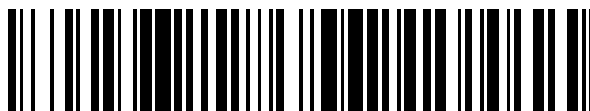


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 823**

51 Int. Cl.:

B01D 37/02 (2006.01)

B01D 39/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.12.2016** **PCT/EP2016/080155**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.06.2017** **WO17097864**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2016** **E 16816226 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019** **EP 3386604**

54 Título: **Fibras de celulosa modificadas y procedimiento de preparación**

30 Prioridad:

08.12.2015 DE 102015121383

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

11.06.2020

73 Titular/es:

TECHNISCHE UNIVERSITÄT BERLIN (100.0%)

Strasse des 17. Juni 135

10623 Berlin, DE

72 Inventor/es:

KUNZ, THOMAS;

BRANDT, NIKLAS OLE y

METHNER, FRANK-JÜRGEN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 765 823 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

Fibras de celulosa modificadas y procedimiento de preparación

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de fibras de celulosa modificadas para su uso en procedimientos para la clarificación artificial de sustancias de enturbiamiento activo de líquidos. Además, la invención se refiere al uso de las fibras de celulosa modificadas como un coadyuvante de filtración para la clarificación artificial de sustancias de enturbiamiento activo de líquidos.

10 A las características de calidad más importantes de bebidas transparentes tal como por ejemplo cerveza, vino, zumos y otros líquidos pertenecen además del olor, el sabor y el color también la durabilidad químico-física así como la fineza de brillo. Para obtener cervezas o bien vinos o zumos transparentes y brillantes, deben filtrarse éstos.

15 En particular en la producción de cerveza se encuentran en suspensión tras finalizar la maduración aún cualquier cantidad de sustancias de enturbiamiento tal como por ejemplo células de levadura, resinas de lúpulo o compuestos de albúmina-taninos, que hacen que la cerveza parezca lechosa y turbia. Además pueden influirse negativamente el sabor y el olor de la cerveza mediante tales sustancias de enturbiamiento activo.

20 Una filtración, también denominada clarificación artificial, es por tanto la última etapa que debe recorrer la cerveza tras la maduración y aún antes del envasado. Ya la maduración (clarificación natural) mejora la estabilidad coloidal de la cerveza mediante la sedimentación de sustancias de enturbiamiento activo. Además puede mejorarse la estabilidad de la cerveza con agentes de estabilización y una filtración adicional (clarificación artificial). Los motivos más importantes para la necesidad de una filtración son:

- 25 • separación de sustancias de enturbiamiento tal como células de levadura, resinas de lúpulo o compuestos de albúmina-taninos;
- reducción adicional de sustancias que pueden formar nuevos enturbiamientos en la cerveza filtrada, tal como
- 30 • separación de microorganismos tal como levaduras o bacterias;
- aspecto de brillo fino;
- 35 • mejora sensorial;

40 Para obtener una cerveza de brillo fino y libre de gérmenes, se conocen distintos procedimientos de filtración. Está ampliamente extendido el uso de la filtración por aluvionado (Deadend-Filtration) con tierra de diatomeas u otros coadyuvantes de filtración tal como perlitas, celulosa y Crosspure®. Igualmente es habitual el uso de filtros de capas por medio de capas de filtro fabricadas (placas) o también usando los coadyuvantes de filtración mencionados. De manera creciente se usa también la filtración con membrana (Crossflow-Filtration), por ejemplo en combinación con una clarificación previa mediante separadores, en fábricas de cerveza.

45 Con todos los sistemas pueden prepararse cervezas cualitativamente de alta calidad. Sin embargo esta filtración por aluvionado, filtración por capas y filtración con membrana (Crossflow-Filtration) conocidas por el estado de la técnica presentan distintos inconvenientes.

50 En el caso de la filtración por aluvionado ha de considerarse el uso en gran parte dudoso desde el punto de vista de la salud de coadyuvantes de filtración tal como la tierra de diatomeas y su eliminación necesaria, así como la entrada indeseada de iones metálicos que actúan de manera pro-oxidativa, por ejemplo hierro, en la matriz de la bebida como inconveniente considerable en comparación con la filtración con membrana. Además, las filtraciones con membrana son poco flexibles en cuanto a la variedad de clases y las diferencias de calidad del filtrado condicionadas con esto. Mientras que en la filtración por aluvionado, mediante adaptación del tamaño de partícula de la mezcla de tierra de diatomeas, puede reaccionarse ante la calidad variable del material no filtrado, se reduce la potencia de filtración de la membrana automáticamente en el caso de líquidos que han de filtrarse con dificultad. Por este motivo, en las instalaciones de filtros de membrana se hacen funcionar en paralelo cada vez más módulos, de manera que si bien se posibilita un proceso continuo, sin embargo está unido también con sumas de inversión claramente más altas. Los costes de funcionamiento e inversión son en el caso de filtración con membrana en comparación con la filtración por aluvionado con ello muy altos, también el consumo de corriente y agua.

60 Otro inconveniente decisivo, que se produce mediante el uso de tierra de diatomeas, es la entrada indeseada de iones de metales pesados, en particular siendo desventajosa la entrada de hierro o cobre que actúan de manera pro-oxidativa. La entrada de hierro en la cerveza resulta además de la entrada mediante las materias primas (malta, lúpulo, agua para cerveza, levadura), por un lado de hierro liberado del aluvionado previo de tierra de diatomeas y por otro

65 lado de hierro liberado de la dosificación continua de tierra de diatomeas. Una gran parte del hierro se emite en los primeros 15 min en el aluvionado previo al inicio de la filtración y se extrae entonces de manera continua. La

dosificación continua de tierra de diatomeas conduce sin embargo adicionalmente a una entrada de hierro constantemente alta en la cerveza. La cantidad total del hierro soluble en cerveza, o bien también en medida más baja de cobre, depende de la clase de tierra de diatomeas. El valor límite recomendado se encuentra en 0,20 mg/l. Sin embargo, los conocimientos de investigación más recientes indican que debido a la fuerte influencia de los iones metálicos sobre la estabilidad oxidativa y coloidal de la cerveza ha de tenerse como objetivo valores mucho más bajos de <0,05 mg/l en la cerveza y son deseables.

Mientras tanto se registró tierra de diatomeas además mediante la "Sociedad Alemana de Investigación (DFG) para la comprobación de materiales de trabajo perjudiciales para la salud" en su lista de valores MAK y BAK y se clasificó en la categoría 1 "cancerígeno en seres humanos". La eliminación de tierra de diatomeas usada ha de evaluarse además como "residuo que requiere vigilancia" y conduce con ello a una eliminación costosa y cara.

También resultaron intentos de regenerar tierra de diatomeas usada e inservible como coadyuvante de filtración, que en la práctica pueden realizarse solo de manera condicionada. Debido a la posición incierta con respecto al agravamiento legal posterior en el manejo con y en la eliminación de tierra de diatomeas así como el desarrollo técnico que ha progresado en los últimos años en el sector de la filtración con membrana, han obviado algunas fábricas de cerveza usar la filtración con membrana.

Bajo los puntos de vista mencionados anteriormente sería la filtración de cerveza ideal una filtración por aluvionado sin uso de tierra de diatomeas, en la que pueden aprovecharse además las instalaciones de filtración por aluvionado o bien instalaciones de filtración por capas existentes en las fábricas de cerveza.

Por estos motivos existe una necesidad urgente de coadyuvantes de filtración libres de tierra de diatomeas.

El documento EP 1333 906 B1 describe para ello un coadyuvante de filtración que puede regenerarse alternativo, Crosspure®. Este coadyuvante de filtración está constituido en el 70 % por poliestireno, que está autorizado ya para la producción de alimentos y actualmente está extendido ampliamente. Otras partes constituyentes son polivinilpirrolidona (PVP) reticulada o polivinilpolipirrolidona (PVPP). Con este coadyuvante de filtración pueden separarse sustancias de enturbiamiento particuladas mediante el procedimiento físico, así como pueden unirse adicionalmente polifenoles de enturbiamiento activo disueltos.

Sin embargo se ha mostrado que el coadyuvante de filtración Crosspure® que puede regenerarse presenta un inconveniente decisivo, dado que está compuesto por una mezcla de coadyuvante de filtración grueso y fino. Tras el uso y la posterior regeneración está presente igualmente una mezcla no definida de partículas de coadyuvante de filtración gruesas y finas. Esta mezcla, según el estado de la técnica actual, aún no es apta para la práctica o bien no puede separarse de manera suficientemente rentable. De manera correspondiente ya no se da ninguna precisión suficiente en la capacidad de adaptación del coadyuvante de filtración en cada caso necesario a distintos materiales no filtrados o bien etapas de proceso de filtración, tal como por ejemplo al aluvionado previo. Los costes adicionales para conseguir de nuevo una precisión suficiente originan costes de filtración más altos que con procedimientos comparables.

El documento EP 2 280 098 A1 divulga fibra de celulosa regenerada, estando incorporada en la fibra carboximetilcelulosa (CMC), en una proporción del 5 % en peso al 50 % en peso con respecto a celulosa no derivatizada. Las fibras de celulosa regeneradas pueden obtenerse mediante un procedimiento, en el que se añade mediante mezclado a una pulpa textil de viscosa tanto un carbonato como también carboximetilcelulosa.

Además existen los primeros intentos por ejemplo por F. Braun, H. Evers, etc., (Frank Braun et al., "Large-Scale Study on Beer Filtration with Combined Filter Aid Additions to Cellulose Fibres", Journal of the Institute of Brewing, n.º de publicación G-2011-0921-1107, 2011) de usar fibras de celulosa no tratadas y sol de sílice para la filtración de cervezas. En este procedimiento se realiza adicionalmente una segunda etapa de filtración por medio de un filtro de trampa. Con este procedimiento no se consiguen, sin embargo, los valores de enturbiamiento de una filtración con tierra de diatomeas (0,8/0,2 EBC (90°/25°)), que pueden consultarse como valores de comparación para una filtración de cerveza cualitativamente de alta calidad.

La unidad EBC - que se usa adicionalmente a continuación - representa European Brewing Convention, que entre otras cosas fomenta la actividad científica de producción de cerveza en Europa. En unidades EBC se indican entre otros el enturbiamiento de la cerveza, el color de la cerveza y el amargor de una cerveza.

A este respecto se determinan los valores de enturbiamiento determinados en este procedimiento, que se designan con la unidad EBC, según MEBAK - Brautechnische Analysenmethoden Würze Bier Biermischgetränke, Methodensammlung der Mitteleuropäischen Brautechnischen Analysenkommission, Selbstverlag der MEBAK, D-85358 Freising-Weihenstephan, 2012, ISBN 978-3-9805814-6-2, páginas 193-194, punto 2.14.1.2.

En el procedimiento descrito por Braun se usa un filtro horizontal piloto para el aluvionado de capas horizontales y un filtro de trampa con espacios de 10 µm como filtro secundario en una segunda etapa de filtración. Mediante estas dos etapas de filtración es el procedimiento según Braun igualmente muy costoso y por consiguiente caro.

Otro inconveniente del procedimiento según Braun es la eliminación de la fibra de celulosa en el caso de su uso en mezcla con PVPP o sol de sílice o bien gel de sílice. Por consiguiente aparecen los mismos problemas que en el caso del uso de la tierra de diatomeas.

Por eso, la presente invención se basa en el objetivo de poner a disposición coadyuvantes de filtración alternativos para la clarificación artificial de sustancias de enturbiamiento activo de líquidos. Además, la invención plantea el objetivo de facilitar materiales para coadyuvantes de filtración, que superen los inconvenientes mostrados del estado de la técnica.

La invención facilita para ello un coadyuvante de filtración alternativo para la sustitución de la tierra de diatomeas, que corresponde a los requerimientos cualitativos y económicos de la industria cervecera, así como permite aún usos adicionales en la aplicación.

El coadyuvante de filtración alternativo se posibilita mediante el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de fibras de celulosa modificadas, en el que las fibras modificadas en el caso del uso como coadyuvante de filtración en el procedimiento para la clarificación artificial de sustancias de enturbiamiento activo de líquidos solucionan los inconvenientes del estado de la técnica. El procedimiento para la preparación de las fibras modificadas así como las fibras modificadas en sí, son a este respecto objeto de las reivindicaciones independientes. Formas de realización preferentes son objeto de las reivindicaciones dependientes.

Según esto es un objeto de la invención un procedimiento para la preparación de fibras de celulosa modificadas que comprende una o varias de las siguientes etapas:

I. etapas de preparación

a) pesar una mezcla de fibras que está constituida por

del 80 - 99,9 % en peso de fibras de celulosa,
del 0,1 - 10 % en peso de croscarmelosa sódica y
del 0-10 % en peso de uno o varios aditivos;

II. etapas de hinchamiento y procesamiento en el intervalo neutro a alcalino

b) completar la pesada con un disolvente polar;

c) ajustar el valor de pH;

III. etapas de calentamiento

d) calentar la pesada hasta temperatura de ebullición con agitación;

e) llevar a ebullición la pesada con agitación;

f) enfriar la pesada con agitación;

IV. etapas de lavado

g) separar el disolvente polar;

h) lavar las fibras;

V. etapas de homogeneización

i) ahuecar y/o triturar mediante agitación de la masa húmeda;

VI. etapas de acabado (pueden aplicarse opcionalmente)

j) secar la masa húmeda;

k) aislar y eventualmente procesar las fibras de celulosa modificadas.

Igualmente el objeto de la invención son las fibras de celulosa modificadas obtenidas mediante el procedimiento inventivo, que pueden usarse como coadyuvante de filtración para la clarificación artificial de sustancias de enturbiamiento activo de un líquido, que están constituidas por:

a) del 80 - 99,9 % en peso de una sustancia de función principal a base de fibras de celulosa;

b) del 0,1 - 10 % en peso de una sustancia de función auxiliar a base de carboximetilcelulosas y

c) del 0-10 % en peso de uno o varios aditivos.

Además es objeto de la invención un coadyuvante de filtración que contiene una o varias fibras de celulosa modificadas de acuerdo con la invención.

Para el procedimiento de acuerdo con la invención se pesa en una primera etapa de procedimiento (a) una mezcla de fibras que está constituida por del 80 - 99,9 % en peso de fibras de celulosa, del 0,1 - 10 % en peso de croscarmelosa sódica y del 0 - 10 % en peso de uno o varios aditivos.

En particular se usan o bien se facilitan para el procedimiento inventivo mezclas de fibras que presentan por un lado una proporción de fibras de celulosa del 80 - 85 % en peso, del 82 - 90 % en peso; del 85 - 92 % en peso, del 87 - 95 % en peso, del 90 - 99 % en peso, del 92 - 99,0 % en peso, del 90 - 99,9 % en peso, Y contienen por otro lado en relaciones en peso compensatorias una proporción de croscarmelosa sódica y otros aditivos.

Normalmente se usa una proporción de croscarmelosa sódica entre 0,1 - 3 % en peso, del 0,1 - 0,5 % en peso, del 0,2 - 1 % en peso, del 0,5 - 1,5 % en peso, del 1-3 % en peso, del 0,8 al 2,5 % en peso, del 1,2 - 3,5 % en peso, del 1,5 - 3,8 % en peso, del 1,8 - 4 % en peso; del 2 - 4,5 % en peso, del 2,2 - 4,8 % en peso, del 2,5 - 6 % en peso, del 2,5 - 8 % en peso, del 3,0 - 8 % en peso; del 3,0 - 6 % en peso, del 3,2 - 7 % en peso, del 3,5 - 9 % en peso; del 2,5 - 9 % en peso, del 4,0 - 10 % en peso, del 4,5 - 10 % en peso. Para completar hasta el 100 % en peso se facilitan habitualmente uno o varios aditivos, tal como se describe a continuación.

La suma de las partes constituyentes contenidas en la mezcla de fibras asciende al 100 % en peso y se compone de las fibras de celulosa, de croscarmelosa sódica y/o uno o varios aditivos.

