

UN MÉTODO NOVEDOSO PARA ESTABLECER LA CALIDAD DE LOS GASES DE LAS BEBIDAS COMERCIALES *

DR. CHRIS J. DUFFELL¹, ROBERT SCRAFTON¹ Y
DR. SHANE O'LEARY²

(1) DOMNICK HUNTER LTD., TEAM VALLEY, GATESHEAD, NE11 0PZ, GB.

(2) HARWELL SCIENTIFICS LTD., DIDCOT, OXFORDSHIRE, OX11 0TB, GB.

RESUMEN

El tema de la calidad del gas para bebidas ha ganado mucha atención debido a la importancia dada hoy en día al aseguramiento de la calidad y a la mejora continua. Aquí se presenta un método analítico novedoso para determinar la calidad de los gases usados para el despacho tales como el gas carbónico (CO₂) y el nitrógeno (N₂). La Sociedad Internacional de Tecnólogos de Bebidas (ISBT) ha desarrollado una guía que incluye especificaciones para el contenido máximo de contaminantes para CO₂ de calidad apropiada para bebidas. La concentración máxima permisible para cada grupo de contaminantes puede ser determinada tanto por medidas regulatorias para proteger la salud del consumidor, como por el efecto del gas sobre el sabor u olor de la bebida o durante el control de la calidad de la misma. Purificadores en línea han sido diseñados para proteger contra una posible contaminación del CO₂ y para mantener la calidad de la cerveza tal como pretendía el cervecero. Se presentan datos obtenidos al pasar CO₂ fuera de especificación a través de los purificadores.

Palabras clave: método analítico, gases para bebidas, gas carbónico, desorción, calidad.

ABSTRACT

In the current commercial environment of continuous improvement and quality assurance, the issue of beverage gas quality has attracted much attention. This paper introduces a novel analytical method for determining the quality of gases used for beverage retail dispense, such as carbon dioxide (CO₂) and nitrogen (N₂). The International Society of Beverage Technologists (ISBT) has developed guidelines that include specifications for the maximum contaminant levels for beverage-quality CO₂. The concentration of each group of contaminants may be determined either by their effect on the taste or smell of the beverage, beverage quality control, or regulatory measures to protect the consumer's health. In-line purifiers have been designed to safeguard against possible CO₂ contamination and to maintain the qualities of the beer as the brewer intended. Data obtained by challenging purifiers with out-of-specification CO₂ are presented.

Keywords: analytical method, beverage gases, carbon dioxide, desorption, quality.

INTRODUCCIÓN

La Sociedad Internacional de Tecnólogos de Bebidas (ISBT) y la Asociación de Gases Comprimidos (CGA) publican unas directrices (1,4) que incluyen unas especificaciones relativas al nivel máximo permitido de impurezas en el dióxido de carbono (CO₂) utilizado en las bebidas. Estas directrices de calidad se aplican de forma generalizada en los centros de producción de bebidas. La concentración de cada grupo de impurezas se puede establecer bien por sus efectos sobre el sabor u olor de la bebida, por el control de calidad de la bebida o por las medidas normativas adoptadas para proteger la salud del consumidor.

Las aplicaciones en la dispensación comercial plantean nuevos problemas de calidad porque el CO₂ debe almacenarse, transferirse y transportarse hasta el punto de consumo. Cada fase del almacenamiento y de la distribución genera oportunidades de que se introduzcan contaminantes en el suministro de gas.

A fin de abordar este problema de calidad, se pueden utilizar filtros de purificación en línea para proteger contra una

posible contaminación del CO₂. Suele ser frecuente desconocer la calidad real del gas de dispensación puesto que el muestreo realizado es mínimo o nulo.

Para analizar la calidad del CO₂ de calidad comercial sin necesidad de utilizar costosos equipos de análisis "in situ", se pueden emplear filtros de purificación en línea para atrapar las impurezas dentro de un lecho de adsorción multicapa. Una vez atrapadas, las impurezas presentes en los adsorbentes se pueden eliminar por desorción térmica en un flujo de gas helio y se pueden analizar por desorción térmica automatizada y posterior cromatografía de gases y espectrometría de masas (ATD-GC-MS).

