

Nové typy adsorpčních prostředků

Dr. Ing. JAROSLAV HUMMEL, CSc., Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, Praha

861.183

Předneseno na Pivovarsko-sladařských dnech v říjnu 1970

V současné době je mnohé známo o adsorpčních prostředcích použitelných ve výrobě pasterovaných piv a jejich aplikačních možnostech, zejména pokud jde o materiály dovážené ze zahraničí. Tyto stabilizační adsorpční prostředky mají zvyšovat koloidní stálost piva hlavně svým působením na nestabilní látky výšemolekulární, načež vzniklý adsorbát se odstraní filtrací.

Úsek silikagelů

U nás se vyrábí řada typů silikagelů, které se vzájemně chemicky a fyzikálně liší. Některé z nich mají k pivovarským požadavkům velmi blízko a je zajímavé, že se tento úsek v ČSSR objektivně dosud nesledoval. Je ovšem v průmyslu mnoho známo, jak tyto prostředky jsou využívány v četných průmyslových odvětvích jako vysoušedla pro obalové účely, k adsorpci různých indikátorů, a plní různé funkce i v radiotechnice.

Ve velmi hrubém teoretickém přehledu lze říci, že podle obsahu volných hydroxylových skupin lze silikagely rozdělit na dva základní typy:

1. Gely, v nichž převládá stavební prvek kyseliny křemičité.

2. Gely, v nichž převládá stavební prvek kyslíčnicku křemičitého.

Jen první typ je vhodný pro adsorpční úpravu piva. Gely druhé skupiny vznikají anhydriací a nacházejí uplatnění jako nosiče katalyzátorů, v radio-technice apod.

Ve skupině gelů kyseliny křemičité existují četné modifikace, které se vyznačují různou strukturou povrchu a rozdílnými adsorpčními vlastnostmi. Proto se jednotlivé druhy silikagelu mohou daleko více lišit než druhy kysličníku hlinitého nebo hlinítokřemičitanu, což často působí potíže při výběru vhodného adsorbentu. To je jedna z hlavních příčin, proč neproniklo používání silikagelu právě v pivovarství tak rychle do praxe, jako tomu bylo např. v zahraničí u speciálních hlinítokřemičitanů. Přece ale systematickou kontrolou hotového produktu lze dospět k standardním výrobkům kvalitních druhů silikagelu.

O vztahu mezi mikrostrukturou silikagelu a jeho adsorpčními vlastnostmi je dosud známo velmi málo. Ze studia adsorpčních izoterm vyplývá, že adsorpční síly jsou vytvářeny vodíkovými můstky. Strukturně je silikagel tvořen z řetězců a sítí slo-

žených z atomů kyslíku, křemíku a hydroxylových skupin. Vodíkové můstky navazují na hydroxylové skupiny. Řetězce a sítě se shlukují v částice a prostory mezi těmito částicemi slouží jako póry. Podle pozorování z chemických laboratoří n. p. SPOLANA má na adsorpční schopnost silikagelu rozhodující vliv velikost pórů a jejich distribuce v adsorbentu.

Rozsahy v kritériích jsou u silikagelů značné: průměr pórů může kolísat od 30 do 200 Å, specifický povrch od 200 do 500 m²/g, objem pórů od 0,4 do 1,2 cm³/g, průměrná hmotnost od 0,3 do 1 g/cm³.

Jestliže u více druhů silikagelů zjistíme sypné váhy a dále pak sorpční aktivity, pak pořadí od minima ve váze a optima v aktivitě je navzájem značně podobné, i když obvykle není souhlasné.

Tak např. pro 4 silikagely tuzemské a tři zahraniční bylo toto pořadí pro sypnou váhu: Stabifix, tuzemský silikagel CH, zahraniční výrobek Stabigarant, tuzemský silikagel KV, anglický silikagel Lucilite, tuzemský silikagel T₁ a tuzemský silikagel T₂. Podle adsorpční účinnosti byla prakticky stejná účinnost u silikagelu KV a Stabifixu, následoval Stabigarant, tuzemský silikagel CH, Lucilite, silikagel T₁ a T₂. Tato srovnání potvrdila, že značnou úlohu v aktivitě hraje kromě struktury i rezistence při granulaci. Adsorpční efekt vyhověl jen u prvních pěti vzorků, ale nevyhověl u posledních dvou, protože zde se již jednalo o gely, v nichž převládal jako stavební prvek kysličník křemičitý.

