia medida) y además se obtendrá un recuento de levaduras que permita su correlación con el equipo de medidas.



* Imágenes captadas con microscopio Olympus CX41 (Aumento 40x), cámara ImagingSource DFK 21BF04 Firewire y dilución 1 mg azul metileno en 100 ml de alcohol etílico.

Figura 4.51.- Discriminación entre levaduras muertas y levaduras viables.

Las fermentaciones de pruebas se han realizado corrigiendo el mosto hasta alcanzar el 12% de alcohol probable. Se han añadido levaduras comerciales a razón de 20 mg/hl y activador de fermentación a razón de 20 mg/hl, ambas aportaciones se realizarán solo al inicio de la fermentación. Las pipetas fueron calibradas y comprobadas al inicio de la fermentación. Se tomarán medidas automática de temperatura, peso e impedancia cada 10 min, para correlacionarlas con las medidas manuales de conteo de levaduras (Figura 4.52 y 4.53).



Figura 4.52.- Instalación de pruebas para la validación del sensor de impedancia.

Para establecer la correlación del sensor con la generación de CO₂ se ha realizado la suposición de que a lo largo de la fermentación el peso perdido es debido a la liberación de dióxido de carbono, dado que las condiciones climáticas permanecen constantes existirá una pérdida constante de peso debida al intercambio atmosférico y una parte variable dependiente de la etapa fermentativa en a que se encuentre la fermentación. Para la medida se ha empleado una balanza de precisión con error de decimas de gramo que irá conectada al sistema de adquisición de datos donde se registrará además del peso, la temperatura y la impedancia (Tabla 4.11).

Tabla 4.11.- Parámetros de medida.

PARÁMETRO EN LÍNEA	EQUIPO	OTROS
Temperatura	Sonda Pt100	4-20 mA -25°C – 100°C
Resistencia	Prototipo resistivo 4kHz	RS232
Balanza de precisión 1	Denver Instruments P-6001	RS232 (max=6000 g, d=0,10 g)
Balanza de precisión 2	Gibertini CENT-4000	RS232 (max=4200 g, d=0,01 g)
PARÁMETRO LABORATORIO	EQUIPO	
Otros	Refractómetro portable marca Zuzi	
Densidad	Aerómetro marca: Alla	
Levaduras	Cámara Burket Microscopio Olympus CX41 (4x,10x y 40x) Cámara para microscopio ImagingSource DFK 21BF04 Firewire (Resolución 640x480)	

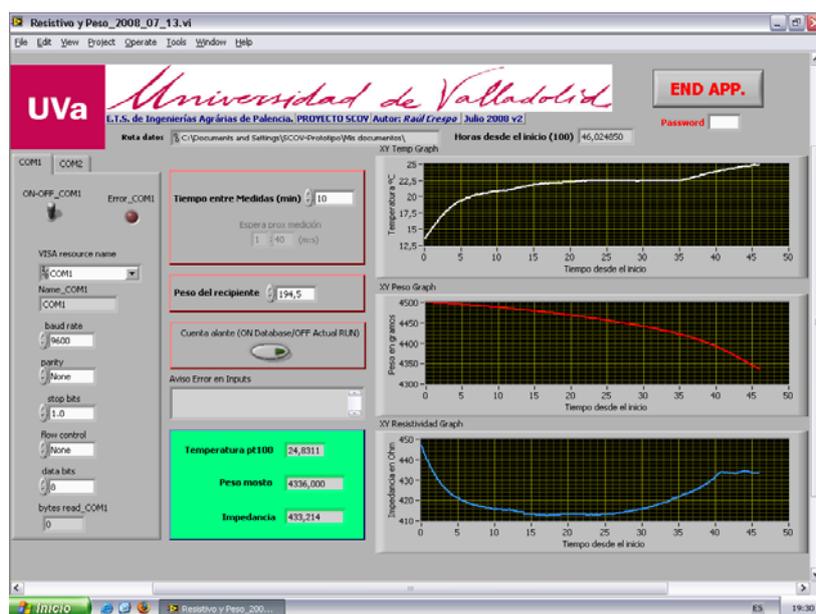


Figura 4.53.- Detalle del sistema de adquisición de datos para la validación del sensor de impedancia.

Una vez ha sido sintonizado y calibrado el sensor de medida, en las experiencias de laboratorio, este fue incorporado a fermentaciones semi-industriales para contrastar el buen ajuste en fermentaciones de un volumen mayor y con hollejos presentes en la fermentación.

Para el control del peso como indicador de la producción de CO₂ se han empleado células de carga AEP Transducer type TA4 INPUT 2mV OUTPUT 4-20 mA ubicadas en las patas del depósito (150 litros de volumen), la precisión teórica obtenida es de 125±0,0225 kg. Las células de carga están conectadas con un transmisor TA4/2 que alimenta, amplifica y filtra la señal vuelta con alta precisión y estabilidad, esta configuración se observa en la siguiente figura y se encuentra controlada mediante el SCADA programado a tal efecto (Figura 4.55 y 4.56).

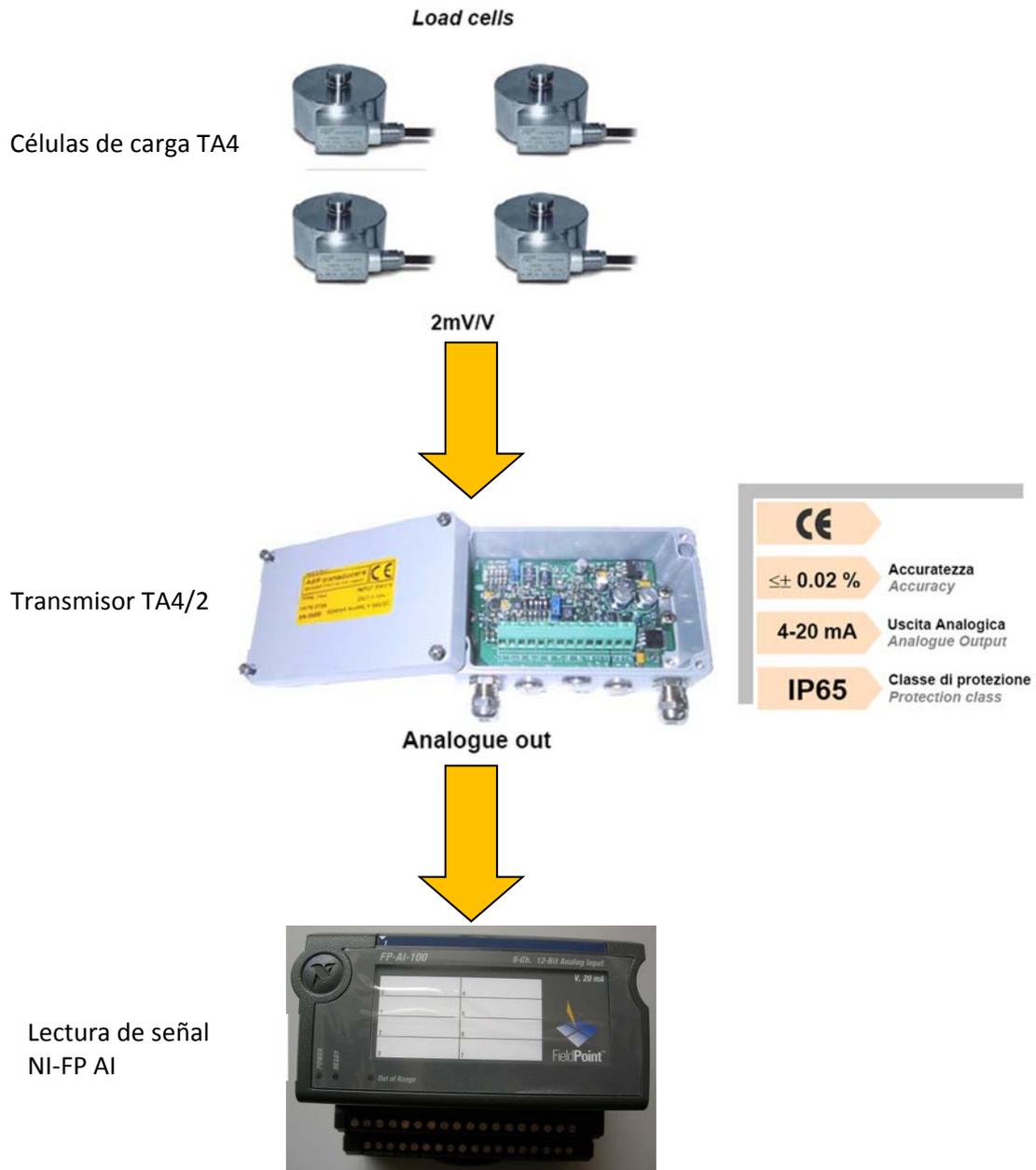


Figura 4.54.- Esquema de control de peso con células de carga en depósito de fermentación.

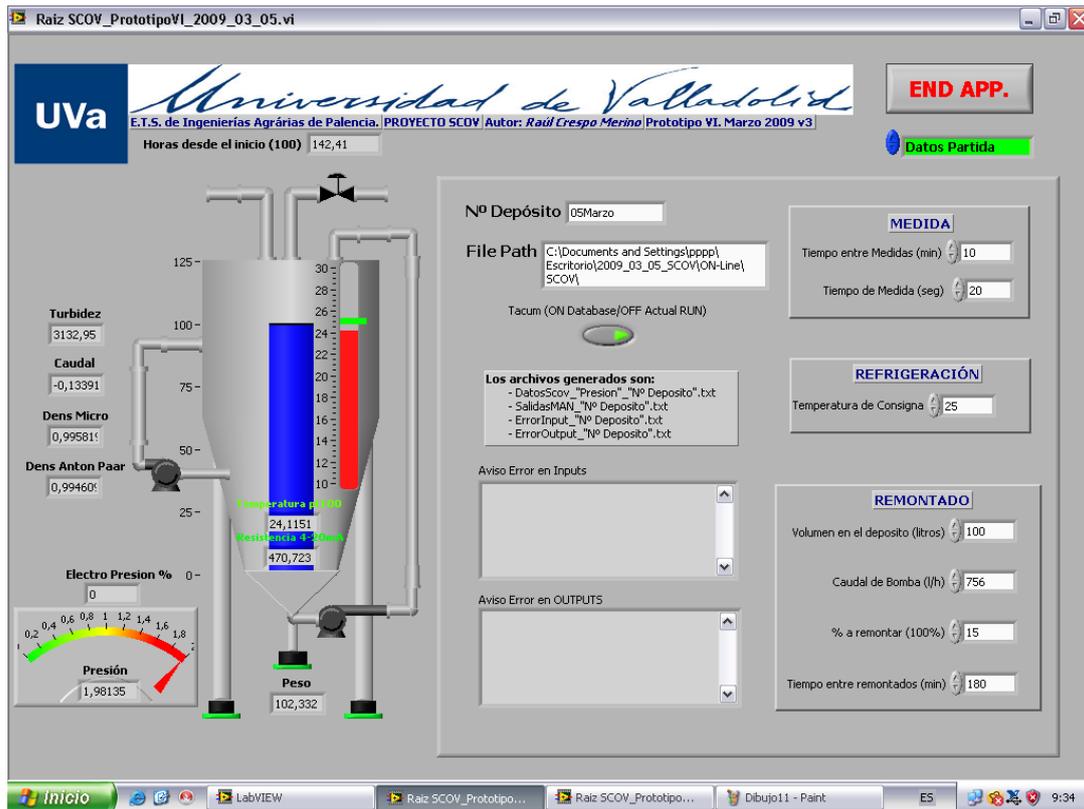


Figura 4.55.- Detalle del Panel de configuración del SCOV con células de carga para la medida del peso del depósito y sensor de impedancia.

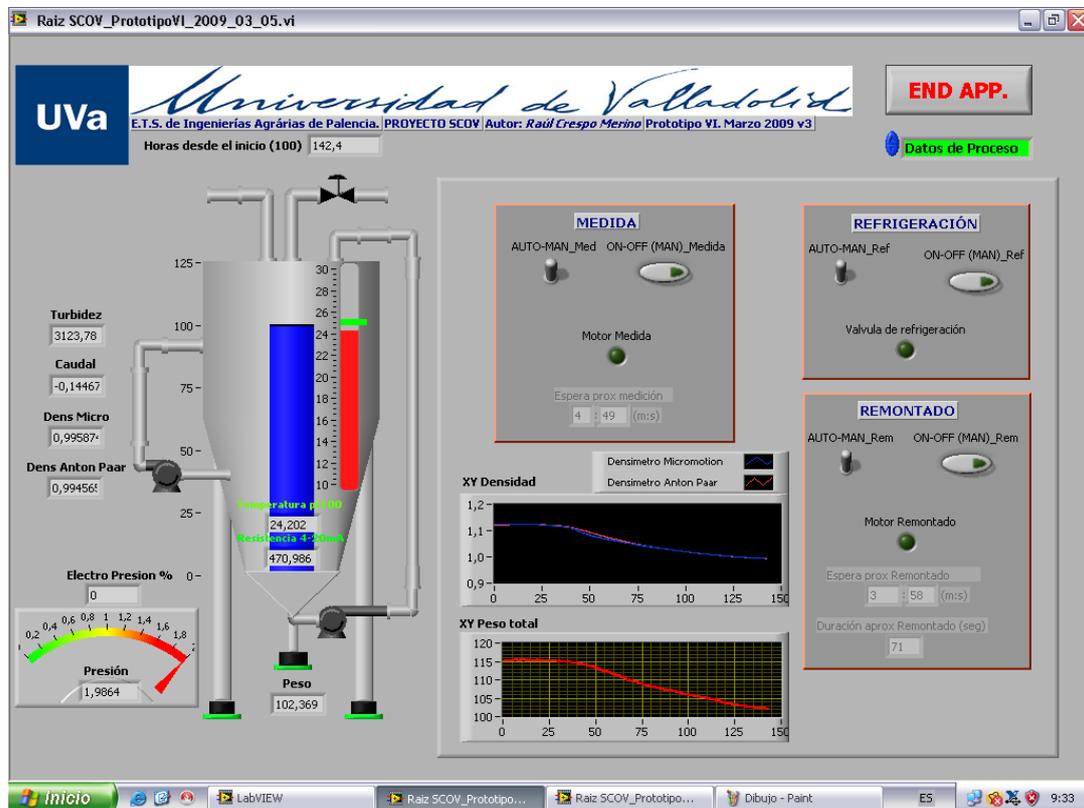


Figura 4.56.- Detalle del Panel de operación del SCOV con células de carga para la medida del peso del depósito y sensor de impedancia.

4.5.- MATERIA PRIMA

Las fermentaciones se llevaron a cabo con mostos elaborados de variedades de las Denominaciones de Cigales (Valladolid) y Utiel-Requena (Valencia). Se pueden diferenciar principalmente cuatro tipos de mostos puestos en fermentación:

1. Mostos procedentes de uvas recolectadas, despalilladas y estrujadas con los subproductos del estrujado de las variedades Tempranillo (D.O. Cigales), Cabernet Sauvignon (D.O. Utiel-Requena), Merlot (D.O. Utiel-Requena), Graciano (D.O. Utiel-Requena) y Bobal (D.O. Utiel-Requena).
2. Mostos procedentes de uvas almacenadas en refrigeración a 10°C, despalilladas y estrujadas con los subproductos del estrujado de la variedad Tempranillo (D.O. Cigales).
3. Mostos procedentes de uvas almacenadas en congelación a -20°C y descongeladas en cámara frigorífica a 10°C, despalilladas y estrujadas con los subproductos del estrujado de la variedad Tempranillo (D.O. Cigales).
4. Mostos filtrados procedentes de variedad de uva Bobal (D.O. Utiel-Requena) almacenados en cámara de congelación a -20°C y descongeladas en cámara frigorífica a 10°C. Corregidos a 15 grados de alcohol probable.

La congelación de mostos y uvas procedentes de las vendimias realizadas ha permitido evitar la estacionalidad en la realización de fermentaciones y de este modo poder desarrollar y/o aplicar los sensores realizando modificaciones que no son posibles a corto plazo. Dado que el objetivo es la aplicación de sensores en la fermentación alcohólica la heterogeneidad presentada en los mostos favorece una mayor variabilidad en los valores medidos en las fermentaciones y de este modo probar los sensores en condiciones diferentes.

Los mostos empleados han oscilado entre: 12º-14,5º de alcohol probable, 12,1º- 14,5º Baume, 3,64 gr/l-4,20gr/l de acidez total y una densidad de 1,0915 gr/ml a 1,1100 gr/ml.

Para favorecer la reproducibilidad de los ensayos y la adaptación de los ensayos a condiciones reales se realizaron correcciones en los mostos a fermentar para asegurar un buen desarrollo de la fermentación alcohólica, de este modo se favorece una fuerte multiplicación de las levaduras al inicio de la fermentación y se logra mantener un alto nivel de población a lo largo de la fermentación, disminuyendo el riesgo de paradas fermentativas. Todas las fermentaciones fueron corregidas con:

- Sulfuroso: 4 gramos por hectolitro.
- Levaduras: 20 mg/hl, aportaciones solo al inicio de la fermentación.
Levadura *Saccharomyces cerevisiae* var. *Cerevisiae* UVAFERM© Rhône® 2056, Selección Inter-Rhône Avignon, con las siguientes características:
 - Factor competitivo.
 - Tolerancia a alcohol: hasta el 16 %
 - Fase de retraso corta.
 - Proceso de fermentación rápido.
 - Rango de temperatura óptimo: 15 a 25°C.
 - Actividades de enzimática positiva.
 - Producción moderada de acidez volátil.
 - Producción de SO₂ media (hasta 20 mg/l).
 - Producción de H₂S media.
- Activador de fermentación a base de sal de amonio y de tiamina: 20 mg/hl, aportaciones solo al inicio de la fermentación. Activador VITAFERMENT© laboratorios Abirt-Pinosa, que favorece la multiplicación de las levaduras y limita las desviaciones fermentativas.

4.6.- PEQUEÑO EQUIPAMIENTO

En este epígrafe se describe el pequeño equipamiento empleado para la calibración, comparación con otros sensores o uso en la medida de parámetros de fermentación alcohólica. Los principales equipos empleados son: espectrómetro portátil para el análisis de parámetros en línea en fermentación alcohólica, balanzas de precisión para la calibración del sensor de impedancia y por último un turbidímetro de sobremesa para la calibración de los prototipos de turbidímetros desarrollados (cuatro y tres fibras), que ya ha sido descrito en el epígrafe 4.3.4.

4.6.1.- ESPECTRÓMETRO

El análisis espectral del mosto en fermentación aporta información relevante, que permite al enólogo realizar acciones para obtener las características deseadas en el vino finalizado, dos de estos parámetros intensidad colorante e índice de polifenoles totales fueron estudiados en el mosto en fermentación mediante el empleo de un espectrómetro portátil para analizar la viabilidad del desarrollo de equipos de medida a incorporar a un sistema integrado de seguimiento de fermentación.

La característica cromática de un vino se basa en dos factores importantes que son la luminosidad y la tonalidad. La luminosidad es el factor cuantitativo que define la intensidad del color y puede definirse también como la transmitancia, ya que ésta varía inversamente proporcional a la intensidad de color, mientras que la tonalidad es el factor de cualidad de color y corresponde a la longitud de onda dominante (rojo, amarillo, verde,...). El color de los vinos es variable debido a su origen, forma de elaboración y envejecimiento. El método de determinación empleado es el método rápido definido por la OIV y se fundamenta en la lectura de las absorbancias a las longitudes de onda de 420, 520 y 620 nm. La luminosidad o intensidad de color es la suma de las absorbancias a 420, 520 y 620 nm, referidas a 10 mm de paso de luz, expresada con tres decimales y la tonalidad es el cociente entre las absorbancias a 420 y 520 nm, expresada también con tres decimales. (OIV, 2006)

La determinación de la cantidad total de compuestos fenólicos en el vino aporta información dado que su concentración, en general, aumenta por el tiempo de contacto con la piel y las semillas, la graduación alcohólica, temperatura de fermentación, intensidad del prensado, variedad de la uva... lo que permite realizar una regulación más precisa de la etapa de fermentación alcohólica en función del valor deseado del índice de polifenoles totales. El índice de polifenoles totales se define como la absorbancia a 280 nm, expresada en cubeta de 1 cm de camino óptico y se fundamenta en la capacidad de absorción de radiación ultravioleta debida esencialmente a los grupos bencénicos de los polifenoles. (Panreac Química, 1999)

Para analizar la viabilidad de medición de ambos parámetros en fermentación se empleó un espectrómetro portátil de la marca Ocean Optics (Florida, USA) compuesto por (Ocean Optics, 2009) :

- Fuente de emisión de luz UV-VIS-NIR MINI D-2; DT-MINI-2. (Figura 4.57)
 - Lámpara de deuterio para longitudes de onda 200-410nm (10min de calentamiento)
 - Lámpara halógena para longitudes de 360-2000nm (1 min de calentamiento)
 - Estabilidad de medida a 30 minutos de funcionamiento con un error de pico a pico del 0,3%.
 - Vida útil: 800 horas lámpara de deuterio y 2000 horas lámpara halógena.

- Espectrómetro HR4000. (Figura 4.58)
 - CCD Toshiba con resolución de 3648 pixels, un tamaño de píxel de $8\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$.
 - Sensibilidad: especificada a 400nm es de 130 fotones/count y a 600nm es de 60 fotones/count.
 - Rango del tiempo de integración: 10 μs a 65segundos.
 - Rango de lectura sin accesorios: 200-1100 nm.
- Probeta de medida Modelo TP-300-UV/VIS con punta de Polymer Sleeve y pathlengtht
 - Rango de medida de 200 nm a 800 nm.
 - Punta de polímero con paso de medida RTP-2 (2mm) en polímero. (Figura 4.59 a y b)
 - Punta de acero inoxidable con paso de medida RTP-2 (2mm) en acero inoxidable. (Figura 4.59c)

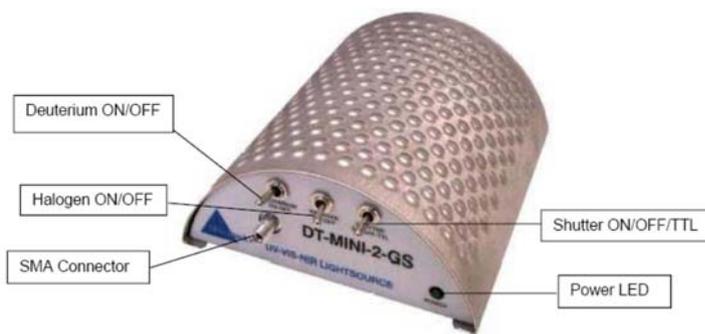
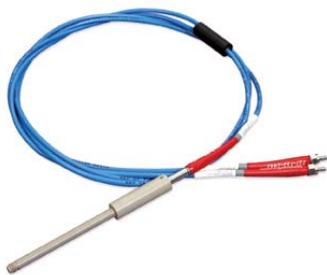


Figura 4.57.- Vista frontal de la fuente de luz. (Ocean Optics, 2009)

Figura 4.58.- Vista del HR4000. (Ocean Optics, 2009)

En los ensayos realizados la probeta de polímero se vio dañada por el mosto provocando la aparición de fisuras así como un deterioro de la óptica, por lo que se reemplazó por una probeta y punta de acero inoxidable que no se vio afectada por la acidez del medio y el gran contenido de partículas en suspensión.

a) Probeta de medida y fibras ópticas



b) Punta probeta



c) Probeta de medida de acero inoxidable



Figura 4.59.- Detalle de probeta de medida. (Ocean Optics, 2009)

El espectrómetro puede comunicarse mediante librerías al sistema de control LabView o con el software propietario OOSpectrasuite (Figura 4.60), en los ensayos se empleó el software propietario que fue calibrado (Figura 4.61) para el máximo rango de absorbancia (agua destilada) y para el mínimo valor de absorbancia (fuente de emisión apagada). El empleo del software permite captar todo el espectro y extraer los datos deseados de 280, 420, 520 y 620 nm.

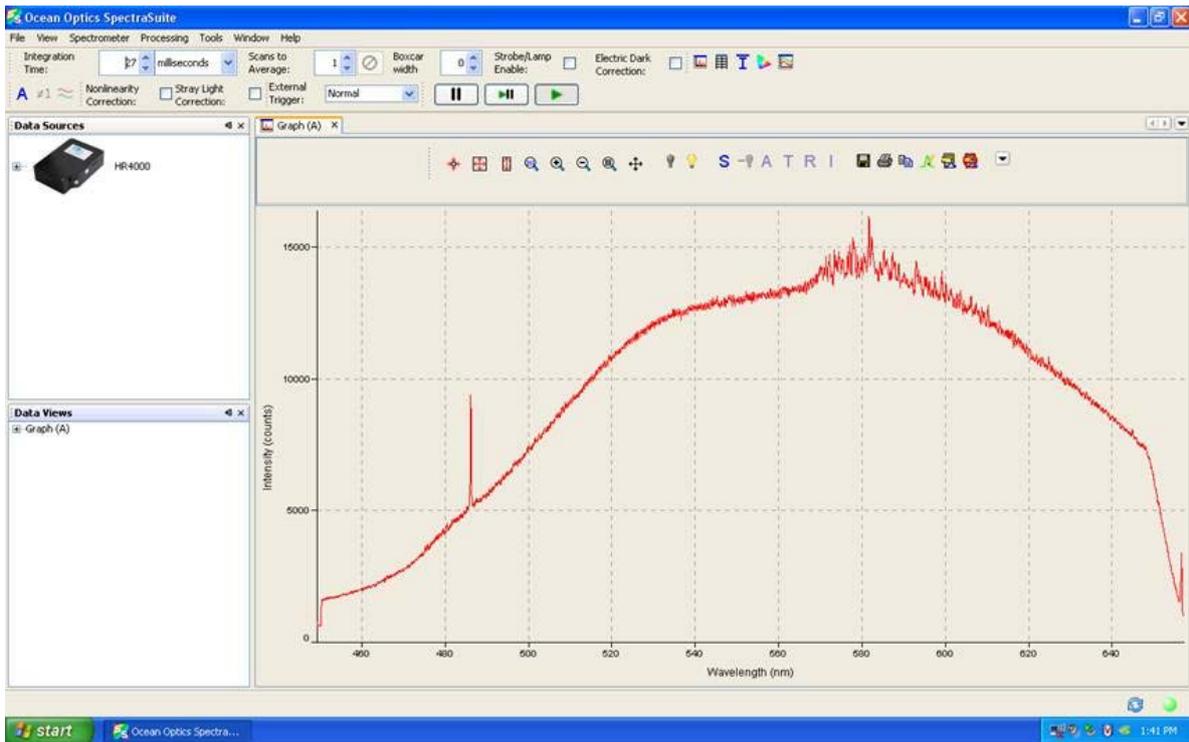


Figura 4.60.- Software OOSpectrasuite.

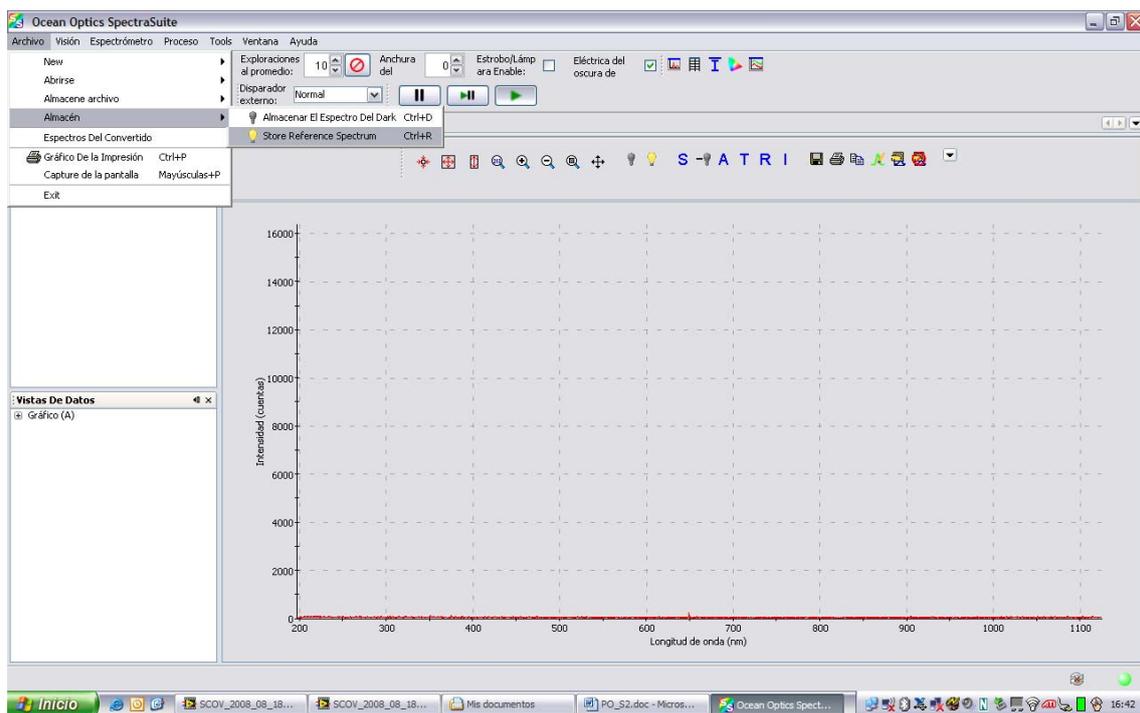
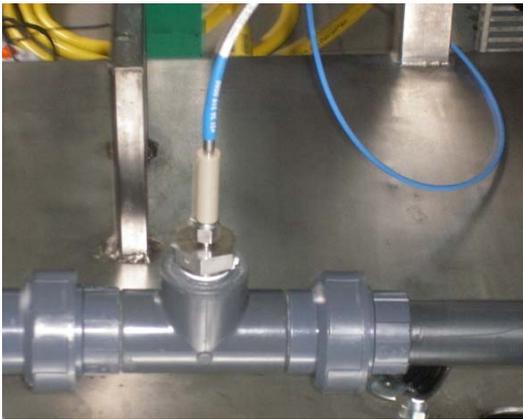


Figura 4.61.- Calibración espectrómetro HR4000 mediante software OOSpectrasuite.

El equipo fue instalado en el circuito de medida de los sistemas de muestreo desarrollados (Figura 4.62a y b) para la obtención de la medida en continuo, aunque la necesidad de calibración en agua destilada hizo que su instalación fuera dificultosa dado que debe ser extraída para la puesta en marcha. Otro aspecto a tener en cuenta es el reducido paso de sección de 2 milímetros de altura por el cual circula el mosto que favorece la formación de burbujas y el ensuciamiento de la punta de la probeta.

a) Instalación en conducto de PVC 32mm de diámetro



b) Adaptación para la medida en circuito de poliamida 8 mm de diámetro



Figura 4.62.- Instalación de la probeta de medida en los sistemas de muestreo

El funcionamiento del espectrómetro portátil para el análisis en fermentaciones de características ópticas del mosto en fermentación fue inviable por las características propias del medio con sólidos en suspensión y la gran absorbancia que presentan las sustancias coloreadas del mosto en fermentación de vinos tintos. La imposibilidad de obtener una medida continua a lo largo de toda la fermentación para la intensidad colorante y para el índice de polifenoles totales hizo que los valores obtenidos no sean representativos. La absorbancia una vez iniciada la fermentación queda fuera del rango del espectrómetro debido a que la intensidad luminosa es constante y a que el camino óptico (distancia que recorre la luz) es de 2 milímetros lo que provoca problemas de saturación y de ensuciamiento de la óptica de la probeta.

4.6.2.- BALANZA DE PRECISIÓN

La calibración del sensor de impedancia ha sido realizada en laboratorio mediante el empleo de un analizador de frecuencia Hewlett-Packard HP16452A, no obstante una vez sintonizado el equipo para el análisis del dióxido de carbono emitido en la fermentación se han empleado balanzas de precisión para el ajuste del sensor. El ajuste del sensor de impedancia se ha realizado con un sistema de muestreo específico (descrito en el apartado 4.7.4) para una vez validado incorporarlo al sistema de muestreo semi-industriales. La determinación de los valores de dióxido de carbono se ha realizado según la referencia de Colombie, analizando la pérdida de peso sufrida en el proceso de fermentación alcohólica para unas condiciones ambientales estables a lo largo de todo el tiempo. (Colombie, et al., 2008)

La variación de peso a lo largo de la fermentación se ha realizado empleando la balanza marca Denver Instrument modelo P-6001 y una vez observado que la precisión no era lo suficientemente amplia se ha sustituido por una balanza de marca Gibertini modelo CENT4000 (Tabla 4.12). Ambas balanzas se integraron en un sistema de captura de datos mediante conexión RS232 junto con otros sensores. (Denver Instrument, 2002, Gibertini Elettronica, 2009)

Tabla 4.12.- Características técnicas de las balanzas empleadas

MODELO	P-6001	CENT 4000
Capacidad	6000 g	4200 g
Precisión	0,1 g	0,01 g
Rango de tara	0 – 400 g	0 - 500 g
Repetibilidad	0,01 g	0,01 g
Linealidad	0,02 g	0,02 g
Estabilización	3 segundos	3 segundos

El dióxido de carbono producido en la fermentación alcohólica se ha determinado mediante la el ajuste suavizado de la medida de variación de peso cada 10 minutos y el dCO_2/dt en gramos por litro y hora. A continuación se expone un ejemplo del proceso de cálculo del ratio de producción de dióxido de carbono.

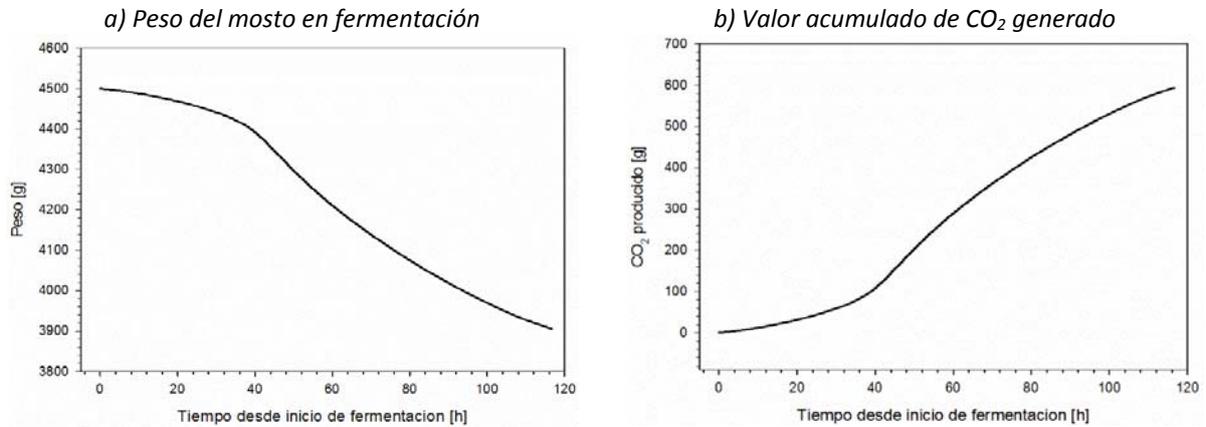


Figura 4.63.- Datos obtenidos de la medida automática de peso.

Una vez realizada la fermentación los datos de variación de peso se analizan para realizar la corrección de los valores en función del tiempo (Figura 4.64), y de este modo poder obtener el parámetro que será correlacionado con la variación de impedancia captada por el sensor (Figura 4.65).

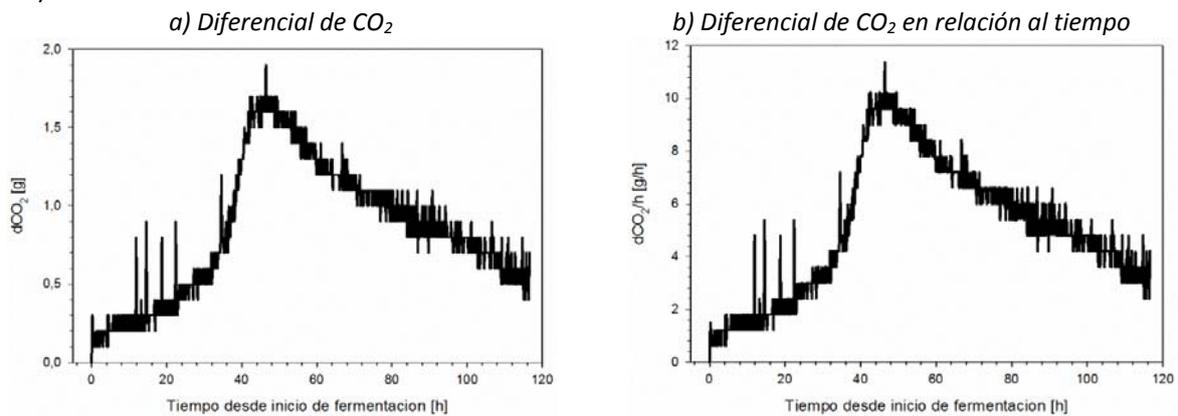


Figura 4.64.- Variación de CO₂ a lo largo de la fermentación.

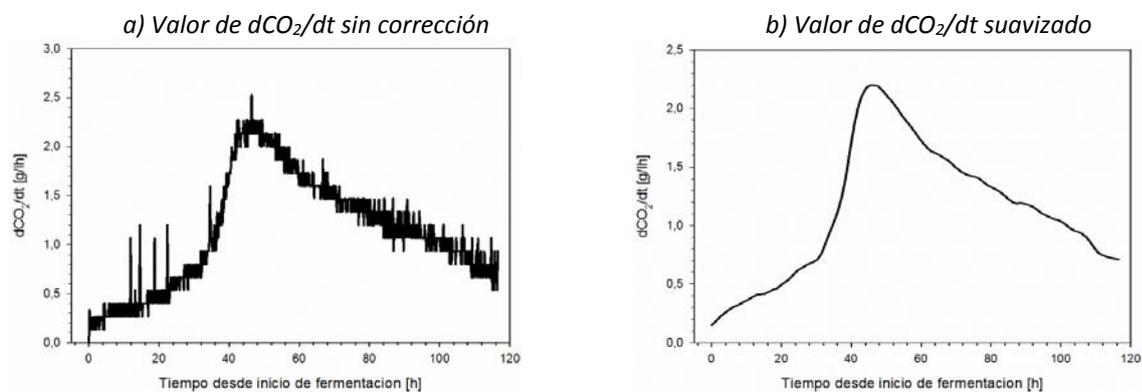


Figura 4.65.- Valor de dCO_2/dt

El empleo de un método automático de análisis del CO₂ producido permite establecer la sintonización de la medida de las características eléctricas y desarrollar el sensor de impedancia.

La instalación hidráulica observada en la figura 4.66 está realizada con tubo de PVC de 32 mm de diámetro y 8 mm de pared, conectado a un depósito de acero inoxidable AISI 316 de 150 litros. Como sistema de impulsión se ha empleado una bomba autoaspirante de paletas de goma marca Jabsco® modelo: 40 Series 28220-6105. Dado que la bomba suministra un mayor caudal que el máximo requerido por el caudalímetro de Coriolis, se coloca un bypass en el circuito de impulsión: un ramal donde se realiza la media con el Coriolis y el otro ramal con una llave que permite regular el caudal que llega al equipo de medida. La instalación se realizó en posición vertical para evitar la acumulación de gases en el conducto tal como se muestra en la figura 4.24. A la postre se demostró que la forma constructiva del caudalímetro en esta posición no permite la correcta evacuación de gases, por ello se modificó la posición dentro de esta instalación.

A fin de reducir el régimen turbulento provocado por el gran caudal que da la bomba y la presencia de cambios de sección en el diámetro de las tuberías se sustituye la bomba por una bomba Bominox® de paletas de goma, modelo F-1/M de 0,33 HP y 750 rpm (Figura 4.67), que impulsa un caudal menor para que de este modo no sea necesario regular el caudal con la válvula de bypass del Coriolis.



Figura 4.67.- Bomba de medida SCOV Inicial.



Figura 4.68.- Sistema de refrigeración y filtro de aspiración SCOV Inicial.

Para evitar la presencia de partículas en el fluido se realizó un serpentín de cobre (no alimentario y a modo de prueba) para unir la refrigeración regulada por electroválvula y el filtrado del fluido en la aspiración (Figura 4.68).

Se ha empleado una sonda Pt100 de tres hilos de la marca JUMO® Control, modelo 90/90210824 con un rango de medida de -50°C a 400°C. El transductor empleado ha sido de la marca Alm® modelo 43R que da una salida de señal analógica de 4-20 mA y que junto con el sensor aporta una precisión de décima de grado en el rango de medida de -35 a 100°C (reproducibilidad del 0,2%).

a) Transductor



b) Parte sensora

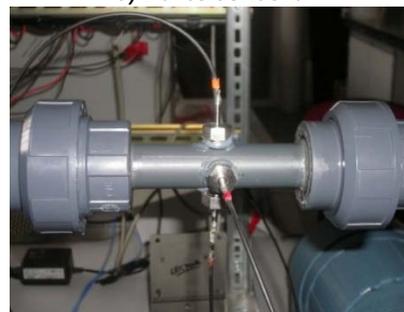


Figura 4.69.- Prototipo de turbidímetro nefelométrico de cuatro haces.

Este sistema de muestreo o SCOV Inicial ha permitido integrar un primer desarrollo de un turbidímetro nefelométrico de cuatro haces con luz infrarroja situado en el circuito de medida mediante la instalación de la célula sensora en un tubo de PVC de 16 mm (Figura 4.69b), en el circuito de impulsión dado que no existen limitaciones en cuanto a caudal. Así mismo se ha instalado un espectrómetro portátil de la marca Ocean Optics® (Figura 4.70), para evaluar su viabilidad en la media del espectro en mostos en fermentación

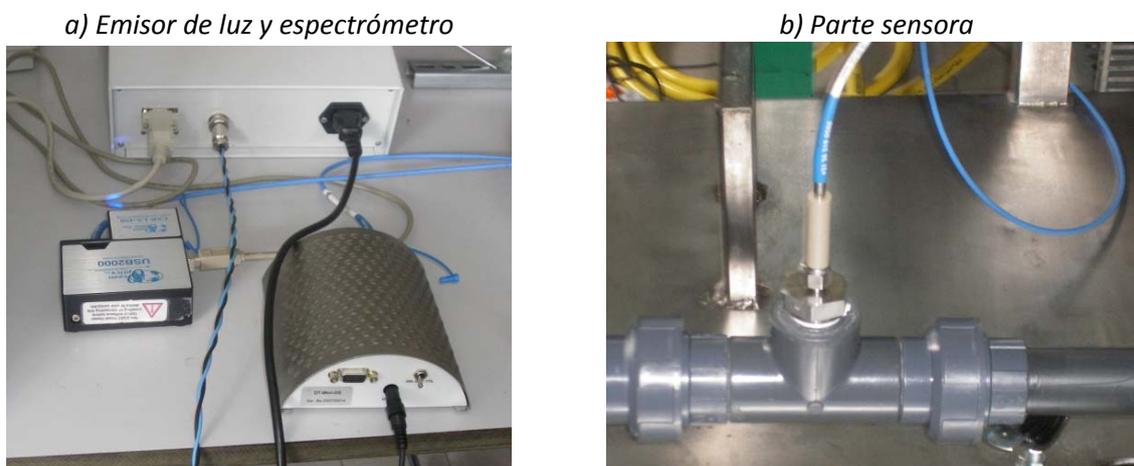


Figura 4.70.- Espectrómetro HR400.

4.7.1.2.- Ficha de parámetros de medida en SCOV Inicial

En las tablas 4.13 y 4.14 se detallan los parámetros de control y medida en línea del SCOV Inicial y los parámetros de medida en laboratorio del SCOV Inicial.

Tabla 4.13.- Parámetros de control y medida en línea del SCOV Inicial.

PARÁMETRO EN LÍNEA	EQUIPO	SEÑAL DE SALIDA	CONEXIÓN CON EL CONTROLADOR	RANGO DE MEDIDA
INPUTS				
Temperatura	Sonda Pt100	4-20 mA	Convertor analógico digital FieldPoint	-25°C - 100°C
Densidad	EMERSON MICROMOTION CMF010M323NM y RFT973F4FMA	4-20 mA	Convertor analógico digital FieldPoint	0,900-1,400 g/cm ³
Caudal	EMERSON MICROMOTION CMF010M323NM y RFT973F4FMA	4-20 mA	Convertor analógico digital FieldPoint	0-98 l/h
Turbidez	Prototipo 4 fibras	RS-232	Lectura datos RS-232 a través del PC e integrada en LabView	0-4000 NTU
Espectrómetro	Ocean Optics. HR4000 + mini D2	USB	Lectura datos USB a través del PC e integrada en LabView, por librería de Ocean Optics.	200-1100 nm
OUTPUTS				
Remontado	Bomba de remontado.	0 ó 24 VDC	Salida digital. FieldPoint	Todo-Nada
Medida	Bomba de medida. Bominox	0 ó 24 VDC	Salida digital. FieldPoint	Todo-Nada
Refrigeración	Electroválvula refrigeración. Gemebre	0 ó 24 VDC	Salida digital. FieldPoint	Todo-Nada

Tabla 4.14.- Parámetros de medida en laboratorio del SCOV Inicial.

PARÁMETRO LABORATORIO	EQUIPO
° Brix	Refractómetro portable marca Zuzi
Densidad	Aerómetro marca: Alla
Temperatura	Termómetro digital Testo
Espectrómetro	Espectrómetro Perkin Elmer Lambda 2 y centrifuga Pselecta Mixtasel
Turbidez	Turbidímetro Hanna LP 2000-11

4.7.1.3.- Conclusiones del SCOV Inicial

El circuito diseñado presentó numerosos inconvenientes que dificultaron la correcta lectura de los sensores, no obstante permitió la adaptación de los sensores de turbidez de cuatro haces y densidad y comprobar que las deficiencias de lectura de señal fueron causadas por las características constructivas del circuito. La presencia de una bifurcación para la regulación del caudal del caudalímetro másico, dado que la bomba suministra un mayor caudal que el máximo requerido, provoca una mayor agitación del líquido y lo cual provoca la generación de burbujas en el circuito.

El gran tamaño de sección de la tubería de PVC hace que la cantidad necesaria de mosto en circulación para la realización de lecturas represente un porcentaje importante del mosto en fermentación. Este gran diámetro así como su forma constructiva con codos y bifurcaciones para la instalación de los sensores también provocó la formación de depósitos de sedimentos.

4.7.2.- SISTEMA DE MUESTREO II (SCOV ADAPTADO)

4.7.2.1.- Descripción del SCOV Adaptado

Una vez comprobada la viabilidad técnica de la medida de los parámetros deseados, la miniaturización y la adaptación de la instalación a condiciones que puedan trasladarse a la bodega fueron las premisas para el desarrollo de este prototipo. En anteriores fermentaciones la presencia de burbujas en el circuito falseaba las medidas de los sensores, tanto los ópticos, por distorsión de la señal lumínica como la medición de la densidad por efecto Coriolis. Además la presencia de burbujas favorecía la deposición de material sólido presente en el mosto en fermentación que formaba acúmulos que impedían la libre circulación del flujo. A fin de evitar estos inconvenientes se ha reducido la sección del circuito a un diámetro 8 mm de poliamida marca Tecalan® con un sistema de acoples rápidos de la marca Legris® de acero inoxidable (Figura 4.71a). El tubo está realizado en poliamida que ofrece una buena resistencia química a los fluidos agresivos, como es el mosto en fermentación con un pH alrededor de 3,5, es de calidad alimentaria y permite una presión nominal para el diámetro empleado de 12 bar.

A la vez que se intenta eliminar la interferencia de las burbujas se pretende la miniaturización del sistema de medida y para poder aplicarlo a un depósito sin necesidad de instalaciones complejas. Otro aspecto a destacar es que por cada metro de conducción el volumen es de 0,201 litros, mientras que en el equipo anterior era de 3,22 litros, esto nos permite alcanzar unas mayores distancias así como un menor tiempo de funcionamiento de la bomba de medida para obtener una muestra representativa del mosto (Figura 4.71c). Debido al pequeño tamaño de sección de los conductos se instaló un sistema de filtrado para evitar el acceso de partículas en el circuito que está compuesto por un filtro en el interior del depósito y otro que se encuentra en el conducto de aspiración del circuito de medida tal como se muestra en las Figura 4.12 y Figura 4.13.

