

УДК 544.723:543.42:546.33:546.41:546.723

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИОНООБМЕННЫХ СВОЙСТВ БЕНТОНИТОВ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ВИНОДЕЛИИ

Толстенко Д.П., Вяткина О.В.

*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: tol-dim@mail.ru*

В статье приведены результаты исследования динамики выхода из структуры винодельческого набухшего и не набухшего бентонита обменных катионов Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} в воде и системах, моделирующих виноматериалы. Показано, что спирты и кислоты активируют выход обменных катионов в водную фазу. Установлено, что концентрации ионов Ca^{2+} и Fe^{3+} , выделяющихся в условиях, наиболее приближенных к условиям виноделия, способны повлиять на стабильность готовой продукции.

Ключевые слова. бентонит, обменный катион, набухание, динамика выделения.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных показателей качества винодельческой продукции является ее стабильность к помутнениям различного характера, в первую очередь коллоидной природы. Помутнение вина, даже если вкус не ухудшается, вызывает у потребителя отрицательное отношение и снижает оценку продукта. Поэтому перед виноделами стоит задача обеспечить стойкую прозрачность вина без ухудшения его органолептических качеств.

За последние годы в результате исследований, проведенных в разных научных учреждениях, разработан ряд технологических приемов и способов обработки и осветления виноматериалов с целью стабилизации их против различных видов помутнений. Переход на крупномасштабное поточное производство потребовал новых высокоэффективных средств, для достижения гарантийной стабильности вин в течение года и более. Для удаления биополимеров, вызывающих коллоидные помутнения виноградных вин используется достаточно большое количество как природных, так и синтетических соединений. Среди них одно из первых мест занимают бентониты.

Бентонитовые глины, или бентонит, получили свое название от города Форт-Бентон, штат Вайоминг (США), где добывается высоко коллоидная набухающая глина. Бентонитовые глины представляют собой алюмосиликаты и состоят преимущественно из монтмориллонитов. Для них характерна слоистая структура, состоящая из кремнекислородных тетраэдров и алюмокислородных (магнийкислородных) октаэдров, образующих элементарные пакеты, и заключенных между ними обменных катионов. Они отличаются большим

разнообразием. В частности, в их число входят катионы, отрицательно влияющие на стабильность вин (Ca^{2+} , Fe^{3+}).

Потому целью данной работы явилось изучение динамики выделения катионов железа, кальция и натрия из винодельческого бентонита в модельных водно-спиртово-кислотных растворах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования был использован бентонит Асканского месторождения (Грузия). Исследуемый бентонит относится к Na-монтмориллониту и имеет степень набухаемости 40 %.

Для уточнения структурных особенностей исследуемого бентонита был использован анализ методом инфракрасной спектроскопии (ИКС).

Изучение динамики выделения катионов железа, кальция и натрия из бентонита проводилось на модельных растворах этилового спирта и винной кислоты, которые выдерживались на ненабухшем и набухшем бентоните определенные промежутки времени (0,25-10 суток). В качестве модельных растворов использовались: дистиллированная вода, водный раствор этилового спирта концентрацией 100 г/дм^3 , водный раствор винной кислоты концентрацией 5 г/дм^3 , водный раствор, содержащий 100 г/дм^3 этилового спирта и 5 г/дм^3 винной кислоты. Отделение твердой фазы от жидкой осуществлялось центрифугированием на центрифуге ЦЛН-2 при 8000 оборотов в минуту.

Исследование влияния кислотности и спиртуозности раствора, а также времени выдержки его на бентоните на выделение в раствор ионов соответствующих металлов проводилось для бентонита на модельных растворах, содержащих попарно 4; 5,5; 7 г/дм^3 винной кислоты и 100; 140; 180 г/дм^3 этилового спирта.

Определение массовой концентрации натрия, железа и кальция в растворах проводилось методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии (ААС) на атомно-абсорбционном спектрофотометре ААС3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение структурных особенностей минералов

Результаты, полученные при проведении ИК-спектроскопических исследований (рис. 1, таблица 1) подтверждают литературные данные по составу исследуемого образца [1-3].