Estableciendo la masa de las impurezas encontradas en los materiales adsorbentes y el volumen de gas procesado por los filtros, es posible cuantificar las concentraciones de los compuestos orgánicos volátiles (VOC's) presentes en el flujo de gas.

Para ello, se ha desarrollado un novedoso método analítico a fin de establecer la calidad de los gases empleados en bebidas de uso comercial. Los datos presentados en este estudio se obtuvieron introduciendo CO₂ fuera de especificaciones en los filtros de purificación en línea dentro de un entorno de laboratorio y aplicando un procedimiento de ensayo aprobado. Los resultados muestran que se ha diseñado y desarrollado un procedimiento analítico que puede

Basado en un informe presentado en la Convención de la Asociación de Maestros Cerveceros de América del 118 Aniversario, Miami, FL, Octubre de 2005.

* Publicado por la MBAA en el Technical Quarterly vol. 43, nº 3, 2006, 183-188.



Figura 1. Certificado de Conformidad y Certificado de Análisis.

cuantificar de forma eficaz los niveles de contaminantes atrapados en un filtro utilizado en un flujo de gas para su uso en bebidas.

DEBATE

Fuentes de CO₂

El CO₂ utilizado en las plantas cerveceras procede de una de las dos fuentes siguientes: se puede recuperar en el proceso de fermentación o se adquiere en forma de líquido a granel a una empresa de suministro de gases. La calidad del CO₂ se somete a control y supervisión a través de un análisis realizado en la propia planta o por medio de la exigencia de un Certificado de análisis al proveedor del gas (Fig. 1). Un Certificado de análisis indica los resultados y los límites de tolerancia de los análisis específicos realizados en una muestra de la partida de CO₂ líquido antes de la entrega.

No obstante, el CO₂ utilizado en la dispensación comercial suele suministrarse o bien en un cilindro de gas CO₂ o bien en forma de un líquido almacenado en un mini-tanque a granel "in situ". El CO₂ se obtiene, por norma general, de un proveedor de gas autorizado. La calidad del gas suministrado se controla por medio de un Certificado de conformidad (Fig. 1).

Un Certificado de conformidad establece la calidad específica del gas. La especificación está garantizada sobre la base de análisis regulares realizados al tanque de almacenamiento. No obstante, no se realizan análisis específicos sobre la partida. En la Tabla 1 se indican unas directrices típicas aplicables a los niveles máximos permitidos de contaminantes en el CO₂. Asimismo, también pueden introducirse durante el almacenamiento y la distribución de los gases empleados en las bebidas de uso comercial otros contaminantes potenciales como humedad, aceites y grasas.

Análisis del suministro de CO₂

En las plantas cerveceras, un análisis suele obtenerse por medio de una GC-MS (Fig. 2). Los contaminantes potenciales que pueden afectar a la calidad de la bebida se pueden expresar



Figura 2. Equipo de análisis por cromatografía de masas y espectrometría de masas.



Figura 3. Tubos indicadores para análisis de gases.

sar en rangos de partes por millón (ppm) o partes por billón (ppb); por este motivo, la GC-MS (cromatografía de gases – espectrometría de gases) es el método de análisis más preciso.

La calidad de los gases de uso comercial puede variar en función del proveedor. Los establecimientos comerciales más grandes pueden usar gases aptos para uso en bebidas acompañados de un Certificado de conformidad. Los establecimientos comerciales de menor tamaño suelen usar gases sometidos a análisis por medio de tubos indicadores (Fig. 3) o incluso pueden no contar con procedimientos de inspección. Los tubos indicadores de color se pueden utilizar como método rápido (pasa/ no pasa) para comprobar la pureza del gas respecto a la presencia de un gran número de contaminantes. Los tubos indicadores de color son unos tubos de cristal sellados de unos 10 cm de largo y unos 6 milímetros de diámetro (en función del fabricante). Cada tubo contiene sustancias químicas que reaccionan con un compuesto específico para formar un color o una mancha en el interior del tubo. La concentración del contaminante viene establecida por el tamaño de la mancha (o la intensidad del color) tras hacer pasar un determinado volumen de gas a través del tubo.