En el caso de la mezcla de fibras se trata de distintas fibras de celulosa de distinta longitud y naturaleza. Por las fibras de celulosa debe entenderse el grupo de las fibras que contienen celulosa, fibras a base de pasta de madera, fibras de cereales, de madera, de bambú, de corte de madera, de residuos de madera o mezclas de los mismos. Mediante el procesamiento inventivo y dirigido de las fibras de celulosa con carboximetilcelulosas o bien en particular con croscarmelosa sódica se consigue una reticulación más fuerte entre las fibras individuales, o bien mediante la inclusión de otros compuestos se forman ramificaciones más finas. Esto se consigue por un lado mediante la unión mecánica de las fibras entre sí, como también mediante las propiedades de unión químicas mejoradas de las fibras de celulosa modificadas.

Mediante el procesamiento inventivo de la fibra de celulosa consigue ésta una funcionalidad adicional, que puede distinguirse en una capacidad de unión mejorada de proteínas específicas, de manera que pueden separarse también proteínas o bien compuestos de proteína-polifenol de enturbiamiento activo. En consecuencia se requieren menos agentes de estabilización hasta absolutamente ninguno tal como por ejemplo gel de sílice o tierra de diatomeas y el uso de acuerdo con la invención de las fibras modificadas como coadyuvante de filtración se vuelve más económico.

Las carboximetilcelulosas (CMC) son éteres de celulosa, o sea derivados de la celulosa, en los que una parte de los grupos hidroxilo están enlazados como éter con un grupo carboximetilo (-CH₂-COOH). Para la preparación se muele la celulosa obtenida de maderas de coníferas y de árboles frondosos o la pasta de madera y se convierte con solución de hidróxido de sodio en la celulosa alcalina más reactiva. La alquilación de la celulosa alcalina para dar la carboximetilcelulosa se realiza en ácido cloroacético. La estructura de celulosa se conserva y es insoluble en agua en la forma ácida. Las carboximetilcelulosas son, sin embargo, muy solubles en soluciones básicas.

La carboximetilcelulosa está autorizada en la UE como aditivo de alimentos del número E 466. Con respecto a esto es menos costosa la eliminación del coadyuvante de filtración inventivo que está constituido por la fibra de celulosa modificada que contiene CMC, más bien puede compostarse este coadyuvante de filtración de manera más sencilla. Además es posible una autorización como pienso o sustituto de pienso. Una variante insoluble en agua generada mediante reticulación transversal de carboximetilcelulosa es croscarmelosa sódica.

Es conocimiento básico general que croscarmelosa sódica es un polisacárido insoluble en agua, que puede hincharse, que se usa como coadyuvante en la preparación de fármacos y la tecnología de alimentos. La reticulación de las cadenas de polímero de carboximetilcelulosa se realiza mediante ácido glicólico, que se forma a partir de ácido cloroacético en exceso procedente de la etapa de proceso anterior en el caso de carboximetilcelulosa. Una desprotonación de los grupos carboxilo mediante el ácido formado permite entonces la formación de enlaces para dar tras cadenas de polímero. El grado de la reticulación puede controlarse a este respecto a través del valor de pH y la temperatura. A este respecto no se usan agentes de reticulación. Mediante la reticulación transversal de las cadenas de polímero es croscarmelosa sódica prácticamente insoluble en agua, sin embargo presenta una alta capacidad de unión a agua y se hincha con la absorción de agua hasta de 4 a 8 veces su volumen de partida. Mediante el hinchamiento de las fibras y el volumen aumentado con ello se consigue ventajosamente un comportamiento de absorción mejorado (comportamiento de filtración) de sustancias de enturbiamiento. En acetona, etanol, tolueno y

dietiléter es croscarmelosa sódica igualmente no soluble. Además es interesante que la croscarmelosa sódica no se reabsorbe por el organismo humano.

Por aditivos para su uso en el procedimiento de acuerdo con la invención ha de entenderse coadyuvantes y/o sustancias de adición, que pueden añadirse a la mezcla de fibras, para conseguir un efecto positivo sobre la preparación y/o almacenamiento y/o procesamiento y/o sobre las propiedades de las fibras de celulosa modificadas durante o tras la filtración. Los aditivos usados satisfacen los requerimientos de buena compatibilidad con el medioambiente, bajo riesgo para la salud, alta rentabilidad y alta estabilidad. Los aditivos preferentes para el procedimiento de acuerdo con la invención son por ejemplo uno o varios de los aditivos seleccionados del grupo de los aditivos que está constituido por pectina, carragenano, cola de pescado, hidrocoloides, almidón, galotaninos, sol de sílice, gel de sílice, polivinilpirrolidona, polivinilpolipirrolidona (PVPP), que pueden añadirse solos o en mezclas. Mediante estos aditivos se mejora la aplicabilidad técnica y aumenta adicionalmente la potencia de filtro de las fibras de celulosa modificadas.

De acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención se realiza en la etapa de procedimiento (b) el relleno de la pesada de la etapa de procedimiento (a) con un disolvente polar. Como disolvente polar se tienen en consideración disolventes del grupo de los disolventes que contienen agua, alcohol, soluciones acuosas con ácidos carboxílicos, aminas o mezclas de los mismos.

En la etapa de procedimiento (c) se realiza el ajuste del valor de pH para el procesamiento de las fibras de celulosa. En el procesamiento de las fibras es el ajuste del valor de pH una etapa que modifica el proceso de reacción. El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza preferentemente en un valor de pH de alcalino o débilmente alcalino a neutro e incluso intervalo débilmente ácido y pudo mostrarse de manera explícita que el procedimiento inventivo puede realizarse bien en un intervalo de valor de pH de pH6 a pH13.

Dependiendo de los materiales de partida usados puede adaptarse de manera razonable el valor de pH y puede comprobarse en que valor de pH se separan por lavado las partes constituyentes indeseadas tal como por ejemplo iones metálicos. Dado que han de esperarse otras sustancias constitutivas para distintos materiales de partida, puede ajustarse de acuerdo con la invención el valor de pH con uno o varios ácidos o bien bases. Regularmente usa el experto para ello HCl o NaOH.

En ensayos con respecto a distintos valores de pH se mostró que mediante el ajuste del valor de pH, en el intervalo alcalino con un valor de pH ≥ 9 y con el uso de algunos productos de partida puede medirse un aumento significativo del valor de hierro en el disolvente polar. Esta proporción de hierro se separa por lavado en parte como hidróxido de hierro formado ya durante el procesamiento de la fibra y por consiguiente ya no puede llegar a la cerveza a continuación, durante el proceso de filtración (tabla 1).

Tabla 1: Medición de hierro en solución de procesamiento filtrada

Fibra	Croscarmelosa sódica	Valor de pH durante el procesamiento	Hierro	STABW
	%	-	ppb	ppb
fibra de celulosa A	2	-	125	2,2
fibra de celulosa A	2,5	-	207	0,0
fibra de celulosa A	3	9	442	5,7

Por consiguiente ha de destacarse especialmente que la realización del procedimiento en el intervalo alcalino para la aplicación de acuerdo con la invención de la fibra modificada conlleva otras ventajas en la filtración.

En la etapa de procedimiento (d) a (f) se realiza el procesamiento con agitación. La agitación puede realizarse por ejemplo mediante un agitador magnético, sin embargo no se excluye otros procedimientos para la agitación de la pesada y tampoco está limitado a éste.

En la etapa de procedimiento (d) y (e) se realiza la cocción de la pesada con agitación. El proceso de cocción puede durar hasta 360 min. Dependiendo de la fibra usada y/o de los procesos previos y/o siguientes, puede durar el proceso de cocción también más de 360 min.

Ya tras un proceso de cocción de 60 minutos pueden obtenerse fibras de celulosa modificadas, que en el procedimiento de filtración conducen ya a una reducción de la turbidez y una reducción del valor de turbidez de 45 EBC a 19 EBC. El procesamiento de las fibras de celulosa conduce por tanto ya a una mejora significativa de los valores de turbidez en filtraciones posteriores.

La cocción se realiza preferentemente a una temperatura de cocción que se mantiene en el intervalo entre 60 °C a 105 °C, como alternativa de 60 °C a 80 °C, de 70 °C a 90 °C, se 80 °C a 105 °C. La cocción puede realizarse también bajo presión, de manera que pueden conseguirse temperaturas de cocción por encima del punto de ebullición del respectivo disolvente polar. Una cocción con sobrepresión ligera está prevista en la producción industrial.

En la etapa de procedimiento (f) se realiza con agitación un enfriamiento de la mezcla de fibras.

En la etapa de procedimiento (g) se realiza la separación del disolvente polar de la pesada por ejemplo mediante separación por filtración a vacío por medio de bomba de vacío a través de papel de filtro. La separación del disolvente polar no se limita a este respecto a la bomba de vacío. Pueden usarse también otros procedimientos conocidos en el estado de la técnica para la separación por filtración a vacío o bien separación.

En la etapa de procedimiento (h) se lava la pesada, por ejemplo con agua bi-distilada, agua corriente, solución ligeramente alcalina o ligeramente ácida, solución salina (por ejemplo solución de cloruro de sodio) mediante nueva separación por filtración a vacío o bien separación con una bomba de vacío.

En la etapa de procedimiento (i) se ahueca la masa húmeda por ejemplo mediante agitación, se tritura y/o se homogeneiza. Pueden usarse también otros procedimientos de ahuecado, de trituración o de homogeneización conocidos por el experto.

En la etapa de procedimiento (j) opcional se seca la masa húmeda hasta obtener un contenido en agua residual de aprox. el 2 % al 10 %. Mediante el secado, la fibra de celulosa modificada se vuelve duradera, transportable y puede usarse tras esta etapa de procesamiento en una aplicación automática para la filtración. Sin embargo puede usarse la fibra de celulosa modificada también sin la etapa de procedimiento (j) en la masa húmeda existentes directamente en el procedimiento de filtración, por ejemplo para la filtración por aluvionado. Un secado es ventajoso por ejemplo cuando por ejemplo la fibra de celulosa modificada se prensa a continuación en placas, por ejemplo para el uso en un filtros de capas.

En la etapa de procedimiento (k) se aísla la fibra modificada. Como aislada puede entenderse a este respecto también que la fibra de celulosa modificada se transfiere únicamente del proceso de modificación al proceso de filtración.

Lógicamente, las etapas de procedimiento (b) y (d)-(k), pueden combinarse, intercambiarse, sustituirse y modificarse libremente en el contexto del estado de la técnica conocido.

Por la fibra de celulosa modificada ha de entenderse una fibra de celulosa modificada de manera dirigida mediante acción térmica y/o mecánica y/o química y/o mediante aditivos, con la que se mejoran las propiedades de filtración.

Por ejemplo, mediante el procesamiento de acuerdo con la invención de las fibras de celulosa se reduce el contenido en hierro en las fibras significativamente y debido a ello se reduce significativamente la entrada de hierro que actúa de manera pro-oxidativa condicionada por la filtración con respecto al uso de tierra de diatomeas como coadyuvante de filtración. Como consecuencia de esto puede conseguirse una estabilidad oxidativa de la cerveza más alta. Además, la fibra de celulosa procesada de acuerdo con la invención permite una unión adicional de proteínas o bien compuestos de proteína-polifenol de enturbiamiento activo y puede conseguirse mediante este efecto de adición en comparación con la filtración con tierra de diatomeas o fibra bruta de celulosa una estabilidad coloidal más alta en la cerveza.

Debido a ello puede reducirse la adición de agentes de estabilización usados habitualmente como PVPP o sol de sílice o bien gel de sílice con igual estabilidad coloidal, de manera que puede realizarse la filtración de manera más económica.

Las fibras de celulosa se seleccionan del grupo de las fibras que contienen celulosa, fibras a base de pasta de madera, fibras de cereales, de madera, de bambú, de corte de madera, de residuos de madera o mezclas de los mismos. Las fibras presentan una longitud de fibra promedio en el intervalo de <1 a 500 µm. Según esto ha de entenderse por fibras con una longitud de fibras promedio la dispersión condicionada por la producción y en el caso de uso combinado de fibras con distintas longitudes un intervalo promedio de 1-500 µm. Las fibras pueden presentar distintas longitudes de fibra (fibra larga, fibra corta), dado que el comportamiento de aluvionado previo se ve influido mucho por la longitud de la fibra promedio y el peso específico o bien la finura de la fibra de celulosa. Del uso de fibras de celulosa para la preparación de fibras de celulosa modificadas resultan para la aplicación de éstas para un coadyuvante de filtración otras ventajas:

- La rentabilidad se mejora a pesar de costes de obtención más altos para las fibras de celulosa en comparación con la filtración con tierra de diatomeas.
- Pueden realizarse costes de funcionamiento más bajos mediante una demanda de masa más baja con igual capacidad de filtración.

La pasta de madera usada como material de partida para la preparación de fibras de filtración es una materia prima renovable. Los yacimientos de tierra de diatomeas actualmente explotables en explotación a cielo abierto se han producido antes de aprox. 15 millones de años del caparazón desprendido de algas silíceas fósiles (diatomeas) y están limitadas en su cantidad. Con respecto a esto ha de considerarse en el futuro probablemente un aumento de precio debido a la escasez de este recurso y un recurso a materias primas renovables por tanto como absolutamente ventajosos.

Tal como ya se mencionó anteriormente, se registró la tierra de diatomeas debido al alto desarrollo de polvo en la lista de valores MAK y BAK y se clasificó en categoría 1 "cancerígeno en seres humanos".

5 Para la filtración de cervezas se busca con respecto a esto cada vez más alternativas adecuadas para la filtración con tierra de diatomeas. La filtración con un coadyuvante de filtración que se basa en fibras de celulosa está configurada de modo que se impida un desarrollo de polvo excesivo.

10 En comparación con la filtración con tierra de diatomeas, con un coadyuvante de filtración de acuerdo con la presente invención no se introduce nada o se introducen al menos claramente menos iones hierro en la cerveza. Por consiguiente se producen menos radicales, de manera que el potencial antioxidativo endógeno de la cerveza se reduce menos fuertemente y con ello se mejora la estabilidad oxidativa. Como consecuencia de esto resulta una mejor estabilidad del sabor y se prolonga también la estabilidad coloidal.

15 En el estado de la técnica se trata la cerveza con agentes de estabilización como por ejemplo PVPP, gel de sílice o bien silicagel, para mejorar la estabilidad física de la cerveza. Debido a ello se separan polifenoles (PVPP) o proteínas (gel de sílice) o bien compuestos de polifenol-proteína de enturbiamiento activo durante el proceso de fabricación de cerveza, para obtener una estabilidad frente a la turbidez más alta en cervezas listas para la venta. Esta etapa se realiza normalmente tanto en la filtración por aluvionado como también en la filtración con membrana.

20 Mediante la modificación de acuerdo con la invención de las fibras de celulosa obtienen las fibras una funcionalidad adicional, de manera que pueden separarse proteínas o bien compuestos de proteína-tanino de enturbiamiento activo durante la filtración. De esta manera se crea por consiguiente un valor adicional, que mejora claramente tanto los costes de inversión, como también los costes de funcionamiento de una fábrica de cerveza mediante la reducción o bien evitación de agentes de estabilización adicionales.

25 En una forma de realización de la invención presenta la mezcla de fibras de acuerdo con la etapa de procedimiento (a) del 92 - 99 % en peso de fibras de celulosa, del 1-8 % en peso de croscarmelosa sódica y del 0-4 % en peso de uno o varios aditivos.

30 En otra forma de realización de la invención se selecciona la mezcla de fibras de acuerdo con la etapa de procedimiento (a) de una composición está constituida por del 90 - 99,9 % en peso de fibras de celulosa, del 0,1 - 5 % en peso de croscarmelosa sódica y del 0 - 5 % en peso de uno o varios aditivos, o del 90 - 99 % en peso de fibras de celulosa y del 1 - 5 % en peso de croscarmelosa sódica y del 0-5 % en peso de uno o varios aditivos. Se prefiere especialmente una composición que presenta el 96 % en peso de fibras de celulosa, el 3 % en peso de croscarmelosa sódica y el 1 % en peso de aditivos.

