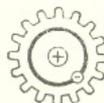


QUIMICA INDUSTRIAL

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

AÑO XI — VOL. IV
NUM. 1



ENERO — MARZO
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. HECTOR IBARLUCEA
Q. Ind. JOSE STORACE

Dirección y Administración:
Avda. AGRACIADA 1464 - Piso 13
Montevideo - Uruguay

SUMARIO

EDITORIAL	Pág. 3
† Quím. Ind. ANGEL M. RUGGIA	" 6

SECCION CIENTIFICA

EL PROBLEMA DE LA RANCIDEZ EN LOS ACEITES COMESTIBLES. — Quím. Ind. Heber Freiria	" 7
GRANULOMETRIA DE FENOTIACINA CON EL MICROS- COPIO ELECTRONICO. — Quím. Ind. Carlos Piriz Mac Coll - Bach, Luis A. Escarcena	" 14
ESTADO ACTUAL DEL EMPLEO DE LAS RESINAS IN- TERCAMBIADORAS DE IONES EN ENOLOGIA. — C. R. Cano Marotta	" 15
DETERMINACION TURBIDIMETRICA DE COBRE EN ACEROS Y FUNDICIONES SIMPLES. — E. J. Dufrox y A. M. Mayoral	" 28
NOTICIAS QUIMICAS. — Quím. Ind. F. Sprémolla	" 34

INFORMACION GENERAL

Reunión de Expertos en Normalización	" 37
W. Künzel. — Experto de UNESCO	" 38
Reactor para operaciones unitarias y procesos	" 39
Jornadas Interamericanas de Profesionales	" 41
Nuestra carátula	" 2
Autoridades	" 2

- ◆ 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

Primera parte del trabajo presentado por el autor a las Cuartas Sesiones Químicas Rioplatenses efectuadas en Montevideo en abril de 1957.

OBJETO

El objeto del presente trabajo es analizar a la luz del conocimiento actual, las diversas aplicaciones de las resinas citadas en el tratamiento de los vinos y mostos y exponer el resultado de nuestra experimentación personal.

Después de un breve resumen relativo a la composición y propiedades generales de tales resinas se exponen los datos experimentales que hemos obtenido en:

- x) La comprobación del rendimiento de la resina anión - cambiadora usada en columna y por agitación en la desacidificación de vinos.
- x) La observación de su insolubilidad.
- x) Resinas catión-cambiadoras. Sus curvas de neutralización y sus diversas aplicaciones.
- x) Resinas anión - cambiadoras. Su empleo en el tratamiento de vinos.

Por fin se destacan las posibilidades de una futura aplicación en enología de las recientemente descubiertas resinas intercambiadoras de electrones.

INTRODUCCION

Los procesos de intercambio iónico constituyen un fenómeno químico, cuyo conocimiento y aplicación industrial no es nada nuevo. Para citar un ejemplo baste recordar el empleo de las zeolitas naturales y las permutitas artificiales en el ablandamiento de aguas. Sin embargo, los más importantes productos, los que en realidad han llevado a este proceso al rango de un verdadero proceso unitario, las actualmente llamadas resi-

nas intercambiadoras de iones, sólo nacieron hace poco más de 20 años gracias a los trabajos de Adams y Holmes (1) en Inglaterra. Inmediatamente después en Alemania se comienza a trabajar en lo mismo y ya en 1939 Griessbach (2) publica sobre las investigaciones que en este campo se realizaban en Wolfen (I. G. Farbenindustrie).

No es de extrañar entonces que desde los primeros años posteriores a la segunda guerra mundial toda la industria química empezó a tomar contacto con estas resinas y sus aplicaciones y publicaciones al respecto se multiplicaron en forma notable y tampoco debe llamar la atención que halla interesado a la industria vitícola-enológica.

En efecto, la industrialización de la materia prima UVA, en sus diversas formas (jugos no fermentados, vinos de diversas clases, aprovechamiento de los (subproductos) con su particular carácter de industria química y microbiológica, ofrecía grandes posibilidades de aplicación. Y fué justamente con relación al aprovechamiento de uno de los subproductos —ácido tartárico— que se realizan las primeras aplicaciones de la post guerra (3).

Desde 1950 hasta la fecha ya hay alrededor de 30 trabajos publicados (4-21) sobre diversos aspectos de la aplicación enológica de las resinas intercambiadoras de iones, campo en el cual el incesante mejoramiento de este producto va satisfaciendo poco a poco las exigencias de una racional aplicación.

Pero tanto en la literatura científica como en la de propaganda industrial, se han descrito y describen una variada

gama de aplicaciones enológicas de las resinas intercambiadoras de iones y los resultados obtenidos que a menudo están en contradicción entre sí. Por ejemplo, de dos grupos de investigadores que han operado en dos países distintos pero ambos con la misma resina, uno encuentra que el vino adquiere gusto desagradable mientras que el otro no encuentra prácticamente ninguna modificación. Lo mismo puede decirse de las opiniones divergentes que se han emitido respecto al rendimiento de las resinas si se emplean, ellas, en columna o por agitación. Hay también otros casos similares pero estos dos bastan para mostrar que en estos temas hay una cierta desorientación.

Estas divergencias pueden ser debidas a que se opera en forma y condiciones técnicas diversas o bien que, el tipo, constitución química, calidad del vino ensayado tenga en tales casos más importancia de la que se le atribuye. Si bien consideramos que éste último tenga su intervención en tales hechos, creemos sin embargo que, la mayor causa de divergencias debe encontrarse en lo primero:

- x) distintos tipos de resinas usadas.
- x) formas y condiciones técnicas de aplicación diversas.

Por todo ello entendemos que se hace necesario una discusión general de este tema a los efectos de aunar criterios, planteamiento éste que en cierto modo responde a una de las resoluciones del último Congreso Internacional de la Vidia y del Vino (Santiago de Chile 1956).

Entre las diversas aplicaciones, de las citadas resinas se han ensayado las siguientes (entre las más divulgadas):

Las resinas aptas para el intercambio de cationes han sido propuestas en ciclo único para el tratamiento de resinas para intercambio de cationes.

Mostos de uvas.

- x) Estabilización para su consumo como jugos no fermentados.
- x) Aumento de la acidez a los efectos de asegurar una mejor conservación de los vinos resultantes (si es necesario).

Vinos

- x) Estabilización mediante la eliminación parcial de:
 - Potasio) que produce lentamente los precipitados de bitartrato de potasio.

- Calcio) Agente de enturbiamiento, en especial de vinos blancos.
- Cobre o hierro) causantes de los enturbiamientos y quebraduras de color denominadas habitualmente con el nombre francés de "casse".
- Plomo y arsénico) A los efectos de bajar su concentración por debajo de los límites de seguridad.

Las resinas anión-cambiadoras se han propuesto en ciclo único para el tratamiento de:

Resinas para intercambio de aniones

Mostos

- x) En la desulfitación.

