ETUDE DES PHENOMENES D'ECHANGE LORS DE L'EMPLOI DES BENTONITES ŒNOLOGIQUES I. — LES ECHANGES DE SODIUM ET DE PROLINE

O. COLAGRANDE, F. GRISELLI et A.A. DEL RE,
Institut des Industries Agricoles et de Chimie Agricole,
Université Catholique du Sacré-Cœur, Piacenza (Italie).

INTRODUCTION

L'usage œnologique de la bentonite en tant que déprotéinisant est très répandu. On sait que cette substance clarifiante modifie l'équilibre chimique des vins par phénomènes d'échange et d'adsorption.

On trouve dans la littérature beaucoup de résultats de nombreuses recherches sur les conditions pratiques d'emploi des bentonites ; cependant, les connaissances du mécanisme d'action sont rares et souvent contradictoires.

Il est évident que le fait de prévoir la valeur d'emploi des bentonites, en œnologie, ne peut être obtenu que par la connaissance quantitative des équilibres chimiques et physico-chimiques mis en jeu. Aussi, il nous a paru opportun d'abandonner les travaux empiriques pour étudier tout d'abord le cas de systèmes simples, de composition semblable à celle du vin, en supposant, bien entendu, les mêmes lois valables tant dans ces systèmes simples que dans les systèmes naturels.

Dans ce but, nous avons travaillé sur une solution hydroalcoolique contenant 10 p. 100 d'éthanol, à pH $\simeq$ 3, et contenant du sodium et (ou) de la proline à des teneurs voisines de celles des vins.

Le but de ce premier travail est essentiellement d'étudier si les aminoacides contenus dans le vin sont susceptibles d'être adsorbés et échangés en tant que cations en présence de bentonite.

Les phénomènes d'échange terre-solutions, dans le cas de systèmes simples sont étudiés au moyen d'équations basées soit sur l'équation différentielle de POISSON-BOLTZMANN, à double couche électrique (ERIKSSON 1952, BOLT 1955) soit sur la loi d'action de masse, corrigée

par les facteurs convenables (GAINES et THOMAS 1953, TURNER et **al.** 1963) ; selon cette loi, nous avons établi une équation qui s'est révélée valable dans le cas du système étudié.

MATERIEL ET METHODES

Bentonite.

On utilise une bentonite commerciale, originaire de la région de Mondaino (Pesaro) ; son analyse minérale a été effectuée par procédé spectographique (FONTANA et ALFIERI 1961) ; pour la détermination de la surface spécifique, nous avons utilisé le système de HAUL et DUMBGEN (1964) ; la détermination du pH et de l'humidité ont été réalisés suivant les méthodes de NAUDET et PERROT (1957) ; la capacité totale d'échange a été déterminée selon le procédé de CANTINO (1944) ; les cations échangeables ont été déplacés par l'acétate d'ammonium selon la méthode de SCHOLLENBERGER et SIMON (1945) et dosés par spectrophotométrie d'absorption atomique. Les caractéristiques chimiques et physico-chimiques de la bentonite utilisée sont rassemblées dans le tableau I.

Les essais sont effectués sur des solutions hydro-alcooliques contenant 10 p. 100 d'éthanol ainsi que des quantités de sodium (Na^+) — ajouté sous forme de NaCl — et d'ions (H^+) — ajoutés sous forme de HCl — égales aux valeurs (Na_0^+) et (H_0^+) indiquées dans le tableau II.

Certaines solutions sont tamponnées en ajoutant 3,405. 10^{-3} moles par litre d'acide tartrique et 2. 10^{-3} moles par litre de NaOH.

Le pH, les concentrations en sodium et en proline, ont été déterminés dans les solutions préparées, avant addition de bentonite.

A des quantités aliquotes de solutions ainsi préparées, on ajoute des teneurs calculées de bentonite séchée sur P_2O_5 ; on laisse en contact pendant une nuit à température ambiante.

Les suspensions sont ensuite centrifugées ; dans le surnageant on dose (Na^+) et on détermine le pH ; dans le culot de centrifugation, lavé à plusieurs reprises par un mélange d'eau et d'alcool éthylique (9 : 1, v/v) ajusté à pH 3 avec HCl, on dose l'azote total par la méthode de KJELDHAL afin de déterminer la teneur en proline échangée.

