

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 875 311**

51 Int. Cl.:

G01N 33/00 (2006.01)

G01N 1/22 (2006.01)

G01N 1/40 (2006.01)

G01N 35/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2015 PCT/IB2015/059743**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2016 WO16098055**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2015 E 15831157 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.03.2021 EP 3165918**

54 Título: **Procedimiento para la detección de componentes volátiles emitidos por tapones de corcho utilizando el análisis del espacio vacío y la desorción térmica**

30 Prioridad:

18.12.2014 PT 2014108104

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

10.11.2021

73 Titular/es:

**CORK SUPPLY PORTUGAL, S.A. (100.0%)
Rua Nova do Fial, No 102
4536-907 S. Paio de Oleiros, PT**

72 Inventor/es:

**SILVA FERREIRA, ANTONIO CESAR y
DE AVELAR LOPES CARDOSO, ANA CRISTINA**

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 875 311 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la detección de componentes volátiles emitidos por tapones de corcho utilizando el análisis del espacio vacío y la desorción térmica

SECTOR DE LA INVENCION

Esta invención cae dentro del alcance de los procedimientos para el análisis de compuestos volátiles, mostrando el presente caso como ejemplo de sustancias químicas a detectar, el 2,4,6-tricloroanisol (TCA). El procedimiento para la detección dado a conocer en esta invención utiliza un sistema de concentración que permite alcanzar rangos de concentración de ng/L, con poca o ninguna utilización de otras técnicas de separación, tales como la cromatografía. En dicho ejemplo, el TCA es detectado en un sistema de acondicionamiento cerrado, con la ayuda de la cromatografía de alta velocidad, con alto rendimiento, y en las concentraciones mencionadas anteriormente de partes por trillón (ppt) equivalentes a ng/L. La categorización y la separación de los tapones de corcho se realiza, asimismo, según los parámetros que fueron definidos como niveles de aceptación de dicho analito. El procedimiento utilizado actualmente es compatible con las necesidades de la industria, puesto que permite el análisis de entre 1.000 y 10.000 tapones de corcho por hora.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

Portugal es el mayor productor y procesador de corcho en todo el mundo. Hoy en día, los tapones de corcho representan el mayor volumen de ventas en la industria del corcho. La evaluación económica de los tapones de corcho permitirá un mantenimiento y una explotación sostenible de las plantaciones de alcornoque, contribuyendo, asimismo, a la preservación de la biodiversidad, a la fijación del CO₂ y a la creación de empleo local.

Sin embargo, aunque los tapones de corcho tienen propiedades únicas, un porcentaje de las mismas confieren el llamado "sabor a corcho" al vino, un defecto organoléptico muy desagradable (olor y sabor), que reduce la calidad del vino y su aceptación por parte de los consumidores, causando graves pérdidas para la marca de vino en cuestión y, en consecuencia, al sector del corcho.

Diversos compuestos de halógenos orgánicos, en concreto, el 2,4,6-tricloroanisol (TCA), han sido descritos como los responsables de conferir al vino ciertas propiedades organolépticas desagradables. Los tapones de corcho han sido señalados como la raíz de esa contaminación.

El TCA ha sido identificado como el principal responsable del problema del "sabor a corcho" en el vino, por primera vez, por Tanner et al. en 1982, y, aunque también se ha establecido una relación entre otros compuestos aromáticos y este defecto (Simpson, 2004; Pena-Neira, 2000; Chatonnet, 2004), el TCA es considerado, en general, el mejor indicador de problemas en el vino (Hervé, 2000). Según el proyecto europeo Quercus, se detectó la presencia de TCA, como mínimo, en el 80 % de los vinos con "sabor a corcho". Además de esto, el TCA es un compuesto cuyo límite de detección sensorial está establecido en una concentración muy baja, en el rango de los nanogramos por litro de vino (Amon, 1989; Tanner, 1982).

Asimismo, destacan otros compuestos organoclorados, tales como 2,4,6-tricloroanisol (2,4,6-TCA), 2,3,4,6-tetracloroanisol (TeCA), pentacloroanisol (PCA), 2,4-dicloroanisol (2,4-DCA), 2,6-dicloro-anisol (2,6-DCA), 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCP), 2,3,4,6-tetraclorofenol (2,3,4,6-TCP), 2,4,6-tribromoanisol (2,4,6-TBA) y pentaclorofenol (PCP); en otros grupos químicos, existen compuestos tales como 2-metoxi-3,5-dimetilpirazina (MDMP), guayacol, geosmina, 2-metil-isoborneol y 1-octen-3-ol. Significativamente, entre el 80 y el 85 % del llamado "sabor a corcho" se atribuye a la presencia de 2,4,6-tricloroanisol (2,4,6-TCA). En este contexto, la eliminación de estos contaminantes en general, y del 2,4,6-TCA en concreto, de los tapones de corcho, es extremadamente importante para la industria del corcho.

La presencia de TCA en el tapón de corcho ha sido objeto de varios estudios (Silva Pereira, 2000), junto con el desarrollo de procesos destinados a tratar y mitigar el daño (Gil, 2006). Los precursores directos de los cloroansoles son los clorofenoles, que son convertidos en cloroansoles por medio de una reacción de metilación llevada a cabo por algunos microorganismos, especialmente hongos, bajo condiciones específicas de temperatura y presión (Insa, 2006). Por lo tanto, los clorofenoles son una fuente potencial de TCA.

Puesto que el verdadero origen de los compuestos organoclorados, precursores del TCA, que se encuentran en el corcho aún no ha sido aclarado, los esfuerzos se han centrado en el desarrollo de procedimientos destinados a eliminar dichos compuestos de los tapones de corcho.

En el presente documento, se destaca la utilización de procesos de extracción, que están centrados básicamente en procedimientos previstos para la eliminación de compuestos clorados del corcho mediante extracción/lavado con disolventes, evaporación o degradación, durante la fabricación.