El riesgo de una posible contaminación de los gases de uso en bebidas comerciales es significativamente mayor que el riesgo que existe en las cervecerías debido a la posibilidad que existe de que el gas "limpio" sufra contaminación cruzada durante el proceso de distribución. Existen a la venta unos filtros purificadores para su instalación en los puntos de consumo de los gases para bebidas de uso comercial. Este estudio describe el método analítico de desorción de filtros usados desarrollado para establecer la calidad del gas realmente utilizado en los establecimientos de dispensación.

Contaminante potencial	Límite crítico (ppm [v/v])	Método
Hidrocarburos volátiles totales (como metano)	50 máx. ^b	Sensorial
Hidrocarburos aromáticos totales	0,02 máx.	Normativo
Acetaldehído	0,2 máx.	Sensorial
Azufrados totales (excluyendo SO ₂)	0,1 máx.	Sensorial

^a Extraído de las directrices de la Sociedad Internacional de Tecnólogos de Bebidas (ISBT) (4).

^b Un máximo de 20 ppm (v/v) del límite equivale al total de hidrocarburos diferentes del metano.

Tabla 1. Directrices de la ISBT respecto a los niveles máximos permisibles de contaminantes^a presentes en el CO₂

La contaminación y sus efectos

En los últimos años, organismos como la ISBT y la CGA han desarrollado unas directrices (1,4) que incluyen especificaciones en materia del nivel máximo de contaminantes permitido en el CO₂ utilizado en bebidas y los métodos aprobados de análisis. Los contaminantes típicos que se nombran son:

- Hidrocarburos orgánicos volátiles (por ejemplo, propanol)
- Hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, benceno, tolueno y xileno)
- Compuestos que contienen azufre (por ejemplo, sulfuro de hidrógeno, sulfuro de dimetilo)
- Acetaldehído
- Hidrocarburos orgánicos no volátiles (por ejemplo, grasa)

La concentración máxima de cada grupo de contaminantes se puede establecer bien por sus efectos sobre el sabor u olor de la bebida, por el control de calidad de la bebida (por ejemplo, efectos sobre otros ingredientes o degradación de la caducidad) o por las medidas normativas adoptadas para proteger la salud del consumidor. Por ejemplo, la concentración en volumen máxima de los hidrocarburos aromáticos se ha fijado en 20 ppb.

La fuente primaria de las impurezas de CO₂ es el proceso químico utilizado durante la fabricación del gas. El CO₂ es un gas industrial inusual porque suele generarse como un subproducto de una amplia variedad de métodos de producción. Cada proceso de producción utiliza sustancias químicas de diferentes fuentes y tiende a dejar rastros de residuos diferentes, que posteriormente se consideran impurezas (2).

También ha de tenerse en cuenta una segunda fuente de contaminantes, a saber, las botellas de gas y el sistema de distribución. Tal y como se indica en la Figura 4, las botellas de gas se trasladan entre los puntos de consumo (establecimientos con licencia) y las empresas regionales de llenado de las botellas. Hay un gran número de botellas de CO₂ en circulación y existen unas directrices sobre el manejo y el llenado de las botellas (1) aunque es posible que no siempre se respeten. Un ejemplo típico de manejo inadecuado de las botellas es la devolución de una botella vacía a la planta de llenado con la válvula abierta, lo que permite que la contaminación atmosférica y la humedad entren en la botella. (Las directrices recomiendan el mantenimiento de una presión positiva mínima a fin de evitar esta contaminación). La acumulación y la condensación de vapor de agua en el cilindro se pueden combinar con el CO₂ para formar ácido carbónico, que puede atacar y corroer el cilindro (Fig. 5).

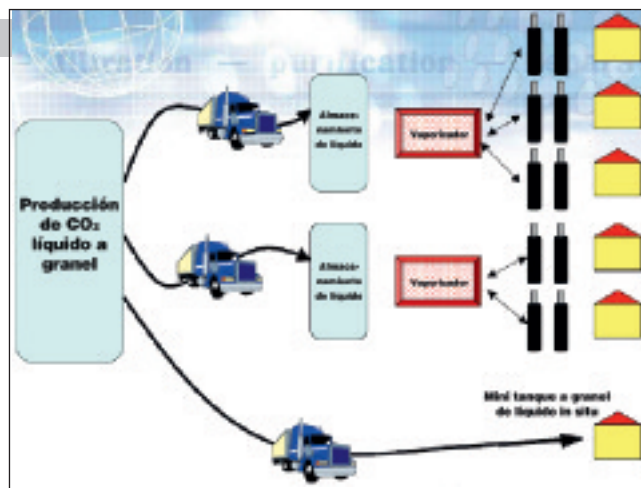


Figura 4. Almacenamiento y transporte del dióxido de carbono (CO₂).