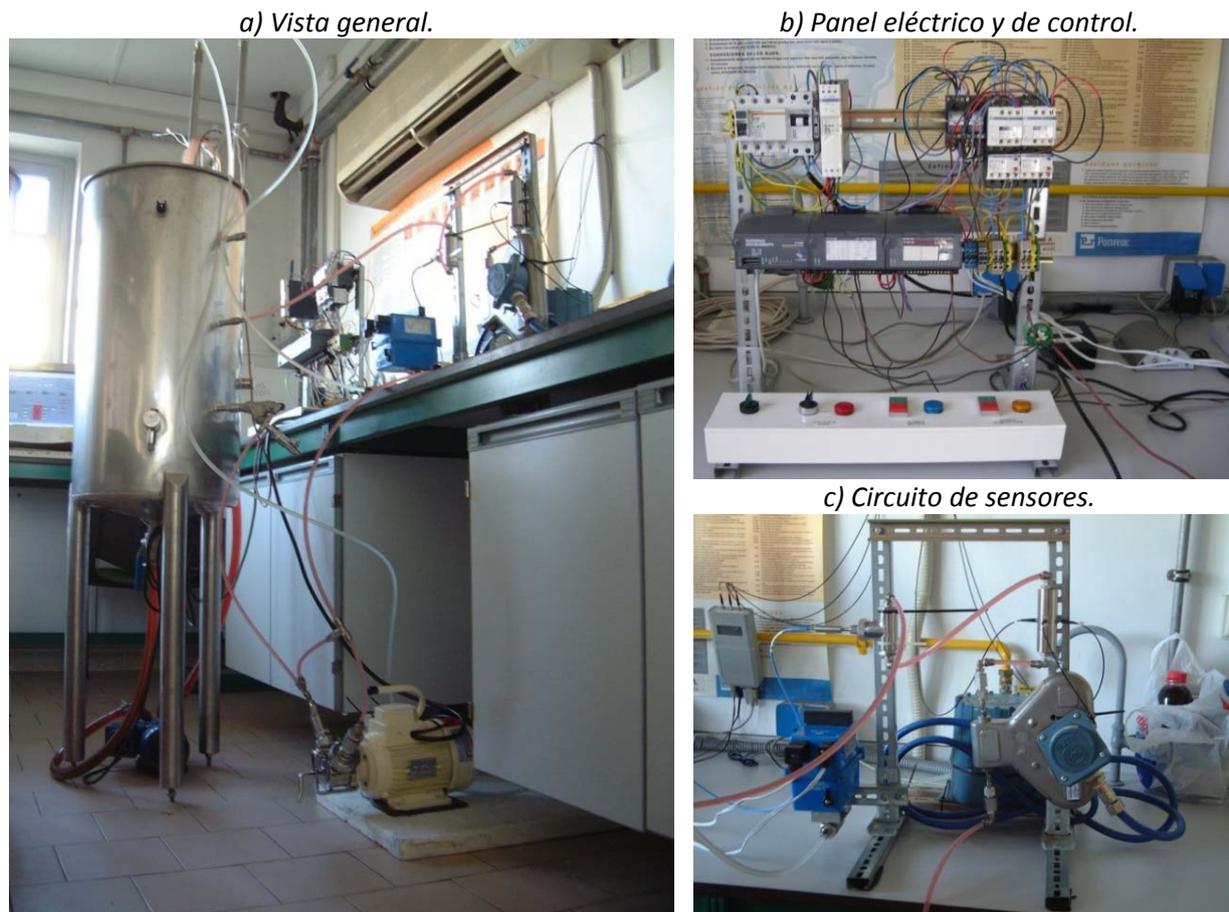


Figura 4.71.-Instalación del SCOV Adaptado.

Como sistema de refrigeración se ha empleado una placa sumergida, alimentada por agua fría, que es regulada por una electroválvula de acero inoxidable con una superficie de intercambio de $0,75 \text{ m}^2$ (1 metro de largo por 0,37 de ancho).

A fin de evitar un caudal excesivo, fuera de los parámetros de medición del caudalímetro másico, se ha instalado una derivación que permite la recirculación del mosto de la impulsión a la aspiración (Figura 4.71c). Es de destacar que dado que el mosto es capaz de fermentar en el circuito del sistema de medida se han empleado sendas válvulas de anti-retorno, de la marca Legris® de acero inoxidable modelo 4895 11 11, en la aspiración y en el punto de devolución del mosto al depósito.

Dado que el turbidímetro de cuatro haces estaba construido sobre el tubo de PVC empleado, ha sido desarrollado un nuevo turbidímetro de tres haces sobre un casquillo de acero inoxidable de pared 1 cm y diámetro interior de $\frac{1}{4}$ de pulgada. Sobre este casquillo se encuentran enroscadas las fibras ópticas encargadas de transmitir la señal lumínica de turbidez realizada al mosto (Figura 4.72).

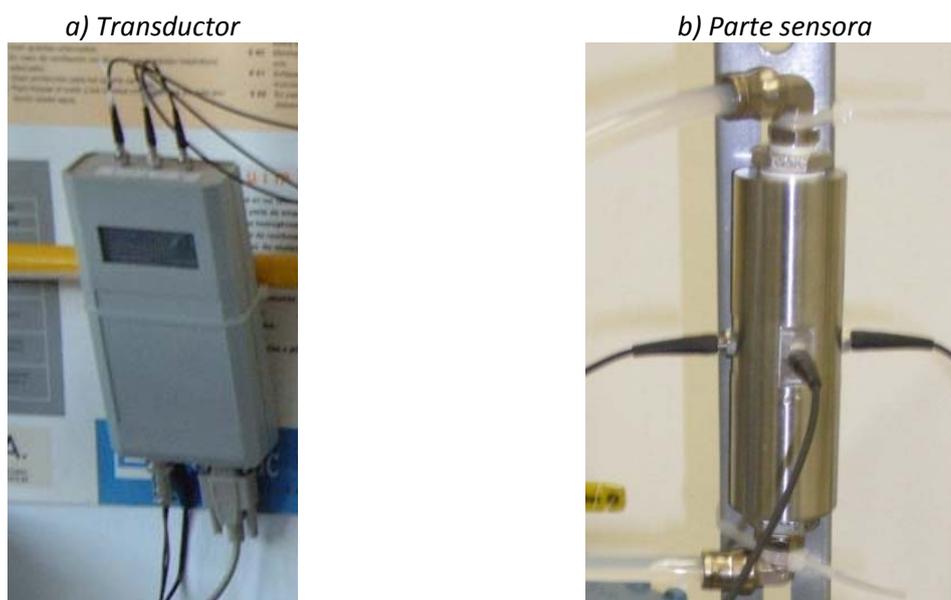


Figura 4.72.- Prototipo de turbidímetro nefelométrico de tres haces y fibras ópticas de 2 mm.

4.7.2.2.- Ficha de parámetros de medida en SCOV Adaptado

En las tablas 4.15 y 4.16 se detallan los parámetros de control y medida en línea del SCOV Adaptado y los parámetros de medida en laboratorio del SCOV Adaptado.

Tabla 4.15.- Parámetros de control y medida en línea del SCOV Adaptado.

PARÁMETRO EN LÍNEA	EQUIPO	SEÑAL DE SALIDA	CONEXIÓN CON EL CONTROLADOR	RANGO DE MEDIDA
INPUTS				
Temperatura	Sonda Pt100	4-20 mA	Convertor analógico digital FieldPoint	-25°C - 100°C
Densidad	EMERSON MICROMOTION CMF010M323NM y RFT973F4FMA	4-20 mA	Convertor analógico digital FieldPoint	0,900-1,400 g/cm ³
Caudal	EMERSON MICROMOTION CMF010M323NM y RFT973F4FMA	4-20 mA	Convertor analógico digital FieldPoint	0-98 l/h
Turbidez	Prototipo 3 fibras. Fibra 2mm.	RS-232	Lectura datos RS-232 a través del PC e integrada en LabView	0-4000 NTU
Espectrómetro	Ocean Optics. HR4000 + mini D2	USB	Lectura datos USB a LabView, por librería de Ocean Optics.	200-1100 nm
OUTPUTS				
Remontado	Bomba de remontado.	0 ó 24 VDC	Salida digital. FieldPoint	Todo-Nada
Medida	Bomba de medida. Bominox	0 ó 24 VDC	Salida digital. FieldPoint	Todo-Nada
Refrigeración	Electroválvula refrigeración. Gemebre	0 ó 24 VDC	Salida digital. FieldPoint	Todo-Nada

Tabla 4.16.- Parámetros de medida en laboratorio del SCOV Adaptado.

PARÁMETRO LABORATORIO	EQUIPO
° Brix	Refractómetro portable marca Zuzi
Densidad	Aerómetro marca: Alla
Temperatura	Termómetro digital Testo
Espectrómetro	Espectrómetro Perkin Elmer Lambda 2 y centrifuga Pselecta Mixtasel
Turbidez	Turbidímetro Hanna LP 2000-11

4.7.2.3.- SCADA del SCOV Adaptado

Se ha empleado un control todo-nada de los tres elementos sobre los que se realiza el control (refrigeración, remontado y medida). Para la refrigeración se ha empleado una comparación de la temperatura en el depósito frente a una consigna prefijada, este tipo de control presenta una cierta oscilación en el punto de consigna que se ve mitigada dado que la electroválvula que regula el paso del refrigerante tiene una apertura de 9 segundos. Este periodo junto con la gran superficie de la placa intercambiadora es suficiente para que en puntos próximos a la consigna no sea necesaria la apertura total de la electroválvula.

En la medida, al haber reducido la sección del conducto y por tanto el volumen, se estima que con una duración de 10 segundos de funcionamiento es suficiente para recircular dos veces el volumen del fluido contenido en los conductos. Se programa una duración entre medidas de 10 minutos.

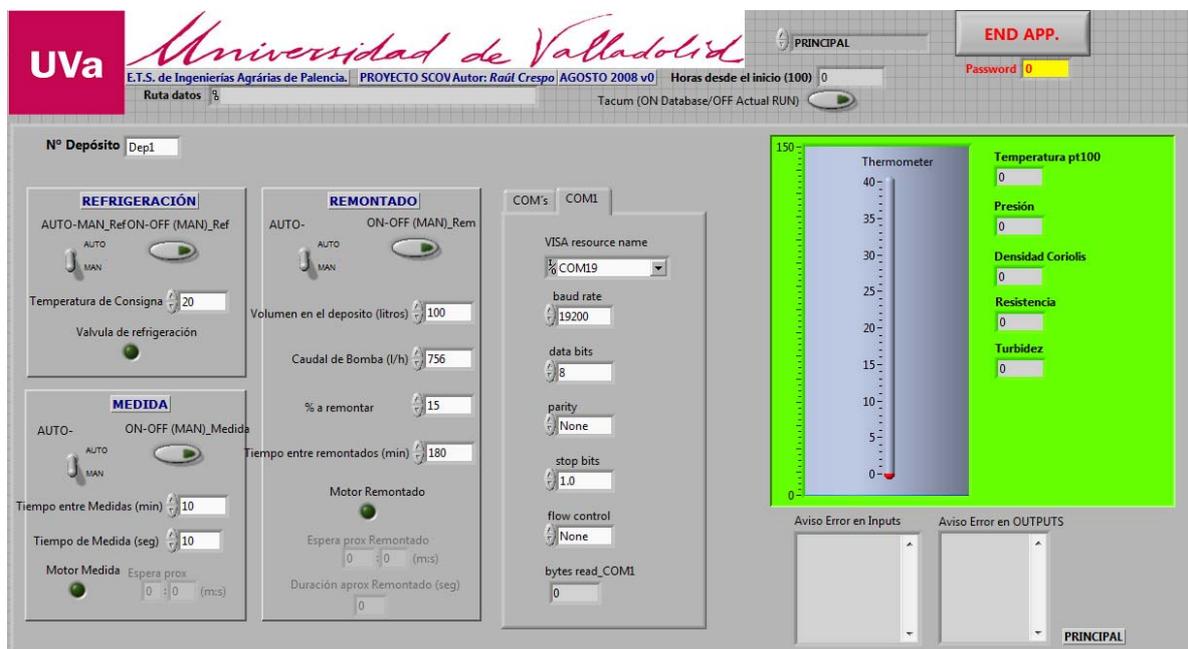


Figura 4.73.- Panel frontal de control del programa creado en LabView para el SCOV Adaptado.

El panel de control (Figura 4.73), amén de permitir el manejo automático y manual, nos muestra en pantalla los valores instantáneos de las medias establecidas realizando una media móvil de los últimos 10 valores. Se ha de tener en cuenta que en periodos de fermentación tumultuosa estos valores no representan la realidad del proceso, y solamente una vez transcurridos los 10 segundos desde el funcionamiento de la bomba de medida estos valores son almacenados y representados en el panel frontal a modo de histórico obtenido directamente de la base de datos de valores almacenado (Figura 4.74).

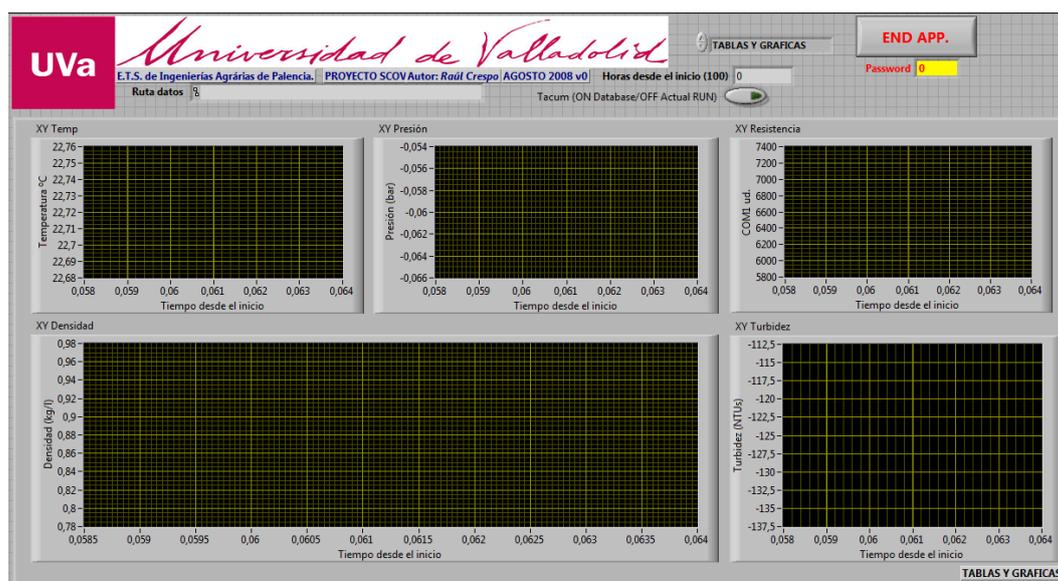


Figura 4.74.- Panel frontal de visualización del programa creado en LabView para el SCOV Adaptado.

4.7.2.4.- Conclusiones del SCOV Adaptado

Se han ensamblado un conjunto de equipos diseñados para realizar la medición de parámetros decisivos en diferentes procesos de vinificación, el proceso de medida se fundamenta en la extracción de una pequeña muestra representativa de los depósitos a fin de realizar las medidas de forma autónoma. Una vez reducida la sección de la conducción permite su aplicación a cualquier depósito así como su instalación a una mayor distancia dado que la cantidad de mosto en el circuito de medida es representativa de las condiciones de fermentación pero no supone un volumen importante del depósito.

Este equipo de medida está pensado para superar las pruebas semi-industriales que se llevaron a cabo en la estación enológica de Requena y aunque se ha reducido la presencia de gas en el circuito debido a la reducción de sección, instalación de válvulas anti-retorno y disposición de los sensores, en la fase de fermentación tumultuosa sigue produciéndose la formación de burbujas de CO_2 , lo que provoca errores de medida en el caudalímetro másico y en el turbidímetro. Estos errores se ven reducidos al momento de fermentación tumultuosa no apareciendo en el resto de la fermentación lo cual indica la estanquidad del circuito.

4.7.3.- SISTEMA DE MUESTREO III (SCOV SEMI-INDUSTRIAL)

4.7.3.1.- Descripción del SCOV Semi-industrial

En anteriores fermentaciones la presencia de burbujas en el circuito falseaba las medidas de los sensores, tanto los ópticos, por distorsión de la señal lumínica como la medición de la densidad. La reducción de la sección del conducto no ha sido suficiente para eliminar la presencia de burbujas en el circuito. Por ello, en esta nueva configuración con el fin de evitar la presencia de estas burbujas, se ha instalado un sistema de regulación de presión en el circuito de medida. Como se ha descrito anteriormente en el apartado 2.2.2 Compresibilidad del dióxido de carbono la solubilidad del CO_2 para mezclas etanol-agua al 10% es baja y aumenta de forma pronunciada en relación con la presión, es por ello que a una presión de 3 bar a 298 K la solubilidad del dióxido de carbono es de 0,0002 mientras que para un bar de presión la solubilidad es de 0,001 (Figura 2.9). (Dalmolin, et al., 2006).

Atendiendo a los resultados obtenidos en anteriores fermentaciones, se hace necesaria la instalación de un sistema que mantenga una presión elevada, debido a que en ciertas fases de la fermentación y dependiendo de las condiciones se produce una gran cantidad de CO₂ que dificulta la medida por parte de los sensores. El equipo de regulación de presión instalado pertenece a la marca: *Burkert*®, y está compuesto por los siguientes elementos:

1. Controlador 8605 *Burkert* (Nº 178354)
2. Transmisor de presión *MINI Burkert* tipo 8314, 0-6 Bar (Nº 552954X)
3. Electroválvula Proporcional 2833 R1/4" *Inox 24Vcc Burkert* (Nº 175926). Esta electroválvula presenta una histéresis baja, con alta capacidad de repetición y alta sensibilidad. El sistema de cierre esta realizado en elastómero que permite una alta rapidez de funcionamiento.
4. Caratula/Botonera para 8605 *Burkert* (Nº 667839). Este elemento permite actuar como enlace entre el *FieldPoint* que envía la señal y la electrónica de la electroválvula, que convierte una señal de entrada análoga en una señal modulada de pulsos eléctricos (PWM).
5. Cable 2m. 5 PIN M12 hembra *Burkert* (Nº 438680)

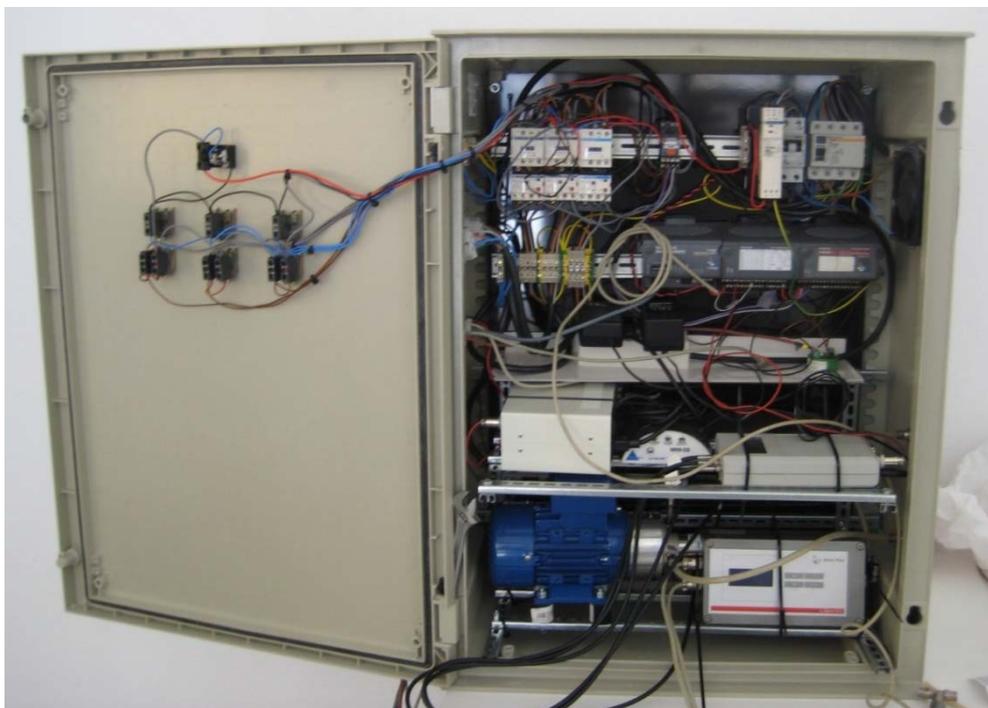


Figura 4.75.- Instalación del SCOV Semi-industrial.

El equipo ha sido adaptado a las condiciones de uso en bodega y se ha diseñado de modo que la instalación solo necesite la conexión de la toma de entrada y la salida del líquido al depósito, como se observa en la figura 4.75 y en la figura 4.76. Para la entrada del mosto al equipo de medida solo es necesaria la instalación de los filtros en el punto de toma de muestras del cual disponen casi todos los depósitos comerciales instalados en bodega, y el retorno puede ser realizado de forma simultánea a la entrada del remontado. La instalación en bodega del sistema de muestreo tiene configuración de plug-in y permite su acople de forma sencilla a cualquier deposito a monitorizar.

El equipo se alimenta mediante corriente trifásica 220/380 VAC, las salidas de remontado y refrigeración están pensadas para conectar la alimentación de las bombas o válvulas a la caja siendo su alimentación y control realizadas a través de los enchufes con alimentación todo o nada.

Para el equipo de control se ha dispuesto un ordenador portátil conectado mediante cable Ethernet que permite alcanzar distancias considerables y poder situarlo en el punto deseado de la bodega, donde el enólogo disponga para su supervisión.

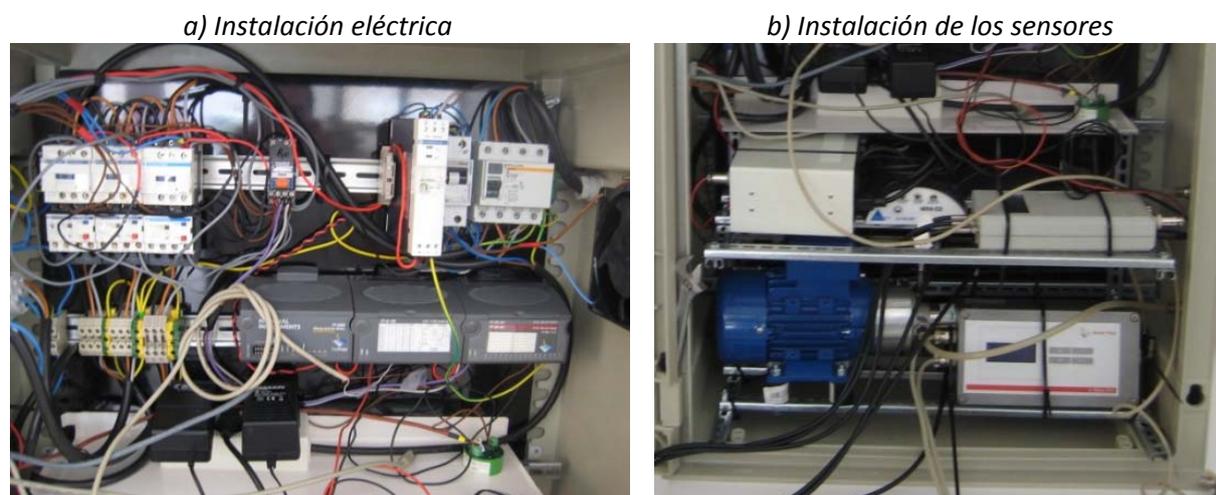


Figura 4.76.- Detalle del SCOV Semi-industrial.

El caudalímetro másico (Emerson) empleado en instalaciones anteriores presentaba un conducto interno en forma de omega lo que favorecía el régimen turbulento del fluido y por tanto la presencia de burbujas, por ello se ha empleado un caudalímetro con un conducto interno en forma de U (Anton Paar). Se realizó la instalación en paralelo para comprobar su funcionamiento en fermentación de forma simultánea y establecer si existen diferencias de funcionamiento en función de su construcción interna.

4.7.3.2.- Parámetros de medida en SCOV Semi-industrial

En las tablas 4.17 y 4.18 se detallan los parámetros de control y medida en línea del SCOV Semi-industrial y los parámetros de medida en laboratorio del SCOV Semi-industrial.

Tabla 4.17.- Parámetros de control y medida en línea del SCOV Semi-industrial.

PARÁMETRO EN LÍNEA	EQUIPO	SEÑAL DE SALIDA	CONEXIÓN CON EL CONTROLADOR	RANGO DE MEDIDA
INPUTS				
Temperatura	Sonda Pt100	4-20 mA	Convertor analógico digital FieldPoint	-25°C – 100°C
Densidad	EMERSON MICROMOTION CMF010M323NM y RFT973F4FMA	4-20 mA	Convertor analógico digital FieldPoint	0,900-1,400 g/cm ³
Caudal	EMERSON MICROMOTION CMF010M323NM y RFT973F4FMA	4-20 mA	Convertor analógico digital FieldPoint	0-98 l/h
Densidad	ANTON PAAR. L-Dens 313	4-20 mA	Convertor analógico digital FieldPoint	Configurable. 0,900-1,400 g/cm ³
Turbidez	Prototipo 3 fibras. Fibra 4mm.	RS-232	Lectura datos RS-232 LabView y FieldPoint	0-4000 NTU
Espectrómetro	Ocean Optics. HR4000 + mini D2	USB	Lectura datos USB a LabView, por librería de Ocean Optics.	200-1100 nm
Presión	Keller PA-21R-30	4-20 mA	Convertor analógico digital FieldPoint	0-30 bar
Presión	Burkert. 8314	4-20 mA	Convertor analógico digital FieldPoint	0-6 bar

Tabla 4.17.- Parámetros de control y medida en línea del SCOV Semi-industrial. Continuación.

PARÁMETRO EN LÍNEA	EQUIPO	SEÑAL DE SALIDA	CONEXIÓN CON EL CONTROLADOR	RANGO DE MEDIDA
INPUTS				
Células de carga	AEP Transducer type TA4 INPUT 2mV	4-20 mA	Convertor analógico digital FieldPoint	0-250 kg
Impedancia	Prototipo 4 y 40MHz	RS-232 y 4-20 mA	Convertor analógico digital FieldPoint	Rango Configurable.
OUTPUTS				
Remontado	Bomba de remontado.	0 ó 24 VDC	Salida digital. FieldPoint	Todo-Nada
Medida	Bomba de medida. Bominox	0 ó 24 VDC	Salida digital. FieldPoint	Todo-Nada
Refrigeración	Electroválvula refrigeración. Genebre	0 ó 24 VDC	Salida digital. FieldPoint	Todo-Nada
Regulador de presión- Electroválvula proporcional	Controlador 8605 Burkert + Electroválvula Proporcional 2833 R-G1/4" Inox 24Vcc Burkert (Nº 175926)	4-20mA	Convertor analógico digital FieldPoint	0-100%

Tabla 4.18.- Parámetros de medida en laboratorio del Prototipo III (SCOV Semi-industrial).

PARÁMETRO LABORATORIO	EQUIPO
° Brix	Refractómetro portable marca Zuzi
Densidad	Aerómetro marca: Alla
Temperatura	Termómetro digital Testo
Espectrómetro	Espectrómetro Perkin Elmer Lambda 2 y centrifuga Thermo CR3i multifunción
Turbidez	Turbidímetro Hanna LP 2000-11
Levaduras	Cámara Burket Microscopio Olympus CX41 (4x,10x y 40x) Cámara para microscopio ImagingSource DFK 21BF04 Firewire (Resolución 640x480) Levaduras

4.7.3.3.- SCADA del SCOV Semi-industrial

Dado que existe un elemento nuevo de control como es la regulación de presión, el sistema realiza el funcionamiento con la apertura de la válvula al 100% durante 5 segundos para permitir la limpieza del circuito y elimina las burbujas que se hayan podido generar en el conducto durante el periodo de espera (por defecto 10 minutos). Una vez transcurrida la limpieza del circuito la electroválvula se va cerrando proporcionalmente en función del tiempo deseado de medida (por defecto 30 segundos), de acuerdo a la siguiente función:

$$y = 100 * \frac{(t-5)-(x-5)}{t-5}$$

Ecuación 4.8.- Función de cierre de electroválvula de control de presión.

x= tiempo transcurrido desde el inicio de la medida.
y=% de apertura de la electroválvula. Si y>100 entonces y=100

Durante el periodo de espera entre medidas, la electroválvula permanece cerrada para evitar la producción de burbujas dentro de los sensores y de este modo poder observar la medida instantánea del mismo con el valor real del mosto. Los valores de los sensores serán guardados cuando la presión del circuito alcance los valores deseados durante el cierre de la electroválvula, los valores a guardar serán los obtenidos de la media móvil calculada una vez alcanzadas las presiones deseadas para el guardado automático de los datos.

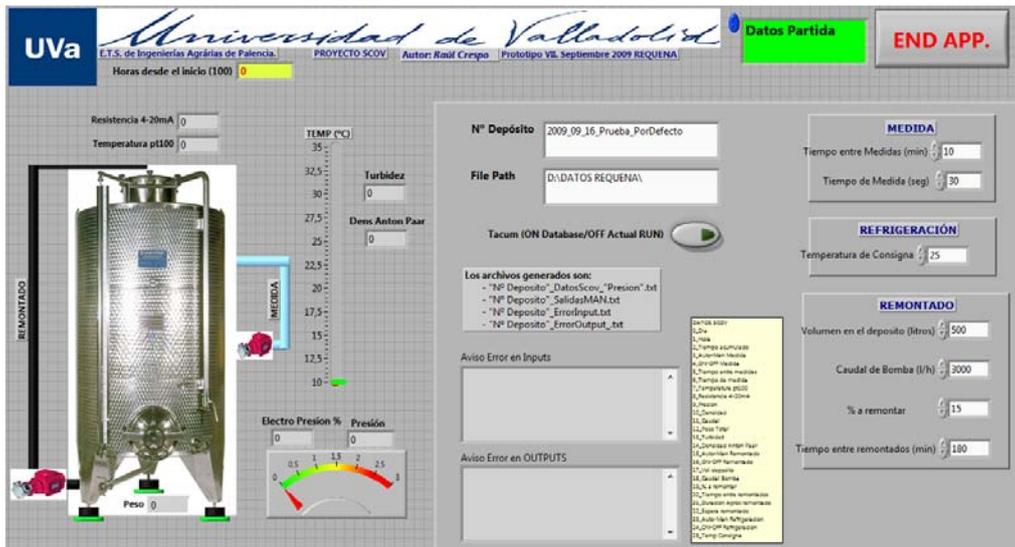


Figura 4.77.- Panel frontal de inicio del programa creado en LabView para el SCOV Semi-industrial.

La programación se ha realizado de forma estructurada con un bloque de programación VI principal que realiza llamadas a otros bloques secundarios SubVI, y estos bloques a su vez son llamados entre ellos. Esta configuración se puede observar en la figura 4.78, para obtener los paneles de control de las figuras 4.77, 4.79 y 4.80.

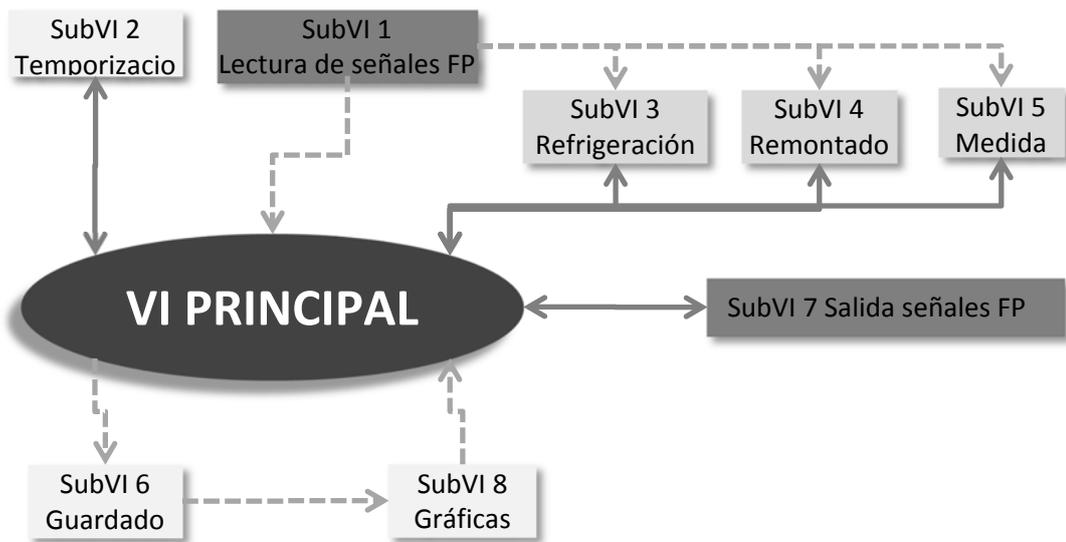


Figura 4.78.- Estructura de la programación de programa LabView del SCOV Semi-industrial.

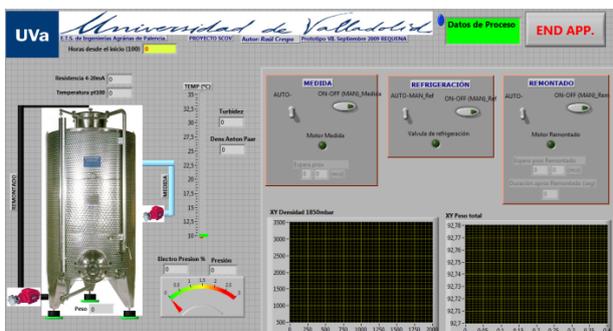


Figura 4.79.- Panel frontal de control del programa creado en LabView para el SCOV Semi-industrial.



Figura 4.80.- Panel frontal de visualización de históricos del programa creado en LabView para el SCOV Semi-industria).

4.7.3.4.- Conclusiones del SCOV Semi-industrial

El sistema de muestreo III o SCOV Semi-industrial permite validar cada una de las técnicas de media seleccionadas para su comparación con los valores obtenidos mediante el método de referencia. El sistema permite la adaptación a cualquier tipo de depósito y su funcionamiento en condiciones enológicas reales, permitiendo la captura de datos de los sensores y la actuación sobre refrigeración y remontado del depósito de forma automática.

La presurización del circuito permite el correcto funcionamiento de los sensores por la reducción de burbujas en el fluido, y de forma accesoria junto con las válvulas de retención permite que el sistema de muestreo se encuentre a una mayor distancia del depósito. El sistema de filtros y limpieza no interfiere con el depósito y el mantenimiento durante la fermentación es casi inexistente.

4.7.4.- SISTEMA DE MUESTREO DE LABORATORIO O SISTEMA DE PRUEBAS DE SENSOR EIS

4.7.4.1.- Descripción del sistema de pruebas de sensor EIS

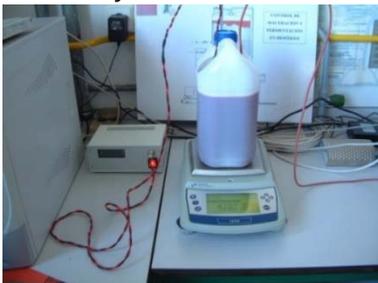
El desarrollo de un sensor basado en la característica eléctrica que presentan los mostos en fermentación basado en la impedancia ha necesitado de pruebas previas para depurar su funcionamiento en la instalación observada en la figura 4.81 y poder así incorporarlo al equipo de medida global que ha sido implementado en el sistema de muestreo III.

Las fermentaciones se han realizado en mostos sin presencia de hollejos ni otros restos del despalillado, en condiciones de laboratorio con ambiente controlado de temperatura y humedad para evaluar la viabilidad de realizar mediciones de CO₂ y levaduras basadas en las propiedades eléctricas del mosto. Para ello se ha medido en línea la temperatura, como factor con una influencia significativa en los valores de resistencia, peso e impedancia eléctrica.

a) Instalación de pruebas



b) Microvinificación de hasta 4 litros



c) Transductor y sensor resistivo



Figura 4.81.- Instalación para pruebas del sensor de impedancia.

En la tablas 4.19 se detallan los parámetros de medida del sistema de muestreo de laboratorio.

Tabla 4.19.- Parámetros de medida del sistema de muestreo de laboratorio.

PARÁMETRO EN LÍNEA	EQUIPO	OTROS
Temperatura	Sonda Pt100	4-20 mA -25°C – 100°C
Resistencia	Prototipo resistivo 4kHz	RS232
Balanza de precisión	Denver Instruments P-6001	RS232 (max=6000 gr, d=0,10 gr)

PARÁMETRO LABORATORIO	EQUIPO	OTROS
Otros	Refractómetro portable marca Zuzi	
Densidad	Aerómetro marca: Alla	
Levaduras	Cámara Burket Microscopio Olympus CX41 (4x,10x y 40x)	
	Cámara para microscopio	ImagingSource DFK 21BF04 Firewire (Resolución 640x480)

4.7.4.2.- SCADA del sistema de pruebas de sensor EIS

La aplicación desarrollada (Figura 4.82) sirve para monitorizar los parámetros a correlacionar y establecer una función que relacione impedancia eléctrica con la liberación de dióxido de carbono corregida con la temperatura. No ha sido necesario el control de la temperatura ya que para estas pruebas era deseado el efecto que genera la variabilidad de temperaturas en la impedancia.

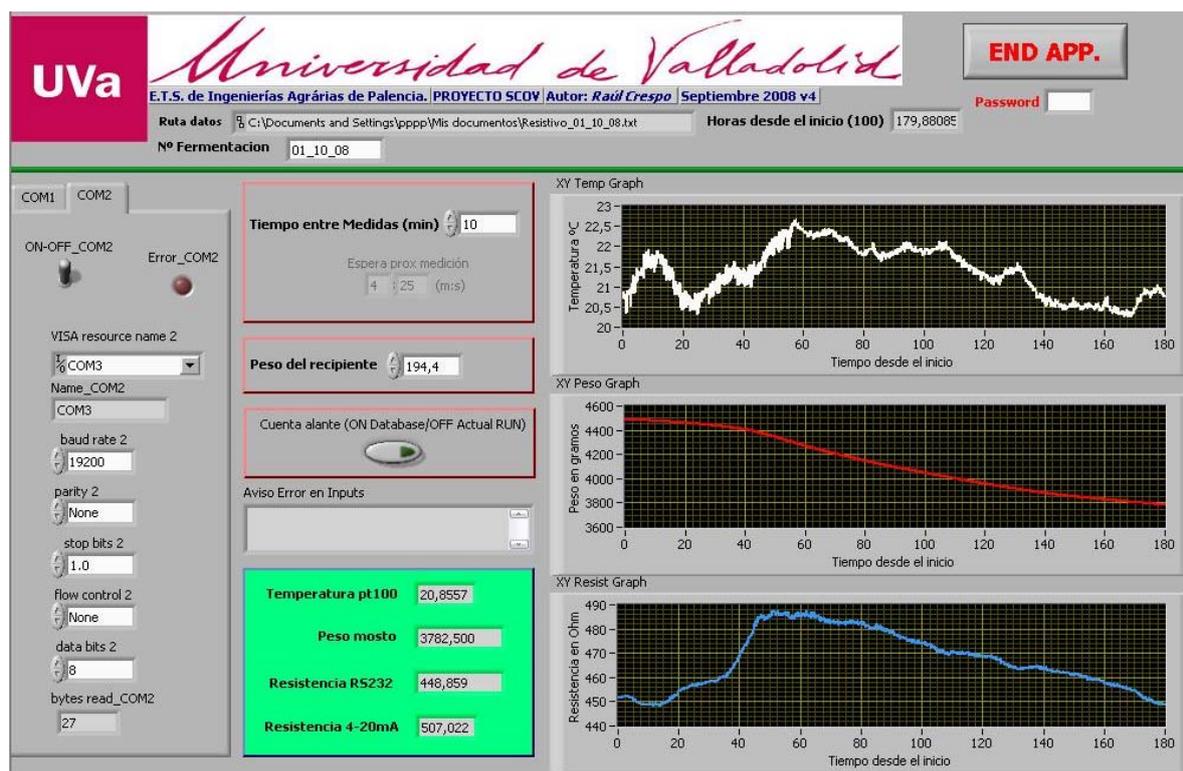


Figura 4.82.- Panel frontal de monitorización del programa creado en LabView para el sistema de pruebas.

4.8.- CUADRO DE FERMENTACIONES, SISTEMAS DE MUESTRO Y SENSORES EMPLEADOS

Tabla 4.20.- Cuadro resumen de fermentaciones y equipos de muestreo empleados

CUADRO RESUMEN DE FERMENTACIONES Y EQUIPOS DE MUESTRO EMPLEADOS	TIPO DE MOSTO (1)	VOLUMEN DE FERMENTACIÓN (litro)	ANÁLISIS ON-LINE													ANÁLISIS OFF-LINE						
			TEMPERATURA	CAUDAL	PRESIÓN	DENSIDAD	ESPECTRÓMETRO HR400	TURBIDEZ	IMPEDANCIA ELÉCTRICA	PESO	DENSIDAD	ESPECTROMETRO	PERKIN ELMER	TURBIDEZ	HANNA LP-2000	LEVADADURAS	OTROS					
			PT100 EMERSON MICROMOTION BURKET	EMERSON MICROMOTION ANTON PAAR	IPT	IC	NTU	TURBIDÍMETRO 4 HILOS	TURBIDÍMETRO 3 HILOS FIBRAS 2mm	TURBIDÍMETRO 3 HILOS FIBRAS 5 mm	40 MHz	4 MHz. Puerto serie	4 MHz. Puerto USB	Balanza	CELULAS DE CARGA	AEROMETRO	IPT	IC	NTU			
2006-07_SCOV	M1 T	100																				
2006-08_SCOV	M1 T	100																				
2006-09_SCOV	M1 T	100																				
2006-11_SCOV	M3 T	100																				
2006-12_SCOV	M3+M4 T+B	40+50																				
2007-05-10_SCOV	M3 T	75																				
2007-05-18_SCOV	M4 B	50																				
2007-10-09_SCOV	M2 T	75																				
2007-10-18_SCOV	M2 T	75																				
2007-12-14_SCOV	M3 T	100																				
2008-02-06_RESIST	M4 B	5																				
2008-02-21_RESIST	M4 B	5																				
2008-03-11_RESIST	M4 B	5																				
2008-07-01_RESIST	M4 B	5																				
2008-07-14_RESIST	M4 B	5																				
2008-07-25_RESIST	M4 B	5																				
2008-08-26_SCOV MQ1	M1 M	250																				
2008-09-03_SCOV MQ2	M1 M	250																				
2008-09-15_SCOV EE3	M1 G	400																				
2008-09-20_SCOV ER4	M1 C	435																				
2008-10-01_RESIST	M4 B	5																				
2008-10-02_SCOV ER5	M1 G	500																				
2008-10-20_SCOV	M1 T	100																				
2008-11-04_SCOV	M1 T	100																				
2009-02-23_SCOV	M3 T	115																				
2009-03-05_SCOV	M3 T	115																				
2009-09-17_SCOV REQ Cabernet	M1 C	450																				
2009-10-05_SCOV REQ Graciano	M1 G	500																				

(1) Tipo de mosto: MOSTO | VARIEDAD DE UVA

Mosto. M1: Mostos recolectados de uvas recolectadas. M2: Mostos procedentes de uvas almacenadas en refrigeración.

M3: Mostos procedentes de uvas almacenadas en congelación a -20°C. M4: Mostos filtrados congelados a -20°C.

Variiedad de uva. T: Tempranillo (D.O. Cigales). C: Caubernet Sauvignon (D.O. Utiel-Requena), M: Merlot(D.O. Utiel-Requena),

G: Graciano (D.O. Utiel-Requena). B: Bobal (D.O. Utiel-Requena).

Tabla 4.21.- Cronograma de fermentaciones y equipos de muestreo empleados

FECHA	TAREAS	FERMENTACIONES	SCOV (Nº)	Resistivo (Nº)	CIRCUITO	PVC Ø:32mm	Poliamida Ø:8mm	Presurizado	DENSIDAD	Micromotion	Anton Paar	ESPECTROMETRIA	Peak Plastico Labview	Peak AISI 316 Labview	Peak AISI 316 OOptics	TURBIDEZ	4 hilos RS232	3 hilos fibras A 020mA	3 hilos fibras B	RESISTENCIA	4kHz RS232	40kHz RS232	40kHz 4-20mA	CONTROL	Fuzzy	Clásico				
2006	07		1																											
	08		1																											
	09		1																											
	10																													
	11			1																										
	12			1																										
2007	01																													
	02																													
	03																													
	04																													
	05			2																										
	06																													
	07																													
	08																													
	09																													
	10			2																										
	11																													
	12			1																										
2008	01																													
	02				2																									
	03				1																									
	04																													
	05																													
	06																													
	07				3																									
	08			1																										
	09			2																										
	10			2	1																									
	11			1																										
	12																													
2009	01																													
	02			1																										
	03			1																										
	04																													
	05																													
	06																													
	07																													
	08																													
	09			1																										
	10			1																										
	11																													
	12																													

4.9.- METODOLOGÍA ESTADÍSTICA (Fundamentos del análisis estadístico)

La comprobación de las medidas entre equipos de laboratorio y equipos de medida en línea ha de ser realizada en condiciones enológicas y de este modo poder contrastar los resultados experimentales de los sensores con los datos obtenidos mediante los análisis realizados mediante la aplicación de métodos oficiales. No obstante surge la necesidad de establecer un método de comparación para poder afirmar la idoneidad de la media por medio de sistema en línea, el problema de la comparación viene derivado por la asincronicidad de los datos. El análisis de los parámetros mediante la aplicación de métodos oficiales hace que como máximo se puedan obtener cuatro medidas a lo largo de un día durante la fermentación, mientras que los equipos instalados permiten la toma de datos instantánea.

La representatividad de un equipo de medición en continuo nos permite apreciar aspectos relevantes en la evolución de la fermentación, como puede ser la evolución de la turbidez en los remontados, las posibles paradas fermentativas... es por ello que se hace necesario obtener la mayor información posible de estos datos por lo que la comprobación de datos uno a uno no es viable ya que quedaría falseada por posibles cambios en la variable entre estos puntos. Para ello a lo largo de este apartado se van a describir las técnicas empleadas en la comparación de datos, como proceso metodológico a realizar para poder concluir en la idoneidad del sistema de media en línea o una desviación con respecto al método oficial que nos haga descartar la aceptación del sensor.

Se ha empleado diferente software estadístico para el análisis de datos. El uso de este conjunto de programas ha permitido combinar una amplia gama de procedimientos analíticos con análisis gráficos para proporcionar la información necesaria a la hora de comprobar las medidas. (Crawley, 2007, Sá, 2007, Adler, 2009, Moore, 2012)

Los programas empleados han sido:

- SYSTAT 13 (Systat Software, Inc.Chicago, USA), como herramienta de análisis estadístico que Incluye funciones estadísticas avanzadas, capaces de proporcionar rigurosos análisis, y al mismo tiempo ofrece un interface muy intuitivo, estructurado en tres ventanas diferentes:
 - Editor de datos: Permite visualizar los datos y las variables. Recoge todos los menús para trabajar con los datos y realizar los análisis estadísticos.
 - Visor de resultados: Ventana de visualización de los resultados del método implementado.
 - Editor de sintaxis: Esta ventana permite trabajar con sintaxis del tipo SPSS generada al realizar un cálculo, implementar un método, dibujar un gráfico,....
- STATGRAPHICS CENTURION XVI (Statpoint Technologies, Inc. Virginia, USA), que permite realizar análisis estadísticos de una forma más sencilla y por tanto se ha usado indistintamente con el SYSTAT.
- TableCurve 2D 5.01 (Systat Software, Inc.Chicago, USA), es el paquete empleado para el ajuste de curvas lineales y no lineales. El programa funciona de una forma automatizada buscando el mejor ajuste entre 3665 curvas para posteriormente exponer los datos y que una vez seleccionado el modelo a ajustar presente los análisis oportunos para establecer su validez.
- TableCurve 3D 4.0 (Systat Software, Inc.Chicago, USA), permite el ajuste lineal y no lineal de datos con tres dimensiones.
- SIGMAPLOT 12.0 (Systat Software, Inc.Chicago, USA), es un software diseñado específicamente para la representación gráfica y en menor medida el análisis de datos.