La Patente WO 2004014436 se refiere a la extracción de compuestos arrastrados en el vapor de agua de los

granulados de corcho, con eficiencias de extracción de hasta el 90 % o, tal como se menciona en la Patente WO 03041927, la extracción mediante etanol/agua en fase vapor, en tapones de corcho natural que requieren un cuidado especial para preservar sus propiedades mecánicas, físicas y funcionales, con una eficiencia de extracción de hasta el 80 %.

5 La Patente FR19990012003 da a conocer una invención en la que está perfectamente claro que el corcho es sometido a una extracción supercrítica, siempre en forma de placa o granulada, y no en forma de tapón de corcho. De hecho, en todo el documento no hay ninguna referencia a que el proceso se aplique directamente al tapón de corcho natural; una publicación de Eduard Lack, en 2006, en el 3rd International Meeting of Chemical Engineering and High Pressure, en nombre de NATEX, la empresa austriaca que lidera el proyecto y la construcción de las instalaciones industriales en las que se lleva a cabo el proceso de extracción supercrítica patentado, establece que, durante la etapa de despresurización, los tapones de corcho no vuelven a su forma original. Por lo tanto, el autor concluye que es imposible aplicar este tipo de tratamiento al tapón de corcho natural. Además, el autor especifica que el tratamiento con fluidos supercríticos se aplicará directamente al granulada de corcho, y que los tapones de corcho deben ser fabricados *a posteriori*.

La extracción con n-pentano en un aparato Soxhlet también es conocida, la cual, aunque eficaz, (siendo utilizada en laboratorio para el análisis del 2,4,6-TCA mediante GC (cromatografía de gases)) implica una tecnología industrial (implementación y mantenimiento) costosa, implicando asimismo riesgos relacionados con la manipulación del solvente y con una posible contaminación del corcho.

También se utilizan microondas, de modo que la temperatura aumente y la evaporación de los contaminantes resulte más fácil. Sin embargo, el 2,4,6-TCA, como la mayoría de los tricloroanisoles, tiene una baja volatilidad (punto de ebullición = 240 °C) y es adsorbido fuertemente, en las macromoléculas de celulosa, lignina y suberina del corcho, lo que lo hace que apenas sea desorbido en seco por evaporación. Por otro lado, puesto que el corcho es un excelente aislante térmico, se deben utilizar temperaturas externas elevadas para conseguir la temperatura interna deseada (que es menor), excepto en el caso de utilizar microondas, lo que puede causar un deterioro exterior y refracción, siendo la liberación de compuestos internos cada vez más difícil.

En un planteamiento distinto, la irradiación del corcho, concretamente, con radiación gamma (Co60, 15 KGy) (PT103006), radiación ionizante o haz de electrones, se utiliza para reducir la contaminación microbiológica (esterilización). Estas técnicas provocan, asimismo, (dependiendo de la dosis) que los contaminantes se degraden, transformándolos, en general, en residuos moleculares sin olor. Sin embargo, aunque la esterilización conduce a una disminución en la formación de 2,4,6-TCA y la técnica también es susceptible de proporcionar la degradación de los contaminantes, esta última es solo parcial, y la toxicidad de los productos de la degradación es desconocida. Pero, sobre todo, esas técnicas son costosas y, en términos prácticos, son imposibles de implementar en la industria, ya sea debido a los costes obligados y a la complejidad técnica, o debido a los costes asociados a una eventual prestación de un servicio.

Asimismo, se ha descrito la utilización de ozono (Vlachos, 2007), ultrasonidos (Penn, C, 2004) y fotodegradación (Vlachos, 2008).

También se ha ensayado la utilización de enzimas para la inactivación del fenol, concretamente, fenol-oxidasa, tal como la suberata (Novo enzima). Esta enzima favorece la polimerización del fenol, pero la estrategia ha demostrado ser de muy baja eficiencia en lo que respecta a la eliminación del "sabor a corcho".

Otra estrategia propuesta está basada en la utilización de hongos que pueden inhibir el desarrollo de otras poblaciones que han sido mencionadas como susceptibles de conferir propiedades desagradables al corcho o cuyo metabolismo puede degradar los compuestos implicados en este proceso de contaminación.

En la Patente WO2008042181 se menciona otra tecnología, en la que el recubrimiento del tapón de corcho tiene una fina película de silicona destinada a 'encapsular' los contaminantes, evitando, de este modo, su migración. Aunque simple y no muy costosa, la técnica demostró ser ineficaz, puesto que la mayoría de los tapones de corcho son sometidos a un tratamiento final con parafinas y siliconas con el propósito de adorno, además de facilitar el funcionamiento de la máquina de encorchar. Por otro lado, existe el riesgo de que los contaminantes pasen del polímero al medio líquido cuando están en contacto, o incluso de un problema de durabilidad de la capa de recubrimiento, el tratamiento de la superficie con silicona.

En contraste, durante los últimos 20 años, se ha recogido evidencia científica que sugiere que los compuestos de halógenos orgánicos que se encuentran en la naturaleza son producidos de forma intensiva por microorganismos, concretamente, bacterias del terreno, levaduras, mohos y hongos filamentosos. La mayoría de los compuestos de halógenos orgánicos producidos son inofensivos para el medio ambiente, debido a su lenta degradación, pero algunos de ellos tienen actividad biológica, inhibiendo de este modo, por ejemplo, el crecimiento de microorganismos competitivos. Y esta es la razón por la que, en otro planteamiento, se buscó el desarrollo de formulaciones de tal manera que incluyan el o los inhibidores de las enzimas que están implicadas directa o indirectamente en la formación del precursor 2,4,6-TCP.

Además, aunque algunas de las invenciones mencionadas anteriormente contribuyen a reducir el contenido de contaminantes en el tapón de corcho, ninguno de los procedimientos dados a conocer muestra cómo prevenir completamente su transmisión al vino.

