

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского  
Серия «Биология, химия». Том 19 (58). 2006. № 2. С. 126-133.

УДК 543.5:666.322:63.257.3

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ БЕНТОНИТОВ ПРИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИИ В ВИНОДЕЛИИ

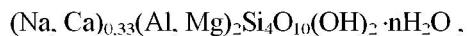
Толстенко Д.П., Вяткина О.В., Толкачева Н.В., Капитонов Д.С.

Одним из важнейших показателей качества винодельческой продукции является ее стабильность к помутнениям различного характера, в первую очередь, коллоидной природы.

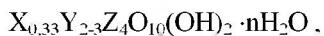
Для удаления биополимеров, вызывающих коллоидные помутнения виноградных вин используется достаточно большое количество как природных, так и синтетических соединений. Среди них одно из первых мест занимают бентониты.

Бентониты представляют собой природные минеральные вещества семейства глин, гидратированных силикатов алюминия, состоящие, главным образом, из монтмориллонита.

Название «монтмориллонит» относится к минералу с составом, приблизительно соответствующим формуле:



а также к группе минералов, образующихся в результате замещения и обладающих такой же структурой и свойствами. Состав всех минералов группы монтмориллонита можно выразить следующей формулой:



где X – взаимозамещаемые ионы, которыми могут быть Ca/2, Li, Na; Y=Al, Cr, Mg, Ni, Zn, Fe; Z = Al, Si [1].

Наличие тех или иных окрашенных катионов в составе минерала приводит к тому, что глины часто имеют зеленоватый, красноватый, синеватый или другой оттенок.

Механизм действия бентонита заключается в следующем:

Суспензия бентонита в воде образует коллоидную дисперсию, частицы которой, заряженные отрицательно, фиксируют коллоидные частицы белков, имеющие, при pH вина (2.5-3.5) преимущественно положительный заряд. При этом бентонитом фиксируются не только нативные белки, но и белки, специально внесенные в него для оклейки (желатины).

Впервые бентонит для обработки вина был предложен в США Сэйвелом [Saywell, цит. по 2]. К сожалению, в ходе дальнейших исследований специалисты в области энотехнологии уделяли основное внимание изучению различных аспектов практического

## **МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ БЕНТОНИТОВ**

---

применения этого способа обработки и практически не занимались теоретическими исследованиями процессов стабилизации вин бентонитом.

В результате в настоящее время разработана группа критериев оценки качества бентонита и его пригодности для применения в виноделии. Эти критерии легли в основу отраслевого стандарта ОСТ 18-49-71 «Бентониты для винодельческой промышленности», который до настоящего времени является основным нормативным документом для данной отрасли.

В ОСТ 18-49-71 нормируются следующие показатели:

1. Внешний вид и органолептическая характеристика;
2. Набухаемость;
3. pH водной суспензии;
4. Содержание веществ, растворимых в уксусной кислоте (суммарное содержание кальций, железо, мышьяк);
5. Тиксотропность и хлопьевиделяющая способность;
6. Степень адсорбции протеинов.

К сожалению, все вышеуказанные показатели носят лишь эмпирический характер и указывают всего лишь возможность применения образца бентонита. Они не дают информации ни о технологическом этапе, на котором следует применять данный бентонит, ни, тем более, об его дозе для обработки.

Одновременно с этим отечественный рынок в настоящее время заполнен бентонитами различного происхождения, производства и способа обработки.

Все это свидетельствует о необходимости разработки новых критериев и методов оценки качества бентонитов, используемых в винодельческой промышленности. Новые методы должны давать возможность не только оценивать пригодность бентонита к использованию, но и прогнозировать процессы обработки с их участием.

А так как обработка виноматериалов бентонитом носит преимущественно физико-химический характер, именно исследование физико-химических свойств бентонита и должно лечь в основу подобных методов.

