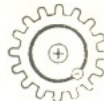


QUIMICA INDUSTRIAL

PUBLICACION CIENTIFICA TECNICA E INFORMATIVA DE LA
ASOCIACION DE QUIMICOS INDUSTRIALES DEL URUGUAY

AÑO XI — VOL. IV
NUM. 2



ABRIL - JUNIO
1958

COMISION DE REVISTA

Director-Redactor Responsable:
Quím. Ind. LUIS C. NEIROTTI

Administrador:

Quím. Ind. OMAR J. ROSSELLI

Cuerpo de Redacción:

Q. Ind. TOMAS BENSE
Q. Ind. ROBERTO DELL'ACQUA
Q. Ind. WALTER DIBARBOURE
Q. Ind. FRANCISCO A. OLIVERA

Secretario:

Sr. WALTER SUAREZ

Colaboran en este número:

Q. Ind. REMIGIO D. GABIN
Q. Ind. ELBIO C. GESTO
Q. Ind. HECTOR IBARLUCEA
Q. Ind. JOSE STORACE
Q. Ind. EDUARDO P. MOURE
Q. Ind. B. ADOLFO LANDAU
Q. Ind. HEBER FREIRIA
Q. Ind. RAUL SCHWARTZMANN

Dirección y Administración:

Avda. AGRACIADA 1464 - Piso 13
Montevideo - Uruguay

SUMARIO

Autoridades	Pág. 50
EDITORIAL	" 51

SECCION CONMEMORATIVA

MENSAJES RECIBIDOS CON MOTIVO DEL XL ANIVERSARIO DE LA PROFESION, Y DEL XXV ANIVERSARIO DE LA ASOCIACION	" 53
EVOLUCION DE LA ENSEÑANZA DE LA QUIMICA INDUSTRIAL EN EL URUGUAY	" 60

SECCION GREMIAL

LA ASOCIACION DE QUIMICOS INDUSTRIALES DEL DEL URUGUAY. — Su fundación y sus primeros años	" 70
CENSO PROFESIONAL. — Primeras Cifras	" 72

SECCION CIENTIFICA

ASPECTOS MODERNOS DE LUBRICACION. — Quím. Ind. Remigio D. Gabin	" 76
EXAMEN DE CLINKER PARA CEMENTO PORTLAND POR DIFRACCION DE RAYOS X. — Quím. Ind. Carlos R. Piriz Mac-Coll, Bach. Luis A. Escarcena	" 86
DETERMINACION DE SACAROSA EN REMOLACHA AZUCARERA. — Quím. Inds. Francisco J. Pecci y Darío L. Rizzo	" 97
ESTADO ACTUAL DE EMPLEO DE LAS RESINAS INTERCAMBIADORAS DE IONES EN ENOLOGIA. — C. R. Cano Marotta	" 105
CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA DETERMINACION DE SULFATOS POR EL METODO DEL CROMATO. — Quím. Inds. Tomás Bense y Margarita Martino	" 120
FIBRAS SINTETICAS. — Quím. Ind. José Storace	" 127
NOTICIAS QUIMICAS	" 131
BIBLIOGRAFIA QUIMICA NACIONAL	" 135
NECESIDAD DE SUPERFOSFATO EN LA FERTILIZACION DE LAS TIERRAS DEL URUGUAY	" 136

INFORMACION GENERAL

LABORATORIO DE ALTO VACIO DE LA FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA	" 137
--	-------

- ◆ Precio de un ejemplar: \$ 3.00 moneda nacional. Suscripción por volumen \$ 12.00 moneda nacional.
- ◆ **Fotocopias y microfilms.** — Se remitirán a requerimiento de los lectores, fotocopias y/o microfilms de los artículos publicados. El precio de los microfilms es de \$ 1.00 por página (en negativo). Las copias fotostáticas se remitirán a \$ 1.00 por página (en negativo). En ambos casos se recargará el costo de franqueo.
- ◆ Esta revista se remite gratuitamente a los socios, a las publicaciones que mantengan canje regular con ella y a las instituciones científicas nacionales que lo soliciten.
- ◆ SE SOLICITA CANJE, ON PRIE L'ECHANGE, EXCHANGE SOLICITED, PREGIAMIO IL CAMBIO, PEDESE PERMUTA.
- ◆ Los apartados se solicitarán al presentar los originales y serán de cuenta de los autores.

La Asociación de Químicos Industriales y la Dirección de QUIMICA INDUSTRIAL no siempre se solidarizan con las ideas y juicios emitidos en los artículos de los cuales son responsables sus autores.

Estado actual del empleo de las resinas intercambiadoras de iones en enología

C. R. CANO MAROTTA

Instituto de Investigación Libre y Asesoramiento. — Facultad de Química y Farmacia.
Montevideo, Uruguay

Segunda parte del trabajo presentado por el autor a las Cuartas Sesiones Químicas
Rioplatenses efectuadas en Montevideo en Abril de 1957

(Continuación del número anterior)

APLICACIONES DE LAS RESINAS ANION-CAMBIADORAS EN LA INDUSTRIA VITICOLO-ENOLOGICA. — En lo que antecede ya nos hemos referido a ciertos aspectos relativos a las propiedades generales de estas resinas. Ahora trataremos concretamente algunas aplicaciones en esta industria.

Empleo en la Desacidificación de Vinos

A continuación trataremos concretamente el empleo de estas resinas en la desacidificación parcial de los vinos. El vino a tratar puede ser:

- 1º) Proveniente de mostos muy ácidos.
- 2º) Proveniente de un vino de acidez normal pero que como consecuencia de una previa desmetalización con resinas catión-cambiadoras en ciclo ácido vio aumentada su acidez.

Dada las condiciones climáticas imperantes en nuestro país el primer caso no se plantea nunca. Es en cambio muy factible que se presente el segundo. En tal caso diremos que el vino es tratado con resinas en ciclo doble.

En nuestro trabajo hemos realizado un estudio de ciertos aspectos de la composición de los vinos tratados con estas resinas que a menudo no se tienen en consideración. (30)

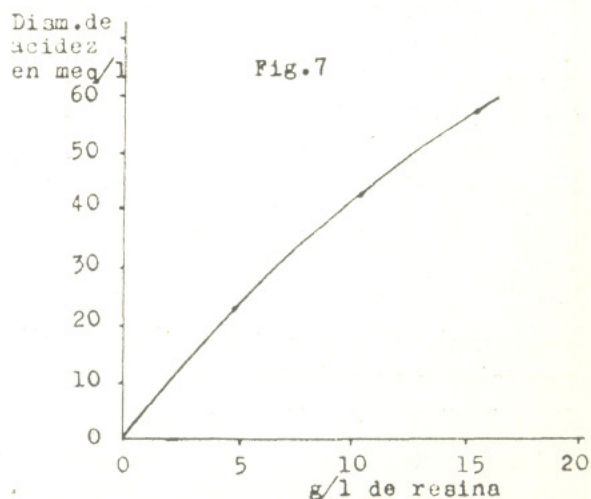
En el CUADRO II siguiente damos los datos relativos a la composición química de un vino antes y después de diversos tratamientos con resina anión-cambiadora base débil, Amberlite IR 4B. La resina fue usada al estado seco en las proporciones que se indican. En general se operó sobre dos litros de vino efectuando ensayos comparativos entre el uso de la resina en lecho fijo (columna) y el uso por agitación. El tiempo em-

pleado en la agitación fue en cada caso, igual al tiempo total que se empleó en hacer pasar igual volumen de vino a través de la columna cargada con resina.

Si bien los datos analíticos contenidos en este cuadro permiten formarse una clara idea de las modificaciones introducidas en el vino luego de este tratamiento, nosotros discutiremos en lo que sigue algunos puntos de interés.

1) Desacidificación obtenida

La gráfica siguiente (Fig. 7) nos muestra que hay prácticamente una proporcionalidad entre el descenso de la acidez total y la proporción de resina empleada en el tratamiento.



