



QUIMICA INDUSTRIAL

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

AÑO XII — VOL. V

NUM. 1



ENERO - JUNIO

1959

COMISION DE REVISTA

Director-Redactor Responsable:
Quím. Ind. GLADYS REY RIO



Administrador:
Quím. Ind. OMAR J. ROSSELLI



Cuerpo de Redacción:
Q. Ind. TOMAS BENSE
Q. Ind. FRANCISCO A. OLIVERA
Q. Ind. WALTER BONET
Q. Ind. LUIS C. NEIROTTI



Secretario:
Sr. WALTER SUAREZ



Colaboran en este número:
Q. Ind. REMIGIO D. GABIN
Q. Ind. G. SPANGENBERG
Q. Ind. E. V. de SPANGENBERG
Q. Ind. AURELIO ARMESTO
Br. RAUL R. PRANDO
Q. Farm. C. R. CANO MAROTTA

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

SUMARIO

	Pág.
AUTORIDADES	2
NUESTRA CARATULA	2
EDITORIAL	3

SECCION CIENTIFICA

ALGUNAS CONSIDERACIONES SOBRE EL ESTADO ACTUAL Y POSIBILIDADES DE LA PETROQUIMICA — Quím. Ind. Remigio D. Gabín	5
LOS PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DE LA LOCALIZACION INDUSTRIAL Y SU APLICACION EN LA ACTIVIDAD NACIONAL. — Por el Quím. Ind. Remo A. Bissio	13
ESTUDIO DE LA REGENERACION SALINA DE LOS INTER- CAMBIADORES DE CATIONES, APLICACION EN ENO- LOGIA. — Por C. R. Cano Marotta y J. Bonastre	28
APLICACION DEL METODO AMPEROMETRICO, CON TEN- SION CONSTANTE Y ELECTRODOS POLARIZADOS, A LA DETERMINACION RAPIDA DE SUSTANCIA ORGANI- CA EN SUELOS. — Químs. Inds. Emilia Yanes de Span- genberg y Gustavo C. Spangenberg	32
NOTICIAS QUIMICAS	35

INFORMACION GENERAL

CONMEMORACION DEL XLI ANIVERSARIO DE LA PROFE- SION DE QUIMICO INDUSTRIAL	37
INDICE DEL VOLUMEN III (1957)	38
INDICE DEL VOLUMEN IV (1958)	38

- ◆ 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.

Estudio de la Regeneración Salina de los Intercambiadores de Cationes Aplicación en Enología*

POR

C. R. CANO MAROTTA (**) y J. BONASTRE (***)

El empleo de intercambiadores de iones en Enología tiende principalmente a eliminar los metales inconvenientes para la estabilización ulterior del producto; el potasio, por ejemplo, que existe siempre en el vino bajo forma de bitartrato, sal poco soluble, y que precipita a veces al cabo de cierto tiempo. La tendencia actual al consumo de vinos jóvenes, plantea a los técnicos problemas cada vez más delicados para la estabilización. Los tratamientos por el frío, con el fin de hacer precipitar rápidamente el bitartrato de potasio en exceso, necesitan instalaciones costosas. Por ello es que se ha prestado atención a los intercambiadores iónicos cuyo cómodo empleo permite, al menos en teoría, un tratamiento eficaz y económico. En diversos países extranjeros, se utilizan intercambiadores de cationes bajo forma $R-SO_3H$ (ciclo ácido), que sacan al vino una parte de sus metales: la acidificación que ello produce se corrige con el empleo de un intercambiador de aniones y el tratamiento se conduce de manera que la acidez del vino tratado sea la misma que antes de la operación.

Del punto de vista químico-físico, los resultados de este doble tratamiento son excelentes: desgraciadamente, el vino (el buen vino) es un producto muy delicado y puede sufrir variaciones bastantes de-

astrosas del punto de vista organoléptico. Además, algunos intercambiadores de aniones son ligeramente inestables y su descomposición da lugar a la formación de productos que pasan en solución en el vino, productos de naturaleza desconocida y sospechosos a priori para los higienistas.

