

KVALITATIVNÍ ASPEKTY KŘEMIČITÝCH SOLŮ A GELŮ

QUALITATIVE ASPECTS OF SILICEOUS SOLS AND GELS

KLAUS NIEMSCH, Stabifix Brauerei Technik KG Mnichov, Německo

Niemsch, K.: Kvalitativní aspekty křemičitých solů a gelů. Kvasny Prum. 50, 2004, č. 7–8, s. 218–220.

Článek popisuje historii vývoje křemičitých solů a gelů, používaných k čištění mladiny a pro zvýšení koloidní stability piva. Je zmíněna úloha Dr. Raible, který jako první použil křemičitý gel pro zvýšení koloidní stability piva a jeho postup byl firmou Stabifix Brauerei Technik patentován v Německu a v celém světě. Dále je uvedena výroba křemičitých gelů a solů, popsány měřicí metody pro stanovení jejich fyzikálních vlastností, použití Malvernova diagramu a BET rovnice pro vyhodnocení naměřených výsledků. Závěrem jsou diskutovány možnosti použití křemičitých gelů a solů v pivovarském průmyslu, provádění auditů ke stanovení vhodnosti piva pro stabilizaci a diskutován jejich vliv na filtraci piva.

Niemsch, K.: Qualitative aspects of siliceous sols and gels. Kvasny Prum. 50, 2004, No. 7–8, p. 218–220.

The article describes the history of development of siliceous sols and gels used for hopped wort clarification and for improving of beer colloidal stability. The role of Dr. Raible is mentioned in the article, who used siliceous gels as the first person for increasing beer colloidal stability and his method was patented in Germany and all around the world by company Stabifix Brauerei Technik. Further, the production of siliceous gels and sols, measurement methods for determination of their physical properties, the use of Malvern's diagram and BET equation for the evaluation of measured values are described. In the conclusion of the article, possibilities of use of siliceous gels and sols in the brewing industry, audit performance to determine the suitability of beer for stabilization and their effects on beer filtration are discussed.

Klíčová slova: křemičité soly, křemičité gely, historie, pivo, koloidní stabilita
Keywords: siliceous sols, siliceous gels, history, beer, colloidal stability

Stabilizace piva použitím křemičitých gelů byla od svého počátku a zůstává i v současné době stále moderní metodou, která šetří chuťové a další vlastnosti piva. Křemičité soly a gely lze navzájem dobře kvalitativně oddělit, a proto termín „nejlépe lacino“ je často špatným.

Stále dochází k tomu, že díky širokému poznávání zákonitostí přírodních věd probíhají nezávisle na sobě mnohé objevy nebo vývoj různých zařízení. Na konci padesátých let minulého století se v řadě výzkumných pivovarských pracovišť pracovalo na problematice polyfenolů, bílkovin a zvýšení koloidní stability. Již na začátku dvacátého století několik německých pivovarů vyváželo své pivo do vzdálených zemí, a proto se začaly věnovat problematice koloidní stability piva. Poté se touto problematikou zabývaly i další německé pivovary, které sice žádný „daleký“ export neměly, ale požadovaly, aby jejich pivo mělo delší koloidní trvanlivost. Zahraniční postupy

zvýšování koloidní stability piva použitím formalinu, enzymů, prostředku Nylon 66 či tanninu buď nebyly v souladu se zákonem o čistotě výroby piva (tzv. Reinheitsgebot), nebo, jako v případě bentonitu, byly příliš drahé.

Počátkem roku 1961 se pro adsorpci zákalotvorných frakcí bílkovin, které způsobují zákal v pivu, začaly používat křemičité gely. Tehdy byl křemičitý gel poprvé představen Dr. Karlem Raiblem na Kongresu EBC ve Vídni, a od této doby se datuje jeho aplikace v pivovarství. Po udělení německého patentu firmě Stabifix Brauerei Technik v roce 1961 bezprostředně následovalo přihlášení patentu i v zahraničí, a tím začal být tento pro pivovarství významný objev patentově chráněn v celém světě.