5 Una perspectiva diferente se basa en procedimientos de control no invasivos y no destructivos, un ejemplo de los cuales es la Patente WO2011078714. En efecto, el carácter heterogéneo del corcho, característico de los productos naturales en cuya complejidad participan, entre otros, factores fisiológicos, biológicos y climáticos, hace que el control estadístico, aunque es relevante para el desarrollo y el soporte de un proceso controlado, siempre deja disponible una información limitada en lo que concierne a la calidad del producto. Las exigencias del mercado en lo que se refiere a la garantía botella a botella, tapón a tapón, no puede ser alcanzada mediante un control estadístico.

15 Sin embargo, este tipo de planteamiento no se ha explorado debidamente en lo que se refiere a las desviaciones sensoriales en los tapones de corcho. Se identificó la solicitud de Patente WO2005047853, que se refiere al mismo asunto, pero propone una solución diferente a la dada a conocer en esta invención, mencionando la utilización de 'chips nasales' para la detección de un analito en tapones de corcho, no teniendo dicha patente como objetivo el ritmo del análisis realizado, que es crucial con el fin de alcanzar los objetivos industriales.

20 La inspección de tapones de corcho según su cualidad sensorial, la presencia de compuestos sensorialmente ofensivos, también se describe en la Patente US2008245132. Sin embargo, esta patente solo describe un posible proceso de clasificación, sin ninguna descripción específica de una solución analítica, y de la sincronización de los eventos requeridos en ese ámbito. Por lo tanto, esta patente contiene elementos que están mucho más evolucionados por lo que respecta al funcionamiento de una inspección al 100 % y no destructiva, en lotes de tapones de corcho.

25 También se identificó la Patente WO2004004995, en la que se menciona un proceso de descontaminación del corcho (TCA y clorofenoles), sin embargo, no teniendo como objetivo de la inspección, la categorización y la separación de los tapones de corcho no aceptados.

30 En la Patente US2009180122, se utiliza un procedimiento para el análisis de una muestra por medio de espectroscopía de onda continua de terahercios de barrido rápido que está prevista para la evaluación no destructiva de materiales, tal como piel de animales y corcho natural, así como para la detección de explosivos, armas ocultas y sustancias estupefacientes. 11

35 La publicación de V. MAZZOLENI; P. CALDENTEY; M. CARERI; A. MANGIA; O. COLAGRANDE: "Volatile Components of Cork Used for Production of Wine Stoppers". AMERICAN JOURNAL OF ENOLOGY AND VITICULTURE, VOL. 45, nº 4, 1 de enero de 1994 (01/01/1994), páginas 401 a 406, da a conocer un procedimiento destructivo para la detección de TCA en tapones de corcho triturado.

40 C. Lorenzo; et al. en el Journal of Chromatography A, 1114 82006) páginas 250 a 254, titulado "Non-destructive method to determine halophenols and haloanisoles in cork stoppers by headspace sorptive extraction" da a conocer un procedimiento de ensayo no destructivo de laboratorio, basado en un procedimiento de ensayo, que pincha el tapón de corcho con el compuesto volátil TCA. A continuación, el corcho es colocado manualmente en un vial con una varilla de agitación por encima de él, que absorbe los volátiles generados producidos durante una fase de calentamiento. La varilla de agitación es retirada y los volátiles desorbidos térmicamente y reenviados a un GC-MS para su análisis. Finalmente, también se identificó la Patente WO2004076607, que se refiere a un proceso para prevenir que los sabores de los tapones de corcho se transfieran al vino, mediante la utilización de una membrana.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

50 Las figuras 1a, 1b, 1c y 1d representan el funcionamiento del procedimiento de la detección del analito volátil

(1) - cámara de incubación - cada círculo en la figura1b representa una unidad de incubación, en diferentes etapas del ciclo analítico, que está sincronizado tal como se describe en la figura 4

55 (2) - válvula de selección del flujo de gas desde la cámara de incubación (1) al colector (4)

(3) - válvula de selección (3) para enviar una corriente de gas a la línea de detección o para limpiar el circuito

(4) colector

(5) - válvula de selección (5) del flujo de gas desde el colector (4), de múltiples unidades, al sistema de detección (6)

(6) - detector

60 (7) - válvula de selección del circuito, que se utilizará para enviar los compuestos volátiles para su análisis

(8) - bomba de vacío

(9) - controlador;

(A) - suministro de tapones de corcho

65 (G) - conjunto que contiene N cámaras de incubación

Más específicamente, la figura 1a se refiere a la primera etapa del procedimiento de detección, a saber, la ventilación; la figura 1b representa la segunda etapa, y se refiere a la conexión entre el colector y el compartimento con los tapones, donde se establece previamente el vacío durante un período de tiempo predeterminado; la figura 1c representa la tercera etapa del procedimiento y se refiere al calentamiento del colector en las condiciones preestablecidas de temperatura y tiempo; por último, la figura 1d representa la cuarta etapa, y se refiere a la válvula (3) (válvula de 6 partes) que conecta el colector al controlador (9) y al detector, con calentamiento del colector.