El empleo de intercambiadores de cationes bajo forma $R-SO_3Na$ (ciclo sódico) prácticamente no da lugar a modificaciones de la acidez (o es muy pequeña) (****) y permite sin embargo una buena estabilización del vino. Se le ha reprochado aumentar en forma excesiva el tenor en sodio de un vino, en detrimento de los otros cationes, especialmente del magnesio. Para remediarlo se ha propuesto utilizar intercambiadores regenerados con una mezcla de sales de sodio y de magnesio. Esta "regeneración salina mixta" conservaría en el vino los iones magnesio y evitaría un enriquecimiento exagerado en sodio.

Hemos estudiado este modo de regeneración y hemos reunido aquí algunos de los resultados a que hemos llegado.

I — Estudio de la acción de una resina sulfónica sódica sobre una solución que contiene iones de valencias diferentes, potasio y magnesio.

Uno de nosotros (1) ha estudiado largamente este problema. Se sabe que en pri-

(*) Trabajo realizado en la Station Agronomique et Oenologique de Bordeaux (Francia) y presentado a la Société des Sciences Physiques et Naturelles de Bordeaux en la sesión del 20 de febrero de 1958.

(**) De la Facultad de Química y Farmacia Montevideo (Uruguay).

(***) De la Station Agronomique et Oenologique de Bordeaux.

(****) C. R. Cano Marotta et J. Bonastre. "De quelques aspects theoriques et pratiques des reactions d'échange d'ions. Application a l'Oenologie Procés Verbaux de la Société des Sciences Physiques et Naturelles de Bordeaux, Anné 1957-1958, pág. 28.

(1) J. Bonastre. — Contribución al estudio de los metales del vino. Tesis de doctorado en ciencias, a publicarse.

mera aproximación, se puede aplicar la ecuación de equilibrio de Donnan a las reacciones de intercambio iónico.

Se tiene pues, para el caso presente:

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

para el potasio, y para el magnesio:

$$\frac{(Na)_r}{(Mg)_r} = \frac{(Na)_s}{(Mg)_s} \quad (2)$$

donde $(Na)_r$, $(Na)_s$, $(K)_r$, $(K)_s$, $(Mg)_r$ y $(Mg)_s$ son respectivamente las actividades de los iones en la fase resina y en la fase solución.

En la última ecuación se ve que interviene el volumen de la solución externa porque las expresiones de las actividades de los iones no están a la misma potencia. Estas ecuaciones son aún válidas cuando las condiciones son tales que, sin cometer un error demasiado apreciable, se puedan confundir actividades y concentraciones, o sea en soluciones bastante diluídas.

Se ha demostrado que la concentración de la solución y el hinchamiento de la resina intercambiadora tienen influencia sobre el estado de equilibrio. Aumentando la dilución de la solución, se favorece la fijación del ión bivalente. Este hecho constituye, para algunos, una justificación formal de la aplicación de la ley de Donnan a los equilibrios de intercambio de iones.

Con los intercambiadores industriales todo cálculo es imposible; la determinación de los coeficientes de actividad en la fase resina que, no olvidemos, se comporta como un electrolito más o menos 8 N — no es realizable. Podemos decir sin embargo, cualitativamente, que en último examen, la introducción del Mg en una columna de resina sódica no hace más que disminuir la eficacia del dispositivo, sin que permita una menor disminución del vino tratado.

Hemos estudiado el comportamiento de una resina sulfónica bajo forma enteramente sódica, en presencia de diversas soluciones conteniendo iones Mg^{++} y K^+ , tales que, la fuerza iónica ($Mg^{++} + K^+$) sea constante y que la relación

$\frac{(Mg)}{K^+}$ varíe entre 0.2 y 10. La resina es-

taba colocada en una columna de vidrio, atravesada de arriba hacia abajo por la

solución; se efectúan tomas a intervalos regulares para dosificar los iones en el afluente.

Los ensayos han mosirado que:

1º) La cantidad total de iones en solución es constante. No hay, pues, más que reacciones de intercambio y en particular, los iones considerados no son incluidos en ningún complejo, sea con la resina, sea con los aniones de la solución.

