



Intercambio Iónico

Principios Técnicos

www.oenotecnologia.com

Intercambio Iónico

El intercambio iónico se realiza mediante un polímero que es capaz de intercambiar iones particulares por otros iones de una solución al pasar a través de él. El polímero, normalmente, tiene forma de esfera de un tamaño pequeño (perlas de un diámetro de 0,6 mm aproximadamente) y suele ser sintético (polímero en el cual un ion se ha inmovilizado de manera permanente). Por tanto, se trata de una reacción química reversible que tiene lugar cuando un ion de una disolución se intercambia por otro ion de igual signo que se encuentra unido a una partícula sólida inmóvil.

El intercambio iónico no es una técnica nueva, se conoce desde hace muchísimos años y se observa en algunos elementos naturales, arcillas y otros materiales tienen esta propiedad.

En la actualidad, las resinas de intercambio iónico no sólo se utilizan para purificar el agua, tienen multitud de aplicaciones en la industria y en el sector agroalimentario en particular.

Existen varios tipos de intercambio iónico en función del tipo de resina de intercambio utilizada:

Intercambio Catiónico: Se intercambian cationes entre la fase móvil y la estacionaria. Pueden ser fuerte o débilmente ácidas.

Intercambio Aniónico: En este caso, se intercambian aniones. Al igual que las anteriores, pueden ser fuerte o débilmente básicas.

Intercambio mediante resinas quelatantes y selectivas: Eliminan selectivamente iones u otras moléculas.

En enología, este tipo de técnica se utiliza con varios objetivos:

Favorecer la estabilidad tartárica.

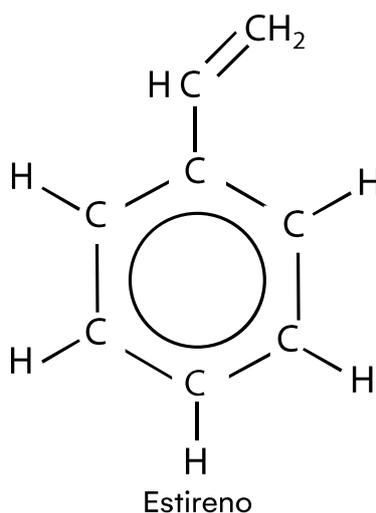
Tener un mayor control sobre el pH.

Eliminar sustancias que pueden afectar negativamente a la calidad del producto.

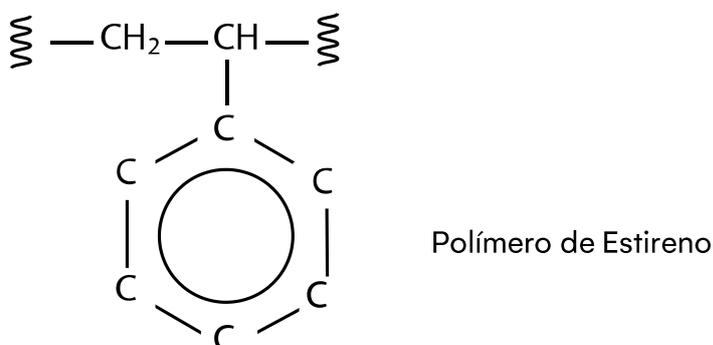
En su aplicación enológica, para la elaboración de vino, han de cumplir estos requisitos: estas prácticas no deben implicar un cambio inaceptable en la composición del producto tratado y deben asegurar la preservación de las características naturales del vino, mejorando a la vez su calidad.

Estructura de las resinas de intercambio iónico

Como se comentó anteriormente, las resinas son polímeros a los que se unen ciertos grupos funcionales. Para ello, primero se procede a realizar una polimerización de la matriz y a continuación se funcionalizan; es decir, se incorporan los grupos de intercambio que quedarán fijados a la resina.



La gran mayoría de las resinas de intercambio iónico están formadas por una matriz poliestirénica; por tanto, la unidad básica de esta macromolécula será el monómero estireno. El doble enlace de esta molécula permite la polimerización que puede llegar a albergar a miles, o incluso miles de miles, de grupos.



Los polímeros se enredan entre sí pero tienen poca resistencia, son muy blandos. Para dar mayor estabilidad tridimensional, los polímeros de estireno se reticulan utilizando una molécula (reticulador) que debe poder polimerizarse en dos o tres puntos. La estructura más habitual es la utilización de divinilbenceno (DVB)

Gran parte de las resinas de intercambio iónico se polimerizan de tal forma que se obtienen unas esferas casi perfectas.

Durante la formación del polímero, la molécula usada para conseguir la reticulación (se comentó que fundamentalmente se usa DVB) se distribuye de una manera casi homogénea y uniforme; en dicha distribución, se van formando vacíos entre las cadenas, denominados "poros". Son muy pequeños pero de tamaño relativamente constante. Este tipo de resinas

es conocido como *resinas tipo GEL*. Aunque el reticulador ofrece gran resistencia a la resina, existe un límite en la cantidad de DVB. Si se usa en la fabricación una cantidad elevada, se crean poros muy pequeños y puede que los iones más grandes no puedan entrar en las perlas de resina; además, la activación es muchísimo más difícil de conseguir.