Для используемых в виноделии бентонитов определяющим параметром пригодности является их сорбционная способность по отношению к различным классам веществ, которая в свою очередь определяет структурно-механические свойства данных материалов и эффективность их действия [3, 4]. При этом важно учитывать как отношение бентонитов к органическим компонентам обрабатываемых систем, также их ионообменную способность, и гидрофильтрность [5, 6].

Сорбционные свойства бентонитов зависят от фазового состава и структурных особенностей, наиболее полную информацию, о которых дают такие методы исследования как рентгенофазный анализ, термогравиметрия, инфракрасная спектроскопия [7 – 9].

Минеральный состав бентонитов, используемых в виноделии, обычно представлен монтмориллонитами различной степени чистоты. В качестве примесей встречаются кварц, слюды, кальцит, каолинит. Наличие подобных примесей, как правило, ухудшает качество материала.

Следует отметить, что в водных суспензиях монтмориллонитов одновременно возможна реализация экстра- и (или) интрамицеллярной структуры [10].

Мицеллы монтмориллонита представляют собой частицы коллоидальной величины, имеющие гельмгоцев двойной электрический слой и мозаичную поверхность, элементы которой, частично отвечают за способность к обмену катионами, а частично – реакционно-способным анионами. Поэтому, как и большинство сорбционных комплексов мицеллярного типа, монтмориллонит является амфотерным адсорбентом.

Адсорбенты с интрамицеллярной структурой, кроме вышеописанных свойств, могут иметь гомео- или гетерокапиллярную природу, для них также характерна межплоскостная сорбция.

Как правило, перед промышленным использованием, природное минеральное сырье проходит предварительную очистку и термическую, либо кислотную активацию, повышающую его качество. Механизм активации существенно влияет на структурные и сорбционные свойства бентонитов.

Известно, что на величину адсорбции полярных и неполярных веществ глинистыми минералами заметно влияют температура предварительного вакуумирования образцов.

Для природных бентонитов, их кальциевых и некоторых других форм наблюдается увеличение адсорбционной способности при повышении температуры вакуумирования с 50–70 до 150–200°. После 250–300° в результате необратимых изменений в пористой структуре природных сорбентов за счет спекания частиц [11] и действия других факторов адсорбция полярных веществ уменьшается.

Обработка глинистых минералов горячими кислотами приводит к резкому увеличению их каталитической, адсорбционной и отбеливающей способности [3]. Результаты химического анализа показывают, что при активации происходит растворение значительной части окислов магния, железа, алюминия, и за этот счет содержание аморфного  $\text{SiO}_2$  в образцах увеличивается.

Решающим для диагностики монтмориллонита является рентгеновское излучение.

Рентгенофазный анализ (РФА) основан на том, что исходя из отличия пространственной структуры кристалла от обычной дифракционной решетки, в ней вместо одного ряда отражающих точек, имеется огромное количество их параллельных рядов.

Анализ может быть произведен различными методами, из которых наиболее употребительны: метод вращения кристалла (Поляни), метод рентгеновского гониометра (Вейссенберга), метод порошка (Дебая) [1].

Существует рентгеновская методика количественного определения содержания монтмориллонита в смеси с другими глинистыми минералами. В целях диагностики рекомендуется использовать рефлекс 060 с относительной погрешностью 15% [13]. Для доказательства наличия в составе бентонита монтмориллонитовой фазы проводят этиленгликоловый тест [14]. Присутствие монтмориллонитового минерала устанавливают по смещению базального рефлекса 001 с 14 до 17,5 Å и появлению рефлексов 001, более высоких порядков.

С помощью метода рентгенографии, следя за изменением данного базального отражения в процессе адсорбции, можно точно сказать о количестве молекулярных слоев адсорбата, связанных с поверхностью минерала и сделать определенные выводы о структуре поверхностной фазы. По данным рентгенофазного анализа также можно установить вид предварительной активации минерала [3.6].

Очень показательны дифференциальные кривые термогравиметрического анализа (ДТГА), характер которых в ряде случаев позволяет определить как количество связанной воды в структуре, так и наличие примесей каолинита и других смектитов, а также качественный состав катионов, входящих в обменный комплекс бентонита [3. 9].