CUADRO II
Ensayos de desacidificación de un vino con Amberlite IR 4B

Nº del ensayo	Testigo	Resina	Resina	Resina	Resina	Resina	Resina	Testigo	Testigo
		5 o/oo en colum.	5 o/oo agitac.	10 o/oo agitac.	15 o/oo en colum	15 o/oo agitac.	15 o/oo columna 1ª, 10%	CINa = 0.77 g/l. Resina 15 o/oo agitac. 13-14	K ₂ SO ₄ = 1.69 g/l. Resina 15 o/oo agitac. 15-16
		1-2	3-4	5-6	7-8	9-10	11-12		
Alcohol en vol. %61	12.6	12.4	12.3	12.3	12.4	12.4			
Extracto g./l.	28.1	26.5	26.4	25.3	23.4	23.4			
Cenizas g./l.	1.96	1.85	1.87	1.80	1.50	1.58	1.38		
Alcalinidad de cenizas meq/l	19.3	23.2	23.3	23.4	24.0	23.8	23.4		
Acidez total mg/l ..	12.9	106	107	86	66	69	16	67	110
pH	3.0	3.2	3.2	3.3	3.3	3.3	4.5		
Azúcares g./l.	0.4	0.38	0.35	0.4	0.38	0.38			
Acido tartár. meq/l.	66	58.5	56.5	42.5	32.5	33.0	13.0		
" málico meq/l.	30	26.0	26.0	24.0	21.5	22.5			
" cítrico meq/l.	2.9	2.3	2.3	2.0	1.5	1.8			
" láctico meq/l.	24	20.0	20.5	18.5	16.5	16.3			
" succín. meq/l.	13	10.0	11.5	10.0	8.0	8.0			
" volátil meq/l.	8.0	7.4	7.3	6.6	5.1	5.1	5.0		
SO ₂ libre meq/l ...	10	—	—	—	—	—	—	—	—
SO ₂ total mg/l	32	25	25	20	17	17			
Fosfato en PO ₄ g./l.	0.42	0.40	0.38	0.33	0.26	0.30	0.08		
Sulf. en K ₂ SO ₄ g./l.	0.46	0.045	0.048	0.033	0.030	0.031			0.96
Cloruro en NaCl g/l.	0.06							0.61	
Calcio	4.91	5.0	4.91	5.0	5.05	4.95			
Magnesio	10.27	10.27	9.45	9.45	9.86	9.04			
Amonio meq/l ..	0.3	0.32	0.30	0.35	0.30	0.33	0.30		
Potasio meq/l ..	16.1	16.1	16.0	16.2	16.0	16.0			

Esta desacidificación se produce por una sustracción de diversos aniones pertenecientes a los distintos ácidos del vino y su sustitución por iones oxhidrilos que en presencia de los iones hidrógenos del medio darán agua. Pero en el vino hay diversos aniones en diversas concentraciones. Estos aniones no son intercambiados en la misma cantidad y es el ácido tartárico el que se fija preferentemente sobre la resina llegando a representar casi el 50 % del intercambio iónico producido, como puede observarse en los datos experimentales del Cuadro II citado. El resto del proceso de intercambio iónico y por tanto de la desacidificación va por cuenta de los otros aniones del vino.

Justamente esta es una de las características salientes de este método que lo diferencian de los otros ya clásicos y que emplean sea el frío, sea neutralizantes tales como K₂CO₃ o CaCO₃, pues sólo eliminan iones tartrato y bitartrato.

Con motivo de un estudio comparativo de los métodos de desacidificación

parcial de los vinos, realizado durante el pasado año (30), expresábamos lo siguiente:

Debemos observar que la modificación en la concentración de los ácidos del vino (orgánicos y minerales) son mucho más profundas empleando resinas que en todos los otros métodos. Esto no siempre sería un inconveniente.

En efecto, recordamos que una normal maduración de la uva hace variar la concentración de los dos ácidos más importantes del jugo de uva —ácido tartárico y ácido málico—.

Según Garino-Canina (31), el ácido tartárico varía poco (disminuyendo entre el inicio y fin de la maduración, mientras que el ácido málico aumenta en principio para disminuir luego más bruscamente.

El mecanismo de esta variación ha sido detenidamente estudiado por Peynaud (32, 33) y una de las causas más importantes de esta variación es la combustión y migración de los dos ácidos.

Como también lo hace notar Tarantola (34) las condiciones climáticas imperantes pueden actuar de diversa forma según se tengan lluvias persistentes, disminución de temperaturas, sequedad prolongada, etc. Es precisamente las lluvias y las bajas temperaturas las que hacen posibles mostos muy ácidos por exceso no quemado de ácido málico principalmente. Como la resina anion-cambiador al desacidificar fija no sólo ácido tartárico (como en los otros métodos) sino también ácido málico se podría decir que produce una desacidificación más natural que aquellos.

Pero debemos destacar también que junto a estos ácidos las resinas anion-cambiadoras sacan del vino otros aniones importantes en la composición del vino, el lactato y succinato (anion vinoso por excelencia).

2) Acción sobre la acidez volátil

Si bien la naturaleza del anión confiere a éste una mayor o menor tendencia al intercambio iónico también debemos recordar lo que expresamos anteriormente respecto del equilibrio de Donnan. Según éste un anión será tanto más intercambiado cuanto mayor sea su concentración como tal. El ácido acético (ácido débil — $pK = 4,76$) en el vino, prácticamente, estará muy poco disociado. Siendo por tanto muy pequeña la concentración de iones acetato (de por sí, menos intercambiables que los otros iones) es lógico pensar que su eliminación del vino, a los efectos de reducir su acidez volátil, no tendrá ninguna significación práctica. Este hecho fue comprobado experimentalmente por Capt (14) y nuestros datos experimentales están en concordancia con tales previsiones.

3) La eliminación parcial de aniones minerales

También en este caso hay una gran diferencia entre el tratamiento con resinas y los métodos clásicos ya citados. En efecto, tratando un vino con resinas, prácticamente se eliminan del vino los aniones sulfato y cloruros que se encuentren en cantidades normales en él. No sucede lo mismo en lo que se refiere al anión fosfato que es eliminado sólo en un 25 % en el caso de un tratamiento que reduce la acidez total en un 50 % (ensayo 7-8).

Este hecho de la eliminación de los aniones minerales nos ha interesado par-

ticularmente y por eso hemos realizado los ensayos 13-14 y 15-16 en los cuales el vino testigo fue adicionado de K_2SO_4 y de $NaCl$ en cantidad suficiente para llevar el valor de sulfatos y cloruros a 1,69 g/l expresado en K_2SO_4 y 0,77 g/l expresado en $NaCl$.

Como se ve después del tratamiento con resinas anión-cambiadoras los sulfatos se han reducido a 0,96 g/l (exp. en K_2SO_4) y los cloruros a 0,61 (en $NaCl$ g/l), pero disminuyendo la acidez total casi en un 12 % en el primer caso y casi un 50 % en el segundo.

Llamamos la atención sobre este hecho, que en ciertos casos puede prestarse para ocultar el agregado fraudulento de H_2SO_4 o HCl disminuyendo el exceso de sus aniones sobre el límite legal.

4) Modificaciones en el extracto seco

La eliminación de aniones del vino y su sustitución por un anión mucho menos pesado como lo es el oxhidrilo, debe dar lugar a una disminución del extracto seco. Lógicamente en nuestros ensayos hemos comprobado este hecho y además que:

- x) En cierto modo hay una relación más o menos constante entre la disminución del extracto y la cantidad de resina empleada en el tratamiento.
- x) La misma proporcionalidad hay entre la disminución de la acidez total y la del extracto.

En general, y para desacidificaciones más bien moderadas (de un 20-30 %) hemos encontrado que la pérdida de extracto es menor cuando se emplean resinas que cuando se usan el frío o los neutralizantes.

5) Resultados obtenidos "en columna" y "por agitación"

Es interesante observar como, tanto empleando una técnica como la otra, los resultados generales concuerdan prácticamente entre sí en todas las determinaciones analíticas realizadas. Este hecho es de por sí bastante elocuente y confirma los ensayos realizados anteriormente en el estudio del rendimiento de la resina.

6) Las modificaciones de las primeras porciones (10 %) pasadas a través de la columna

Hemos dejado para lo último la observación de los ensayos 11-12 correspon-

dientes al examen químico de las primeras porciones de vino pasado a través de la columna cuando se efectuaba el ensayo 7-8.