2º) El potasio aparece siempre en el efluente antes que el magnesio, aún mis-

mo cuando la relación $\frac{Mg^{++}}{K^+}$ es eleva-

da. Esto prueba que el ión bivalente es más fuertemente fijado por la resina que el ión monovalente.

3º) La concentración en potasio, de la solución efluente pasa siempre por un máximo, notablemente superior al tenor en iones K^+ de la solución testigo. Esto prueba que la resina, en un cierto momento, es suficientemente rica en potasio para que, este ión sea él mismo desplazado por los iones Mg^{++} . Así podemos poner en evidencia la objeción principal hecha a la regeneración mixta (con una solución conteniendo los dos iones). Mientras haya iones bivalentes en la solución tratada, serán fijados fuertemente por el intercambiador que cederá a la solución iones monovalentes.

El estudio de los resultados, cuando se hace variar $\frac{Mg^{++}}{K^+}$ nos ha mostrado que

esta influencia es tanto más grande cuanto mayor es la relación, lo que es evidente a priori.

II — Regeneración mixta propiamente dicha.

Hemos estudiado luego, el comportamiento de una resina sulfónica mixta, bajo forma salina, conteniendo 9 partes

de $R-SO_3Na$ y una parte de $R-SO_3 \frac{(Mg)}{2}$,

puesta en presencia de diversas soluciones salinas.

a) La columna de resina contenía 11.8 miliequivalente (meq.) intercambiables; en una primera experiencia, se ha tratado por una cantidad equivalente de potasio, en el efluente, no se ha encontrado más que una traza de magnesio.

Este ensayo prueba que el ión bivalente es difícil de desplazar. En efecto, para eluir completamente los 1.2 meq. de magnesio de la columna fue necesario emplear más de 200 meq. del metal alcalino.

b) A la solución precedente le hemos agregado iones Mg^{++} y hemos constatado que el efluente resultaba muy empobrecido en este metal, lo que muestra una vez más que el ión bivalente se fija en forma preferencial.

En estas experiencias, la relación de

$$\frac{(Mg)}{(Na)}$$

la concentración — en la fase resina

era igual a 1/10, netamente superior a la preconizada por quien sugirió este procedimiento. No debe pues, llamar la atención que, los vinos, tratados comparativamente en el laboratorio con resinas bajo forma sódica pura y bajo forma mixta, no hayan resultado prácticamente semejantes en cuanto al balance de iones.

Por todo ello hemos buscado un procedimiento de regeneración que permita una buena eliminación del exceso de potasio del vino, evitando la introducción de una cantidad de sodio muy considerable.

III — Estudio de un ciclo magnesiano puro.

Entonces, pensamos en utilizar exclusivamente el ión Mg^{++} para la regeneración.

En efecto, el peso molecular del magnesio es 24; 1 equivalente pesa pues 12 gramos y 1 equivalente de sodio pesa prácticamente el doble. Así podemos esperar la obtención de vinos conteniendo 0.5 gramos por litro de magnesio que, por otra parte, no presenta ningún inconveniente del punto de vista bromatológico.

A continuación damos los resultados de los tratamientos de un vino efectuados de manera absolutamente semejante:

- a) con una resina sulfónica bajo forma sódica;
- b) con la misma resina bajo forma magnesiana.

En los dos casos el vino fue tratado en columna a razón de 10 gr. de resina por litro de vino.

El tenor en magnesio del vino tratado no es excesivo (280 mg. por litro, aproximadamente) y la eliminación del exceso de potasio fue tan buena como en el ciclo sódico. Además, los análisis efectuados durante el tratamiento nos mostraron que la evolución del potasio era menos brutal en el ciclo megnesiano.

La única objeción es de orden económico, pues las sales de magnesio cuestan más que el cloruro de sodio.

Sin embargo, el costo de este tratamiento es todavía inferior al del tratamiento por el frío.