Так в спектре исследуемого бентонита были идентифицированы все наиболее характерные для минералов Асканского месторождения полосы поглощения, а именно: полосы поглощения с максимумами 470, 1050 – обусловлены колебаниями Si–O связей; 525 – Si–O–Al, колебания OH-групп проявляются в виде полос поглощения в областях 1600-3200 и 3200-4000 см^{-1} [3].

Расщепление пика 3640 свидетельствует о наличии в составе образца наряду с Na-монтмориллонитом, заметного количества Ca-монтмориллонита.

Анализ ИК-спектра также показал смещение основной полосы с 3630 до 3640 см^{-1} , что характерно для термически обработанных образцов монтмориллонита и

может являться следствием частичной миграции обменных катионов Ca^{2+} в вакантные октаэдрические позиции структуры минерала. [4, 5].

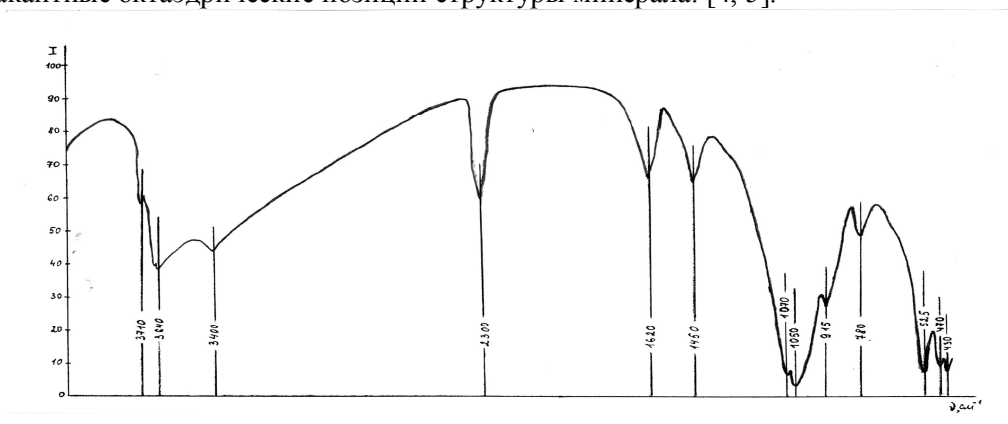


Рис. 1. ИК-спектр бентонита

Таблица 1

Положение полос поглощения в ИК-спектре бентоните

| Частота колебаний(cm^{-1}) | | Тип колебаний | Атомная группа |
|---------------------------------------|---------|---------------|--|
| Асканит (стандарт) [3] | Образец | | |
| 3710 | 3710 | ν | Si-OH, водородные связи координированы по H |
| 3630 | 3640 | ν | -OH (структурн.) |
| 3400 | 3400 | ν | H_2O (адсорбц.) |
| 2300 | 2300 | ν | H_2O |
| 1640 | 1620 | δ | H_2O |
| 1450 | 1450 | δ | -OH |
| 1070 | 1070 | ν | Si-OH, водородные связи координированы по O |
| 1050 | 1050 | ν | Si-O-Si |
| 915 | 915 | ν | Al-OH |
| 780 | 780 | ν | H_2O , координированная с Si |
| 525 | 525 | δ | смешанные Si-O-Al и Mg-O |
| 470 | 470 | δ | Si-O |
| 430 | 430 | ν | Fe(III)-O в окт. позициях |

Динамика выделения катионов из бентонита в раствор.

В результате изучения процесса выделения из бентонита в раствор катионов железа, кальция и натрия были получены данные, согласно которым построены зависимости концентрации ионов, выделившихся из 1 грамма бентонита, от времени. Полученные зависимости представленные на рисунках 2-4.