В этом методе регистрируют разность температур нагреваемого образца и стандарта, устойчивого при нагревании. При фазовых переходах химических превращениях температура образца вследствие выделения или поглощения теплоты соответственно повышается или понижается. Эти изменения температуры регистрируются на кривой ДТГА. Регистрируются экзотермические и эндотермические эффекты, вызываемые дегидратацией, окислением, разложением или полиморфным превращением, а также плавлением, происходящим при  $T \sim 1000^{\circ}\text{C}$ .

Для идентификации минерала по кривым ДТГА предложен дополнительный параметр, равный интервалу между температурой последнего эндотермического и первого экзотермического эффектов, т. е. Между температурой дегидроксилигации и температурой образования новой кристаллической фазы. По этому параметру монтмориллонит существенно отличается от других глинистых минералов.

Применение инфракрасной (ИК)-спектроскопии для изучения бентонитов позволяет одновременно регистрировать полосы адсорбированной воды, основных элементов структуры бентонита и обменных катионов, что, безусловно, расширяет возможности этого метода для выяснения механизма взаимодействия адсорбат – адсорбент [14 – 16]. Анализ ИК-спектра, также позволяет определить вид активации бентонита [3].

Важной характеристикой бентонитов также являются их кислотно-основные свойства. Метод потенциометрического титрования, предложенный Гриссбахом, позволяет достаточно плотно охарактеризовать ионообменник [10, 17]. Полученные кривые титрования дают возможность охарактеризовать бентонит, с одной стороны, по его емкости и, с другой стороны по кислотности и тем самым оценить рабочий интервал и буферную способность обменника.

Целью данного исследования является проверка возможности использования предлагаемых методик в оценке качества бентонита, для этого нами был проведен анализ свойств 2 образцов коммерческого бентонита различного происхождения:

1. «Винобент»;
2. «Бентонит Супер».

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Стандартные анализы проводились согласно методикам, представленным в ОСТ 18-49-71.

Для уточнения минерального состава исследуемого бентонита был проведен рентгенофазный анализ (РФА) исходных образцов, без предварительной обработки методом порошка (Дебая). Изучения фазового состава минерала приводили на порошковом дифрактометре ДРОН 3.0 (Си К<sub>α1</sub>-излучение (32/12/300 см/с)) с последующим сравнением рентгенограмм со стандартами.

Для доказательства наличия в составе минерала проводили этиленгликоловый тест. Подготовленный воздушно-сухой образец обильно смачивали этиленгликolem (насыщение проводилось в течении 1 сут.), излишняя жидкость удалялась фильтровальной бумагой и проводилась съемка образца на дифрактометре.

ИК-спектроскопический анализ бентонитов проводили на Specord-75 IR методом таблетирования с оптически чистым KBr в диапазоне  $\nu$  от 4000 до 400 см<sup>-1</sup>.

## **РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Результаты, полученные при проведении анализов по стандартным методикам, представлены в таблице 1.

Из полученных данных следует, что представленные образцы достаточно близки по своим свойствам, и, как следствие, должны оказывать сходное оклеивающее действие. Однако практические исследования показали существенные отличия в эффективности этих двух образцов.

Отсюда можно сделать вывод, что стандартные методики не дают полной картины о составе и технологических свойствах бентонитов.

Для уточнения состава и свойств исследуемых образцов нами были проведены рентгенофазные и ИК-спектроскопические исследования.

Результаты рентгенофазного анализа исследуемых бентонитов указаны в таблице 2.

РФА показал, что анализируемый «Винобент» полиминерален, тогда как «Бентонит Супер» представляет собой практически чистый монтмориллонит с небольшими примесями кварца.

Этиленгликоловый тест подтвердил наличие монтмориллонита в обоих образцах.

Из приведенных данных, также можно заключить, что «Бентонит Супер» предварительно прошел термическую активацию, т.к. у монтмориллонита основной рефлекс (001) смещен в более низкую область, притом, что содержание Ca в нем в 2 раза больше, чем в «Винобенте». Аналогичный вывод по рентгенограмме «Винобента» сделать затруднительно. Однако полученные ИК-спектры образцов подтверждают предположение об их термической активации.