CUADRO I

REGENERACION SODICA COMPARADA CON LA REGENERACION MAGNESIANA

	Vino testigo	Ciclo magnesiano puro	Ciclo sódico puro
pH	3.3	3.3	3.3
Acidez total (meq/l)	93.5	92	92
K	24.6	15.4	14.1
Na	2.9	2.8	26.2
Mg	6.6	23.7	trazas
Ca	8.4	0	0
Suma de cationes (meq/l)	136.0	133.9	132.3

IV) Ciclo mixto al 50 % y ciclo doble

Hemos pensado que una resina regenerada de tal manera que el 50 % de sus grupos estén saturados con sodio y

50 % con magnesio, constituiría una solución conveniente entre el ciclo sódico puro que además de ceder demasiados Na^+ al vino, lo empobrece totalmente

(o casi) en Mg^{++} y el ciclo magnesiano puro que quizás resulte demasiado caro.

En efecto, como aquí la concentración en Mg^{++} es más fuerte en la resina que en el vino, el equilibrio de Donnan se debe desplazar de tal manera que la fase líquida reciba dicho metal.

Las experiencias realizadas sobre soluciones sintéticas (teniendo la misma composición del vino) han confirmado esta hipótesis. La resina se preparó bajo forma sódica y luego se hizo pasar por ella la cantidad necesaria de sal magnésica.

Pero esta regeneración mixta (obtención de la resina bajo forma mixta Na-Mg) al 50 %, podría presentar a los Prácticos de bodega, poco al corriente de operaciones de precisión y frente a pesadas delicadas o cálculos relativamente complicados, alguna dificultad para llevarlo a la práctica. Por ello hemos pensado que el empleo simultáneo de dos columnas, regeneradas cada una en ciclo salino puro, una para los iones Na^+ y otra para los iones Mg^{++} , simplificaría las operaciones de regeneración, al precio de una ligera complicación en el número de aparatos. Al vino se le hace atravesar primero la resina sódica y luego la magnésica.

En el cuadro siguiente damos los resultados obtenidos al tratar el mismo vino de la experiencia anterior:

- a) A razón de 10 gr. por litro, con resina en ciclo al 50 %.
- b) A razón de 5 g/l de resina sódica, luego por una resina magnésica empleada en la misma cantidad completando así un ciclo salino doble.

En consecuencia en ambos casos hemos empleado la misma cantidad total de resina por litro de vino.

Vemos que:

- 1º El ciclo mixto enriquece ligeramente más el vino en sodio que el empleo sucesivo de las dos resinas. Ello es compensado por la cantidad de magnesio que es un poco superior en el último caso.
- 2º Por otra parte, las dosificaciones de hierro nos mostraron que el ciclo salino doble retiene mejor a este metal.

Los resultados son en general muy semejantes; en particular, la eliminación del potasio es idéntica en los dos tipos de tratamiento.

V) Conclusiones

Hemos mostrado que el enriquecimiento exagerado de los vinos en sodio y la casi total eliminación de su ión magnesio, resultante del tratamiento por intercambiadores de cationes bajo forma sódica puede ser fácilmente evitado.

Hemos estudiado sucesivamente tres procedimientos, uno de los cuales (regeneración mixta) ya ha sido utilizado, pero en condiciones que en nuestra opinión son muy poco favorables para obtener un resultado aceptable.

Los resultados obtenidos por nosotros, interesantes del punto de vista analítico, muestran que el valor alimenticio del vino —en elementos minerales (en particular magnesio)— no disminuye (todo lo contrario) por el tratamiento.

CUADRO II
COMPARACION DEL CICLO MIXTO Y DEL CICLO DOBLE

	Vino Testigo	Ciclo Mixto	Ciclo salino doble	
			Después de la resina sódica	Después del trat. completo
pH	3.3	3.3	3.3	3.3
Acidez total (meq/l)	93.5	92	92.5	92
K	24.6	16.3	28	16.1
Na	2.9	19.6	13.8	13.9
Ca	8.4	0	0	0
Mg	6.6	8	0	11
	136.0	135.9	134.3	133.0