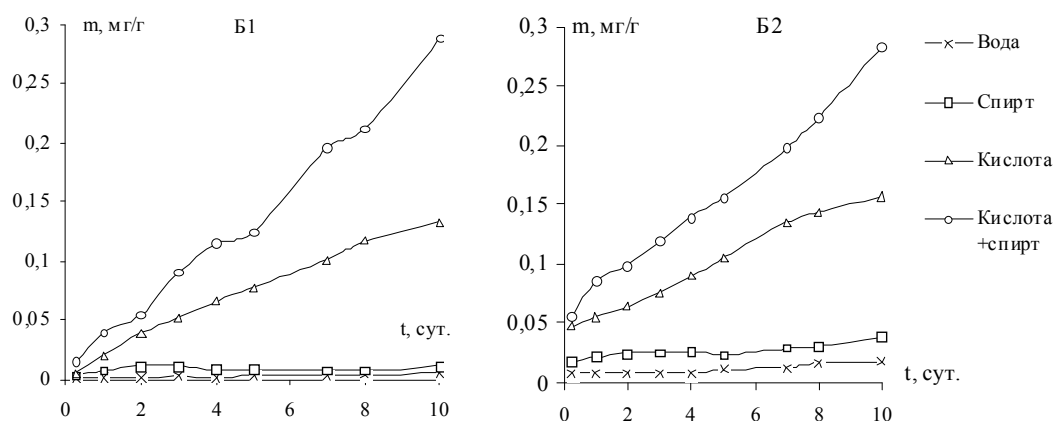


Рис. 2. Динамика выделения ионов железа в раствор из ненабухшего (Б1) и набухшего (Б2) бентонита.

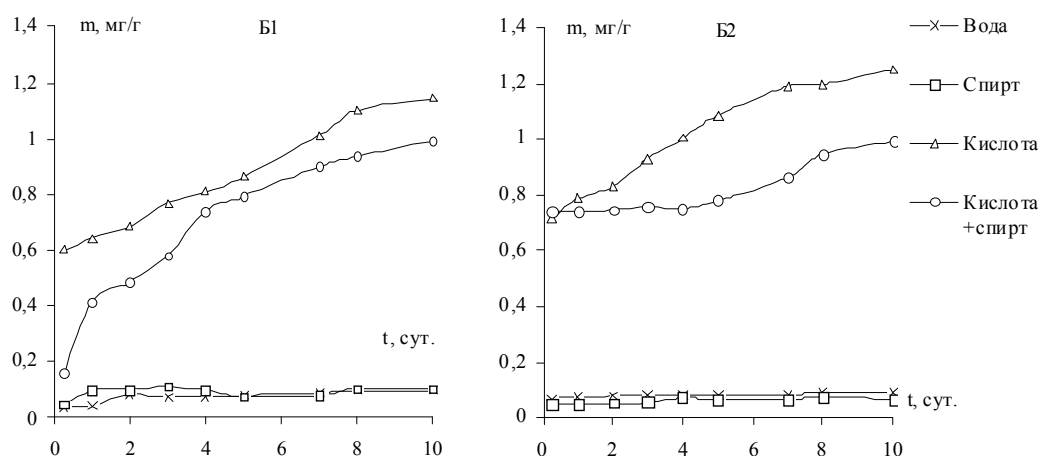


Рис. 3. Динамика выделения ионов кальция в раствор из ненабухшего (Б1) и набухшего (Б2) бентонита.

Как видно из графиков, в воде и спиртовом растворе наблюдаются достаточно низкие концентрации выделяющихся катионов. Это объясняется тем, что молекулы воды и спирта адсорбируются на поверхности и во внутренних полостях бентонита, не нарушая его структуры. Это возможно, так как бентониты относятся к минералам с расширяющейся кристаллической решеткой [6, 7]. Таким образом, все ионы, выделившиеся в раствор, являются исключительно обменными катионами. Это подтверждается и тем, что в воде и спиртовом растворе наиболее интенсивно выделяются ионы Na^+ , как главного обменного катиона. В то время как

концентрация ионов Fe^{3+} очень мала, так как они относятся к примесным обменным катионам [8].

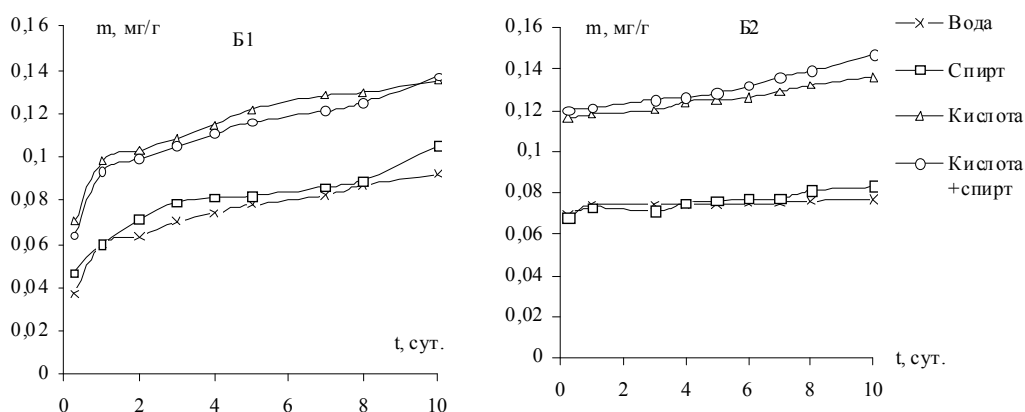


Рис. 4. Динамика выделения ионов натрия в раствор из ненабухшего (Б1) и набухшего (Б2) бентонита.