Vinos

- x) Desacidificación. Esta es una práctica bastante extendida en Italia. En Francia por el contrario encuentran trabas de orden legal que impiden la desacidificación de los vinos por cualquier método que sea (salvo casos especiales).

Subproductos

- x) Recuperación de ácidos tartárico en los orujos.

En ciclo mixto es decir usando primero una resina, habitualmente la catión-cambiadora y luego la anión-cambiadora, tenemos las siguientes aplicaciones:

Empleo de los 2 tipos de resinas

Mostos

- x) Para su deionización en la obtención de jugos azucarados concentrados, neutros e integrales.
- x) Desulfitación.

Vinos

- x) En la estabilización mediante la eliminación de los excesos de los metales citados anteriormente.

Como se ve, las aplicaciones y proposiciones de aplicación enológica de las resinas de intercambio iónico, son muy variadas y tal como decíamos más arriba, hasta el momento tenemos una treintena de publicaciones al respecto. Sin embargo, muy pocos de esos trabajos publicados toman en consideración el aspecto total de su empleo o el estudio con riguroso juicio crítico de las ventajas e inconvenientes de esta moderna expresión de la tecnología.

Este enfoque parcial, es lo que da lugar a la existencia de decididos partidarios que ven en ella un corrector o preventor de infinidad de defectos del vino o por el contrario la existencia de

detractores que sólo le ven inconvenientes.

Justamente nuestro propósito es, al mismo tiempo que dar a conocer algunos aspectos de nuestra experimentación personal con estas resinas, contribuir a un estudio general de ciertos problemas técnicos planteados por su empleo en el tratamiento de los diversos derivados de la UVA.

Para comprender adecuadamente todas estas aplicaciones y comprender además, los problemas a ellas inherentes, es conveniente tener presente la naturaleza y constitución de estos intercambiadores orgánicos de iones. Aconsejamos por lo tanto la lectura de obras especializadas (22-25) que tratan sobre ellas; pero insistimos en que cuando se pase a la aplicación de los conocimientos generales al uso en enología, no se debe olvidar que la sustancia a tratar (vino) es un líquido complejo y delicado cuya calidad depende de una serie de equilibrios cuya integridad es necesario respetar.

Dado el carácter de esta comunicación, no haremos aquí el estudio de los aspectos químicos y químico-físicos relacionados con el comportamiento de estas resinas, sólo nos limitaremos a recordar brevemente lo siguiente:

CONSTITUCION Y PROPIEDADES DE LAS RESINAS

- 1) Las actuales resinas intercambiadoras de iones son en general altos polímeros, cuya macromolécula está caracterizada por una serie de ligaduras cruzadas formando un verdadero esqueleto de mallas espacial y un cierto número de grupos ionizables fijados a este esqueleto.
- 2) Este tipo de estructura, con frecuentes enlaces, (ligaduras cruzadas) es quien confiere al polímero su insolubilidad y al mismo tiempo permite y gobierna el hinchamiento de la resina cuando viene puesta en contacto de una fase líquida. Este esqueleto es en general de dos tipos:
 - x) **de policondensación.** Condensación entre monomoléculas cíclicas (alcohólicas) con grupos polares y aldehídos o cetonas. Esta condensación es seguida de una polimerización.

- x) **de condensación pura.** Se emplean monómeros no polares pero que contienen uno o varios dobles enlaces conjugados. Los grupos polares (ionizables) se introducen después de la polimerización.

También debemos recordar la existencia de los llamados carbones sulfonados, obtenidos a partir de carbón fósil, que es sulfonado por distintos procedimientos.

Según el tipo de constitución que tenga el esqueleto de la resina, podrán variar importantes propiedades físicas de las mismas, entre las cuales citamos, como ejemplo, la resistencia al calor (las resinas catiociambiadoras a base de poliestireno se pueden usar a 100°C mientras que las resinas fenólicas (catión o anión-cambiadoras) de policondensación no soportan temperaturas superiores a 40° - 50°C.

3) El carácter químico y el número de los grupos ionizables fijados al esqueleto de la resina determina en ella cuali y cuantitativamente la aptitud de intercambio. Así las funciones:



la hacen apta para el intercambio de cationes y las llamamos resinas catiociambiadoras (o simplemente resinas catiónicas). Las funciones:

$$-\text{NH}_2; -\text{NHR}; -\text{NR}_2; =\text{NH} \text{ (imina); } =\text{N}- \text{ (N terciario) y base amonio cuaternario, etc., donde } r \text{ es un radical orgánico, la hacen apta para el intercambio de aniones (resinas anión-cambiadoras llamadas también resinas aniónicas).}$$

Esto se debe a que tales funciones, conservan en el polímero las mismas propiedades químicas que en el monómero. Por lo tanto, la fuerza ácida de las resinas que, teniendo el mismo esqueleto **R** sólo varían el grupo ionizable, disminuirá hacia la derecha en los siguientes casos:



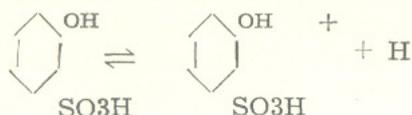
por la misma razón que el ácido



Algo similar podemos decir respecto de las resinas anión-cambiadoras y los grupos ionizables que contengan (por ejemplo) amina primaria, secundaria o

terciaria y según que estas sean alifáticas o aromáticas).

4) De la misma forma que en el monómero siguiente:



ácido *m*-fenolsulfónico, tiene lugar la disociación electrolítica del ácido, en el polímero resina también se manifiesta esa disociación. Sin embargo el ión hidrógeno proveniente de ella no se puede desplazar libremente en la fase solución, puesto que siempre queda en las vecindades del esqueleto resina (que no es difusible) para guardar la neutralidad eléctrica. Este hecho se puede comprobar experimentalmente y nosotros mismos lo hemos observado de la siguiente manera:

Se mide el pH de una cierta cantidad (100 ml. p. ej.) de agua destilada, luego se agregan unos gramos de resina bajo forma hidrógeno (regenerada en ciclo ácido) que por su mayor densidad, caerá al fondo del recipiente que contiene el agua, cuyo pH no cambiará. Se pone en suspensión la resina mediante una agitación constante e inmediatamente se registra una disminución de pH. Esta disminución es muy grande cuando se trata de una resina sulfónica, es menor para las resinas carboxílicas y muy pequeñas para las fenólicas. Al cesar la agitación la resina comienza a depositarse y el pH retorna otra vez a su valor inicial.

Por lo tanto habitualmente los grupos iónicos de las resinas se representan en su forma **no ionizada**. Lo mismo puede decirse de las resinas anión-cambiadoras y de sus grupos iónicos.

5) El intercambio iónico se produce esquemáticamente según la siguiente reacción (tomando como ejemplo una resina sulfónica en su forma ácida).

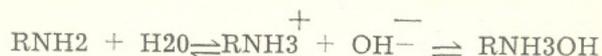


Y tomando como ejemplo una resina anión-cambiadora amínica.