Hemos tomado expresamente este 10 % y no un porcentaje menor para observar si aún mismo hasta este volumen hay grandes modificaciones en la composición del vino. En efecto, las modificaciones que sufren las primeras porciones de vino que entran en contacto con la resina son tan grandes que sus consecuencias se hacen sentir notablemente en ese 10 %. El vino adquiere un sabor desagradable debido a la apreciable elevación de su pH, que en nuestro caso ha llegado a ser 4,5, que no es corregido enteramente ni por el agregado de ácido tartárico para llevarlo a $\text{pH} = 3,5$ y $3,3$.

Es evidente, entonces, que no se puede disimular la pérdida de los otros aniones que estaban presentes antes del tratamiento.

Si se mide esta profunda modificación de la concentración de los ácidos del vino mediante el cálculo del pK (aparente), tal como lo hemos propuesto recientemente (35), se verá aún mejor este hecho y se podrá comparar con los casos de intensa descomposición bacteriana del vino.

EN RESUMEN, la desacidificación de los vinos con resinas anión-cambiadoras se diferencia de los métodos clásicos en:

- Que da una menor disminución del extracto seco.
- Da lugar a disminución de las cenizas.
- Modificación de la concentración de todos los aniones presentes.
- Intensa eliminación de los aniones sulfatos y cloruros.
- Posible producción de reacciones secundarias (especialmente cuando se opera "en columna").

VENTAJAS DE METODO

A diferencia de todos los otros métodos de desacidificación el empleo de resinas da lugar a un vino apto para su consumo inmediato y cuya estabilización no resulta alterada. Económicamente también resulta aceptable.

INCONVENIENTES

Cabría expresar de nuevo aquí lo que ya expresamos anteriormente (40). Consideramos que tanto la rotura del equi-

librio de los componentes del vino, como la posibilidad de producir o inducir reacciones secundarias, como también la disminución de calidad (si bien pequeña) merecen ser meditados.

RESINAS ANION-CAMBIADORAS EN LA DESULFITACION DE MOSTOS

Esta aplicación, entrevista desde hace unos años, ha merecido recientemente la atención de Garoglio (21) en lo que se refiere exclusivamente a la disminución de SO_2 , total y combinado.

Este autor llega a la conclusión de que el empleo de resinas anión-cambiadoras en ciclo único (tanto base débil como base fuerte), no da resultados completamente satisfactorios. Prefiere por lo tanto, el tratamiento del mosto "apagado" (sulfitado) con un doble ciclo, empleando primero una resina catión-cambiadora sulfónica (ácido fuerte) en ciclo hidrógeno y luego una resina anión-cambiadora (base fuerte o media).

En tales condiciones y empleando una relación:

$$\frac{\text{Volumen de mosto tratado}}{\text{Volumen de resina usada}} = 6,5 \text{ aprox.}$$

consigue eliminar hasta el 70 % del SO_2 total.

Es evidente que el primer ciclo con resina catión-cambiadora tiene por objeto acidificar el vino, por lo tanto aumentar la cantidad de SO_2 libre que en el segundo ciclo será más fácil de eliminar.

Si se tiene en cuenta que la desulfitación de un mosto por los métodos físicos o químicos corrientes no siempre es muy satisfactoria y a menudo se necesitan aparatos especiales, cabe reconocer al uso de las resinas el mérito de ser un método rápido, sencillo y de buen rendimiento.

Sin embargo entendemos que la experiencia realizada hasta el presente es incompleta.

En efecto, el mosto desulfitado se podrá emplear a posteriori:

1º) Como bebida no fermentada.

2º) Para la vinificación.

Tanto en un caso como en el otro, la bebida resultante puede diferir de la obtenida con los métodos clásicos de desulfitación debido a una disminución de otros elementos y sustancias distintas del SO_2 , a consecuencia del contacto con las resinas.

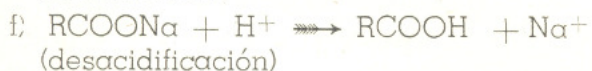
En el primer caso, si las modificaciones son muy profundas, se podrá ver afectada la calidad bromatológica de esa bebida y son los especialistas en esa disciplina quienes tienen la palabra.

Por fin, antes de abrir una opinión definitiva sobre lo segundo, corresponde comparar la calidad y constitución del vino resultante de la fermentación de este mosto así desulfitado y del mismo mosto desulfitado por los métodos clásicos. Además se necesita un estudio químico analítico más completo del mosto testigo y del mosto tratado con resinas a fin de corregir las inevitables disminuciones de algunos elementos y sustancias básicas en la fermentación alcohólica.

EXPERIENCIAS REALIZADAS CON RESINAS CATION-CAMBIADORAS

Los fines perseguidos al emplear este tipo de resinas en la Industria Vitivinícola son mucho más variados que los correspondientes a las resinas anión-cambiatoras.

En general, agrupamos las aplicaciones de estas resinas según la reacción de intercambio iónico que se produzca. Así tendremos, tomando como ejemplo una resina carboxílica,



En lo que sigue, vamos a estudiar las condiciones necesarias para que se produzcan tales reacciones de intercambio. Y para no salir fuera de los fines de esta comunicación sólo nos limitaremos a los aspectos de interés para un correcto conocimiento de su aplicación enológica.

EMPLEO DE LAS RESINAS CATION-CAMBIADORAS "EN COLUMNA" O "POR AGITACION"

El empleo de estas resinas, de una u otra manera, no presenta los inconvenientes que apuntamos al hablar de resinas anion-cambiatoras.

En efecto, cuando se emplea la resina cation-cambiatora bajo forma hidrógeno, las primeras porciones de vino que atraviesan el lecho de resina aumentan su concentración hidrogeniónica a valores

del orden de $\text{pH}=2.0$.— Este vino, en tales condiciones, se torna absolutamente imbebible (por la fuerte acidez).

Pero como sus componentes son estables a tales valores de pH, no habrá ninguna descomposición de sustancias que puedan desmejorar su calidad.

Cuando el total de vino tratado es homogeneizado y llevado a valores de pH aceptables (entre $\text{pH}=3.2$ y $\text{pH}=3.5$) este vino no habrá sufrido otras modificaciones que las provenientes de la disminución de cationes intercambiados por los hidrogeniones.

Además, si se emplea la resina bajo forma salina, tampoco se producirán descomposiciones de las sustancias orgánicas contenidas en el vino, siempre y cuando se usen resinas sulfónicas o carbonos sulfonados.

De manera que, mientras se opere en medio ácido a valores de pH inferiores a $\text{pH}=4$, no es de temer, desde este punto de vista, el empleo de "la columna".

Por lo tanto, teniendo en cuenta los equipos industriales de que se dispone en la actualidad, el uso de "columnas" resulta más cómodo y ventajoso que la "agitación". Por ello, la casi totalidad de nuestra experimentación la hemos hecho así.

CURVAS DE NEUTRALIZACION Y VELOCIDAD DE INTERCAMBIO IONICO

Estas curvas de neutralización las hemos determinado siguiendo en lo esencial "el método directo" de Gregor y Bregman (36) que consiste fundamentalmente en tomar un peso conocido de resina que se regenera en ciclo ácido y luego se titula con NaOH en presencia de un exceso de sal neutra.

En la realización práctica de esta determinación los autores citados parten de pesos conocidos de resina seca bajo su forma ácida, que se reparten en una serie de tubos recibiendo cada uno de ellos una cantidad creciente de solución valorada de NaOH. Se agrega además un buen exceso de NaCl y se agita constantemente durante un cierto tiempo. Una vez alcanzado el equilibrio se filtra y se determina el pH de cada uno. Luego se traza la curva de neutralización correspondiente tomando los valores de pH en función de la cantidad de NaOH agregada a cada tubo.

El agregado de un exceso de sal neutra tiene por objeto permitir el pasaje de

los iones hidrógeno a la fase solución y proceder a la titulación como si la resina fuera soluble. En caso contrario la neutralización se produce entre los poros de la resina y los cambios de pH no serán registrados por los electrodos sumergidos en la solución sino cuando aparezca exceso de NaOH.