40 Los aditivos se seleccionan de acuerdo con otras formas de realización del grupo de las pectinas, carragenanos, cola de pescado, hidrocóolidos, almidón, galotáninos, sol de sílice, gel de sílice, polivinilpirrolidona y/o polivinilpolipirrolidona (PVPP). Mediante el uso de aditivos, en particular de pectina, carragenano, cola de pescado, hidrocóolidos, almidón puede mejorarse la aplicabilidad técnica y puede aumentarse adicionalmente la potencia de filtración. Mediante el uso de agentes de estabilización y de clarificación puede conseguirse por consiguiente otra mejora de las fibras de celulosa modificadas y en particular un filtrado mejorado de por ejemplo partes constituyentes de proteínas o iones metálicos.

45 El valor de pH de acuerdo con la etapa de procedimiento (d) se ajusta con al menos un ácido, preferentemente ácido clorhídrico (HCl) y/o con al menos una base, preferentemente hidróxido de sodio (NaOH) hasta un valor de pH de pH6 - pH13, como alternativa hasta pH7 - pH12, pH8 - pH11, pH8 - pH12, pH9 - pH11, pH7 - pH10, pH11 - pH12, adicionalmente como alternativa con hidróxido de sodio hasta un valor de pH mayor de pH9, o con hidróxido de sodio hasta un valor de pH entre pH11 - pH13.

50 Para la reducción del valor de pH pueden usarse también ácidos del grupo de los ácidos que contienen ácido clorhídrico o ácido fosfórico o ácidos minerales tal como ácido sulfúrico y nítrico o ácido sulfuroso. Para el aumento del valor de pH se tienen en cuenta también bases del grupo de las bases que contienen hidróxido de potasio, amoníaco, agua calcárea, aminas.

55 La fibra de celulosa como sustancia de función principal se selecciona del grupo de las fibras que contienen celulosa, fibras a base de pasta de madera, fibras de cereales, de madera, de bambú, de corte de madera, de residuos de madera o mezclas de los mismos y presentando las fibras una longitud de fibra promedio en el intervalo de <1 a 500 µm.

60 Como sustancia de función auxiliar está contenido del 0,1 - 10 % en peso de croscarmelosa sódica como variante insoluble en agua de carboximetilcelulosa.

65 Como aditivos se usan aditivos del grupo de las pectinas, carragenanos, cola de pescado, hidrocóolidos, almidón, galotáninos, sol de sílice, gel de sílice, polivinilpirrolidona y/o polivinilpolipirrolidona.

Con el uso de las fibras de celulosa modificadas y, opcionalmente, secadas o aisladas para la clarificación artificial se

encuentra la fibra de celulosa modificada durante la nueva disolución o hinchamiento de las fibras de celulosa modificadas de manera inventiva en agua, en un intervalo de valor de pH de pH5 - pH8.

- Además facilita la invención un coadyuvante de filtración, que contiene una o varias fibras de celulosa modificadas de acuerdo con la invención. Este coadyuvante de filtración puede prepararse por ejemplo como filtro de aluvionado de bujía o como filtro de aluvionado de capas. Para ello, las fibras modificadas de acuerdo con la invención y opcionalmente secadas de manera correspondiente a los requerimientos técnicos se apilan, se embuten, se montan, se prensan o se introducen.
- El coadyuvante de filtración se usa preferentemente en un procedimiento para la clarificación artificial de sustancias de enturbiamiento activo de un líquido con un aluvionado previo del coadyuvante de filtración en una primera etapa, para la filtración del líquido que va a clarificarse mediante el coadyuvante de filtración en una segunda etapa y para el uso del coadyuvante de filtración como dosificación continua durante la filtración en una tercera etapa.
- A este respecto, el procedimiento no está limitado a las etapas enumeradas, más bien pueden realizarse aún otras etapas y/o etapas intermedias. El uso de un coadyuvante de filtración no está limitado tampoco a un coadyuvante de filtración individual y/o las etapas enumeradas. Más bien pueden usarse distintos coadyuvantes de filtración de distintas mezclas y porcentajes en peso de las sustancias de función principal y/o sustancias de función auxiliar y/o de uno o varios aditivos.
- Como procedimiento a modo de ejemplo para la clarificación artificial se describe en el presente documento una filtración por aluvionado. En la filtración por aluvionado se usa por ejemplo un filtro de aluvionado de bujía. Además puede usarse un filtro de aluvionado de capas o bien filtro de capas en placas.
- A continuación se explican distintos ensayos para la creación del procedimiento inventivo y para la preparación de las fibras de celulosa modificadas así como de los resultados conseguidos, explicando éstos la invención solo a modo de ejemplo por medio de ensayos de laboratorio y ensayos en la fábrica de cerveza experimental de TU Berlin y no representando ninguna limitación de la idea general de la invención con respecto a variaciones.
- A este respecto muestran las figuras:
- figura 1 el desarrollo de filtración de los ensayos de filtración Filtrox con tierra de diatomeas;
 - figura 2 el desarrollo de filtración de los ensayos de filtración Filtrox con fibra bruta / fibra de celulosa A modificada;
 - figura 3 el desarrollo de turbidez a través de todo el ensayo de filtración con fibra bruta / fibra de celulosa A modificada;
 - figura 4 el comportamiento de fibras de celulosa modificadas con distintas proporciones de croscarmelosa sódica;
 - figura 5 los ensayos con distintos valores de pH en el procesamiento de las fibras modificadas con el 2 % en peso de croscarmelosa sódica;
 - figura 6 el desarrollo de filtración del ensayo con croscarmelosa sódica de fibra de celulosa A modificada;
 - figura 7 el desarrollo de turbidez a través de todo el tiempo de filtración con el uso de la fibra de celulosa A modificada;
 - figura 8 el desarrollo de filtración con tierra de diatomeas;
 - figura 9 el desarrollo de turbidez con tierra de diatomeas;
 - figura 10 el desarrollo de filtración con fibra bruta / fibra de celulosa A modificada;
 - figura 11 el desarrollo de turbidez con fibra bruta/ fibra de celulosa A modificada;
 - figura 12 el desarrollo de filtración con fibra de celulosa A modificada, con el 3 % en peso de croscarmelosa sódica, con pH11;
 - figura 13 el desarrollo de turbidez con fibra de celulosa A modificada, con el 3 % en peso de croscarmelosa sódica, con pH11;
 - figura 14 el desarrollo de filtración con fibra de celulosa A y B modificada, con el 3 % en peso de croscarmelosa sódica, con pH11;
 - figura 15 el desarrollo de turbidez con fibra de celulosa A y B modificada, con el 3 % en peso de croscarmelosa

sódica, con pH11; y

figura 16 la medición de ESR de cervezas de otros ensayos.

5 Ejemplos

Para la mejor evaluación de la idoneidad de las fibras modificadas de celulosa se realizaron con fibras de celulosa (fibra A y fibra B) ensayos de filtración de cerveza.

- 10 Previamente se realizó la filtración de comparación o bien de referencia usando el coadyuvante de filtración tierra de diatomeas en la instalación Filtrox. Tuvieron lugar 2 aluvionados previos (VA) y la filtración (tabla 2).

Inmediatamente tras el inicio de la filtración puede distinguirse un aumento significativo de la presión diferencial (figura 1). La filtración, sin embargo, no se realizó con flujo constante, sino con el flujo que se ajusta automáticamente dependiendo de la resistencia. La bujía estaba completamente cerrada tras el primer aluvionado, los valores de turbidez se encuentran con 0,9/0,3 EBC 90 °C/25 °C en un intervalo muy bueno para la instalación de filtro piloto.

- 15

Tabla 2

2 aluvionados previos	Filtración
• tierra de diatomeas tipo 3500: 82 g (corresponde a 600 g/m³) 3 litros de agua • tierra de diatomeas tipo 1200 y tierra de diatomeas tipo 200: 82 g (2: 1) en 3 l de agua • bomba de circulación: 10 %, reducido hasta 4,0 l/min (17,6 hl/m²h) • bomba de dosificación: frecuencia 100 %, vol. 25 % • duración de la dosificación: 27min • circulación: aprox. 10 min	• 20 min de avance (37,3 kg) • dosificación continua: 100 g/hl de tierra de diatomeas tipo 1200 y tierra de diatomeas tipo 200 (2:1) • 3 barriles de filtrado - inicio, mitad, final

- 20 En comparación con la filtración de referencia de tierra de diatomeas se realizó una filtración con fibras de celulosa siempre en la misma instalación Filtrox con una dosificación adaptada a la celulosa modificada o bien fibras a base de pasta de madera.

Para la filtración con fibras de celulosa se realizaron un aluvionado previo y la filtración (tabla 3). En la figura 2 está representado el desarrollo de filtración atípico de la filtración con una fibra bruta. Tan pronto como el filtro se llenó con cerveza, se encontró el valor de 25 °C fuera del intervalo de medición de turbidez (>2,1 EBC) (figura 3). La potencia de filtración de la fibra a base de celulosa (fibra bruta) A no es suficiente para la filtración de cerveza debido a los valores de turbidez de 1,4/1,8 EBC 90 °C/25 °C a 20 °C. A 0 °C se encuentran los valores con 3,5/2,5 EBC 90 °C/25 °C en el intervalo de turbidez visible (>2 EBC).

- 25
- 30

Tabla 3

Aluvionados previos	Filtración
• 1000 g de fibra/m² en 5 litros de agua • bomba de circulación: 10 %, reducido hasta 11,5 - 12 l/min • bomba de dosificación: frecuencia 100 %, vol. 40 % • duración de dosificación: aprox. 40min • circulación: aprox. 20min	• 13 kg de avance • dosificación continua: 60 g fibra/hl • 2 barriles de filtrado de 30 l - inicio, final

Como resultado ha de señalarse:

- 35
- los coadyuvantes de filtración a base de celulosa no modificada o bien fibras brutas pueden usarse en las técnicas de instalación habituales para la filtración;
 - los coadyuvantes de filtración a base de celulosa pueden considerarse como coadyuvante de filtración sostenible, dado que se preparan a partir de materias primas renovables;
- 40
- una eliminación de las fibras / coadyuvantes de filtración a base de celulosa tras la filtración se ha clasificado como no problemática.

Las fibras brutas a base de celulosa usadas o bien correspondientes coadyuvantes de filtración si bien muestran en general buenas propiedades de un coadyuvante de filtración durante el aluvionado (circulación rápida y por consiguiente tiempo de desarrollo rápido, distribución homogénea y por consiguiente baja resistencia de filtro) sin embargo presentan una potencia de filtración no suficiente, es decir a pesar de la altura de capa relativamente alta no se filtra la cerveza con las formas usadas hasta ahora, tamaño de corte o bien no se filtra a lo requerido según la finura

- 45

de brillo. Debido a los altos valores de turbidez deben clasificarse las fibras brutas a base de celulosa no tratada con enturbiamientos >40 EBC (90 °C) y >15 EBC (25 °C) como inadecuadas para la filtración de cerveza.

Para el procesamiento de acuerdo con la invención de las fibras brutas a base de celulosa se usaron distintas proporciones (0, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5,3,4,5 %) de croscarmelosa sódica y se comprobaron las propiedades de filtro modificadas por medio del aparato Stabifix Filtercheck. La fibra bruta de celulosa A se modificó para ello con croscarmelosa sódica según el procedimiento inventivo. En la figura 4 están representados los datos determinados en el ensayo de filtro de laboratorio con el Stabifix.

El procedimiento de medición del aparato Stabifix Filtercheck se basa en el MEBAK - Brautechnische Analysenmethoden Würze, Bier, Biermischgetränke, Methodensammlung der Mitteleuropäischen Brautechnischen Analysekommision, Selbstverlag der MEBAK, D-85350 Freising-Weihenstephan, 2012, ISBN 978-3-9805814-6-2, páginas 271-273, punto 2.20.2 y se modificó según otros requerimientos correspondientes en este procedimiento.

El uso del 0,5 % en peso de croscarmelosa sódica para el procesamiento condujo solo de manera condicionada a una mejora de los valores de turbidez, sin embargo se mostraron con un uso del 2 % en peso de croscarmelosa sódica valores de turbidez significativamente mejorados en zonas de la filtración con tierra de diatomeas de Stabifix (escala de laboratorio) con valores de 3,4 EBC (90 °C) o bien 0,8 EBC (25 °C).

Hasta una proporción de aprox. el 2,5 % de croscarmelosa sódica para el procesamiento da como resultado otra mejora significativa de las propiedades de filtración. Con proporciones más altas de croscarmelosa sódica parece que la turbidez se encuentra en un intervalo lineal.

En otro ensayo previo se determinó la influencia del valor de pH sobre el procesamiento (tabla 4). La fibra de celulosa A se modificó con croscarmelosa sódica con un ajuste del valor de pH en el intervalo de pH3 a pH5, valor de pH no modificado o bien en un intervalo del valor de pH de pH9 a pH11 según el procedimiento inventivo y se usó. Una mejora significativa de la potencia de filtración pudo conseguirse solo a partir de un valor de pH en el intervalo de neutro a alcalino. En la figura 5 están representados los resultados con el 2 % en peso de croscarmelosa sódica en el intervalo de valor de pH de pH3 a pH11,5. Puede distinguirse otra mejora clara de las propiedades de filtración en el intervalo de valor de pH >9.

Tabla 4: Valores de turbidez tras la filtración con fibra de celulosa A tratada con croscarmelosa sódica

Fibra	Adición de croscarmelosa sódica %	Valor de pH	Turbidez 90° EBC	STABW EBC	Turbidez 25° EBC	STABW EBC
tierra de diatomeas	-	-	2,3	0,2	0,7	0,1
fibra de celulosa A	-	-	45,3	1,5	18,1	1,7
fibra de celulosa A	2	3,5	4,0	0,01	2,34	0,12
fibra de celulosa A	2	5,5	2,6	0,05	1,3	0,03
fibra de celulosa A	2	5,7	3,2	0,03	1,6	0,11
fibra de celulosa A	2	9,8	2,4	0,19	1,1	0,24
fibra de celulosa A	2	11,3	1,7	0,01	0,7	0,01
fibra de celulosa A	3	9,3	2,2	0,06	0,7	0,03
fibra de celulosa A	3	11,1	1,5	0,01	0,6	0,04

En un ensayo posterior con la instalación Filtrox se procesó una fibra de celulosa modificada según el procedimiento inventivo que se basa en fibra A con una proporción del 2 % en peso de croscarmelosa sódica. En comparación con la filtración de referencia con tierra de diatomeas se realizó la filtración con las fibras de celulosa modificadas en la misma instalación Filtrox con una dosificación adaptada a la fibra bruta a base de celulosa. Para la filtración con fibras con la fibra de celulosa modificada se realizó un aluvionado previo y la filtración (tabla 5).

Tabla 5

Aluvionados previos	Filtración
• 1000 g de fibra/m² en 5 litros de agua • bomba de circulación: 10 %, reducido hasta 11,5 - 12 l/min • bomba de dosificación: frecuencia 100 %, vol. 40 % • duración de dosificación: aprox. 40min • circulación: aprox. 20min	• 13 kg de avance, entonces 5 min de circulación • dosificación continua: 60 g de fibra modificada/hl • 2 barriles de filtrado de 30 l - inicio, final • altura de capa de aluvionado previo. • altura de capa de final de filtración 12,5 ±0,3 mm • turbidez EBC 90 °C/25 °C; 0,9/0,4

El ensayo de filtración con fibra A basada en de celulosa modificada con croscarmelosa sódica muestra una diferencia de la filtración con tierra de diatomeas (figura 1) un desarrollo de filtración atípico (figura 6), sin embargo comparable con la filtración con fibra bruta A (figura 2). El desarrollo de filtración atípico que se representa a este respecto se muestra en la presión diferencial de muy baja a que no puede medirse en absoluto durante la filtración. De esto puede deducirse que por consiguiente una parte del efecto de filtración se basa en la absorción. En la filtración con tierra de diatomeas es la presión diferencial el factor de influencia más importante, existiendo naturalmente también en este caso en baja medida la absorción.