Figura 2a: funcionamiento del procedimiento de detección del analito volátil utilizando un concepto mostrado en la figura 3, con las siguientes referencias:

- (1) - cámara de incubación - cada círculo en la figura de la derecha representa una unidad de incubación, en diferentes etapas del ciclo analítico, que están sincronizadas tal como se describe en la figura 4;
 - (2) - válvula de selección del flujo de gas desde la cámara de incubación (1) al colector (4);
 - (3) - válvula de selección para enviar una corriente de gas a la línea de detección o para limpiar el circuito;
 - (4) - trampilla;
 - (5) - válvula de selección del flujo de gas desde el colector (4), de múltiples unidades, al sistema de detección (6);
 - (6) - sistema de detección;
 - (7) - válvula de selección del circuito que se utilizará para enviar los compuestos volátiles para su análisis;
- (A) - suministro de tapones de corcho
(G) - conjunto que contiene N cámaras de incubación

Figura 2b: vista detallada del equipo de incubación, y en la que cada círculo de la figura de la derecha representa una unidad de incubación, en diferentes etapas del ciclo analítico, estando sincronizadas tal como se describe en la figura 4, con las siguientes referencias:

- (A) - suministro de tapones de corcho
- (G) - conjunto que contiene N cámaras de incubación

Figura 3: ejemplo del concepto de un sistema para el análisis de compuestos volátiles en tapones de corcho a escala piloto, con las siguientes referencias:

- (1) - cámara de incubación
- (A) - suministro de tapones de corcho
(B) - salida para tapón de corcho o grupo de tapones de corcho con un resultado positivo en presencia del analito
(C) - salida para tapón de corcho o grupo de tapones de corcho con un resultado negativo en presencia del analito
(D) - salida de tapón de corcho o grupo de tapones de corcho para los que el análisis ha generado algún tipo de error
(E) - posición en la configuración propuesta, en la que se limpia la cámara de incubación antes de introducir tapones de corcho nuevos
(F) - punto de aspiración de la muestra (gas que contiene el analito) al colector
(G) - conjunto que contiene N cámaras de incubación

Figura 4: sincronización de eventos utilizando una configuración propuesta

Figura 5: representación de una instalación para un procesamiento industrial

CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a un procedimiento que permite la detección del analito volátil, en este caso concreto, el 2, 4, 6-tricloroanisol (TCA), por medio de un procedimiento no invasivo y no destructivo, encontrándose dicho analito posiblemente en concentraciones muy bajas (ppt) y acumulándose en la fase gaseosa sobre los tapones de corcho y estando confinado en un sistema de acondicionamiento cerrado. Esta invención da a conocer la categorización y la separación de los tapones de corcho según parámetros establecidos como los niveles de aceptación de dicho analito.

La solución técnica presentada también ofrece un ritmo que es compatible con las necesidades industriales, puesto que permite analizar entre 1.000 y 10.000 tapones de corcho cada hora.

La perspectiva dada a conocer por medio de esta invención está basada en procedimientos de control no invasivos y no destructivos, un planteamiento que es esencial, teniendo en cuenta el carácter heterogéneo del corcho, así como las necesidades del mercado relativas a la garantía botella a botella, es decir, tapón a tapón, que no son compatibles con el control estadístico.

Aunque la industria del corcho ha desarrollado procedimientos preventivos y curativos dirigidos a evitar la presencia de compuestos con impacto organoléptico, todavía se siguen detectando trazas de esos compuestos en los tapones de corcho.

5 En concreto, la presencia de TCA apenas se evita, debido a la combinación de factores tales como:

1. las propiedades impermeabilizantes del corcho;
- 10 2. la necesidad de alcanzar valores de concentración dentro del rango de los ppt, un valor extraordinariamente bajo, debido al bajo umbral de percepción sensorial del compuesto;
3. la elevada estabilidad química del compuesto

15 En el ámbito industrial, los tapones de corcho son sometidos a lavados que se pueden realizar con agua oxigenada o ácido peracético, con el propósito de limpieza y desinfección. Después del lavado/desinfección, el contenido de humedad se estabiliza, proporcionando, de este modo, un rendimiento óptimo del tapón como sellador y, reduciendo simultáneamente la contaminación microbiológica. Sin embargo, en lo que respecta a la cuestión de los compuestos volátiles, a saber, el TCA, estos procedimientos no son suficientes (Gil, 2006).

20 Esta invención permite, asimismo:

- reducir el consumo energético asociado a técnicas destinadas a extraer el 2,4,6-TCA del corcho;
- realizar un control del 100 % en los lotes de tapones de corcho, a un ritmo compatible con la actividad industrial;
- 25 • garantizar niveles de contaminación que se encuentran por debajo del límite de detección sensorial.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

30 Esta invención se refiere a la detección de un analito volátil en tapones de corcho por medio de una metodología no destructiva y no invasiva, en la que dicho analito es detectado en concentraciones dentro del rango de los ng/l (partes por trillón - ppt), así como a la inspección y categorización de los tapones de corcho según los parámetros definidos como los niveles de aceptación de dicho analito, ofreciendo la posibilidad de analizar entre 1.000 y 10.000 tapones de corcho cada hora. En este caso concreto, el analito a detectar es el 2,4,6-tricloro-anisol (TCA).

35 En comparación con los procedimientos de análisis conocidos, el que se describe en esta invención se distingue de los demás debido a la posibilidad de mantener intactos los tapones de corcho analizados, y también a la posibilidad de utilizarlo teniendo en cuenta las necesidades de la industria, puesto que dicho procedimiento permite analizar entre 1.000 y 10.000 tapones de corcho cada hora.

Objetivo de la invención

40 Un primer objetivo de esta invención es proporcionar un procedimiento para la detección, categorización y separación según los niveles de concentración del analito volátil (TCA) que hace que se reconozca el llamado "sabor a corcho", en el que:

- a) los tapones de corcho son llevados por separado o en conjunto a la cámara de incubación (1), en la que se inicia un período de incubación, y permanece cerrada durante el período de incubación por medio de la válvula de selección (2) que se abrirá para extraer la muestra de gas para su análisis;
- 50 b) a continuación, se inyecta aire o nitrógeno en la cámara de incubación (1), arrastrando el gas enriquecido con los compuestos volátiles del corcho, y llevándolo al sistema de concentración que contiene un colector (4), estando esta última a temperatura ambiente o a una temperatura más baja, y concentrando los compuestos volátiles para su análisis mediante adsorción;
- 55 c) el colector (4) es calentado a una temperatura dentro de un rango comprendido entre 80 °C y 300 °C durante un período de tiempo comprendido entre 10 y 60 segundos, dependiendo de las características del material del colector, para la desorción de los compuestos volátiles;
- 60 d) los compuestos volátiles son conducidos por el gas de arrastre al equipo de detección (6) por medio de un tubo calentado;
- e) el sistema de detección (6) registra una señal relacionada con la presencia del analito, utilizándose dicha señal para clasificar el tapón de corcho o los grupos de tapones de corcho;
- 65 f) un software recibe la señal y la compara con el límite mínimo establecido, tomando la decisión de aceptación o

rechazo.