4.9.1.- CALIBRACIÓN

La aplicación métodos analíticos contempla una etapa de calibración analítica. En esta etapa se relaciona la respuesta instrumental con la propiedad que se está buscando, normalmente mediante un modelo de línea recta. Es importante destacar que en medidas de parámetros físico-químicos el concepto de calibración tiene un doble significado, ya que además de la calibración analítica, existe la calibración instrumental, en la cual se expresa el valor conocido proporcionado por un patrón en la misma magnitud que mide el instrumento que se está calibrando (Webster, 1998).

El problema de la calibración analítica se reducirá a encontrar las estimaciones de los coeficientes de la función de calibrado y a asegurar que la recta encontrada se ajusta correctamente a los puntos experimentales obtenidos mediante la medida de un patrón con una incertidumbre muy baja, para de este modo asegurar que no existe una falta de ajuste. El método universalmente empleado para encontrar los coeficientes de la función de calibrado es el método de mínimos cuadrados. Este método determina la recta de calibrado que haga que la suma de los cuadrados de las distancias verticales entre cada punto experimental y la recta de calibrado sea mínima. A la distancia vertical entre cada punto experimental y la recta de calibrado se le conoce como residual. (Kalivas, et al., 2009)

$$\bar{y} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 \cdot \bar{x} \quad \text{Ecuación 4.9.- Recta de calibrado.}$$

$$\hat{\beta}_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{Ecuación 4.10.- Estimador de la pendiente de la recta de calibrado}$$

$$\hat{\beta}_0 = \bar{y} - \hat{\beta}_1 \cdot \bar{x} \quad \text{Ecuación 4.11.- Estimador de la ordenada en origen de la recta de calibrado.}$$

Donde x e y corresponden, respectivamente, al valor medio de las coordenadas x e y de los n puntos experimentales.

A pesar de ser el método de calibración más ampliamente utilizado, rigurosamente sólo se emplea el método de mínimos cuadrados si se cumplen las siguientes condiciones (Maroto, et al., 2001):

- La incertidumbre asociada a la respuesta instrumental de cada punto experimental ha de ser mucho mayor que la incertidumbre asociada al correspondiente valor de medida.
- La incertidumbre asociada a la respuesta instrumental (estimable por ejemplo mediante repeticiones) debe tener un valor constante a lo largo de todo el intervalo de linealidad (lo que se conoce como homoscedasticidad).
- Los errores aleatorios asociados a la respuesta instrumental deben ser mutuamente independientes.

Los desvíos estándar en los parámetros β_0 y β_1 se calculan con las siguientes ecuaciones:

$$S_{y/x} = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}{n - 2} \quad \text{Ecuación 4.12.- Desvío estándar de los residuos de la recta de calibrado.}$$

$$S_{\hat{\beta}_0} = S_{y/x} \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{Ecuación 4.13.- Desvío estándar del parámetro } \hat{\beta}_0.$$

$$S_{\hat{\beta}_1} = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{Ecuación 4.14.- Desvío estándar del parámetro } \hat{\beta}_1.$$

La validación de un modelo se suele llevar a cabo mediante la comprobación del coeficiente de determinación (r^2), este coeficiente es el cuadrado del coeficiente de correlación (r):

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 - \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad \text{Ecuación 4.15.- Coeficiente de correlación de la recta de calibrado.}$$

El coeficiente de determinación nos proporciona la correlación entre las variables x e y . Este valor se encuentra siempre comprendido entre -1 y 1. Tradicionalmente se ha considerado que un valor de r^2 superior a 0,99 parece garantizar la bondad del ajuste de los puntos experimentales a la recta de calibrado.

Frecuentemente al hablar de correlación se interpreta como correlación lineal. Sin embargo, un coeficiente de correlación cercano a 0 no necesariamente implica que no hay relación entre las dos variables x , simplemente debemos interpretarle como que la relación existente entre ambas variables no se adapta al modelo propuesto (lineal). Del mismo modo, un coeficiente de determinación elevado no implica necesariamente un buen ajuste de los puntos experimentales a la recta de calibrado (Miller y Miller, 2010).

El coeficiente de determinación es, por tanto, una herramienta para determinar, de forma preliminar, la linealidad de la recta de calibrado y el grado de ajuste de los puntos experimentales a la misma, pero no debería ser la única herramienta a emplear para definir la bondad del ajuste. La utilización del coeficiente de determinación, junto con un análisis de los valores residuales, aporta una información conjunta para determinar la validez del modelo aplicado. Para poder considerar que un modelo de línea recta es válido se debe observar que:

- El número de residuales positivos es aproximadamente igual al número de residuales negativos.
- Los residuales están distribuidos aleatoriamente.
- Los residuales tienen todos aproximadamente los mismos valores absolutos.
- Los residuales no muestran tendencias.

No obstante se ha de tener en cuenta que pueden aparecer puntos discrepantes que se definen como un valor extremo que sobresale del resto de valores de un conjunto de datos. Aunque no todos los puntos discrepantes afectan de igual manera a la recta de calibrado (tienen mucha más influencia los puntos discrepantes situados en los extremos que los situados en el centro del intervalo), su presencia suele afectar a la estimación de los coeficientes de regresión, y por tanto, una vez confirmada su presencia, se deberían eliminar. El gráfico de residuales puede indicar la presencia de algún punto discrepante, y este se podría confirmar mediante la utilización de alguna prueba estadística, como por ejemplo la prueba de Cook (Kegel, 1996).

Un resultado no es tal si no está acompañado por su correspondiente nivel de incertidumbre. Para informar de un valor cualquiera x medido (x_i) con su incertidumbre asociada, y establecer su número correcto de cifras significativas, es necesario calcular el error estándar (S_{x_i}) en la determinación predicha, lo cual se lleva a cabo mediante la siguiente expresión:

$$x_i = \frac{(y_i - \hat{\beta}_0)}{\hat{\beta}_1}$$

$$S(x_i) = \frac{S_{y/x}}{\hat{\beta}_1} \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_i - \bar{y})^2}{\hat{\beta}_1^2 \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

$$= \frac{S_{y/x}}{\hat{\beta}_1} \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(x_i - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

Ecuación 4.16.- Error estándar en la determinación predicha.

Donde $S_{y/x}$ es el desvío estándar de los residuos de la regresión, $\hat{\beta}_1$ es la pendiente de la recta de regresión, m es el número de réplicas de la muestra incógnita, n es el número total de patrones de calibrado, y_i es el promedio de las respuestas de las réplicas de la incógnita e \bar{y} es el promedio de las respuestas de los patrones de calibrado.

La ecuación es responsable de que la incertidumbre en la predicción dependa de cada muestra y no de la calibración en forma global, ya que para cada muestra incógnita hay un valor predicho de la concentración (x_i) y por lo tanto un valor asociado del desvío estándar $S(x_i)$. La forma de la ecuación proviene de un análisis de la propagación de las distintas fuentes de error a la concentración predicha. Puede demostrarse que hay dos fuentes principales de incertidumbre, la señal medida para la muestra incógnita y las señales medidas para las muestras de calibrado.

Para reducir al máximo el error estándar es necesario reducir el término influenciado por la distancia entre x_i y \bar{x} , siempre que $x_i = \bar{x}$ se puede establecer que el método posee su máxima precisión. Otra consideración es que el efecto de la calibración sobre el error de predicción será menor si $n > m$, es decir cuando el número de patrones de calibrado es superior al de réplicas empleadas para predecir.

Los valores significativos de un método analítico se utilizan regularmente con el propósito de calificar un determinado método y comparar sus propiedades analíticas con las previstas por otras técnicas. (International Standardization Organization, 1994, Lipták, 2003, Kalivas, et al., 2009, Weiss y Weiss, 2010)

4.9.2.- REGRESIÓN LINEAL COMO HERRAMIENTA PARA LA COMPARACIÓN DE MEDIDAS

El problema de la comparación de métodos se puede exponer como la comparación de parejas de valores que idealmente serían iguales y donde existe una desviación de la situación ideal de medidas iguales en un contexto estadístico y con un cierto nivel de confianza. Para evaluar la equivalencia de los resultados obtenidos por dos métodos o técnicas analíticas, que pueden o no diferir en el fundamento teórico de medida, se ha de asignar un método de referencia que ocupará la variable observada.

El método B representa aquel cuya exactitud se desea verificar por contrastación con el método de referencia A, y por lo tanto, ocupa el papel de la variable a predecir Y . La equivalencia de los resultados emitidos por A y B debe traducirse en sendos estimados de los errores sistemáticos proporcional y constante. Es por ello que la recta puede considerarse como la respuesta intuitiva del problema de la comparación de métodos. (Valcárcel, 1999, Walpole, et al., 2006)

$$Y_i = \alpha + \beta \cdot X_i + e_i$$

Ecuación 4.17.- Modelo de regresión lineal simplificada.

Suposiciones del modelo:

- a) La variable X es no aleatoria y se supone que ha sido medida con la mejor precisión posible. Sin embargo hay algunas situaciones donde también se supone que X es aleatoria.
- b) Los errores e_i son variables aleatorias con media 0 y varianza constante σ^2 .
- c) Los errores e_i y e_j ($i \neq j = 1, \dots, n$) son independientes entre sí. Es decir, $\text{Cov}(e_i, e_j) = 0$. Como en la ecuación del modelo solamente los e_i son aleatorios entonces las Y_i deben tener también varianza constante σ^2 y deben ser independientes por parejas

En este contexto α aportaría el estimado del error sistemático constante; mientras que β aportaría el estimado del error sistemático proporcional. Se concluye que ambos métodos son equivalentes si, β_0 es estadísticamente igual a cero, y solo existe relación con el método de medida de referencia X_i , y además β es estadísticamente igual a 1. La recta asumiría la forma $Y = X$. Este caso particular se conoce como la recta de identidad.

Para dar respuesta al problema de la comparación de métodos, se conduce el diseño experimental siguiente: se realizan muestras simultáneas con repeticiones mediante ambos métodos y se minimiza el error debido a la calibración del método de referencia. Las series de valores resultantes se someten a un procedimiento estadístico especificado y se espera que este procedimiento estadístico devuelva estimados exactos de α y β .

Si se toma el valor esperado de Y_i , para el valor X_i de X entonces se obtiene la esperanza (o media) condicional de Y . Los parámetros α y β deben ser estimados en base a la muestra tomada. El método más usado para hacer esta estimación es el de los cuadrados mínimos. La idea es minimizar la suma de los cuadrados de los errores e_i , con respecto a α y β . Es decir,

$$\hat{y} = \hat{\alpha} + \hat{\beta} \cdot x$$

Ecuación 4.18.- Línea de regresión estimada o la línea ajustada por mínimos cuadrados.

La pendiente $\hat{\beta}$ indica el cambio promedio en la variable de respuesta cuando la variable predictora aumenta en una unidad adicional. El valor $\hat{\alpha}$ indica el valor promedio de la variable de respuesta cuando la variable predictor vale 0. Sin embargo carece de interpretación práctica si es irrazonable pensar que el rango de valores de x incluye a cero.

Una vez que se ajusta la línea de regresión, el error aleatorio se vuelve un valor observado y es llamado residual, el cual es representado por r_i o por \hat{e}_i . Los residuales $r_i = y_i - \hat{y}_i$ son las desviaciones de los valores observados de la variable respuesta con respecto a la línea de regresión. Representan los errores aleatorios observados.

A efecto de realizar una inferencia en la regresión se requiere asumir que los errores e_i se distribuyen en forma normal e independientemente con media 0 y varianza constante σ^2 . En consecuencia, también las y_i se distribuyen normalmente con media $\hat{\alpha} + \hat{\beta} \cdot x_i$ y varianza σ^2 .

Para completar la comparación de métodos mediante regresión lineal se realizó un análisis de varianza, también llamado ANOVA, que informa sobre la existencia o no de relación significativa entre las variables. El estadístico F permite contrastar la hipótesis nula de que el valor poblacional de R es cero, lo que equivale a contrastar la hipótesis de que la pendiente de la recta de regresión vale cero. El nivel crítico (p -valor) indica la existencia o no de relación lineal entre variables y para ello se analiza la probabilidad del valor poblacional de R en la muestra. Si la probabilidad es distinta de 0,000, lo que implica que R es mayor que cero y entonces ambas variables están linealmente relacionadas.

A la hora de comparar dos métodos de medida se puede exponer como la comparación de parejas de valores que idealmente serían iguales, y donde existe una desviación de la situación ideal de medidas iguales, en un contexto estadístico y con un cierto nivel de confianza. No obstante el empleo de métodos automatizados en la toma de datos para el método a validar y el reducido número de datos del método de referencia hace que existan dos muestras despareadas en las que no es posible realizar una comparación directa mediante el empleo del modelo de regresión lineal ajustada por mínimos cuadrados.

Existen numerosas técnicas de preparación de datos para permitir la comparación de ambos métodos en muestras despareadas y con diferente número de valores que consisten en analizar los datos independientemente para luego extraer la información de las variables que permita su comparación, las principales técnicas de preparación de datos para la comparación de los mismos usadas en esta tesis serán expuestas en el siguiente epígrafe.

No obstante, es necesario citar una técnica aparecida en los últimos años que permite la comparación de datos despareados pero que por su gran necesidad de computación y por encontrarse en uso incipiente en comparación de métodos de media, se descarta su uso para validar los métodos de media desarrollados en la presente tesis con los métodos oficiales establecidos como referencia por las normas. Esta técnica se denomina regresión estadística asíncrona (SAR: Statistical Asynchronous Regression) y es una técnica para determinar la relación existente entre dos cantidades variables en el tiempo y que presentan diferentes puntos de medición a lo largo del análisis, esta técnica ha sido desarrollada por T.P. O'Brien para la medida de flujo de electrones en satélites en órbita geosíncrona. (O'Brien, et al., 2001)

4.9.3.- MÉTODOS DE SUAVIZADO SPLINE Y SMOOTHING

La diferencia existente entre el número de muestras analizadas mediante el método de referencia y del método a validar hace necesaria la aplicación de técnicas de interpolación y de técnicas de suavizado para poder obtener un mismo número de puntos pareados entre los cuales realizar la comprobación. De este modo se mantiene toda la información obtenida con el sensor de mediada en línea y evitamos la pérdida de información causado por un análisis de puntos poco exhaustivo.

Para el método de referencia se emplean métodos de medida manual que imposibilitan la realización de un muestreo más exhaustivo (Figura 4.83), mientras que mediante el método de medida en línea o método a validar se obtienen medidas instantáneas (Figura 4.84), lo que hace que se presente una cierta oscilación de los valores debida a la precisión de la medida y a la propia concepción teórica del sensor.

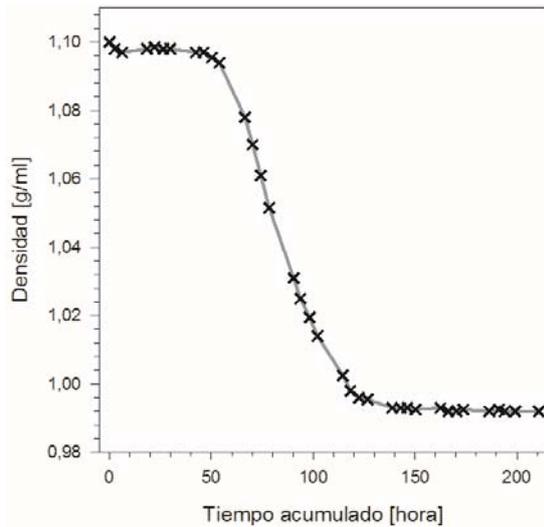


Figura 4.83.- Valores tomados en fermentación alcohólica realizada mediante el método de referencia.

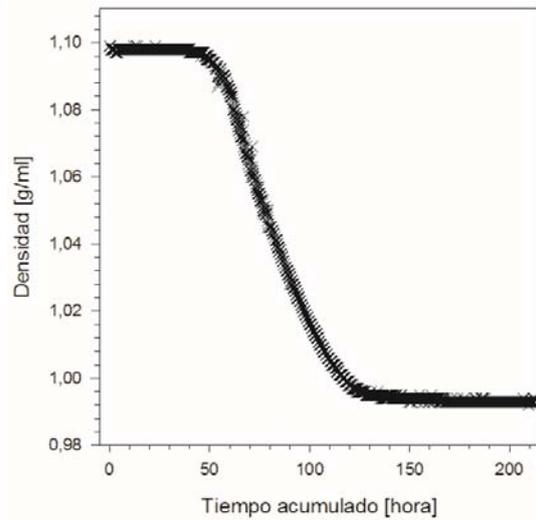


Figura 4.84.- Valores tomados en fermentación alcohólica mediante el método a validar (caudalímetro másico).

La obtención de ecuaciones representativas de tendencia de datos para luego realizar la comparación presenta multitud de inconvenientes a parte de la pérdida de información y de errores arrastrados a la hora de la realización de los ajustes, es por ello que las técnicas de interpolación permiten realizar la extracción de datos de ambos métodos.

La idea de la interpolación es poder estimar $f(x)$ para un x arbitrario, a partir de la construcción de una curva o superficie que une los puntos donde se han realizado las mediciones y cuyo valor se conoce. Se asume que el punto arbitrario x se encuentra dentro de los límites de medición, en caso contrario se llamaría extrapolación. Existe un gran número de métodos de interpolación, incluyendo la interpolación lineal, polinomial, spline, ... (Cleveland y Loader, 1996, Eubank, 1999). La mayoría de algoritmos comienzan con un punto cercano $f(x_i)$, y poco a poco van aplicando correcciones más pequeñas a medida que la información de valores $f(x_i)$ más distantes es incorporada. Si la función tiene un comportamiento suave, la última corrección sería la más pequeña y puede ser utilizada para estimar un límite a rango de error.

La interpolación local, usando un número finito de observaciones genera valores interpolados $f(x)$ que, en general, no tienen continuidad en su primera o siguientes derivadas. Esto se debe a que, cuando el valor interpolado en x cruza uno de los puntos disponibles x_i , el procedimiento de interpolación cambia el grupo de vecinos próximos, lo que puede generar una discontinuidad en la función de interpolación en ese punto.

Para el caso de los datos a tratar se dispone de una gran cantidad de datos relativos al método de medida a comprobar, mientras que existe otro conjunto de datos que posee un número reducido de lecturas. Las técnicas de interpolación polinómicas dan lugar en general a puntos interpolados que presentan grandes oscilaciones. La interpolación spline desempeña un papel fundamental en el tratamiento de este tipo de problemas. (Simonoff, 1996)

Los polinomios de grado elevado pueden presentar grandes oscilaciones, lo que hace que un polinomio pueda coincidir con una función en muchos puntos y que, aunque dos de ellos estén muy próximos, en puntos entre estos dos el valor del polinomio diste mucho del de la función. Por el contrario para los polinomios de grado bajo no se dan tales oscilaciones, pero el ajuste es más deficiente. (Simonoff, 1996)

Tras la comprobación del ajuste de curvas a los datos obtenidos, mediante el uso de técnicas de interpolación con el programa Tablecurve 2D en los datos de densidad tomados mediante el método de referencia, se ha determinado como ajuste óptimo el empleo de ajustes mediante spline cúbico. Se parte de un conjunto de puntos limitados por los análisis a realizar y se pretende obtener un conjunto de puntos con un número mayor que permita compararle con el método a validar, el ajuste obtenido se presenta con un buen compromiso para evitar la pérdida de información obtenida. El spline cúbico ($k=3$) es el spline más empleado, debido a que proporciona un excelente ajuste a los puntos tabulados y su cálculo no es excesivamente complejo. El objetivo en los trazadores cúbicos es obtener un polinomio de tercer grado para cada intervalo entre los nodos expresado en la siguiente ecuación. (Chapra, et al., 2009)

$$f_i(x) = a_i x^3 + b_i x^2 + c_i x + d_i$$

Ecuación 4.19.- Polinomio de tercer grado para cada intervalo entre los nodos.

En la figura 4.85 se puede observar la interpolación mediante un spline cúbico de los valores medidos de densidad en una fermentación alcohólica realizada. Se parte de 71 mediciones realizadas en laboratorio desde un tiempo de fermentación de 0 a 210,81 horas para obtener 1000 valores de 0 a 210 horas. Esta generación de datos nos permitirá poder comparar estos valores obtenidos mediante el método de referencia con los valores obtenidos mediante la captura continua del sensor. La realización de la extrapolación de valores se ha realizado con un R^2 de 0,999983 y un error estándar de 0,00020015 con lo que la pérdida de información de los valores de densidad tomada manualmente en relación con los valores generados es mínima.

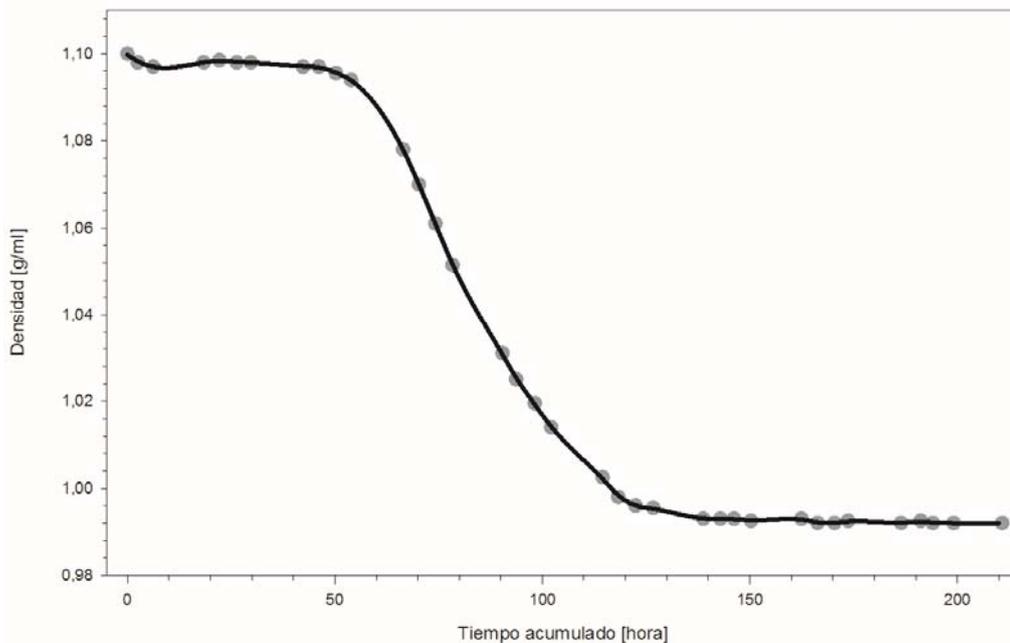


Figura 4.85.- Interpolación mediante Spline cúbico (recta negra) de los valores medidos de densidad mediante el método de referencia (puntos grises) en una fermentación alcohólica realizada. Condiciones finales: $x_i=0$, $x_f=210$, $n=1000$ | Condiciones iniciales: $x_i=0$, $x_f=210,81$ $n=71$ | $R^2=0,999983$ | $SE=0,00020015$

El empleo de la técnica de spline cúbico se emplea para la extrapolación de valores tomados mediante el método de referencia, donde tenemos un número limitado de valores. El método a validar, es decir, la medida realizada mediante los sensores incorporados, hace que se obtenga un elevado número de valores del parámetro lo cual impide su comparación directa con los valores del método de referencia. Estos valores obtenidos por los sensores que no han sido tratados previamente mediante el software de captura requieren de una extracción controlada de valores pareados con el intervalo obtenido de medidas de referencia.

El empleo de spline cúbico para la extracción de los valores obtenidos por los sensores no presenta un buen compromiso con la información obtenida de las fermentaciones y causa una pérdida de representatividad del proceso, por lo que se hace necesario el empleo de otras técnicas capaces de captar el patrón de datos. Para evitar esta pérdida de información se emplean técnicas de suavizado o smoothing. En estadística las técnicas de smoothing sirven para crear una función que permita la obtención de un patrón de datos, permitiendo obviar aquellos datos que provocan ruido. Al realizar una reducción del número de datos para encontrar el patrón, se ha de tener en cuenta el peso que los datos adyacentes tienen en los datos cercanos. (Simonoff, 1996). Para el caso particular de los datos tomados existen tres métodos principales que se adaptan al suavizado pretendido para la posterior extracción de datos.

1. FFT (Fast Fourier Transform): Consiste en un algoritmo que permite calcular la transformada discreta de Fourier y su inversa (Figura 4.86). Se descompone una secuencia de datos en componentes de frecuencias diferentes. (Eubank, 1999, Prautzsch, et al., 2005)
2. LOESS / LOWESS (Local Regresión / Locally Weighted Scatterplot Smoothing): Conocido como regresión polinómica ponderada (Figura 4.87). En cada punto del conjunto de datos se ajusta un subconjunto de los datos a un polinomio. El polinomio se realiza utilizando mínimos cuadrados ponderados, dando más peso a los puntos cercanos y al punto de cuya respuesta se está estimando y menos peso a los puntos más alejados. El valor de la función de regresión para el punto se obtiene evaluando el polinomio local utilizando los valores de las variables explicativas de ese punto de datos. (Cleveland, 1979, Eubank, 1999, Prautzsch, et al., 2005)
3. SAVITZKY-GOLAY: Se basa en el cálculo de una regresión polinómica local (Figura 4.88), este método presenta la característica de preservar las características de forma de los datos, tales como la altura y anchura de la interpolación entre los puntos. (Savitzky y Golay, 1964, Eubank, 1999, Prautzsch, et al., 2005)

En las figuras 4.86, 4.87 y 4.88 se puede observar las tres técnicas de suavizado aplicadas a los valores de densidad obtenidos mediante la medida en línea de la densidad en una fermentación alcohólica realizada, los valores de suavizado son la curva en color negro mientras que los datos obtenidos del sensor son los puntos representados en gris. Se ha partido de una serie de 2791 valores de densidad obtenidos a lo largo de la fermentación entre el tiempo 0 y 212,32 horas, para obtener 1000 valores entre los tiempos 0 y 210 horas, de esta forma se distribuyen los valores de la misma forma que en el ajuste realizado mediante el spline cúbico a los valores obtenidos mediante la medida en laboratorio. El ajuste realizado para los tres métodos obtiene unos valores de correlación elevados.

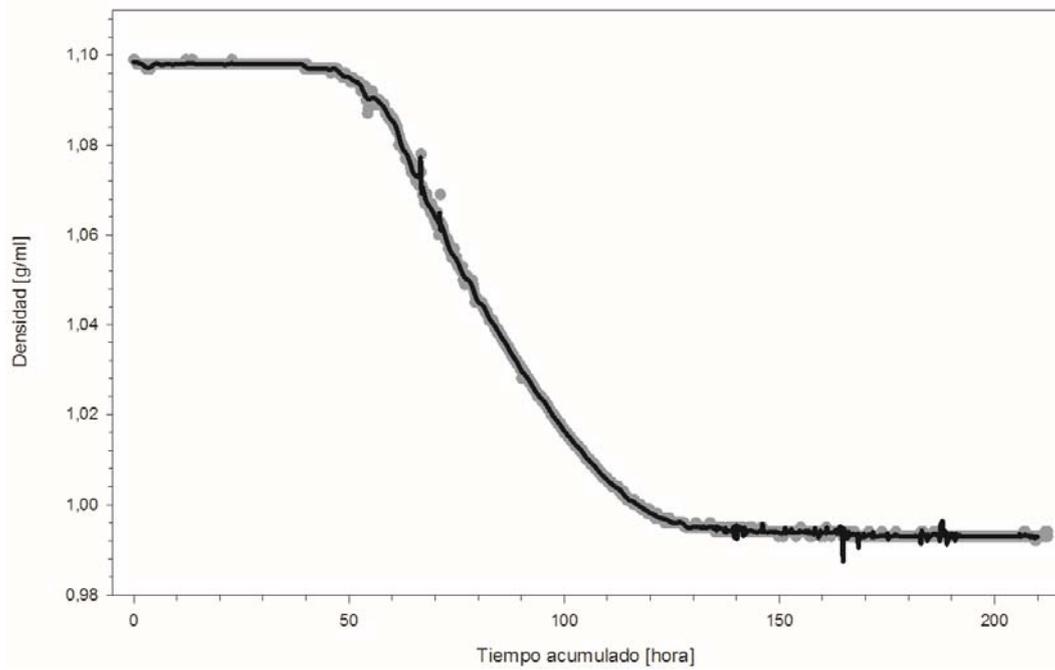


Figura 4.86.- Interpolación B-Spline FFT.

Smooth= 32,5% |B-Spline orden=3 | Condiciones finales: $x_i=0, x_f=210, n= 1000$ | Condiciones iniciales: $x_i=0, x_f=212,32, n= 2791$ | $R^2=0,999891$ | $SE=0,000459$

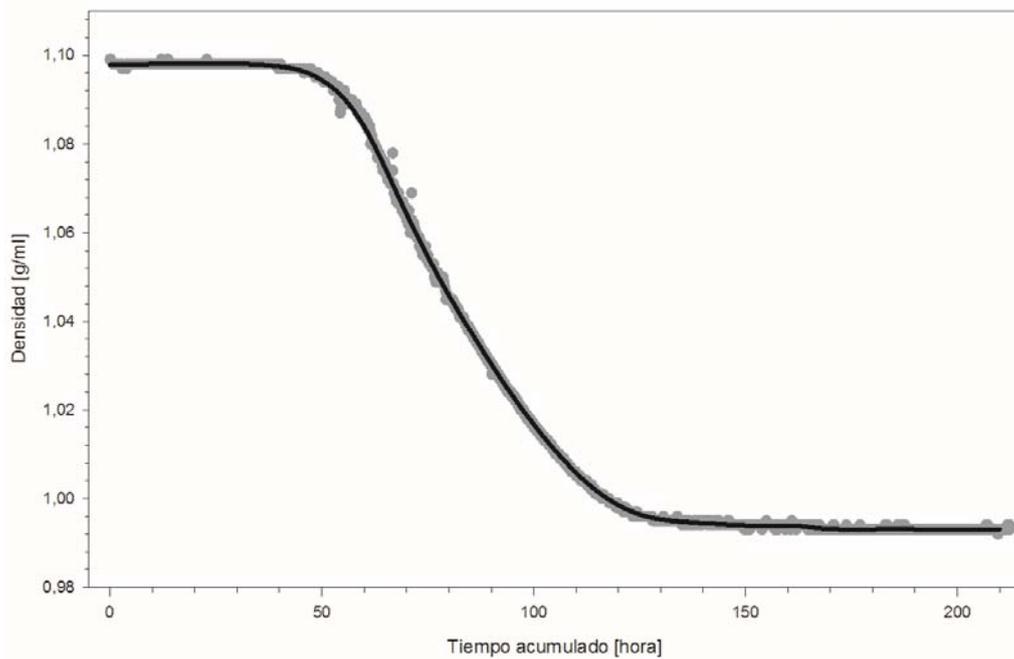


Figura 4.87.- Interpolación B-Spline LOESS

Smooth= 5% |B-Spline orden=3 | Condiciones finales: $x_i=0, x_f=210, n= 1000$ | Condiciones iniciales: $x_i=0, x_f=212,32, n= 2791$ | $R^2=0,99982$ | $SE=0,000589$

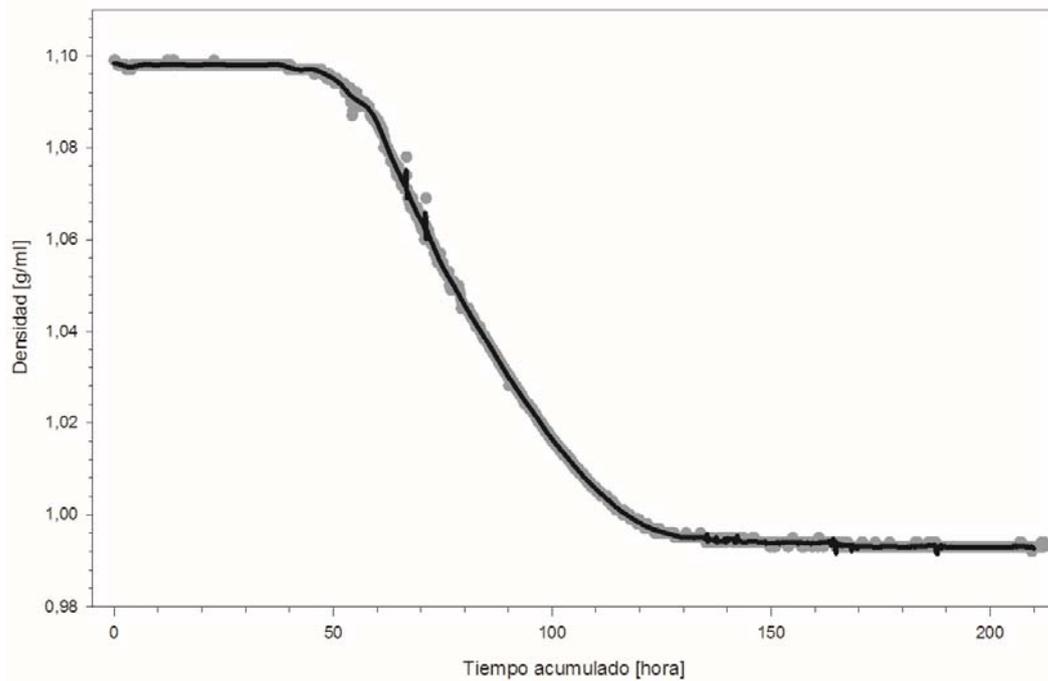


Figura 4.88.- Interpolación B-Spline Savitzky-Golay

Smooth= 4% | B-Spline orden=3 | Condiciones finales: $x_i=0$, $x_f=210$, $n= 1000$ | Condiciones iniciales: $x_i=0$, $x_f=212,32$ $n= 2791$ | $R^2=0,99987$ | $SE=0,000498$

Se puede observar en las figuras anteriores (4.86, 4.87 y 4.88) cada una de las técnicas de suavizado presenta características diferentes de atenuación de ruido e influencia de los puntos adyacentes, al no haber realizado ningún tratamiento de los datos obtenidos del sensor por el programa de captura (LabView) existirán valores extraños que sean debidos a errores de lectura y valores que en análisis posteriores pueden indicar tendencia en la medida, es por ello que según Cleveland y Loader cuando para el tratamiento de datos en los cuales los picos no sean descriptivos de una tendencia se empleará la técnica de B-Spline LOESS (regresión polinómica ponderada, mientras que para los datos que presenten un tendencia descriptiva del proceso para valores de datos puntuales se empleará la técnica de B-Spline Savitzky-Golay (regresión polinómica local). (Cleveland y Loader, 1996)

Esta página está intencionadamente en blanco.

CAPITULO 5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A lo largo del capítulo se describe el proceso de diseño del equipo de medida y las sucesivas variaciones que se han realizado para optimizar su funcionamiento y también se presentan los resultados de la caracterización de dos caudalímetros másicos con diferente conformación para establecer cuál es el más adecuado para la fermentación alcohólica. Por otro lado se han desarrollado dos sensores específicos para el análisis en fermentación alcohólica de turbidez e impedancia y a continuación se presentan los resultados obtenidos del sensor de medida de turbidez y del sensor de impedancia para la monitorización en línea de la producción de dióxido de carbono.

5.1.- MEDIDA DE DENSIDAD EN FERMENTACIÓN ALCOHÓLICA	124
5.2.- MEDIDA DE TURBIDEZ EN FERMENTACIÓN ALCOHÓLICA	145
5.3.- MEDIDA DE LAS CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS DURANTE LA FERMENTACIÓN ALCOHÓLICA	158

5.1.- MEDIDA DE DENSIDAD EN FERMENTACIÓN ALCOHÓLICA

La puesta en marcha y validación de funcionamiento de los caudalímetros másicos empleados se ha realizado en un circuito de medida sobre el que se han instalado para validar su funcionamiento frente al método de media tradicional a lo largo de la fermentación alcohólica tal como muestra la

Tabla 4.21. Se ha partido de un circuito de PVC de 32 mm de diámetro donde se instaló el caudalímetro de marca MicroMotion y una vez comprobado su funcionamiento se asumió que la desviación en la medida podía ser debida a las características hidráulicas del circuito.

Una vez realizadas las comprobaciones técnicas de idoneidad de materiales e hidráulicas se optó por reducir la sección de las condiciones encargadas de transportar la muestra del depósito al conjunto de sensores, para ello se empleó un material de poliamida de diámetro 8 mm donde se instalaron ambos caudalímetros másicos, los cuales difieren en las características de funcionamiento interno pero no en el fundamento de la medida. Para adaptar el funcionamiento a un entorno industrial se presurizo el circuito para evitar problemas de vaciado y problemas de funcionamiento en presencia de burbujas.

La imposibilidad de comparar medidas puntuales (método de referencia o laboratorio) frente a medidas en continuo (medida de los caudalímetros) ha hecho necesario el empleo de una transformación de los datos mediante suavizado (smoothing) e interpolación (spline) para poder realizar una comparación mediante el empleo de regresión lineal, tal como ha quedado descrito en el apartado 4.7 metodología estadística.

5.1.1.- MEDIDA DE DENSIDAD EN SCOV INICIAL (Sistema de Muestreo I)

La necesidad de la toma de muestras automatizada de la evolución de la densidad a lo largo de la fermentación alcohólica de mostos, para la optimización del proceso ha hecho que se empleara como caudalímetro un equipo destinado a uso industrial. Se seleccionó uno de la marca Emerson MicroMotion por su precisión y adaptación a las condiciones de un entorno agroalimentario. Para su montaje se instaló en un circuito hidráulico de PVC de 32 mm de diámetro encargado de extraer la muestra y conducirla hasta el equipo.

Con esta configuración se realizaron un total de cinco fermentaciones, en las tres primeras fermentaciones realizadas la adaptación del circuito, el diseño de la bifurcación y la regulación del caudal no permitieron obtener valores de densidad en línea. Una vez adaptado el circuito de medida y establecidas las condiciones de caudal mediante la regulación de la bifurcación se realizaron dos fermentaciones, en la primera de ellas (Figura 5.1) se observa la gran influencia de la presencia burbujas una vez iniciada la fermentación alrededor de 30 horas y que dura hasta las 190 horas donde una vez reducida la velocidad de fermentación el caudalímetro vuelve a obtener medidas que se acercan a la medida de laboratorio. En la figura 5.1 se encuentran representados los valores de densidad medida en laboratorio mediante rayas verticales grises que han sido unidas mediante una curva suavizada gris y los valores de densidad capturados por el caudalímetro se encuentran representados por una línea negra sin representación de los puntos de medida dado que ha capturado 2347 datos.

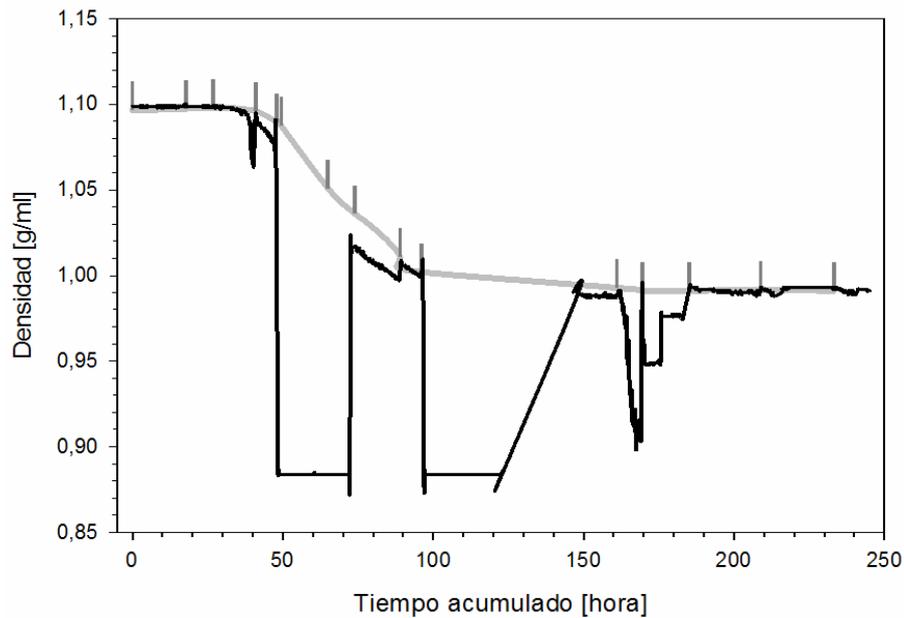


Figura 5.1.- Valores de densidad para la fermentación 2006_11. (SCOV Inicial)

Una vez observada la desviación de lectura provocada en la fase de fermentación se ha configurado el sistema de muestro en la siguiente fermentación para la realización de la medida al inicio del funcionamiento de la bomba de recirculación, mientras esta se encuentra en funcionamiento y a la finalización del funcionamiento.

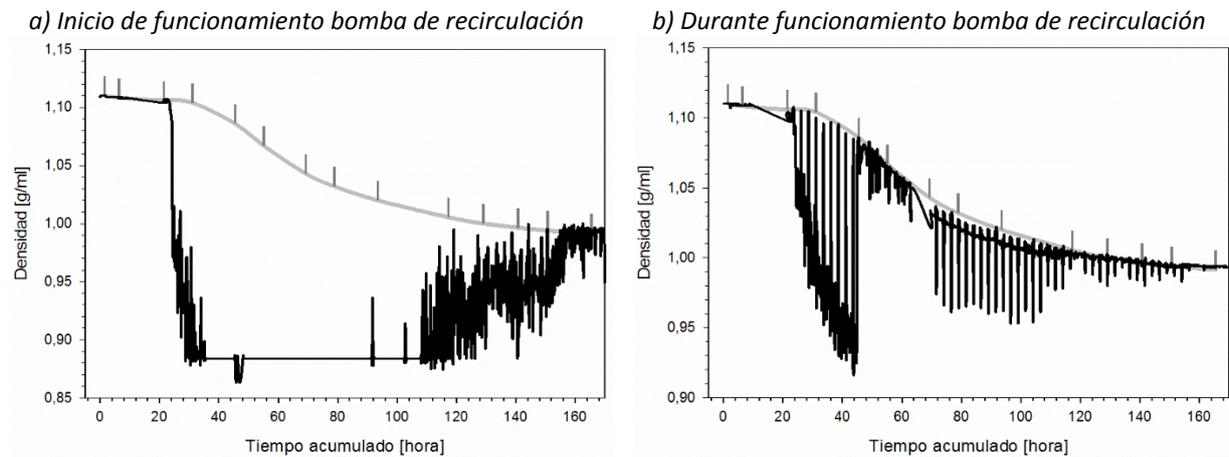


Figura 5.2.- Valores de densidad para la fermentación 2006_12. (SCOV Inicial)

En la figura 5.2 se puede observar que cuando la bomba inicia su funcionamiento la presencia de burbujas es elevada y se obtiene una gran oscilación en la lectura de los valores de densidad, una vez que la bomba ha funcionado durante un tiempo los valores de densidad se encuentran más cercanos a los datos medidos en el laboratorio aunque sigue existiendo desviación a lo largo del momento de fermentación. Por último, instantes antes de la finalización del funcionamiento de la bomba en el sistema de muestreo los valores de densidad medida por el caudalímetro solo encuentran desviación en la fase con mayor velocidad de fermentación tal como se observa en la figura 5.3.

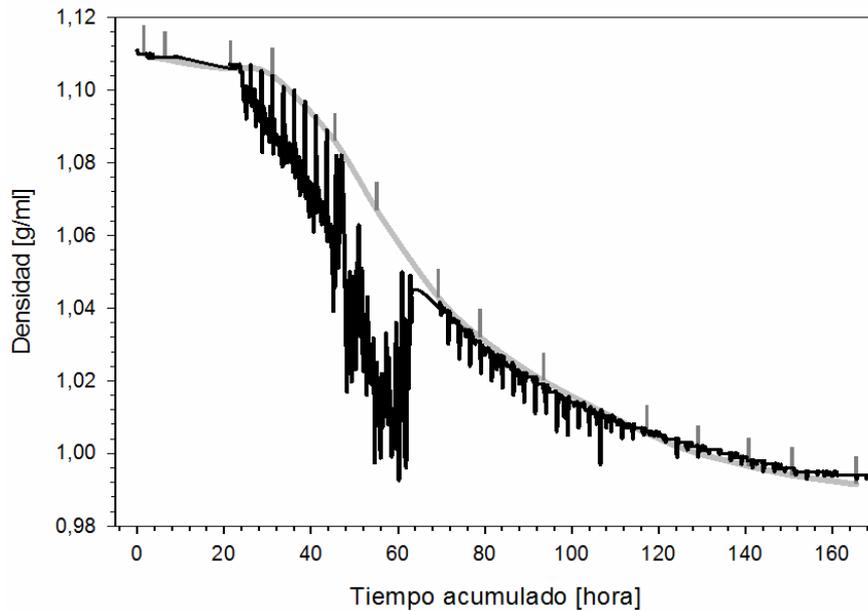


Figura 5.3.- Valores de densidad para la fermentación 2006_12 a la finalización del funcionamiento de la bomba de recirculación. (SCOV Inicial)

Una vez finalizado el diseño de este sistema de muestreo y calibrados todos los parámetros hidráulicos se ha procedido al análisis estadístico de los valores de densidad obtenidos a la finalización del funcionamiento de la bomba para la fermentación anteriormente descrita. Para ello se ha procedido a la extracción de datos mediante la realización de un spline de los valores de densidad medida en laboratorio (Figura 5.4) y la extracción de valores mediante un suavizado de los valores de densidad obtenidos mediante la media en línea del caudalímetro MicroMotion (Figura 5.5), para posteriormente comparar las medidas realizando una regresión lineal de los valores pareados tal como se describe en el apartado 4.9.- Metodología estadística (Fundamentos del análisis estadístico).

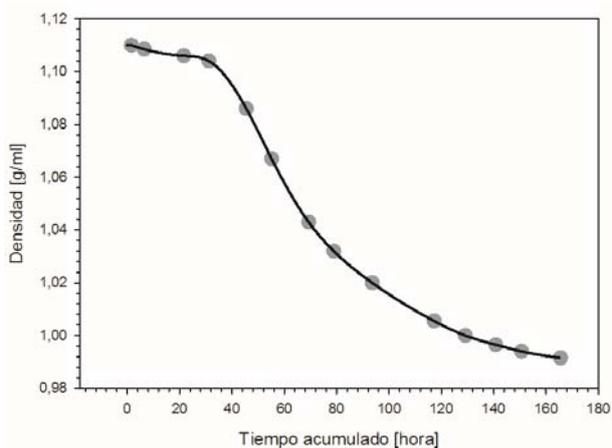


Figura 5.4.- Valores de densidad medida mediante el método de referencia en SCOV Inicial.

Puntos: Representan medida manual.

Curva en negro: Representa el ajuste Spline cúbico realizado.

Condiciones finales: $x_i=0$, $x_f=165,00$, $n= 1000$ | Condiciones iniciales: $x_i=1,52$, $x_f=165,513$, $n= 27$ | $R^2=1,00$ | $SE=0,00$

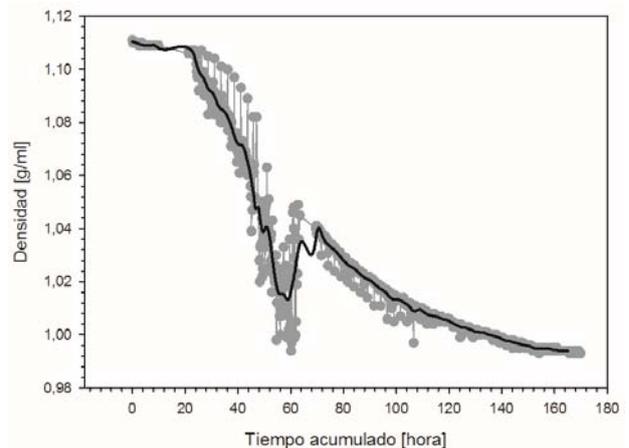


Figura 5.5.- Valores de densidad medida en el SCOV Inicial medida con densímetro MicroMotion.

Puntos: Representan medidas automáticas.

Curva en negro: Representa el ajuste B-Spline Savitzky-Golay realizado,

Smooth= 4% | B-Spline orden=3 | Condiciones finales: $x_i=0$, $x_f=165$, $n= 1000$ | Condiciones iniciales: $x_i=0,016$ $x_f=169,80$ $n= 1801$ | $R^2=0,9843$ | $SE=0,000469$

En primera instancia se observa que la fase donde existe una mayor desviación es la comprendida entre las 20 y las 80 horas desde el inicio de la fermentación, que coincide con la fase de fermentación alcohólica tumultuosa y que causa una mayor producción de CO₂. Se ha observado que el error de las medidas viene dado por dos efectos: la presencia de CO₂ en el mosto que atraviesa el caudalímetro y la acumulación de partículas en la conducción.