Velkoobchodní cena silikagelu KV v kusové nebo hrubozrnné formě je 25 Kčs za 1 kg. Finální úprava vyžaduje ještě mletí a třídění na velikost částic jako u Stabifixu, aby byl výrobek použitelný pro pivovarské účely. Zástupci tuzemské výroby doporučují, aby si zájmové složky zajistily konečnou úpravu separátně. Podle vyráběného množství by cena výrobku kolísala mezi 30 až 35 Kčs za 1 kg.

Úsek hlinitokřemičitanů

Z velkého počtu hlinitokřemičitanů se tento úsek týká horniny s převládajícím obsahem montmorillonitu. V ČSSR jsou známa ložiska v severozápadních Čechách, ve středním a východním Slovensku. Mají po úpravě využití v ocelářství, zčásti v průmyslu rostlinných a živočišných tuků a olejů, ve vinařství a farmacii.

Teoretická hlediska na jevy, které plní funkci bentonitu se rozvíjejí teprve v posledních letech. Ještě nedávno se mělo za to, že bentonity, jejichž základem je minerál montmorillonit jsou prostředky typicky adsorpční podle vlivu povrchu jeho částic. Dnes však upřesňujeme působení montmorillonitu jako adsorpci látek s polárními molekulami anorganických i organických iontů a látek makromolekulových. Normálním světelným mikroskopem krystalky bentonitu ani při maximálním zvětšení nelze zjistit. Krystalická struktura se elektronovým mikroskopem podrobněji sledovala teprve v letech 1962 až 1968. Vodné nebo jiné prostředí vytváří v nabotnalém hlinitokřemičitanu vrstvy za výměny kationtů. Vnitřně krystalické botnání závisí na druhu kationtů, které jsou v adsorbentu obsaženy.

Nejúčinnější jsou přitom ionty nátria a kália.

Děje, které nastávají při adsorpci, si představujeme zhruba takto: v bentonitové vrstvě vzniklé za přítomnosti vody nebo jiné kapaliny jsou atomy křemíku a hliníku vázány na atomy kyslíku. Protože hliník je trojmocný a křemík čtyřmocný, je ve vrstvě deficit jednoho pozitivního náboje. Aby byl tento rozdíl vyrovnán, přicházejí ionty alkalických prvků mezi vrstvy, resp. usazují se mezi těmito vrstvami. Tato výměna iontů probíhá kvantitativně i v případě, jestliže na výchozím montmorillonitu byly adsorbovány kationty dvojmocných prvků, což ukazuje, že NH₂-skupina je k aktivním centrům na povrchu silikátu poutána velmi silně. Iontoměnná funkce bentonitu je velmi značná; 100 g bentonitu může vázat až 100 mvalů iontů.

Tuzemské bentonity

Výskyt bentonitů a bentonitových hornin je v Československu poměrně hojný. Nejprůmyslovější perspektivy pro průmyslové využívání mají lokality v severozápadních Čechách a na východním Slovensku. Českých bentonitů se nejvíce spotřebuje ve slévárenství, v hlubokovrtné technice a s úspěchem i v průmyslu keramickém, barviřském, gumárenském, plastických hmot, papírenském, petrochemickém, farmaceutickém, kosmetickém a potravinářském. Východoslovenská naleziště ještě čekají na rozvinutí těžby a využívání. Na východním Slovensku se bentonity těží jen v menších množstvích, a to hlavně pro průmyslové využívání, kde se upravené bentonity severočeské neuplatňují.

Slovenské bentonity, výběr vhodného druhu a jeho provozní vyzkoušení v pivovarství

Východoslovenské bentonity liší se od severočeských chemickým složením, zejména pokud jde o obsah kysličníku železitého [1]. Bentonit z ložiska Kuzmice obsahuje obvykle jen 1,2 až 1,8 % Fe₂O₃. Bentonit z lokality Lastovce 2,0 až 3,8 % Fe₂O₃. Severočeské bentonity mají obsah železa mnohem vyšší. Upravený bentonit Kuzmice našel uplatnění v průmyslu farmaceutickém a ve vinařství. Pro úpravu piva určeného k pasteraci se průzkum provedl v r. 1969 [2] a pokračuje dalšími ověřovacími zkouškami.