5 Preferentemente, la incubación se lleva a cabo a una temperatura dentro de un rango comprendido entre 30 °C y 100 °C, y durante un período de tiempo variable que varía entre 10 segundos y 2 horas, dependiendo de la cantidad de analito liberado por los tapones de corcho.

10 En una realización preferente de esta invención, el colector (4) se compone de un material adsorbente y un sistema de calentamiento/enfriamiento que permite que los ciclos de frío/calor sean realizados en pocos segundos, habitualmente desde 10 a 60 segundos.

Normalmente, el colector (4) es calentado a una temperatura dentro de un rango comprendido entre 120 °C y 300 °C durante un período de tiempo comprendido entre 10 y 20 segundos, para la desorción de los compuestos volátiles.

15 El procedimiento de detección que se da a conocer en el presente documento permite analizar entre 1.000 y 10.000 tapones de corcho por hora, así como la detección del analito (TCA) en concentraciones dentro del rango de ng/L (partes por trillón).

20 En una realización preferente de la invención, el ciclo se repite para cada uno de los tapones de corcho (considerados de manera individual o en grupos), siendo optimizado todo el ciclo según la etapa de limitación de obtención de la señal que indica la presencia o ausencia del analito.

Preferentemente, la optimización del ciclo se realiza por medio de válvulas de selección que se instalan adecuadamente (2), (3), (5) en el circuito, conduciendo sucesivamente los flujos hacia el sistema de detección.

25 Un segundo objetivo de esta invención es dar a conocer una instalación destinada a ejecutar el procedimiento de detección, categorización y separación del analito volátil (TCA), que comprende:

- a) una cámara para la incubación (1) y acondicionamiento de los tapones de corcho a probar;
- 30 b) una válvula de selección (2) del flujo de gas desde la cámara de incubación (1) al colector (4);
- c) una válvula de selección (3), para enviar la corriente de gas a la línea de detección o para limpiar el circuito.
- d) un colector (4) con sistema de calentamiento/enfriamiento;
- 35 e) una válvula de selección (5) del flujo de gas del colector (4), de múltiples unidades, al sistema de detección (6);
- f) un sistema de detección (6).

40 En una realización preferente de la invención, la cámara de incubación (1) está configurada en serie y dispuesta con un flujo de gas independiente y calefacción en cada compartimento.

Preferentemente, el colector (4) tiene grandes variaciones de temperatura, desde 80 °C a 300 °C, y está dotada de un material que adsorbe los compuestos volátiles de la corriente de gas a analizar.

45 **Ejemplos**

Esta invención se muestra a continuación en el presente documento con los siguientes ejemplos que tienen un carácter no limitativo en lo que respecta al alcance de protección de esta solicitud de patente.

50 **Ejemplo 1**

En una cámara de incubación (1) de tipo carrusel, con 18 posiciones y capacidad para 30 análisis/hora, las muestras, es decir, los tapones de corcho, son introducidos durante un período de incubación de 16 minutos para comenzar. La cámara de incubación (1) se mantiene cerrada durante dicho período mediante una válvula de selección (2) que se abrirá para extraer (aspirar) la muestra de gas para el análisis, siendo conducido este aire al sistema de concentración que contiene las trampillas (4) en las que los compuestos volátiles se concentran para su análisis por adsorción. Las muestras permanecen en las trampillas (4) durante 20 minutos. Los compuestos volátiles son conducidos al equipo de protección (6), que registra una señal relacionada con la presencia del analito. El análisis se realizará durante 2 minutos/muestra.

En esta instalación se utilizaron 2 colectores (4), lo que permitió un ritmo de 30 muestras/hora.

65 **Ejemplo 2**

En una cámara de incubación (1) de tipo carrusel, con 60 posiciones y una capacidad de 180 análisis/hora, las

muestras, es decir, los tapones de corcho, son introducidos para iniciar un período de incubación de 15 minutos. La cámara incubación (1) se mantiene cerrada durante dicho período mediante una válvula de selección (2) que será abierta para extraer (aspirar) la muestra de gas para su análisis, siendo conducido este aire al sistema de concentración que se compone de las trampillas (4) en el que los compuestos volátiles se concentran para su análisis por adsorción. Los compuestos volátiles son llevados al equipo de detección (6) que registra una señal relacionada con la presencia del analito. El análisis se realizará durante 20 segundos/muestra.