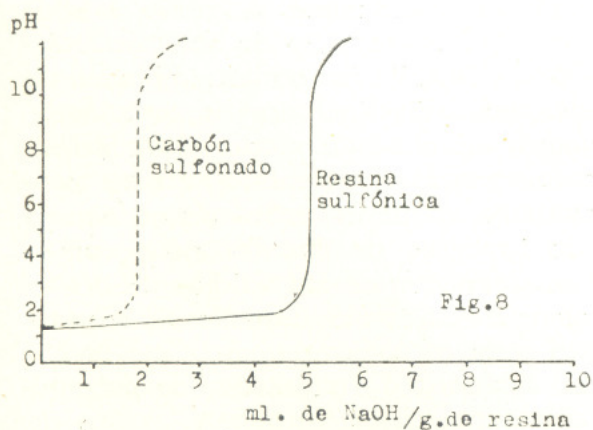
Nosotros, teniendo en cuenta que las resinas a grupo sulfónico están dotadas de una gran velocidad de intercambio iónico (y por lo tanto del intercambio H—Na), dando lugar a una casi instantánea neutralización de los grupos ácidos, decidimos proceder en forma más directa aún.

A tal efecto tomamos un peso conocido de resina que fue dejada en contacto con agua destilada durante 48 horas, a los efectos de su hinchamiento. Luego fue regenerada con HCl al 10% a la cadencia de 1 gota cada 3 segundos. Luego de lavada hasta total eliminación del reactivo regenerante se pasó a un vaso de bohemica, se agragó NaCl en exceso y agitando constantemente (agitador mecánico) se comenzó a agregar muy lentamente la solución valorada de NaOH registrando gráficamente, al mismo tiempo, las variaciones de pH.

Así hemos obtenido las gráficas de la figura 8 que corresponden a un carbón sulfonado y a una resina sulfónica.

Como se ve, se trata de típicas curvas de neutralización de ácidos fuertes. Es de notar que la curva de la resina sulfónica (Dowex 50) es absolutamente comparable a la obtenida por Gregor y Bregman por el método de que son autores. Esto confirma nuevamente que la velocidad de la reacción es muy elevada y que el equilibrio se alcanza rápidamente.

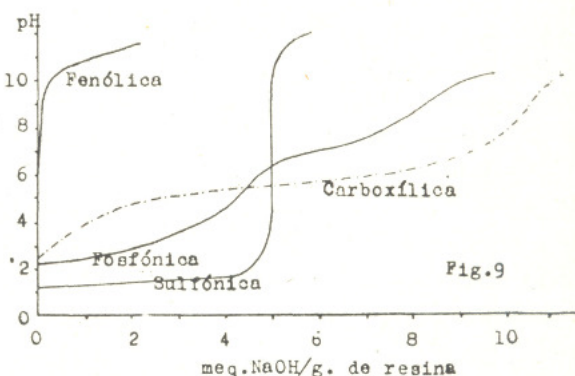
Las curvas (fig. 8) muestran además, la diferente capacidad de intercambio



que diferencia un carbón sulfonado de una resina sulfónica.

Esta misma y simple técnica que hemos adoptado para el examen de una resina sulfónica y carbón sulfonado no es posible adoptarla para el examen de una resina carboxílica, fosfónica, fenólica o resinas polifuncionales a causa de la apreciable lentitud con que se produce el equilibrio de neutralización. Ello es debido fundamentalmente al hecho de que tratándose de ácidos débiles la concentración de iones hidrógeno (intercambiables por el ión sodio) durante la neutralización es muy baja. Por esta razón las resinas carboxílicas requieren entre dos y cuatro horas para alcanzar el equilibrio de neutralización mientras que, las resinas fenólicas (ácidos más débiles aún) requieren alrededor de 24 horas.

Las curvas de neutralización de estos otros tipos de resinas son dados en la figura 9 (37).



En base a estas gráficas podemos calcular el pK de cada una de las resinas, que como se sabe (por tratarse de ácidos monobásicos) será numéricamente igual al pH de semi neutralización. Tenemos entonces aproximadamente.

Resina sulfónica	pK \cong 1,7
Carbón sulfonado	pK \cong 1,7
Resina carboxílica	pK \cong 5,7
Resina fenólica	pK \cong 10,

Como veremos de inmediato este aspecto teórico es de gran importancia práctica.

Justamente, de los valores del pK de las resinas dependerá su comportamiento al ser puestas en contacto con el vino.

Anteriormente hemos dicho que en el polímero resina, los grupos ácidos se disocian electrolíticamente, si bien los iones resultantes quedan en la fase resina o rodeándola, sin difundir en la fase solución.

Ahora bien, tratándose de ácidos débiles o semi débiles podremos aplicar a ese equilibrio de disociación electrolítica, la ley de acción de masas. Representando por

RaH = Resina en su forma ácida, y

Ra^- = Resina en su forma disociada
tendremos el siguiente equilibrio:



cuya constante disociación viene dada por:

$$K = \frac{(Ra^-) (H^+)}{(RaH)} \quad (6)$$

y empleando logaritmos

$$\log K + \log (RaH) = \log (Ra^-) + \log (H^+) \quad (7)$$

y de aquí:

$$pH - pK = \log \frac{(Ra^-)}{(RaH)} \quad (8)$$

donde:

(Ra^-) y (RaH) = las concentraciones molares respectivas.

No debemos olvidar que estamos frente a un sistema heterogéneo, con varias fases y que por lo tanto la ecuación (8) sólo podrá tomarse en un sentido cualitativo, más bien que absoluto, pero en base a ella podremos prever varios hechos de interés práctico.

a) Resinas sulfónicas

En efecto, en el caso de una resina sulfónica o de un carbón sulfonado, la influencia que puede ejercer el pH del medio sobre su disociación electrolítica será pequeña. El equilibrio de disociación (ecuación 5), estará, aún en vinos muy ácidos, bien desplazado hacia la derecha. De aquí que, tratando un vino con estas resinas regeneradas en ciclo ácido, el porcentaje de sustitución, para un mismo tipo de intercambio (por ejemplo H - K) deberá depender, aunque sea poco y dentro de ciertos límites, del pH del medio. Pero como la actividad del hidrógeno - ión en la fase resina será siempre suficientemente elevada, el equilibrio de la reacción de intercambio se alcanzará en forma rápida con una casi total sustitución de los iones H por iones metálicos.

b) Resinas Carboxílicas o fenólicas

Por el contrario, si se emplea una resina carboxilica o fenólica regeneradas también en ciclo ácido, el vino que la

atraviase no deberá experimentar ningún intercambio iónico. En efecto, dado el pH del medio, la disociación electrolítica de la función ácida, deberá estar desplazada bien hacia la izquierda (ecuación 5). Por lo tanto la actividad hidrogeniónica en la fase resina será muy baja y el equilibrio de Donnan se desplazará siempre en el sentido de mantener, prácticamente en forma total, la resina en su forma ácida (no disociada).

Esto mismo nos conduce a prever que esas resinas en su forma sódica y puestas en contacto de soluciones con pH del orden de 2,8 - 3,8 o con el vino mismo, deberán dar lugar a fuertes intercambios

Na - H que se traducirán en una verdadera desacidificación del medio, tal como lo mostramos en la ecuación (f). Por lo tanto esta será la reacción que deberá primar en tales condiciones, mientras que el intercambio metálico (por ejemplo Na - K o Na - Ca) deberá ser muy reducido.

Véase que una tal reacción equivale en la práctica a una desacidificación del vino por el agregado de una sal de base fuerte y ácido débil (por ejemplo $NaHCO_3$ Na_2CO_3 o K_2CO_3).

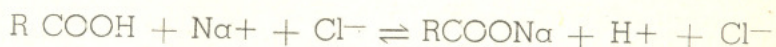
Finalmente si empleáramos las resinas sulfónicas o carbonos sulfonados en ciclo sódico deberá primar netamente el intercambio metálico y la desacidificación será muy reducida, pero nunca nula. En efecto: esta prevista pequeña desacidificación que se produciría al mismo tiempo, la hemos comprobado experimentalmente tratando vinos con 50 g./l. de resina sulfónica en ciclo sódico. En tales casos hemos tenido una disminución de acidez comprendida entre 5 y 8 meq./l.

De todas estas consideraciones de orden teórico se desprenden sin embargo importantes conclusiones de orden práctico.

El interés enológico por el empleo de las resinas catión-cambiadoras está evidentemente limitado a producir las reacciones (e) y (g). La reacción (f) o está expresamente vedada por los textos legales (por ejemplo en Francia está prohibido desacidificar los vinos o bien la operación resulta mucho más complicada que el simple agregado de $CaCO_3$ o mismo K_2CO_3 (en los países que permiten desacidificar los vinos.