Matériel.

Spectrophotomètre d'absorption atomique UNICAM SP 90.

TABLEAU I

Caractéristiques de la bentonite utilisée

1) Composition chimique	g pour 100
Perte au feu (1000 °C)	8,20
Si	27,61
Al	9,18
Fe	2,76
Ti	0,16
Ca	1,83
Mg	2,87
Na	2,30
K	0,95
Mn	traces

2) Cations échangeables	g pour 100
Na	2,30
K	0,18
Ca	0,44
Mg	0,10
Cu	traces
Zn	traces
Fe	traces

3) Caractéristiques physico-chimiques	
pH	9,6
Humidité (p. 100)	12,9
Capacité totale d'échange (méq. p. 100)	105,0
Surface spécifique (m^2 par g)	43,0
Porosité totale (cm^3 par g)	0.175
Surface totale des pores (m^2 par g)	59,0
Diamètre de la maille élémentaire (angströms)	18,0

pH mètre CORNING modèle 12.

Planimètre STROHLEIN (DP Pet.).

RESULTATS

Les symboles et les abréviations utilisés par la suite sont les suivants :

(H_0^+)	activité initiale en ions hydrogène
(H^+)	activité en ions hydrogène après échange
(Hbent)	activité en ions hydrogène échangés
(Na_0^+)	concentration initiale en sodium
(Na^+)	concentration en sodium après échange
(Nabent)	concentration en sodium de la bentonite après échange
(Tar_0)	concentration initiale en acide tartrique
(Tar^{--})	concentration en acide tartrique dissocié
(Cat^+)	concentration en cations monovalents échangés avec Na^+
(Cat^{++})	concentration en cations bivalents échangés avec Na^+
(Pro^+)	concentration en proline sous forme zwitterions en solution
(Probent)	concentration en proline sous forme ionique échangée

Les parenthèses ( ) indiquent l'activité dans le cas des ions H^+ et la concentration dans le cas des autres substances. Etant donné que la force ionique est inférieure à $5.\ 10^{-3}$ nous pouvons assimiler les concentrations aux activités.

Echange du sodium en fonction du pH.

Dans la solution hydroalcoolique à 10 p. 100 contenant la teneur initiale (Na_0^+) de sodium, ajustée au pH convenable par addition de HCl 0,1 N, on mesure l'échange réalisé, pour des additions croissantes de bentonite ; celui-ci s'écrit de la façon suivante :

$$Nabent + H^+ \rightleftharpoons Hbent + Na^+$$

Si l'on suppose que la concentration en ions hydrogène échangés (Hbent) est égale à la diminution des ions hydrogène en solution on peut écrire :

$$Hbent = (H_0^+) - (H^+)$$

Le même échange est mesuré en solution tamponnée par le mélange

TABLEAU II

Echange Na/bentonite en fonction du pH

Bentonite (g par l)	(Na_0+). 10^4 (moles par l)	(H_0+). 10^4 (moles par l)	(Na+). 10^1 (moles par l)	(H+). 10^1 (moles par l)
0,000	11,5	9,122	11,5	9,122
0,500			15,1	3,802
0,750			16,5	1,906
1,000			17,6	1,150
0,000	12,2	9,661	12,2	9,661
0,300			14,6	6,531
0,400			15,3	5,559
0,500			16,1	4,486
1,000			19,3	1,123
1,200			20,3	0,371
1,300			20,7	0,172
1,400			21,1	0,056
0,000	12,2	9,334	12,2	9,334
0,503			16,1	4.571
0,504			16,1	4,678
0,611			16,8	3,802
0,720			17,5	2,884
0,898			18,7	1,950
1,010			19,3	1,479
1,019			19,4	1,445
0,000	15,4	6,761	15,4	6,761
0,500			18,7	3,020
0,598			19,1	2,344
0,699			19,9	1,950
0,799			20,5	1,585
1,002			20,9	0,851
1,208			21,6	0,178
0,000 (*)	14,7 (*)	6,430 (*)	14,7	6,430
0,100 (*)			15,3	5,650
0,250 (*)			16,4	5,110
0,500			18,3	4,250
0,750			20,2	3,920
1,500			26,2	2,550