$\text{RNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{RNH}_3\text{Cl} + \text{OH}^-$
o también, que será como en adelante representaremos nosotros

$\text{RNH}_3\text{OH} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{RNH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \quad (\text{b})$
dado que, teniendo en cuenta el siguiente hecho ya conocido en química orgánica.

$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$
también se puede admitir lo mismo para la resina y entonces



Estas reacciones de intercambio iónico son reversibles y el equilibrio (tomando como ejemplo **a**) se alcanza según Donnan (23) cuando

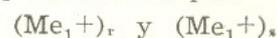
$$\frac{(\text{Na})_r}{(\text{H})_r} = \frac{(\text{Na})_s}{(\text{H})_s} \quad (1)$$

donde

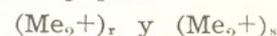
$(\text{Na})_r$ y $(\text{Na})_s$ son las actividades del ión sodio en la fase resina y en la fase solución respectivamente, y

$(\text{H})_r$ y $(\text{H})_s$ tienen significado similar al anterior.

Y en general representando por:



las actividades en la fase resina y solución respectivamente del ión originalmente en esta última y por:



las actividades en las fases resina y solución del catión en un principio fijado a la resina y que para simplificar consideraremos en ambos casos monovalentes, el equilibrio de intercambio iónico se alcanzará cuando:

$$\frac{(\text{Me}_1^+)_r}{(\text{Me}_2^+)_r} = \frac{(\text{Me}_1^+)_s}{(\text{Me}_2^+)_s}$$

Quiere decir que, tomando de nuevo el ejemplo de una resina sulfónica en su forma ácida, variando convenientemente la relación:

$$\frac{(\text{Me}^+)_s}{(\text{H}^+)_s}$$

de los iones Me^+ e H^+ en la solución podemos tener a nuestra disposición una resina catión-cambiadora ya sea completamente en su forma hidrógeno, ya sea total o parcialmente en su forma metálica.

Algo absolutamente similar también podemos decir de las resinas anión-cambiadoras en las que representando por: $(\text{OH}^-)_s$ y $(\text{Ac}^-)_s$

las actividades del ión oxhidrilo y de otro anión (Ac) presente en la fase solución, que para simplificar admitiremos monovalente, la resina adquirirá su for-

ma **OH** o su forma **Ac** según el valor de la relación

$$\frac{(\text{Ac}^-)_s}{(\text{OH}^-)_s}$$

Es decir, cuando prima netamente la concentración del anión de un ácido (Ac) por sobre la de OH, la resina tomará la forma **Ac** y a la inversa cuando prima el ión OH.

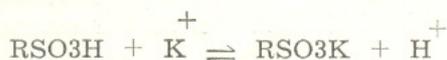
En estos hechos es que se funda la llamada regeneración de una resina.

6) **Regeneración de una resina** es la operación por la cual damos a esa resina los iones que a nosotros nos interesa que ceda en la etapa siguiente o sea durante el tratamiento del líquido problema (en nuestro caso, vino).

Por ejemplo, en el ablandamiento de aguas, las resinas catión-cambiantoras se usan en la forma sódica (ciclo sódico) y estos iones sodio se intercambiarán con los iones calcio, magnesio, etc. del agua "dura".

Y si nos interesa acidificar un vino usaremos una resina catión-cambiantora conveniente en su forma hidrógeno (ciclo ácido).

En este caso la reacción principal será:



Reacción similar, aunque en menor proporción, se producirá con los otros cationes intercambiables del vino.

Y por fin, si sólo deseamos estabilizar un vino previniendo una precipitación tardía del crémor, podremos eliminar el exceso inconveniente del potasio con una resina en su forma hidrógeno-sódica (ciclo sódico regulado con un ácido mineral en la proporción necesaria para evitar una desacidificación por intercambio del sodio con los hidrógenos del vino). Tendrá lugar entonces el siguiente intercambio, tomando también como ejemplo sólo el potasio del vino:



sin modificación de la acidez del vino.

INDICACIONES PRACTICAS

7) En la práctica esta regeneración se realiza "en columna" usando la resina previamente hinchada por un contacto con agua de 24 o 48 horas y tratándola con una solución del ión que nos interesa introducir en concentración 1,0 a 1,5 normales, en cantidad suficiente, para

llevar la regeneración a la proporción deseada (en general 7 u 8 veces el volumen de resina en uso).

La velocidad de pasaje de líquido regenerante varía con el tipo de resina empleado (o mejor dicho con la velocidad de intercambio iónico que presente la resina). Por ejemplo en las resinas catión-cambiantoras las que tienen grupo ácido fuerte —sulfónico— alcanzan casi de inmediato el equilibrio de la reacción de intercambio mientras que, las resinas carboxílicas, requieren alrededor de 2 horas (y aún 3 o 4 horas). Las resinas fenólicas reaccionan aún más lentamente. En general, para las resinas, de uso enológico la velocidad de paso del líquido de regeneración oscila entre 4 y 5 volúmenes / hora. Es decir que en 1 hora pasará a través del lecho de resina una cantidad de líquido regenerante igual a 4 o 5 veces el volumen que ocupa dicha resina.

Para resinas catión-cambiantoras las sustancias empleadas como regenerantes son:

HCl para obtener la forma hidrógeno (ciclo ácido).

NaCl, NaHCO₃ o Na₂CO₃ para obtener la forma sódica según que se trate de resinas sulfónicas, carboxílicas o fenólicas. En los demás casos se usarán las sales correspondientes de los cationes deseados.

También es posible realizar una regeneración combinada para obtener, por ejemplo, una resina en su forma sódico-magnésica o hidrógeno-sódica.

En el caso de las resinas anión-cambiantoras lo más corriente es usarlas en su forma oxhidrónica regenerándolas corrientemente con 7 veces su volumen de NaOH normal. Sin embargo se han usado también las formas tartáricas, láctica-tartárica y láctica-oxhidrónica.

8) Luego de la regeneración, la resina es lavada con agua deionizada (o agua destilada) hasta eliminación de todo exceso de reactivo regenerante o impureza presente.

Se aconseja realizar estos lavados, tanto haciendo pasar el líquido de lavado desde arriba hacia abajo como de abajo hacia arriba. Esta última forma de lavar es muy importante pues contribuye a evitar que la capa de resina se comprima excesivamente (sobre todo cuando se opera en escala industrial) lo que se traduce en una mayor resis-

tencia opuesta al pasaje del líquido. Además, contribuye a eliminar las burbujas de aire que de otro modo impedirían un buen contacto con la resina y por fin redistribuye (aunque sea en forma parcial) las partículas según su tamaño.

Con todo esto la resina quedará pronta para su uso como intercambiadora de iones.

Respecto a la velocidad de pasaje del líquido a tratar a través de la resina (cuando se emplea en columna) nosotros recomendamos determinar experimentalmente el tiempo óptimo, para cada resina y cada forma de "regenerar" empleada. Debemos notar también que para bajas velocidades de pasaje las modificaciones en la composición química de las fracciones de líquido que atraviesan ininterrumpidamente la resina serán mucho más profundas que en el caso de emplear altas velocidades.