В кислотном и кислотно-спиртовом растворах наблюдается более интенсивное выделение катионов. Однако концентрация ионов Na^+ ниже концентрации Ca^{2+} и Fe^{3+} . Это объясняется тем, что повышение концентрации ионов Na^+ обусловлено только лишь более интенсивным разрушением структуры бентонита в кислой среде и, следовательно, более интенсивным выходом обменных катионов в среду. Для ионов Ca^{2+} и Fe^{3+} высокие концентрации объясняются не только более интенсивным выделением обменных катионов, но и их высвобождением из структуры бентонита, вследствие его растворения. Так обогащение ионами Ca^{2+} происходит за счет растворения кальцийсодержащих компонентов (кальцит), а Fe^{3+} – оксида железа (III).

Интенсивность выделения ионов Fe^{3+} в кислой среде меньше, чем в кислотно-спиртовой, так как при наличии спирта наблюдается синергизм его действия с кислотой. Так молекулы спирта понижают прочность связи обменных ионов Fe^{3+} со структурой бентонита и делают их более доступными для винной кислоты, которая образует с ними комплексы, выносящиеся в среду. Подобный эффект наблюдается и для ионов Ca^{2+} , однако интенсивность их выделения в кислой среде, напротив, выше, чем в кислотно-спиртовой, так как в присутствии молекул спирта ухудшается растворимость кальцийсодержащих компонентов за счет снижения полярности раствора.

Ступенчатый характер обогащения среды ионами Ca^{2+} и Fe^{3+} кислотно-спиртового раствора при его выдержке на ненабухшем бентоните вызван специфическими взаимодействиями молекул спирта с данными обменными катионами. Так согласно результатам, полученным Ю.И. Тарасевичем, количество адсорбированных слоев этилового спирта соответствует валентности обменного катиона [9].

При сравнении результатов, полученных при использовании набухшего и ненабухшего бентонитов, видно, что к концу исследуемого периода концентрация выделившихся ионов практически одинакова. На начальных стадиях этот показатель выше для набухшего бентонита, так как уже в процессе получения суспензии происходит значительное нарушение его структуры. При использовании ненабухшего бентонита этот процесс происходит в процессе выдержки. Этим объясняется также и отсутствие ступенчатого характера обогащения среды ионами Ca^{2+} и Fe^{3+} кислотного спиртового раствора при его выдержке на набухшем бентоните.

Влияние концентрации спирта и кислоты на выделение катионов в раствор

В результате изучения роли концентраций спирта и кислоты были получены уравнения, иллюстрирующие зависимость концентрации выделяющихся ионов из бентонита от концентрации этилового спирта, винной кислоты и времени выдержки:

$$C(\text{Na}^+) = 0,235 \cdot t - 0,166 \cdot \omega_c - 0,517 \cdot C_k + 12,65 ; r^2 = 0,665$$

$$C(\text{Ca}^{2+}) = 2,175 \cdot t - 3,382 \cdot \omega_c - 1,192 \cdot C_k + 90 ; r^2 = 0,831$$

$$C(\text{Fe}^{3+}) = 1,453 \cdot t - 0,256 \cdot \omega_c - 0,728 \cdot C_k + 2,15 ; r^2 = 0,929$$

где: t – время выдержки раствора на бентоните (сут.);

ω_c – концентрация этилового спирта (%);

C_k – концентрация винной кислоты (г/дм^3).