Zajímavá je historie tohoto vynálezu. Dr. Raible jako tehdejší vedoucí laboratoře v hamburském pivovaru Bavaria hledal metodu pro stanovení koloidní stability piva. Po řadě různých pokusů zkusil izolovat zákalotvorné frakce bílkovin z piva a z jejich množství usuzoval na koloidní stabilitu zkoumaného piva. Jako prostředek pro izolaci zákalotvorných frakcí bílkovin tehdy Dr. Raible

Niemsch, K.: Kieselsohl und Kieselgel, Qualitätsaspekte. Kvasny Prum. 50, 2004, Nr. 7–8, S. 218–220.

Im Artikel wurde die Geschichte der Kieselgel und Kieselsohl beschrieben, die zur Klärung der Würze und zur Erhöhung der Bierstabilität entwickelt worden sind. Weiterhin wurde die Rolle des Herrn Dr. Raible erwähnt, der als der erste Kieselgel zur Bierstabilisation angewandt hat. Seine Erfindung wurde durch Firma Stabifix Brauerei Technik München in Deutschland und später in der Welt unter Patentschutz gestellt. Es wurde die Herstellung von Kieselsohl und Kieselgel beschrieben, sowohl auch die Messmethoden zur Bestimmung von ihren physikalischen Eigenschaften, die Anwendung des Malvern-Diagramms und der BET Gleichung für eine Auswertung von gemessenen Ergebnissen. Zum Schluss wurden die Anwendungsgebiete von Kieselsohl und -gel, die Stabilisierungsauditmöglichkeiten in der Brauerei und ihren Einfluss auf die Bierfiltration diskutiert.

Ниемш, К.: Аспекты качества кремевых золь и гелей. Kvasny Prum. 50, 2004, No. 7–8, стр. 218–220.

В статье описывается история развития кремевых золь и гелей, применяемых для очищения сусла и для повышения коллоидной стабильности пива. Напоминается роль доктора Райбла, который в первый раз употребил кремевый гель для повышения коллоидной стабильности пива. Фирма Stabifix Brauerei Technik его метод запатентовала в Германии и во всем мире. Далее описываются измерительные методы для определения их физических свойств, использование диаграммы Малверна и уравнения BET для оценки измеренных результатов. Рассматриваются возможности использования кремевых гелей и золь в пивоварении, при выполнении аудитов, чтобы определить степень, как пиво подходит для стабилизации. Ведется дискуссия над их влиянием на фильтрование пива.

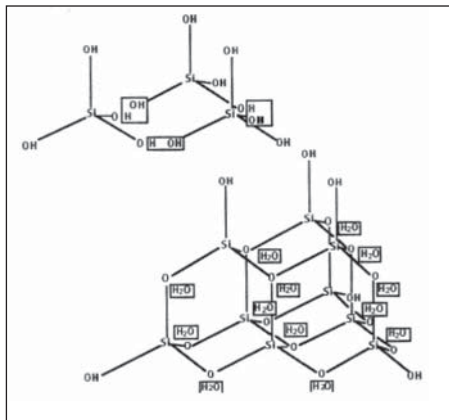
použil mimo jiné i křemičitý gel. Po úspěšném výsledku jej napadlo využít tento prostředek pro zvýšení koloidní stability piva: dávkování by probíhalo při filtraci na křemelinovém filtru. Tak vznikl Stabifix, v celém světě uznávaný prostředek pro zvýšení koloidní stability, který se spolu s Polyclarem (PVPP) v následujících 43 letech prosadil téměř ve všech pivovarech, kde je úspěšně používán pro zvýšení koloidní stability piva, aniž by se porušil Zákon o čistotě.

Výroba křemičitého solu a gelu

Základní surovinou pro výrobu křemičitého solu je vodní sklo, tedy roztok, vyráběný ze speciálního písku, sody a vody za vyššího tlaku a teploty. Již prvotní výběr tohoto speciálního písku ovlivňuje vlastnosti finálního výrobku, křemičitého gelu. V dalším výrobním postupu z vodního skla nákladným procesem na iontoměniči při zvýšené teplotě a kontrolované hodnotě pH vzniká sol kyseliny křemičité, disperze částic oxidu křemičitého ve vodném roztoku. Výchozí sloučeninou je ky-

Věnováno panu Dr. Karlu Raiblovi u příležitosti jeho 80. narozenin

selina tetrahydrogenkřemičitá. Tetragonálně uspořádané hydroxylové skupiny kolem atomu křemíku se nazývají silanolové skupiny. Jedná se o velmi reaktivní látky, které kondenzují za vzniku vazeb Si-O-Si na polykřemičité kyseliny, a dále jejich kondenzace vede k vytváření nejmenších kulovitých částic, které na svém povrchu obsahují ještě značný počet reaktivních silanolových skupin (obr. 1).