La baja presión diferencial con el uso de fibra de celulosa modificada con croscarmelosa sódica es muy ventajosa, dado que mediante esto puede filtrarse durante más tiempo y con ello más. En el caso de filtración con tierra de diatomeas debe interrumpirse la filtración debido a la presión diferencial en continuo aumento durante la filtración, con una presión máxima autorizada de 5-6 bar. Esto resulta de la capa de filtro en continuo aumento debido a la dosificación continua de tierra de diatomeas, que garantiza una potencia de filtración constante con presión de entrada creciente. En el caso de la filtración con fibras de celulosa modificadas con croscarmelosa sódica es posible mediante el bajo aumento de la presión diferencial o bien apenas medible una filtración claramente más larga y con ello más rentable. Los valores de turbidez (figura 7) son en comparación con la filtración de la fibra bruta de celulosa (figura 3) claramente más bajos y se encuentran de manera continua en el intervalo de medición (<2,1 EBC). También las mediciones de turbidez en el laboratorio a 20 °C se encuentran con 0,9 / 0,4 EBC (90° / 25°) claramente en el intervalo para una cerveza de brillo fino. Además están estos valores en el mismo intervalo que los de la filtración con tierra de diatomeas en la misma instalación piloto Filtrox (0,9 / 0,4 EBC 90°/25°). También a 0 °C pudieron medirse mediante el uso de la fibra a base de celulosa modificada buenos valores de turbidez de 1,1 / 0,5 EBC (90° / 25°), que no se encuentran en el intervalo visible. Por consiguiente puede conseguirse una reducción significativa en 1/3 del valor de turbidez en comparación con la fibra a base de celulosa no procesada.

Ha de esperarse especialmente que las fibras a base de croscarmelosa sódica o bien las fibras a base de celulosa modificadas pueden unir proteínas. Entre la dosificación continua y la obtención de la torta de filtro se producen fácilmente precipitaciones o bien formación de copos en la cerveza. Estas precipitaciones o bien formación de copos se unen mediante las fibras de celulosa modificadas con croscarmelosa sódica. Por consiguiente se realiza mediante la filtración con las fibras de celulosa modificadas según el procedimiento inventivo una estabilización de la turbidez en el lado de la proteína en la cerveza. En la tabla 6 son opuestos los resultados de la analítica de cerveza del material no filtrado, Así como de las cervezas filtradas de los ensayos con el 2 % en peso de croscarmelosa sódica y de la fibra bruta de celulosa A.

Tabla 6: Resultados de analítica de cerveza estándar

		Material no filtrado 1	Fibra de celulosa A inicio	Celulosa fibra A final	2 % de NCM fibra de celulosa A inicio	2 % de NCM fibra de celulosa A final
Mosto original	°P	12,1	11,5	11,7	11,5	11,5
Extracto aparente	% p/p	2,12	2,06	2,10	2,06	2,10
Extracto real	% p/p	4,04	3,89	3,95	3,88	3,95
Alcohol	% v/v	5,31	5,02	5,09	5,01	5,09
Color	EBC	6,6	6,4	6,5	6,1	6,3
Valor de pH	-	4,42	4,41	4,40	4,41	4,40
Turbidez 0 °C 90°	EBC	>100	3,46	3,4	1,12	1,14
Turbidez 0 °C 25°	EBC	>100	2,45	2,26	0,53	0,53
Turbidez 20 °C 90°	EBC	>100	1,37	1,19	0,90	0,88
Turbidez 20 °C 25°	EBC	>100	1,42	1,09	0,43	0,38

En un ensayo posterior con una instalación Filtrox se procesó una fibra de celulosa modificada según el procedimiento

inventivo fibra A con una proporción del 3 % en peso de croscarmelosa sódica y una fibra de celulosa modificada fibra B con una proporción del 3 % en peso de croscarmelosa sódica. En comparación con la filtración de referencia con tierra de diatomeas (tabla 7) se realizó la filtración con las fibras de celulosa modificadas en la misma instalación Filtrox con una dosificación adaptada a la fibra bruta de celulosa modificada (tabla 8). Para la filtración con fibras de celulosa (fibra A) se realizaron un aluvionado previo y la filtración, para la combinación A + B (fibra de celulosa A y B modificada, en cada caso con el 3 % en peso de croscarmelosa sódica con pH11) se realizaron un primer y un segundo aluvionado previo y la filtración con dosificación continua (tabla 9).

Tabla 7

2 aluvionados previos	Filtración
• tierra de diatomeas tipo 3500: 82 g (corresponde a 600 g/m³) 3 litros de agua • tierra de diatomeas tipo 1200 y tierra de diatomeas tipo 200: 82 g (1: 1) en 3 l de agua • bomba de circulación: 10 %, reducido hasta 4,0 l/min (17,6 hl/m²h) • bomba de dosificación: frecuencia 100 %, vol. 25 % • duración de la dosificación: 27min • circulación: aprox. 10 min	• 20 min de avance (37,3 kg) • dosificación continua: 100 g/hl de tierra de diatomeas tipo 1200 y tierra de diatomeas tipo 200 (2:1) • 3 barriles de filtrado - inicio, final

Tabla 8

Aluvionados previos	Filtración
• 1000 g/m² de fibra modificada en 5 litros de agua • bomba de circulación: 10 %, reducido hasta 11,5 - 12 l/min • bomba de dosificación: frecuencia 100 %, vol. 40 % • duración de dosificación: aprox. 40min • circulación: aprox. 20min	• 13 kg de avance, entonces 5 min de circulación • dosificación continua: 60 g de fibra modificada/hl • 2 barriles de filtrado de 30 l - inicio, final

Tabla 9

2 aluvionados previos	Filtración
• 500 g/m² de fibra modificada en 5 litros de agua • bomba de circulación: 10 %, reducido hasta 11,5 - 12 l/min • bomba de dosificación: frecuencia 100 %, vol. 40 % • duración de dosificación: aprox. 40min • circulación: aprox. 20min	• 13 kg de avance, entonces 5 min de circulación • dosificación continua: 60 g de fibra modificada/hl • 2 barriles de filtrado de 30 l - inicio, final

Las ventajas claras de la filtración con fibras de celulosa modificadas pueden distinguirse a partir de los datos reales de las figuras mostradas. Así está representado en la figura 8 el desarrollo de la filtración de una filtración con tierra de diatomeas normal. Tal como es habitual en el caso de una filtración con tierra de diatomeas, aumenta la presión diferencial de manera casi lineal. Los valores de turbidez de la medición en línea (figura 9) no están directamente en el intervalo de una filtración con tierra de diatomeas habitual industrialmente, elevándose los valores medidos en la instalación piloto siempre algo.

En el caso de la filtración con fibra bruta (fibra de celulosa A) puede distinguirse de nuevo un desarrollo de la filtración muy atípico (figura 10), no puede medirse una diferencia de presión. Los valores de turbidez son muy altos y están de manera permanente fuera del intervalo de medición (figura 11).

De manera análoga a la fibra bruta A puede observarse un desarrollo de la filtración similarmente atípico en el caso de la filtración con fibra de celulosa A modificada (modificada con el 3 % de croscarmelosa sódica con pH 11) (figura 12). Los valores de turbidez (figura 13) pueden medirse en línea durante toda la duración de la filtración y aumentan solo ligeramente durante la filtración. También el ensayo con 2 aluvionados (fibra de celulosa A con el 3 % de croscarmelosa sódica, pH 11 y fibra de celulosa B con el 3 % de croscarmelosa sódica, pH 11) no muestra casi ninguna diferencia de presión (como máximo 0,2 bar) a través del desarrollo de la filtración (figura 14). A este respecto se produce un aumento de la turbidez lineal, más fuerte (figura 15) durante la filtración.

En la tabla 10 están representados los resultados conseguidos de la analítica de cerveza del material no filtrado así como de las cervezas filtradas de los ensayos con tierra de diatomeas, fibra bruta de celulosa A, fibra de celulosa A con el 3 % en peso de croscarmelosa sódica y valor de pH pH11 y fibra de celulosa A/ fibra de celulosa B con en cada caso el 3 % en peso de croscarmelosa sódica y valor de pH pH11. Los contenidos de mosto original muestran en comparación con el material no filtrado una ligera dilución, que está condicionada por el procedimiento técnico. Esta dilución puede compararse sin embargo en todos los ensayos realizados, lo que se refleja también en los valores de extracto y en el contenido de alcohol individual. Los valores de color muestran en el caso de tierra de diatomeas así como en el caso de la filtración con fibra de celulosa modificada una reducción natural por el proceso de filtración. El

valor de pH puede compararse en todas las cervezas, una ligera reducción de SO₂ puede explicarse mediante la ligera dilución así como una baja entrada de oxígeno durante la filtración. Los contenidos en polifenol son significativamente más bajos en comparación con la tierra de diatomeas con el uso de la fibra de celulosa A modificada. Esto tiene una influencia positiva sobre la estabilidad coloidal de la cerveza, es decir se reduce la tendencia al enturbiamiento durante el almacenamiento / envejecimiento. También en el caso de los nitrógenos de amino libres puede distinguirse en comparación con la tierra de diatomeas una descarga más fuerte mediante la fibra de celulosa modificada. Los valores de turbidez aún no satisfacen los valores indicativos para una cerveza de brillo fino, sin embargo puede observarse de nuevo una mejora significativa en el caso del uso de fibra de celulosa modificada (tierra de diatomeas 2,2 / 2,5 EBC (90° / 25°), fibra bruta de celulosa 3,1 / 3,9 EBC (90° / 25°), fibra de celulosa A modificada 1,5 / 1,3 EBC (90° / 25°). Los valores de turbidez de la filtración con fibra de celulosa modificada se encuentran sin embargo por debajo de la filtración de referencia con tierra de diatomeas con igual instalación piloto. Es decir, mediante el uso de fibras de celulosa modificadas en comparación con la tierra de diatomeas puede obtenerse una cerveza al menos comparativamente más brillante. Mediante otra adaptación del proceso ha de esperarse en este caso aún una mejora. Con el uso combinado de fibra de celulosa A modificada y fibra de celulosa B modificada puede distinguirse en el inicio de la filtración otro aumento significativo en la potencia de filtración (valores de turbidez más bajos, 1,0 / 0,8 EBC (90° / 25°)). También en frío (0 °C) se consiguen mediante el uso de fibras de celulosa modificadas al menos valores iguales que en el caso de la filtración con tierra de diatomeas. Una adaptación de los parámetros de filtración (cantidad de aluvionado, dosificación continua, proporción de croscarmelosa, geometría de la fibra) es posible con el uso de fibras de celulosa modificadas dependiendo de la calidad del material no filtrado, de modo que también cervezas que se filtran con dificultad pueden filtrarse con brillo fino sin un aumento de la diferencia de presión.

En la figura 16 está representada la medición de ESR (Medición de resonancia de espín electrónico) de cervezas para el estudio de las influencias de la filtración sobre la estabilidad oxidativa de la cerveza. Los resultados de la determinación de EAP (potencial antioxidativo endógeno) aclaran la ventaja básica de una filtración con fibra de celulosa en comparación con la filtración con tierra de diatomeas, dado que en comparación con la tierra de diatomeas se introduce en la cerveza significativamente menos hierro. Debido a ello se reduce la activación de oxígeno mediante iones hierro y se producen menos radicales a través del sistema de reacción de Fenton. Como consecuencia se reduce la pérdida condicionada por la filtración de potencial antioxidativo endógeno de la cerveza y la estabilidad del sabor se alarga durante el tiempo de almacenamiento. Esto se aplica en particular a la fibra de celulosa modificada con croscarmelosa sódica. Con fibras brutas de celulosa puede conseguirse un valor T₆₀₀ con aprox. la mitad de intensidad de señal de ESR de la tierra de diatomeas, la generación de radicales se ha reducido mucho de manera correspondiente. Además puede distinguirse una diferencia entre el inicio y el final de la filtración con fibra bruta, dado que durante el proceso de filtración se separa por lavado el hierro de la torta de filtro (tabla 10). Con el uso de fibras de celulosa modificadas con croscarmelosa sódica es la intensidad de señal de ESR casi ideal con respecto al nivel del material no filtrado, de manera que el efecto negativo de una filtración con tierra de diatomeas puede evitarse casi completamente. La explicación se da debido a que mediante el procesamiento de acuerdo con la invención de la fibra de celulosa A se separa ya una gran parte del hierro de la fibra de celulosa y por consiguiente ya no puede llegar a la cerveza. El valor de ESR ligeramente elevado puede explicarse mediante una baja entrada de oxígeno durante la filtración.

En el caso del uso de fibra de celulosa B procesada existe, condicionada de manera técnica, una entrada de hierro más alta en la cerveza debido a la descarga de hierro más baja durante el procesamiento de la fibra. Esto se vuelve significativo tan pronto como se haya agotado la capacidad de la torta de filtro subyacente de fibra de celulosa A modificada. En este caso aumenta entonces también la turbidez. Independientemente de esto puede minimizarse adicionalmente la entrada de hierro también en el caso de la fibra de celulosa B modificada mediante la adaptación del procesamiento de acuerdo con la invención.

La determinación de EAP por medio de la espectroscopía de resonancia de espín electrónico se realizó según el MEBAK - Brautechnische Analysenmethoden Würze Bier Biermischgetränke, Methodensammlung der Mitteleuropäischen Brautechnischen Analysenkommission, Selbstverlag der MEBAK, D-85350 Freising-Weihenstephan, 2012, ISBN 978-3-9805814-6-2, páginas 207-218, punto 2.15.3.

		Material no filtrado 3	Tierra de diatomeas inicio	Tierra de diatomeas final	Fibra de celulosa A inicio	Fibra de celulosa A final	3 % de NCM pH 11 fibra de celulosa A inicio	3 % de NCM pH 11 fibra de celulosa A final	3 % de NCM pH 11 fibra de celulosa A + fibra de celulosa B inicio	3 % de NCM pH 11 fibra de celulosa A + fibra de celulosa B final
Mosto original	°P	11,81	11,08	11,31	11,43	11,60	11,19	11,45	11,36	11,56
Extracto	% p/p	1,99	1,90	1,95	1,96	1,99	1,91	1,95	1,92	1,95
Extracto	% p/p	3,88	3,67	3,75	3,78	3,84	3,69	3,78	3,73	3,79
Alcohol	% v/v	5,21	4,85	4,96	5,02	5,09	4,91	5,03	5,00	5,09
Color	EBC	8,2	6,6	6,7	8,2	8,0	6,5	6,8		
Valor de pH	-		4,38	4,38	4,38	4,38	4,40	4,38	4,41	4,45
Unidades de amargor	EBU		31,2	32,2	32,0	34,3	34,1	34,3	33,3	34,2
Polifenoles	mg/l		207,8	204,3	209,4	213,8	191,1	197,3		
SO ₂	mg/l	7,1	6,5	6,7	5,5	6,2	6,0	6,4	5,7	5,9
Hierro	µg/l	14,5	43,4	32,2	28,2	17,1	14,0	11,5	11,7	28,1
FAN	mg/l	106,1	100,4	100,0	99,7	103,9	97,0	98,7		
Turbidez 0 °C	EBC	>100		1,9	11,1	8,1	2,1	2,2	1,4	3,7
			2,2							
Turbidez 0 °C	EBC	>100		2,0	13,8	10,8	1,9	1,9	1,1	2,2
			2,9							
Turbidez 20 °C	EBC	>100	2,2	1,6	4,1	3,1	1,5	1,5	1,0	2,6
Turbidez 20 °C	EBC	>100	2,5	1,6	5,1	3,9	1,3	1,3	0,8	1,4

Tabla 10: Resultados de analítica de cerveza estándar

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de fibras de celulosa modificadas para la clarificación artificial de sustancias de enturbiamiento activo de líquidos con las siguientes etapas:

- pesar una mezcla de fibras que está constituida por

del 80 - 99,9 % en peso de fibras de celulosa,
del 0,1 - 10 % en peso de croscarmelosa sódica y
del 0 - 10 % en peso de uno o varios aditivos;

- hinchar y procesar la mezcla de fibras en el medio de neutro a alcalino;
- cocer la mezcla de fibras;
- lavar;
- aislar las fibras modificadas.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la mezcla de fibras se homogeneiza para la preparación de fibras de celulosa modificadas.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que las fibras de celulosa se seleccionan del grupo de las fibras que contienen celulosa, fibras a base de pasta de madera, fibras de cereales, de madera, de bambú, de cortes de madera, de residuos de madera y mezclas de los mismos y en el que las fibras presentan una longitud de fibra promedio en el intervalo de <1 a 500 µm.