Z výzkumného střediska Keramických závodů n. p., Michalovce byly do našeho ústavu dodány tyto vzorky:

1. Bentonit hrubě mletý, Kuzmice
2. Bentonit jemně mletý, Kuzmice
3. Bentonit nátrifikovaný, Lastovce
4. Bentonit nenátrifikovaný, Lastovce

Další dva vzorky srovnávací byly ze zahraničí.

Analytické práce byly zaměřeny na zjištění kvantitativních změn proteinů, polyfenolů, na zjištění jakého řádu je zvýšení obsahu popelovin, snížení obsahu hořkých látek a jak se změní barva a pH piva. Bentonity v koncentraci 2,5 g na litr se upravovalo jednoduše 12° pivo, za 24 hodiny uchování v chladu byly upravené vzorky včetně vzorku bez úpravy zfiltrány a analyzovány. Vyšší dávkování bentonitů bylo zvoleno proto, aby bylo možno analytické difference pro jednotlivé druhy lépe postihnout.

Výsledky těchto zkoušek (tab. 1 a 2) ukázaly, že ve srovnání se zahraničními bentonity, skýtal výrobek Lastovce nátrifikovaný v úpravě proteinů a celkového dusíku hodnoty značně blízké. Byl proto nátrifikovaný typ z ložiska Lastovce doporučen pro další zkoušky.

Tabulka 1

Vzorek	Proteiny v mg cystinu na 100 ml	Polyfenoly		Hořké látky celkové mg/l
		celkové mg/l	anthoky- anogeny	
Kuzmice	6,8	205	47	79
Kuzmice	6,5	200	42	77
Lastovce-Na	5,7	188	36	70
Lastovce	6,1	192	41	74
Deglutan	5,6	184	30	70
Bentopur	5,4	187	33	73
Pivo neupravené	8,2	211	52	84

Tabulka 2

Vzorek	Celkový dusík mg/100 ml	Popeloviny g/100 ml	Barva 0,1 N J ₂ /100 ml	pH/20 °C
Kuzmice	73,5	0,217	0,60—0,65	4,48
Kuzmice	72,8	0,214	0,60—0,65	4,50
Lastovce-Na	67,2	0,212	0,50—0,55	4,52
Lastovce	68,1	0,216	0,55—0,60	4,52
Deglutan	66,8	0,213	0,50—0,55	4,52
Bentopur	66,5	0,210	0,55—0,60	4,50
Pivo neupravené	76,9	0,205	0,65—0,70	4,42

Pro účinnost v pivě nebylo důležité, zda se použil bentonit mletý hrubě nebo jemně, avšak větší rozdíl byl podle provenience, což patrně souvisí s různou strukturou. Z hlediska botnavosti nejlépe vyhověly oba druhy zahraniční a nátrifikovaný bentonit Lastovce. Střední botnavost měl druh Lastovce neaktivovaný.

Při použité vyšší koncentraci bentonitů se značně již projevilo snížení obsahu polyfenolů, hořkých látek i snížení barvy piva. To ovšem platilo pro 4 až 5násobné zvýšení dávky bentonitů, než se v praxi používá. Hodnota pH upravených pív byla mírně vyšší směrem k neutrálnímu bodu, v průměru o 0,1.

Další zkouška s vybraným bentonitem byla provedena již v podmínkách provozních. 12° piva cca 2měsíční bylo upraveno v ležáckém sklepe tak, že na 250 hl přicházelo 56 kg bentonitu ve formě pasty (75 % vody + 25 % bentonitové sušiny). To odpovídalo 55 g sušiny na 1 hl. Vlastní rozptylování bentonitu se provedlo v 10° pivě, jehož objem odpovídal 2 % celkového objemu ležáckého tanku. Rozptýlený bentonit byl převeden do prázdného tanku a za protitlaku byl tento tank naplněn zkoušeným pivem. Za 24 hodiny se celý obsah zfiltraval směsí perlitů do jiného tanku na druhé dokvašování s přísadou kvasnic a sacharózy. Po dvoumě-

síčním sekundárním dozráváním se pivo upravilo nízkou dávkou analogu vitamínu C, tj. před stáčením.

Jak se předpokládalo, bylo touto metodou vyrobeno šetrně stabilizované pivo s trvanlivostí tříměsíční u lahví se středním obsahem vzduchu. Po chuťové stránce bylo při několika degustacích vždy příznivě hodnoceno. U vzorků s nízkým obsahem vzduchu byla koloidní trvanlivost ještě vyšší až šestměsíční.