Obr. 1 Struktura hydratovaného oxidu křemičitého

Tímto způsobem vyrobené křemičité soly nacházejí své uplatnění v číření mladiny a piva. Velikost částic solů, dále plocha (specifický povrch), koncentrace a hodnota pH mají velký význam pro jejich rozdílné uplatnění. Tak například prostředek Stabisol, vyvinutý pro varnu, má jiné vlastnosti než prostředky, určené pro číření piva v ležáckém tanku.

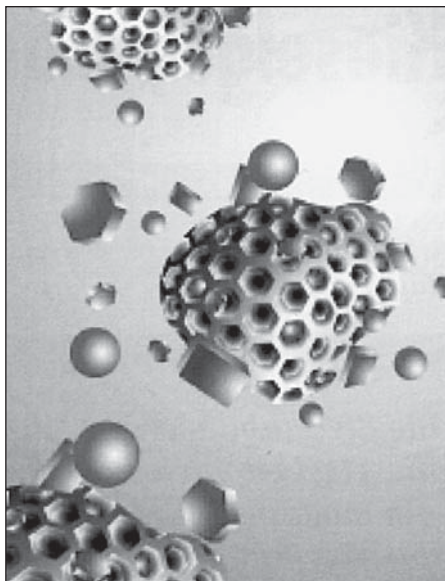
Také křemičité gely jsou vyráběny z vodního skla. Jedná se však o jiný výrobní postup, který se řídí požadavky na vlastnosti finálního výrobku, dané jeho použitím:

- Ve výrobním procesu reaguje vysoce alkalický křemičitan sodný se silnou kyselinou, zejména kyselinou sírovou nebo chlorovodíkovou. Tímto postupem vzniká při již dříve popsané kondenzaci silanolových skupin prostorová síť kyseliny polykřemičité, která tuhne do formy hydrogelu. Vznikající síran či chlorid sodný jsou vymývány a vznikající synchlorezní voda je odpařena.
- V alternativním procesu je vodní sklo v iontoměničce převedeno na vodný roztok kyseliny polykřemičité a cílenou úpravou hodnoty pH se docílí jejího gelování. Při tomto procesu hraje volba hodnoty pH též roli ve vlastnostech vyrobeného gelu, a tím i v oblasti jeho použití. Voda, vznikající při procesu, se odstraňuje šetrným odparem.

Oběma popsanými výrobními postupy se získává porézní aktivovaný křemičitý gel, xerogel s významnými hydrofilními vlastnostmi.

Fyzikální vlastnosti křemičitého gelu a jeho stabilizační účinek

Křemičité gely nemají vždy stejné vlastnosti a není možno je libovolně zaměňovat. Je nutno srovnávat, zda např. je možno stejné koloidní stability piva dosáhnout nižší dávkou stabilizačního prostředku (a tím i nižšími finančními náklady), nebo zda se dosáhne zvý-



Obr. 2 Model gelu kyseliny křemičité

šené koloidní stability za odpovídající cenu. Důležité je rozlišovat mezi obsahem pevné fáze a obsahem aktivní fáze, jak bude vysvětleno později. Obsahem pevné fáze se rozumí absolutní hodnota obsahu oxidu křemičitého. Obecně vzato nejsou všechny částice oxidu křemičitého v gelu stejně aktivní a nemají stejnou adsorpční sílu. Též nedochází k případu, že veškerá pevná fáze současně adsorbuje. Tyto poznatky lze shrnout do závěru, že xerogel s nejvyšším obsahem pevných částic nemusí být výrobkem s nejvyšším podílem aktivních látek, a tedy nejúčinnějším stabilizačním prostředkem.

Podle použitého výrobního postupu mohou mít křemičité gely různých dodavatelů rozdílné kvalitativní vlastnosti (obr. 2). Porozita adsorpčního prostředku je obecně dána objemem pórů, jejich průměrem a specifickou (vnitřní) plochou (povrchem).