Figura 5. Ejemplos de corrosión y contaminación de un cilindro de gas.

PROGRAMA DE PRUEBAS

Materiales y métodos

La eficacia de los filtros de purificación se sometió a examen por medio de la introducción de contaminantes en el CO₂ de uso en bebidas para poner a prueba el punto de entrada por encima de las especificaciones de la ISBT (3). Los datos presentados muestran que se puede conseguir la eliminación de los contaminantes típicos, incluidos hidrocarburos de diferentes tipos y compuestos que contienen azufre. Se llevaron a cabo pruebas de desorción para identificar qué etapa de la barrera multicapa eliminaba qué tipo de contaminación.

Se analizaron dos filtros multifase. Un filtro se había expuesto a un flujo de gas con 0,2 ppm de benceno y 10 ppm de ciclohexano. El otro filtro era una muestra en blanco.

Procedimiento analítico novedoso

Tras hacer pasar un flujo de gas CO₂ contaminado a través de un filtro de purificación, el material sorbente utilizado se retiró con cuidado y se separó en tres fases. Tras la separación de los componentes de los filtros, los compuestos orgánicos volátiles presentes en los sorbentes se retiraron por desorción térmica con un flujo de gas helio. Los sorbentes individuales se envasaron en un tubo de acero inoxidable y, seguidamente, se colocaron en un cilindro de vidrio colocado en la posición central de una zona caliente de un calentador de tubos (300°C). Se hizo pasar un flujo de gas helio limpio y seco a 150–200 mL/min. a través del cilindro de gas y la salida se conectó a dos tubos de desorción térmica automatizada ATD de lecho mixto, uno tras otro (Fig. 6).

Inicialmente, todo el lecho se desorbió en fases para garantizar que se atrapasen todos los contaminantes, sin embar-

Capa	Filtro contaminado ^a		Filtro limpio ^b		Contaminación	
	Benceno (ng)	Ciclohexano (ng)	Benceno (ng)	Ciclohexano (ng)	Benceno (ng)	Ciclohexano (ng)
3ª fase	15.309	98.660	127	386	15.182	98.274
2ª fase superior	16.932	466.842	1.465	138	15.467	466.704
2ª fase inferior	28.808	113.899	722	26	28.086	113.873
1ª fase	1.023	37.091	274	0	749	37.091
Total	62.072	716.492	2.588	550	59.484	715.942

^a El filtro contaminado se sometió a una serie de trazas de contaminantes en un suministro de CO₂.

^b El filtro limpio era un filtro estándar sin utilizar analizado para obtener una línea de base limpia.

Tabla 2. La masa de contaminantes desorbidos en cada capa del lecho del filtro.

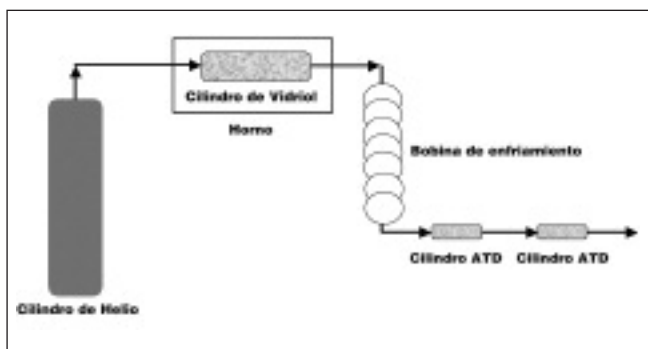


Figura 6. Método de desorción térmica.

go, las pruebas subsiguientes mostraban que se podía utilizar el 50% de los sorbentes para ofrecer resultados representativos, al tiempo que se ahorran tiempo y costes.