Durante su empleo, la resina, intercambiando sus iones irá decreciendo en su actividad de intercambio hasta que alcance el equilibrio de Donnan ya citado. Se dice entonces que la resina está "saturada" y para volverla a emplear será necesario regenerarla nuevamente, previo un buen lavado en ambos sentidos (iniciándolo de abajo hacia arriba) para eliminar el líquido residual y en lo posible otras impurezas. Para ello se puede usar incluso agua de la canilla.

MODO DE EMPLEAR LAS RESINAS PARA INTERCAMBIO IONICO

Se trata de un aspecto que da lugar a controversias y que a menudo no se enfoca como corresponde. En la actualidad son dos las formas generales en que se hacen los tratamientos con este tipo de resinas:

a) Manteniendo la resina en un lecho fijo y haciéndola atravesar por el líquido a tratar. Habitualmente la resina es dispuesta en una columna y así el proceso se parece objetivamente a una percolación. De aquí que este modo de operar sea denominado: **en columna o por percolación.**

b) Incorporando la resina al líquido y sometiendo la mezcla a una agitación regular durante cierto tiempo. Como se ve no se trata más que de mantener la resina en contacto con el vino favoreciéndolo con una buena suspensión de

la resina en el líquido mediante la agitación mecánica. De aquí que este modo de operar sea denominado: **por agitación, por mezcla o por suspensión.**

Indudablemente pueden adoptarse otras formas de operar, en cierto modo intermedias entre estas dos, como sería por ejemplo, hacer pasar el vino a través de un dispositivo que incorporara la resina regenerada en forma regular y en las cantidades deseadas. La resina queda momentáneamente en suspensión y a continuación es separada por filtración. En el laboratorio y aún en escala semi piloto (tratamientos de 20 litros de vino) tanto el empleo "en columna" como "por agitación" no ofrece ninguna dificultad y cada uno presenta su ventaja según el líquido a tratar (más o menos viscosos) y lo que interesa estudiar.

El problema es distinto cuando se trata del empleo en escala industrial. Hasta el momento las fábricas de maquinaria enológica, sólo han adoptado el dispositivo "en columna" por lo tanto es del único que se tiene experiencia en las bodegas. Diversas razones de orden práctico no hacen posible por el momento el empleo industrial de la técnica "por agitación" como se propuso en Alemania (17). Entre otras, la necesidad de mantener a la resina fuera del contacto de superficies, distintas del líquido a tratar, capaces de ceder iones. Quiere decir que la agitación de estas resinas con el vino, debe hacerse en cubas de material inerte al intercambio iónico, como podrían ser las cubas normales de cemento recubiertas interiormente de materia plástica. Pero por el momento el elevado costo del material plástico necesario hacen económicamente imposible su uso. Por las mismas razones queda radiado el uso de tanques en acero inoxidable y similares. Sin embargo el paulatino abaratamiento del costo de las planchas, de material plástico para recubrimiento de cubas, puede dar lugar más adelante, al empleo industrial de esta técnica, hecho que también estará ligado a las posibilidades de una cómoda regeneración de la resina dado que su pérdida como "reactivo usado" es antieconómica y además eliminaría justamente una de las ventajas del uso de estas resinas como lo es su recuperabilidad.

Estas observaciones respecto del material en contacto con las resinas son

lógicamente válidas para lo que tiene relación con el material en que se construye la columna. En general se preferirán las recubiertas interiormente con cloruro de polivinilo atóxico (no plastificado especial para contacto con alimentos). Se pueden usar también materiales esmaltados o vidriados.

En cuanto al manejo de la columna debemos recordar que no ofrece dificultades de orden práctico. El vino a tratar se hace llegar a la columna previamente filtrado y a la salida de ella se bombea a la cuba en que será homogeneizado. El equipo de columnas no ocupa un gran espacio, todo lo contrario, y su empleo industrial resulta cómodo.

En conclusión, el actual dispositivo "en columna" es el único empleado en la industria enológica y tiene las innegables ventajas de permitir una fácil manipulación (tanto en el tratamiento del vino como en la regeneración de la resina), ocupa un espacio reducido y aún mismo cuando se trata de pequeños equipos se pueden montar sobre ruedas a los efectos de su desplazamiento dentro de la bodega, ahorrando así la canalización del vino a través de largas tubuladuras.

Y por fin recordaremos que "la agitación" es más conveniente para tratar líquidos viscosos o algo turbios o impuros.

DISPOSICION DE LOS EQUIPOS "EN COLUMNA" PARA USO DE LABORATORIO

Consideramos de interés describir alguno de los dispositivos de laboratorio o para escala semi-piloto (20 litros) para operar con resinas intercambiadoras de iones "en columna".

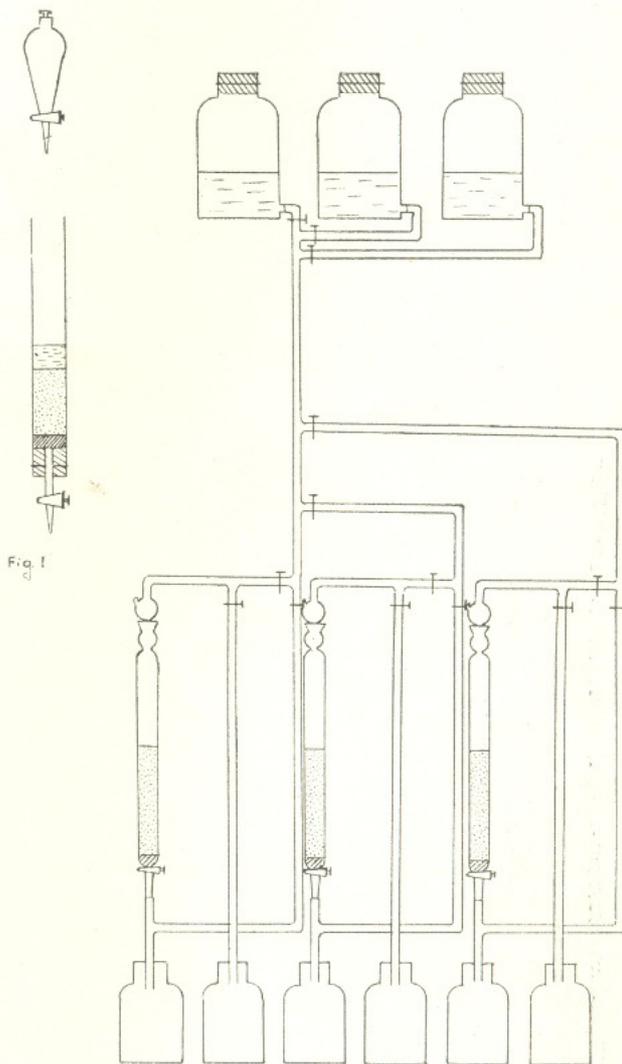
1º) DISPOSICION SIMPLE, CON GOTELO LIBRE. (Fig. 1)

Es el dispositivo más simple pero obliga a una constante atención de la altura del vino (u otro líquido a tratar) en la columna a los efectos de mantener un pasaje regular a través del lecho de resina. Este pasaje se regula con la llave A. Obtenida así la velocidad de goteo conveniente, se mantiene constante la altura del líquido dentro de la columna regulando con la llave C el goteo del recipiente que lo contiene (en nuestro dibujo es una bola de decantación).