K určení uvedených parametrů porozity jsou používány obvyklé volumetrické měřicí metody s dusíkem, v relativním rozsahu tlaků 0–0,1 MPa (0–1 bar) při 77,2 K. Po dosažení rovnováhy mezi adsorbátem a adsorbující látkou jsou změřeny získané objemy. Pomocí získaných adsorpčních izoterm, které představují adsorbovaný objem p/p_0 jako funkci relativního tlaku, jsou získány požadované hodnoty, tj. celkový objem pórů, jejich velikost a jejich specifický povrch (obr. 3).

Pro stanovení velikosti specifického povrchu se používá metoda, kterou navrhl Bru-

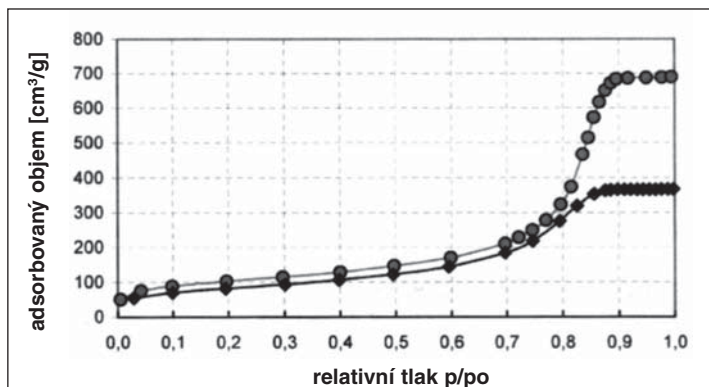
naer, Emmett a Teller (metoda BET), která pro výpočet používá linearizaci adsorpčních dat rovnici, sestavenou uvedenými autory (tzv. rovnice BET). Pro získání adsorpčních dat se používá rozsah relativního tlaku $p/p_0 = 0,05–0,3$.

Aby měl křemičitý gel požadovaný dobrý stabilizační účinek, musí být struktura jeho pórů speciálně přizpůsobena adsorpci specifických zákalotvorných frakcí bílkovin. To znamená, že je nutno přizpůsobit porozitu tohoto amorfního materiálu tak, aby byl zajištěn jak dostatečný adsorpční potenciál, Van der Waalsovy přitažné síly, tak přístupnost molekuly bílkoviny do pórů.

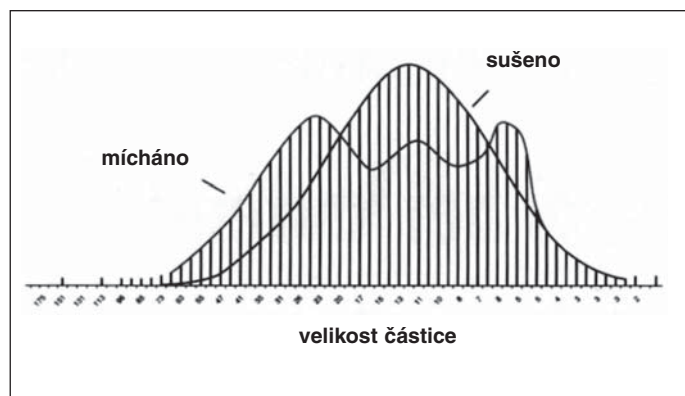
To znamená, že obsah oxidu křemičitého sám o sobě není pro stabilizační účinek rozhodující, tento parametr je nutno hodnotit v souvislosti s dalšími faktory, jako je objem pórů, jejich průměr a specifická plocha pórů, spočítaná rovnicí BET.

Hydrogely a hydratované xerogely nemají horší stabilizační účinky, jak se obecně soudí. Obsahují sice více vody, ale ta se drží zejména v mikropórech a mezopórech, které jsou však pro mnohem větší molekuly bílkovin nepřístupné. Adsorpční vlastnosti těchto křemičitých gelů pak nejsou tak špatné, jak by se dalo očekávat.