No obstante se ha realizado un análisis estadístico para la comparación de ambos métodos de medida mediante el ajuste de la regresión lineal de los valores obtenidos por las funciones de interpolación, mostrando un R² de 0,9066 que tras la interpretación de otros resultados estadísticos muestran una relación fuerte entre los métodos de medida.

Variable dependiente: Densidad Online ajustada

Variable independiente: Densidad medida en laboratorio ajustada

Lineal: $Y = a + b \cdot X$

Ecuación 5.1.- Modelo ajustado en el circuito de PVC medida con densímetro MicroMotion.

$$DENS_LAB_SPLINE = -0,0299355 + 1,03561 \cdot DENS_ONLINE_SMOOT$$

Puesto que el p-valor en la tabla ANOVA es menor que 0,05, existe una relación estadísticamente significativa entre DENS_ONLINE_SMOOT y DENS_LAB_SPLINE con un nivel de confianza del 95,0%. El coeficiente de correlación es igual a 0,952164, indicando una relación relativamente fuerte entre las variables. El error estándar del estimado indica que la desviación estándar de los residuos es 0,0133078 y puesto que el valor-P es menor que 0,05, hay indicación de una posible correlación con un nivel de confianza del 95,0%.

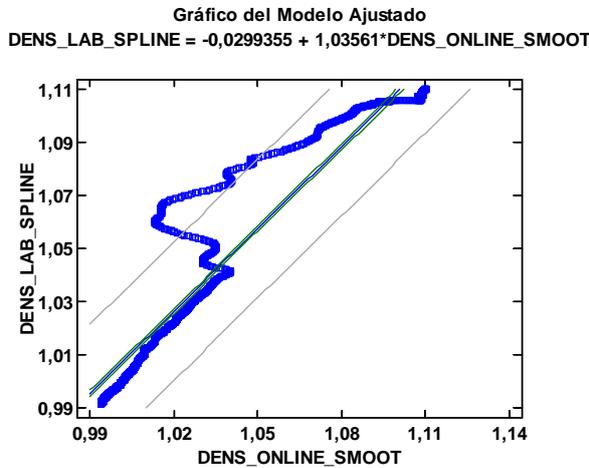


Figura 5.6.- Gráfico del modelo ajustado en el circuito de PVC medida con densímetro MicroMotion.

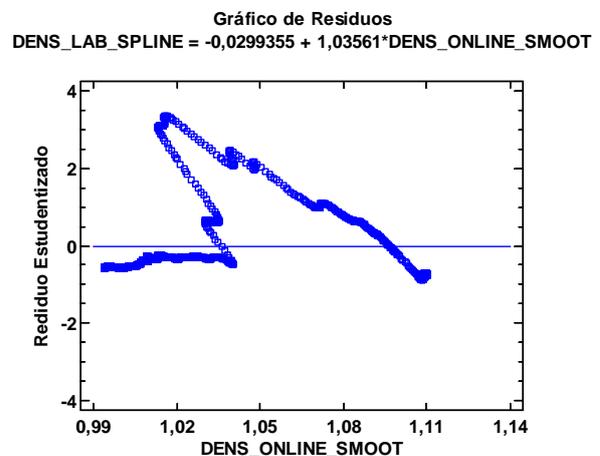


Figura 5.7.- Gráfico de residuos del modelo ajustado en el circuito de PVC medida con densímetro MicroMotion.

Aunque se observa estadísticamente una buena correlación (Figura 5.6), también se observa que los errores se encuentran distribuidos a lo largo de los valores comprendidos en la fase de fermentación tumultuosa (Figura 5.7). A lo largo de las cinco fermentaciones realizadas se ha puesto a punto el procedimiento de medida y se ha analizado el circuito de medida evaluando su escasa viabilidad para la medida pero estableciendo un punto de partida para la reducción de sección y la realización del software encargado de la toma de datos.

5.1.2.- MEDIDA DE DENSIDAD EN SCOV ADAPTADO (Sistema de Muestreo II)

5.1.2.1.- Caudalímetro Micromotion

Los inconvenientes de uso, de instalación y de funcionamiento planteados en el sistema de muestreo I (SCOV Inicial) ha condicionado el desarrollo de un nuevo sistema de medida empleando tubos de poliamida de 8 mm de diámetro unidos mediante acoples rápidos de acero inoxidable. Este tipo de circuito permite realizar conducciones mucho más largas y la adaptación a los depósitos de una forma más sencilla mediante el acople de un punto de salida y entrada. Para la puesta a punto de este equipo se ha realizado un total de dos fermentaciones.

En la primera fermentación donde no ha existido una fase de fermentación tumultuosa importante, se ha observado una elevada similitud de los valores (Figura 5.8 y 5.9), tal como se muestra en el análisis de la regresión de valores para la comparación de métodos descritos a continuación y resumidos en la tabla 5.1 y 5.2.

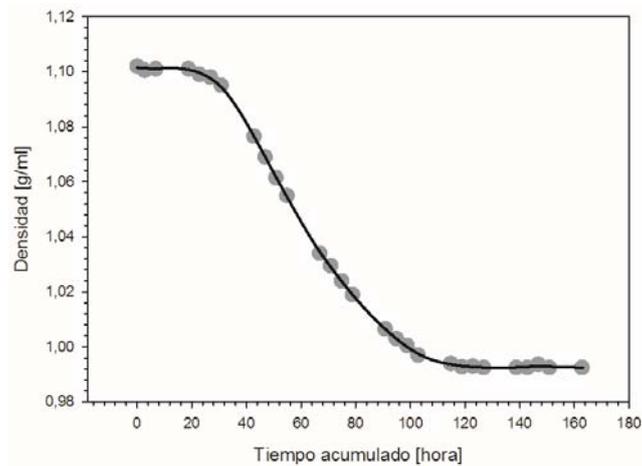


Figura 5.8.- Valores de densidad medida mediante el método de referencia en el SCOV Adaptado.

Puntos: Representan medida manual.

Curva en negro: Representa el ajuste Spline cúbico realizado.

Condiciones finales: $x_f=0$, $x_f=163,00$, $n=1000$ | Condiciones iniciales: $x_i=1,52$, $x_f=162,75$, $n=55$ | $R^2=0,9999$ | $SE=0,00042$

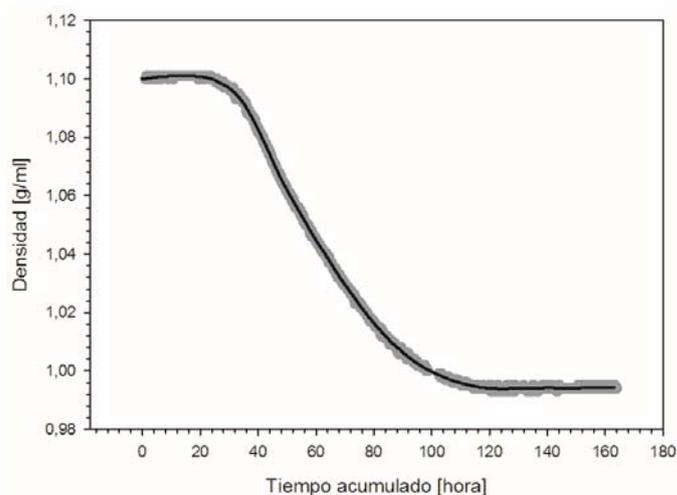


Figura 5.9.- Valores de densidad en el SCOV Adaptado medida con densímetro MicroMotion.

Puntos: Representan medidas automáticas.

Curva en negro: Representa el ajuste B-Spline LOESS realizado,

Smooth= 5% | B-Spline orden=3 | Condiciones finales: $x_i=0$, $x_f=163$, $n=1000$ | Condiciones iniciales: $x_i=1,066$, $x_f=163,87$, $n=1867$ | $R^2=0,9843$ | $SE=0,000469$

Variable dependiente: Densidad Online ajustada

Variable independiente: Densidad medida en laboratorio ajustada

Línea: $Y = a + b \cdot X$

Ecuación 5.2.- Modelo ajustado en el circuito de poliamida medida con densímetro MicroMotion.

$$DENS_LAB_SPLINE = -0,00671884 + 1,00611 \cdot DENS_ONLINE_SMOOT$$

Tabla 5.1.- Coeficientes del modelo ajustado en el SCOV Adaptado con densímetro MicroMotion.

Parámetro	Mínimos Cuadrados Estimado	Estándar Error	Estadístico T	Valor-P
Intercepto	-0,00671884	0,000802174	-8,37578	0,0000
Pendiente	1,00611	0,000774968	1298,26	0,0000

Tabla 5.2.- Análisis de la varianza del modelo ajustado en el SCOV Adaptado con densímetro MicroMotion.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	1,84548	1	1,84548	1685485,36	0,0000
Residuo	0,00109273	998	0,00000109492		
Total (Corr.)	1,84657	999			

Se hace notar que el valor de la pendiente está muy próximo a 1 y el intercepto es casi 0 (Figura 5.10), lo que indica que las medidas realizadas son muy similares y cuya leve variación se puede explicar como aquella debida a los errores intrínsecos de cada método de medida. Se observa en la figura 5.11 una distribución del residuo un poco más pronunciada para los valores de densidad elevados que puede explicarse por el momento de medida, dado que para el método de referencia se plantean muestras puntuales mientras que para el método de medida en línea las medias son continuas.

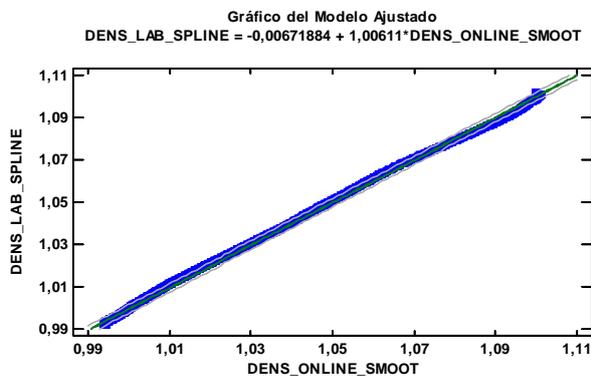


Figura 5.10.- Gráfico del modelo ajustado en el SCOV Adaptado con densímetro MicroMotion.

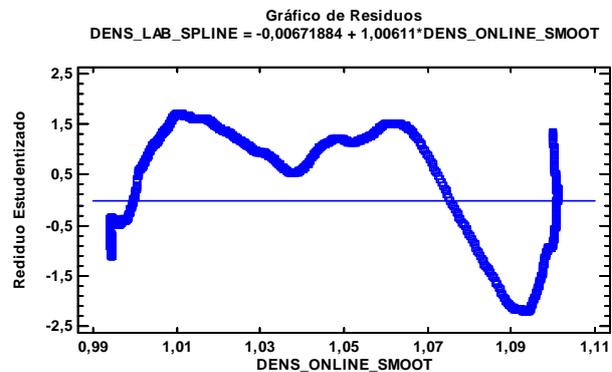


Figura 5.11.- Gráfico de residuos del modelo ajustado en el SCOV Adaptado con densímetro MicroMotion.

El estadístico R^2 indica que el modelo ajustado explica el 99,9408% de la variabilidad en la densidad medida por el caudalímetro. El coeficiente de correlación es igual a 0,999704, indicando una relación fuerte entre las variables y puesto que el valor-P en la tabla ANOVA es menor que 0,05, existe una relación estadísticamente significativa entre las variables con un nivel de confianza del 95,0%.

No obstante en la segunda fermentación realizada con esta configuración (Circuito de poliamida 8 mm y caudalímetro MicroMotion), donde ha existido una fase de fermentación de mucha tumultuosidad (Figura 5.13) se ha observado una desviación importante con respecto a la muestra de referencia (Figura 5.12).

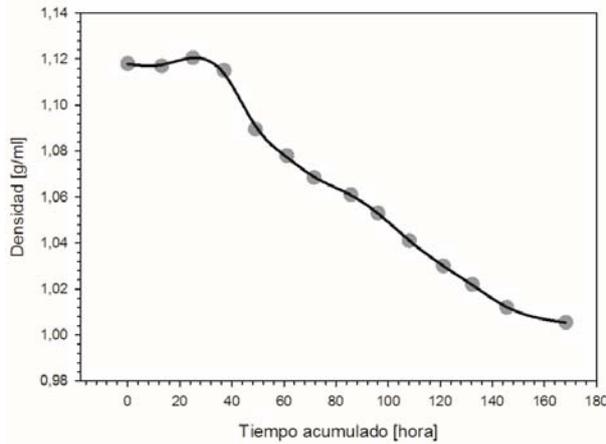


Figura 5.12.- Valores de densidad medida mediante el método de referencia en el SCOV Adaptado (2).

Puntos: Representan medida manual.

Curva en negro: Representa el ajuste Spline cúbico realizado.

Condiciones finales: $x_i=0$, $x_f=168$, $n=1000$ | Condiciones iniciales: $x_i=0,00$, $x_f=168,16$, $n=27$ | $R^2=0,9997$ | $SE=0,00072$

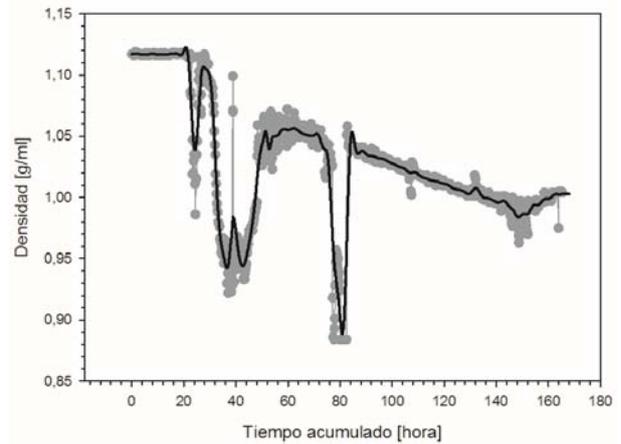


Figura 5.13.- Valores de densidad en el SCOV Adaptado con densímetro MicroMotion (2).

Puntos: Representan medidas automáticas.

Curva en negro: Representa el ajuste B-Spline Savitzky-Golay realizado,

Smooth= 4% | B-Spline orden=3 | Condiciones finales: $x_i=0$, $x_f=168$, $n=2053$ | Condiciones iniciales: $x_i=0,00$, $x_f=165,34$, $n=2053$ | $R^2=0,9753$ | $SE=0,000569$

A pesar de la variabilidad causada por la presencia de CO_2 en el mosto en fermentación observada en la gráfica de residuos del modelo (Figura 5.14), no se han presentado acumulaciones de gas en el circuito. No obstante la necesidad de la instalación de filtros para la toma de mosto del depósito plantea la necesidad de su limpieza periódica para evitar que parte de los sólidos acumulados en el filtro por la succión de la bomba puedan pasar al circuito de media.

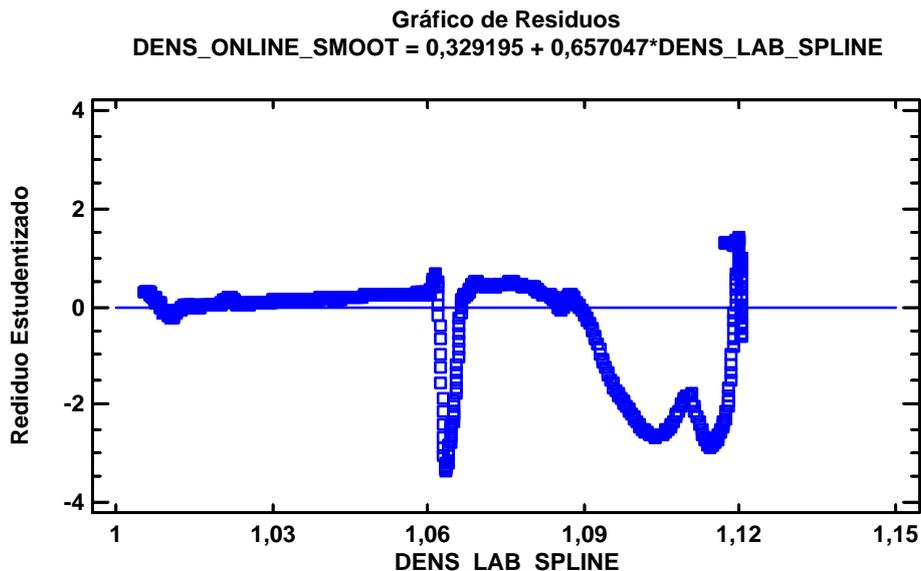


Figura 5.14.- Gráfico de residuos del modelo ajustado en el SCOV Adaptado con densímetro MicroMotion (2).

5.1.2.2.- Caudalímetro Anton Paar

El empleo de un caudalímetro másico Micromotion con tubo interno en forma de omega puede producir agitación del mosto y favorecer la presencia de burbujas de CO₂ lo cual puede alterar las medidas, es por ello que se ha optado por realizar una comprobación de dos caudalímetros con diferente característica constructiva del tubo interno por el cual circula el fluido. Pero antes de realizar la comprobación en laboratorio se ha instalado el caudalímetro de marca Anton Paar en el circuito de medida para analizar un total 5 fermentaciones realizadas en la estación enológica de Requena en condiciones industriales y una fermentación para comprobar su funcionamiento en laboratorio.

De este modo se va a comprobar la idoneidad del empleo del caudalímetro, con tubo interno en forma de U, en el sistema de medida. Su empleo es debido al reducido tamaño y un menor coste, aunque el densímetro Anton Paar L-Dens 313 tiene una precisión de $\pm 0,001$ g/ml frente a $\pm 0,002$ g/ml del MicroMotion Elite CMF010 y de los densímetros empleados para la medida en laboratorio.

Las pruebas realizadas en el entorno semi-industrial presentan un buen ajuste de las medidas de densidad aunque existen dos inconvenientes: la fase de fermentación tumultuosa y la presencia de medidas puntuales fuera de rango debidas a la presencia de partículas en el fluido como hollejos o pepitas partidas. En las siguientes figuras 5.15, 5.16, 5.17 y 5.18 se encuentran representados los valores de densidad medida en laboratorio mediante rayas verticales grises que han sido unidos mediante una curva suavizada gris y los valores de densidad capturados por en caudalímetro se encuentran representados por una línea negra sin representación de los puntos de medida debido a la gran cantidad de datos.

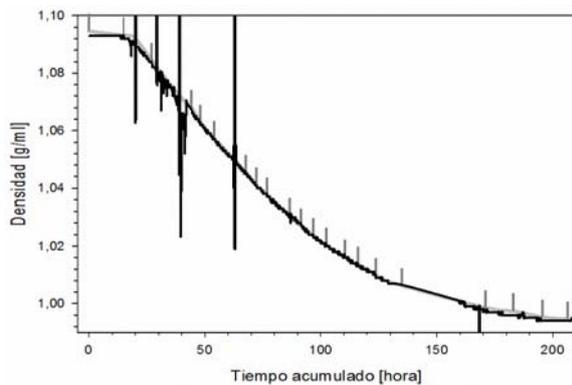


Figura 5.15.- Valores de densidad para la fermentación 2008_09_03. SCOV Adaptado con caudalímetro Anton Paar.

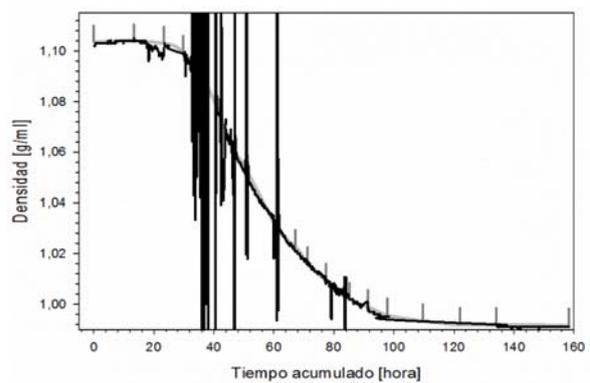


Figura 5.16.- Valores de densidad para la fermentación 2008_09_15. SCOV Adaptado con caudalímetro Anton Paar.

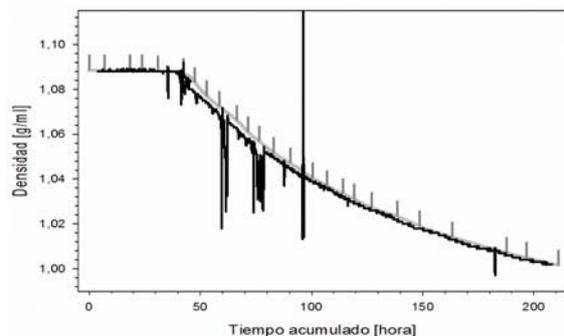


Figura 5.17.- Valores de densidad para la fermentación 2008_09_23. SCOV Adaptado con caudalímetro Anton Paar.

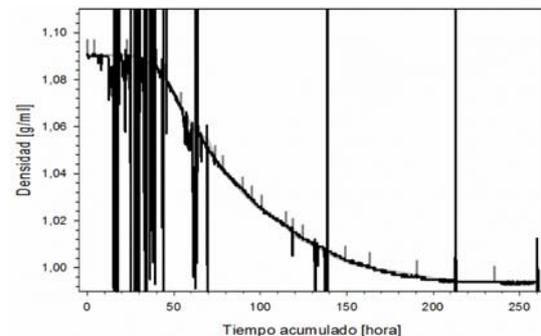


Figura 5.18.- Valores de densidad para la fermentación 2008_10_02. SCOV Adaptado con caudalímetro Anton Paar.

Una vez observados los datos de las cuatro anteriores fermentaciones realizadas con el caudalímetro másico Anton Paar en condiciones de fermentación reales realizadas en la estación enológica de Requena, se ha optado por realizar el análisis estadístico de la fermentación más desfavorable realizada que fue la inicial para ver la correlación existente entre las medidas y por tanto la adecuación o no del caudalímetro másico a la media en línea de densidad (Figura 5.19 y 5.20).

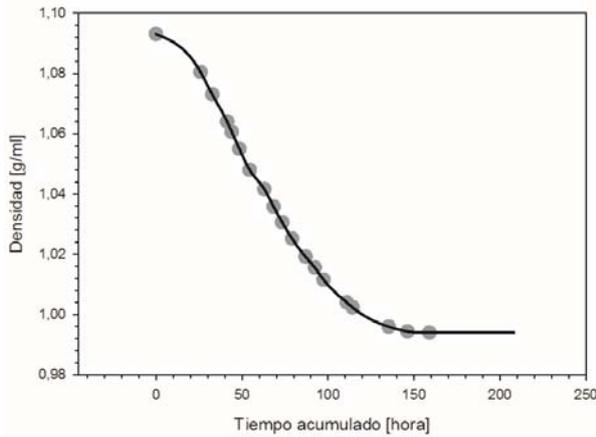


Figura 5.19.- Valores de densidad medida mediante el método de referencia en el SCOV Adaptado.

Puntos: Representan medida manual.

Curva en negro: Representa el ajuste Spline cúbico realizado.

Condiciones finales: $x_i=0$, $x_f=208$, $n= 1000$ | Condiciones iniciales: $x_i=0,00$, $x_f=158,917$, $n= 37$ | $R^2=1$ | $SE=8,19 \cdot 10^{-6}$

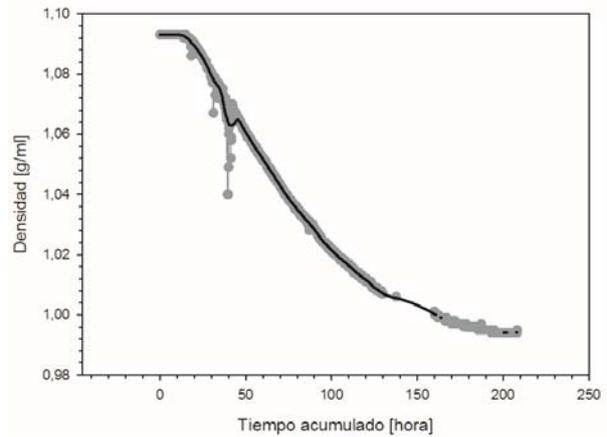


Figura 5.20.- Valores de densidad en el SCOV Adaptado medida con densímetro Anton Paar.

Puntos: Representan medidas automáticas.
Curva en negro: Representa el ajuste B-Spline LOESS realizado,

Smooth= 5% | B-Spline orden=3 | Condiciones finales: $x_i=0$, $x_f=208$, $n= 1000$ | Condiciones iniciales: $x_i=0,17$, $x_f=169,80$, $n= 1801$ | $R^2=0,9981$ | $SE=0,001463$

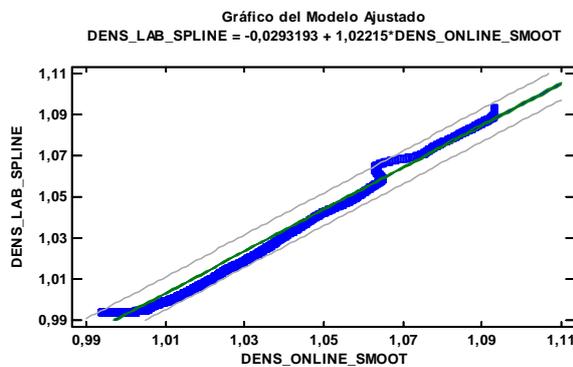


Figura 5.21.- Gráfico del modelo ajustado en el SCOV Adaptado con densímetro Anton Paar.

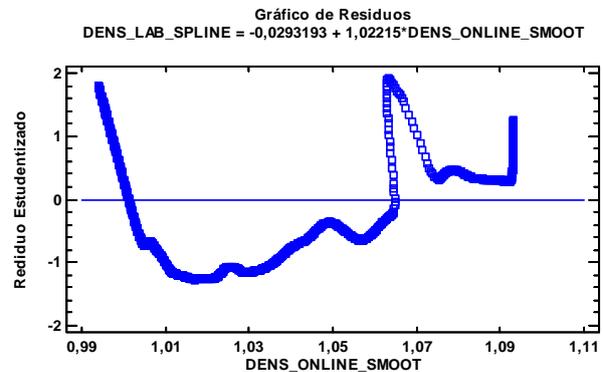


Figura 5.22.- Gráfico de residuos del modelo ajustado en el SCOV Adaptado con densímetro Anton Paar.

Variable dependiente: Densidad Online ajustada

Variable independiente: Densidad medida en laboratorio ajustada

Lineal: $Y = a + b \cdot X$

$$DENS_LAB_SPLINE = -0,0293193 + 1,02215 \cdot DENS_ONLINE_SMOOT$$

Ecuación 5.3.- Modelo ajustado en el circuito de poliamida medida con densímetro Anton Paar.

Tabla 5.3.- Coeficientes del modelo ajustado en el SCOV Adaptado con densímetro Anton Paar

Parámetro	Mínimos Cuadrados Estimado	Estándar Error	Estadístico T	Valor-P
Intercepto	-0,0293193	0,00396037	-7,40319	0,0000
Pendiente	1,02215	0,00384012	266,176	0,0000

Tabla 5.4.- Análisis de la varianza del modelo ajustado SCOV Adaptado con densímetro Anton Paar.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	1,1727	1	1,1727	70849,82	0,0000
Residuo	0,0165187	998	0,0000165518		
Total (Corr.)	1,18921	999			

Coeficiente de Correlación = 0,99303
 R-cuadrada = 0,98611
 R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 0,986096
 Error estándar del est. = 0,0040684
 Error absoluto medio = 0,00361313
 Estadístico Durbin-Watson = 0,000379406 (P=0,0000)
 Autocorrelación de residuos en retraso 1 = 0,997452

Al igual que para el caso anterior al ser el intercepto próximo a 0 y la pendiente próxima a 1 como se observa en la figura 5.21 junto con el resto de parámetros estadísticos (Tabla 5.3 y 5.4), se puede afirmar que existe un buen compromiso entre la medida realizada de forma automática y la medida mediante el método de referencia, aunque para fermentaciones tumultuosas el sensor presenta deficiencias de medida aportando valores fuera de rango (Figura 5.22) y que no son ajustables a curvas para poder realizar el tratamiento de datos y su comparación con el método de referencia.

Una vez comprobado su funcionamiento en un entorno semi-industrial se ha realizado una fermentación en laboratorio para observar su funcionamiento de manera más detallada y en condiciones controladas sin las interferencias de los análisis en condiciones de bodega. En la figura 5.24 se puede observar que el comportamiento del caudalímetro sufre las mismas interferencias en la fase de fermentación tumultuosa que acontecían en las pruebas anteriores frente a la medida en línea de la figura 5.23.

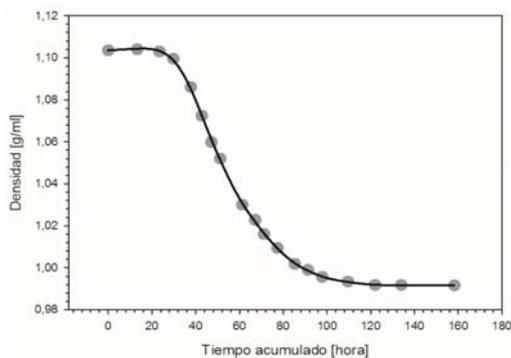


Figura 5.23.- Valores de densidad medida mediante el método de referencia en el SCOV Adaptado con caudalímetro Anton Paar (2).

Puntos: Representan medida manual.
 Curva en negro: Representa el ajuste Spline cúbico realizado.
 Condiciones finales: $x_i=0$, $x_f=158$, $n= 1000$ | Condiciones iniciales: $x_i=0,00$, $x_f=158,25$, $n= 37$ | $R^2=0,9998$ | $SE=0,0006$

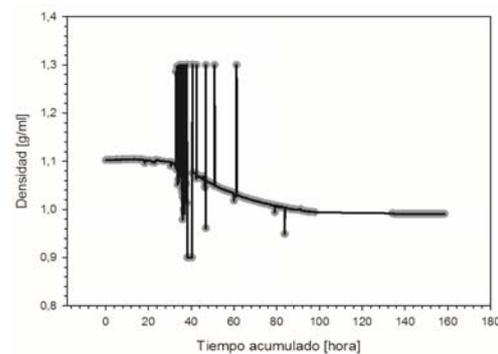


Figura 5.24.- Valores de densidad en el SCOV Adaptado con caudalímetro Anton Paar medida con densímetro Anton Paar (2).

Puntos: Representan medidas automáticas.
 Curva en negro: Representa el ajuste B-Spline LOESS
 Smooth= 5% | B-Spline orden=3 | Condiciones finales: $x_i=0$, $x_f=1208$, $n= 1000$ | Condiciones iniciales: $x_i=0,17$, $x_f=158,42$ $n= 1369$ | $R^2=0,61$

El adecuado funcionamiento del caudalímetro Anton Paar así como sus características técnicas y funcionales hace que en los siguientes ensayos se haya estudiado su funcionamiento en comparación con el caudalímetro de Emerson, para reducir el tamaño y coste de la instalación.

5.1.2.3.- Presurización del circuito y comparación de medidas entre caudalímetros máscos

Dado que la producción de CO₂ es un factor intrínseco de la fermentación y que la presencia de este gas dificulta la medida en casos de fermentación tumultuosa, se ha procedido al presurizado del circuito atendiendo a la bibliografía indicada en el apartado 2.2.2.- Compresibilidad del dióxido de carbono. En el circuito de medida del sistema de muestreo II (SCOV Adaptado) se han instalado ambos caudalímetros y de este modo observar su comportamiento frente a las diferentes presiones alcanzadas las fermentaciones realizadas.

Se pretende por un lado estudiar si la presurización del circuito elimina los problemas de medida en la fase tumultuosa en ambos caudalímetros y si es así cual es la presión óptima. Por último se ha realizado la comparación de ambos caudalímetros a fin de determinar la presión óptima para su funcionamiento en fermentación alcohólica. A continuación se exponen los resultados frente a los valores ajustados de la medida en línea representados en la figura 5.25.

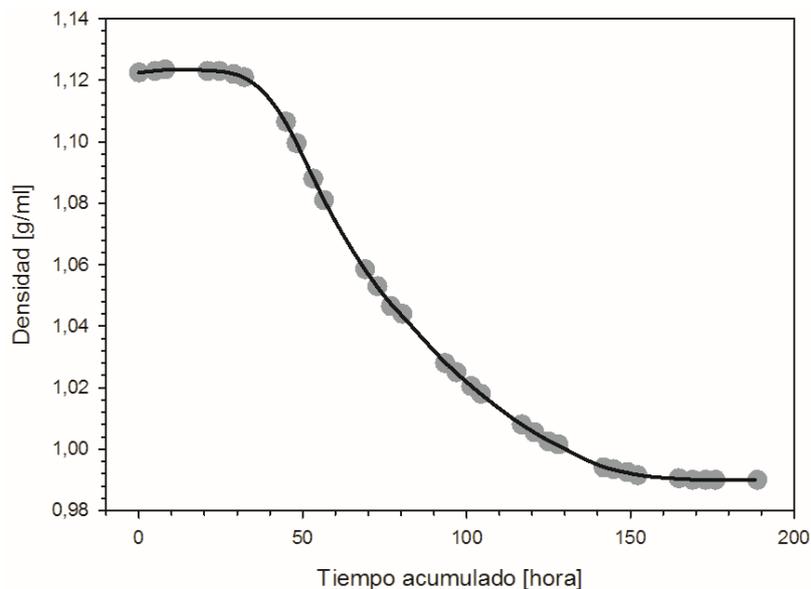


Figura 5.25.- Valores de densidad medida mediante el método de referencia en el SCOV Adaptado presurizado para la comparación de caudalímetros.

Puntos: Representan medida manual.

Curva en negro: Representa el ajuste Spline cúbico realizado.

Condiciones finales: $x_i=0$, $x_f=188$, $n=1000$ | Condiciones iniciales: $x_i=0,00$, $x_f=188,70$, $n=63$ | $R^2=0,9999$ | $SE=0,0002$

La solubilidad del dióxido de carbono en mezclas agua-etanol con concentración de etanol entre 0 y 10% para presión de 1 bar es del 0,001 mientras que para presión de 2 bares alcanza valores de hasta el 0,0025. (Dalmolin, et al., 2006). Para observar estas condiciones se ha configurado la electroválvula para su cierre progresivo y de este modo capturar los diferentes valores de densidad que se van alcanzando a lo largo de la variación de presiones en el circuito. Se ha intercambiado la posición entre caudalímetros en los diferentes ensayos para compensar la pérdida de carga que produce el fluido a su paso.

A continuación se presentan los valores obtenidos para la medida en fermentaciones alcohólicas con el densímetro Anton Paar (línea punteada), el densímetro MicroMotion (línea continua negra) y los valores de la densidad medidos mediante el método de referencia ajustados con un Spline cúbico (línea continua gris).

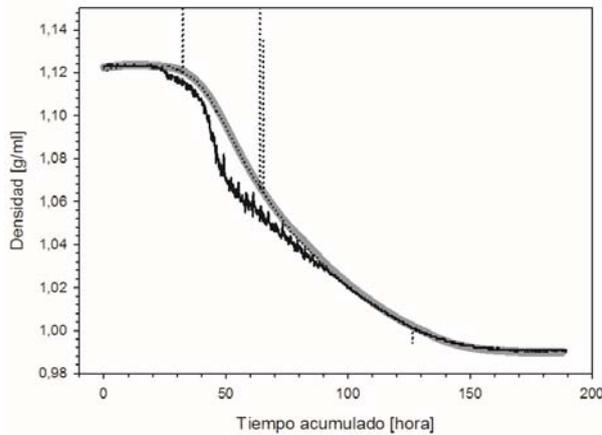


Figura 5.26.- Valores de densidad medidos mediante método de referencia frente a la medida con caudalímetros en SCOV Adaptado presurizado a 500 mbar.

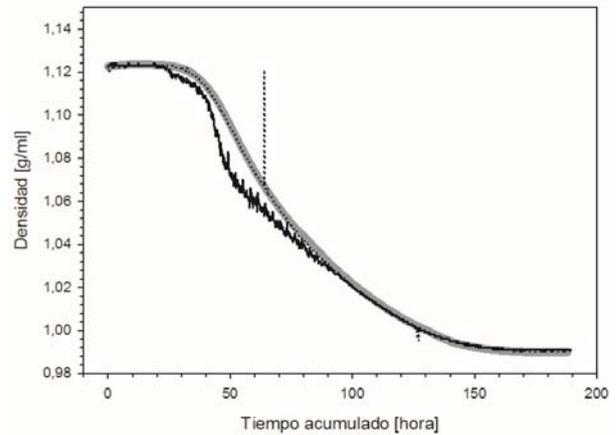


Figura 5.27.- Valores de densidad medidos mediante método de referencia frente a la medida con caudalímetros en SCOV Adaptado presurizado a 550 mbar.

Para la fermentación realizada con presiones por debajo de 550 mbar (Figura 5.26 y 5.27) se observa una gran diferencia en los valores medidos de densidad entre ambos caudalímetros y con la densidad de referencia. Para el caudalímetro Anton Paar, al encontrarse el circuito presurizado y por la conformación en U, se apreció un ajuste parcialmente bueno con la densidad de referencia aunque existieron saltos en ciertos valores.

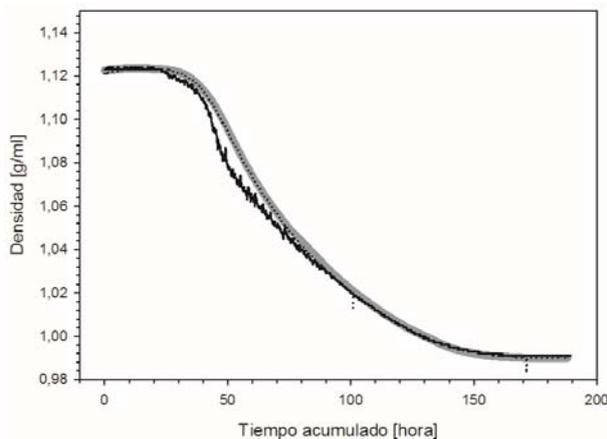


Figura 5.28.- Valores de densidad medidos mediante método de referencia frente a la medida con caudalímetros en SCOV Adaptado presurizado a 750 mbar.

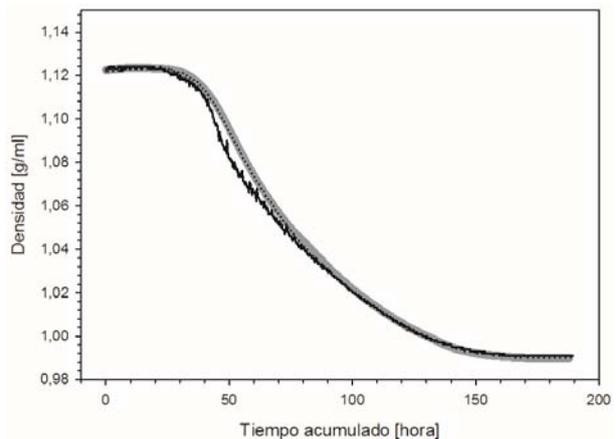


Figura 5.29.- Valores de densidad medidos mediante método de referencia frente a la medida con caudalímetros en SCOV Adaptado presurizado a 950 mbar.

Se puede observar que a medida que aumenta la presión la curva que describe la densidad medida mediante el caudalímetro MicroMotion se va acercando a la curva de referencia de la densidad (Figura 5.28 y 5.29), pero para una implantación en proceso industrial esta deriva en los valores no sería aceptable.

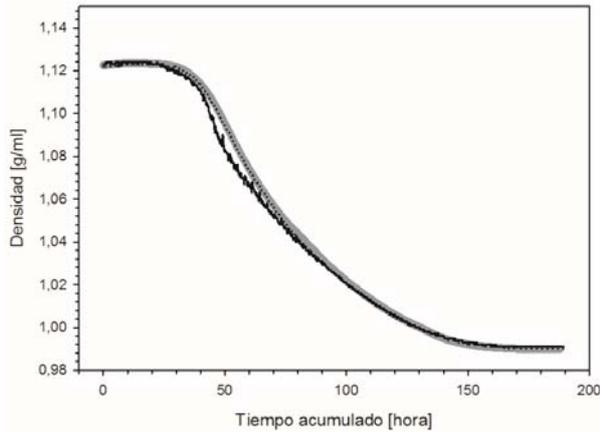


Figura 5.30.- Valores de densidad medidos mediante método de referencia frente a la medida con caudalímetros en SCOV Adaptado presurizado a 1000 mbar.

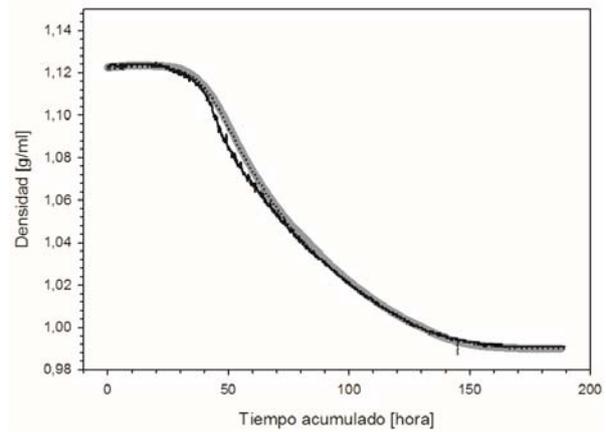


Figura 5.31.- Valores de densidad medidos mediante método de referencia frente a la medida con caudalímetros en SCOV Adaptado presurizado a 1150 mbar.

Por encima de 1000 milibares de presión se reduce de forma significativa la histéresis producida en las medidas de densidad (Figura 5.30 a 5.35), y presenta variaciones simplemente debidas al fundamento de medida del sensor y la los valores descriptivos del mismo como precisión y repetibilidad.

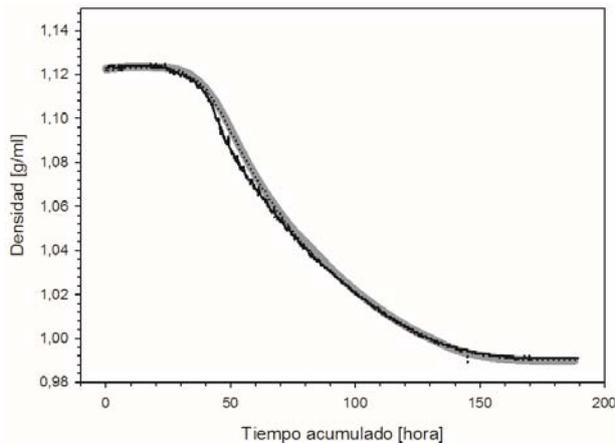


Figura 5.32.- Valores de densidad medidos mediante método de referencia frente a la medida con caudalímetros en SCOV Adaptado presurizado a 1250 mbar.

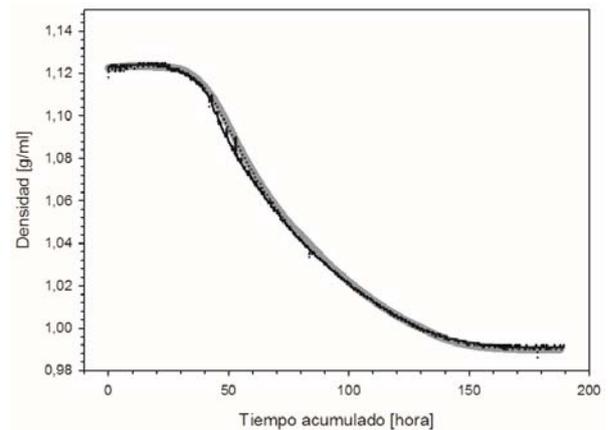


Figura 5.33.- Valores de densidad medidos mediante método de referencia frente a la medida con caudalímetros en SCOV Adaptado presurizado a 1500 mbar.

La forma en omega del caudalímetro MicroMotion hace que al aumentar la presión el fluido aumente de velocidad lo que crea turbulencias a presiones intermedias, que previsiblemente son las que causan que el ajuste de la curva vaya mejorando hasta alcanzar una presión de funcionamiento..

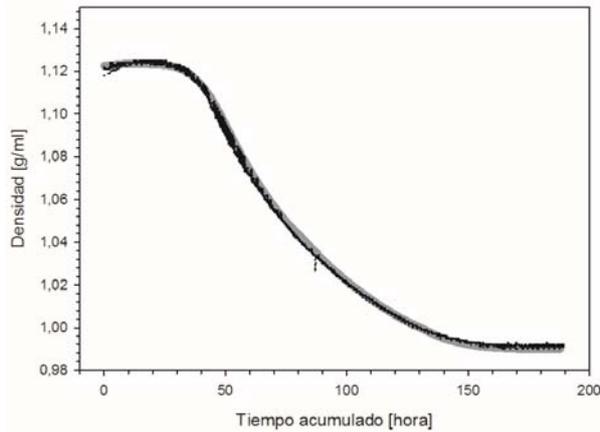


Figura 5.34.- Valores de densidad medidos mediante método de referencia frente a la medida con caudalímetros en SCOV Adaptado presurizado a 1750 mbar.

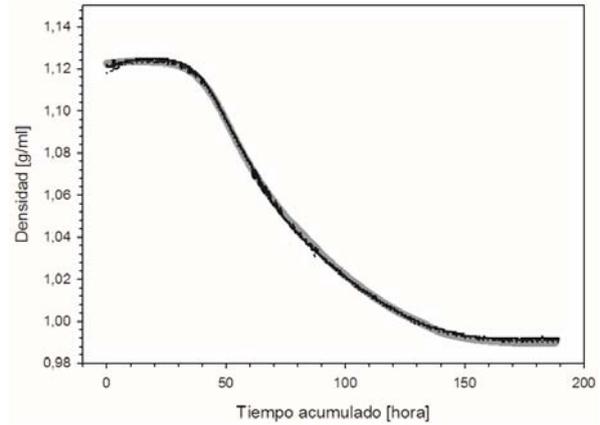


Figura 5.35.- Valores de densidad medidos mediante método de referencia frente a la medida con caudalímetros en SCOV Adaptado presurizado a 1850 mbar.

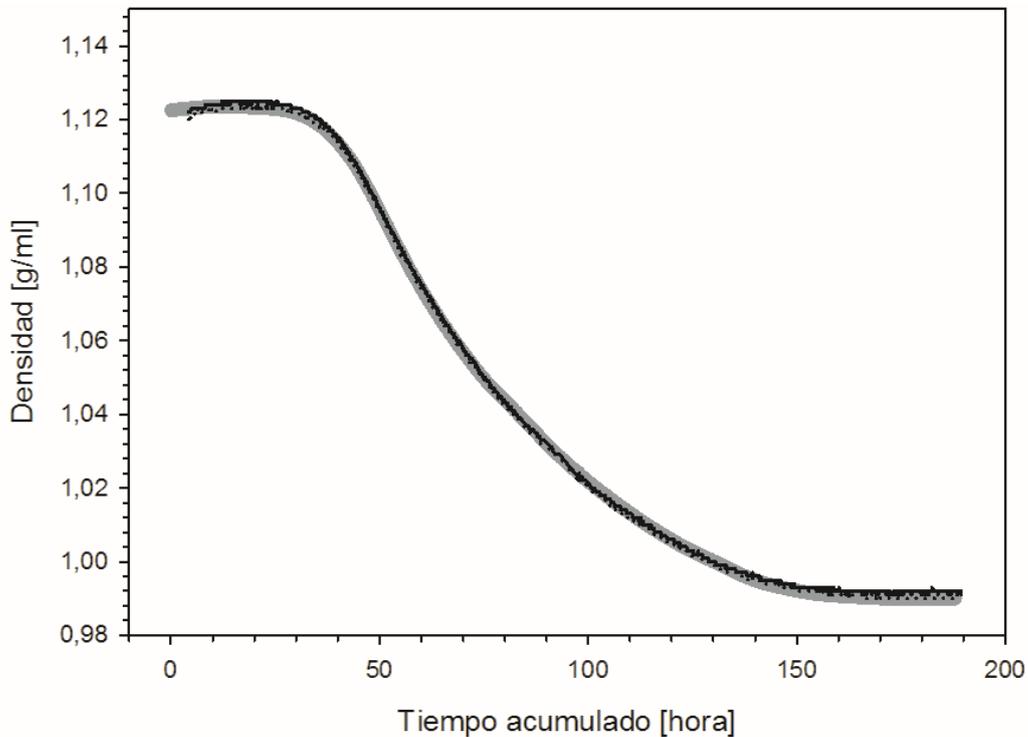


Figura 5.36.- Valores de densidad medidos mediante método de referencia frente a la medida con caudalímetros en SCOV Adaptado presurizado a 2000 mbar.