4. Procedimiento según la reivindicación 2 o 3, en el que la mezcla de fibras de acuerdo con la etapa (a) presenta del 92 - 99 % en peso de fibras de celulosa, del 1 - 8 % en peso de croscarmelosa sódica y del 0 - 4 % en peso de uno o varios aditivos.

5. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la mezcla de fibras de acuerdo con la etapa (a) se selecciona de una composición que está constituida por del 90 - 99,9 % en peso de fibras de celulosa, del 0,1 - 5 % en peso de croscarmelosa sódica y del 0 - 5 % en peso de uno o varios aditivos, o del 90 - 99 % en peso de fibras de celulosa y del 1 - 5 % en peso de croscarmelosa sódica y del 0 - 5 % en peso de uno o varios aditivos.

6. Procedimiento según la reivindicación 1 a 4, en el que uno o varios aditivos se seleccionan del grupo de los aditivos que está constituido por pectina, carragenano, cola de pescado, hidrocóidos, almidón, galotaninos, sol de sílice, gel de sílice, polivinilpirrolidona y polivinilpolipirrolidona así como mezclas de los mismos.

7. Procedimiento según la reivindicación 1 a 4, en el que para el procesamiento de la mezcla de fibras se ajusta el valor de pH con al menos un ácido y/o con al menos una base hasta un valor entre pH6 y pH13.

8. Procedimiento según la reivindicación 1 a 7, en el que para el acabado de la mezcla de fibras se seca la masa húmeda hasta obtener un contenido en agua residual del 2 - 10 % en peso.

9. Procedimiento según la reivindicación 1 a 8, en el que la mezcla de fibras acabada se procesa en otra etapa de procedimiento como masa húmeda o secada para obtener coadyuvantes de filtración y/o placas de filtro.

10. Fibras de celulosa modificadas para la clarificación artificial de sustancias de enturbiamiento activo de un líquido que están constituidas por:

- a) del 80 - 99,9 % en peso de una sustancia de función principal a base de fibras de celulosa;
- b) del 0,1 - 10 % en peso de una sustancia de función auxiliar a base de carboximetilcelulosas y
- c) del 0-10 % en peso de uno o varios aditivos, en el que

las fibras de celulosa modificadas se preparan con el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Fibras de celulosa modificadas según la reivindicación 10, en las que la carboximetilcelulosa se usa como croscarmelosa sódica insoluble en agua.

12. Fibras de celulosa modificadas según una de las reivindicaciones 10 y 11, en las que las fibras de celulosa modificadas secadas o aisladas presentan durante la nueva incorporación en agua un valor de pH en el intervalo de pH5 a pH8.

13. Uso de una o varias fibras de celulosa modificadas de acuerdo con la reivindicación 10 a 12 para su uso como un coadyuvante de filtración.

14. Uso según la reivindicación 13 para el acondicionamiento del coadyuvante de filtración como filtro de aluvionado

de bujía, filtro de aluvionado de capas, filtro de aluvionado de discos, filtro de aluvionado de hojas o filtro de capas en placas.

- 5 15. Procedimiento para la clarificación artificial de líquidos turbios, caracterizado por que se usan uno o varios coadyuvantes de filtración usados según la reivindicación 13 o 14.