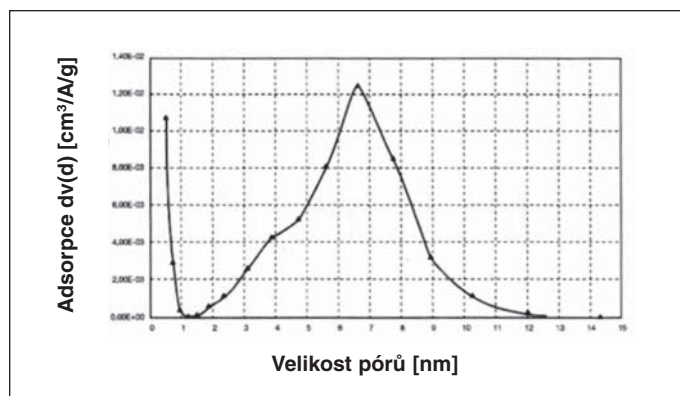
Díky sušicím a mlecím technikám mají xerogely podstatně jemnější částice. Důsledkem nižší permeability vykazují xerogely též nižší filtrační výkon, daný rychlejším nárůstem tlaku. Větší povrch částic zvětšuje též adsorpční výkon xerogelů. Dále je nutno si uvědomit dva faktory. Jak již bylo dříve zmíněno, permeabilita závisí na velikosti částic. Proto je důležité dodržet rozdělení velikosti částic ve velmi úzkém rozsahu tak, aby podíl nejmenších částic byl co možno nejmenší. Tento podíl se u xerogelů pohybuje nejčastěji v rozsahu velikosti částic 14–15 μm . Nakreslené křivky podle Malvernova diagramu v grafu (obr. 4) jasně dokazují důležitost rozdělení velikosti částic na průběh filtrace. U hydratovaného křemičitého gelu, jakým je např. Stabifix Extra, je šetrným sušicím procesem obsah vody snížen na hodnotu přibližně 39 %. Z Malvernova diagramu dostaneme maximum přibližně 13 μm (obr. 4). Jestliže se obsah vody u obdobného výrobku řídí pouze míšením, pak křivka rozdělení velikosti částic má dvě maxima, což vede k nekontrolovatelnému chování při filtraci. Podobné rozdělení platí též pro polymery pórů (obr. 5). Je zřejmé, že všechny pory nejsou stejné velké, jejich rozdělení se řídí Gaussovou křivkou. Cílem je pak najít materiál s takovým rozložením, které co nejvíce odpovídá předepsaným technickým parametrům, např. 10 nm.



Obr. 3 Příklad měření adsorpce (N_2) = (při) 77,2 K k stanovení parametru porozity



Obr. 4 Rozdělení velikosti částic v Malvernově diagramu



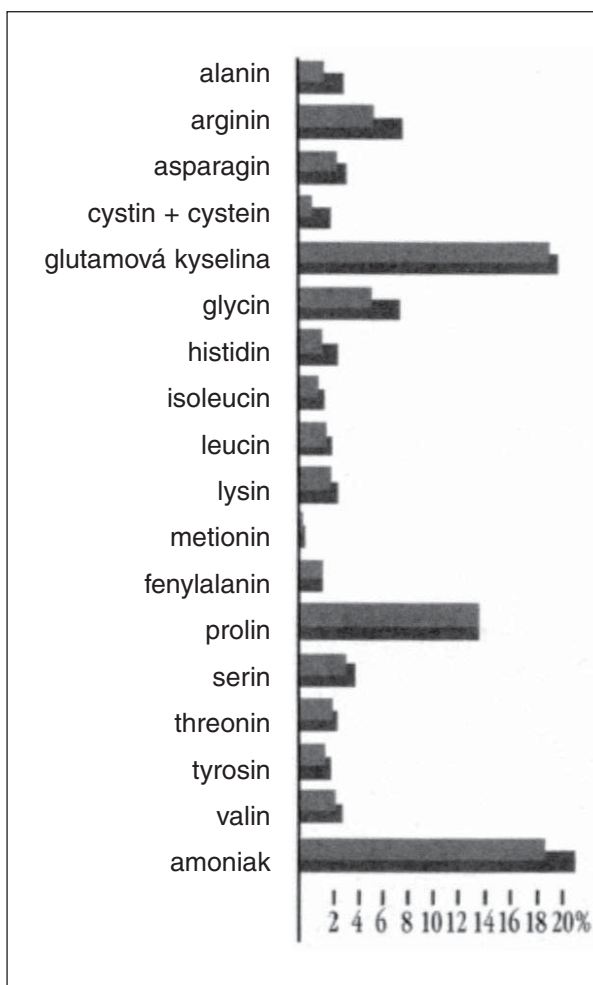
Obr. 5 Rozdělení velikosti pórů

To je vynikající kvalitativní parametr pro adsorpční schopnost. Příliš malé nebo naopak velké póry způsobují ztrátu selektivity a aktivity. Pokud křemičitý gel odpovídá požadavkům na strukturu pórů, nebude pěnivost u těchto stabilizovaných piv nijak negativně ovlivněna. Již v roce 1966 informovali Reible a Kloß o výsledcích experimentů, při kterých byly analyzovány separované bílkoviny, adsorbované křemičitým gelem. Během těchto pokusů byl křemičitý gel po kontaktu s pivem eluován, aminokyseliny získané z eluátu byly analyzovány a srovnány s izolovanými základními frakcemi bílkovin v pivu.