Согласно величине коэффициентов регрессии, наиболее тесно связь между концентрацией спирта и кислоты и количеством экстрагируемых ионов наблюдается для ионов Fe^{3+} , являющихся как обменными так и входящими в состав оксидных примесей, вследствие их высокой реакционной способности с указанными компонентами модельных систем. Относительно невысокое значение коэффициента регрессии для ионов Na^+ , свидетельствует о том, что он является основным обменным катионом, электростатически взаимодействующим с поверхностью минерала и не вступает в химические взаимодействия со спиртом и кислотой.

ВЫВОД

Выяснено, что количество выделяющихся катионов из ненабухшего и набухшего бентонита одинаково при длительных сроках выдержки.

Показана зависимость концентрации выделяющихся ионов из бентонита от концентрации этилового спирта, винной кислоты и времени выдержки. Наиболее тесная связь наблюдается для ионов Fe^{3+}

Установлено, что концентрации ионов кальция ($\approx 1 \text{ мг/дм}^3$ из 1 г бентонита) и железа ($\approx 0,3 \text{ мг/дм}^3$ из 1 г бентонита), выделяющихся в модельных системах, наиболее приближенных к условиям виноделия, способны повлиять на стабильность готовой продукции [10].

Список литературы

1. Гримм Р.Е. Минералогия глин / Р.Е. Гримм. – М.: Иностранная литература, 1959. – 454 с.

2. Гугушвили В.И. Асканская группа бентонитовых месторождений ГССР / В.И. Гугушвили, Т.А. Магулария, И.У. Швелидзе, В.Г. Гвахария, К.И. Омиадзе // Литология и полезные ископаемые. – 1987. – №3. – С. 71-87.
3. Болдырев А.И. Инфракрасные спектры минералов / А.И. Болдырев. – М.: Недра, 1976. – 199 с.
4. Толстенко Д.П. Методы исследования свойств бентонитов для их использования в виноделии / Д.П. Толстенко, О.В. Вяткина, Н.В. Толкачева, Д.С. Капитонов // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2006. – Т. 19 (58), №2. – С. 126-133.
5. Таланян О.Р. Модифицированные сорбенты для осветления сула и виноматериалов / О.Р. Таланян, В.Т. Христюк // Виноделие и виноградарство. – 2002. – №6. – С. 10–11.
6. Воюцкий С.С. Коллоидная химия / С.С. Воюцкий. – М.: Наука, 1969. – 367 с.
7. Булах А.Г. Минералогия с основами кристаллографии / А. Г. Булах. – М.: Недра, 1989. – 252 с.
8. Вяткина О.В. Природа кислотно-основной и каталитической активности монтмориллонита в водной среде / О.В. Вяткина, Е.Д. Першина, К.А. Каздобин // Украинский химический журнал. – 2006. Т.72, №7-8. – С. 19-24.
9. Тарасевич Ю.И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю.И. Тарасевич, Ф.Д. Овчаренко. – К.: Наукова думка, 1975. – 498 с.
10. Валуйко Г.Г. Технология виноградных вин / Г.Г. Валуйко. – Симферополь: Таврида, 2001. – 624 с.

Толстенко Д.П. Порівняльний аналіз іонообмінних властивостей бентонітів, використуваних у виноробстві / Д.П. Толстенко, О.В. Вяткіна // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 185-191.

У статті наведені результати дослідження динаміки виходу із структури виноробського набухлого і ненабухлого бентоніту обмінних катіонів Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} у воді і системах, що моделюють віноматеріали. Показано, що спирти і кислоти активують вихід обмінних катіонів у водну фазу. Встановлено, що концентрації іонів Ca^{2+} і Fe^{3+} , що виділяються в умовах, найбільш наближених до умов виноробства, здатні вплинути на стабільність готової продукції.

Ключові слова. бентоніт, обмінний катіон, набухання, динаміка виділення.

Tolstenko D.P. Comparative analysis of ion-exchange properties of bentonites, used in vinemaking / D.P. Tolstenko, O.V. Vyatkina // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 185-191.

In the article the results of research of dynamics of exit from the structure of vine-making swelled and unswelled bentonite of exchange cations of Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} , are resulted in water and systems, modelated wine materials. It is rotined that alcohols and acids activate the output of exchange cations in a water phase. It is set that the concentrations of ions of Ca^{2+} and Fe^{3+} , selected in terms, most close to the terms of the winemaking, are able to influence on stability of the prepared products.

Keywords. bentonit, exchange cation, swelling, dynamics of selection.

Поступила в редакцію 14.09.2011 г.