De manera que, como las únicas resinas capaces de producir las reacciones (e) y (g) son las que tienen grupos sulfónicos resulta claro que sólo ellas serán utilizables en enología. Los carbonos sulfonados también podrán utilizarse pero se debe recordar que tienen una capacidad de intercambio mucho más

Pero cuando se opera con resinas carboxílicas y más aún con las fenólicas debemos tener en cuenta lo siguiente; tomando como ejemplo una regeneración ciclo-sódica. Si se trata con NaCl una resina en su forma ácida tendrá lugar la siguiente reacción de intercambio iónico.



baja que las verdaderas resinas.

Resumiendo: la extensión del intercambio iónico de todas las resinas catión-cambiadoras y también de los carbonos sulfonados variará con la concentración hidrogeniónica del medio. La influencia de la concentración de iones H será mucho más pronunciada frente a las resinas carboxílicas y fenólicas, las que, empleadas bajo forma sódica y puestas en contacto del vino intercambiarán fundamentalmente Na por H (desacidificación).

Pero aún mismo las resinas sulfónicas darán lugar, en las mismas condiciones, a un intercambio similar, aunque en escala muy reducida primando entonces la reacción (g) (exclusivo intercambio metálico).

La confirmación experimental de estas afirmaciones de orden teórico será objeto de un próximo trabajo.

REGENERACION DE LAS RESINAS CATIO-CAMBIADORAS

Es otro aspecto también relacionado con el conocimiento del pK de la resina que se emplea. En la regeneración de la resina en ciclo ácido, o sea para obtenerla en su forma hidrógeno, se han propuesto como regenerantes el H₂SO₄ diluido al 3% y el HCl diluido al 10%. Nosotros en general preferimos el HCl para evitar la formación de sales insolubles del H₂SO₄ que precipitarían dentro de la capa de resina.

Este tipo de regeneración marcha sin inconveniente con cualquier clase de resina catión-cambiadora.

Es distinto el problema cuando se trata de obtener la resina bajo una determinada forma metálica, por ejemplo ciclo sódico, ciclo potásico etc.

Operando con resinas sulfónicas, se obtiene buen resultado usando los cloruros respectivos de estos cationes en soluciones de concentración 1 a 1,5 moles. La regeneración se produce sin inconvenientes.

equilibrio que no podrá desplazarse en gran extensión hacia la derecha porque la fuerte acidez clorhídrica que se forma retrograda la disociación electrolítica del ácido carboxílico de la resina.

Todo esto es especialmente notable si se pretende regenerar por simple agitación de la resina en una solución de NaCl. Sin embargo, será diferente el caso de una regeneración en columna dado que la solución se renueva constantemente.

De cualquier manera esta regeneración no será muy completa, es decir no se obtendrá un gran intercambio de hidrógenos por sodio. Por el contrario podremos obtener una excelente regeneración con un intercambio total o casi total de los H por Na si se emplea como regenerante una sal de ácido más débil que el de la resina o sea con un pK superior a 6. Para una resina carboxílica vendría bien el bicarbonato de sodio y para una resina fenólica el Na₂CO₃.

Ahora bien, es de predecir que la resina carboxílica, completamente en forma sódica, puesta en suspensión en agua destilada o atravesada en columna por ella, comunicará al agua una reacción alcalina debido a un intercambio Na H necesario para alcanzar el equilibrio en tales condiciones.

Es evidente, que en los casos en que la resina a regenerar en ciclo sódico esté bajo forma metálica (por ejemplo potásica) se podrá emplear para tal caso el NaCl.

SELECTIVIDAD DE INTERCAMBIO IONICO

Es un aspecto muy importante y que ha sido estudiado mucho y por diversos autores. Nosotros daremos sólo las ideas generales que pueden interesar a la industria vitícola-enológica.

Si diversas porciones de una misma solución que contenga dos cationes en cantidades equivalentes (por ejemplo K

y Ca) son tratadas cada una con una resina catión-cambiadora diversa, se podrá apreciar que no todas fijan los citados iones en la misma proporción. Es decir que unas fijarán mayor cantidad de potasio y otras mayor cantidad de calcio. Aún mismo dentro de las que fijan preferentemente el potasio las hay que lo hacen en mayor extensión que las demás.

Esta mayor extensión de intercambio de uno de los iones presentes demuestra que él es selectivamente fijado por la resina.

Esta selectividad depende de diversos factores y varía según ciertas condiciones, pero del punto de vista práctico nos interesa recordar que:

- x) para un mismo "esqueleto resina" cambia con el grupo iónico de la misma. Por ejemplo las resinas carboxílicas fijan selectivamente el calcio.
- x) en resinas con un mismo grupo iónico, por ejemplo sulfónicas, la fijación selectiva del potasio aumenta dentro de ciertos límites, con el aumento del porcentaje de divinilbenceno en el esqueleto.

Hemos citado estos dos ejemplos para mostrar la posibilidad de que el progreso técnico en la fabricación de resinas podrá ofrecer poco a poco las que fijen selectivamente diversos cationes.

Del punto de vista de la aplicación práctica en enología, nosotros aconsejamos emplear resinas de selectividad conocida o, en su defecto, determinarla experimentalmente.

APLICACIONES ENOLOGICAS DE LAS RESINAS CATIO-CAMBIADORAS

Estas aplicaciones tratan de producir en el mosto o en el vino algunas de las reacciones e, f, o g, que ya hemos esquematizado.

Un resumen de estas aplicaciones ya lo hemos hecho al principio de esta comunicación. Veamos las más importantes.

Empleo en el tratamiento de mostos.

Es un tema muy poco estudiado. Las dos aplicaciones más interesantes serían:

- 1º) a los efectos de su consumo como bebida no fermentada.

- 2º) aumento de su acidez en los casos que sea necesario para una buena vinificación y conservación posterior del vino obtenido.

1º) Mosto para consumo como bebida no fermentada

Garoglio en su reciente publicación (21) destaca las ventajas del tratamiento de los mostos con este tipo de resinas a los efectos de conferirle una buena estabilidad biológica reduciendo así el uso de antisépticos. De acuerdo a las experiencias que describe ha obtenido buen resultado usando resinas sulfónicas (Montecatini) en ciclo sódico y en una cantidad tal que:

$$\frac{\text{Volumen de mosto}}{\text{Volumen de resina}} = \text{aproximadamente } 30$$

El mosto tratado de esta manera se conservaba bien aún a los 3 meses de tratado, manteniendo según el autor sus agradables caracteres organolépticos iniciales y aún mismo mejorándolos en ciertos casos.

Es evidente que esta bioestabilización se consigue mediante un gran empobrecimiento de las materias del mosto que son nutritivas para los microorganismos. Dado el tipo y forma de resina empleada, durante el tratamiento se producirá un intercambio entre los cationes sodio de la resina y los diferentes cationes del mosto.

El autor no expone datos analíticos que nos permitan conocer la extensión y calidad del intercambio iónico producido pero por analogía con tratamiento similares en el vino podemos predecir que:

- x) habrá una disminución apreciable de K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} y oligoelementos cationes.
Disminución de NH_4^+ y también de aminoácidos aunque en menor proporción.

- x) habrá aumento de iones sodio.

Este aumento de sodio podrá oscilar en tales casos entre 400 mg. y 800 mg. según el tipo de resina y proporción de NaCl regenerante empleados.

Llamamos entonces la atención sobre este aspecto de orden bromatológico pues el tratamiento citado transforma una bebida inicialmente potásica e hiposódica en una bebida de características opuestas.

EN RESUMEN el método propuesto por Garoglio, es desde el punto de vista técnico aceptable, por cuanto, de acuerdo con dicho autor se obtienen estabilizaciones eficaces, pero tratándose de una bebida cuyo consumo es indicado para personas de todas las edades, antes de su adopción en escala industrial sería conveniente oír la opinión de los bromatólogos y dietistas respecto al intercambio sodio-potasio.