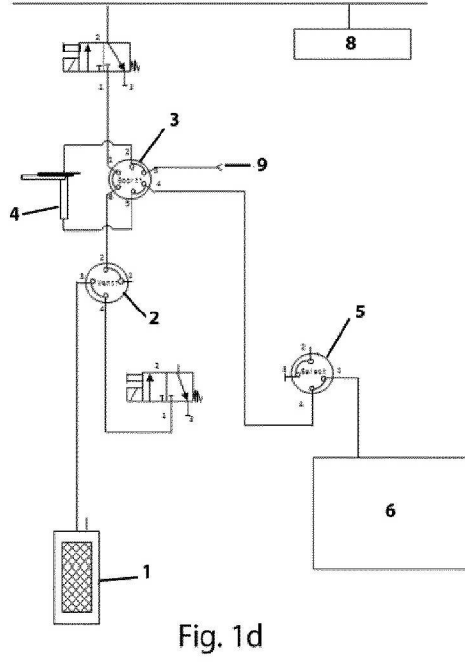
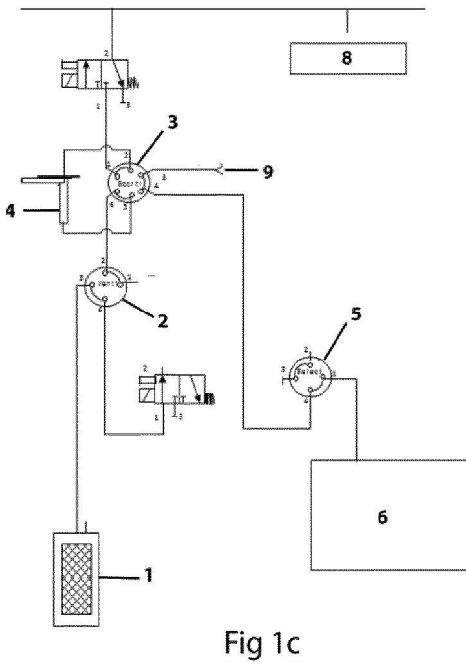
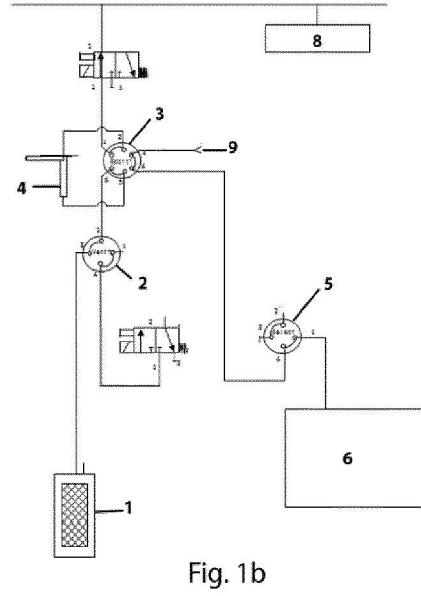
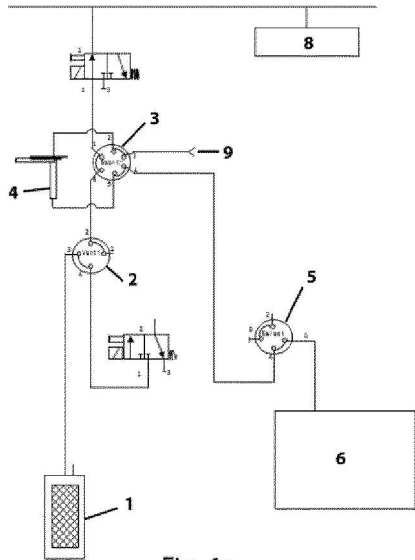
- 5 En esta instalación se utilizaron 6 colectores (4) que permitieron un ritmo de 180 muestras/hora.
- 10 Tal como resultará evidente para un experto en la técnica, se pueden realizar varias modificaciones de detalle, que, sin embargo, serán incluidas en el alcance de esta invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para detectar un analito volátil para la categorización y la separación de tapones de corcho según la concentración de dicho analito, **caracterizado por que** dicho procedimiento comprende, como mínimo, un ciclo, en el que:
- 10 a) los tapones de corcho son llevados por separado o conjuntamente a una cámara de incubación (1) en la que se inicia un período de incubación, y permanece cerrada durante el período de incubación por medio de una válvula de selección (2) que se abrirá para extraer la muestra de gas para su análisis;
 - 15 b) se inyecta aire o nitrógeno en la cámara de incubación (1), que arrastra el gas enriquecido con los compuestos volátiles del corcho y lo conduce al sistema de concentración que contiene un colector (4), estando este último a una temperatura menor o igual que la temperatura ambiente, y concentrando los compuestos volátiles para su análisis mediante adsorción o afinidad;
 - 20 c) el colector es calentado a una temperatura dentro de un rango comprendido entre 80 °C y 300 °C durante un período de tiempo comprendido entre 10 y 60 segundos, para la desorción de los compuestos volátiles;
 - d) los compuestos volátiles son conducidos por el gas de arrastre a un sistema de detección (6) por medio de un tubo calentado;
 - e) el sistema de detección (6) registra una señal relativa a la presencia del analito, siendo utilizada dicha señal con el propósito de clasificar el tapón de corcho o los grupos de tapones de corcho;
 - f) el software recibe la señal y la compara con un límite mínimo establecido, tomando la decisión de aceptación o rechazo de dicho tapón de corcho o de los grupos de tapones de corcho.
- 25 2. Procedimiento para detectar un analito volátil para la categorización y la separación de tapones de corcho dependiendo de la concentración de dicho analito, según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el analito volátil es el 2,4,6-tricloroanisol (TCA).
- 30 3. Procedimiento para detectar un analito volátil para la categorización y la separación de tapones de corcho dependiendo de la concentración de dicho analito, según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la incubación se realiza a temperaturas dentro del rango comprendido entre 30 °C y 100 °C y durante un período que varía entre 10 segundos y 2 horas.
- 35 4. Procedimiento para detectar un analito volátil para la categorización y la separación de tapones de corcho dependiendo de la concentración de dicho analito, según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el colector (4) está dotado de un material adsorbente y un sistema de calentamiento/enfriamiento que realiza ciclos de frío/calor en unos pocos segundos, habitualmente entre 10 y 60 segundos.
- 40 5. Procedimiento para detectar un analito volátil para la categorización y la separación de tapones de corcho dependiendo de la concentración de dicho analito, según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el colector (4) contiene un material adsorbente y la diferenciación se alcanza mediante efecto térmico.
- 45 6. Procedimiento para detectar un analito volátil para la categorización y la separación de tapones de corcho dependiendo de la concentración de dicho analito, según las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el ciclo se optimiza de acuerdo con la etapa de limitación para obtener la señal que indica la presencia o ausencia del analito.
- 50 7. Procedimiento para detectar un analito volátil para la categorización y la separación de tapones de corcho dependiendo de la concentración de dicho analito, según las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** la optimización del ciclo se realiza mediante válvulas debidamente instaladas en el circuito, que conducen sucesivamente los flujos al sistema de detección.
- 55 8. Instalación adaptada para ejecutar el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada por que** dicha instalación comprende:
- 60 a) una cámara de incubación (1) adaptada para incubar y acondicionar los tapones de corcho a ensayar;
 - b) una válvula de selección (2) adaptada para enviar el flujo de gas desde la cámara de incubación (1) a un colector (4);
 - c) una válvula de selección (3): adaptada para enviar la corriente de gas a una línea de detectores o para limpiar el circuito;
 - 65 d) estando dotado dicho colector (4) de un sistema de calentamiento/enfriamiento;
 - e) una válvula de selección (5), adaptada para enviar el flujo de gas desde el colector (4), de múltiples unidades, a un sistema de detección (6);
 - f) estando adaptado dicho sistema de detección (6) para detectar el analito volátil de interés, y comprendiendo, además, un software adaptado para recibir la señal registrada por el sistema de detección (6) y comparar la señal recibida con un límite mínimo establecido, y tomar la decisión de aceptación o rechazo de dicho tapón de corcho o de los grupos de tapones de corcho.