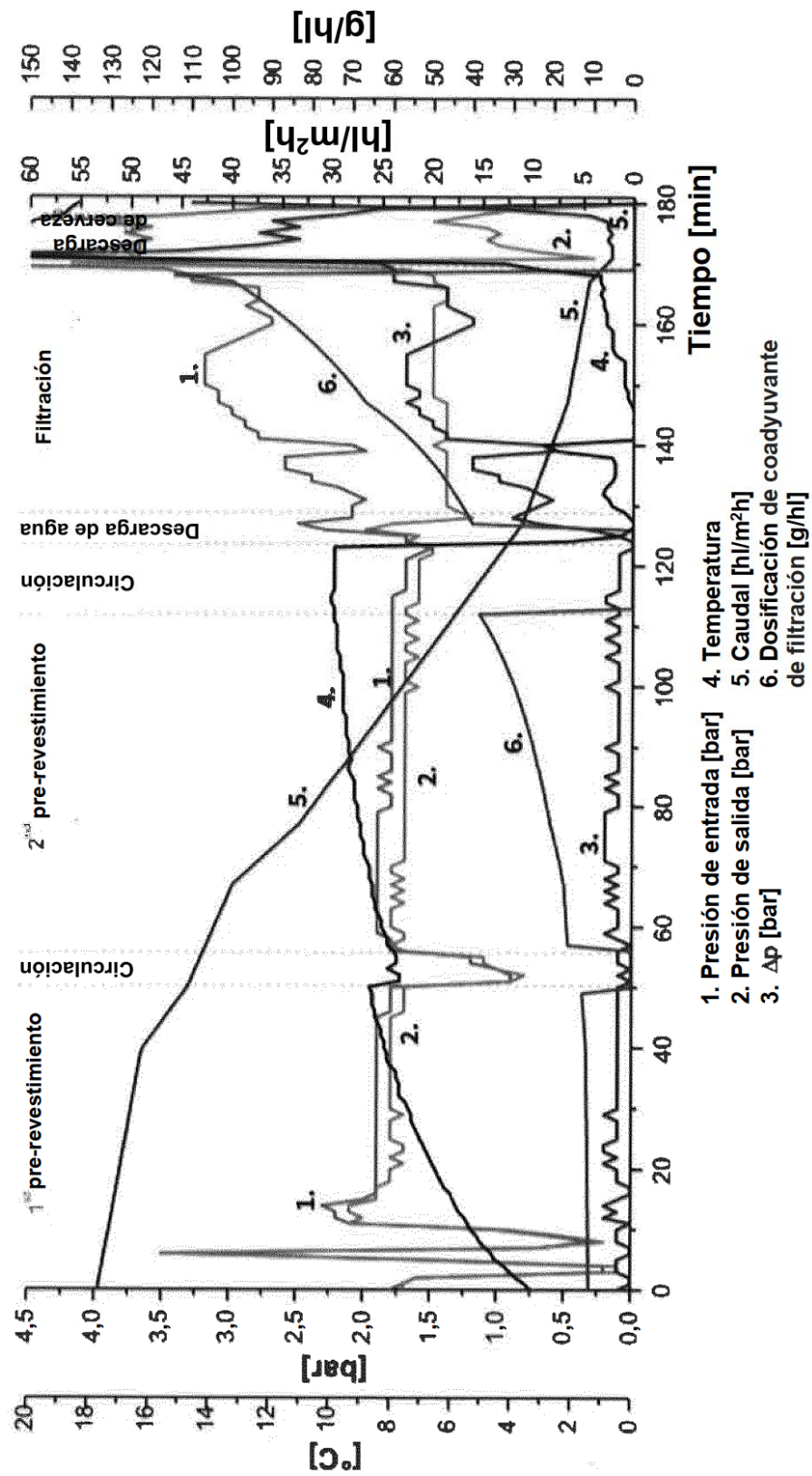


Fig. 1

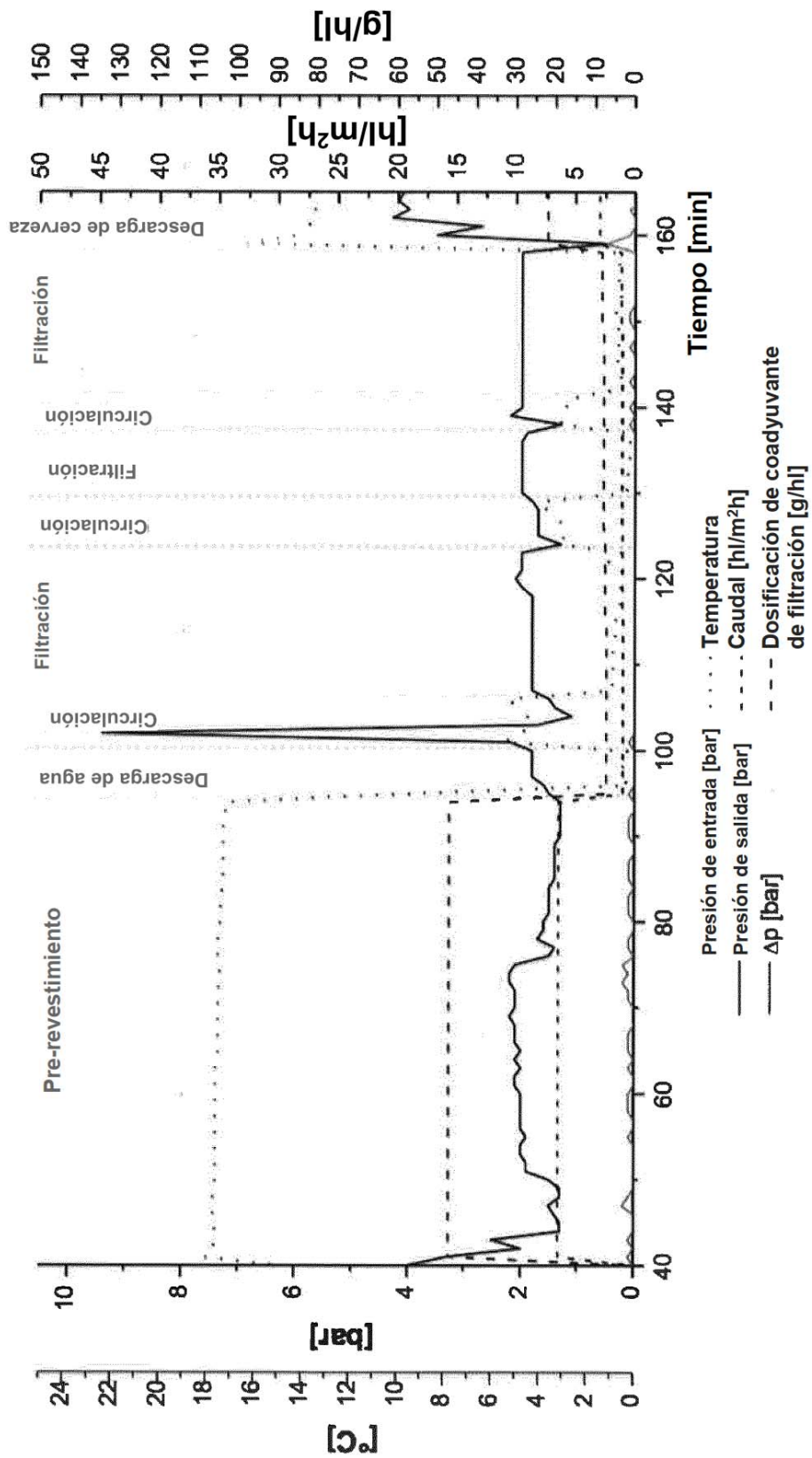


Fig. 2

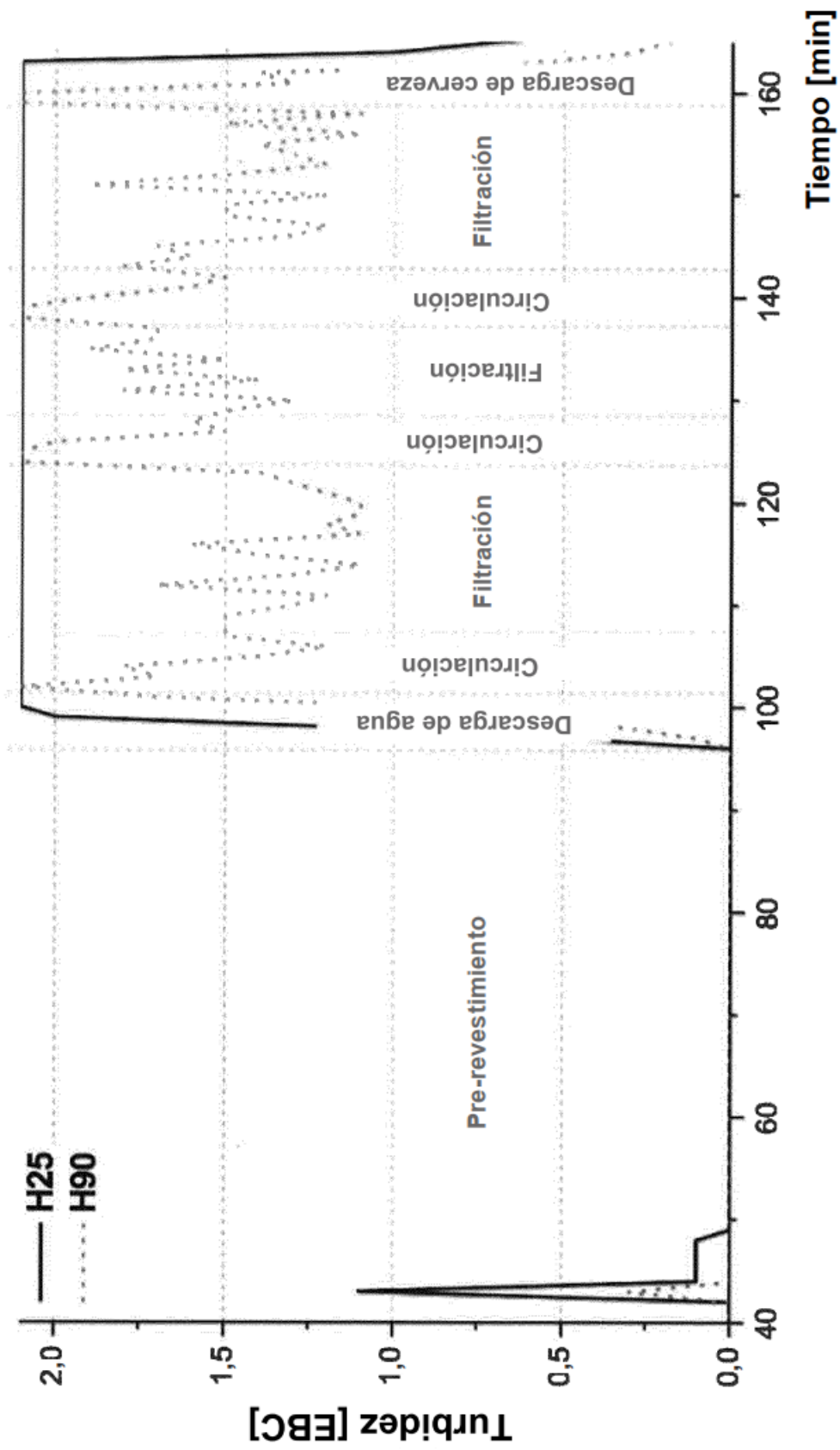


Fig. 3

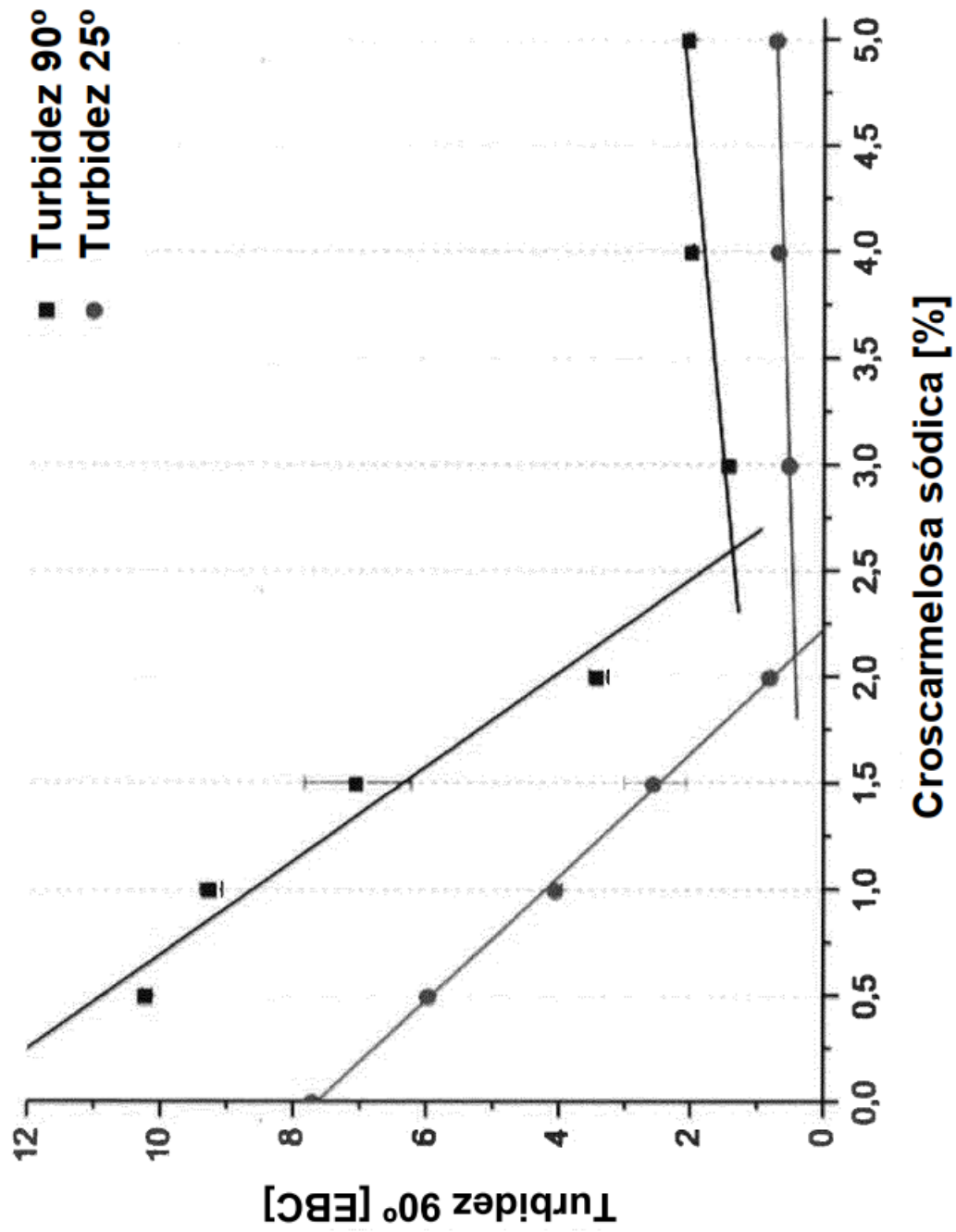


Fig. 4

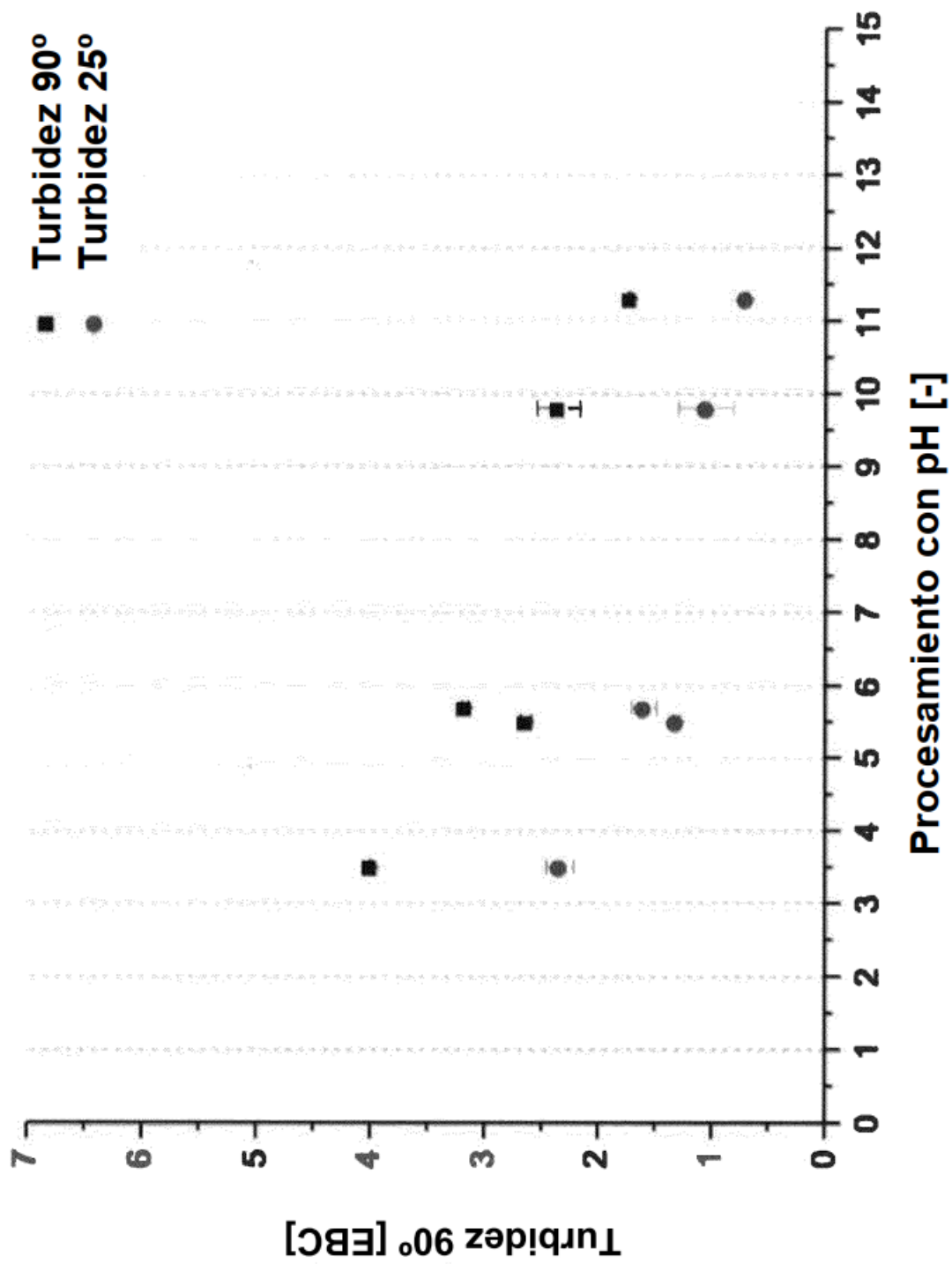


Fig. 5