Proti zařazování bentonitu jako stabilizačního prostředku existovaly dříve různé námitky, týkající se zvýšení pracnosti, výtraty piva i možného negativního vlivu na pěnovost. Skutečností však je, že bentonity nelze používat u pív vyrobených z mladín s vysokou surogací, dávkování je třeba volit v mezích 50 až 70 g/hl a přitom využívat kombinací s dalšími typy stabilizačních prostředků. Při úpravě bentonitu se pracuje za použití strojního míchacího zařízení.

Tabulka 3

Adsorpční prostředek	Dávkování g/hl						
	Čísla pěnovosti podle Rosse a Clarcka						
	0	50	70	100	140	200	230
Bentonit A	133	130	128	125	120	110	105
A ₁	127	—	123	—	117	108	—
B	129	128	127	—	—	119	—
Silikagel C	130	130	128	—	—	119	—
D	134	133	132	132	—	127	—
F	130	128	—	126	—	118	—
G	124	124	124	123	—	119	—

Z tabulky 3 je patrné, že bentonity působí na pěnotvorné látky piva poněkud účinněji než silikagely [3]. Při koncentracích 50—70 g/hl není však třeba se obávat snížení pěnovosti výrobku. Podle současných poznatků nemají být adsorpční prostředky používány ve vysokých koncentracích. Nejen působením bentonitu, ale také působením silikagelu dochází při dávkách 200 g/hl již k značnému snížení pěnovosti piva.

Kombinace proteolytický enzym—bentonit je v praxi značně účinná. Dříve se poukazovalo na možnou nežádoucí adsorpci enzymu a omezení jeho účinku [4]. Avšak zde platí, že v určitém časovém působení stabilizačních komponent, je možno dosáhnout velmi dobrých výsledků. Například lze při sudování aplikovat jen 1,5—2,5 g obchodního proteolytického přípravku; pivo v tanku se za deset týdnů upraví bentonitem (40—50 g/hl) a po mezi-filtraci zavede se druhé dokvašování po dobu deseti týdnů obvyklým způsobem. V konečné fázi následuje úprava redukcí např. analogem vitamínu C (2—4 g/hl). Zařazení úpravy piva v tancích bentonitem do pozdější fáze dokvašování je na základě zkušenosti, že při sudování je třeba použít vyššího dávkování prostředku než např. po dvou měsících.

Připomínka, že se úpravou bentonitem zvyšuje výtrata piva, byla vznesena teprve v době, když přišel na trh silikagel [4]. Zdá se však, že tím se používání bentonitu ve světě neomezí, protože zvýšení nákladů vyplývajících ze zvýšené výtraty je

prakticky kompenzováno zvýšením nákladů za dražší silikagel.

Kromě stabilizačního vlivu lze za zajímavý úsek u bentonitu považovat jeho korekční vliv ve směru zjemnění chuťových vlastností piva. K tomu slouží již nízké koncentrace 10–30 g/hl bentonitu. Tento úsek není dosud probádán. Může mít však souvislost i s adsorpcí alkylaminů a thiolových látek [5].

Závěr

Článek upozorňuje na tuzemské typy adsorpčních silikagelů a bentonitů. V základních rysech jsou uvedena kritéria pro silikagely použitelné v pivovarství. Pak se stručně vysvětluje iontoměnná funkce bentonitů, pojednává se o slovenských bentoni-

tech z ložisek objevených v poslední době na východním Slovensku a zjišťuje se vhodný druh pro pivovarské účely analytickým hodnocením. Je popsán způsob zkoušení vybraného slovenského bentonitu použitého v provozním pivovarském měřítku. V průzkumu tuzemských adsorpčních prostředků se pokračuje.

Literatura

- [1] KOPÍN, R.: Východoslovenské bentonity, Keramické závody Košice — Michalovce, 1964
- [2] HUMMEL, J.: Tuzemský aktivovaný bentonit a možnosti jeho využití pro stabilizační čištění piva. Konference BENTONIT a jeho využití, Pezinok 1970
- [3] NARZIŠ, L.: a spoluprac. Brauwelt **108**, 1833 (1968)
- [4] RAIBLE, K.: Brauwelt **104**, 1526 (1964)
- [5] TAMCHYNA, J.: Bentonit jako epurační činidlo v lihovarství. Konference BENTONIT a jeho využití, Pezinok 1970