2º) Empleo de resinas para acidificar mostos

En nuestro país y más aún en los países cálidos a menudo se obtienen mostos con una acidez fija débil. Esto no es conveniente para una correcta vinificación y conservación posterior del vino obtenido. En tales casos es habitual en nuestro país acidificar el mosto con ácido tartárico o con ácido cítrico. Recordemos que la moderna técnica enológica no recomienda el uso de ácido cítrico para vinos tintos o blancos secos pues su posterior descomposición bacteriana (bacterias lácticas) aumentará apreciablemente la acidez volátil.

Teniendo en cuenta que la baja acidez fija de un mosto es debida fundamentalmente a un bajo tenor en ácido málico entendemos que el medio más correcto de acidificar un mosto sería usar ácido málico pero su elevado costo lo hace industrialmente imposible.

Queda por fin otra técnica que, sin elevar el tenor en tartárico que como se sabe perjudicaría la calidad del vino, puede conducir a la acidificación del mosto. Ella sería la sustitución de parte de los iones metálicos del vino por iones hidrógeno. Se trata de un intercambio iónico factible a través del empleo de resinas catión-cambiantoras bajo forma ácida. De acuerdo a lo que hemos expuesto anteriormente son de elección las resinas sulfónicas en especial las de mayor selectividad para el potasio. Pero por mayor que sea esta selectividad para el potasio siempre habrá una apreciable disminución de amonio. También deberá producirse una cierta disminución de otros compuestos nitrogenados, (con grupos electropositivos) y de cationes oligoelementos.

Precisamente esta disminución de los compuestos nitrogenados y de oligoelementos plantean un primer problema a estudiar y de cuyo conocimiento depen-

derá la posterior aplicación industrial de esta técnica. Por esta razón nosotros tenemos entre manos un estudio sobre:

- x) las modificaciones que experimentan los distintos compuestos nitrogenados del mosto a raíz de su tratamiento con resinas catión-cambiantoras.
- x) la modificación del nitrógeno asimilable por las levaduras y también de los oligoelementos.
- x) la posibilidad de subsanar las inevitables pérdidas de estas sustancias producidas como consecuencia de esta manera de acidificar el mosto.

EMPLEO DE LAS RESINAS CATIÓ-CAMBIADORAS EN EL TRATAMIENTO DE VINOS

1) En la prevención de la precipitación de crémor.

Nosotros encaramos este problema de la siguiente manera:

1º) Caso de vinos que puedan soportar un aumento de acidez.

2º) Caso en que no es posible este aumento.

En ambos el tratamiento con resinas catión-cambiantoras se hará sólo en la extensión necesaria para disminuir el potasio en cantidad suficiente para prevenir futuras precipitaciones de crémor.

La cantidad máxima de potasio que puede quedar en un vino sin peligro de futuras precipitaciones no es un valor absoluto que se pueda establecer una vez por todas.

El bitartrato de potasio empezará a precipitar desde que se alcance su producto de solubilidad. Este es un principio bien conocido que no requiere mayor aclaración.

De manera que las posibilidades de precipitar esta sal dependen no sólo de la concentración de ión potasio sino también de la concentración de los iones bitartratos. El ácido tartárico es un ácido orgánico (débil) cuyo grado de disociación variará con la concentración hidrogeniónica del medio.

Pero además el grado alcohólico ejerce influencia sobre los valores del pK_1 y del pK_2 de este ácido.

Ambos factores, por tanto, harán variar la concentración de iones bitartrato del vino.

Además en la precipitación del bitartrato de potasio hay otro factor muy importante a tener en cuenta; la temperatura que influye muy intensamente sobre el producto de solubilidad de esta sal. También influye el pH del medio.

Por lo que antecede es muy difícil dar un valor máximo de la concentración de ión potasio compatible con la estabilidad de un vino. Y como indicación práctica insistimos en que siempre se deberán tener en cuenta las condiciones menos favorables (mantenimiento del vino a muy bajas temperaturas y grado alcohólico elevado). (*)

Respecto de las resinas a emplear cabe recordar que, por las razones que ya examinamos se usarán resinas sulfónicas de buena selectividad para el potasio.

En general los diversos autores están de acuerdo en cuanto al buen resultado obtenido en la eliminación del potasio con resinas intercambiadoras de iones pero hay grandes divergencias en como practicar esta eliminación.

Podemos dividir las técnicas a seguir en:

- a) **Ciclo único.** Con solo resina catión-cambiadora que se podrá emplear de dos maneras distintas.
 - x) bajo forma hidrógeno.
 - x) bajo forma sódica o forma sódico-magnésica.
- b) **Ciclo doble.** Se trata el vino, primero con resina catión-cambiadora en fase hidrógeno y luego con resina anión-cambiadora en fase oxhidrilo.

Veamos cada caso en particular.

1º) Caso de vinos que puedan soportar un aumento de acidez.

Se trata por ejemplo de la estabilización de vinos poco ácidos o también vinos blancos para base de espumantes.

Es este el caso más favorable. Mediante el tratamiento con la resina el vino verá aumentada su concentración hidrogeniónica y reducido su tenor no sólo en potasio sino también en calcio, magnesio, hierro, cobre o sea que la estabilización es mucho más extensa.

Esta eliminación de iones calcio es de sumo interés pues a menudo son ellos los que causan ciertos precipitados (tartrato de calcio) más o menos tenues y a veces floculosos en los vinos blancos

y que nosotros hemos podido observar en algunos vinos espumantes.

2º) Caso de vinos que no puedan soportar un aumento de acidez.

Las formas de operar en tales casos son:

- x) **En ciclo único.** (Ciclo sódico o sódico hidrógeno o sódico magnésico).
- x) **En ciclo doble.**

Tratamiento en ciclo sódico.

El empleo de resinas catión-cambiadoras en ciclo único bajo forma sódica o sódico-hidrógeno cuenta con la opinión favorable de diversos autores. (19)

Tanto en cuanto a la faz técnica de la estabilización como también en cuanto respecta a la calidad del vino resultante.

En esta técnica se intercambian los iones sodio de la resina por los iones metálicos del vino. La diferencia con el ciclo hidrógeno anteriormente descrito reside en que, en vez de aumento de acidez tenemos un aumento de iones sodio.

También aquí, el vino que inicialmente era una bebida potásica e hiposódica después del tratamiento invierte esta cualidad. Sin embargo no se trata de un caso de eliminación total del potasio puesto que siempre quedarán en el vino cantidades que oscilan entre 100 mg./l y 300 mg./l, sino en un aumento del sodio que lo llevan a una cantidad del orden de 500 mg./l a 600 mg./l. En nuestra opinión ello no afecta ni la constitución ni las cualidades del vino tratado que además comisiones de catadores lo han calificado como similares a los vinos testigos.

Por fin recordaremos que estamos realizando ensayos en ciclo sódico-magnésico y magnésico puro cuyos resultados daremos a conocer en una próxima comunicación.

(*) Recientemente Usseglio-Tomasset ha publicado (Riv. Vitic. ed Enol. di Conegliano N° 9 settembre 1957) un muy interesante trabajo por el que se facilita el conocimiento de la cantidad de potasio estable en los vinos.

Teniendo en cuenta diferentes grados alcohólicos (de 6° G. L. a 18° G. L.) y diferentes valores de pH (desde pH=2.8 a pH=3.8) ha calculado en base al producto de solubilidad del bitartrato de potasio la cantidad de potasio que no precipitará bajo esta forma a -4° C. en presencia de cantidades de ácido tartárico crecientes y comprendidos entre 2 meq/l. y 60 meq/l. Da por fin las tablas de valores respectivos.

Tratamiento en ciclo doble.

Ha sido preconizado vivamente por Austerweil (25). En su libro ya citado anteriormente critica el empleo de resinas en ciclo sódico expresando que los iones sodio introducidos por intercambio iónico, combinándose con el bitartrato de potasio remanente en el vino, dará lugar a la formación de tartrato doble de sodio y potasio. Este producto se haría notar en el vino por su gusio particular y además está dotado de propiedades laxantes.

En sustitución del tratamiento con resinas en ciclo sódico propone el tratamiento en ciclo doble constituido por un primer pasaje del vino a través de una columna con resinas catión-cambiadoras (en ciclo hidrógeno) y un segundo pasaje a través de una columna cargada con resina anión-cambiadora bajo forma oxhidrilo. Este autor, en la página 216 del libro citado (25), justifica ambos tratamientos expresando que:

El vino, a raíz del pasaje a través de la primera columna, aumenta su acidez en forma tal que ve disminuir así su palatibilidad; se hace necesario por tanto disminuir su acidez por un pasaje a través de la segunda columna que sacará el ácido tartárico. Expresa por fin que salvo en cuanto se relaciona con los oligoelementos Cobre Hierro y Calcio la composición del vino no habría cambiado sensiblemente de la que tendría si el potasio se hubiera eliminado automáticamente, más tarde, por cristalización de bitartrato de potasio.