Данные, полученные при анализе ИК-спектров, сведены в таблице 3.

В ИК-спектрах минералов монтмориллонитовой группы полосы поглощения с максимумами 440, 470, 1040, 1045 – обусловлены колебаниями Si–O связей; 525 – Si–O–Al; полосы 890 и 830 колебаниями O–H– Al. Валентные колебания OH-групп проявляются в виде полос поглощения в областях 1600–3200 и 3200–4000 см<sup>-1</sup> [ 14, 18].

Анализ ИК-спектров обоих образцов показал наличие высокочастотных максимум 3686, 3675 см<sup>-1</sup>, которые обладают заметным дихроизмом, а основная полоса смещается с 3630 до 3645, 3640 см<sup>-1</sup>, соответственно, что характерно как для термически обработанных

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ БЕНТОНИТОВ

---

образцов и может являться следствием частичной миграции обменных катионов  $\text{Ca}^{2+}$  в вакантные октаэдрические позиции структуры минерала.

**Таблица 1.**

**Результаты исследования образцов согласно ОСТ 18-49-71**

№	Наименование показателей	Норма по ОСТ 18-49-71	Винобент	Бентонит Супер
1	Внешний вид	Мелкая крупка с размером частиц не более 10 мм или порошок с серовато-желтоватым или другим оттенком	Порошок светло-серого цвета	белый мелкодисперсный порошок
2	Органолептическая проба	Без запаха и вкуса	Без запаха и вкуса	Без запаха и вкуса
3	Влажность, %	5-10	6,7	10
4	pH водной суспензии	Не более 9	9,2	9,4
5	Набухаемость, %	Не менее 80	99	98
6	Вещества, растворимые в 10% уксусной кислоте, г/100 г	Не более 5	2,4	1,28
7	Содержание кальция в уксуснокислой выпяжке, мг/100 г	Не более 60	114	380
8	Содержание железа в уксуснокислой выпяжке, мг/100 г	Не более 80	3,4	4,25
9	Щелочность, в $\text{cm}^3$ 0,1Н раствора $\text{H}_2\text{SO}_4$ , на 100 г бентонита	30-40	36,5	40
10	Содержание песка и грубодисперсных примесей, %	Не более 4	3,5	5,1
11	Тиксотропность и отстой водной суспензии	10% водная суспензия при перемешивании должна образовывать однородную жидкотекущую массу-золь, которая при состоянии в покое застуживает, превращается в гель, выделяя на поверхности не более 1% воды (отстой) по объему	золь образуется, гель образуется, отстой воды 0,7 %	золь образуется, гель образуется, отстой воды 0%
12	Хлопьевыделяющая способность суспензии под влиянием кислоты	5% водная суспензия бентонита при добавлении винной кислоты до pH=3 должна образовывать быстрооседающие хлопья	Слабая, через сутки осветленная часть 30 %	образуются быстрооседающие хлопья
13	Адсорбция белков, %	не менее 25	более 25	32,7

Установленные различия в фазовом составе и определенный тип активации образцов бентонитов могут оказывать существенное влияние на их адсорбционные и структурно-механические свойства, что в свою очередь будет отражаться на их технологических показателях.

**Фазовый состав бентонитов**

«Винобент»		«Бентонит Супер»	
минерал	d, Å	минерал	d, Å
монтмориллонит	14,5; 4,4; 2,54	Монтмориллонит	13,6; 4,36; 2,48
кварц	4,26; 3,31; 1,45	Кварц	4,2; 1,48
слюда	9,7; 2,5	—	—
кальцит	3,03; 2,97	—	—

**Таблица 3.**  
**Положение полос поглощения в ИК-спектрах исследуемых бентонитов**

Бентонит	Интервал частот ( $\text{см}^{-1}$ )				
	400-700	700-1000	1000-1600	1600-3200	3200-4000
«Винобент»	470 525	890	1040 1430	1640 2300	3645 3686
«Бентонит Супер»	440	770 830	1045 1400	1620 2330 2890	3640 3675

Поэтому для более полной характеристики практически важных свойств бентонитов наряду с проведенными исследованиями также необходим их общий химический анализ, определение состава группы обменных катионов, полной обменной емкости и количества свободных кислотных и основных центров.