(*) solution tamponnée par $3{,}405.10^{-3}$ moles d'acide tartrique par litre et $1{,}47.10^{-3}$ moles de NaOH par litre.

acide tartrique - tartrate de sodium. Dans ce cas, la valeur de (Hbent), compte tenu du fait que de faibles quantités d'autres cations sont échangés en plus du sodium, est calculée de la façon suivante :

$$(Tar^{--}) = (Na^{+}) + (Cat^{+}) + 2\,(Cat^{++}) + (H^{+})$$

Si l'on suppose : $(Cat^{+}) + (Cat^{++}) = (Cat)$

On a alors : $(Cat) = (Tar^{--}) - (Na^{+}) - (H^{+})$

Si l'on ajoute de la bentonite à une solution contenant H^{+} et Na^{+} comme seuls cations, on aura :

$$(Nabent) + (H^{+}) \rightleftarrows (Hbent) + (Na^{+})$$

$$(Catbent) + (H^{+}) \rightleftarrows (Hbent) + (Cat)$$

Si l'on suppose qu'au passage en solution d'une certaine teneur en ions sodium ($[Na^{+}] - [Na_0^{+}]$) et d'autres cations ([Cat]) une teneur équivalente en ions hydrogène ([Hbent]) est équilibrée par la bentonite, ont peut écrire :

$$(Hbent) = (Na^{+}) - (Na_0^{+}) + (Cat)$$

En remplaçant (Cat) par sa valeur on obtient :

$$(Hbent) = (Tar^{--}) - (Na_0^{+}) - (H^{+}) \qquad (1)$$

Dans le cas de l'équilibre de la première dissociation de l'acide tartrique on peut écrire :

$$K = \frac{(H^{+})\ (Tar^{--})}{[(Tar_0) - (Tar^{--})]}$$

Le Handbook of Chemistry and Physics (Ed. 1962) donne comme valeur de K $1{,}04 \cdot 10^{-3}$

On tire donc aisément la valeur de (Tar^{--}) :

$$(Tar^{--}) = \frac{(Tar_0)\ K}{[(H^{+}) + K]} \qquad (2)$$

Et donc :

$$(Hbent) = \frac{(Tar_0)\ K}{[(H^{+}) + K]} - (Na_0^{+}) - (H^{+}) \qquad (3)$$

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II.

La représentation graphique des valeurs du rapport (H^{+}) sur (Hbent)

en fonction de celles du rapport (Na^+) sur (Nabent) permet d'obtenir une droite (fig. 1) dont l'équation est l'équation (4) suivante et de coefficient de corrélation égal à 0,997 avec 26 degrés de liberté).