Nuestra opinión difiere completamente de lo expresado por Austerweil por lo siguiente:

1º) De acuerdo con las determinaciones experimentales que se han hecho, el tratamiento del vino con resinas anión-cambiadoras no sólo elimina parte de los aniones tartrato sino también una parte de todos y cada uno de los aniones presentes en el vino. La eliminación de los iones tartrato sólo representa prácticamente el 50% de los aniones intercambiados. Todo esto lo hemos discutido ampliamente al analizar los datos experimentales que damos en el Cuadro II.

De manera que un vino tratado con resinas en ciclo doble no puede tener una composición igual a la que tendría

si sólo hubiera perdido bitartrato de potasio por cristalización de esta sal.

2º) Tal como dijimos anteriormente, Comisiones de Catadores, tanto en Australia (18) como en Bordeaux (19) han certificado que el intercambio sodio-potasio no daña las cualidades gustativas del vino. Más aún, en la cata triangular de vinos (testigo, tratado en ciclo sódico y tratado en ciclo doble) realizada en Burdeos en el año 1955, calificaron en 3er. lugar al vino tratado en ciclo doble mientras que tuvieron dudas en dar la preferencia entre los otros dos.

El empleo de resinas para eliminar cationes pesados.

Las técnicas y resinas empleadas con este objeto no difieren en nada de las usadas para la eliminación parcial del potasio, pero hemos deseado considerar a parte este aspecto porque a diferencia de aquél las opiniones de los diversos autores no son concordantes respecto de la eficacia en este asunto. Más aún, hay opiniones discordantes respecto a las cantidades máximas de hierro y cobre que son compatibles con una buena estabilización del vino.

Por ejemplo, Joslyn y Lukton (26) respecto a los vinos de California estiman que el contenido máximo de cobre y hierro debe ser de 0.2 — 0.3 mg/l y 3-4 mg/l respectivamente, mientras que Rankine para vinos australianos la fija entre 1-2 mg./l para el cobre y 5-10 mg./l para el hierro y por fin Garoglio (21) en Italia opina que el tenor en hierro debe ser inferior a 10 mg./l.

Es lógico que, de acuerdo al criterio de Joslyn y Lukton, es más difícil encontrar resinas que resulten enteramente satisfactorias, en cambio, si se aceptan tenores más altos de estos metales se puede concluir que hay ciertas resinas que dan resultados aceptables.

Entre estas tenemos la Duolite C 20, Duolite C 25 y Dowex 50.

Así por ejemplo nosotros hemos obtenido los siguientes resultados al tratar tres vinos con Dowex 50 en ciclo hidrógeno. Estos vinos fueron previamente adicionados de $FeCl_3$ y $CuSO_4$ para elevar su tenor en dichos metales. Se emplearon 10 g. de resina y se hicieron pasar 500 ml. del vino así preparado en el tiempo que se indica en CUADRO III.

CUADRO III

Eliminación de hierro y cobre con resina Dowex 50 en ciclo hidrógeno.

Ensayo Nº	Tiempo total del ensayo	VINO TESTIGO			VINO TRATADO		
		Acidez total meq/l	Fe mg/l	Cu mg/l	Acidez total meq/l	Cu mg/l	Fe mg/l
1	1 h.	81	18	1,3	105	9	0,8
2	1 h. 15 m.	85	15	1,0	109	6	0,6
3	1 h.	70	32	1,5	95	13	1,0

Como se ve hay una elevación apreciable de la acidez y una disminución que para el hierro fué de aproximadamente el 50% del contenido inicial pero que para el cobre no sobrepasó el 30%.

En los casos en que no sea conveniente una elevación de acidez se podrá usar la resina en ciclo sódico. Confrontando estos resultados con los encontrados por Joslyn y Lukton (26) Rankine (38), Ribereau-Gayon y colab. (19), Garoglio (21) se puede llegar a la conclusión de que en general las resinas catión-cambiantoras reducen proporcionalmente más el tenor en hierro que el de cobre.

Estos resultados muestran además que el uso de las resinas darán los mejores resultados, cuando se trate de eliminar pequeños excesos o moderados de hierro, pues si las cantidades iniciales de este metal superan los 20 mg./l las cantidades que quedarán en el vino siempre serán seguramente peligrosas para su estabilidad.

En cuanto a la solución del problema cobre en los vinos quizás haya que buscarla en el uso de un intercambiador mineral de iones que según Bonastre (39) da mejores resultados que las resinas. Este intercambiador mineral sería el ferrocianuro férrico (azul de Prusia) sustancia autorizada ya en EE. UU. (donde, al igual que en nuestro país, no está autorizado el ferrocianuro de potasio). Recordando que no todas las resinas catión-cambiantoras ofrecen la misma selectividad para el hierro y el cobre, estimamos que para dar un juicio definitivo sobre estos aspectos, sería conveniente ensayar un número grande de resinas de diversos orígenes, esperando que los actuales progresos en su fabricación nos den resinas más apropiadas para ello que las actuales.

Sin embargo conviene tener en cuenta que el mayor inconveniente que se presenta en esta separación es que, por ejemplo, el hierro cuando está oxidado

a iones férricos en el vino forma complejos poco disociados que no favorecen por cierto el intercambio iónico que buscamos.

CONCLUSIONES GENERALES Y RESUMEN

1º Esta comunicación tiene el doble objeto de exponer los resultados de nuestros estudios, teóricos y experimentales, respecto a la aplicación de estas resinas en la industria vitícola-enológica y contribuir al planteamiento y discusión general de ciertos problemas técnicos que le son inherentes, a los efectos de aunar criterio respecto a la correcta aplicación, ventajas e inconvenientes de esta moderna expresión de la tecnología, recordando siempre que la sustancia a tratar (vino) es una bebida compleja y delicada cuya calidad depende de una serie de equilibrios cuya integridad es necesario respetar.

2º Después de hacer un pequeño resumen sobre la constitución y propiedades generales de las resinas intercambiadoras de iones, se dan indicaciones de orden práctico sobre el manejo de esas resinas (lavados, sustancias regenerantes, velocidad de regeneración, etc.).

3º Se describen las diversas maneras de emplear una resina en el tratamiento de vinos ("en columna" o "por agitación" y casos intermedios), sus ventajas e inconvenientes.

Se describen y se dan los esquemas de diversos equipos "en columna" para uso de laboratorio y para trabajos en escala semi-piloto (alguno de ellos improvisables con material corriente en los laboratorios).

4º Experiencias con resinas anión-cambiantoras:

a) Se exponen las experiencias realizadas en forma absolutamente comparativa para estudiar el rendimiento de

las resinas anión-cambiatoras (base débil y base fuerte) en la desacidificación de vinos.

Se concluye que:

El rendimiento es prácticamente el mismo, tanto se opere en columna como que se emplee por agitación siempre que la relación vino-resina y el tiempo total de contactos entre ambos sea también igual en los dos casos.

b) Sobre el tiempo óptimo del contacto resina-vino.

c) Se controla experimentalmente la cantidad de sustancia que ceden las resinas anión-cambiatoras al agua destilada y a una mezcla alcohol-agua a 12° Gay-Lussac.

Se concluye que:

El empleo de la resina tal como viene de fábrica es absolutamente inconveniente (cede 50 mg./l de impurezas que le acompañan). Se aconsejan hacer varias regeneraciones y lavados con agua antes de su uso en el vino porque aún después de la primera regeneración cede impurezas del orden de 1 mg./l.

d) Se observa la resistencia de la Amberlite IR 4B y la Amberlite IRA 400 frente al HCl al 10% (usado como regenerante de las resinas catión-cambiatoras). La Amberlite IR 4B comienza a descomponerse y en un par de minutos desprende burbujas de aldehído. Con la segunda Amberlite IRA 400 no se constató descomposición alguna (su esqueleto es más resistente).

e) Se exponen los datos experimentales obtenidos en la desacidificación de vinos con resinas y se relacionan con los obtenidos por los métodos clásicos (uso del frío o de sustancias neutralizantes).