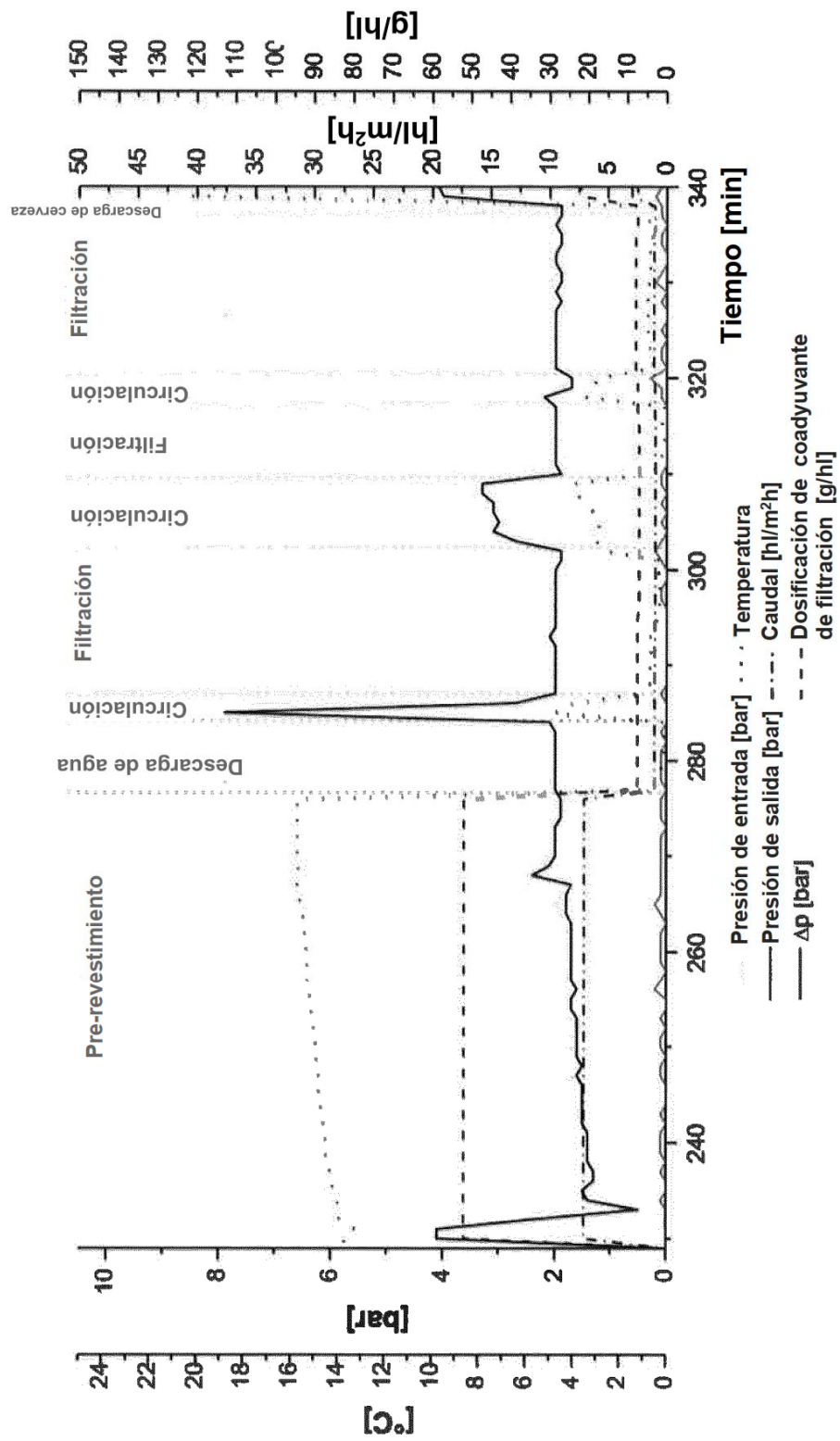


Fig. 6

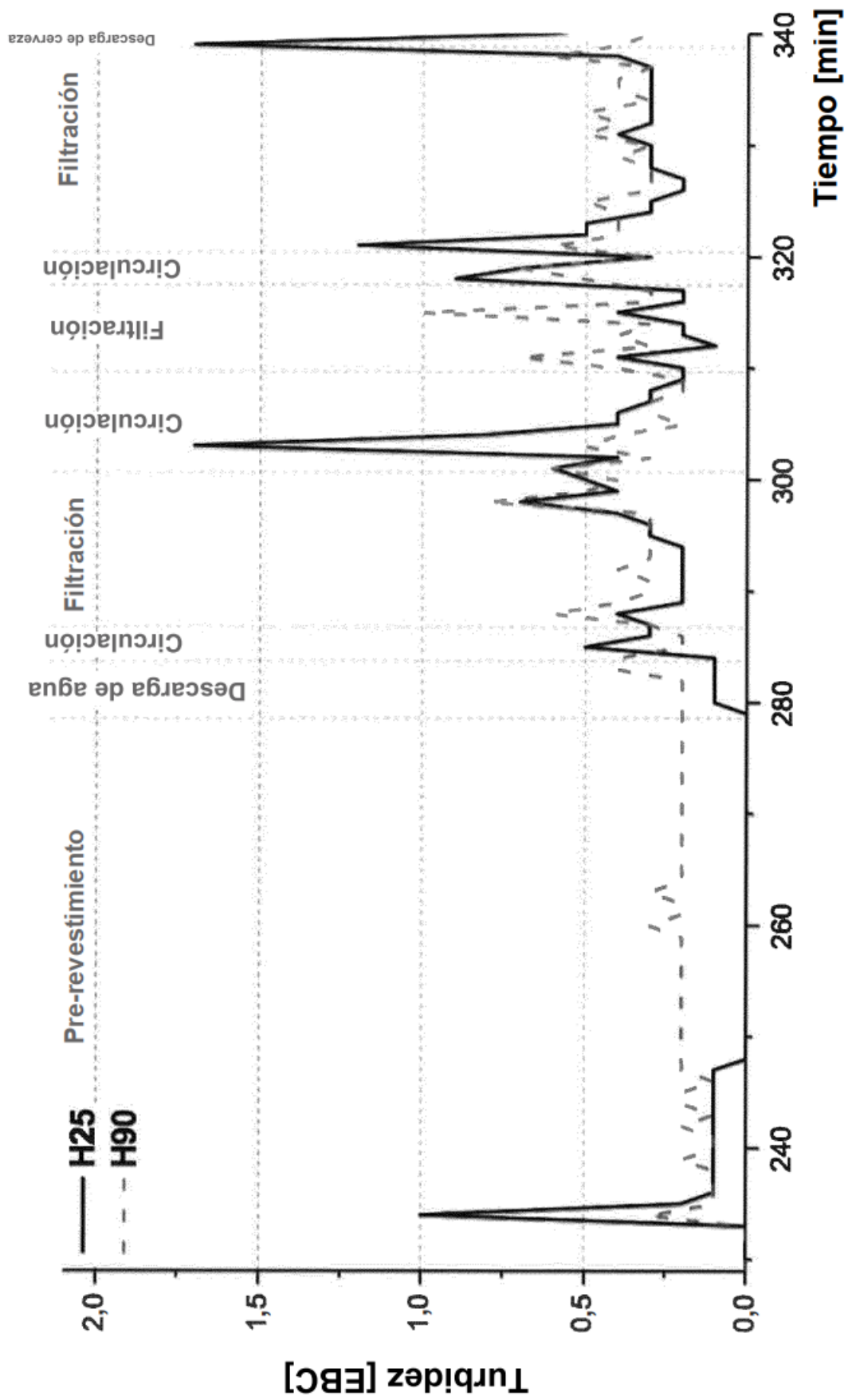


Fig. 7

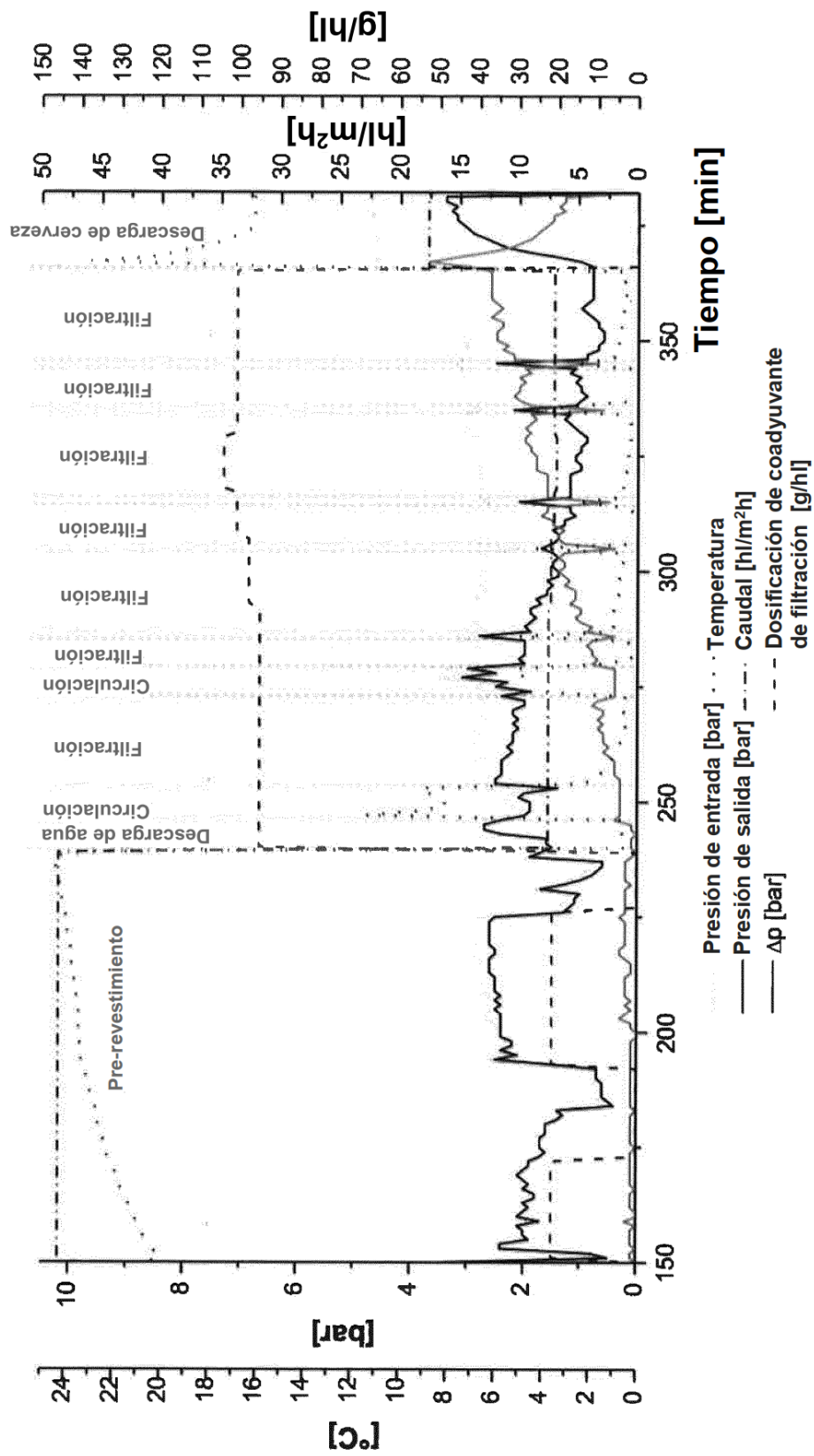


Fig. 8

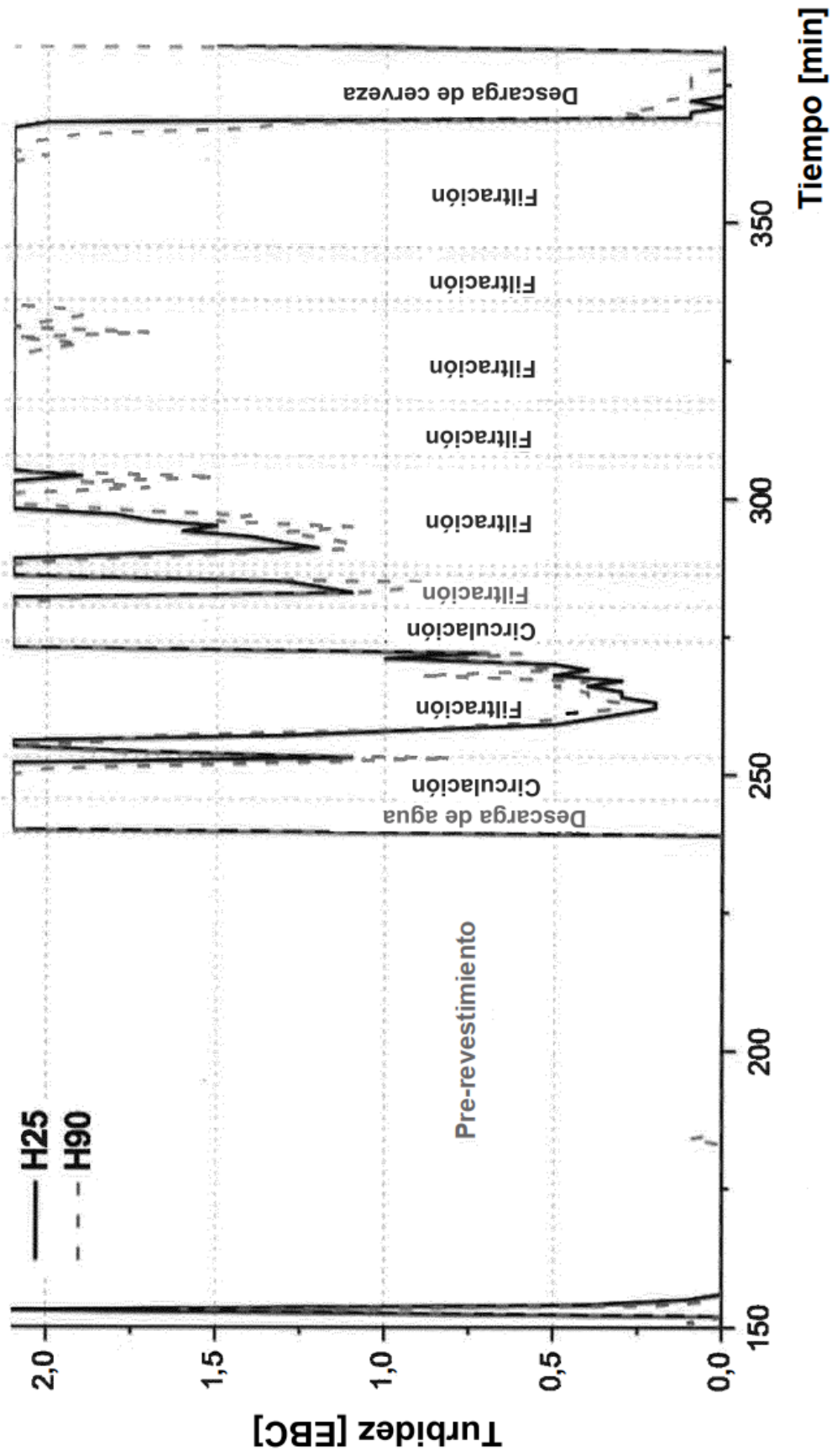


Fig. 9

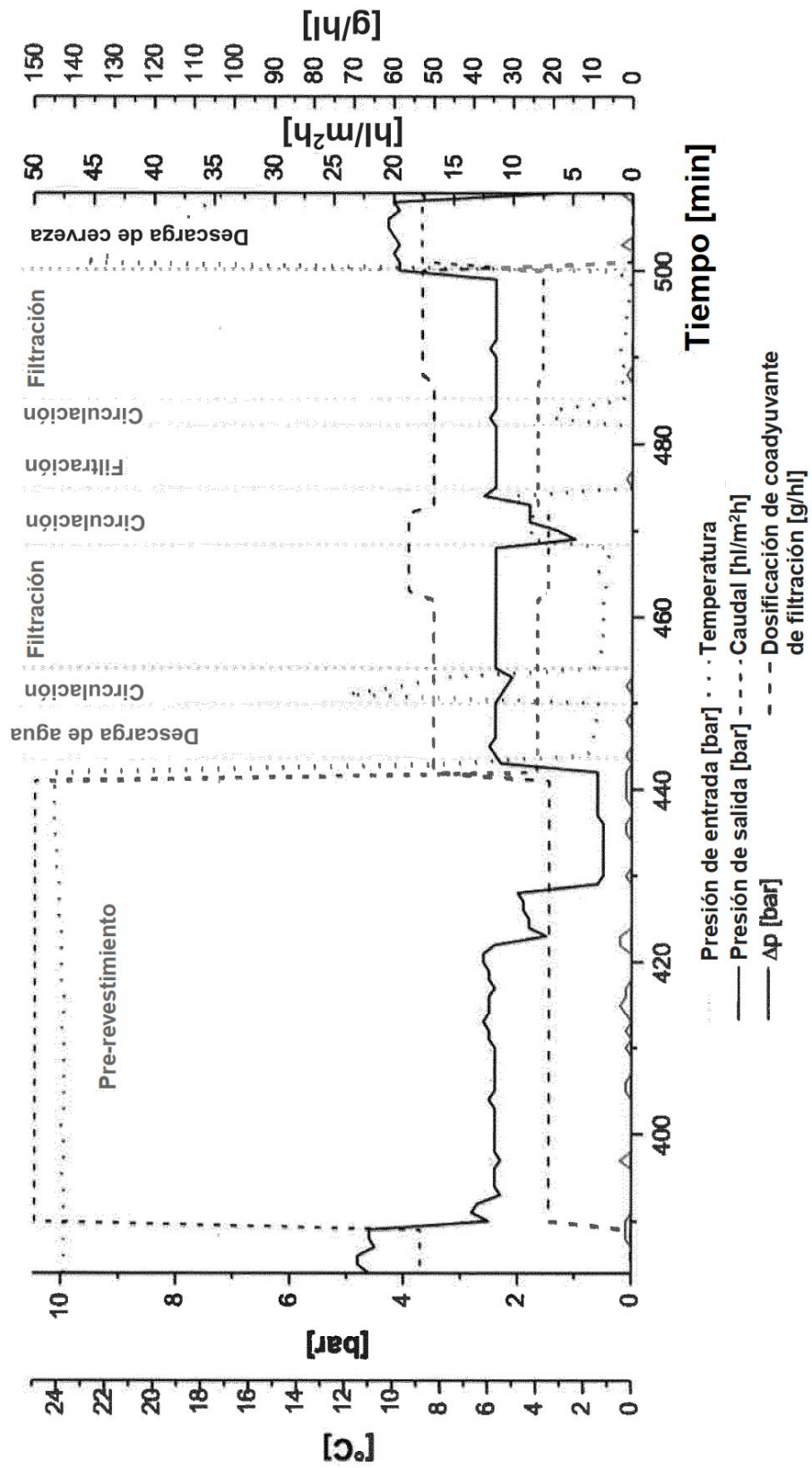


Fig. 10

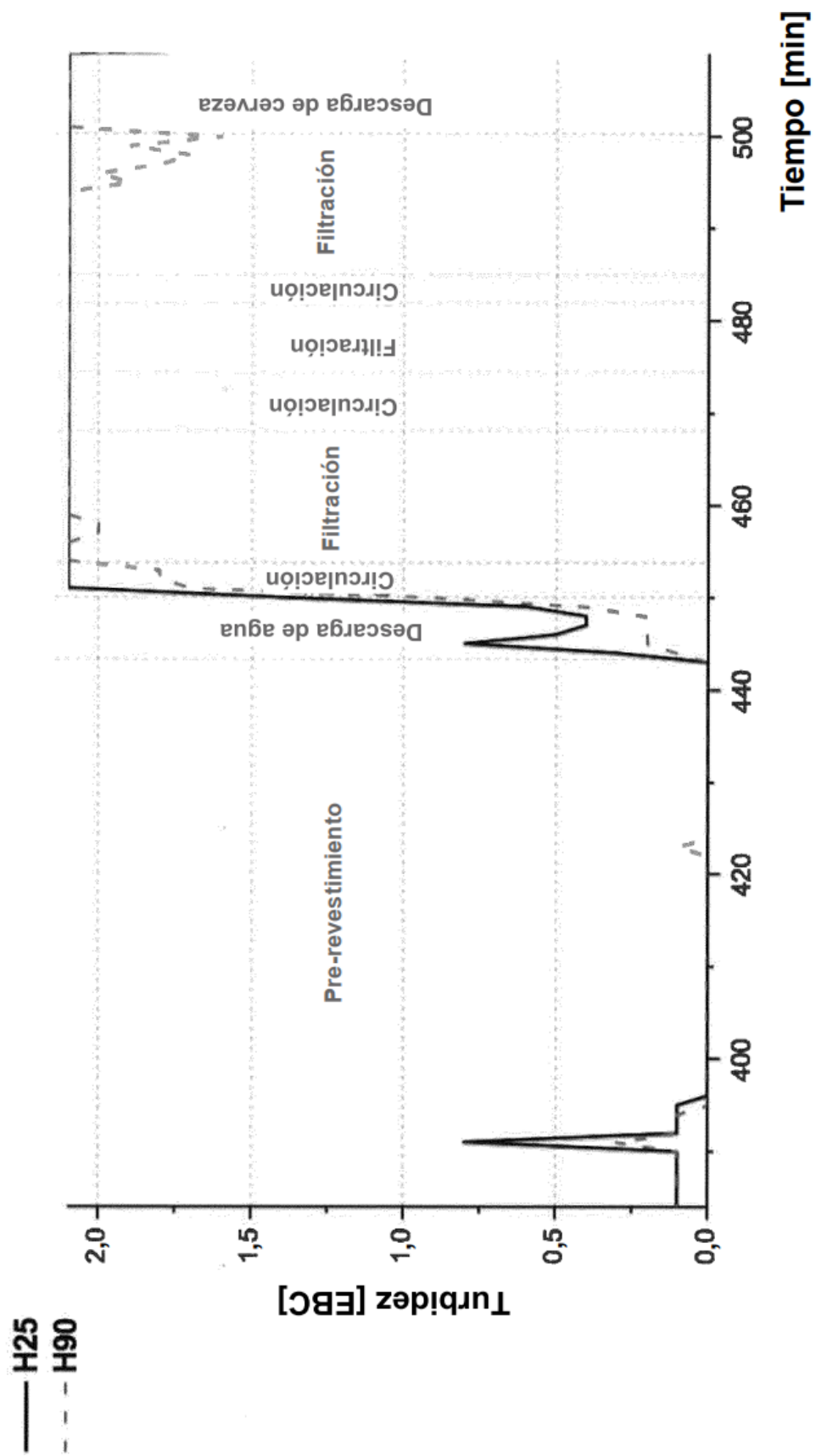