$$\frac{(Na^+)}{(Nabent)} = k \frac{(H^+)}{(Hbent)} + k_0 \qquad (4)$$

où $k = 9{,}738$ et $k_0 = 4{,}224$

ISVV

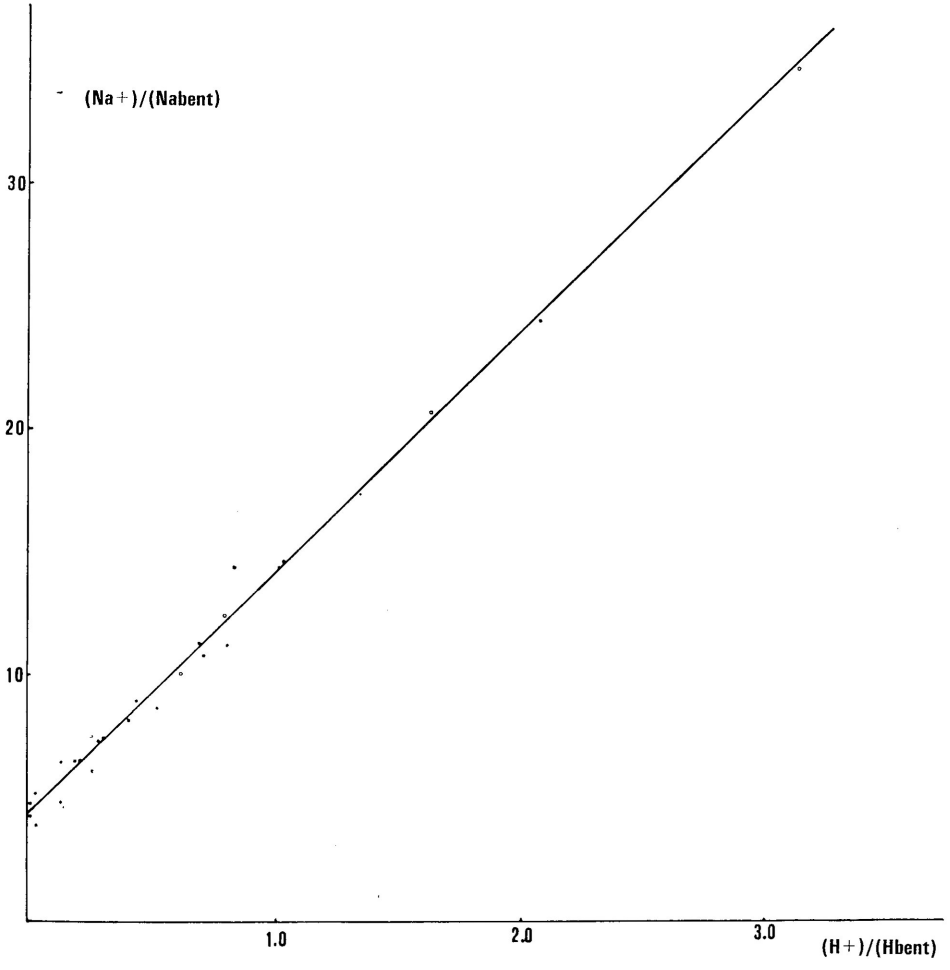


Fig. 1. — Représentation graphique de l'équation (4).

Echange de proline et de sodium en fonction du pH.

Si l'on suppose l'équation (4) encore valable dans le cas de substances organiques telles que les aminoacides et les peptides, on peut écrire l'équation suivante :

$$\frac{(Na^+)}{(Nabent)} = k' \frac{(Or^+)}{(Orbent)} + k'_0 \qquad (5)$$

dans laquelle (Orbent) est la concentration en substance organique échangée avec la bentonite et (Or^+) la teneur en substance organique présente en solution à l'équilibre.

En multipliant les deux membres de l'équation (5) par le rapport (Orbent) sur (Or^+) on obtient :

$$\frac{(Na^+)\ (Orbent)}{(Nabent)\ (Or^+)} = k' + k'_0 \frac{(Orbent)}{(Or^+)}$$

D'où on tire :

$$k' = \frac{(Na^+)\ (Orbent)}{(Nabent)\ (Or^+)} - k'_0 \frac{(Orbent)}{(Or^+)}$$

qui est l'expression de la loi d'action de masse (corrigée par le facteur convenable) dans le cas de l'échange :

$$Nabent + Or^+ \rightleftharpoons Na^+ + Orbent$$

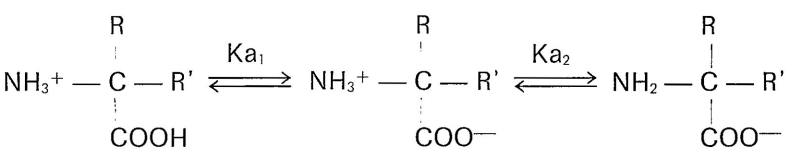
Si on développe l'équation (4) de la même manière, on obtient :

$$k = \frac{(Na^+)\ (Hbent)}{(H^+)\ (Nabent)} - k_0 \frac{(Hbent)}{(H^+)}$$

A partir des équations (4) et (5) on obtient, par simple substitution :

$$\frac{(H^+)}{(Hbent)} = \frac{k'}{k} \cdot \frac{(Or^+)}{(Orbent)} + \frac{k'_0 - k_0}{k}$$

Les précédentes équations impliquent le fait que la substance organique est échangée sous forme cationique ; selon le pH de la solution, on pourra avoir diverses formes en présence selon les équilibres suivants, schématisés dans le cas d'un quelconque aminoacide :