El diámetro del tubo variará según el volumen de vino a tratar. En general se eligen de manera que la relación, entre altura de la capa de resina y su diámetro sean $\frac{h}{d} = 10$ aproximadamente.

Para volumen de vino a tratar, comprendidos entre 1 y 2 litros, habitualmente se emplean tubos de cm. 1,9 de diámetro.

2º) DISPOSICION "DECATION" CON GOTELO LIBRE. (fig. 2)



Es todo en vidrio. Se evita así, en lo posible, el contacto del vino tratado con tubos de goma que conviene sustituir por tubos plásticos. Como se ve en la figura 2 este dispositivo tiene la ventaja de permitir el pasaje de los diversos líquidos a través de la resina, tanto de arriba hacia abajo, como en sentido inverso. También en este dispositivo la velocidad de pasaje del líquido se regula mediante la llave A y el goteo es libre.

En la figura 2 mostramos el esquema de la disposición tomado de Pappacoda (11)

3º) DISPOSICION CON PASAJE DEL LIQUIDO A PRESION. (fig. 3)

Esta disposición ha sido usada por Joslyn y Lukton (26) La figura 3 ha sido tomada de su trabajo y es suficientemente clara para hacer innecesaria su

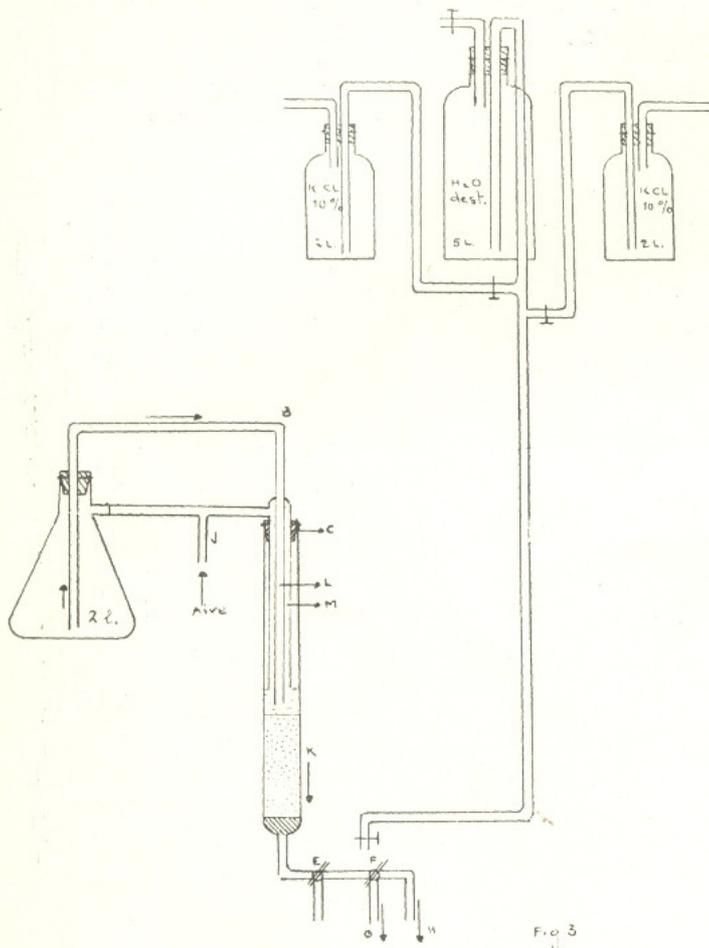


Fig. 3

descripción más detallada. Cuando se va a usar (una vez cargada con la cantidad de resina necesaria) se mantiene abierto C y se hace pasar aire a través de J. Cuando el líquido a tratar empieza a afluir por L se cierra C. De esta manera el nivel dentro de la columna K se mantiene constante. La velocidad de pasaje del líquido a través de la resina, se regula mediante la llave E. Las tomas de ensayos se pueden hacer a través de G o de H girando convenientemente la llave de 3 vías F.

4º) DISPOSICION CON PASAJE DEL LIQUIDO POR SUCCION. (fig. 4)

En esta figura, representamos esquemáticamente la disposición usada por M Bonastre en la Station Agronomique et Oenologique de Bordeaux.

El dibujo adjunto muestra con suficiente claridad las partes que componen este dispositivo. El líquido (sea el líquido de lavado, como el líquido regenerante, como el líquido a tratar) se hacen pasar a través de la resina, mediante succión en el Kitasato inferior. B es una cámara intermedia a los efectos de evitar proyecciones de agua, cuando se emplea la trompa de agua como fuente de succión. La velocidad de pasaje del líquido a través de la columna dependerá de la presión interna del aparato, que se aprecia en el tubo barométrico M graduado en escala arbitraria. Antes de comenzar la operación, se pone en marcha el aparato de vacío y la presión interna del aparato se regula en adelante con la llave F que permite una mayor o menor entrada de aire. Esta llave F permite además compensar las fluctuaciones que un eventual cambio en la corriente de agua a través de la trompa puede producir en la presión interna del aparato.

Como para una misma presión interna, la velocidad de pasaje del líquido por la columna, variará con la viscosidad de él, se hace necesario regular previamente el aparato con una parte del líquido a tratar, determinando las diversas velocidades de paso del líquido a través de aquella en función de la altura del mercurio en M.

Esto es aconsejable hacerlo con cada líquido a tratar cuando se desee poder repetir con gran precisión diversas velocidades de paso en una serie de operaciones iguales.

En los demás casos, basta con tener presente los valores determinados con líquidos (vinos) similares. En este dispo-

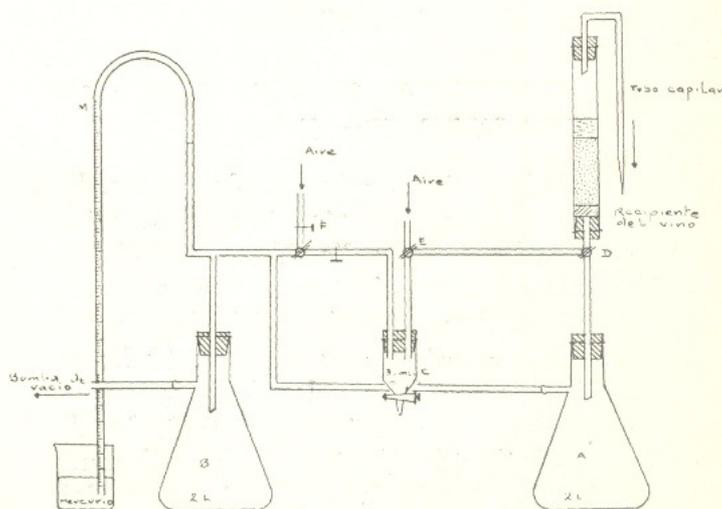


Fig. 4

sitivo también se emplea como columna un tubo de diámetro interno cm 1,9. Por fin, mediante las llaves D y E el líquido tratado se puede recoger en el matraz de Kitasato grande o bien cuando interesen tomas intermedias en C.