9. Instalación, según la reivindicación 8, **caracterizada por que** la cámara de incubación (1) está configurada en serie y está dotada de un flujo de gas independiente y de calentamiento en cada compartimento.

5 10. Instalación, según las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizada por que** el colector (4) contiene, opcionalmente, material absorbente para los compuestos volátiles de la corriente de gas a analizar.



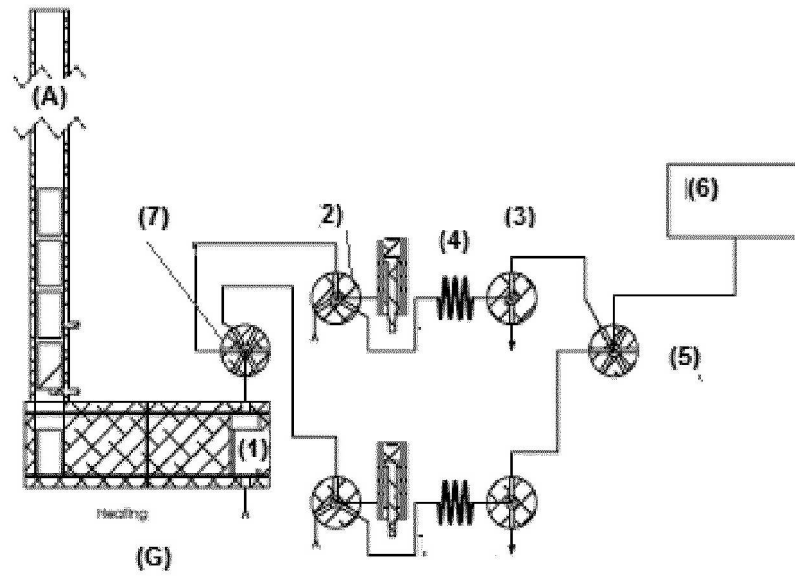


Figura 2a

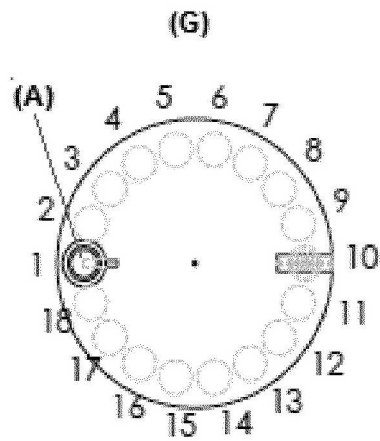


Figura 2b

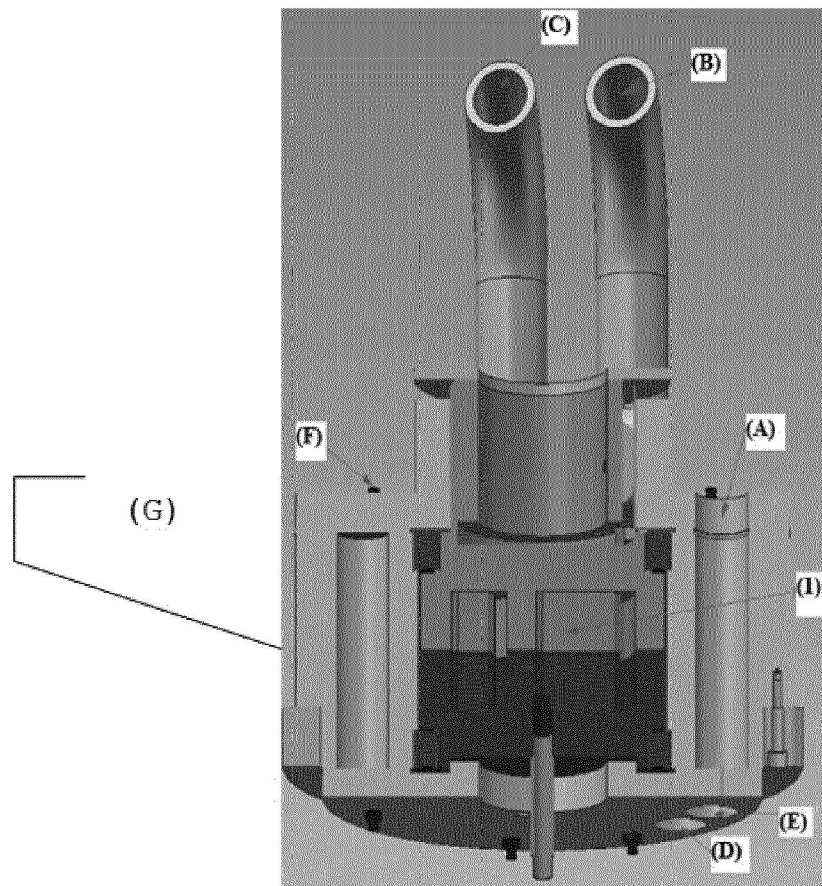
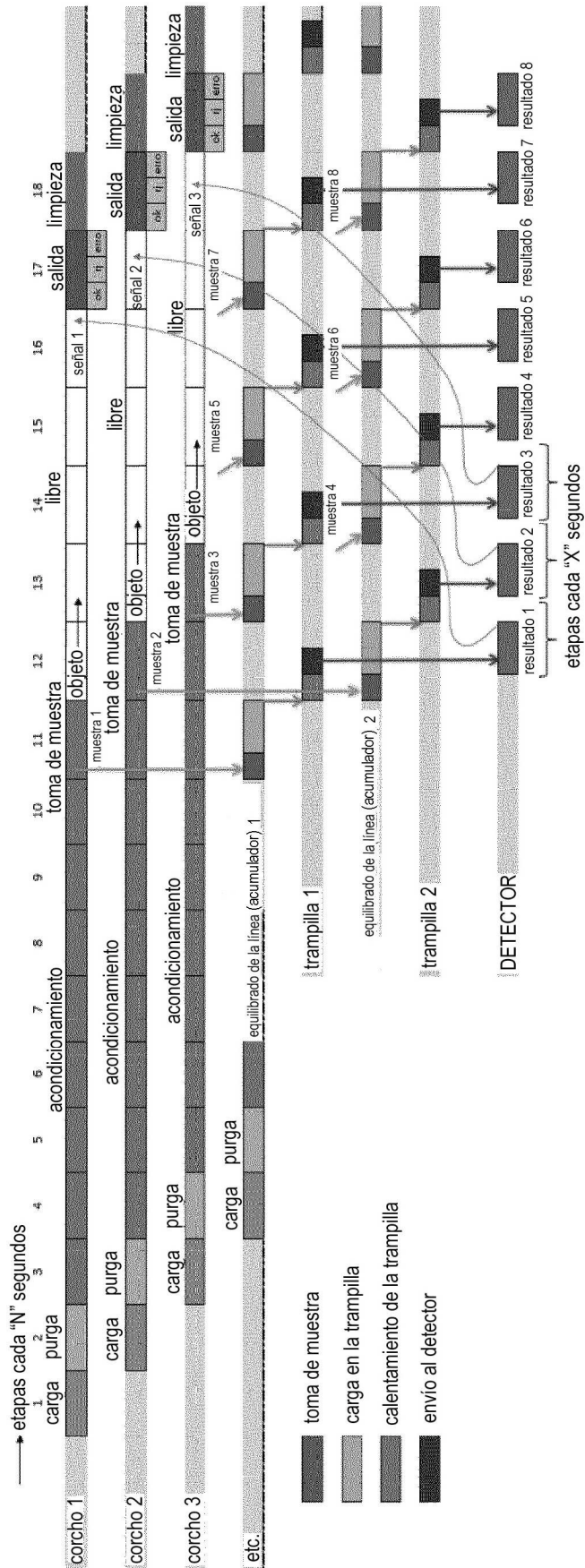


Figura 3



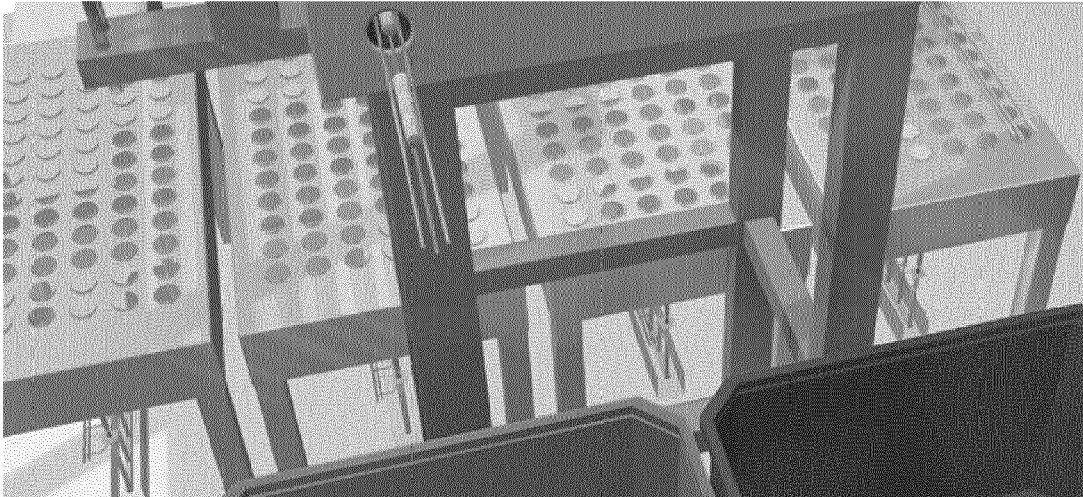


Figura 5

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.

Documentos de patentes citados en la descripción

- WO 2004014436 A
- WO 03041927 A
- FR 19990012003
- WO 2008042181 A
- WO 2011078714 A
- WO 2005047853 A
- US 2008245132 A
- WO 2004004995 A
- US 2009180122 A
- WO 2004076607 A

Literatura no patente citada en la descripción

- **EDUARD LACK**. 3rd International Meeting of Chemical Engineering and High Pressure. NATEX, 2006
- **V. MAZZOLENI; P. CALDENTEY; M. CARERI; A. MANGIA; O. COLAGRANDE**. Volatile Components of Cork Used for Production of Wine Stoppers. *AMERICAN JOURNAL OF ENOLOGY AND VITICULTURE*, 01 January 1994, vol. 45 (4), 401-406
- **LORENZO C et al.** Non-destructive method to determine halophenols and haloanisoles in cork stoppers by headspace sorptive extraction. *Journal of Chromatography A*, vol. 1114 (82006), 250-254