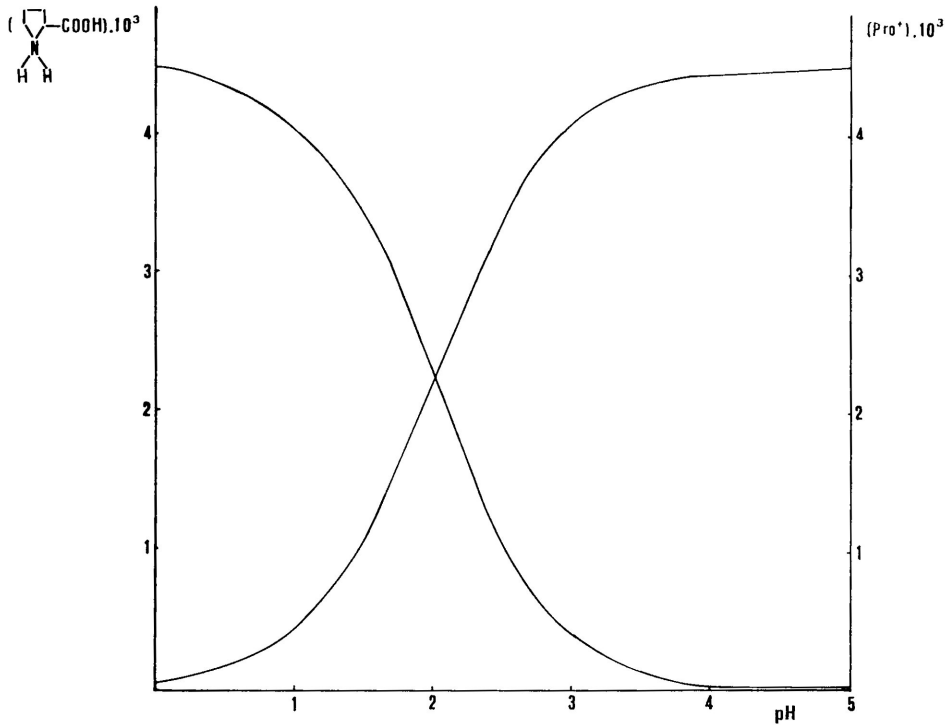


Fig. 2. — Répartition des différentes formes de proline en fonction du pH.

Connaissant les constantes Ka_1 et Ka_2 on peut en déduire, pour un pH donné, les concentrations de toutes les formes présentes.

Le graphique relatif à la proline dans l'intervalle de pH 1 à 5 est représenté par la figure 2.

Dans la solution hydroalcoolique à 10 p. 100 ayant une teneur donnée en proline et ajustée à un pH déterminé par addition de HCl 0,1 N, on a mesuré l'échange suivant, dans le cas d'additions croissantes de bentonite :

$$\text{Nabent} + \text{Pro}^+ \rightleftharpoons \text{Probent} + \text{Na}^+$$

La détermination de (Probent) a été effectuée à un pH où la proline était présente, en solution, presque exclusivement sous forme ionique.

En représentant graphiquement les valeurs du rapport (Pro^+) sur (Probent) en fonction de celles du rapport (H^+) sur (Hbent) on obtient