### **ВЫВОДЫ**

Таким образом, использование наряду со стандартными методами оценки качества таких дополнительных методов как РФА, ДТГА, ИК - спектроскопия, потенциометрическое титрование позволяет не только оптимизировать отбор коммерческого бентонитового сырья, но и повысит эффективность его использования в технологических схемах обработки виноматериалов.

### **Список литературы**

1. Булах А.Г. Минералогия с основами кристаллографии. М.: Недра, 1989. – С. 239-252.
2. Теория и практика виноделия. Т.4 / Ж.Рибера-Гайон, Э.Пейно, П.Рибера-Гайон, П.Сюдро. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. – 416 с.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ БЕНТОНИТОВ

---

3. Тарасевич Ю.П., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. К.: Наукова думка, 1975.-352 с.
4. Третинник В.Ю., Крутлицкий Н.Н., Пархоменко В.В. Изучение роли ионообменных и адсорбционных процессов при пептизации водных дисперсий монтмориллонита натриевыми солями органических кислот // Коллоидный журнал.-1974. – Т. 36. № 6. – С.1107-1112.
5. Сало Д.П., Овчаренко Ф.Д., Крутлицкий Н.Н. Высокодисперсные минералы в фармации и медицине. К. Наукова думка,1969. – 224 с.
6. Мурсандов У.. Норматов И.Ш. Применение бентонитовых глин для умягчения природных вод // Химия и технология воды. – 2003. – Т.25, №5. – С. 497-501.
7. Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: смектиты, смешаннослойные образования. – М.: Наука, 1990. – 214 с.
8. Запуцкий А. А., Бабанин В.Ф., Седымов Н.А. Диагностика соединений в почвенно-минеральных объектах // Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47. № 6. – С.49-53.
9. Ферсман А.Е. Очерки по минералогии и геохимии. – М.: Наука, 1977. – 192 с
10. Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена / Под ред. В. В. Имутова М. Иностр. Лит. 1963. – 499 с.
11. Тарасевич Ю.П., Климова Г.М. Применение природных сорбентов в технологии очистки пластовых вод газовых месторождений // Химия и технология воды. – 2002. – Т. 24. №5. – С. 481-490.
12. Рентгенография основных типов породообразующих минералов / Под ред. Франк-Каменецкого. - Л: Недра, 1983. –359 с.
13. Беззубов В.М., Кринари Г.А., Эйриш М.В. Рентгенография минерального сырья. – Воронеж: Изд-во Воронеж ун-та, 1979. – С.57-60.
14. Тарасевич Ю.И. Определение ИК спектров глинистых минералов и адсорбированных на них веществ // Украинский химический журнал. – 1968. – Т. 34. №5. – С. 439-446.
15. Тарасевич Ю.И.,Радул Н.М., Овчаренко Ф.Д. Исследование адсорбции н-пропилового спирта на монтмориллоните методом ИК-спектроскопии // Коллоидный журнал. – 1968. – Т. 30. № 1. – С. 137-143.
16. Варфоломеева Е.К., Зоддай И.К. Изучение особенностей монтмориллонита поливиниловым спиртом методом ИК-спектроскопии // Коллоидный журнал. – 1974. – Т. 36, № 6. – С. 1041-1045.
17. Васильев Н.Г., Ускова Е.Т. Интерпретация кривых потенциометрического титрования кислых форм каолинита // Коллоидный журнал. – 1972. – Т. 34. №2. – С.176-179.
18. Болдырев А. И. Инфракрасные спектры минералов.-М: Недра, 1976. – 199 с.

Поступила в редакцию 01.03.2006 г.