Para valores de presión de 2000 milibares se observa un buen ajuste entre las curvas (Figura 5.36), aún sin interpolar para realizar el análisis estadístico. Para ambos caudalímetros el R^2 es de más de 0,999 y tanto los interceptos como las pendientes cumplen las características deseadas para considerar ambas medidas aptas para el análisis de densidad en fermentación, la distribución de residuales y el resto de valores estadísticos confirman esta fuerte correlación tal como se muestra en la tabla 5.5 de resumen.

Tabla 5.5.- Comparación de ajustes del SCOV Adaptado presurizado a 2000 mbar.

MICROMOTION					ANTON PAAR						
DENSIDAD OFFLINE_SPLINE = 0,00227656 + 0,997397*DENS_ONLINE_SMOOT					DENSIDAD OFFLINE_SPLINE = 0,00178237 + 0,999128*DENS_ONLINE_SMOOT						
Coeficientes del modelo ajustado					Coeficientes del modelo ajustado						
Parámetro	Mínimos Cuadrados Estimado	Estándar Error	Estadístico T	Valor-P	Parámetro	Mínimos Cuadrados Estimado	Estándar Error	Estadístico T	Valor-P		
Intercepto	0,00227656	0,000900891	2,527	0,0115	Intercepto	0,00178237	0,000916346	1,94508	0,0518		
Pendiente	0,997397	0,000860865	1158,6	0,0000	Pendiente	0,999128	0,000876739	1139,6	0,0000		
Análisis de la varianza del modelo ajustado					Análisis de la varianza del modelo ajustado						
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P	Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	2,65464	1	2,65464	1342350,63	0,0000	Modelo	2,65458	1	2,65458	1298678,63	0,0000
Residuo	0,00197365	998	0,000001977			Residuo	0,00203997	998	0,000002044		
Total (Corr.)	2,65662	999				Total (Corr.)	2,65662	999			
Coeficiente de Correlación = 0,999628 R-cuadrada = 99,9257 por ciento R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 99,9256 por ciento Error estándar del est. = 0,00140627 Error absoluto medio = 0,00116132 Estadístico Durbin-Watson = 0,000351749 (P=0,0000) Autocorrelación de residuos en retraso 1 = 0,998476					Coeficiente de Correlación = 0,999616 R-cuadrada = 99,9232 por ciento R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 99,9231 por ciento Error estándar del est. = 0,00142971 Error absoluto medio = 0,00115005 Estadístico Durbin-Watson = 0,000378944 (P=0,0000) Autocorrelación de residuos en retraso 1 = 0,997372						

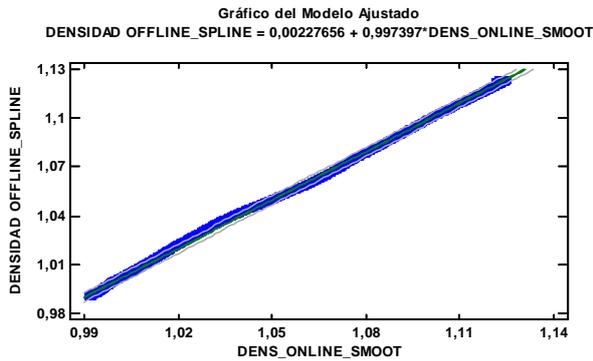


Figura 5.37.- Gráfico del modelo ajustado MicroMotion-Densidad referencia 2000 mbar.

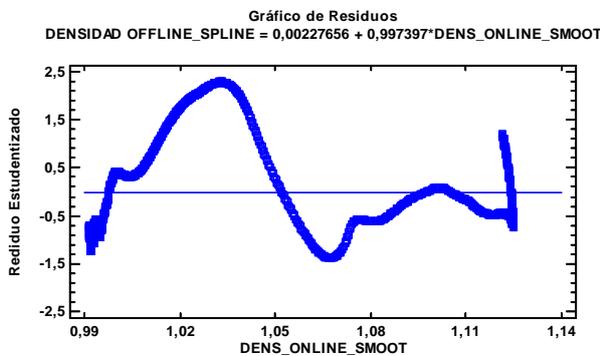


Figura 5.39.- Gráfico de residuos del modelo ajustado MicroMotion-Densidad referencia 2000 mbar.

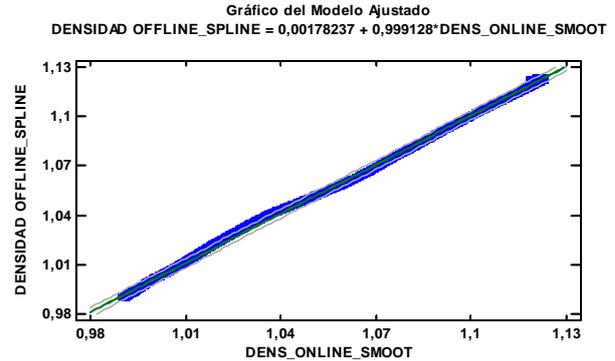


Figura 5.38.- Gráfico del modelo ajustado Anton Paar-Densidad referencia 2000 mbar.

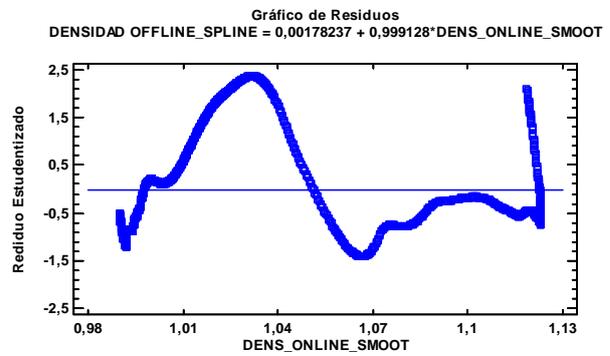


Figura 5.40.- Gráfico de residuos del modelo ajustado Anton Paar-Densidad referencia 2000 mbar.

5.1.3.- MEDIDA DE DENSIDAD EN SCOV SEMI-INDUSTRIAL (Sistema de muestreo III)

El diseño del equipo de medida condicionado por la presión necesaria de funcionamiento, tamaño, uso... ha permitido en la última fase de la validación instalar el sistema de medida presurizado, con tubería de poliamida de 8 mm de diámetro y con el caudalímetro másico Anton Paar seleccionado por su mejor adaptación a la presurización que el MicroMotion.

Para validar el funcionamiento se realizaron 4 fermentaciones, dos de laboratorio y dos en la estación enológica de Requena. Los resultados obtenidos fueron un ajuste idéntico en todos los casos, a continuación se expone el caso más desfavorable obtenido que fue la fermentación realizada en Requena. En las figuras 5.41 y 5.42 los puntos grises representan la medida de densidad realizada en laboratorio mientras que la línea negra representa la media del caudalímetro Anton Paar en el circuito presurizado para una presión de 1000 mbar.

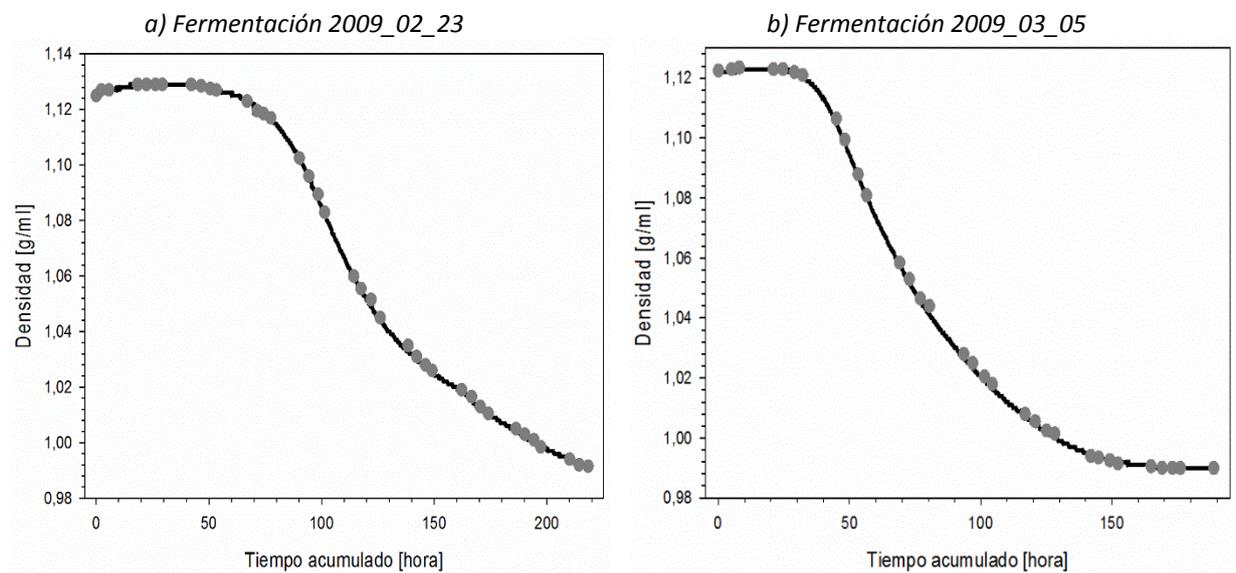


Figura 5.41.- Valores de densidad en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1000 mbar en las fermentaciones en laboratorio.

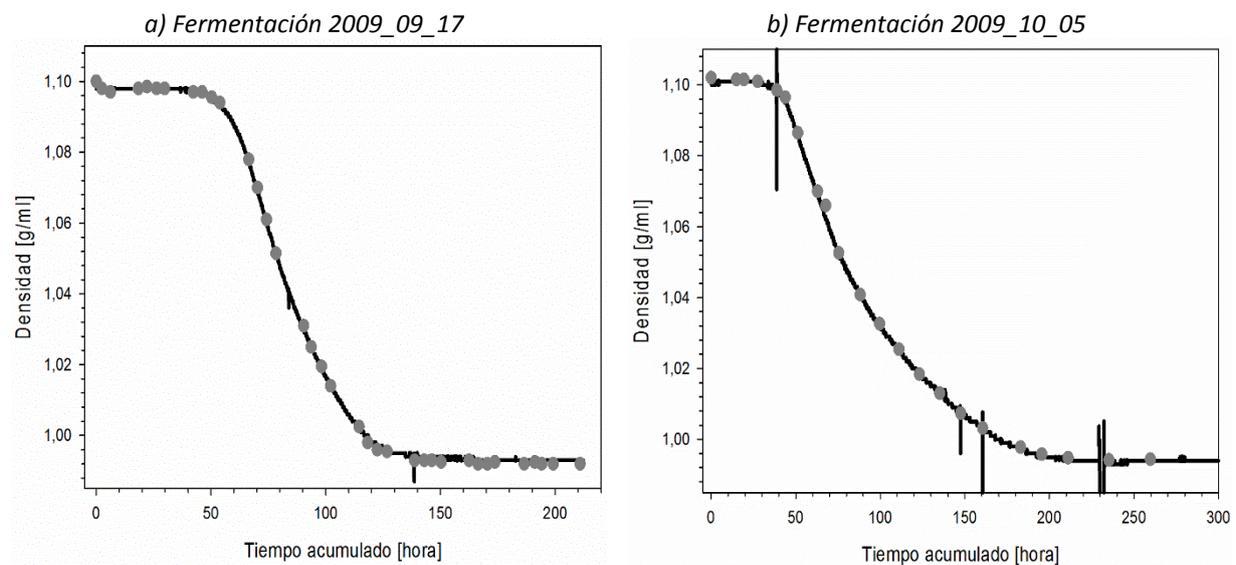


Figura 5.42.- Valores de densidad en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1000 mbar en las fermentaciones en la estación enológica de Requena.

Una vez observado gráficamente el ajuste de las fermentaciones realizadas se ha procedido al análisis de la correlación entre densidades en el caso más desfavorable que es la última fermentación realizada (2009_10_05) en Requena, para ello al igual que en anteriores análisis se ha realizado una extracción de datos de los valores de densidad medidos mediante el método de referencia (Figura 5.43) y los valores tomados mediante el caudalímetro. A continuación se expone el análisis estadístico para una presión de 1000 mbar y de 1500mbar.

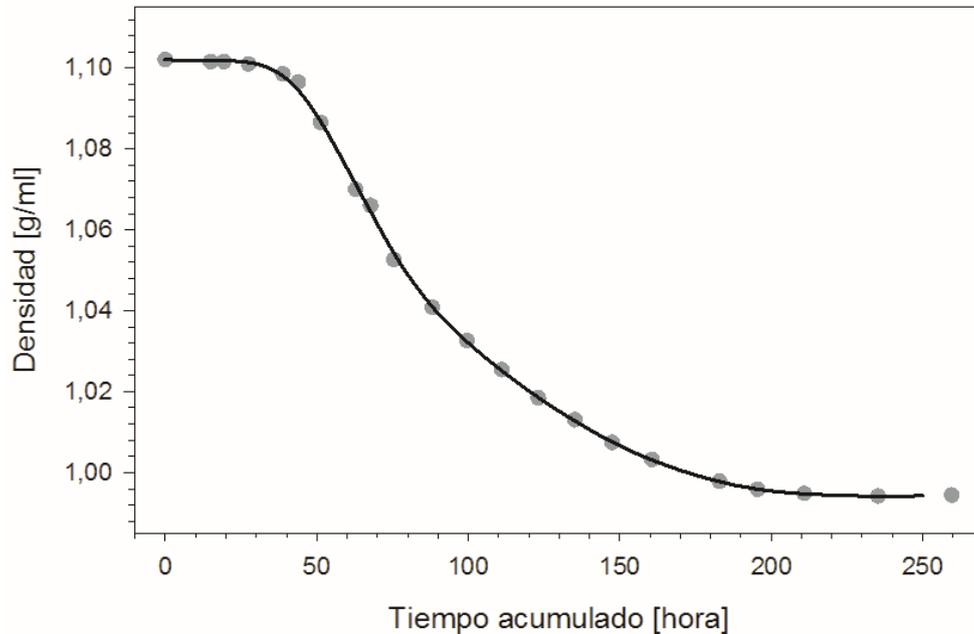


Figura 5.43.- Valores de densidad medida mediante el método de referencia en el SCOV Semi-industrial presurizado.

Puntos: Representan medida manual.

Curva en negro: Representa el ajuste Spline cúbico realizado.

Condiciones finales: $x_i=0$, $x_f=250$, $n=1000$ | Condiciones iniciales: $x_i=0,00$, $x_f=259,67$, $n=22$ | $R^2=0,9997$ | $SE=0,0006$

Los datos presentados son los de las medidas a presiones de 1000 mbar (Figura 5.44 y 5.45) y de 1500 mbar (Figura 5.486 y 5.49), la insistencia en la comparación de presiones viene debida a que según las condiciones de instalación en bodega podríamos instalar unas conducciones de mayor longitud desde el depósito al sistema de medida sin que los valores de densidad se vieran influenciados por la pérdida de carga causada por la longitud de la tubería.

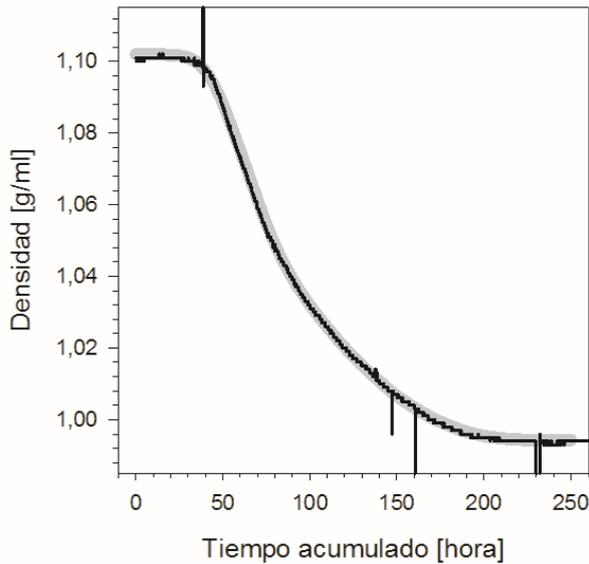


Figura 5.44.- Valores de densidad en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1000 mbar medido con densímetro Anton Paar (sin ajustar).
 Curva gris: Densidad de referencia.
 Curva en negro: Valores automáticos de densidad sin ajustar.

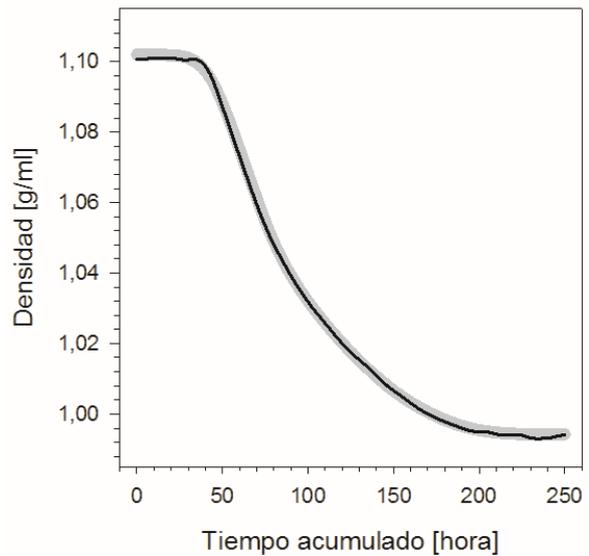


Figura 5.45.- Valores de densidad en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1000 mbar medido con densímetro Anton Paar (ajustada).
 Curva gris: Densidad de referencia.
 Curva en negro: Representa el ajuste B-Spline LOESS
 Smooth= 5% | B-Spline orden=3 | Condiciones finales: $x_i=0, x_f=250$, $n=1000$ | Condiciones iniciales: $x_i=0,09, x_f=350,756$
 $n=10331$ | $R^2=0,9922$ | $SE=0,0031$

Variable dependiente: Densidad Online ajustada

Variable independiente: Densidad medida en laboratorio ajustada

Lineal: $Y = a + b \cdot X$

$$DENS_LAB_SPLINE = -0,00239877 + 1,00281 \cdot DENS_ONLINE_SMOOT$$

Ecuación 5.4.- Modelo ajustado en el circuito de SCOV Semi-industrial presurizado a 1000 mbar medido con densímetro Anton Paar.

Tabla 5.6.- Coeficientes del modelo ajustado en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1000 mbar medido con densímetro Anton Paar.

Parámetro	Mínimos Cuadrados Estimado	Estándar Error	Estadístico T	Valor-P
Intercepto	-0,00239877	0,000536044	-4,47496	0,0000
Pendiente	1,00281	0,00051836	1934,58	0,0000

Tabla 5.7.- Análisis de la varianza del modelo ajustado en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1000 mbar medido con densímetro Anton Paar.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	1,63457	1	1,63457	3742599,18	0,0000
Residuo	0,000435874	998	4,36747E-7		
Total (Corr.)	1,63501	999			

Coefficiente de Correlación = 0,999867

R-cuadrada = 99,9733 por ciento

R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 99,9733 por ciento

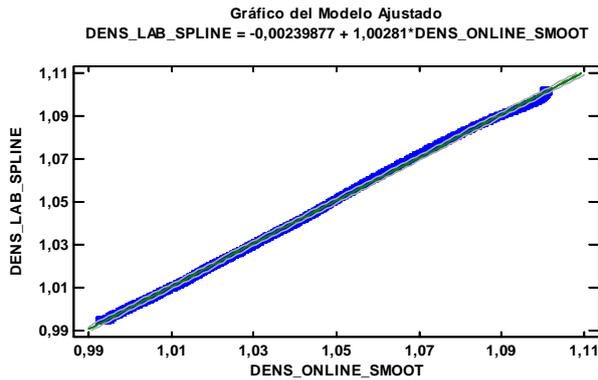


Figura 5.46.- Gráfico del modelo ajustado en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1000 mbar medido con densímetro Anton Paar.

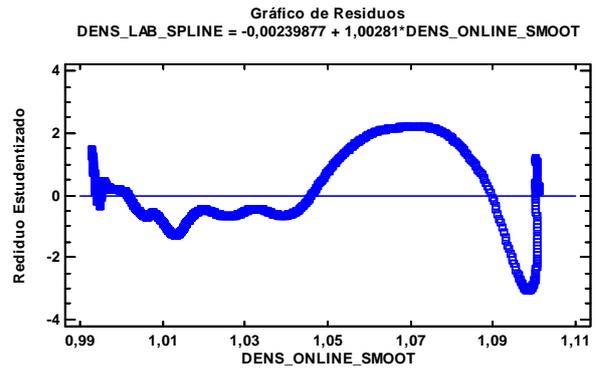


Figura 5.47.- Gráfico de residuos del modelo ajustado en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1000 mbar medido con densímetro Anton Paar.

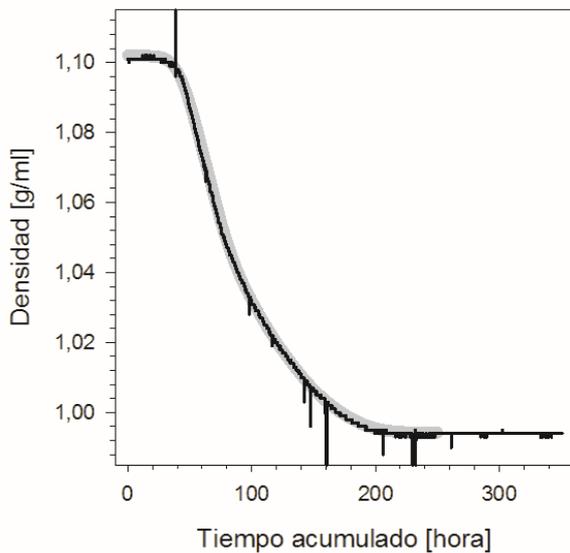


Figura 5.48.- Valores de densidad en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1500 mbar medido con densímetro Anton Paar (sin ajustar).

Curva gris: Densidad de referencia.
Curva en negro: Valores automáticos de densidad sin ajustar.

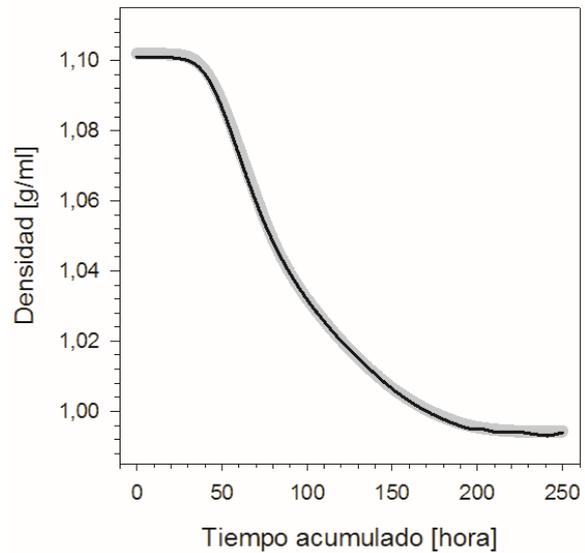


Figura 5.49.- Valores de densidad en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1500 mbar medido con densímetro Anton Paar (ajustada).

Curva gris: Densidad de referencia.
Curva en negro: Representa el ajuste B-Spline LOESS realizado,
Smooth= 5% | B-Spline orden=3 | Condiciones finales: $x_i=0$, $x_f=250$, $n= 1000$ | Condiciones iniciales: $x_i=0,11$, $x_f=350,758$ $n= 116013$ | $R^2=0,9989$ | $SE=0,0009$

Variable dependiente: Densidad Online ajustada

Variable independiente: Densidad medida en laboratorio ajustada

Lineal: $Y = a + b \cdot X$

$$DENS_LAB_SPLINE = -0,00715144 + 1,0076 \cdot DENS_ONLINE_SMOOTH$$

Ecuación 5.5.- Modelo ajustado en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1500 mbar medido con densímetro Anton Paar.

Tabla 5.8.- Coeficientes del modelo ajustado en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1500 mbar medido con densímetro Anton Paar.

Parámetro	Mínimos Cuadrados Estimado	Estándar Error	Estadístico T	Valor-P
Intercepto	-0,00715144	0,000374733	-19,0841	0,0000
Pendiente	1,0076	0,000362442	2780,03	0,0000

Tabla 5.9.- Análisis de la varianza del modelo ajustado en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1500 mbar medido con densímetro Anton Paar.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	1,63479	1	1,63479	7728552,46	0,0000
Residuo	0,000211104	998	2,11527E-7		
Total (Corr.)	1,63501	999			

Coeficiente de Correlación = 0,999935
 R-cuadrada = 99,9871 por ciento
 R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 99,9871 por ciento
 Error estándar del est. = 0,000456422
 Error absoluto medio = 0,000370666
 Estadístico Durbin-Watson = 0,000574114 (P=0,0000)
 Autocorrelación de residuos en retraso 1 = 0,999512

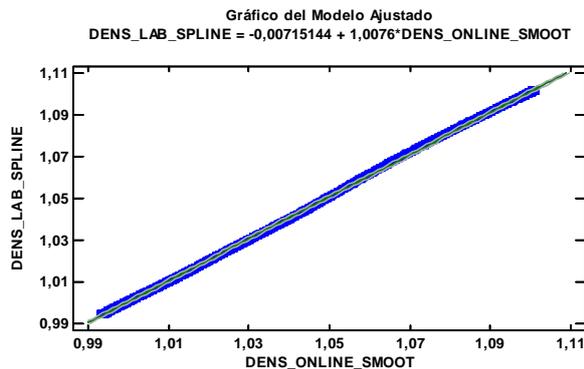


Figura 5.50.- Gráfico del modelo ajustado en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1500 mbar medido con densímetro Anton Paar.

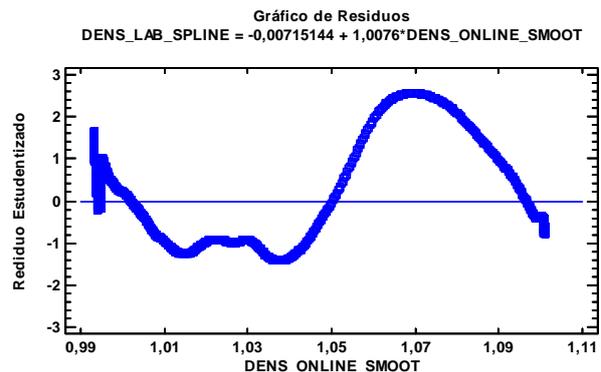


Figura 5.51.- Gráfico de residuos del modelo ajustado en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1500 mbar medido con densímetro Anton Paar.

Ambas correlaciones son de 0,999, las pendientes son próximas a 1 y el intercepto está próximo a 0 (Tabla 5.6, 5.7, 5.8 y 5.9). A la hora de realizar la interpolación se eliminan ciertos datos puntuales que están causados por el paso de sólidos acumulados en los filtros de admisión, y con valores superiores dos veces a la desviación típica.

La realización de un test de hipótesis sobre los parámetros de la regresión (Figura 5.46 y 5.50), tanto la pendiente como el intercepto, se ven condicionados por el error en las estimaciones (Figura 5.47 y 5.57). Es por ello que cualquier test sobre los subconjuntos de los parámetros de la regresión va a rechazar la hipótesis nula, al ser la desviación típica tan baja ($2,11527E-7^{(1/2)}$).

$$H_0: \beta_0 = 0 \text{ y } \beta_1 = 1$$

$$H_1: \beta_0 \neq 0 \text{ y } \beta_1 \neq 1$$

$$H_0: L\beta = c$$

Ecuación 5.6.- Test sobre los parámetros de la regresión.

$$H_0: \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Para realizar una comprobación del ajuste realizado mediante la regresión lineal se ha realizado un análisis estadístico para la diferencia de los valores medidos, representado en la ecuación 5.6. Se obtiene un intervalo de confianza del 95,0% para la media: 0,000698831 +/- 0,0000341945 [0,000664637; 0,000733026] y un intervalo de confianza del 95,0% para la desviación estándar: [0,00052854; 0,00057701].

Tabla 5.10.- Resumen estadístico para diferencia de valores entre la densidad en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1500 mbar medida con densímetro Anton Paar.

Recuento	1000
Promedio	0,000698831
Desviación Estándar	0,000551705
Coefficiente de Variación	78,9468%
Mínimo	-0,000027896
Máximo	0,00215854
Rango	0,00218643
Sesgo Estandarizado	12,999
Curtosis Estandarizada	3,15514

En términos prácticos, tal como muestra la tabla 5.10 puede establecerse con el 95,0% de confianza, que la media verdadera del error de las estimaciones se encuentra en algún lugar entre 0,000664637 y 0,000733026, en tanto que la desviación estándar verdadera está en algún lugar entre 0,00052854 y 0,00057701.

Atendiendo a la precisión de medida de los sensores empleados, que es de 0,002 g/ml para el sensor Micromotion y de 0,001 g/ml para el sensor L-Dens 313, y la precisión del método de medida en laboratorio 0,0005 g/ml. Se puede determinar que la variabilidad obtenida entre las medidas (Figura 5.52) es debida a la precisión de los equipos y no a las diferencias de medida.

Gráfico de Dispersión

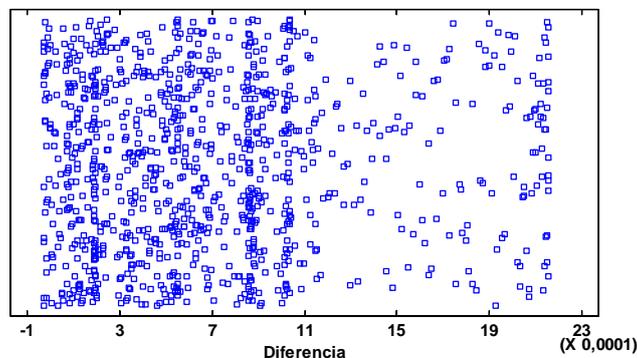


Figura 5.52.- Gráfico de dispersión para diferencia de valores entre la densidad en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1500 mbar medida con densímetro Anton Paar.

5.2.- MEDIDA DE TURBIDEZ EN FERMENTACIÓN ALCOHÓLICA

A continuación se expondrán los resultados de las medidas realizadas de turbidez, que han condicionado el desarrollo de los prototipos de cuatro y tres fibras ópticas y que permitieron validar la medición de turbidez como indicador de la eficiencia de los remontados.

Ambos turbidímetros han sido configurados como equipos que puedan ser adaptados a cualquier conducción, mediante el acople de la tubería por la que circula en fluido directa o mediante un bypass al turbidímetro. Las pruebas se han realizado en la fermentación alcohólica, dado que es el momento en el cual el mosto en fermentación-vino alcanza un mayor rango de valores de turbidez. Para la puesta en marcha y validación del funcionamiento se ha diseñado un circuito de medida sobre el que se han instalado los turbidímetros para posteriormente validar su funcionamiento frente al método de medida tradicional. Se ha partido de un circuito de PVC de 32 mm de diámetro donde se instaló el caudalímetro de cuatro haces y una vez comprobado su funcionamiento la desviación en la medida es debida a las características de elevada turbidez que presenta el mosto en fermentación.

Una vez realizadas las comprobaciones técnicas de idoneidad de materiales e hidráulicas se optó por reducir la sección de las condiciones encargadas de transportar la muestra del depósito al conjunto de sensores, para ello se empleó un material de poliamida de diámetro 8 mm donde se ha instalado el prototipo de turbidímetro de tres haces. Para adaptar el funcionamiento a un entorno industrial se presurizo el circuito para evitar problemas de vaciado y problemas de funcionamiento en presencia de burbujas, estas son un factor muy importante en la desviación de las medias ópticas realizadas por el equipo.

5.2.1.- MEDIDA DE TURBIDEZ EN SCOV INICIAL Y SCOV ADAPTADO

El turbidímetro de cuatro haces ha sido probado en 7 fermentaciones realizadas en laboratorio, se ha de tener en cuenta que la última fermentación ha sido realizada con mosto limpio. En ellas puede observarse una evolución similar, alcanzándose el máximo de turbidez en tiempos acumulados de fermentación (horas en formato centesimal) más tempranos cuanto mayor es la temperatura a la que se mantiene el proceso fermentativo.

En las cuatro fermentaciones mostradas (Figuras 5.53 a 5.56) las tres primeras fueron realizadas con pasta (mosto más restos procedentes del despalillado), mientras que la última fermentación realizada con el turbidímetro de cuatro haces fue realizada con mosto limpio. Se observa por tanto que los valores de turbidez alcanzados por la fermentación número 4 son similares a los del resto de fermentaciones aún partiendo de valores iniciales más bajos. Se ha de tener en cuenta que el turbidímetro de sobremesa, a causa de la necesidad de realizar dilución de la muestra para turbideces superiores a 1000 NTU, tiene el límite de detección aproximadamente en 2000 NTU. Mientras que el turbidímetro de cuatro haces desarrollado al encontrarse calibrado mediante un polinomio de grado 3 para valores superiores a 500 NTU no se encuentra limitado por la conversión de existe de la señal óptica captada.

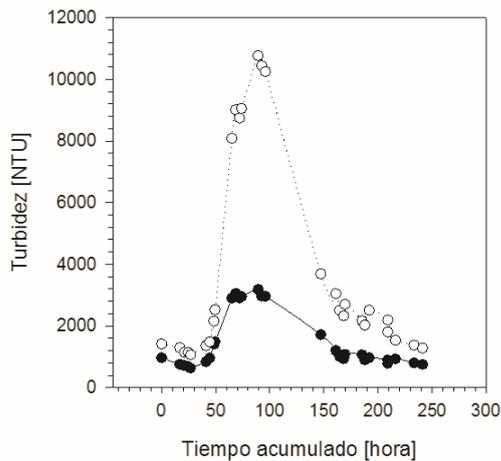


Figura 5.53.- Evolución de la turbidez en la fermentación 2006_11 (temp. máxima 25,4°C).
 Curva negra: Turbidímetro sobremesa
 Curva punteada: Turbidímetro cuatro haces

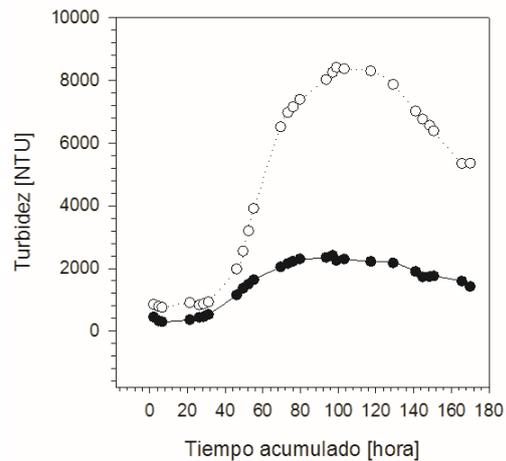


Figura 5.54.- Evolución de la turbidez en la fermentación 2006_12 (temp. máxima 23,4°C).
 Curva negra: Turbidímetro sobremesa
 Curva punteada: Turbidímetro cuatro haces

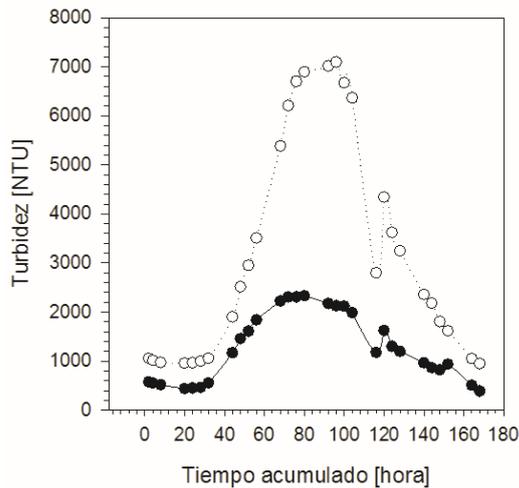


Figura 5.55.- Evolución de la turbidez en la fermentación 2007_05 (temp. máxima 21,2°C).
 Curva negra: Turbidímetro sobremesa
 Curva punteada: Turbidímetro cuatro haces

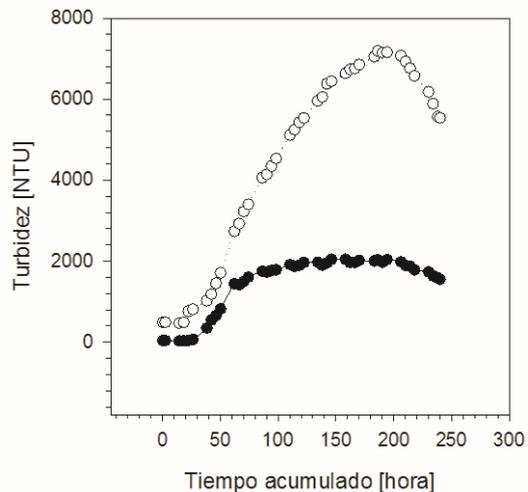


Figura 5.56.- Evolución de la turbidez en la fermentación 2007_05 (temp. máxima 23,6°C).
 Curva negra: Turbidímetro sobremesa
 Curva punteada: Turbidímetro cuatro haces

A continuación se procede a realizar el análisis conjunto de los datos obtenidos para observar la relación existente entre las dos medidas de turbidez realizadas en condiciones extremas. El análisis se ha realizado mediante el empleo del software STATGRAPHICS© Centurion XVI v16.0.07, empleando modelos de análisis de regresión de un factor (Modelos de Calibración).

La divergencia para valores elevados de turbidez, por encima de 2000 NTU, tal y como se observa en las figuras anteriores (Figuras 5.53 a 5.56) es debida a la calibración del equipo de sobremesa LP2000-11 que está diseñado con un límite de medida de 1000 NTU, no obstante según las especificaciones del fabricante por encima de 40 NTU se realizó la dilución de la muestra y la corrección del valor de turbidez (Apartado 4.3.4). Este proceso de dilución hace que los valores de turbidez presenten una divergencia entre las medidas de ambos equipos dado que el ajuste del equipo de sobremesa es lineal mientras que el turbidímetro de cuatro haces tiene un ajuste lineal hasta 500 NTU y por encima de este valor el ajuste realizado es cuadrático (Figura 4.41).

Los resultados de turbidez obtenidos en las vinificaciones con el prototipo y mediante el sistema de sobremesa están relacionados linealmente con un elevado coeficiente de correlación (0,9491), las características del ajuste representado en las figuras 5.57 y 5.58 puede observarse en las tablas 5.11 y 5.12.

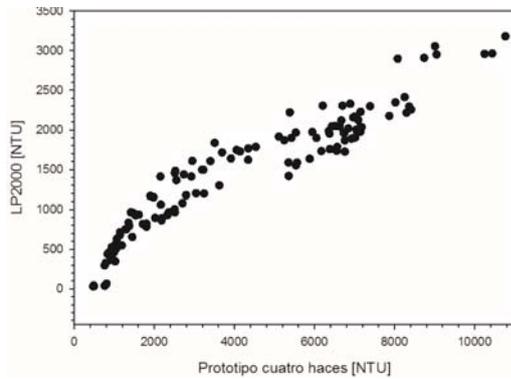


Figura 5.57.- Representación de la relación entre la turbidez medida con el prototipo de cuatro haces y con el sobremesa.

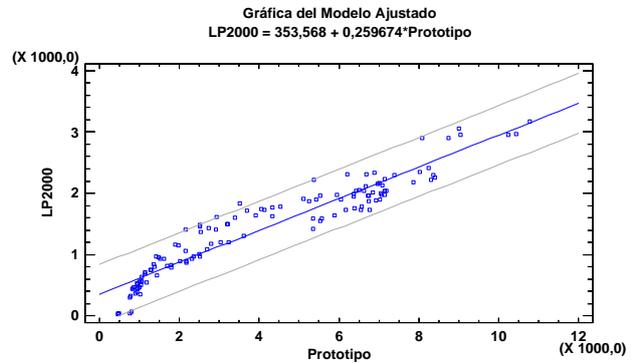


Figura 5.58.- Gráfico del modelo ajustado para turbidímetro de cuatro haces.

Variable dependiente: Turbidez medida con el LP2000-11

Variable independiente: Turbidez medida con el prototipo de cuatro haces

Lineal: $Y = a + b \cdot X$

$$LP2000 = 353,568 + 0,259674 \cdot \text{Prototipo}$$

Ecuación 5.7.- Modelo ajustado para el turbidímetro de cuatro haces.

Tabla 5.11.- Coeficientes del modelo ajustado para el turbidímetro de cuatro haces.

Parámetro	Mínimos Cuadrados Estimado	Estándar Error	Estadístico T	Valor-P
Intercepto	353,568	38,3871	9,21058	0,0000
Pendiente	0,259674	0,00770736	33,6917	0,0000

Tabla 5.12.- Análisis de la varianza del modelo ajustado para el turbidímetro de cuatro haces.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	6,5721E7	1	6,5721E7	1135,13	0,0000
Residuo	7,23717E6	125	57897,4		
Total (Corr.)	7,29582E7	126			

Coeficiente de correlación = 0,949107

R-Cuadrada = 90,0804 por ciento

R-Cuadrada (ajustada por g.l.) = 90,001 por ciento

Error estándar del est. = 240,619

Error medio absoluto = 190,606

Estadístico Durbin-Watson = 0,264322 (P=0,0000)

Autocorrelación residual de retardo 1 = 0,859801

Se puede afirmar que el modelo ajustado explica 90,0804% de la variabilidad en LP2000. El coeficiente de correlación es igual a 0,949107, indicando una relación relativamente fuerte entre las variables y como el valor-P en la tabla ANOVA es menor que 0,05 hay una relación estadísticamente significativa entre LP2000 y Prototipo con un nivel de confianza del 95,0%.

Tabla 5.13.- Análisis de residuos del modelo ajustado para el turbidímetro de cuatro haces.

	Estimación
n	127
CME	57897,4
MAE	190,606
MAPE	71,8673
ME	1,11001E-12
MPE	-59,5643

La eliminación de los puntos con valores estudentizados altos (Tabla 5.14) no mejora la relación del modelo, y un ajuste no lineal no favorece la relación entre las variables (Tabla 5.13), debido a que las tendencias no son las adecuadas (Figura 5.59). La parte no explicada del modelo será objeto de mejoras en sucesivos prototipos debida en mayor parte a la compensación de la emisión de luz, que en estos momentos está controlada por un control proporcional integral para mantenerla en un valor establecido una vez realizada la lectura de la luz directa recibida.

Gráfica de Residuos

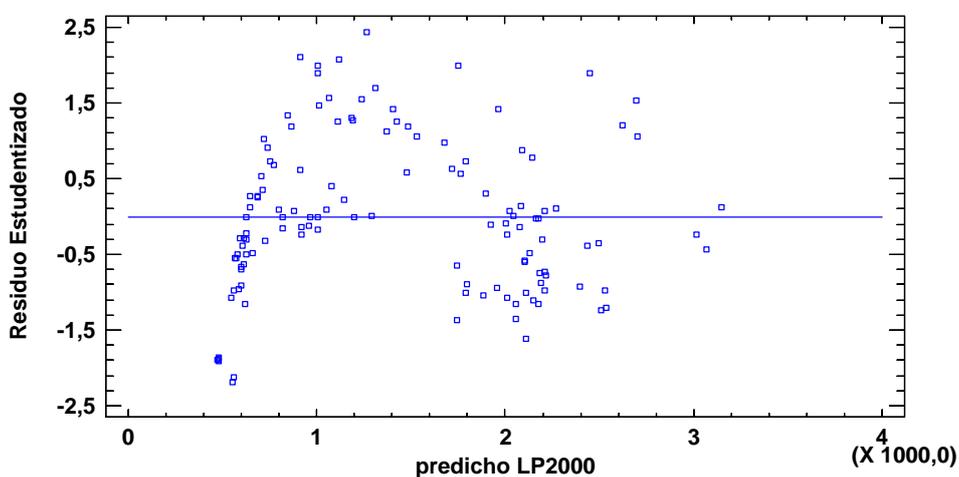


Figura 5.59.- Gráfico de residuos del modelo ajustado para turbidímetro de cuatro haces

Tabla 5.14.- Puntos influyentes del modelo ajustado para el turbidímetro de cuatro haces.

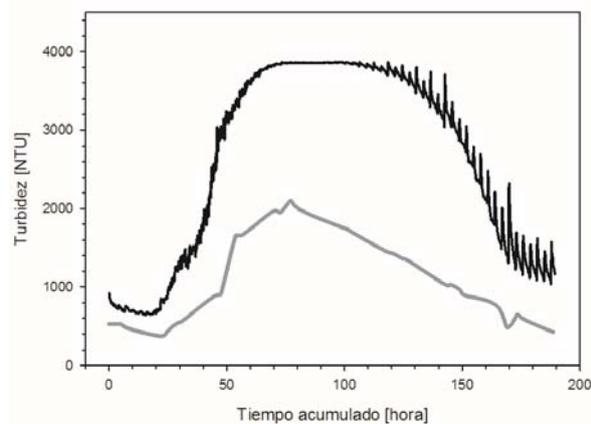
Fila	X	Y	Y Predicha	Residuo Estudentizado	Leverage
14	10769,0	3179,17	3150,0	0,12	0,0529735
15	10439,0	2962,5	3064,3	-0,43	0,0485957

Se ha de tener en cuenta que en valores de turbidez altos se produce una sobre-exposición de la muestra a iluminación y en valores de turbidez bajos la luz emitida puede tener problemas de reflexión en el circuito de medida. Por lo que se hace necesario la compensación de la luz emitida en tres tramos, de 0 a 500 NTU, 500 a 4000 NTU y por encima de 4000 NTU.

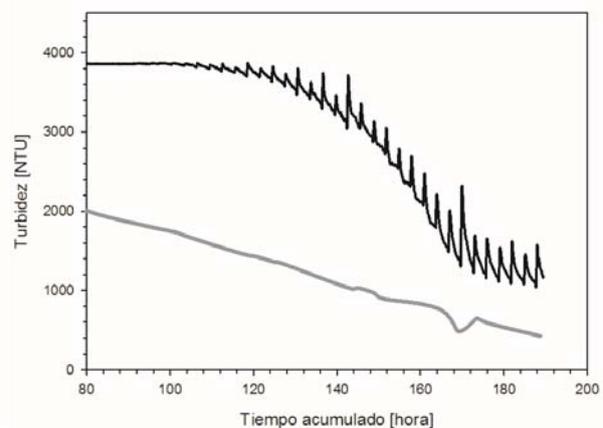
5.2.2.- MEDIDA DE TURBIDEZ EN SCOV SEMI-INDUSTRIAL

La turbidez de un mosto se incrementa con el avance de la fermentación hasta un máximo por encima de los 2000 NTU, pudiendo estar relacionado tanto con la tumultuosidad de la fermentación como con el contenido en azúcar del mosto y sus partículas en suspensión. Para evitar los posibles inconvenientes producidos por partículas grandes, el mosto que circulaba por el bypass atravesando el prototipo era previamente filtrado con un filtro de acero de paso 1 mm. La forma característica de la evolución de la turbidez en la fermentación es la que se puede observar en la figura 5.60.

Con el turbidímetro de tres fibras y la compensación de la intensidad lumínica se ha reducido el efecto de posibles perturbaciones exteriores de tipo luminoso, empleando como referencia señales de tipo senoidal polarizadas en lugar de tensiones de corriente. Esta compensación de la señal lumínica hace que en fermentaciones tumultuosas la presión no sea un factor tan influyente como para la medida de la densidad, no obstante se aprecia cierta influencia en la precisión de los datos debida al tiempo de respuesta de la compensación realizada en las lecturas.



*Figura 5.60.- Valores de turbidez en circuito de poliamida presurizado a 500 mbar.
Curva gris: Turbidímetro sobremesa
Curva negra: Turbidímetro tres haces*



*Figura 5.61.- Detalle de valores de turbidez en circuito de poliamida presurizado a 500 mbar.
Curva gris: Turbidímetro sobremesa
Curva negra: Turbidímetro tres haces*

El turbidímetro de sobremesa, a causa de la necesidad de realizar dilución de la muestra para turbideces superiores a 1000 NTU, tiene el límite de detección aproximadamente en 2000 NTU. Mientras que el turbidímetro de tres haces desarrollado tiene el límite de detección cerca de 4000 NTU, esto es debido a la compensación ratiométrica existente y al valor de retroalimentación de la iluminación. El empleo de ambas características técnicas así como la calibración del turbidímetro de tres haces hasta 4000 NTU, con soluciones de formacina, hace que los valores obtenidos presenten una mayor sensibilidad que el turbidímetro de sobremesa.

Se pueden observar en la figura 5.61 que en el punto final de fermentación existen variaciones intensas debidas a la realización de remontados, estas oscilaciones no se observan al inicio de la fermentación debido a que en este momento todavía no se había producido la formación del sombrero.