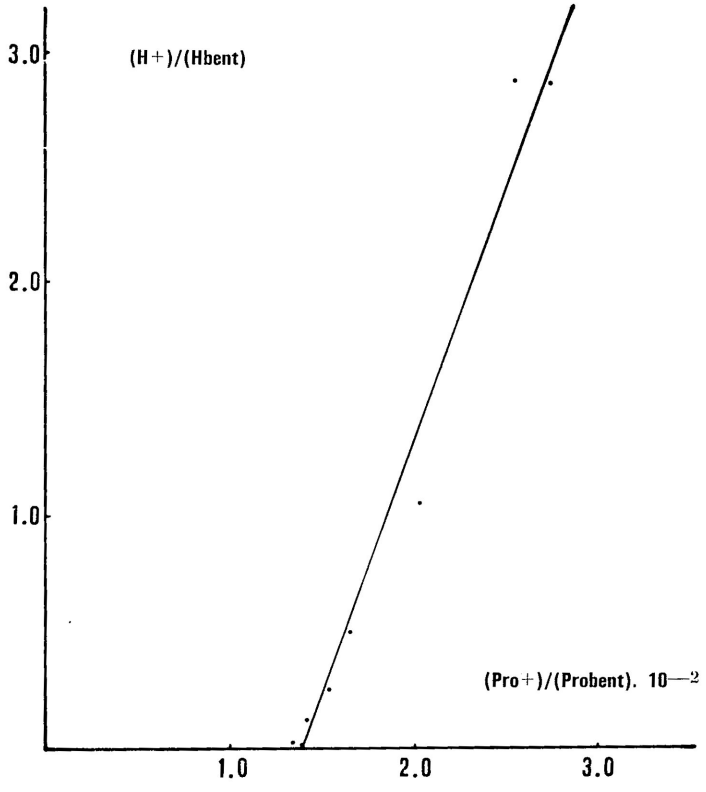


Fig. 3. — Représentation graphique de l'équation (7).

une droite d'équation (7) (figure 3) dont le coefficient de corrélation est égal à 0,988 (avec 6 degrés de liberté).

$$\frac{(H^+)}{(Hbent)} = \frac{\frac{k'}{k} \cdot (Pro^+)}{(Probent)} + \frac{k'_0 - k_0}{k} \qquad (7)$$

où $\frac{k'}{k} = 0{,}224$ et $\frac{k'_0 - k_0}{k} = -3{,}16$

Dans le tableau III nous avons résumé les données expérimentales utilisées ainsi que les valeurs recalculées de (Probent) dans l'équation (7) ; ces valeurs, expérimentales et théoriques, sont reportées sur la figure 4.

TABLEAU III

Echange proline/Na^+ en fonction du pH : Valeurs expérimentales et valeurs calculées de (Probent)

Bentonite (g par l)	$(H^+).\ 10^4$ (moles par l)	$(Pro_0).\ 10^3$ (moles par l)	(Probent). 10^5 expérimental (moles par l)	(Probent). 10^5 calculé (moles par l)
0,00	6,614	4,497	—	—
0,25	4,908		1,63	1,66
0,25	4,908		1,77	1,66
0,50	3,394		2,20	2,38
0,75	1,788		2,70	2,74
1,00	1,329		2,90	2,93
1,25	0,677		3,10	3,06
1,50	0,035		3,15	3,17
1,50	0,035		3,30	3,17

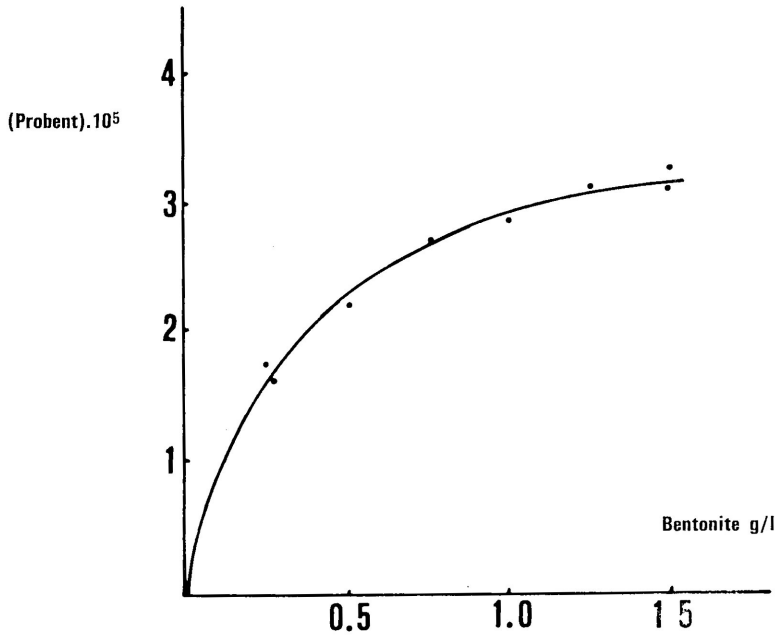


Fig. 4. — Quantité de proline échangée en fonction de la quantité de bentonite ajoutée.