Hemos descrito diversos dispositivos que permitirán realizar estudios sobre aplicaciones enológicas de las resinas intercambiadoras de iones en escala de laboratorio, pero aún mismo (cambiando el tamaño) operar en escala semi-piloto (con 20 litros). Algunos de estos dispositivos resultan muy fáciles de improvisar. De todos ellos nosotros en general preferimos los dispositivos que permiten repetir las experiencias con buena precisión en el tiempo de contacto de la resina y el vino, y también realizar tomas intermedias con comodidad y sin interrupción del régimen de pasaje del líquido. En este sentido da muy buenos resultados el descrito en 4º, pero aún con los otros y con un poco de experiencia se podrá operar bastante bien, especialmente cuando no interesa una gran precisión en los tiempos de contacto citados.

Finalmente recordaremos que antes de disponer la resina en la columna, será necesario depositar una capa de algodón de vidrio o 3 capas de arena lavada de diferentes diámetros. Esto lo hemos representado, en los esquemas precedentes, mediante rayado oblícuo.

EXPERIENCIAS REALIZADAS CON RESINAS ANION-CAMBIADORAS

RENDIMIENTO DE LA RESINA EMPLEADA "EN COLUMNA" Y "POR AGITACION"

Algunos autores basan su opinión favorable al empleo de la técnica "en columna" sosteniendo que el rendimiento de la resina es, en este caso, mayor que si se empleara "por agitación". Austerweil, por ejemplo, en su reciente libro (25) dedica un par de páginas para demostrar que la opinión de Hennig y de Villforth (27), partidarios del uso de "la agitación", es equivocada, entre otras cosas por el diferente rendimiento de la resina según que se use de una o de otra forma.

Realmente, de haber una diferencia en dicho rendimiento, ello sería un factor en contra del empleo aun en escala de laboratorio de la técnica "por agitación" que, como hemos dicho anteriormente, en

ciertos casos es más cómoda que la técnica "en columna".

Para comprobar este aspecto del uso de las resinas para intercambio iónico, nosotros hemos hecho determinaciones comparativas en las siguientes condiciones:

- a) Usando en todos los casos para cada par de ensayos (columna y agitación) la misma cantidad de vino y la misma cantidad de resina. Por lo tanto se ha mantenido constante en cada par de ensayos la relación.

volumen de vino tratado

volumen de resina empleada

- b) En todos los casos el tiempo total de agitación fué exactamente el mismo que el empleado para pasar igual volumen de vino a través de la columna.
- c) Hemos empleado resinas anión-cambiadoras de distintos tipos y orígenes y aun mismo en diversas condiciones (resina tal como viene de fábrica —Cond. 1—; resina tal como viene de fábrica pero hinchada por contacto de 48 horas con agua destilada —Cond. 2— y por fin la resina previamente regenerada —Cond. 3—).
- d) Los ensayos en columna fueron hechos disponiendo la misma cantidad de resina en tubos de diversos diámetros que permitieron, por lo tanto, una variación entre altura (h) y diámetro (d) del lecho de resina comprendido entre:

$$\frac{h}{d} = 0,27 \text{ y } \frac{h}{d} = 8 \text{ a } 10$$

- e) La regeneración de la resina fué hecha siempre en columna y con NaOH normal y a la velocidad de 3 ml por minuto. Se empleó un volumen total de regenerante de 10 veces el volumen de resina. El lavado se realizó con agua destilada a la misma velocidad. Una vez que el agua no adquiría más, una reacción alcalina, se continuó lavando con 300 ml más de agua destilada.

Las determinaciones fueron hechas sobre Amberlite IR 4B, Deacilite, Amberlite IRA 200, Amberlite IRA 300 y Amberlite IRA 400.

El rendimiento de la resina se ha comparado determinando en cada caso la

acidez total del vino antes y después del contacto con ella. Estos valores fueron determinados con la aproximación de 1 meq./l. Algunos de los resultados experimentales obtenidos y concordantes en

varios ensayos, se dan en el siguiente CUADRO I, tomando como ejemplo una resina base débil (Amberlite IR 4B) y otra resina base fuerte (Amberlite IRA 400). Cantidad de vino tratado 200 ml.

CUADRO I

RENDIMIENTO COMPARATIVO DE RESINAS ANION - CAMBIADORAS EMPLEADAS "EN COLUMNA Y "POR AGITACION"

$$\text{Relación} \frac{\text{peso de resina seca (industrial)}}{\text{volumen de vino tratado}} = 10 \text{ g/l}$$

Tipo de Resina	Cond. de uso	Relación h de la d de la resina en columna	Tiempo total de contacto del vino con la resina minutos	Acidez total del vino antes del contacto con la resina meq/l	Acidez total del vino después del tratamiento con resinas:	
					En Columna meq/l	Por Agitación meq/l
Base débil	1	0,27	38	97-98	75-76	73-73
"	1	1,27	28	"	82-81	79-80
"	1	9,0	13	"	92-92	89-89
"	2	0,27	43	"	72-72	70-70
"	2	1,27	28	"	81-81	80-80
"	2	10	21	"	86-86	87-87
"	3	1,27	21	99-100	87-88	88-89
"	3	0,27	34	"	72-73	72-72
Base fuerte	1	0,27	15	85-85	79-80	79-79
"	1	1,27	17	"	78-78	77-78
"	1	8	18	"	78-78	78-78
"	2	0,27	13	93-93	79-79	79-80
"	2	1,27	15	"	78-78	78-79
"	2	9	18	"	76-77	77-77
"	3	0,27	9	78-79	55-55	55-56
"	3	1,27	11	"	53-53	53-54
"	3	1,27	34	"	47-48	48-48
"	3	9	15	"	51-50	51-51

Observaciones: (1) En los casos en que la resina fue previamente hinchada con agua se procuró que tanto en la columna como en la usada por agitación el volumen de agua remanente fuera el mismo a los efectos de que el vino se diluyera también en la misma proporción.

(2) La cantidad de resina usada en este caso es de 20 g/l.

CONCLUSIONES Y CONSIDERACIONES FINALES SOBRE LA COLUMNA O LA AGITACION.