Se concluye que:

La desacidificación de los vinos con resinas anión-cambiatoras se diferencia de los métodos clásicos en:

- x) que dan una menor disminución de extracto seco.
- x) que dan lugar a una disminución de las cenizas.
- x) modificación de la concentración de todos los aniones presentes.
- x) intensa eliminación de los aniones sulfatos y cloruros.
- x) posible producción de reacciones secundarias (especialmente cuando se opera en columna).

5° Experiencias con resinas catión-cambiatoras.

a) Se estudian teórica y prácticamente las curvas de neutralización de carbonos sulfonados y de resinas intercambiatoras.

b) Se calculan aproximadamente los pK respectivos y se expone nuestro estudio teórico sobre la forma (hidrógeno o sustituida) que adquirirá puesta en presencia del vino. Se confrontan estas previsiones teóricas con los datos experimentales.

c) Se estudia técnicamente la regeneración de los diversos tipos de resinas (ciclo sódico, potásico, hidrógeno, etc.) y se dan indicaciones prácticas al respecto.

Se concluye que:

Sólo se podrán emplear para la acidificación y estabilización de mostos y vinos las resinas sulfónicas.

Las resinas carboxílicas y fenólicas bajo forma hidrógeno, en el mosto y en el vino no producirán acidificación alguna, pero bajo forma sódica darán lugar a un intercambio sodio-hidrógeno reduciendo la acidez total de ellos (tratamiento equivalente a agregar NaHCO₃ o Na₂CO₃ al vino).

Las resinas sulfónicas en ciclo enteramente sódico también darán lugar a un pequeño intercambio sodio-hidrógeno. Usadas en la cantidad de 10 g./l producirán una disminución de la acidez total de 1.0 a 1,5 meq./l aproximadamente en vinos a pH = 3.0 - 3,5.

6° Aplicaciones enológicas de las resinas catión-cambiatoras.

a) se discute su aplicación para el tratamiento de mostos.

x) para su bioestabilización y consumo como bebida no fermentada.

x) para su acidificación en los casos necesarios.

Se expresa la necesidad de experiencias complementarias.

b) La aplicación en la eliminación de excesos peligrosos de metales para la estabilización del vino.

Se concluye que:

x) la eliminación de excesos de potasio y calcio, se produce en forma enteramente satisfactoria.

x) la eliminación de excesos de hierro da resultados aceptables cuando el contenido total es inferior a 12 mg./l. Cuando el contenido en

- hierro es superior a 20 mg./l el método no da resultados seguros.
- x) la eliminación de cobre, cuando existe en dosis superior a 1 mg./l, tampoco es segura en los tratamientos corrientes.

- x) Se prefieren hacer estas eliminaciones (que se producen al mismo tiempo) en ciclo único y por las razones ya expuestas se aconseja evitar el ciclo doble.

AGRADECIMIENTO

Parte de este trabajo ha sido realizado durante el año 1956 en la Stazione Enológica Sperimentale di Asti (Italia) y parte durante el año 1957 en la Station Agronomique et Oenologique de Bordeaux (Francia), a cuyos directores, respectivamente Prof. E. Garino-Canina y Prof. J. Ribereau-Gayon expreso mi agradecimiento.

BIBLIOGRAFIA

- 1) ADAMS B. A. y HOLMES E. L. — J. Soc. Chem. Ind. 54, 1-6T (1935).
- 2) GRIESSBACH, R. — Angew. Chem. 52, 215 (1939).
- 3) MATCHETT, J. R., LEGAULT, R. R., NIMVO, C. E. y NOTTER, G. K. — Ind Eng. Chem. 36, 851 (1944).
- 4) GARINO - CANINA, E. — Annali Accademia di Agricoltura (Torino). Vol. 92 (1949-50).
- 5) SCANDURA, C. y GRASSO S. — Riv. Vit. Enol. Conegliano 3, 17 (1950).
- 6) SCANDURA, C. y GRASSO S. — Riv. Vitic. Enol. Conegliano 3, 177 (1950).
- 7) ONGARO, D. — Riv. Vitic. Enol. Conegliano 3, 377 (1950).
- 8) PROCOPIO, M. — Riv. Vitic. Enol. Conegliano 3, 381 (1950); 3, 412 (1950).
- 9) SCANDURA, C. — Riv. Vitic. Enol. Conegliano 4, 323 (1951).
- 10) FILIPELLO, G. — Italia Vinicola Agraria. Año XLII (1952).
- 11) PAPPACODA, E. — "Le resine scambiatrici di ioni e le loro applicazioni in enología" Legnano (1953).
- 12) GARINO - CANINA, E. — Atti Accad. Ital. Vite e Vino 7 (1955).
- 13) AUSTERWEIL, G. — C. R. Acad. Sci. Paris 233, 1190 (1951).
- 14) CAPT E. — Landw. Schweiz 66, 1113 (1952).
- 15) AUSTERWEIL, G. — Ind. Agr. Alim. 70, 197 (1953).
- 16) CAABEIRO, S. C. — Bull. off. Int. Vin. 26 (272), 162 (1953).
- 17) KONLECHNER, H. y HAUSHOFER, H.—Mitteilungen - Rebe und Wein 5, 192 (1955).
- 18) RANKINE, B. C. — Austral. J. Appl. Sci. 6, 524 (1955).
- 19) RIBEREAU - GAYON J., PEYNAUD E., PORTAL E., BONATRE J. y SUDRAUD B. — Ind. alim. agric. 73, 85 y 171 (1956).
- 20) RUY BARBOSA "las resinas cationicas aplicadas a la enología". Congreso Inter. Vid. y Vino - Santiago de Chile 1956.
- 21) GAROGLIO, P. G. "Contributi sperimentali allo studio delle possibili applicazioni enologiche delle resine scambiatrici di ioni. (1957).
- 22) KUNIN R. y MYERS R. "Ion exchange resins" Edit. John Wiley (1950).
- 23) NACHOD F. C. (Editor) "Ion exchange" Academic Press Inc., publishers New York (1949).
- 24) SAMUELSON O. "Ion exchangers in analytical chemistry" John Wiley (1952).
- 25) AUSTERWEIL G. L'échange d'ions et les échangeurs" Gauthier - Villars (edit.) 1955, Paris.
- 26) JOSLYN M. A. y LUKTON A. — Hilgardia 22, 451 (1953).
- 27) según Austerweil (obra citada en 25) pág. 220.
- 28) AUSTERWEIL G. y PALLAUD. — Bull. Soc. Chim. Fr. 679 (1953).
- 29) PHILLIPS y POLLARD. — Nature 171, 41 (1953).
- 30) CANO MAROTTA C. R. "La desacidificación de los vinos con el frío, con in neutralizantes e con le resine scambiatrici di ioni". Trabajo realizado en Staz. Enol. Asti.
- 31) GARINO - CANINA E. — Annali della R. Accad. Agric. Torino Vol. LVII.
- 32) PEYNAUD E. "Contribution a l'etude biochimique de la maturation du raisin et de la composition des vins. (1947) Tesis.
- 33) PEYNAUD E. y MAURIE A.—Ann. de Techn. pág. 111-139 (1956) y 83-94 (1953).
- 34) TARANTOLA C., CAMPISI C., BOTTINI E., EMMANUELE F., — "Industrie Agrarie" pág. 26. UTET - Torino 1954.
- 35) CANO MAROTTA C. R. — "Sobre el cálculo del pH, pK (aparente), capacidad tope, Índice de Fonzes - Diacon e índice de inestabilidad del vino. "Sesiones Químicas Rioplatenses - Montevideo abril 2-6 (1957).
- 36) GREGOR H. P. y BREGMAN J. I. — J. Am. Chem. Soc. 70, 2370 (1948).
- 37) BREGMAN J. I. — Ann. New York Acad. Sci. 57, 127 (1953).
- 38) RANKINE B. C. y BOND R. D. — Austral. J. Applic. Sci. 6, 541 (1955).
- 39) BONASTRE, J. — Ind. Agric. alim. 73, 21 (1956).
- 40) CANO-MAROTTA C. R. — Primera parte del presente trabajo. Rev. Quím. Ind. IV-15 (1958).