Fig. 11

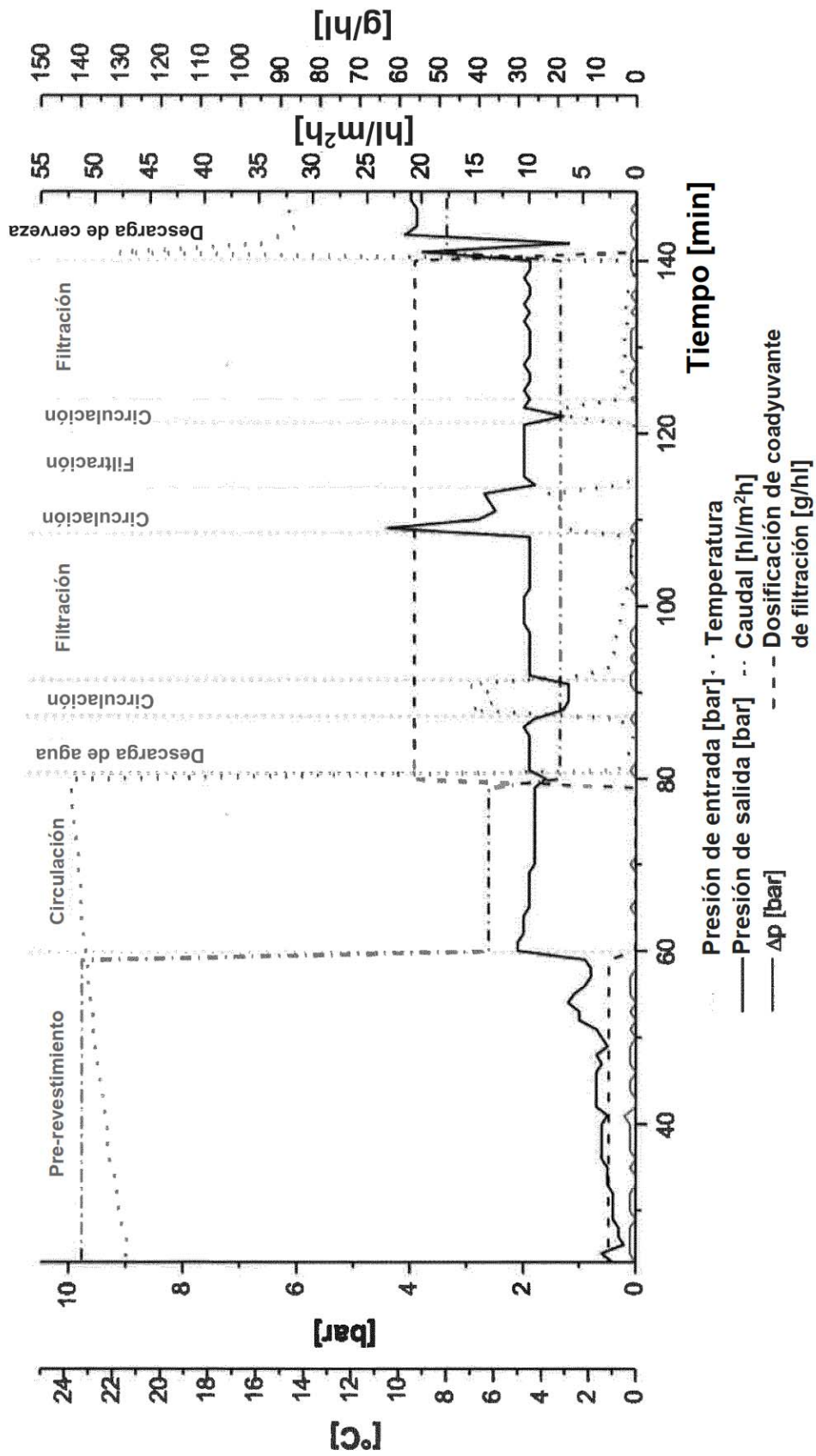


Fig. 12

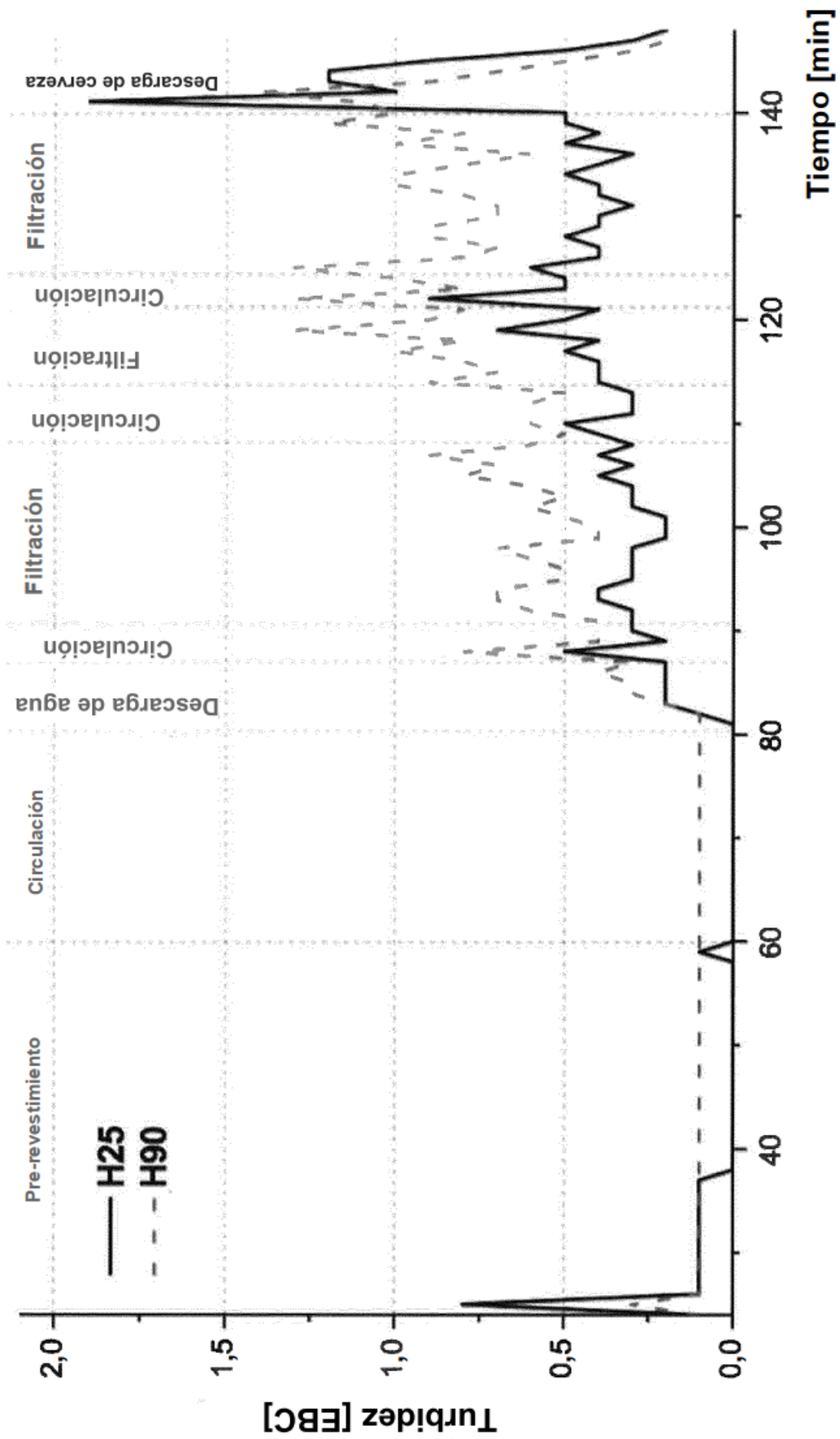


Fig. 13

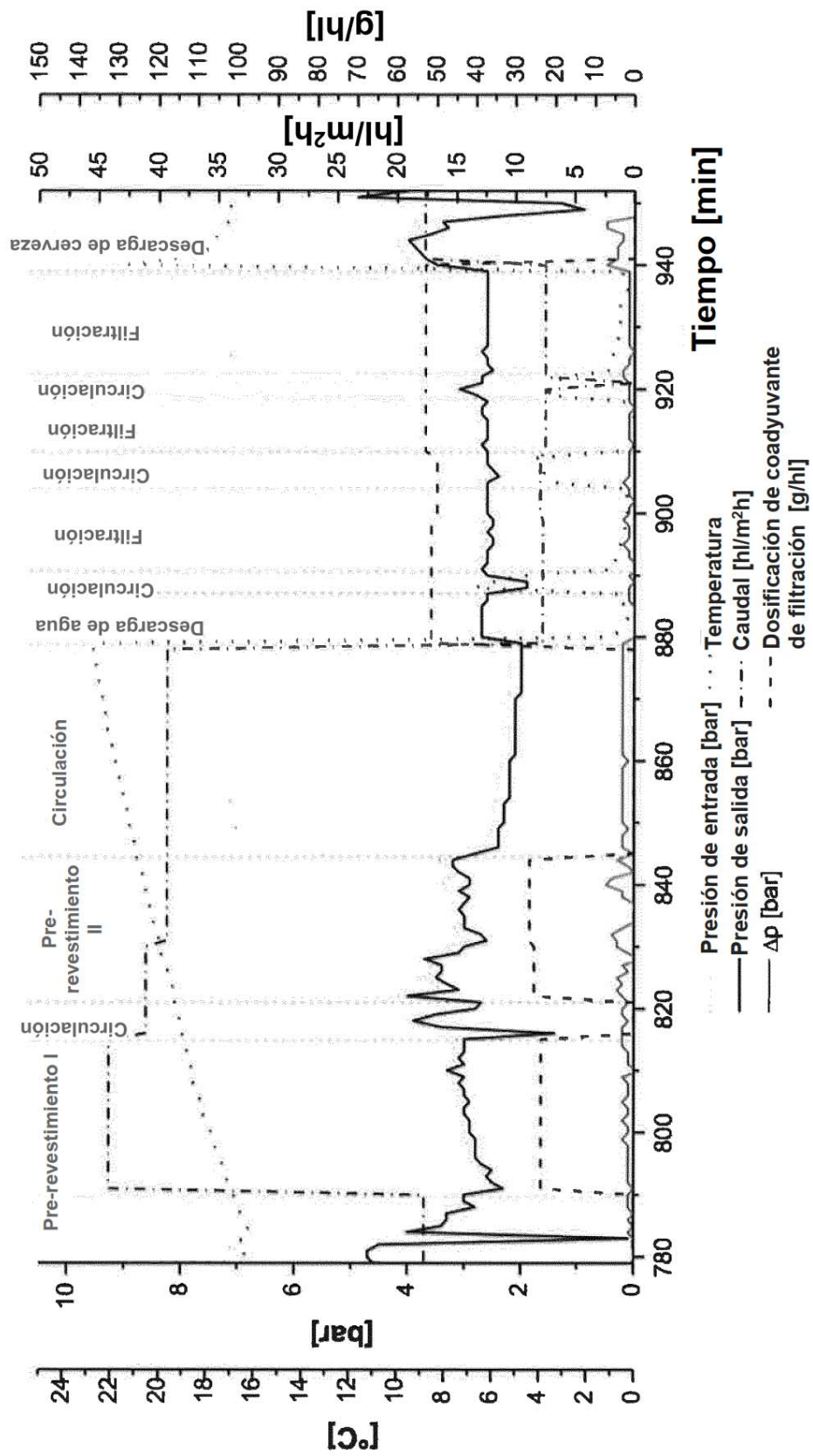


Fig. 14

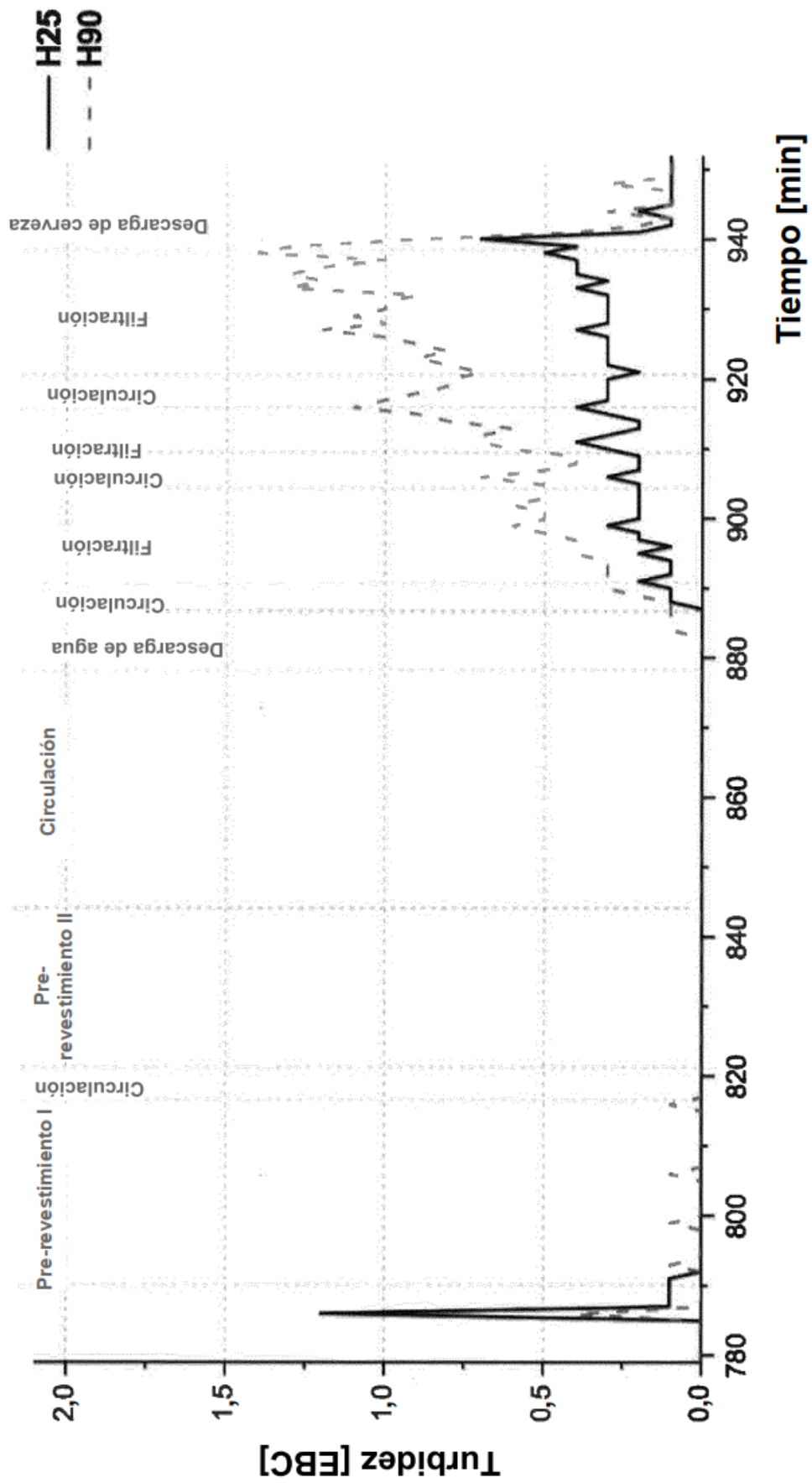


Fig. 15

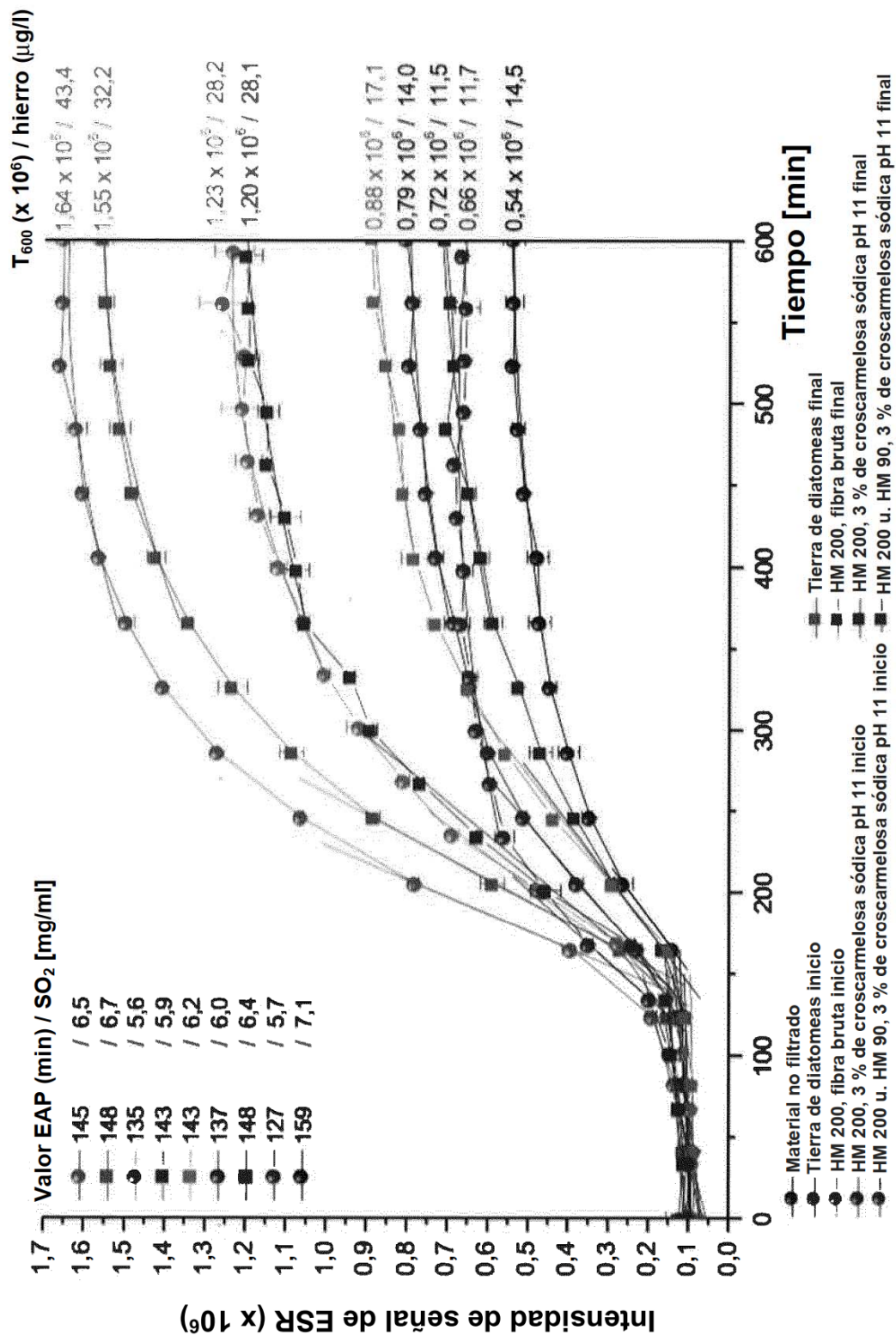


Fig. 16