La presurización del circuito se aprecia en las primeras fases de fermentación donde la actividad de las levaduras es más virulenta, este aspecto se puede observar en las sucesivas fermentaciones. Se ha de tener en cuenta que pueden existir puntos de medidas anómalas debidos a la posible entrada de partículas en el circuito de medida (Figura 5.62 a 5.65).

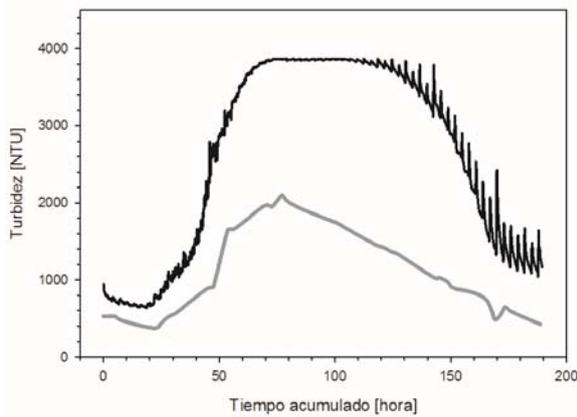


Figura 5.62.- Valores de turbidez en circuito de poliamida presurizado a 750 mbar.
Curva gris: Turbidímetro sobremesa
Curva negra: Turbidímetro tres haces

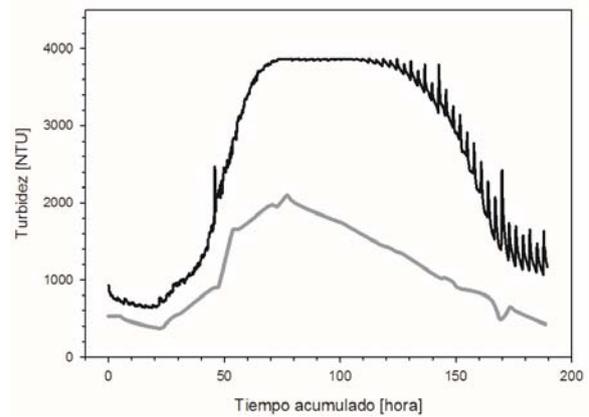


Figura 5.63.- Valores de turbidez en circuito de poliamida presurizado a 1000 mbar.
Curva gris: Turbidímetro sobremesa
Curva negra: Turbidímetro tres haces

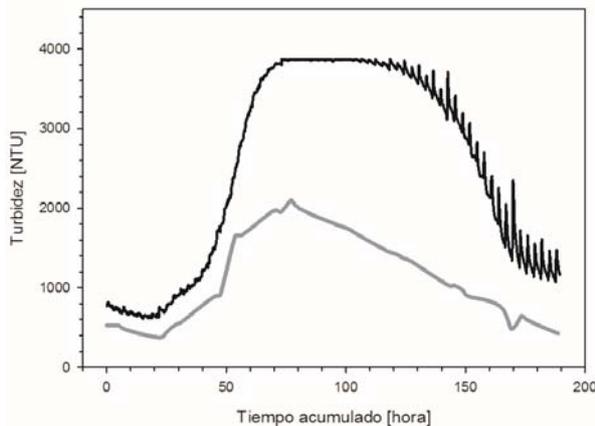


Figura 5.64.- Valores de turbidez en circuito de poliamida presurizado a 1500 mbar.
Curva gris: Turbidímetro sobremesa
Curva negra: Turbidímetro tres haces

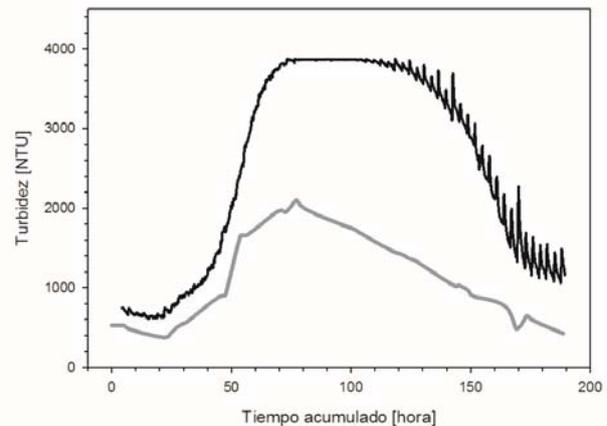


Figura 5.65.- Valores de turbidez en circuito de poliamida presurizado a 2000 mbar.
Curva gris: Turbidímetro sobremesa
Curva negra: Turbidímetro tres haces

El prototipo ha sido testado en tres fermentaciones realizadas en laboratorio y en dos fermentaciones realizadas a nivel industrial en la estación enológica de Requena. Y para la validación de los datos se han utilizado los valores conjuntos de los dos lotes de fermentaciones para los valores de presión de 1500 milibares. A continuación se exponen ambas validaciones y su análisis estadístico en las tablas 5.15, 5.16 y 5.17 y en el gráfico del modelo ajustado de la figura 5.66.

Variable dependiente: Turbidez medida con el LP2000-11

Variable independiente: Turbidez medida con el prototipo de cuatro haces

Lineal: $Y = a + b \cdot X$

$$LP2000 = -37,7744 + 0,428606 \cdot \text{Prototipo}$$

Ecuación 5.8.- Modelo ajustado para el turbidímetro de tres haces en laboratorio.

Tabla 5.15.- Coeficientes del modelo ajustado para el turbidímetro de tres haces en laboratorio.

Parámetro	Mínimos Cuadrados Estimado	Estándar Error	Estadístico T	Valor-P
Intercepto	-37,7744	56,983	-0,662906	0,5120
Pendiente	0,428606	0,0241683	17,7342	0,0000

Tabla 5.16.- Análisis de la varianza del modelo ajustado para el turbidímetro de tres haces en laboratorio.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	1,28218E7	1	1,28218E7	314,50	0,0000
Residuo	1,34536E6	33	40768,4		
Total (Corr.)	1,41671E7	34			

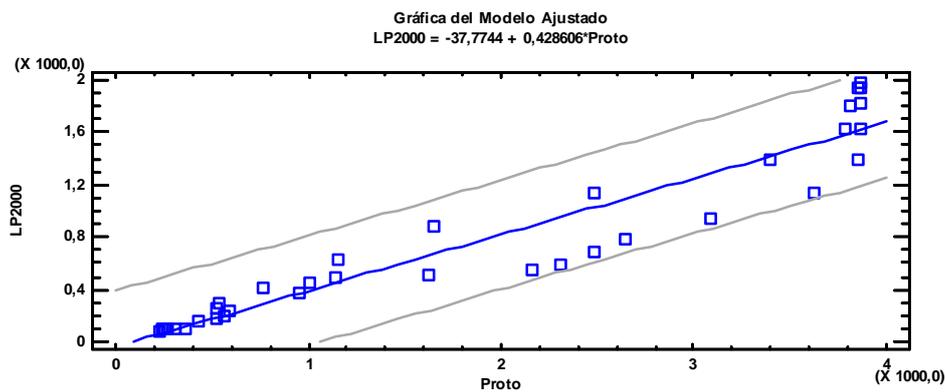


Figura 5.66.- Gráfico del modelo ajustado para turbidímetro de tres haces en laboratorio.

Coefficiente de correlación = 0,951334

R-Cuadrada = 90,5037 por ciento

R-Cuadrada (ajustada por g.l.) = 90,2159 por ciento

Error estándar del est. = 201,912

Error medio absoluto = 143,129

Estadístico Durbin-Watson = 0,235739 (P=0,0000)

Autocorrelación residual de retardo 1 = 0,881998

Se puede afirmar que el modelo ajustado explica 90,5044% de la variabilidad en LP2000. El coeficiente de correlación es igual a 0,951334, indicando una relación relativamente fuerte entre las variables y como el valor-P en la tabla ANOVA es menor que 0,05 hay una relación estadísticamente significativa entre LP2000 y Prototipo con un nivel de confianza del 95,0%.

Tabla 5.17.- Análisis de residuos del modelo ajustado para el turbidímetro de tres haces en laboratorio.

	Estimación
n	35
CME	40768,4
MAE	143,129
MAPE	21,0415
ME	9,82579E-14
MPE	0,561909

La eliminación de los puntos con valores estudentizados altos no mejora la relación del modelo, y un ajuste no lineal no favorece la relación entre las variables, debido a que las tendencias no son las adecuadas. Al igual que el en el turbidímetro de cuatro haces, se ha de tener en cuenta que en valores de turbidez altos se produce una sobre-exposición de la muestra y en valores de turbidez bajos la luz emitida puede tener problemas de reflexión en el circuito de medida (Figura 5.67). La parte no explicada del modelo será objeto de mejora en la programación del prototipo de tres haces corrigiendo la compensación de la emisión de luz, que en estos momentos está controlada por un control proporcional integral para mantenerla en un valor establecido una vez realizada la lectura de la luz directa recibida.

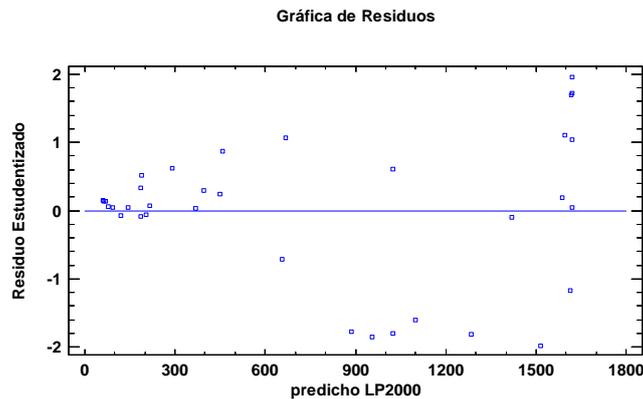


Figura 5.67.- Gráfico de residuos del modelo ajustado para turbidímetro de tres haces en laboratorio.

Las pruebas del turbidímetro de tres haces, con compensación ratiométrica de valores y variación de intensidad de iluminación mediante ajuste senoidal se realizaron en depósitos de 500 litros en la estación enológica a fin de validar su funcionamiento en un entorno industrial-real.

Para los ensayos se realizaron remontados automáticos cada tres horas lo cual se puede apreciar en el proceso de homogenización sufrido en el depósito, sobre todo en las fases iniciales de fermentación. Esta pequeña histéresis causada por la sensibilidad del equipo diseñado se muestra a lo largo de toda la fermentación realizada y puede servir para indicar la idoneidad del remontado para la transferencia de compuestos entre el medio sólido y el medio líquido (Figura 5.68). Por la importancia del proceso este aspecto se verá desarrollado en el epígrafe 5.2.3.

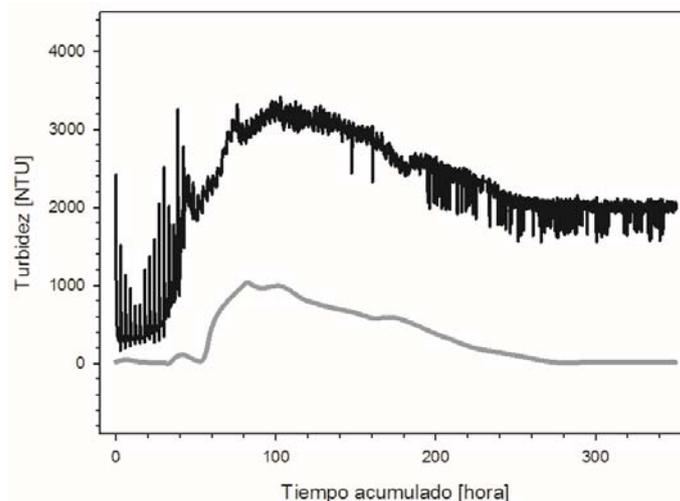


Figura 5.68.- Valores de turbidez en circuito de poliamida presurizado a 1000 mbar. Curva gris: Turbidímetro sobremesa. Curva negra: Turbidímetro tres haces

Variable dependiente: Turbidez medida con el LP2000-11

Variable independiente: Turbidez medida con el prototipo de cuatro haces

Lineal: $Y = a + b \cdot X$

$$LP2000 = -161,987 + 0,342242 \cdot \text{Prototipo}$$

Ecuación 5.9.- Modelo ajustado para el turbidímetro de tres haces en condiciones industriales.

Tabla 5.18.- Coeficientes del modelo ajustado para el turbidímetro de tres haces en condiciones industriales.

Parámetro	Mínimos Cuadrados Estimado	Estándar Error	Estadístico T	Valor-P
Intercepto	-161,987	81,9313	-1,97711	0,0601
Pendiente	0,342242	0,032616	10,4931	0,0000

Tabla 5.19.- Análisis de la varianza del modelo ajustado para el turbidímetro de tres haces en condiciones industriales.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	3,78694E6	1	3,78694E6	110,11	0,0000
Residuo	791059,	23	34393,9		
Total (Corr.)	4,578E6	24			

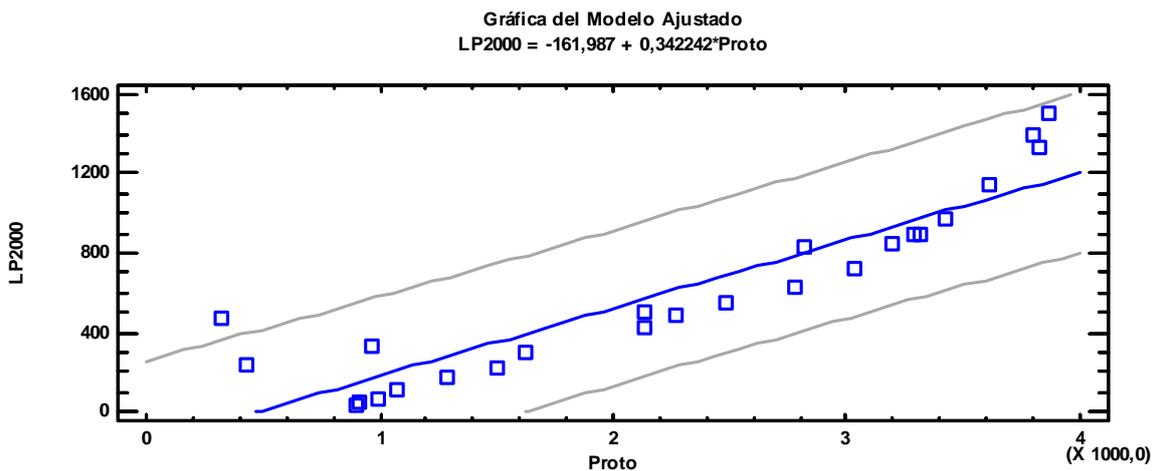


Figura 5.69.- Gráfico del modelo ajustado para turbidímetro de tres haces en condiciones industriales.

Coefficiente de correlación = 0,909508

R-Cuadrada = 82,7204 por ciento

R-Cuadrada (ajustada por g.l.) = 81,9691 por ciento

Error estándar del est. = 185,456

Error medio absoluto = 145,534

Estadístico Durbin-Watson = 0,273845 (P=0,0000)

Autocorrelación residual de retardo 1 = 0,685139

Se puede afirmar que el modelo ajustado, descrito por las tablas 5.18, 5.19 y 5.20, explica 81,9691% de la variabilidad en LP2000. El coeficiente de correlación es igual a 0,909508, indicando una relación relativamente fuerte (Figura 5.69) entre las variables y como el valor-P en la tabla ANOVA es menor que 0,05 hay una relación estadísticamente significativa entre LP2000 y Prototipo con un nivel de confianza del 95,0%.

Tabla 5.20.- Análisis de residuos del modelo ajustado para el turbidímetro de tres haces de tres haces en condiciones industriales.

	Estimación
n	25
CME	34393,9
MAE	145,534
MAPE	59,5534
ME	-1,08002E-13
MPE	-32,98

La eliminación de los puntos con valores estudentizados altos mejora la relación del modelo. La tabla 5.21 de residuos atípicos muestra las observaciones que tienen un residuo Estudentizado mayor que 2 en valor absoluto. Los residuos Estudentizados miden cuántas desviaciones estándar se desvía cada valor observado de LP2000 de un modelo ajustado utilizando todas las observaciones menos esa. En este caso, hay 1 residuo Estudentizado mayor que 2, uno mayor que 3.

Tabla 5.21.- Residuos atípicos y puntos influyentes, del modelo ajustado para el turbidímetro de tres haces en condiciones industriales.

Fila	X	Y	Y Predicha	Residuo	Residuo Estudentizado
1	321,42	465,956	-51,9833	517,939	3,84
6	3867,04	1505,51	1161,48	344,03	2,13

A partir de la eliminación de estos puntos significativos se genera el modelo donde se obtiene un grado de correlación más elevado (Tabla 5.22 y 5.23), no obstante la necesidad de dilución y la sensibilidad del equipo desarrollado pueden ser la causa más probable de variabilidad entre ambos valores.

Variable dependiente: Turbidez medida con el LP2000-11

Variable independiente: Turbidez medida con el prototipo de cuatro haces

Lineal: $Y = a + b \cdot X$

$LP2000 = -347,252 + 0,405507 \cdot \text{Prototipo}$ Ecuación 5.10.- Modelo ajustado para el turbidímetro de tres haces en condiciones industriales ajustado.

Tabla 5.22.- Coeficientes del modelo ajustado para el turbidímetro de tres haces en condiciones industriales ajustado.

Parámetro	Mínimos Cuadrados Estimado	Estándar Error	Estadístico T	Valor-P
Intercepto	-347,252	66,5586	-5,21724	0,0000
Pendiente	0,405507	0,0254376	15,9413	0,0000

Tabla 5.23.- Análisis de la varianza del modelo ajustado para el turbidímetro de tres haces en condiciones industriales ajustado.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	4,07295E6	1	4,07295E6	254,12	0,0000
Residuo	336576,	21	16027,4		
Total (Corr.)	4,40952E6	22			

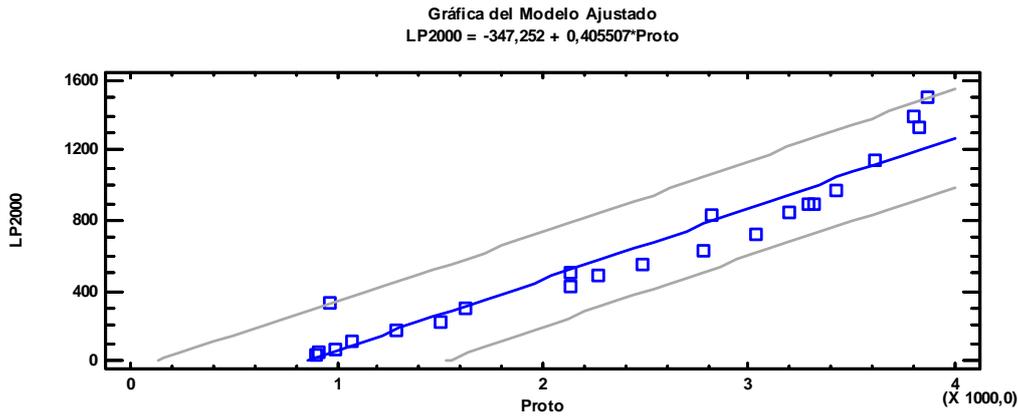


Figura 5.70.- Gráfico del modelo ajustado para turbidímetro de tres haces en condiciones industriales ajustado.

Coeficiente de correlación = 0,961078
 R-Cuadrada = 92,3671 por ciento
 R-Cuadrada (ajustada por g.l.) = 92,0036 por ciento
 Error estándar del est. = 126,599
 Error medio absoluto = 91,8043
 Estadístico Durbin-Watson = 0,482286 (P=0,0000)
 Autocorrelación residual de retardo 1 = 0,63699

Se puede afirmar que el modelo ajustado explica 92,0036% de la variabilidad en LP2000. El coeficiente de correlación es igual a 0,961078, indicando una relación muy fuerte entre las variables observado en la figura 5.70 y como el valor-P en la tabla ANOVA es menor que 0,05 hay una relación estadísticamente significativa entre LP2000 y Prototipo con un nivel de confianza del 95,0%.

5.2.3.- INFLUENCIA DEL REMONTADO EN LA EVOLUCIÓN DE LA TURBIDEZ

El efecto del remontado sobre la temperatura es importante durante la fase inicial de fermentación a modo de homogenización de sistema y facilitando la extracción de partículas sólidas. Una vez iniciada la fermentación por parte de las levaduras, la temperatura no se ve afectada por los remontados (Figura 5.71). Tal como se muestra en las siguientes figuras donde las líneas verticales representan los momentos en los cuales se realizó el remontado.

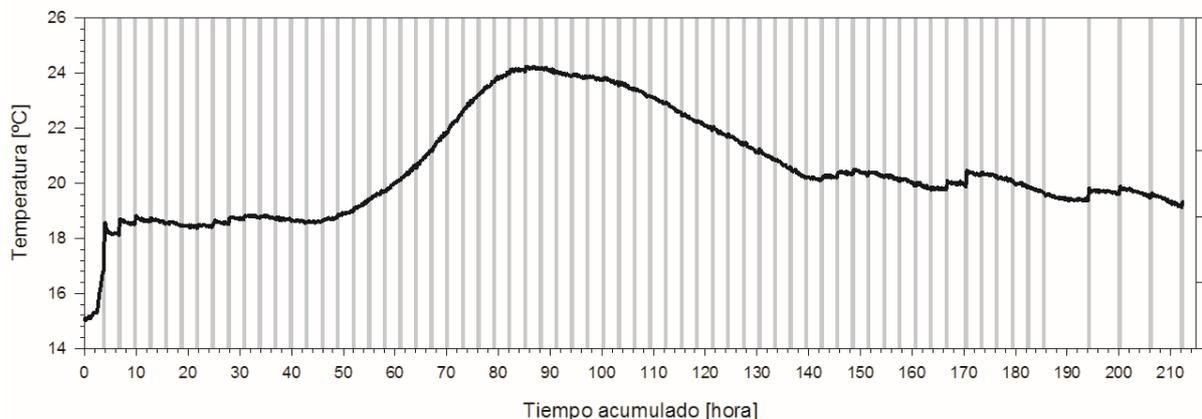


Figura 5.71.- Variación de la temperatura a lo largo de la fermentación para el análisis de turbidez.

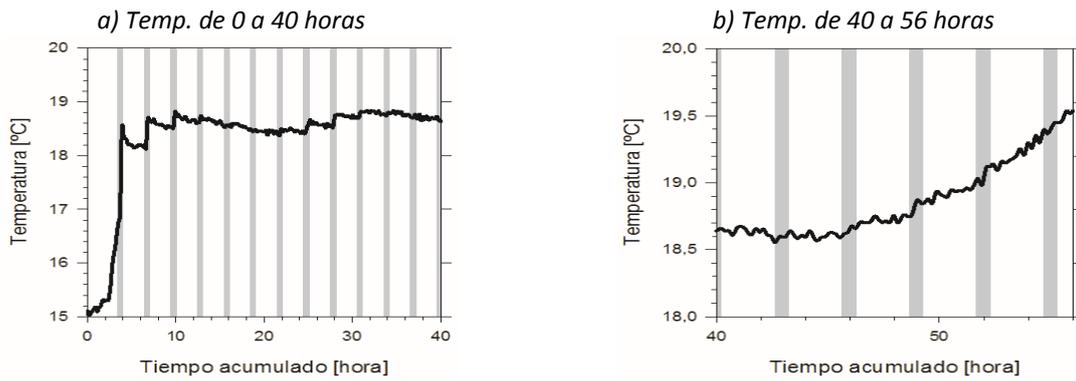


Figura 5.72.-Detalle de la temperatura de la fermentación para el análisis de turbidez.

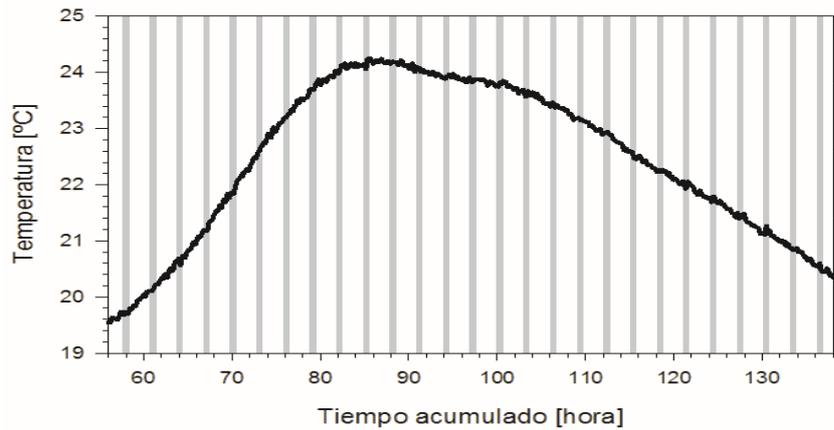


Figura 5.73.- Detalle de la temperatura en la fase tumultuosa de la fermentación para el análisis de turbidez.

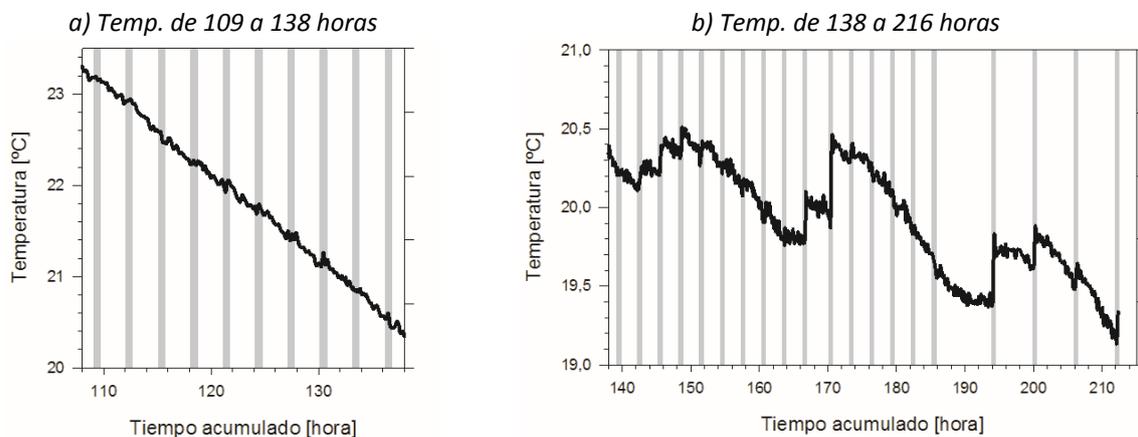


Figura 5.74.- Detalle de la temperatura de la fermentación para el análisis de turbidez.

En cuanto a la biomasa cabe destacar que en el inicio de la fermentación y hasta la homogenización del depósito el remontado tiene una incidencia despreciable. La clarificación excesiva de los mostos puede provocar dificultades de fermentación, por ello al inicio de la fermentación se observa con cada remontado el aumento de la turbidez y por tanto de las partículas sólidas en suspensión (Figura 5.72a). La agitación provocada por el CO_2 hace que no se observen incidencias en el momento de máxima fermentación (Figura 5.72b y 5.73). En la fase de desaceleración, sin embargo, se observa el efecto de los remontados sobre la turbidez favoreciendo la correcta finalización de la fermentación por parte de las levaduras (Figura 5.74a). En la fase final se observa el descenso de turbidez y un periodo más corto de estabilización de la misma lo que indica el correcto espaciamiento entre remontados (Figura 5.74b).

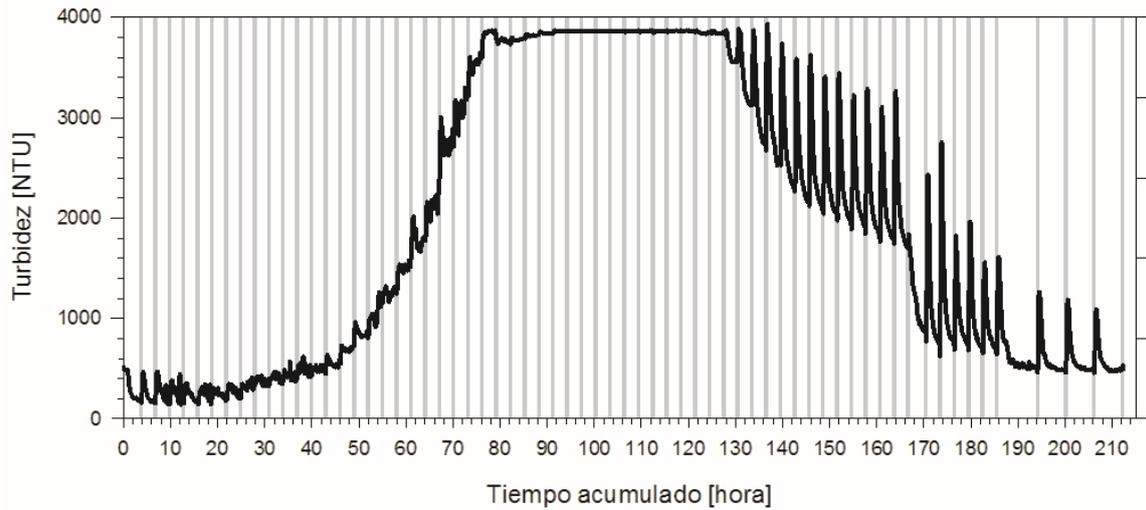


Figura 5.75.- Variación de la turbidez a lo largo de la fermentación para el análisis de turbidez-remontados.

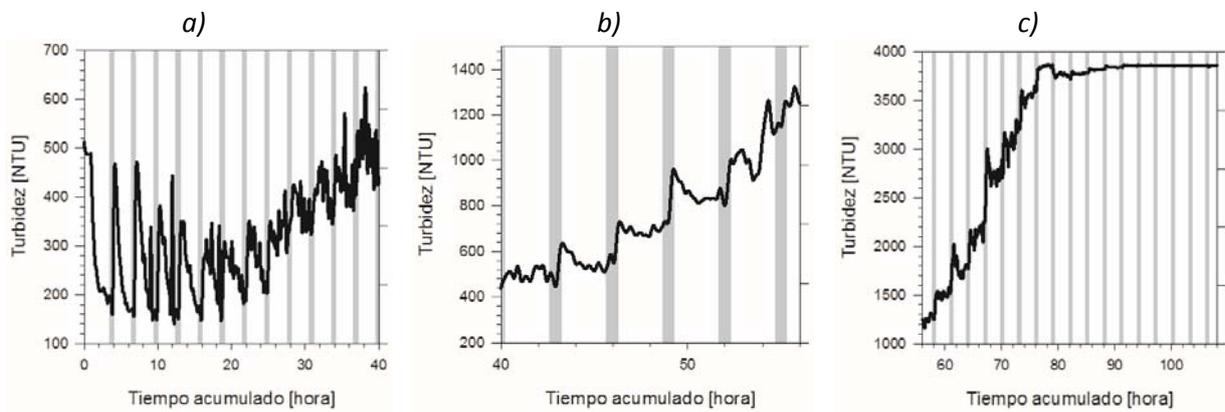


Figura 5.76.- Variación de la turbidez a lo largo del inicio de la fermentación para el análisis de turbidez-remontados.

El efecto de agitación producido por la producción de CO_2 junto con las primeras fases de formación del sombrero (Figura 5.75 y 5.76) hace que los valores de turbidez influenciados por los remontados no alcancen unas variaciones tan acusadas como las producidas en las fases finales (Figura 5.75 y 5.77).

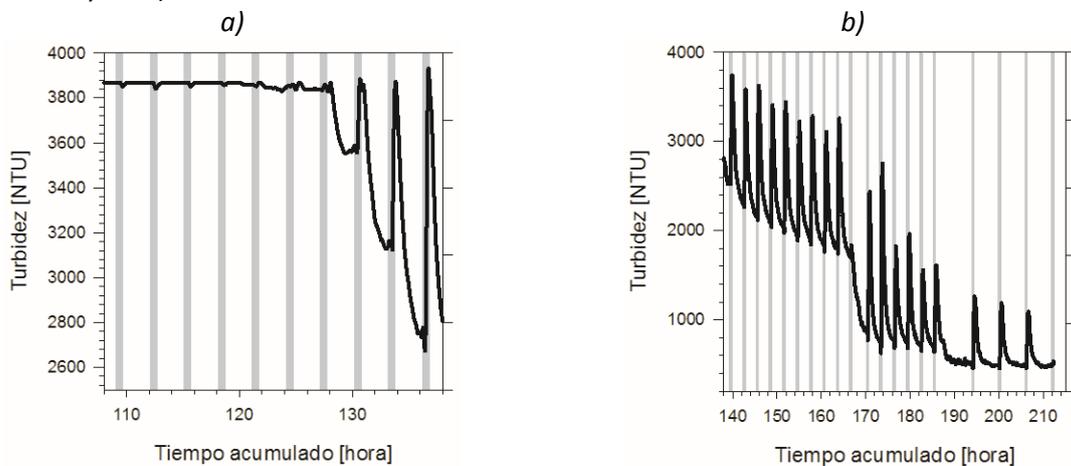


Figura 5.77.- Variación de la turbidez a lo largo del inicio de la fermentación para el análisis de turbidez-remontados.

5.3.- MEDIDA DE LAS CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS DURANTE LA FERMENTACIÓN ALCOHÓLICA

La medida de levaduras y el ajuste de la medida de impedancia es un factor complejo que queda limitado casi a birreactores donde se dispone de un entorno controlado, además los métodos estudiados de levaduras no permiten establecer una correlación adecuada para el funcionamiento del sensor. En las fermentaciones realizadas se ajustó el valor de impedancia captado por el sensor para reducir la influencia de las levaduras en la medida de dióxido de carbono. La compensación del sensor se ha visto influenciada por: la frecuencia de sintonización, que permite reducir el efecto de las levaduras en la medida, la corrección térmica del valor de medida y la correlación con las medidas realizadas de producción de dióxido de carbono en fermentación.

La calibración del sensor se realizó mediante el empleo de un analizador espectral Hewlett-Packard HP4284A y posteriormente se contrastó el funcionamiento en un sistema de muestreo de laboratorio o sistema de pruebas de sensor EIS desarrollado a tal efecto en el apartado 4.7.4 de la presente tesis. Una vez sintonizado el sensor de medida y realizada la corrección térmica se procedió al análisis de las medidas en fermentaciones alcohólicas integrando el equipo en el SCOV Semi-Industrial.

5.3.1.- SENSOR DE MEDIDA A 4KHZ

El sensor de impedancia calibrado a una frecuencia de medida de 4 kHz en laboratorio mediante el empleo de un analizador espectral Hewlett-Packard HP4284A se ha probado realizando un análisis directo y sin compensación alguna en el sistema de pruebas diseñado. Se han realizado cuatro fermentaciones en condiciones controladas para observar la posible correlación entre variables y puede observarse que existe relación entre la resistencia medida por el equipo y el CO₂ aunque existe una cierta divergencia en el momento de máxima velocidad fermentativa, probablemente por coincidir con el momento de mayor número de levaduras (Figura 5.78) que provocan la distorsión de la medida del valor de la resistencia.

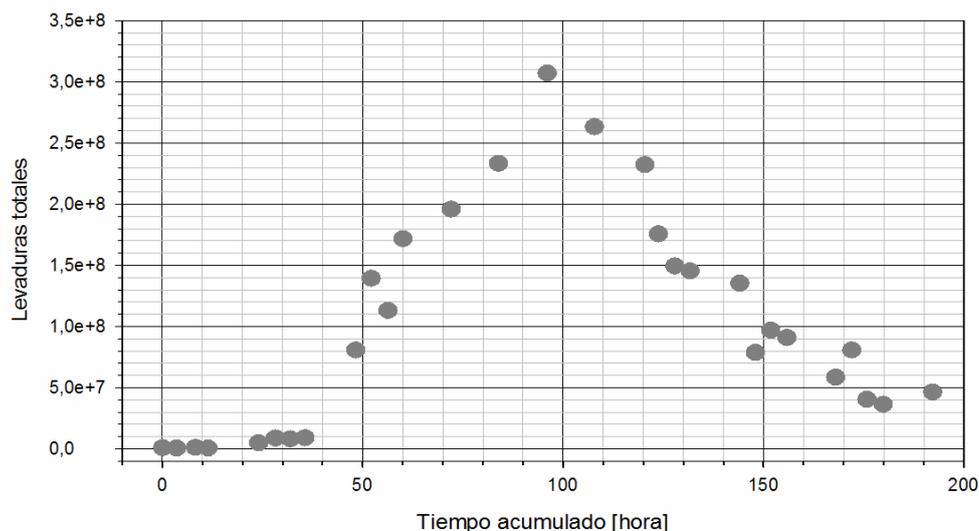


Figura 5.78.- Evolución de la población de levaduras medida con cámara Burket.

A continuación (Figura 5.79 y 5.80) se muestran las curvas de las cuatro fermentaciones realizadas donde los valores de impedancia captados por el sensor se encuentran representados por la curva negra y los valores relativos a dCO_2/dt se encuentran representados por la curva gris y en el eje de ordenadas derecho. El cálculo de los valores se ha realizado tal como está descrito en el epígrafe 4.6.2.- Balanza de precisión.

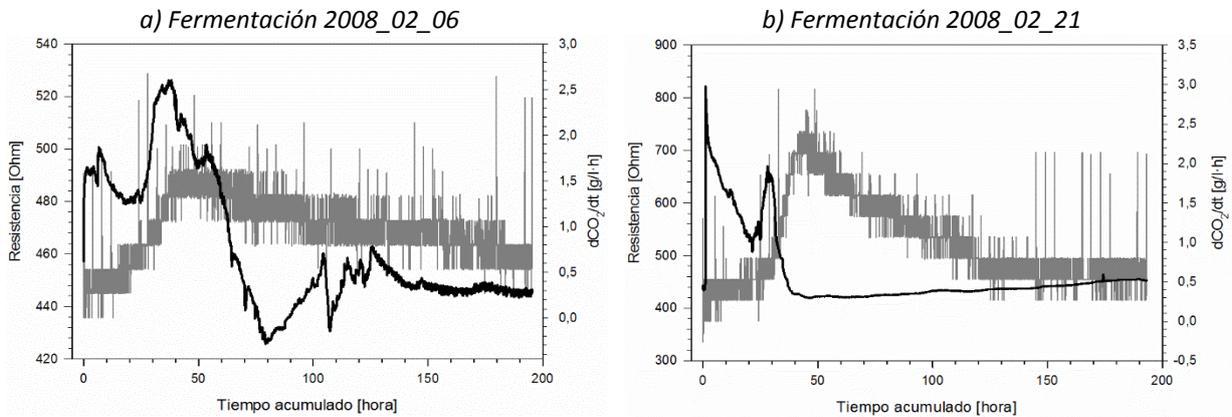


Figura 5.79.- Variación de Resistencia y dCO_2/dt en el sistema de pruebas, con sensor 4kHz. (1)

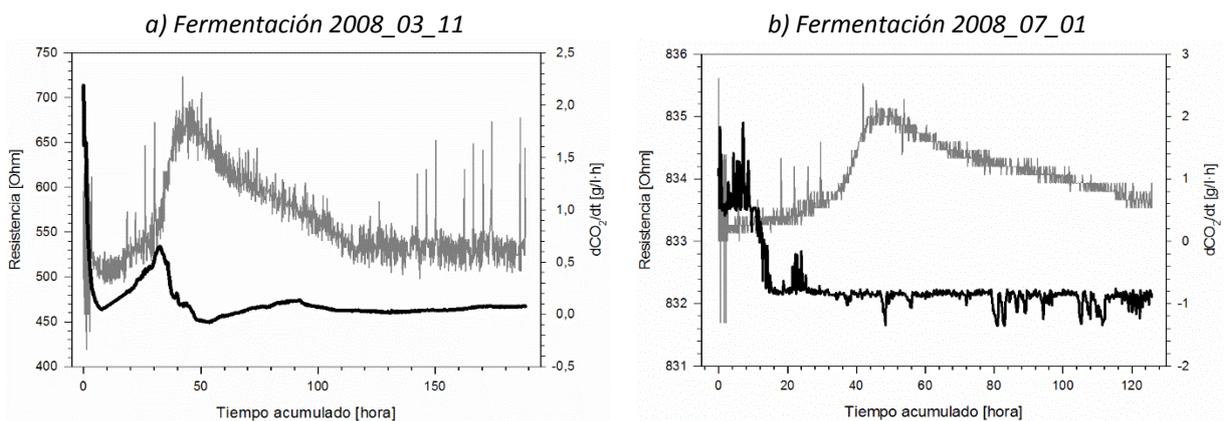


Figura 5.80.- Variación de Resistencia y dCO_2/dt en el sistema de pruebas. (2)

El efecto de las levaduras en la medida de impedancia se observa una vez iniciada la fermentación cuando la producción de dióxido de carbono alcanza la máxima pendiente ascendente, entre 20 y 40 horas y provoca una caída excesiva en la medida del sensor. Una vez finalizada la fermentación el efecto de las levaduras no debería ser apreciable en la medida del sensor dado que al estar muertas no afectan directamente a la característica eléctrica con esta sintonización. Este efecto de acoplamiento entre la medida de CO_2 (relacionado con la variación de resistencia) y la medida de levaduras (relacionado con la variación de capacidad) aumenta teóricamente a frecuencias de menor valor y aumenta a mayores frecuencias, lo que explica un componente resistivo debido a los agregados formados por las levaduras en su momento de máxima expresión. (Mishima, et al., 1991, Asami y Yonezawa, 1995, Mas y Ghommidh, 2001, Esti, et al., 2003). Observando la relación existente en las cuatro gráficas y los trabajos anteriormente citados se concluye que es necesario trabajar a algo más de frecuencia para que la medida dependa sólo del CO_2 y no se vea influenciada por la presencia de las levaduras.

Como conclusión la frecuencia de sintonización del sensor sintonizado 4 kHz se ve afectada por la presencia de levaduras. Como inconveniente adicional el ajuste de la parte resistiva de la impedancia en relación a la temperatura no es viable por el elevado efecto capacitivo de las levaduras que causa una distorsión fuerte sobre la medida de la parte resistiva, con lo que además incide en la pérdida de correlación con el CO₂.

5.3.2.- SENSOR DE MEDIDA A 40KHZ

Para evitar la interacción entre levaduras y producción de CO₂ se aumentó la frecuencia de medida del sensor de impedancia de 4kHz a 40kHz y de este modo reducir la influencia de las levaduras en el valor medio y poder correlacionar los datos obtenidos por el sensor directamente con el dióxido de carbono producido. Para ello se han realizado tres fermentaciones en laboratorio con el sistema de pruebas del sensor EIS (Figura 5.38 y 5.82).

Los valores de impedancia captados por el sensor se encuentran representados por la curva negra y los valores relativos a dCO_2/dt se encuentran representados por la curva gris y en el eje de ordenadas derecho. El cálculo de los valores se ha realizado tal como está descrito en el epígrafe 4.6.2.- Balanza de precisión.

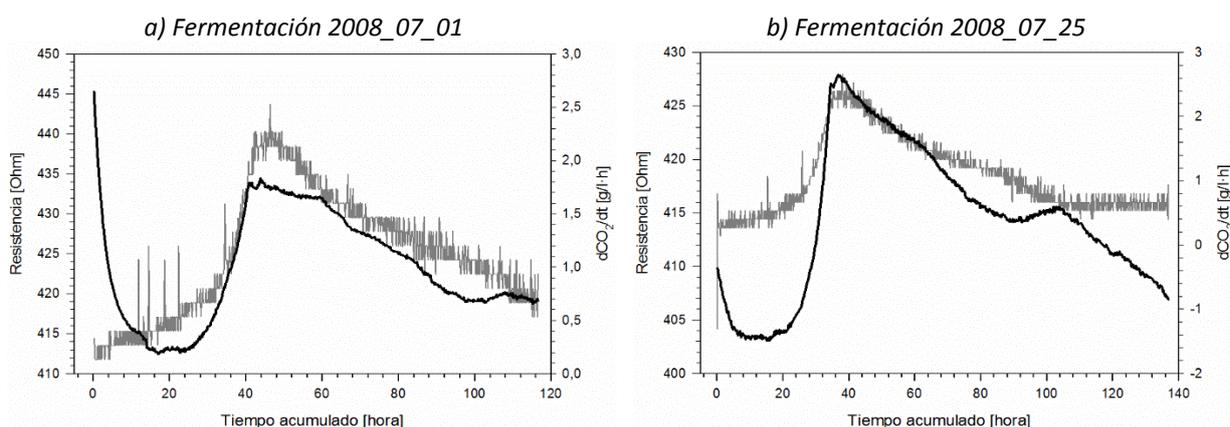


Figura 5.81.- Variación de Resistencia y dCO_2/dt en el sistema de pruebas, con sensor 40kHz.

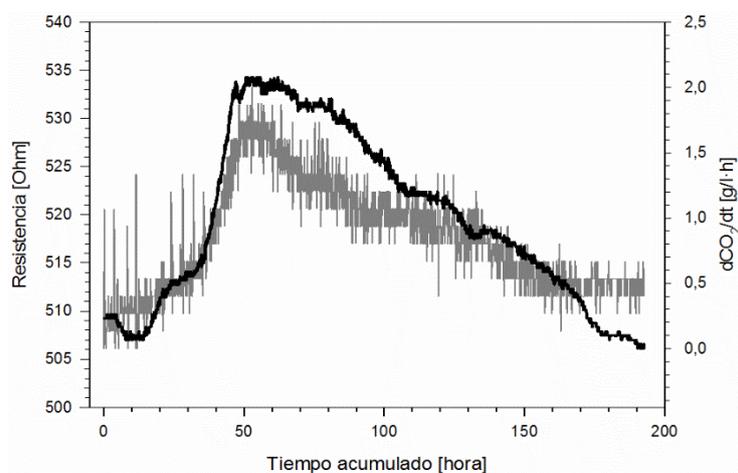


Figura 5.82.- Variación de resistencia medida y dCO_2/dt en el sistema de pruebas en la fermentación 2008_10_01.

Una vez observada la relación de las curvas en contraposición a los valores obtenidos con el sensor de 4 kHz se realizó el análisis estadístico de la última fermentación representada con la figura 5.82 cuyos coeficientes se encuentran resumidos en la tabla 5.24. No obstante un aspecto a tener en cuenta es la baja resolución de la medida de dióxido de carbono que presenta 15 valores diferentes una vez realizados los cálculos mediante la pesada en la balanza (Denver Instrument P6001) empleada, desde 0 hasta 1,4 con una resolución máxima de 0,1. Esto produjo una curva ruidosa y, cuando se trata de relacionar resistencia y CO₂ la correlación no es buena, según se indica en la figura 5.83. Modelos más complejos mejoran ligeramente la correlación, pero no representan un salto cualitativo. No obstante el empleo en sucesivas fermentaciones de una balanza con mayor precisión (Gibertini CENT 4000) permitió obtener una mejora en el número de valores obtenidos y de este modo obtener una correlación mejor.

$dCO_2/dt = 0,0318 - 15,8899 * RESISTENCIA$ Ecuación 5.11.- Modelo ajustado en el circuito de 40 Hz para la resistencia frente a dCO_2/dt .

Tabla 5.24.- Coeficientes del modelo ajustado en el circuito de 40 Hz para la resistencia frente a dCO_2/dt .

Parámetro	Mínimos Cuadrados Estimado	Estándar Error	Estadístico T	Valor-P
Intercepto	-15,8899	0,2329	-68,2194	<0,0001
Pendiente	0,0318	0,0004	70,9602	<0,0001

Coefficiente de Correlación = 0,9020
 R-cuadrado = 0,8136
 R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 0,8134
 Error estándar del est. = 0,1352

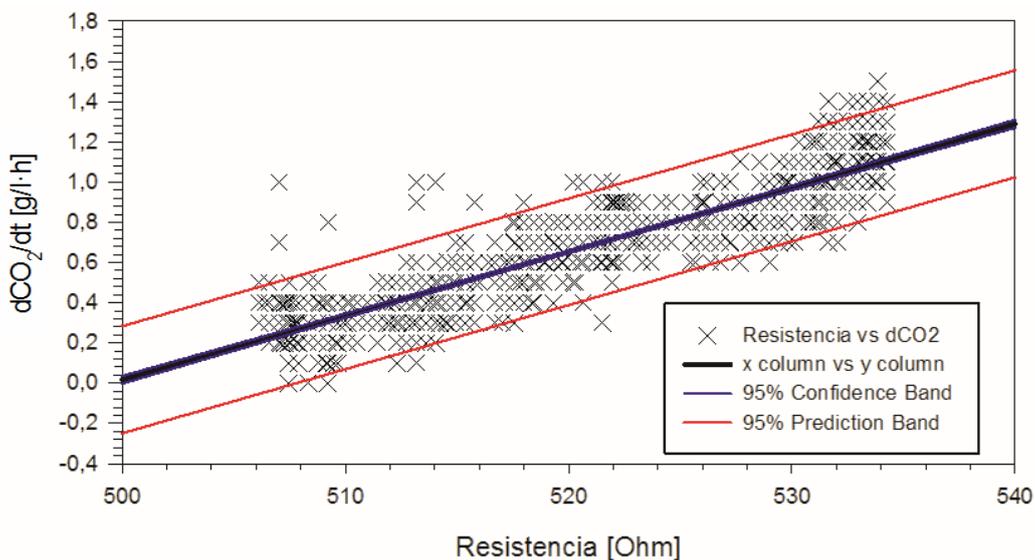


Figura 5.83.- Modelo ajustado en el circuito de 40 kHz para la resistencia frente a dCO_2/dt .