El cuadro de valores que antecede es bien explícito. Las determinaciones experimentales que hemos realizado son concluyentes y contribuirán a aclarar definitivamente este punto. El rendimiento de una resina anion-cambiadora es prácticamente el mismo, tanto que se emplee en columna como que se emplee por agitación, siempre que la relación vino/resina y el tiempo total de contacto entre ambos sea también igual en ambos casos.

Sin embargo, en la controversia planteada en torno al empleo de las técnicas "en columna" o las técnicas "por agitación", hay aspectos que han sido olvidados y que consideramos importantes plantear.

¿Es realmente lo mismo emplear una u otra técnica?

Es evidente que el rendimiento total, medible por la reducción en la acidez total del vino tratado —como se ha demostrado precedentemente— es el mismo en ambos casos, pero no es igual la forma como se obtiene ese resultado.

La agitación resulta ser una técnica más "suave", más respetuosa de la composición general de un vino. Durante la agitación el intercambio iónico tiene lugar en presencia de toda la masa de vino a tratar y nunca se producirán desequilibrios tan pronunciados como los que da lugar el empleo de la técnica en columna.

En efecto, en este último caso, las primeras porciones de vino que atraviesan el lecho de resina regenerada, sufren tan intensamente la acción de intercambio que el líquido eferente resulta un producto absolutamente imbebible. Nosotros, por ejemplo, hemos observado que los primeros 15 ml de vino que atraviesan una capa de 30 g de resina anion-cambiadora adquieren una reacción netamente alcalina, sabor y olor extraños.

Esta intensa acción desacidificante se va atenuando en las porciones siguientes de manera que, en el ejemplo que citamos, cuando el volumen de vino que ha pasado es del orden de 2 litros, en las porciones posteriores a él las modificaciones son ya nulas, pues la resina está "saturada" y en equilibrio con el propio vino.

Por esta razón, después del pasaje del vino a través de una columna con resinas intercambiadoras, se hace imprescindible una buena homogeneización. El vino adquirirá entonces una composición que será el promedio de las composiciones de las diversas fracciones que ininterrumpidamente atravesaron la citada columna y como ya vimos, el resultado final (por lo menos en cuanto se refiere a la acidez y otros datos que se darán más adelante) será igual al que se hubiera obtenido por agitación.

Sin embargo, aún no se ha demostrado que la fuerte reacción de intercambio iónico que experimentan las primeras porciones de vino (y que le cambian tan profundamente su composición, su equilibrio y sus propiedades químicas y organolépticas) no den lugar a otras reacciones químicas secundarias, distintas de la reacción de intercambio, de carácter irreversible y que resulten favorecidas por la alcalinidad producida.

No queremos decir con esto que estas reacciones secundarias —si se producen— sean siempre necesariamente dañosas para la calidad del vino. Quizás, por el contrario, en ciertos casos la mejora, como por ejemplo cuando se trate

de vinos con un elevado contenido en aldehídos, puede dar lugar a una parcial eliminación de ellos favoreciendo su aldolización (28). Pero en otros casos pueden perjudicar; operando p. ej. con vinos dulces podrían dar lugar a una pérdida de azúcar similar a la que tiene lugar con las sidras (29).

Queda por fin la posibilidad de modificaciones más sutiles que las que acabamos de citar. Modificaciones que escapan al análisis químico pero no al paladar sensible de los catadores.

En efecto, quizás sean debidas también a estas posibles reacciones químicas, yustapuestas o inducidas por la reacción de intercambio iónico, las causas de una pequeña pérdida de calidad, puesta de manifiesto por comisiones de catadores (19), en los vinos tratados con resinas anion-cambiadoras.

Por todo ello nosotros pensamos que los contralores de laboratorio, especialmente cuando se opera con vinos finos y con el objeto de prever las modificaciones que tendrán lugar al operar en escala industrial, deberán ser hechos siempre en las mismas condiciones que se nos presentarán en la bodega o sea que debemos operar "en columna".

Hemos recalcado especialmente el problema relativo a los vinos finos, o de buena calidad, porque siendo el vino (el buen vino) una bebida particularmente sensible aún a modificaciones pequeñas que alteren el equilibrio entre las diversas sustancias (dulces, ácidas y aromáticas) que lo componen, es lógico que a toda nueva técnica para el tratamiento de dicha bebida se le exija no solo la obtención de un buen resultado en cuanto a los fines inmediatos de tal tratamiento, sino también en cuanto se refiere a respetarlo en sus caracteres organolépticos y bromatológicos.

CINETICA DEL INTERCAMBIO IONICO.

El proceso de la reacción del intercambio iónico puede ser muy rápido y por lo tanto, en condiciones favorables, alcanzar el equilibrio inmediatamente, o por el contrario ser un intercambio más o menos lento y requerir un cierto tiempo para ser completo.

Veamos a continuación, en forma gráfica dos ejemplos sobre ello empleando resinas anion-cambiadoras. Hicimos estas experiencias en las mismas condiciones y con la resina seca en la proporción de 10 g/l de vino.

Desacidificación en función del tiempo de contacto Vino/Resina

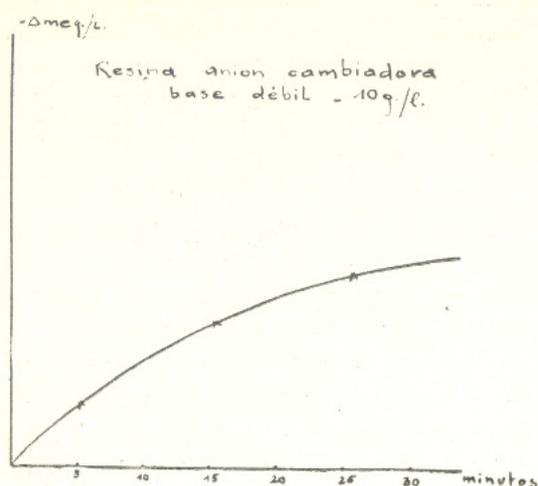


Fig. 5

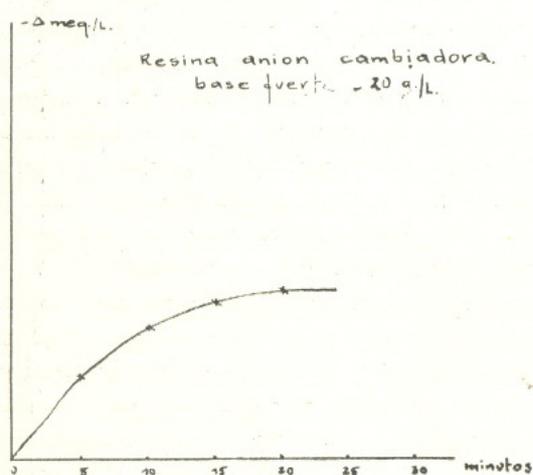


Fig. 6

Como se ve, la disminución de la acidez total del vino tratado aumenta con el tiempo de contacto entre la resina y el vino. Al principio crece en forma casi proporcional para luego alcanzar la saturación. Por otra parte se comprueba que esta saturación se alcanza en menos tiempo con la resina base fuerte empleada por nosotros que con la resina base débil.