Se analizaron los tubos ATD de lecho mixto por ATD-GC-MS con un TurboMatrix ATD (PerkinElmer Inc., Wellesley, MA) conectado a un GC-MS 6890/5973N (Agilent Technologies, Palo Alto, CA) funcionando en modo "scan". Antes de pasar las muestras, se generó una calibración para una serie de compuestos orgánicos. De modo tentativo, se identificaron compuestos por medio de una correspondencia con una base de datos informática de espectros y se semicuantificó utilizando la respuesta de un compuesto similar encontrado en la serie estándar. Esto permitió la cuantificación de todos los contaminantes para el filtro y también proporcionó información acerca de la afinidad de los diferentes sorbentes para los distintos tipos de compuestos orgánicos volátiles identificados. Utilizando la masa de los contaminantes detectados en los materiales adsorbentes y el volumen de gas procesado por los filtros, fue posible cuantificar las concentraciones de los compuestos orgánicos volátiles presentes en el flujo de gas.

Resultados de la prueba de desorción

La figura 7 muestra qué contaminantes se absorbieron por qué parte del lecho sorbente. Se puede comprobar que el Adsorbente Dryfil® de 1ª Fase (domnick hunter ltd., Gateshead, Inglaterra) en la entrada resulta muy efectivo para eliminar el acetaldehído y, en cierta proporción, el benceno. La gran capacidad del Adsorbente Dryfil® de 2ª fase (carbón activo) se pone de manifiesto por la ausencia de acetaldehído. También tiene gran eficacia para reducir el nivel de sulfuro de dimetilo. El Adsorbente Dryfil® de 3ª Fase muestra su elevada eficacia a la hora de eliminar compuestos azufrados.

La tabla 2 muestra la masa de cada contaminante encontrado en las diferentes capas del lecho del filtro.

Los totales de la Tabla 2 se pueden combinar con el volumen conocido de CO₂ procesado por el filtro para calcular la calidad del gas utilizado para las pruebas. Esto se puede comparar seguidamente con los niveles conocidos

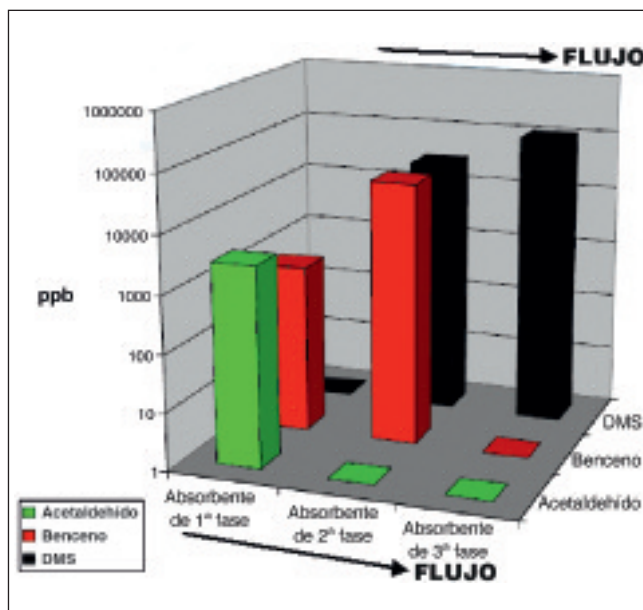


Figura 7. La gráfica muestra las características de adsorción de un filtro multicapa, es decir, las partes por billón de contaminantes recuperadas en cada fase del filtro. DMS= sulfuro de dimetilo.

de contaminantes y se puede establecer la precisión del método.

Las masas de los contaminantes recuperados de las pruebas arriba descritas se pueden convertir en un valor de mg/m³ que, seguidamente, se puede convertir en un valor ppm para cada contaminante en el gas por medio del uso de pesos moleculares relativos (78 para el benceno y 84 para el ciclohexano). Las concentraciones calculadas de las masas recuperadas eran inferiores al 5% de los valores reales.

El rendimiento del proceso de desorción fue extremadamente bajo y las explicaciones sobre dónde podrían encontrarse los contaminantes ausentes fueron poco extensas. Lo más probable es que todavía se encuentren en los sorbentes y la temperatura de desorción deba elevarse o también es posible que se hayan disueltos en la gran cantidad de agua que se genera durante el proceso. Una parte del agua se recuperó y analizó por medio de una cromatografía de gases con espacio de cabeza. Se detectaron etanol, acetaldehído y una pequeña cantidad de acetato de etilo. Las variables y el proceso de recogida de muestras deben mejorarse a fin de incrementar la detección de contaminantes hasta un nivel significativo (al menos, un 20% para que la extrapolación sea válida). No obstante, el principio sí funcionó y mostró cómo un procedimiento relativamente simple se podía utilizar para obtener información cuantitativa acerca de la calidad del gas utilizado para la dispensación comercial.