TABLEAU IV

Echange Na/proline en fonction du pH : Valeurs expérimentales et calculées de (Na^+)

Bentonite (g par l)	$(Na^+).\ 10^4$ expérimentale (moles par l)	$(Na^+).\ 10^4$ calculée (moles par l)
0,10	15,4	15,1
0,25	16,4	16,3
0,50	17,9	18,0
0,75	19,4	19,6
1,00	21,5	20,9
1,25	22,7	22,6
1,50	23,8	23,8

TABLEAU V

Echange Na/proline en fonction du pH solution tamponnée ; valeurs expérimentales et calculées de (Na^+)

Bentonite (g par l)	$(H^+).\ 10^4$ (moles par l)	$(Na^+).\ 10^4$ expérimentale (moles par l)	$(Na^+).\ 10^4$ calculée (moles par l)
0,00	8,130	21,8	—
0,10	7,765	23,0	22,8
0,50	6,761	26,3	25,9
0,75	5,180	28,4	27,8
1,00	5,500	29,5	29,6
1,25	5,250	32,6	31,5

(*) solution tamponnée par addition de $5{,}354.10^{-3}$ moles d'acide tartrique par litre et de $2{,}10^{-3}$ moles de NaOH par litre.

Dans le tableau IV nous avons rassemblé les valeurs expérimentales de (Na^+) ainsi que les valeurs théoriques calculées selon l'équation (5). On obtient aisément k' et k'_0 à partir des valeurs déjà calculées expérimentalement de k, k_0, $\frac{k'_0 - k_0}{k}$ et de $\frac{k'}{k}$.

Nous avons finalement mesuré l'échange (Na^+) sur (Proline) en fonction du pH, en solution tamponnée par le mélange acide tartrique - tartrate de sodium.

Dans le tableau V nous avons rassemblé les valeurs expérimentales de (H^+) et de (Na^+) ainsi que celles de sodium recalculées selon les équations (1), (3) et (4).

CONCLUSIONS

Les équations (4), (5) et (7) utilisées dans le calcul des équilibres décrivent, avec une bonne approximation, aussi bien les phénomènes d'échange Na^+ - bentonite que proline - bentonite, comme le montre la correspondance entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées.

Ces équations, basées sur la loi d'action de masse, permettent d'affirmer que la proline, dans les conditions expérimentales utilisées, est échangée sous forme cationique. Cependant, les essais effectués pour interpréter les diminutions de telles substances organiques selon les équations de FREUNDLICH (1926) et de LANGMUIR (1916) ont donné des résultats négatifs.

Nous nous proposons donc de continuer cette étude au moyen de systèmes plus complexes et donc plus proches du vin.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BOLT G.H., 1955. Ion adsorption by clays. **Soil Sci., 79,** 267-276.

CANTINO E.C., 1944. Determination of the exchange capacity of soils. **Soil Sci., 57,** 399-404.

ERIKSSON E., 1952. Cation exchange equilibria on clay minerals. **Soil Sci., 74,** 103-113.

FONTANA P. et ALFIERI L., 1961. Determinazione spettrografica di microelementi in terreni della provincia di Piacenza. **Ann. Fac. Agrar. Univ.**

Catt. S. Cuore (Piacenza), **1,** 53-57.

FREUNDLICH M., 1926. **Capillary and Colloid Chemistry.** Dutton Ed., New York.

GAINES G.L. et THOMAS H.C., 1953. Adsorption studies clay minerals. II-A formation of the thermodynamics of exchange adsorption. **J. Chem. Physics, 21,** 714-718.

HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS, 1962. Chemical Rubber Publishing C° ed., Cleveland, Ohio (U.S.A.).

HAUL R. et DUMBGEN G., 1964. Metodo semplificato per la misurazione delle grandezze di superficie mediante adsorbimento di gas. **Lab. Sci.** (Milano), **12,** 73-82.

LANGMUIR I., 1916. **J. Am. Chem. Soc., 38,** 2221.

NAUDET M. et PERROT M.J., 1957. **Rev. Franc. Corps Gras, 4,** 549-551.

SCHOLLENBERGER C.J. et SIMON R.H., 1945. Determinatoin of exchangeable bases in soils, NH_4O. Ac. Method, **Soil Sci, 59,** 13-24.

TURNER R.C., NICHOL W.E. et BRYDON J.E., 1963. A study of the potential : three concerning actions responsible for the magnitude of the lime potential. **Soil Sci., 95,** 186-191.