Estos ensayos nos muestran, además, que resulta prácticamente inútil prolongar el tiempo de contacto, sea por agitación como usando la columna, por encima de cierto valor porque ello sólo dará lugar a una innecesaria demora en finalizar el tratamiento.

Es entonces aconsejable determinar experimentalmente, en escala de laboratorio o semi-piloto, para cada resina y

para cada relación entre vino a tratar y resina a emplear, el tiempo óptimo de duración del contacto entre ambos (o velocidad de pasaje en columna) antes de su aplicación industrial.

Establecidos entonces, el tipo y forma de la resina a usar y la relación entre volumen de ella y de vino a tratar, el tiempo óptimo de contacto prácticamente permanecerá estable.

Si bien el ejemplo que hemos citado se refiere a dos tipos de resinas anion-cambiadoras es lógico que lo expuesto se puede extender a las resinas catio-cambiadoras como se verá más adelante.

RESISTENCIA DE LAS RESINAS ANION-CAMBIADORAS FRENTE A LOS REACTIVOS.

Las resinas a emplear en enología deben reunir ciertas condiciones de resistencia, no sólo mecánica sino también a la acción disolvente de las sustancias químicas del vino.

La resistencia mecánica es un problema que tiene relación tanto con el aspecto económico de su empleo, como con el aspecto higiénico. Cuanto mayor número de regeneraciones pueda soportar sin destrucción, tanto menor será el costo de su aplicación. Del punto de vista higiénico, interesa porque si una resina se va desmenuzando durante su empleo es posible que poco a poco las partículas más pequeñas sean arrastradas por el vino y mantenidas al estado de finísima división.

También constituye un problema de orden higiénico o bromatológico la mayor o menor resistencia que oponga la resina a la solubilización por parte de los compuestos del vino.

En efecto, no es posible tratar un vino con sustancias que introduzcan en él, cuerpos que puedan resultar nocivos o por lo menos que le comuniquen un gusto desagradable o extraño.

Desde este punto de vista la opinión general sobre las resinas catio-cambiadoras (especialmente las sulfónicas que son las de casi exclusivo uso enológico) es que reúnen condiciones de insolubilidad aceptables.

En cuanto a las resinas anion-cambiadoras cabe recordar que por su menor resistencia mecánica (son menos durables que las resinas catio-cambiadoras) pueden despertar algunas dudas respecto a

su insolubilidad (19). Siendo la Amberlite IR 4B una de las resinas anión-cambiadoras más citadas en la literatura enológica, nosotros hemos tratado de comprobar este aspecto mediante las experiencias que a continuación se detallan:

1) 6 gramos de esta resina, tal como viene de fábrica, fueron agitados durante una hora con 500 ml. de agua destilada. Luego de separarla por filtración se determinó el residuo seco a 100°C del agua destilada usada en el tratamiento. RESULTADO: 54 mg/l.

2) Esta misma resina separada por filtración fue dejada a posteriori 4 días en agua destilada, al cabo de los cuales se pasó a una columna en la que fue lavada con 250 ml. de agua destilada. Luego se pasaron 400 ml. más a la velocidad de 10 ml. al minuto y en los cuales se determinó también el residuo seco a 100°C. RESULTADO: 2 mg/l.

3) Esta misma resina fue inmediatamente regenerada con solución normal de NaOH, luego lavada hasta no más reacción alcalina en el agua de lavado y entonces se pasaron 250 ml. más de agua destilada. Por fin se pasaron 400 ml. de agua destilada en 40 minutos. En ellos se determinó el residuo seco a 100°C. RESULTADO: 0,6 mg/l - 0,4 mg/l.

4) La resina tal como quedó en el ensayo anterior fue nuevamente regenerada, lavada cuidadosamente de la misma forma que antes y otra vez vuelta a regenerar y lavar. Estos lavados y regeneraciones fueron continuados por 8 veces consecutivas al cabo de los cuales se prolongó el lavado en forma de asegurar una total purificación de la resina. Luego se pasaron a través de ella 800 ml. de solución hidroalcohólica a 12° Gay-Lussac en un tiempo total de 2 horas. Luego se determinó el residuo seco a 100°C de este líquido así tratado. RESULTADO: el peso del residuo es del mismo orden que el error de pesada.

5) Una toma de resina de 6 g. fue tratada como anteriormente hasta el ensayo 3, al cabo de los cuales se puso en contacto con HCl al 10 % (que es el empleado en la regeneración de las resinas catión-cambiadoras. Enseguida se observó un lento desprendimiento de gas que caracterizamos como formaldehído. La resina fue lavada de inmediato cuidadosamente y tratada a posteriori como en ensayo 4 durante 8 veces. Luego se pasó a través de ella 1 litro de agua

destilada en un tiempo total de 90 minutos. Se determinó luego el extracto seco a 100°C de esta agua. RESULTADO: 1 - 2 mg/l.

OBSERVACIONES:

Todas estas determinaciones fueron hechas en forma doble y triple con las pruebas en blanco correspondientes. Se empleó material totalmente en vidrio evitando escrupulosamente todo contacto con otro material. El agua y el alcohol fueron previamente redestilados también en aparatos enteramente de vidrio.

6) En una segunda serie de determinaciones los ensayos 4 y 5 fueron repetidos de igual manera salvo que en los dos casos se hizo pasar al final 1 litro de solución hidroalcohólica a 12° Gay-Lussac en 5 horas. Los resultados concuerdan prácticamente con los obtenidos en la primer serie de ensayos.

CONCLUSIONES:

De los datos que anteceden resulta que el empleo de la resina tal como viene de la fábrica es absolutamente inconveniente pues cederán al vino las impurezas que la acompañan.

Aun mismo un cuidadoso lavado con agua, como hicimos en el ensayo 2, no mejora totalmente este aspecto.

Después de la primer regeneración las sustancias que pueden ceder las resinas se ven muy reducidas. Pero nosotros consideramos que un buen margen de seguridad sólo se alcanza al cabo de unas cuantas regeneraciones y lavados subsiguientes en forma de eliminar totalmente las trazas de derivados amónicos que puedan acompañar la resina.

Por fin queremos destacar la necesidad de tener un absoluto cuidado en el manejo de los reactivos regenerantes cuando se disponen varias columnas, pues si por error se hace pasar HCl al 10 % a través de resina anión-cambiadora (Amberlite IR 4B) ésta no sólo comienza a ser descompuesta sino que empieza luego a ceder a los líquidos que la atraviesan una cierta cantidad de sustancia que si bien es sumamente pequeña (casi del orden de apreciación de una balanza analítica), al cabo de 7 regeneraciones, ello indica que el ataque por el ácido fue muy intenso. Debemos destacar que realizada la misma prueba con una resina anión-cambiadora base fuerte (Amberlite IRA 400) ésta resistió bien a la acción del ácido clorhídrico 1,2 N.

(Continuará)