Utilizando este modelo para explicar la resistencia medida en función del CO₂, se obtiene el residuo no explicado que se muestra en la figura 5.84 (error), las causas de este error se pueden vincular con:

- Temperatura, aún no compensada.
- Efecto resistivo de las levaduras
- Y otros cambios en la matriz no identificados.

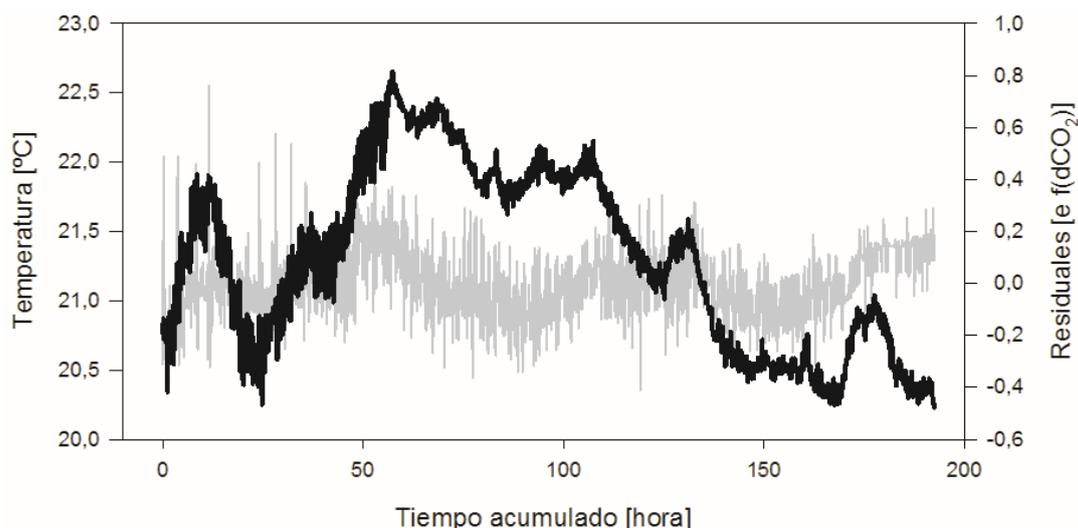


Figura 5.84.- Residuo del modelo empleado (gris-eje ordenada derecho) frente a la variación de temperatura (negro-eje ordenada izquierdo) en el circuito de 40 kHz para la resistencia frente a dCO_2/dt .

La corrección de la resistencia en función de la temperatura se hace por medición de cambios en el valor de lectura debidos a cambios de temperatura en un periodo en el que la variabilidad es solo debida al efecto de la temperatura. Para realizar el ajuste en un tiempo en que la resistencia (R) tiene poca variación, se obtiene R en función del tiempo, se extrae el residuo del modelo y se modela ese residuo en función de la temperatura. Como se puede observar en la figura anterior (Figura 5.84) la variación de temperatura está relacionada con la variación de impedancia excepto en el rango entre 50 y 120 horas de fermentación en que ambos parámetros divergen de forma significativa lo que indica la existencia de una causa ajena a la temperatura para explicar la variación de la resistencia medida.

En las fermentaciones realizadas se ha tratado de corregir el efecto de la temperatura pero la variación de temperatura es demasiado corta para encontrar una relación fiable; por tanto, se ha trabajado con los datos directamente sin compensar temperatura.

Para mejorar la relación entre CO_2 y la parte resistiva de la impedancia, se ha procedido a realizar un alisado, de tal forma que cada valor se obtiene a partir del dato actual más los anteriores, ponderados con pesos y normalizados de tal forma que la suma de todos los pesos sea unitaria y no se modifiquen los valores medios, como se observa en la figura 5.85.

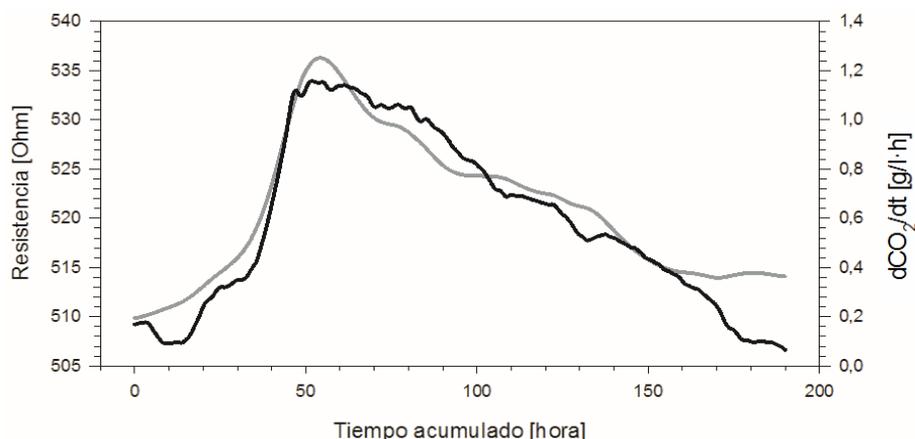


Figura 5.85.- Suavizado de valores para la variación de resistencia medida y dCO_2/dt .

La correlación encontrada mejora mucho la inicial según se observa en los resultados y la tabla 5.25.

$$dCO_2/dt = 0,0322 - 16,1066 * RESISTENCIA$$

Ecuación 5.12.- Modelo ajustado en el circuito de 40 kHz para la resistencia frente a dCO_2/dt suavizado.

Tabla 5.25.- Coeficientes del modelo ajustado en el circuito de 40 kHz para la resistencia frente a dCO_2/dt suavizado.

Parámetro	Mínimos Cuadrados Estimado	Estándar Error	Estadístico T	Valor-P
Intercepto	-16,1066	0,0930	-173,1921	<0,0001
Pendiente	0,0322	0,0002	180,0971	<0,0001

Coefficiente de Correlación = 0,9706

R-cuadrado = 0,9420

R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 0,9419

Error estándar del est. = 0,073

La correlación encontrada entre los datos del sensor y los valores de producción de CO₂ mejoran respecto al ajuste inicial realizado, no obstante en las siguientes fermentaciones realizadas con el sistema de muestreo III (SCOV Semi-industrial) se puede observar en las figuras 5.86, 5.87 y 5.88 la gran influencia de la temperatura (gris) en la resistencia (negro) y por ello se ha introducido la corrección térmica de los valores de resistencia, aprovechando momentos en los cuales la variación de resistencia permanece estable y permite obtener valores independientes de la temperatura y por tanto poder limitar la influencia de otros factores en la medida de impedancia.

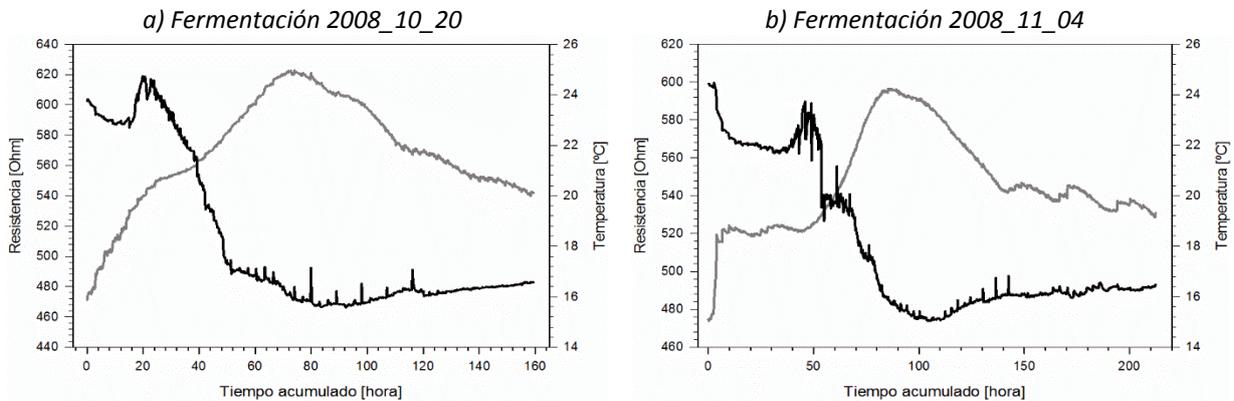


Figura 5.86.- Variación de Resistencia y temperatura en el SCOV Semi-industrial, con sensor 40kHz. (1)

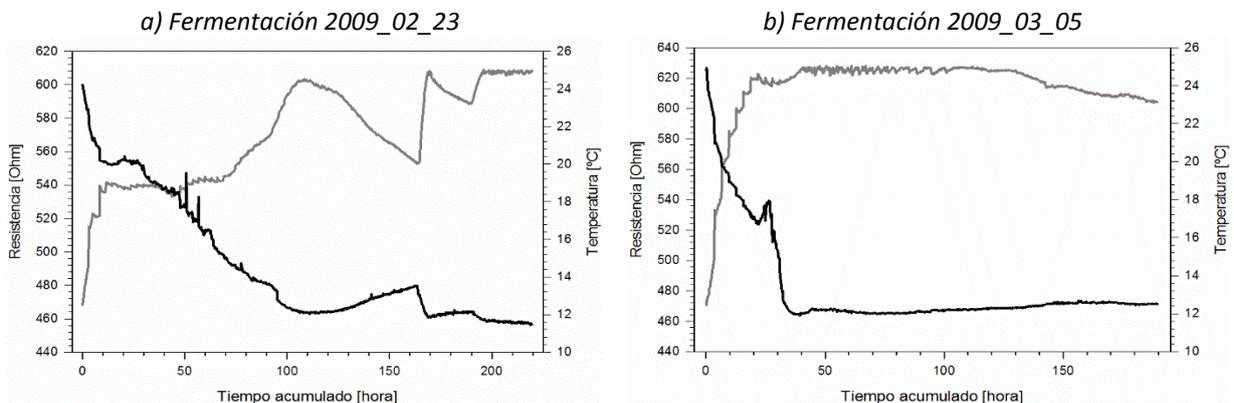


Figura 5.87.- Variación de Resistencia y temperatura en el SCOV Semi-industrial, con sensor 40kHz. (2)

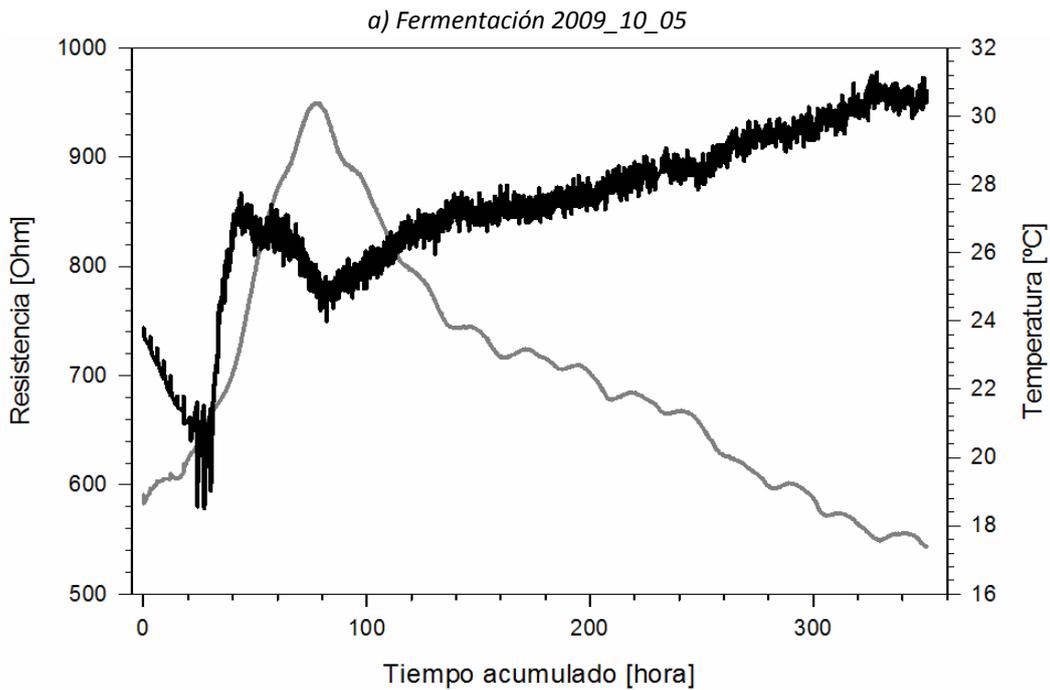


Figura 5.88.- Variación de Resistencia y temperatura en el SCOV Semi-industrial, con sensor 40kHz.
(3)

La variación de la resistencia del medio se ve influenciada directamente por la temperatura, por lo que se hace necesario compensar los valores obtenidos en línea de la resistencia para eliminar la influencia de la misma. El ajuste se hace por medición de cambios en la resistencia debidos a cambios en la temperatura en un periodo en el que las condiciones del medio no varíen. Experimentalmente se comprueba que para temperaturas no muy elevadas (Figura 5.89), la resistencia a un determinado valor de temperatura, viene dada por la Ecuación 5.13, donde: R_0 =Resistencia de referencia a 20°C, α = Coeficiente Olveriano de temperatura e ΔT = Diferencia de temperatura respecto a los 20°C ($t-20$).

$$R_T = R_0 \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T) \quad \text{Ecuación 5.13.- Resistencia eléctrica a una temperatura dada.}$$

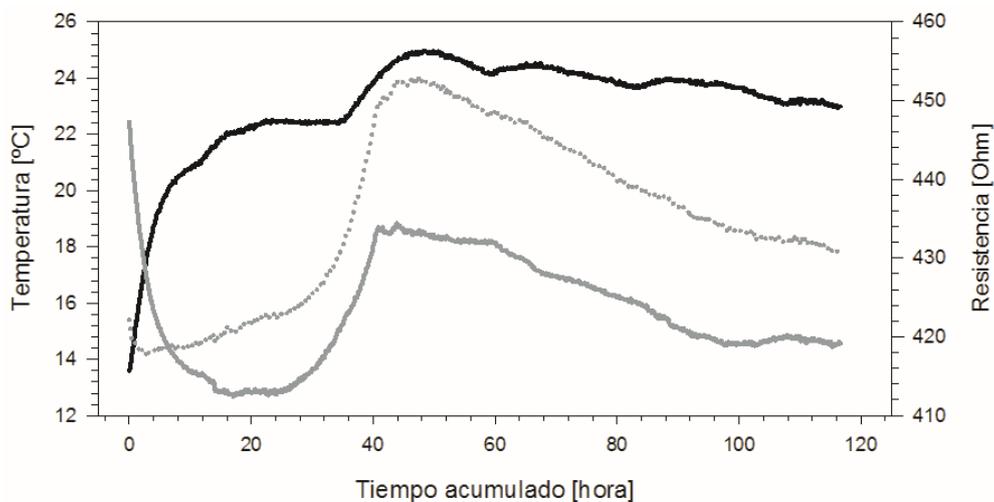


Figura 5.89.- Temperatura (negra) frente a resistencia (gris) y resistencia corregido (gris punteado), se observa que el tramo de condiciones estables del medio es de aproximadamente de 0 a 10 horas.

Se obtiene por tanto la corrección de la resistencia en función de la temperatura que nos permite la corrección de la resistencia medida en línea a lo largo de toda la fermentación mediante la realización de un ajuste lineal del cual se obtienen una bondad del ajuste R^2 ajustado de 0,910 a 0,997 tal como se muestra en la Figura 5.90 y de donde se puede determinar la ecuación de ajuste como:

$$y_i = x_0 \cdot \left(1 + \frac{k}{x_0} \cdot \Delta T\right)$$

Ecuación 5.14.- Corrección de la resistencia en función de la temperatura.

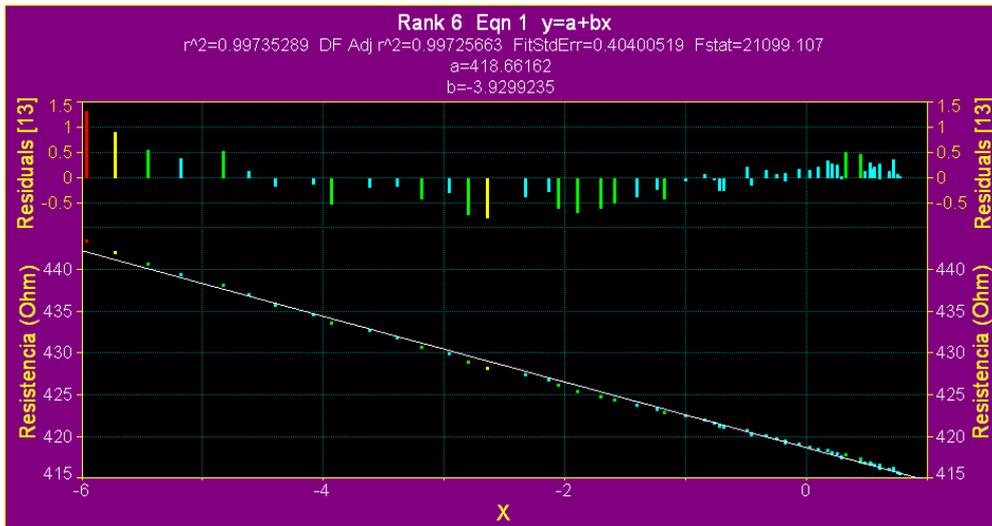


Figura 5.90.- Ajuste realizado de la resistencia en función de la temperatura.

Una vez compensada la resistencia en función de la temperatura se puede realizar la comparación con dCO_2/dt para obtener la relación directa entre la resistencia compensada con la temperatura y el valor de desprendimiento de CO_2 tal como se muestra en la figura 5.91 y 5.92.

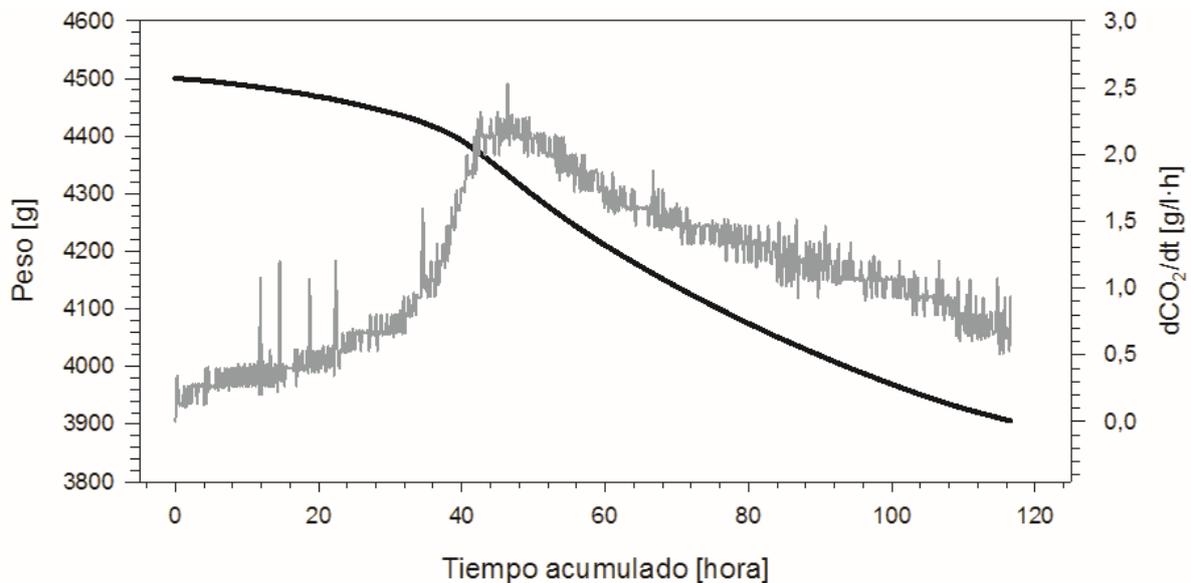


Figura 5.91.- Variación de peso (negra) y de dCO_2/dt (gris) a lo largo de la fermentación.

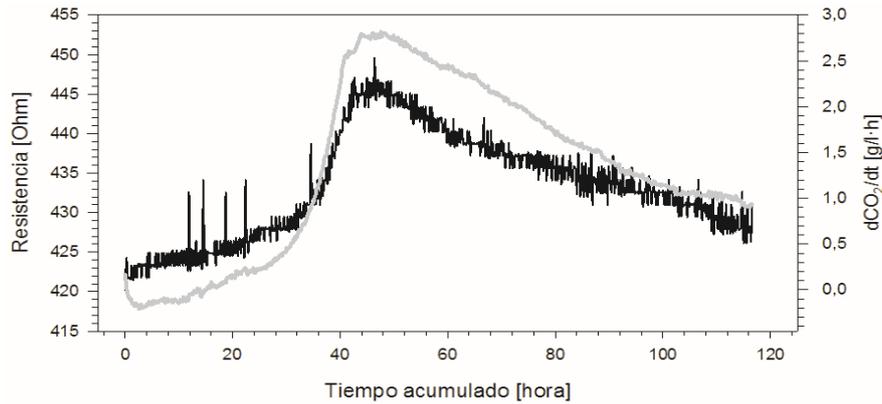


Figura 5.92.- Comparación de la resistencia compensada (gris) y dCO_2/dt (negro) a lo largo de la fermentación.

El ajuste efectuado a la resistencia modifica la dinámica del sistema, mostrando un cierto retardo los valores obtenidos de dCO_2/dt aspecto que podría ser compensado mediante un alisado de los valores aunque se perdería información para el posterior ajuste. El ajuste realizado entre la resistencia y el dCO_2/dt es del tipo lineal excluyendo los puntos que se encuentran un 95% fuera del intervalo de predicción tal como se muestra en la figura 5.93.

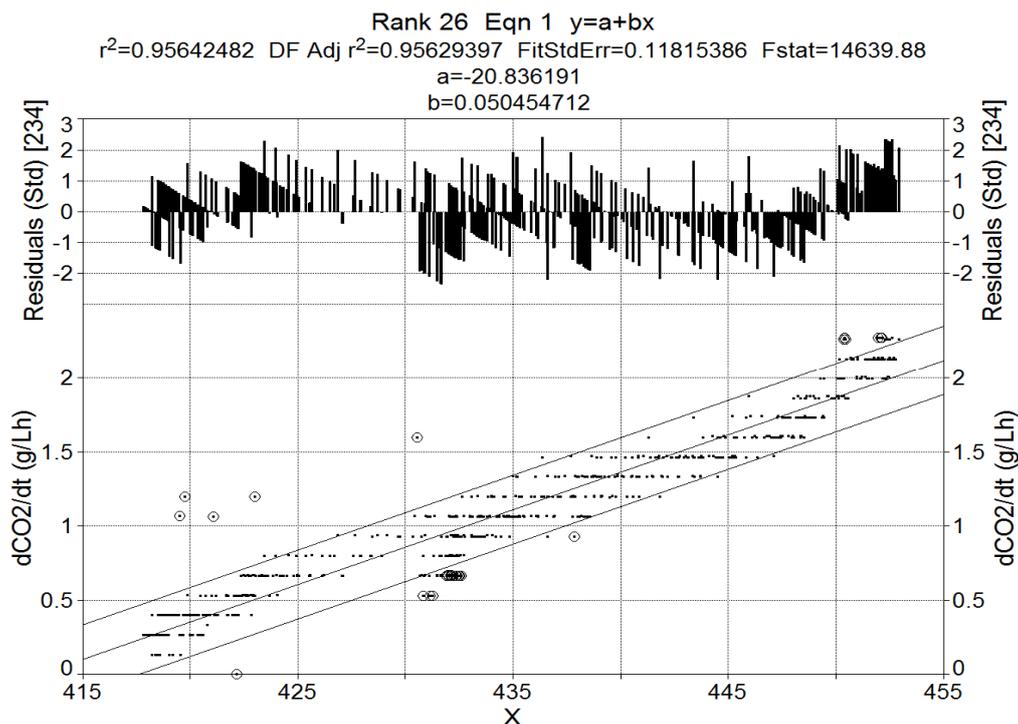


Figura 5.93.- Ajuste realizado excluyendo aquellos puntos un 95 % fuera del intervalo de predicción.

El modelo se ajusta linealmente con una bondad del ajuste r^2 ajustado de 0,917 a 0,976 para todas las fermentaciones realizadas. Utilizando el modelo expresado en la ecuación se puede explicar la resistencia medida en función del CO_2 , y se obtiene un residuo no explicado que se muestra en la figura 5.93 (error). Las levaduras provocan un cambio en la resistencia medida debido al fuerte incremento de células vivas con membrana cuyo efecto es similar al de una burbuja de CO_2 .

$$\frac{dCO_2}{dt} = a + b \cdot R_{CORREGIDA}$$

Ecuación 5.15.- Modelo ajustado de la medición de resistencia frente a desprendimiento de CO_2

CAPITULO 6.- CONCLUSIONES

En este último capítulo se presentan las conclusiones obtenidas del trabajo realizado, destacando el desarrollo de un equipo de medida que ha permitido integrar diferentes sensores y la adecuación a la fermentación alcohólica de sensores para la medida de densidad, turbidez y dióxido de carbono desprendido.

El sistema de control desarrollado permite al enólogo la monitorización de los principales parámetros de la fermentación y la modularidad de la aplicación permite su aplicación a numerosos depósitos sin tener que realizar grandes cambios en la programación.

El sistema de muestreo propuesto ha permitido validar cada una de las técnicas de medida desarrolladas mediante su comparación con los valores obtenidos con el método de referencia. El sistema se adapta a cualquier tipo de depósito en condiciones enológicas reales, permitiendo la captura de datos de los sensores y la actuación sobre la refrigeración y el remontado del depósito de forma automática.

La presencia de burbujas de dióxido de carbono ha presentado un gran condicionante a la hora de realizar el sistema de muestreo. Se ha demostrado que la presurización del sistema ha evitado el ensuciamiento de los conductos y los problemas causados a la hora de aplicar nuevas técnicas de medida en línea, ya que impide la formación de una fase gaseosa. La presurización del circuito ha permitido el correcto funcionamiento de los sensores por la reducción de burbujas en el fluido y, de forma accesoria, junto con las válvulas de retención, ha permitido que el sistema de muestreo se encuentre a una mayor distancia del depósito. El sistema de filtros y limpieza instalado no interfiere con el diseño del depósito y su mantenimiento durante la fermentación es casi inexistente.

El empleo en línea de densímetros basados en el Efecto de Coriolis ha permitido conocer la evolución y el punto final de la fermentación alcohólica en vinos tintos, evitando así el trabajo laborioso que supone hoy en día la medida de la densidad en las bodegas. La instalación del sistema de medida en línea de densidad hace posible la instalación del sistema de muestreo en cualquier tipo de depósito con un número mínimo de modificaciones y el empleo de conducciones de poliamida permite obtener un circuito de bajo coste de características alimentarias y que facilita el transporte del fluido desde el depósito al equipo de medida.

Se ha comprobado que los caudalímetros máscicos de conformación interna en omega presentan inconvenientes respecto a los realizados con forma de U. Aunque en ambos casos la presurización del sistema de medida, a una presión de 1 bar, es suficiente para eliminar las interferencias del dióxido de carbono de forma satisfactoria. Los ajustes obtenidos mediante el análisis estadístico por medio de interpolación han demostrado la idoneidad de la medida, no obstante para la validación no se ha considerado oportuno la programación en el SCADA de un sistema de filtrado de datos que elimine puntos erróneos u outliers.

El turbidímetro de tres haces ha sido adaptado a la medida de turbidez dentro de los procesos de vinificación, donde el rango de medida es muy amplio y el color puede aparecer como una perturbación importante en la medida. Para ello, se ha verificado el comportamiento con un amplio número de vinos de diversos orígenes y tipos de uva, garantizando un funcionamiento independiente del color.

El sensor de turbidez de tres haces se ha verificado experimentalmente empleando patrones certificados, obteniendo una excelente correlación entre los valores reales y los proporcionados por el equipo, quedando el error limitado a menos del 1% en todo el rango de medida. El prototipo desarrollado proporciona valores adecuados del parámetro medido en vinos sin necesidad de realizar dilución de las muestras. Las principales ventajas que aporta radican en su funcionamiento on-line sin ningún tipo de toma de muestras, su consecuente bajo coste y la eliminación de limitaciones de seguridad y riesgos eléctricos al evitar el contacto y la proximidad de cualquier zona bajo tensión con el líquido.

Las experiencias realizadas con el sensor de impedancia sintonizado a diferentes frecuencias para la determinación del CO₂ (componente resistivo) y las levaduras (componente capacitivo) hacen que sea un método adecuado para la determinación del dióxido de carbono liberado en la fermentación, mientras que la medida de levaduras se ha de limitar a su empleo en un sistema controlado de laboratorio donde el fluido no presente sólidos que puedan interferir en las medidas. Se pueden enumerar las siguientes consideraciones obtenidas a lo largo del desarrollo del sensor:

- Para evitar la divergencia en las medidas causada por la presencia de levaduras en la fase tumultuosa se ha resintonizado la frecuencia de medida de resistencia de 4kHz a 40 kHz y de este modo evitar que la lectura de impedancia se vea interferida por levaduras de gran tamaño que se comportan eléctricamente como partículas de dióxido de carbono.
- La compensación de la temperatura puede mejorar algo la correlación, pero con variaciones térmicas como las que se producen en fermentaciones alcohólicas de mostos, la parte resistiva de la impedancia no sufre demasiados cambios.
- Si el ajuste entre impedancia corregida y CO₂ liberado se realiza con todos los valores obtenidos se consigue, lógicamente, que la estimación del CO₂ se comporte razonablemente bien.

Esta página está intencionadamente en blanco.

Bibliografía

Adler, J. (2009). *R in a Nutshell*. O'Reilly.

Aguera, E. y Sablayrolles, J. M. (2005). *Vinification à l'échelle pilote (100 L). II : Caractérisation - Intérêt*. Infowine 7.

Amrane, A. y Prigent, Y. (1998). *A new turbidimetric device for on-line monitoring of growth of filamentous microorganisms*. Journal of Microbiological Methods 33(1). 37-43.

Anton Paar, G. (2007). Reference Manual. L-Dens 313 Liquid Density Transmitter. Anton Paar GmbH. Graz / Austria - Europe.

Asami, K. y Yonezawa, T. (1995). *Dielectric analysis of yeast cell growth*. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects 1245(1). 99-105.

Barsoukov, E. y Macdonald, J. R. (2005). *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. Chichester, England ; Hoboken, NJ :. Wiley.

Berthels, N. J.; Cordero Otero, R. R.; Bauer, F. F.; Thevelein, J. M. y Pretorius, I. S. (2004). *Discrepancy in glucose and fructose utilisation during fermentation by Saccharomyces cerevisiae wine yeast strains*. FEMS Yeast Research 4(7). 683-689.

Boer, H. J. Thermal flow sensor for high liquid flows.

Boulton, C. y Quain, D. (2001). *Brewing yeast and fermentation*. Blackwell Science.

Boyes, W. (2009). *Instrumentation Reference Book*. Butterworth-Heinemann.

Briggs, D. E.; Brookes, P. y Boulton, C. (2004). *Brewing: Science and Practice*. Woodhead Publishing.

Bronkhorst High-Tech, B. V. (2010) Liqui-Flow. Mass Flow Meters and Controller for Liquids.

Burke, C. S.; Markey, A.; Nooney, R. I.; Byrne, P. y McDonagh, C. (2006). *Development of an optical sensor probe for the detection of dissolved carbon dioxide*. Sensors and Actuators B: Chemical 119(1). 288-294.

Cárcel, L. M.; Crespo, R.; Pérez, M. A.; Nevares, I. y Del Álamo, M. (2009). *Monitoring wine alcoholic fermentation using a resistivity sensor*. 5th International Technical Symposium on Food Processing, Monitoring Technology in Bioprocesses and Food Quality Management, Postdam.

Carrascosa, A. V.; Santiago, A. V. C.; Muñoz, R.; García, R. G. y González, R. (2011). *Molecular Wine Microbiology*. Elsevier Science.

CEE (1990). *Reglamento (CEE) No 2676/90 de la Comisión de 17 de septiembre de 1990 por el que se determinan los métodos de análisis comunitarios aplicables en el sector del vino. Modificado por sucesivos reglamentos*.

CEE (2010). *Lista y descripción de los métodos de análisis contemplados en el artículo 120 octies, párrafo primero, del Reglamento (CE) NO 1234/2007 del Consejo. Publicadas de conformidad con el artículo 15, apartado 2, del Reglamento (CE) NO 606/2009 de la Comisión, de 10 de julio de 2009*.

Cleveland, W. (1979). *Robust Locally Weighted Regression and Smoothing Scatterplots*. Journal of the American Statistical Association 74(368). 829-836.

Cleveland, W. S. y Loader, C. L. (1996). *Smoothing by local regression: Principles and methods. Statistical Theory and Computational Aspects of Smoothing*. W. Haerdle y M. G. Schimek. Springer. 10-49.

- Colombié, S.; Latrille, E. y Sablayrolles, J.-M. (2007a). *Online estimation of assimilable nitrogen by electrical conductivity measurement during alcoholic fermentation in enological conditions*. Journal of Bioscience and Bioengineering 103(3). 229-235.
- Colombie, S.; Latrille, E. y Sablayrolles, J. M. (2008). *Interest of on-line monitoring electrical conductivity during wine fermentation*. European Food Research and Technology 226(6). 1553-1557.
- Colombié, S.; Malherbe, S. y Sablayrolles, J.-M. (2007b). *Modeling of heat transfer in tanks during wine-making fermentation*. Food Control 18(8). 953-960.
- Crawley, M. J. (2007). *The R Book*. Wiley.
- Czekaj, P.; López, F. y Güell, C. (2001). *Membrane fouling by turbidity constituents of beer and wine: characterization and prevention by means of infrasonic pulsing*. Journal of Food Engineering 49(1). 25-36.
- Chapra, S.; Chapra, S. C.; Canale, R. y Canale, R. P. (2009). *Numerical Methods for Engineers*. McGraw-Hill Higher Education.
- Dalmolin, I.; Skovroinski, E.; Biasi, A.; Corazza, M. L.; Dariva, C. y Oliveira, J. V. (2006). *Solubility of carbon dioxide in binary and ternary mixtures with ethanol and water*. Fluid Phase Equilibria 245(2). 193-200.
- del Álamo, M. y Nevares, I. (2000). *Mejora del control de la calidad en la vinificación de vinos tintos mediante la medida en línea de la densidad*. XXVème Congrès Mondial de la Vigne et du Vin, Paris
- Denver Instrument (2002). *Manual Precision Balances P Series*. Denver Instrument Inc. New York, USA.
- Descoins, C.; Mathlouthi, M.; Le Moual, M. y Hennequin, J. (2006). *Carbonation monitoring of beverage in a laboratory scale unit with on-line measurement of dissolved CO₂*. Food Chemistry 95(4). 541-553.
- El Haloui, N.; Picque, D. y Corrieu, G. (1988). *Alcoholic fermentation in winemaking: On-line measurement of density and carbon dioxide evolution*. Journal of Food Engineering 8(1). 17-30.
- El Haloui, N. E.; Corrieu, G.; Cleran, Y. y Cheruy, A. (1989). *Method for on-line prediction of kinetics of alcoholic fermentation in wine making*. Journal of Fermentation and Bioengineering 68(2). 131-135.
- Emerson Process Management (2008). *Hoja de datos del producto PS-00448, Rev. K. Medidores de caudal y densidad tipo Coriolis ELITE® de Micro Motion®*. Emerson Process Management.
- Emerson Process Management (2010). *Manual de Instalación: Sensores ELITE de Micro Motion. Sensores Coriolis Micro Motion® ELITE® para caudal y densidad*. Emerson Process Management. 20002160, rev. DC.
- Esti, M.; Volpe, G.; Compagnone, D.; Mariotti, G.; Moscone, D. y Palleschi, G. (2003). *Monitoring alcoholic fermentation of red wine by electrochemical biosensors*. American Journal of Enology and Viticulture 54(1). 39-45.
- Eubank, R. L. (1999). *Nonparametric Regression and Spline Smoothing*. Marcel Dekker.
- Fasching, R.; Keplinger, F.; Hanreich, G.; Jobst, G.; Urban, G.; Kohl, F. y Chabicovsky, R. (2001). *A novel miniaturized sensor for carbon dioxide dissolved in liquids*. Sensors and Actuators B: Chemical 78(1-3). 291-297.
- Fayolle, P.; Picque, D. y Corrieu, G. (2000). *On-line monitoring of fermentation processes by a new remote dispersive middle-infrared spectrometer*. Food Control 11(4). 291-296.
- García, A.; Pérez, M. A.; Grillo, G. J. y Tejerina, J. (2005). *A New Design of Low-Cost Four-Beam Turbidimeter by Using Optical Fibers*. Instrumentation and Measurement Technology Conference, 2005. IMTC 2005. Proceedings of the IEEE.

- García, A.; Pérez, M. A.; Ortega, G. J. G. y Dizy, J. T. (2007). *A New Design of Low-Cost Four-Beam Turbidimeter by Using Optical Fibers*. Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on 56(3). 907-912.
- García, A.; Torres, J. L.; De Blas, M.; De Francisco, A. y Illanes, R. (2004). *Dielectric Characteristics of Grape Juice and Wine*. Biosystems Engineering 88(3). 343-349.
- García, A. I.; Pandiella, S. S.; García, L. A. y Díaz, M. (1994). *Mechanism for mixing and homogenization in beer fermentation*. Bioprocess and Biosystems Engineering 10(4). 179-184.
- García Cazorla, J.; Xirau Vayedra, M. y Azorín Romero, R. (2005). *Técnicas usuales de análisis en enología*. Panreac Química, S.A. Barcelona.
- García, M. A. P.; Vega, R. M.; de la Torre Fernández, C.; de la Fuente, J. A. B. y Carcel, L. M. C. (2008). *Full-range, true on-line turbidimeter based upon optical fibers for application in the wine industry*. Instrumentation and Measurement Technology Conference Proceedings, 2008. IMTC 2008. IEEE.
- Gheorghiu, E. y Asami, K. (1998). *Monitoring cell cycle by impedance spectroscopy: experimental and theoretical aspects*. Bioelectrochemistry and Bioenergetics 45(2). 139-143.
- Gibertini Elettronica (2009). *CENT Technical Specifications* Gibertini Elettronica s.r.l. Novate Milanese (MI) - Italia.
- Goelzer, A.; Charnomordic, B.; Colombié, S.; Fromion, V. y Sablayrolles, J. M. (2009). *Simulation and optimization software for alcoholic fermentation in winemaking conditions*. Food Control 20(7). 635-642.
- González-Rodríguez, J.; Pérez-Juan, P. y Luque de Castro, M. D. (2003). *Determination of ethanol in beverages by flow injection, pervaporation and density measurements*. Talanta 59(4). 691-696.
- Grainger, K. (2009). *Wine Quality: Tasting and Selection*. Wiley-Blackwell.
- Gupta, P.; Srinivasan, K. y Prabhu, S. V. (2006). *Tests on various configurations of Coriolis mass flowmeters*. Measurement 39(4). 296-307.
- Gysling, D. L. (2007). *An aeroelastic model of Coriolis mass and density meters operating on aerated mixtures*. Flow Measurement and Instrumentation 18(2). 69-77.
- Hanna Instruments (2006). *Turbidímetro microprocesado de sobremesa LP 2000. Manual de instrucciones*. .
- Hanna Instruments (2009). *Turbidímetro microprocesado de sobremesa LP2000*. Hanna Instruments Inc. Rhode Island, USA.
- Harms, P.; Kostov, Y. y Rao, G. (2002). *Bioprocess monitoring*. Current Opinion in Biotechnology 13(2). 124-127.
- Hauttmann; Hauttmann, S.; Müller y Müller, J. (2001). *In-situ biomass characterisation by impedance spectroscopy using a full-bridge circuit*. Bioprocess and Biosystems Engineering 24(3). 137-141.
- Heiskanen, A. R.; Spéjel, C. F.; Kostesha, N.; Ruzgas, T. y Emnéus, J. (2008). *Monitoring of Saccharomyces cerevisiae Cell Proliferation on Thiol-Modified Planar Gold Microelectrodes Using Impedance Spectroscopy*. Langmuir 24(16). 9066-9073.
- Hemp, J. y Kutin, J. (2006). *Theory of errors in Coriolis flowmeter readings due to compressibility of the fluid being metered*. Flow Measurement and Instrumentation 17(6). 359-369.
- Henrot, D.; Mansfield, B.; Ctaek, C. y Patten, T. (2005). *Micro Motion® Product and Technology Directions*. Micro Motion, Inc.
- Hongve, D. y Åkesson, G. (1998). *Comparison of nephelometric turbidity measurements using wavelengths 400-600 and 860 nm*. Water Research 32(10). 3143-3145.

- Horiuchi, J.-I. (2002). *Fuzzy modeling and control of biological processes*. Journal of Bioscience and Bioengineering 94(6). 574-578.
- International Standardization Organization (1994). *ISO 5725-1/6:1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results*. Geneva, Switzerland.
- International Standardization Organization (1999). *ISO 7027, Water quality*. Geneva, Switzerland.
- Ishiji, T.; Chipman, D. W.; Takahashi, T. y Takahashi, K. (2001). *Amperometric sensor for monitoring of dissolved carbon dioxide in seawater*. Sensors and Actuators B: Chemical 76(1-3). 265-269.
- Kalivas, J. H.; Stephen, D. B.; Rom; x00E; Tauler y Beata, W. (2009). *Calibration Methodologies. Comprehensive Chemometrics*. Elsevier. Oxford. 1-32.
- Kalotay, P. (1999). *Density and viscosity monitoring systems using Coriolis flow meters*. ISA Transactions 38(4). 303-310.
- Keesman, K. J. (2002). *State and parameter estimation in biotechnical batch reactors*. Control Engineering Practice 10(2). 219-225.
- Kegel, T. M. (1996). *Statistical control of a pressure instrument calibration process*. ISA Transactions 35(1). 69-77.
- Konstantinov, K. B. y Yoshida, T. (1990). *An expert approach for control of fermentation processes as variable structure plants*. Journal of Fermentation and Bioengineering 70(1). 48-57.
- Krommenhoek, E. E.; Gardeniers, J. G. E.; Bomer, J. G.; Van den Berg, A.; Li, X.; Ottens, M.; van der Wielen, L. A. M.; van Dedem, G. W. K.; Van Leeuwen, M.; van Gulik, W. M. y Heijnen, J. J. (2006). *Monitoring of yeast cell concentration using a micromachined impedance sensor*. Sensors and Actuators B: Chemical 115(1). 384-389.
- Lee, J.; Lee, S. Y.; Park, S. y Middelberg, A. P. J. (1999). *Control of fed-batch fermentations*. Biotechnology Advances 17(1). 29-48.
- Lipták, B. G. (2003). *Instrument Engineers' Handbook: Process measurement and analysis*. CRC Press.
- Liu, R. P.; Fuent, M. J.; Henry, M. P. y Duta, M. D. (2001a). *A neural network to correct mass flow errors caused by two-phase flow in a digital coriolis mass flowmeter*. Flow Measurement and Instrumentation 12(1). 53-63.
- Liu, Y.-C.; Wang, F.-S. y Lee, W.-C. (2001b). *On-line monitoring and controlling system for fermentation processes*. Biochemical Engineering Journal 7(1). 17-25.
- López, A.; Ibarz, A.; Pagán, J. y Vilavella, M. (1989). *Rheology of wine musts during fermentation*. Journal of Food Engineering 10(2). 155-161.
- Malherbe, S.; Fromion, V.; Hilgert, N. y Sablayrolles, J. M. (2004). *Modeling the effects of assimilable nitrogen and temperature on fermentation kinetics in enological conditions*. Biotechnology and Bioengineering 86(3). 261-272.
- Maroto, A.; Boqué, R.; Riu, J. y Xavier Rius, F. (2001). *Estimation of measurement uncertainty by using regression techniques and spiked samples*. Analytica Chimica Acta 446(1-2). 131-143.
- Mas, S. y Ghommidh, C. (2001). *On-line size measurement of yeast aggregates using image analysis*. Biotechnology and Bioengineering 76(2). 91-98.
- McNeil, B. (2008). *Practical fermentation technology / Brian McNeil & Linda M. Harvey*. Chichester, England ; Hoboken, NJ :. Wiley.
- Miller, J. N. y Miller, J. C. (2010). *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. Pearson Prentice Hall.

- Mishima, K.; Mimura, A.; Takahara, Y.; Asami, K. y Hanai, T. (1991). *On-line monitoring of cell concentrations by dielectric measurements*. Journal of Fermentation and Bioengineering 72(4). 291-295.
- Moore, H. (2012). *Matlab for Engineers*. Pearson Education, Limited.
- Moreira, A. y de Carvalho, J. L. M. (1997). *Intelligent and low cost continuous relative density measurement in batch fermenters*. 3rd IFAC Symposium on Intelligent Components and Instruments for Control Applications (SICICA 97), Annecy Le Vieux, France, Pergamon Press Ltd.
- Moreira, A.; de Carvalho, J. L. M. y Ieee (1997). *Relative density control in winemaking*. IEEE International Symposium on Industrial Electronics, Guimaraes, Portugal, Ieee.
- Moreno-Arribas, M. V.; Polo, C. y Polo, M. C. (2009). *Wine Chemistry and Biochemistry*. Springer.
- Morris, A. S. (2003). *Measurement and instrumentation principles*. Butterworth-Heinemann.
- Muñoz-Berbel, X.; Godino, N.; Laczka, O.; Baldrich, E.; Muñoz, F. X. y Campo, F. J. (2008). Impedance-Based Biosensors for Pathogen Detection. *Principles of Bacterial Detection: Biosensors, Recognition Receptors and Microsystems*. 341-376.
- Nerantzis, E. T.; Tataridis, P.; Sianoudis, I. A.; Ziani, X. y Tegou, E. (2007) Winemaking process engineering: On line fermentation monitoring - sensors and equipment. *e-Journal of Science & Technology (e-JST) 2*, 29-35
- O'Brien, T. P.; Sornette, D. y McPherron, R. L. (2001). *Statistical asynchronous regression: Determining the relationship between two quantities that are not measured simultaneously*. Journal of geophysical research-space physics 106.
- Ocean Optics (2009). *Spectrometer Manual & Operating Instructions*. Ocean Optics Inc. Florida, USA.
- OIV (2000). *Wine turbidity (MA-E-AS2-08-TURBID)*. Compendium of international methods of analysis-OIV, Resolution OENO 4/2000.
- OIV (2006). *Determinación de las características cromáticas según CIELab*. International methods of analysis-OIV, Resolution OENO 1/2006.
- OIV (2012a). *Compendium of international methods of wine and must analysis*. O.I.V.
- OIV (2012b). *Compendium of international methods of wine and must analysis*. O.I.V.
- OIV (2012c). *Density and specific gravity at 20°C (MA-E-AS2-01-MASVOL)*. Compendium of international methods of analysis-OIV, Resolution OENO 4/2000 revised by 377/2009.
- Oliveira, L. M. C. y Clemente, M. A. C. P. (2003). *Port wine spectrophelometry*. Optics & Laser Technology 35(6). 491-496.
- Olmi, R.; Meriakri, V. V.; Ignesti, A.; Priori, S. y Riminesi, C. (2007). *Monitoring alcoholic fermentation by microwave dielectric spectroscopy*. J Microw Power Electromagn Energy 41(3). 37-49.
- Omega (2001). *Flow & Level Measurement*. Putman Publishing Company and OMEGA Press LLC.
- Panreac Quimica, S. A. (1999). *Metodos oficiales de analisis. Productos derivados de la uva, aguardientes y sidras*. Panreac Quimica, S.A. Barcelona.
- Pérez, M. A.; García, A.; Baró, J. A.; Crespo, R.; Coya, B. y Cárcel, L. M. (2007). *Caracterización de la influencia del color sobre medidas ópticas IR para monitorizar la producción industrial de vino*. Avances en ciencias y técnicas enológicas., Badajoz.
- Pérez, M. A.; Muñoz, R.; de la Torre, C.; García, B.; Carleos, C. E.; Crespo, R. y Cárcel, L. M. (2009). *Impedance spectrometry for monitoring alcoholic fermentation kinetics under wine-making industrial conditions*. XIX IMEKO World Congress. Fundamental and Applied Metrology, Lisbon, Portugal.