Na obr. 6 jsou uvedeny údaje jako procento dusíku z celkového dusíku (aminokyselin eluátu a zákalu). Z výsledků vyplývá velmi dobrá shoda složení aminokyselin získaných z chladového zákalu piva se složením aminokyselin adsorbovaných křemičitým gelem.

Použití křemičitých gelů v pivovarství

Pokud se vedení pivovaru rozhodne používat pro zvýšení koloidní stability piva stabilizační prostředek, je vhodné kontaktovat dodavatele a podrobně s ním projednat všechny detaily. Samozřejmě je nutné, aby dodavatel měl potřebné technologické znalosti o výrobě piva a zejména z oblasti biochemie se zaměřením na stabilizaci piva. Při setkání pracovníků s dodavatelem stabilizačních prostředků se podrobně řeší otázka pivovarem používaných surovin, technologických postupů při výrobě mladiny, kvašení, ležení piva, filtrace až po stáčení piva. Dodržením nebo úpravou technologického postupu získá pivo již během výroby dobrou koloidní stabilitu. Tak například snížením teploty při ležení piva z -1°C na -2°C se získá jeden teplý den při testu koloidní stability (forciertestu) $0/60^{\circ}\text{C}$, ale 1 ml vzduchu v hrdlovém prostoru 0,33 l lahve při stáčení znamená zvýšení obsahu kyslíku na hodnotu 0,8 mg/l, což může zkazit všechno předchozí úsilí.



Obr. 6 Zobrazení výsledku jako procento dusíku N z celkového dusíku

Audit stabilizace piva

Před zavedením stabilizace piva je nanejvýš potřebné provést audit všech parametrů, které se týkají tohoto technologického kroku. Na základě výsledků auditu lze odvodit vhodný a účinný postup stabilizace piva. K provedení auditu je však potřebná informace, jakou minimální dobu koloidní stability pivovar požaduje.

Dále je nutno prověřit filtraci piva. Křemičitý gel má podobné filtrační vlastnosti jako křemelina, jeho přidáváním se nesmí negativně ovlivnit čírost zfiltrovaného piva. Rovněž je nutné vzít do úvahy kapacitu filtračního zařízení, které má pivovar k dispozici. Dávkování příliš jemného křemičitého gelu má za následek rychlý nárůst tlaku, pokud bude dávkováno velké množství stabilizačního prostředku, pak vzniká nebezpečí, že kalový prostor filtru bude tímto prostředkem brzy zaplněn a tím se sníží kapacita filtru. V některých případech se osvědčilo dávkovat stabilizační prostředek již do ležáckého tanku, nebo použít pro tento případ kombinaci křemičitého gelu a bentonitu. Na základě tohoto postupu se vyčiřením piva uspoří při jeho následné filtraci křemelina a při stabilizaci i polyvinylpyrrolidon (PVPP).

Na základě všech získaných zkušeností byla vytvořena široká řada výrobků Stabifix a Stabiquick, která pokrývá všechny aktuální potřeby pivovarského průmyslu v oblasti stabilizace piva.

Převzato se svolením redakce
z časopisu Brauwelt č. 18/2004
Přeložil Ing. Ladislav Chládek, CSc.

Tab. 1 Typické vlastnosti křemičitých gelů

	Stabifix Super	Stabifix Extra	Stabifix W
Typ	Xerogel	Hydratovaný xerogel	Hydrogel
Obsah vody [%]	9	39	62
Vnitřní specifická plocha [m^2/g]	430	520	800
Objem pórů [ml/g]	1,2	1,6	1,8
Průměr pórů [nm]	10	10	10
Velikost částic D50 [μm]	14	17	20
Permeabilita [mDarcy]	10	30	800
pH	7	7	3