Conclusiones

Existen menos controles de calidad en la dispensación comercial y el gas limpio se puede contaminar durante el proceso de almacenamiento y distribución. No obstante, ha quedado demostrado que la purificación en el punto de consumo de CO₂ elimina de forma eficaz contaminantes hasta un nivel situado por debajo de los límites recomendados sin experimentar saturación o desorción y, por tanto, mantiene el aspecto y el sabor finales de la bebida. También se ha demostrado que las diferentes capas de adsorbentes eliminan diferentes contaminantes. Un organismo independiente verificó todos estos resultados.

Para ello, se ha desarrollado un novedoso método analítico a fin de establecer la calidad de los gases empleados en bebidas de uso comercial. Los datos presentados en este estudio se obtuvieron introduciendo CO₂ fuera de las especificaciones en los filtros de purificación en línea dentro de un entorno de laboratorio y aplicando un procedimiento de ensayo aprobado. Los resultados muestran que se ha diseñado y desarrollado un procedimiento analítico que puede cuantificar de forma eficaz los niveles de contaminantes atrapados en un filtro utilizado en un flujo de gas para su uso en bebidas.

Esta tecnología de filtro barrera multicapa se está empleando de manera generalizada en las plantas y, más recientemente, se ha aplicado para ofrecer las mismas ventajas a los establecimientos de dispensación de bebidas comerciales (Fig. 8).

REFERENCIAS

- Compressed Gas Association. (2000). Commodity Specification for Carbon Dioxide, 4th ed. ID No. G-6.2. CGA, Chantilly, VA.
- Duffell, C. J. (2005). Beverage appearance and flavor protection from carbon dioxide quality excursions. *Tech. Q. Master Brew. Assoc. Am.* **42**:31-38.
- Duffell, C., and Scrafton, R. (2004). Protection of fountain beverages and the consumer from CO₂ quality excursions. In: *BevTech Proc. '04 CD-Rom*. International Society of Beverage Technologists, Homosassa, FL.

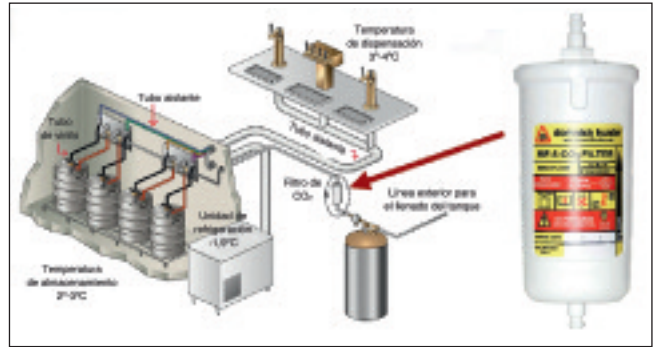


Figura 8. Instalación de un filtro de dióxido de carbono para la dispensación de cerveza comercial con purificadores multicapa. Un mini sistema PCO₂.

- International Society of Beverage Technologists. (2001). Quality Guidelines and Analytical Procedure Carbon Dioxide, Rev. 1. ISBT, Homosassa, FL.

CURRICULUM VITAE

Chris Duffell se licenció en Astrofísica por la Universidad de Cardiff en 1997. Posteriormente, empezó a trabajar en el Laboratorio Nacional de Ingeniería de Escocia en calidad de ingeniero de proyectos dedicado a investigar la dinámica de fluidos para la industria petrolífera y del gas. Chris alcanzó el estatus de Físico Acreditado del Instituto en el año 2000. A continuación, se incorporó a la Universidad de Strathclyde para continuar su investigación sobre el modelado de la dinámica de fluidos. Tras completar su doctorado, Chris empezó a trabajar en Dornick Hunter Ltd., en Newcastle, en calidad de ingeniero jefe de desarrollo en el departamento de filtración. Actualmente, su trabajo está relacionado con la comprobación y el desarrollo de productos. El Consejo de Ciencias le concedió a Chris el estatus de Científico Acreditado en julio de 2004. E-mail: Chris.Duffell@Parker.com