- Perkins, G. (2005). *The Coriolis Revolution*. Micro Motion, Inc.
- Picque, D.; Lefier, D.; Grappin, R. y Corrieu, G. (1993). *Monitoring of fermentation by infrared spectrometry : Alcoholic and lactic fermentations*. *Analytica Chimica Acta* 279(1). 67-72.
- Postolache, O.; Pereira, J. M. D. y Girao, P. S. (2002). *An intelligent turbidity and temperature sensing unit for water quality assessment*. *Electrical and Computer Engineering, 2002. IEEE CCECE 2002. Canadian Conference on*.
- Postolache, O. A.; Girao, P. M. B. S.; Pereira, J. M. D. y Ramos, H. M. G. (2007). *Multibeam Optical System and Neural Processing for Turbidity Measurement*. *Sensors Journal, IEEE* 7(5). 677-684.
- Prautzsch, H.; Böhm, W. y Paluszny, M. (2005). *Métodos de Bézier y B-splines*. Universitätsverlag.
- Rao, G. y Bluma, A. C. O. N. (2009). *Optical Sensor Systems in Biotechnology*. Springer.
- Raphael, M. y Rohani, S. (1996). *On-line estimation of solids concentrations and mean particle size using a turbidimetry method*. *Powder Technology* 89(2). 157-163.
- Regodón Mateos, J. A.; Pérez-Navado, F. y Ramírez Fernández, M. (2006). *Influence of Saccharomyces cerevisiae yeast strain on the major volatile compounds of wine*. *Enzyme and Microbial Technology* 40(1). 151-157.
- Ribéreau-Gayon, P. (2005). *Handbook of enology: The microbiology of wine and vinifications*. Wiley.
- Ribéreau-Gayon, P.; Glories, Y.; Dubourdieu, D. y Maujean, A. (2006). *Handbook of Enology: The chemistry of wine stabilization and treatments*. John Wiley.
- Rosemount, I. (2001) Technical Data Sheet. Density Measurement Technology: Pressure. . *Technical Data Sheet 00816-0100-3208*
- Sá, J. P. M. (2007). *Applied statistics: using SPSS, STATISTICA, MATLAB and R*. Springer.
- Sablaylorles, J.-M. y Barre, P. (1993a). *Kinetics of Alcoholic Fermentation Under Anisothermal Conditions. II. Prediction From the Kinetics Under Isothermal Conditions*. *American Journal of Enology and Viticulture* 44(2). 134-138.
- Sablaylorles, J. M. (2009). *Control of alcoholic fermentation in winemaking: Current situation and prospect*. *Food Research International* 42(4). 418-424.
- Sablaylorles, J. M. y Barre, P. (1993b). *Kinetics of alcoholic fermentation under anisothermal enological conditions.1. Influence of temperature evolution on the instantaneous rate of fermentation*. *American Journal of Enology and Viticulture* 44(2). 127-133.
- Sadar, M. (2002). *Turbidity instrumentation - An overview of today's available technology. Turbidity and Other Sediment Surrogates Workshop*. Retrieved March, 2009, from <http://water.usgs.gov/osw/techniques/TSS/sadar.pdf>.
- Sadar, M. (2007a). *Booklet No. 11: Turbidity science. Hach Company: Technical Information Series*. Retrieved March, 2009, from <http://www.hach.com/fmmimghach?/CODE%3AL7061549|1>.
- Sadar, M. (2007b). *Booklet No. 12: Turbidity Standards. Hach Company: Technical Information Series*. Retrieved March, 2009, from <http://www.hach.com/fmmimghach?/CODE%3AL7045550|1>.
- Salmon, J.-M. (1997). *Enological fermentation kinetics of an isogenic ploidy series derived from an industrial Saccharomyces cerevisiae strain*. *Journal of Fermentation and Bioengineering* 83(3). 253-260.
- Salmon, J.-M. (2006). *Interactions between yeast, oxygen and polyphenols during alcoholic fermentations: Practical implications*. *LWT - Food Science and Technology* 39(9). 959-965.
- Savitzky, A. y Golay, M. J. E. (1964). *Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures*. *Analytical Chemistry* 36(8). 1627-1639.

- Scheper, T.-H. y Lammers, F. (1994). *Fermentation monitoring and process control*. Current Opinion in Biotechnology 5(2). 187-191.
- Schügerl, K. (2001). *Progress in monitoring, modeling and control of bioprocesses during the last 20 years*. Journal of Biotechnology 85(2). 149-173.
- Siemens, A. G. (2008). *Coriolis mass flowmeters: Quality, reliability and performance*. Siemens Flow Instruments A/S. Denmark.
- Simonoff, J. S. (1996). *Smoothing methods in statistics*. Springer.
- Tayeb, A. M.; Ashour, I. A. y Mostafa, N. A. (1991). *Modeling as a tool for process-control alcoholic fermentation*. Energy Conversion and Management 32(5). 491-497.
- Terradellas, F. y Royuela, O. (2002). *Medición de caudal másico con instrumentos en línea. Efecto térmico: ventajas y limitaciones*. Automática e Instrumentación 329.
- Thatipamala, R.; Rohani, S. y Hill, G. (1994). *On-line monitoring of a wide range of biomass concentrations based on a new equation using a spectrophotometer: process control applications*. Journal of Biotechnology 38(1). 33-42.
- Togores, J. H. (2003). *Tratado de enología*. Mundi-Prensa.
- Tronchoni, J.; Gamero, A.; Arroyo-López, F. N.; Barrio, E. y Querol, A. (2009). *Differences in the glucose and fructose consumption profiles in diverse Saccharomyces wine species and their hybrids during grape juice fermentation*. International Journal of Food Microbiology 134(3). 237-243.
- US Environmental Protection Agency (1999). *EPA Guidance Manual: Turbidity Provisions*. Retrieved March, 2009, from <http://www.epa.gov/OGWDW/mdbp/pdf/turbidity/>.
- Valcárcel, M. (1999). *Principios de Química Analítica*. Springer-Verlag Ibérica.
- Vojinovic, V.; Cabral, J. M. S. y Fonseca, L. P. (2006). *Real-time bioprocess monitoring: Part I: In situ sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical 114(2). 1083-1091.
- Volpe, P. L. O. (1997). *Study of the alcoholic fermentation of sugars diluted solutions through flow microcalorimetry*. Quimica Nova 20(5). 528-534.
- Walpole, R. E.; Myers, R. y Myers, S. L. (2006). *Probability & statistics for engineers & scientists*. Pearson Prentice Hall.
- Webster, J. (1998). *The Measurement, Instrumentation and Sensors Handbook*. CRC Press.
- Weiss, N. A. y Weiss, C. A. (2010). *Introductory statistics*. Pearson Addison Wesley.
- Wen, G.; Zhang, Y.; Shuang, S.; Dong, C. y Choi, M. M. F. (2007). *Application of a biosensor for monitoring of ethanol*. Biosensors and Bioelectronics 23(1). 121-129.
- Yeung, K. S. Y.; Hoare, M.; Thornhill, N. F.; Williams, T. y Vaghjiani, J. D. (1999). *Near-infrared spectroscopy for bioprocess monitoring and control*. Biotechnology and Bioengineering 63(6). 684-693.

Esta página está intencionadamente en blanco.

Acrónimos y notación empleada

AISI: American Iron and Steel Institute	97
ANOVA: Análisis de varianza	117
ATE: Área de tecnología electrónica	4
CFA: Análisis de flujo continuo	18
CIP: Sistema de limpieza en el propio lugar de funcionamiento.....	25
CPU: Unidad central de procesos.....	56
CSV: Valores separados por comas	62
E/S: Tarjeta de entradas y salidas.....	56
EIS: Espectroscopia eléctrica de impedancia	38
FFT: Transformada rápida de Fourier.....	120
GIR: Grupo de investigación reconocido	4
GIRVITEN: Grupo de investigación en viticultura y enología	4
GPIB: Bus de intercambio de propósito general	59
HPLC: Cromatografía líquida de alto rendimiento	28
LED: Diodo emisor de luz.....	14
LOESS: Regresión local por peso de puntos	120
NTU: Unidades de turbidez nefelométrica.....	19
OIV: Organización internacionalde la viña y el vino.....	37
PID: Regulación proporcional, integral y derivativa	52
RTD: Detector de temperatura por resistencia	27
SAR: Regresión estadística asíncrona.....	117
SCADA: Sistema de control y adquisición de datos.....	43
SCOV: Sistema de Control Orientado a la Vinificación.....	96
SMA: Conector roscado para cable coaxial, SubMiniature versión A	77
TADRUS: Grupo de investigación en tecnologías avanzadas palicadas al desarrollo rural sostenible ...	4
UAF: Unidades de atenuación de formazina.....	78
VI: Instrumento virtual	50

Esta página está intencionadamente en blanco.

Lista de tablas

Tabla 2.1.-Relación de alturas a lo largo de la fermentación. (Aguera y Sablayrolles, 2005)	19
Tabla 2.2.- Solubilidad experimental del dióxido de carbono en agua pura. (Dalmolin, et al., 2006)..	23
Tabla 2.3.- Solubilidad experimental del dióxido de carbono en etanol. (Dalmolin, et al., 2006).....	23
Tabla 2.4.- Solubilidad y constante de Henry para CO ₂ en mezcla 10% etanol-agua.(Dalmolin, et al., 2006).....	24
Tabla 4.1.- Determinación de la sección de los cables empleados.	47
Tabla 4.2.- Características técnicas sensor MicroMotion ELITE CMF010. (Emerson Process Management, 2010)	65
Tabla 4.3.- Especificaciones del transmisor MicroMotion ELITE RFT9793. (Emerson Process Management, 2008)	66
Tabla 4.4.- Precisión y repetibilidad del sensor CMF010. (Emerson Process Management, 2010).....	68
Tabla 4.5.- Características técnicas sensor Anton Paar L-Dens 313. (Anton Paar, 2007)	70
Tabla 4.6.- Características eléctricas sensor Anton Paar L-Dens 313.....	71
Tabla 4.7.- Características técnicas de los densímetros empleados. Fuente: Alla France.	72
Tabla 4.8.-Principales características de los dispositivos empleados como fuente de luz y receptor..	73
Tabla 4.9.- Influencia del tipo de vino en la absorción de luz en el infrarrojo en relación con el agua ultra pura. (Pérez, et al., 2007).....	80
Tabla 4.10.- Características del LP2000-11.(Hanna Instruments, 2006)	82
Tabla 4.11.- Parámetros de medida.	87
Tabla 4.12.- Características técnicas de las balanzas empleadas.....	94
Tabla 4.13.- Parámetros de control y medida en línea del SCOV Inicial.	98
Tabla 4.14.- Parámetros de medida en laboratorio del SCOV Inicial.	99
Tabla 4.15.- Parámetros de control y medida en línea del SCOV Adaptado.....	101
Tabla 4.16.- Parámetros de medida en laboratorio del SCOV Adaptado.....	101
Tabla 4.17.- Parámetros de control y medida en línea del SCOV Semi-industrial.	105
Tabla 4.18.- Parámetros de medida en laboratorio del Prototipo III (SCOV Semi-industrial).....	106
Tabla 4.19.- Parámetros de medida del sistema de muestreo de laboratorio.	109
Tabla 4.20.- Cuadro resumen de fermentaciones y equipos de muestreo empleados	110
Tabla 4.21.- Cronograma de fermentaciones y equipos de muestreo empleados.....	111
Tabla 5.1.- Coeficientes del modelo ajustado en el SCOV Adaptado con densímetro MicroMotion.	129
Tabla 5.2.- Análisis de la varianza del modelo ajustado en el SCOV Adaptado con densímetro MicroMotion.	129
Tabla 5.3.- Coeficientes del modelo ajustado en el SCOV Adaptado con densímetro Anton Paar	133

Tabla 5.4.- Análisis de la varianza del modelo ajustado SCOV Adaptado con densímetro Anton Paar.	133
Tabla 5.5.- Comparación de ajustes del SCOV Adaptado presurizado a 2000 mbar.....	138
Tabla 5.6.- Coeficientes del modelo ajustado en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1000 mbar medido con densímetro Anton Paar.	141
Tabla 5.7.- Análisis de la varianza del modelo ajustado en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1000 mbar medido con densímetro Anton Paar.....	141
Tabla 5.8.- Coeficientes del modelo ajustado en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1500 mbar medido con densímetro Anton Paar.	143
Tabla 5.9.- Análisis de la varianza del modelo ajustado en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1500 mbar medido con densímetro Anton Paar.....	143
Tabla 5.10.- Resumen estadístico para diferencia de valores entre la densidad en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1500 mbar medida con densímetro Anton Paar.	144
Tabla 5.11.- Coeficientes del modelo ajustado para el turbidímetro de cuatro haces.....	147
Tabla 5.12.- Análisis de la varianza del modelo ajustado para el turbidímetro de cuatro haces.	147
Tabla 5.13.- Análisis de residuos del modelo ajustado para el turbidímetro de cuatro haces.....	148
Tabla 5.14.- Puntos influyentes del modelo ajustado para el turbidímetro de cuatro haces.....	148
Tabla 5.15.- Coeficientes del modelo ajustado para el turbidímetro de tres haces en laboratorio. ...	151
Tabla 5.16.- Análisis de la varianza del modelo ajustado para el turbidímetro de tres haces en laboratorio.....	151
Tabla 5.17.- Análisis de residuos del modelo ajustado para el turbidímetro de tres haces en laboratorio.....	151
Tabla 5.18.- Coeficientes del modelo ajustado para el turbidímetro de tres haces en condiciones industriales.	153
Tabla 5.19.- Análisis de la varianza del modelo ajustado para el turbidímetro de tres haces en condiciones industriales.	153
Tabla 5.20.- Análisis de residuos del modelo ajustado para el turbidímetro de tres haces de tres haces en condiciones industriales.	154
Tabla 5.21.- Residuos atípicos y puntos influyentes, del modelo ajustado para el turbidímetro de tres haces en condiciones industriales.....	154
Tabla 5.22.- Coeficientes del modelo ajustado para el turbidímetro de tres haces en condiciones industriales ajustado.	154
Tabla 5.23.- Análisis de la varianza del modelo ajustado para el turbidímetro de tres haces en condiciones industriales ajustado.	154
Tabla 5.24.- Coeficientes del modelo ajustado en el circuito de 40 Hz para la resistencia frente a dCO_2/dt	161
Tabla 5.25.- Coeficientes del modelo ajustado en el circuito de 40 kHz para la resistencia frente a dCO_2/dt suavizado.	163

Lista de figuras

Figura 1.1.- Esquema de distribución de trabajos entre los equipos participantes.....	4
Figura 1.2.- Fases en el desarrollo de los equipos de medida.....	6
Figura 2.1.-Fermentación alcohólica. (Moreno-Arribas, et al., 2009).....	10
Figura 2.2.- Evolución típica de la fermentación alcohólica en un vino tinto.	13
Figura 2.3.- Relación entre el crecimiento de levaduras y la variación de densidad. (Boulton y Quain, 2001, Carrascosa, et al., 2011)	15
Figura 2.4.- Diferentes métodos de medición en bioprocesos. (Scheper y Lammers, 1994)	17
Figura 2.5.- Formación del sombrero durante una vinificación en tinto. Mosto de Mourvèdre fermentado a 28°C. Depósito de 100 litros. (Aguera y Sablayrolles, 2005)	19
Figura 2.6.- Región de control	20
Figura 2.7.- Muestreo In Situ / Sensor Ex Situ en bypass y Sensor In Situ	20
Figura 2.8.- Algunos de los fenómenos más frecuentes que sufre la luz cuando atraviesa un líquido. La mayoría de ellos dependen de diversas circunstancias propias del líquido como su color, composición, cantidad de partículas en suspensión, temperatura, etc.	22
Figura 2.9.- Relación entre la presión y la solubilidad del dióxido de carbono en mezclas etanol-agua a 298 K. (Dalmolin, et al., 2006)	24
Figura 2.10.-Perfil de temperaturas en un caudalímetro másico basado en efecto térmico. (Boer) ...	28
Figura 2.11.- Simulación de temperaturas en un caudalímetro másico basado en efecto térmico para líquidos. (Boer)	28
Figura 2.12.- Caudalímetro másico de momento angular de aspa y turbina. (Lipták, 2003).....	29
Figura 2.13.- Caudalímetro másico de momento angular de doble turbina. (Lipták, 2003).....	29
Figura 2.14.- Caudalímetro másico de momento angular de giroscopio. (Lipták, 2003).....	30
Figura 2.15.- Proceso de medida de caudalímetro másico basado en efecto Coriolis de dos tubos y de un tubo. (Omega, 2001)	31
Figura 2.16.- Fenómenos más frecuentes que sufre la luz cuando atraviesa un líquido.....	36
Figura 2.17.- Relación de ángulos según la luz atravesada. (ISO 7027)	36
Figura 2.18.- Representación gráfica del valor de la impedancia.	40
Figura 4.1.- Gráfico resumen de elementos eléctricos.	48
Figura 4.2.- Esquema de mando de la instalación.....	48
Figura 4.3.- Esquema de fuerza de la instalación.....	49
Figura 4.4.- Pulsadores-selectores para el accionamiento manual, discriminante del control automático.	50
Figura 4.5.- Panel frontal del sistema de remontado.....	51
Figura 4.6.-Diagrama de bloques del sistema de remontado.	51
Figura 4.7.- Serpentín de refrigeración.	52
Figura 4.8.- Placa de refrigeración. Fuente: Industrias Céspedes, S.L.....	52
Figura 4.9.- Electroválvula 5613. Fuente: Genebre, S.A.....	52

Figura 4.10.- Sistema de control de refrigeración.....	53
Figura 4.11.- Modelos de bombas empleados para el sistema de medida.....	53
Figura 4.12.- Filtro de aspiración.....	55
Figura 4.13.- Filtro en Y para eliminación de impurezas.	55
Figura 4.14.- Panel frontal del sistema de medida.....	55
Figura 4.15.- Diagrama de bloques del sistema de remontado.	56
Figura 4.16.- Arquitectura de control distribuido.	56
Figura 4.17.- Sistema modular de National Instruments- Field Point.	57
Figura 4.18.- Módulo NI FP-2000 y NI FP-DO-401.....	58
Figura 4.19.- Módulo NI FB-TB-10 & NI FP- AO-C024 y NI FP-AI-100.....	59
Figura 4.20.- Panel frontal.....	60
Figura 4.21.- Diagrama de bloques.	61
Figura 4.22.- Desarrollo de un sistema de control automático.....	62
Figura 4.23.- Estrategia de control.	62
Figura 4.24.-Sensor MicroMotion Elite CMF010.	64
Figura 4.25.- Descripción del sensor MicroMotion ELITE CMF010. (Emerson Process Management, 2010).....	65
Figura 4.26.- Descripción del transmisor MicroMotion ELITE RFT9793. (Emerson Process Management, 2008).....	66
Figura 4.27.- Transmisor RFT9739 de montaje en campo y terminales de entrada-salida. (Emerson Process Management, 2010).....	67
Figura 4.28.- Lectura de señales del transmisor RFT9739 por medio del módulo de entradas analógicas FP-AI-100 del sistema de control.....	68
Figura 4.29.- Relación entre caída de presión, caudal y precisión para el modelo de sensor CMF010 y transmisor RFT9739. (Rosemount, 2001).....	69
Figura 4.30.- Diagrama de la célula de medida. (Anton Paar, 2007).....	69
Figura 4.31.- Anton Paar L-Dens 313. (Anton Paar, 2007)	69
Figura 4.32.- Instalación de prueba conjunta de MicroMotion CMF100 y L-Dens 313.	71
Figura 4.33.- Diagrama de bloques básico del turbidímetro de cuatro haces. (García, et al., 2007)....	74
Figura 4.34.- Modulación de la señal en turbidímetro de cuatro haces. (García, et al., 2007).....	75
Figura 4.35.- Valor ratiométrico, el cociente entre la luz dispersada y la luz emitida para turbidímetro de cuatro fibras.	75
Figura 4.36.- Determinación de la turbidez mediante un turbidímetro de tres haces, uno emisor y dos receptores para leer la luz directa y la dispersa.(García, et al., 2008)	76
Figura 4.37.- Valor ratiométrico, el cociente entre la luz dispersada y la luz emitida para turbidímetro de tres fibras.....	76
Figura 4.38.- Configuración del turbidímetro de tres haces.(García, et al., 2008).....	77
Figura 4.39.- Curvas de calibración del turbidímetro de cuatro haces con soluciones de formazina. .	78
Figura 4.40.- Curvas de calibración del turbidímetro de tres haces con soluciones de formazina.....	79
Figura 4.41.- Banco de ensayo para la obtención del espectro de absorción de muestras de vino. (Pérez, et al., 2007)	79

Figura 4.42.- Absorciones relativas de diversos vinos respecto a la que presenta el agua ultra pura en el margen de trabajo del LED L7758.. (Pérez, et al., 2007)	80
Figura 4.43.- Turbidímetro de sobremesa LP2000-11. (Hanna Instruments, 2009)	81
Figura 4.44.- Fundamento de medida del turbidímetro LP2000-11. (Hanna Instruments, 2009)	81
Figura 4.45.- Equipo de muestreo y puesta a punto del sensor para la medida de la impedancia eléctrica en diferentes frecuencias. (Pérez, et al., 2009)	83
Figura 4.46.- Detalle de la célula de media y el circuito equivalente empleado. (Pérez, et al., 2009) .	83
Figura 4.47.- Capacitancia medida a diferentes frecuencias. (Pérez, et al., 2009)	84
Figura 4.48.- Equipo de muestreo de características eléctricas. Equipo acondicionador y electrodo de medida.....	85
Figura 4.49.- Equipo de conteo de levaduras.....	85
Figura 4.50.- Muestra de levaduras en fermentación en la cámara de recuento Burket.....	86
Figura 4.51.- Discriminación entre levaduras muertas y levaduras viables.....	86
Figura 4.52.- Instalación de pruebas para la validación del sensor de impedancia.....	87
Figura 4.53.- Detalle del sistema de adquisición de datos para la validación del sensor de impedancia.	87
Figura 4.54.- Esquema de control de peso con células de carga en depósito de fermentación.....	88
Figura 4.55.- Detalle del Panel de configuración del SCOV con células de carga para la medida del peso del depósito y sensor de impedancia.....	89
Figura 4.56.- Detalle del Panel de operación del SCOV con células de carga para la medida del peso del depósito y sensor de impedancia.....	89
Figura 4.57.- Vista frontal de la fuente de luz. (Ocean Optics, 2009)	92
Figura 4.58.- Vista del HR4000. (Ocean Optics, 2009)	92
Figura 4.59.- Detalle de probeta de medida. (Ocean Optics, 2009).....	92
Figura 4.60.- Software OOSpectrasuite.....	93
Figura 4.61.- Calibración espectrómetro HR4000 mediante software OOSpectrasuite.....	93
Figura 4.62.- Instalación de la probeta de medida en los sistemas de muestreo.....	94
Figura 4.63.- Datos obtenidos de la medida automática de peso.....	95
Figura 4.64.- Variación de CO ₂ a lo largo de la fermentación.....	95
Figura 4.65.- Valor de dCO ₂ /dt	95
Figura 4.66.- Instalación del SCOV Inicial.....	96
Figura 4.67.- Bomba de medida SCOV Inicial.....	97
Figura 4.68.- Sistema de refrigeración y filtro de aspiración SCOV Inicial.....	97
Figura 4.69.- Prototipo de turbidímetro nefelométrico de cuatro haces.....	97
Figura 4.70.- Espectrómetro HR400.....	98
Figura 4.71.-Instalación del SCOV Adaptado.....	100
Figura 4.72.- Prototipo de turbidímetro nefelométrico de tres haces y fibras ópticas de 2 mm.....	101
Figura 4.73.- Panel frontal de control del programa creado en LabView para el SCOV Adaptado.....	102
Figura 4.74.- Panel frontal de visualización del programa creado en LabView para el SCOV Adaptado.	103
Figura 4.75.- Instalación del SCOV Semi-industrial.....	104
Figura 4.76.- Detalle del SCOV Semi-industrial.....	105

Figura 4.77.- Panel frontal de inicio del programa creado en LabView para el SCOV Semi-industrial.	107
Figura 4.78.- Estructura de la programación de programa LabView del SCOV Semi-industrial.	107
Figura 4.79.- Panel frontal de control del programa creado en LabView para el SCOV Semi-industrial.	107
Figura 4.80.- Panel frontal de visualización de históricos del programa creado en LabView para el SCOV Semi-industria).	107
Figura 4.81.- Instalación para pruebas del sensor de impedancia.	108
Figura 4.82.- Panel frontal de monitorización del programa creado en LabView para el sistema de pruebas.	109
Figura 4.83.- Valores tomados en fermentación alcohólica realizada mediante el método de referencia.	118
Figura 4.84.- Valores tomados en fermentación alcohólica mediante el método a validar (caudalímetro másico).	118
Figura 4.85.- Interpolación mediante Spline cubico (recta negra) de los valores medidos de densidad mediante el método de referencia (puntos grises) en una fermentación alcohólica realizada.	119
Figura 4.86.- Interpolación B-Spline FFT.	121
Figura 4.87.- Interpolación B-Spline LOESS	121
Figura 4.88.- Interpolación B-Spline Savitzky-Golay.	122
Figura 5.1.- Valores de densidad para la fermentación 2006_11. (SCOV Inicial)	125
Figura 5.2.- Valores de densidad para la fermentación 2006_12. (SCOV Inicial)	125
Figura 5.3.- Valores de densidad para la fermentación 2006_12 a la finalización del funcionamiento de la bomba de recirculación. (SCOV Inicial)	126
Figura 5.4.- Valores de densidad medida mediante el método de referencia en SCOV Inicial.	126
Figura 5.5.- Valores de densidad medida en el SCOV Inicial medida con densímetro MicroMotion.	126
Figura 5.6.- Gráfico del modelo ajustado en el circuito de PVC medida con densímetro MicroMotion.	127
Figura 5.7.- Gráfico de residuos del modelo ajustado en el circuito de PVC medida con densímetro MicroMotion.	127
Figura 5.8.- Valores de densidad medida mediante el método de referencia en el SCOV Adaptado.	128
Figura 5.9.- Valores de densidad en el SCOV Adaptado medida con densímetro MicroMotion.	128
Figura 5.10.- Gráfico del modelo ajustado en el SCOV Adaptado con densímetro MicroMotion.	129
Figura 5.11.- Gráfico de residuos del modelo ajustado en el SCOV Adaptado con densímetro MicroMotion.	129
Figura 5.12.- Valores de densidad medida mediante el método de referencia en el SCOV Adaptado (2).	130
Figura 5.13.- Valores de densidad en el SCOV Adaptado con densímetro MicroMotion (2).	130
Figura 5.14.- Gráfico de residuos del modelo ajustado en el SCOV Adaptado con densímetro MicroMotion (2).	130
Figura 5.15.- Valores de densidad para la fermentación 2008_09_03. SCOV Adaptado con caudalímetro Anton Paar.	131

Figura 5.16.- Valores de densidad para la fermentación 2008_09_15. SCOV Adaptado con caudalímetro Anton Paar.	131
Figura 5.17.- Valores de densidad para la fermentación 2008_09_23. SCOV Adaptado con caudalímetro Anton Paar.	131
Figura 5.18.- Valores de densidad para la fermentación 2008_10_02. SCOV Adaptado con caudalímetro Anton Paar.	131
Figura 5.19.- Valores de densidad medida mediante el método de referencia en el SCOV Adaptado.	132
Figura 5.20.- Valores de densidad en el SCOV Adaptado medida con densímetro Anton Paar.	132
Figura 5.21.- Gráfico del modelo ajustado en el SCOV Adaptado con densímetro Anton Paar.	132
Figura 5.22.- Gráfico de residuos del modelo ajustado en el SCOV Adaptado con densímetro Anton Paar.....	132
Figura 5.23.- Valores de densidad medida mediante el método de referencia en el SCOV Adaptado con caudalímetro Anton Paar (2).	133
Figura 5.24.- Valores de densidad en el SCOV Adaptado con caudalímetro Anton Paar medida con densímetro Anton Para (2).....	133
Figura 5.25.- Valores de densidad medida mediante el método de referencia en el SCOV Adaptado presurizado para la comparación de caudalímetros.....	134
Figura 5.26.- Valores de densidad medidos mediante método de referencia frente a la medida con caudalímetros en SCOV Adaptado presurizado a 500 mbar.....	135
Figura 5.27.- Valores de densidad medidos mediante método de referencia frente a la medida con caudalímetros en SCOV Adaptado presurizado a 550 mbar.....	135
Figura 5.28.- Valores de densidad medidos mediante método de referencia frente a la medida con caudalímetros en SCOV Adaptado presurizado a 750 mbar.....	135
Figura 5.29.- Valores de densidad medidos mediante método de referencia frente a la medida con caudalímetros en SCOV Adaptado presurizado a 950 mbar.....	135
Figura 5.30.- Valores de densidad medidos mediante método de referencia frente a la medida con caudalímetros en SCOV Adaptado presurizado a 1000 mbar.....	136
Figura 5.31.- Valores de densidad medidos mediante método de referencia frente a la medida con caudalímetros en SCOV Adaptado presurizado a 1150 mbar.....	136
Figura 5.32.- Valores de densidad medidos mediante método de referencia frente a la medida con caudalímetros en SCOV Adaptado presurizado a 1250 mbar.....	136
Figura 5.33.- Valores de densidad medidos mediante método de referencia frente a la medida con caudalímetros en SCOV Adaptado presurizado a 1500 mbar.....	136
Figura 5.34.- Valores de densidad medidos mediante método de referencia frente a la medida con caudalímetros en SCOV Adaptado presurizado a 1750 mbar.....	137
Figura 5.35.- Valores de densidad medidos mediante método de referencia frente a la medida con caudalímetros en SCOV Adaptado presurizado a 1850 mbar.....	137
Figura 5.36.- Valores de densidad medidos mediante método de referencia frente a la medida con caudalímetros en SCOV Adaptado presurizado a 2000 mbar.....	137
Figura 5.37.- Gráfico del modelo ajustado MicroMotion-Densidad referencia 2000 mbar.	138
Figura 5.38.- Gráfico del modelo ajustado Anton Paar-Densidad referencia 2000 mbar.....	138
Figura 5.39.- Gráfico de residuos del modelo ajustado MicroMotion-Densidad referencia 2000 mbar.	138

Figura 5.40.- Gráfico de residuos del modelo ajustado Anton Paar-Densidad referencia 2000 mbar.	138
Figura 5.41.- Valores de densidad en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1000 mbar en las fermentaciones en laboratorio.	139
Figura 5.42.- Valores de densidad en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1000 mbar en las fermentaciones en la estación enológica de Requena.....	139
Figura 5.43.- Valores de densidad medida mediante el método de referencia en el SCOV Semi-industrial presurizado.....	140
Figura 5.44.- Valores de densidad en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1000 mbar medido con densímetro Anton Paar (sin ajustar).	141
Figura 5.45.- Valores de densidad en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1000 mbar medido con densímetro Anton Paar (ajustada).	141
Figura 5.46.- Gráfico del modelo ajustado en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1000 mbar medido con densímetro Anton Paar.	142
Figura 5.47.- Gráfico de residuos del modelo ajustado en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1000 mbar medido con densímetro Anton Paar.....	142
Figura 5.48.- Valores de densidad en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1500 mbar medido con densímetro Anton Paar (sin ajustar).	142
Figura 5.49.- Valores de densidad en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1500 mbar medido con densímetro Anton Paar (ajustada).	142
Figura 5.50.- Gráfico del modelo ajustado en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1500 mbar medido con densímetro Anton Paar.	143
Figura 5.51.- Gráfico de residuos del modelo ajustado en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1500 mbar medido con densímetro Anton Paar.....	143
Figura 5. 52.- Gráfico de dispersión para diferencia de valores entre la densidad en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1500 mbar medida con densímetro Anton Paar.	144
Figura 5.53.- Evolución de la turbidez en la fermentación 2006_11 (temp. máxima 25,4°C).	146
Figura 5.54.- Evolución de la turbidez en la fermentación 2006_12 (temp. máxima 23,4°C).....	146
Figura 5.55.- Evolución de la turbidez en la fermentación 2007_05 (temp. máxima 21,2°C).	146
Figura 5.56.- Evolución de la turbidez en la fermentación 2007_05 (temp. máxima 23,6°C).....	146
Figura 5.57.- Representación de la relación entre la turbidez medida con el prototipo de cuatro haces y con el sobremesa.....	147
Figura 5.58.- Gráfico del modelo ajustado para turbidímetro de cuatro haces.	147
Figura 5.59.- Gráfico de residuos del modelo ajustado para turbidímetro de cuatro haces.....	148
Figura 5.60.- Valores de turbidez en circuito de poliamida presurizado a 500 mbar.	149
Figura 5.61.- Detalle de valores de turbidez en circuito de poliamida presurizado a 500 mbar.	149
Figura 5.62.- Valores de turbidez en circuito de poliamida presurizado a 750 mbar.	150
Figura 5.63.- Valores de turbidez en circuito de poliamida presurizado a 1000 mbar.	150
Figura 5.64.- Valores de turbidez en circuito de poliamida presurizado a 1500 mbar.	150
Figura 5.65.- Valores de turbidez en circuito de poliamida presurizado a 2000 mbar.	150
Figura 5.66.- Gráfico del modelo ajustado para turbidímetro de tres haces en laboratorio.....	151
Figura 5.67.- Gráfico de residuos del modelo ajustado para turbidímetro de tres haces en laboratorio.....	152

Figura 5.68.- Valores de turbidez en circuito de poliamida presurizado a 1000 mbar.	152
Figura 5.69.- Gráfico del modelo ajustado para turbidímetro de tres haces en condiciones industriales.	153
Figura 5.70.- Gráfico del modelo ajustado para turbidímetro de tres haces en condiciones industriales ajustado.	155
Figura 5.71.- Variación de la temperatura a lo largo de la fermentación para el análisis de turbidez.	155
Figura 5.72.-Detalle de la temperatura de la fermentación para el análisis de turbidez.	156
Figura 5.73.- Detalle de la temperatura en la fase tumultuosa de la fermentación para el análisis de turbidez.	156
Figura 5.74.- Detalle de la temperatura de la fermentación para el análisis de turbidez.	156
Figura 5.75.- Variación de la turbidez a lo largo de la fermentación para el análisis de turbidez-remontados.	157
Figura 5.76.- Variación de la turbidez a lo largo del inicio de la fermentación para el análisis de turbidez-remontados.	157
Figura 5.77.- Variación de la turbidez a lo largo del inicio de la fermentación para el análisis de turbidez-remontados.	157
Figura 5.78.- Evolución de la población de levaduras medida con cámara Burket.....	158
Figura 5.79.- Variación de Resistencia y dCO_2/dt en el sistema de pruebas, con sensor 4kHz. (1)	159
Figura 5.80.- Variación de Resistencia y dCO_2/dt en el sistema de pruebas. (2)	159
Figura 5.81.- Variación de Resistencia y dCO_2/dt en el sistema de pruebas, con sensor 40kHz.....	160
Figura 5.82.- Variación de resistencia medida y dCO_2/dt en el sistema de pruebas en la fermentación 2008_10_01.....	160
Figura 5.83.- Modelo ajustado en el circuito de 40 kHz para la resistencia frente a dCO_2/dt	161
Figura 5.84.- Residuo del modelo empleado (gris-eje ordenada derecho) frente a la variación de temperatura (negro-eje ordenada izquierdo) en el circuito de 40 kHz para la resistencia frente a dCO_2/dt	162
Figura 5.85.- Suavizado de valores para la variación de resistencia medida y dCO_2/dt	162
Figura 5.86.- Variación de Resistencia y temperatura en el SCOV Semi-industrial, con sensor 40kHz. (1)	163
Figura 5.87.- Variación de Resistencia y temperatura en el SCOV Semi-industrial, con sensor 40kHz. (2)	163
Figura 5.88.- Variación de Resistencia y temperatura en el SCOV Semi-industrial, con sensor 40kHz. (3)	164
Figura 5.89.- Temperatura (negra) frente a resistencia (gris) y resistencia corregido (gris punteado), se observa que el tramo de condiciones estables del medio es de aproximadamente de 0 a 10 horas.	164
Figura 5.90.- Ajuste realizado de la resistencia en función de la temperatura.....	165
Figura 5.91.- Variación de peso (negra) y de dCO_2/dt (gris) a lo largo de la fermentación.	165
Figura 5.92.- Comparación de la resistencia compensada (gris) y dCO_2/dt (negro) a lo largo de la fermentación.	166
Figura 5.93.- Ajuste realizado excluyendo aquellos puntos un 95 % fuera del intervalo de predicción.	166

Esta página está intencionadamente en blanco.

Lista de ecuaciones

Ecuación 2.1.- Representación simplificada de la fermentación alcohólica.	10
Ecuación 2.2.- Contenido de CO ₂	22
Ecuación 2.3.- Presión total.....	22
Ecuación 2.4.- Relación entre la presión y el nivel de un depósito.....	26
Ecuación 2.5.- Calor transferido por un fluido.	27
Ecuación 2.6.- Caudal másico en función del caudal térmico.	27
Ecuación 2.7.- Segunda ley de Newton del movimiento angular.....	29
Ecuación 2.8.- Momento angular.	29
Ecuación 2.9.- Caudal másico en función del momento angular y movimiento angular.....	29
Ecuación 2.10.- Frecuencia angular de vibración.	31
Ecuación 2.11.- Densidad de un fluido al paso por un conducto.	31
Ecuación 2.12.- Densidad de un fluido en un caudalímetro másico de efecto Coriolis.	31
Ecuación 2.13.-Coeficiente de atenuación espectral relativo.....	36
Ecuación 2.14.- Componente de circuito pasivo resistencia.....	39
Ecuación 2.15.- Componente de circuito pasivo condensador.	39
Ecuación 2.16.- Componente de circuito pasivo inductor.	39
Ecuación 2.17.- Corriente en un circuito eléctrico.	39
Ecuación 2.18.- Intensidad en un circuito eléctrico.	39
Ecuación 2.19.- Valor de una resistencia en el circuito.....	39
Ecuación 2.20.- Valor del condensador en el circuito.	39
Ecuación 2.21.- Valor de la conductancia en el circuito.....	39
Ecuación 2.22.- Impedancia simplificada.	40
Ecuación 2.23.- Impedancia expresada como valor complejo.	40
Ecuación 2.24.- Impedancia expresada en forma polar.	40
Ecuación 4.1.- Precision líquido CMF010	68
Ecuación 4.2.- Precision gas CMF010	68
Ecuación 4.3.- Repetibilidad líquido CMF010.....	68
Ecuación 4.4.- Repetibilidad gas CMF010	68
Ecuación 4.5.- Corrección de la densidad medida en función de la temperatura observada.	72
Ecuación 4.6.- Volumen de muestra a añadir en disolución para turbidez superior a 40 FTU.	82
Ecuación 4.7.- Valor de turbidez corregido para turbidez superior a 40 FTU.	82
Ecuación 4.8.- Función de cierre de electroválvula de control de presión.	106
Ecuación 4.9.- Recta de calibrado.	113
Ecuación 4.10.- Estimador de la pendiente de la recta de calibrado.....	113

Ecuación 4.11.- Estimador de la ordenada en origen de la recta de calibrado.....	113
Ecuación 4.12.- Desvío estándar de los residuos de la recta de calibrado.	113
Ecuación 4.13.- Desvío estándar del parámetro β_0	113
Ecuación 4.14.- Desvío estándar del parámetro β_1	113
Ecuación 4.15.- Coeficiente de correlación de la recta de calibrado.	114
Ecuación 4.16.- Error estándar en la determinación predicha.....	115
Ecuación 4.17.- Modelo de regresión lineal simplificada.....	116
Ecuación 4.18.- Línea de regresión estimada o la línea ajustada por mínimos cuadrados.....	116
Ecuación 4.19.- Polinomio de tercer grado para cada intervalo entre los nodos.....	119
Ecuación 5.1.- Modelo ajustado en el circuito de PVC medida con densímetro MicroMotion.	127
Ecuación 5.2.- Modelo ajustado en el circuito de poliamida medida con densímetro MicroMotion.	129
Ecuación 5.3.- Modelo ajustado en el circuito de poliamida medida con densímetro Anton Paar....	132
Ecuación 5.4.- Modelo ajustado en el circuito de SCOV Semi-industrial presurizado a 1000 mbar medido con densímetro Anton Paar.	141
Ecuación 5.5.- Modelo ajustado en el SCOV Semi-industrial presurizado a 1500 mbar medido con densímetro Anton Paar.	142
Ecuación 5.6.- Test sobre los parámetros de la regresión.	144
Ecuación 5.7.- Modelo ajustado para el turbidímetro de cuatro haces.....	147
Ecuación 5.8.- Modelo ajustado para el turbidímetro de tres haces en laboratorio.....	150
Ecuación 5.9.- Modelo ajustado para el turbidímetro de tres haces en condiciones industriales.	153
Ecuación 5.10.- Modelo ajustado para el turbidímetro de tres haces en condiciones industriales ajustado.....	154
Ecuación 5.11.- Modelo ajustado en el circuito de 40 Hz para la resistencia frente a dCO_2/dt	161
Ecuación 5.12.- Modelo ajustado en el circuito de 40 kHz para la resistencia frente a dCO_2/dt suavizado.....	163
Ecuación 5.13.- Resistencia eléctrica a una temperatura dada.	164
Ecuación 5.14.- Corrección de la resistencia en función de la temperatura.....	165
Ecuación 5.15.- Modelo ajustado de la medición de resistencia frente a desprendimiento de CO_2 ..	166

Lista de publicaciones

Nº 1. AUTORES (p.o. de firma): Miguel A. Pérez, Antonio García, Jesús A. Baró, Raúl Crespo, Carlos E. Carleos, Luis M. Cárcel.

TÍTULO: Caracterización de la influencia del color sobre medidas ópticas IR para monitorizar la producción industrial de vino.

REF. LIBRO: IX Jornadas científicas de los Grupos de Investigación Enológica

ISBN:978-84-690-6060-5

CLAVE: A PÁGINAS, INICIAL: 244 FINAL: 247 FECHA: 2007

EDITORIAL: Junta de Extremadura

LUGAR DE PUBLICACIÓN: Badajoz

Nº 2. AUTORES (p.o. de firma): Ignacio Nevares, Raúl Crespo, María del Álamo, Luis M. Navas, Luis M. Cárcel.

TÍTULO: Control en línea de la vinificación. Diseño y desarrollo de un prototipo inteligente para depósitos.

REF. LIBRO: IX Jornadas científicas de los Grupos de Investigación Enológica

ISBN:978-84-690-6060-5

CLAVE: A PÁGINAS, INICIAL: 429 FINAL: 431 FECHA: 2007

EDITORIAL: Junta de Extremadura

LUGAR DE PUBLICACIÓN: Badajoz

Nº 3. AUTORES (p.o. de firma): Raúl Crespo, Antonio García, Miguel A. Pérez, Jesús A. Baró, María del Álamo, Luis M. Cárcel.

TÍTULO: Evaluación en línea de la turbidez del vino mediante un nuevo turbidímetro de fibra óptica.

REF. LIBRO: IX Jornadas científicas de los Grupos de Investigación Enológica

ISBN:978-84-690-6060-5

CLAVE: A PÁGINAS, INICIAL: 411 FINAL: 413 FECHA: 2007

EDITORIAL: Junta de Extremadura

LUGAR DE PUBLICACIÓN: Badajoz

Nº 4. AUTORES (p.o. de firma): Luis M. Cárcel, Raúl Crespo, Miguel A. Pérez, María del Álamo, Ignacio Nevares.

TÍTULO: Sensor de fibra óptica para la medición en línea de sólidos en suspensión: calibración y evaluación en fermentación alcohólica de vinos tintos.

REF. CD: VI Foro Mundial del Vino

ISBN:978-84-8125-306-1

CLAVE: A FECHA: 2008

EDITORIAL: Gobierno de La Rioja y Federación de Empresarios de La Rioja

LUGAR DE PUBLICACIÓN: Logroño

Nº 5. AUTORES (p.o. de firma): Luis M. Cárcel, Raúl Crespo, Miguel A. Pérez, María del Álamo, Ignacio Nevares.

TÍTULO: Sensor de fibra óptica para la medición en línea de sólidos.

REF. REVISTA/LIBRO: La Semana Vitivinícola

CLAVE: A VOLUMEN: 3271 PÁGINAS, INICIAL: 1670 FINAL: 1675 FECHA: 2009

Nº 6. AUTORES (p.o. de firma): Miguel A. Pérez, Rocío Muñiz, Raúl Crespo, Luis M. Cárcel, Ignacio Nevares.

TÍTULO: **Espectrometría de impedancia para la monitorización de los procesos de fermentación.**

REF. LIBRO: Nuevos Horizontes en la Viticultura y Enología

ISBN: 978-84-8158-438-7

CLAVE: A PÁGINAS, INICIAL: 619 FINAL: 622 FECHA: 2009

EDITORIAL (si libro): Servizio de Publicacións, Campus das Lagoas-Marcosende.

LUGAR DE PUBLICACIÓN (si libro): Vigo

Nº 7. AUTORES (p.o. de firma): Luis M. Cárcel, Raúl Crespo, Miguel A. Pérez, Ignacio Nevares, María del Álamo, Jesús Jiménez.

TÍTULO: **Modelado de la medida indirecta de CO2 desprendido como predictor de la evolución de la fermentación alcohólica.**

REF. LIBRO: Nuevos Horizontes en la Viticultura y Enología

ISBN: 978-84-8158-438-7

CLAVE: A PÁGINAS, INICIAL: 639 FINAL: 642 FECHA: 2009

EDITORIAL (si libro): Servizio de Publicacións, Campus das Lagoas-Marcosende.

LUGAR DE PUBLICACIÓN (si libro): Vigo

Nº 8. AUTORES (p.o. de firma): Luis M. Cárcel, Raúl Crespo, Ignacio Nevares, María del Álamo, Camilo Chirivella, M^a Ángeles Novella.

TÍTULO: **Análisis de la evolución de algunos parámetros físicos del mosto en la fermentación alcohólica de vinos tintos relacionados con los remontados.**

REF. LIBRO: Nuevos Horizontes en la Viticultura y Enología

ISBN: 978-84-8158-438-7

CLAVE: A PÁGINAS, INICIAL: 643 FINAL: 646 FECHA: 2009

EDITORIAL (si libro): Servizio de Publicacións, Campus das Lagoas-Marcosende.

LUGAR DE PUBLICACIÓN (si libro): Vigo

Nº 9. AUTORES (p.o. de firma): Miguel A. Pérez, Rocío Muñiz, Cristina de la Torre, Beatriz García, Carlos E. Carleos, Raúl Crespo, Luis M. Cárcel.

TÍTULO: **Impedance spectrometry for monitoring alcoholic fermentation kinetics under wine-making industrial conditions.**

REF. CD: XIX IMEKO World Congress 2009 – Fundamental and Applied Metrology

ISBN: 978-963-88410-0-1

CLAVE: A PÁGINAS, INICIAL: 2574 FINAL: 2578 FECHA: 2009

EDITORIAL (si libro): Instituto Superior Técnico/Instituto de Telecomunicações Portugal

LUGAR DE PUBLICACIÓN (si libro): Lisboa, Portugal

Nº 10. AUTORES (p.o. de firma): Raúl Crespo, Luis M. Cárcel, Miguel Ángel Pérez, Ignacio Nevares, María del Álamo.

TÍTULO: **Suitable at-line turbidity sensor for wine fermentation supervision.**

REF. REVISTA/LIBRO: International Conference of Food Innovation FOODINNOVA 2010. Book of Abstracts

ISSN: 978-84-693-5011-9

CLAVE:A PÁGINAS, INICIAL: 264 FINAL: 265 FECHA: 2010

EDITORIAL (si libro): Editorial Universitat Politècnica de Valencia

LUGAR DE PUBLICACIÓN (si libro): Valencia, España.