El problema anterior se puede resolver con resinas macroporosas. En ellas, se crea una porosidad artificial usando un extensor de fase, éste no reacciona con los monómeros sino que ocupa espacio en el sistema. Finalizada la reacción de polimerización de la resina, el porógeno (extensor de fase) se lava y deja libres los huecos que ocupaba en la estructura: los macroporos. Por ello, las resinas macroporosas tienen una doble porosidad y pueden intercambiar iones de elevado tamaño.

En función de la activación o funcionalización del polímero, paso que es necesario para convertir el polímero en una resina de intercambio iónico, se podrán distinguir diferentes tipos de resinas:

Resinas de intercambio catiónico fuertemente ácidas.

Se obtienen mediante una reacción de sulfonación y el producto obtenido es un sulfonato de poliestireno, un ácido fuerte.

Resinas de intercambio catiónico débilmente ácidas.

Estas resinas no se obtienen por activación del poliestireno. Se trata de polímeros acrílicos (bien a partir de acrilonitrilo bien a partir de acrilato de metilo) que se hidrolizan para formar grupos de ácido carboxílico. Así se consigue un producto en ácido débil con mayor densidad de grupos respecto de las anteriores lo que da una elevada capacidad total de intercambio.

Resinas de intercambio aniónico fuertemente básicas.

Para su fabricación necesita dos reacciones químicas sucesivas, a diferencia de las catiónicas que sólo requerían de una reacción. Primero se realiza una clorometilación y después una aminación. Las resinas fuertemente básicas pueden aminarse con trimetilamina (Tipo 1) o con dimetiletanolamina (Tipo 2). Cada una de ellas tiene sus ventajas e inconvenientes y puede consultarse la bibliografía para tener más detalle de sus beneficios.

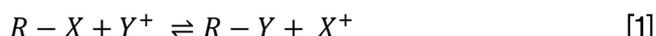
Resinas de intercambio aniónico débilmente básicas.

Las resinas débilmente básicas se fabrican de la misma manera que las anteriores pero usando una amina secundaria. En su forma regenerada, estas resinas no tienen iones intercambiables, se denomina que están en forma de *base libre*, no en forma de $-OH$, cuando se regeneran. Sólo pueden eliminar ácidos fuertes de la disolución.

Reacciones de Intercambio Iónico

Las resinas de intercambio iónico, como ya se ha indicado, son matrices sólidas que contienen grupos ionogénicos con una determinada carga electrostática que está neutralizada por un ion de carga opuesta. Es ahí, en los grupos ionogénicos, donde tiene lugar la reacción de intercambio.

La ecuación que muestra la reacción de intercambio se puede representar por:

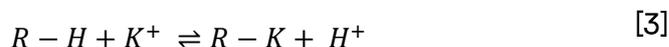


En el proceso de intercambio, los iones “X” migrarán a la solución y serán reemplazados por los iones “Y”, esta reacción se dará hasta alcanzar el equilibrio. La ley de masas establece que en una reacción química reversible en equilibrio (a una temperatura constante) debe existir una relación constante entre las concentraciones de los reactivos y de los productos.

$$K_X^Y = \frac{[X_d] \cdot [Y_R]}{[X_R] \cdot [Y_d]} \quad [2]$$

Como aproximación se han considerado los coeficientes de selectividad constantes (γ_X y γ_Y) y los subíndices “d” y “R” hacen referencia a la disolución (fase móvil) y a la resina (fase estacionaria) respectivamente.

Para la reacción que interesa en Enología:



El valor del coeficiente será, para una resina catiónica en ácido fuerte (sulfónica) con un 8% de reticulación con DVB:

$$K_H^K = \frac{[H_d] \cdot [K_R]}{[H] \cdot [K_d]} \cong 2,5 \quad [4]$$

Una vez alcanzado el equilibrio (ya no se produce ningún intercambio), hay que proceder a realizar una **regeneración**. Ésta consiste en realizar la operación inversa aumentando la concentración del ion desplazado en la reacción de equilibrio anterior [3].

Para la utilización práctica de las resinas de intercambio iónico, normalmente no se introduce la resina en la solución y se espera a alcanzar el equilibrio; si no que se va renovando la solución que contienen el ion que se quiere eliminar de manera que el equilibrio de la reacción [3] se desplace hacia la derecha. Para ello, se utilizan equipos específicos que disponen de una columna donde se introduce la resina y la solución se hace pasar a través de ella.

El comportamiento de los otros tipos de resinas de intercambio iónico puede consultarse en la bibliografía.

Propiedades de las resinas de Intercambio Iónico.

Siempre que se detallan las propiedades de una resina, debe indicarse su forma iónica. En función de ésta, varían otras propiedades en especial: densidad, humedad y capacidad de la resina.

Dentro de las propiedades generales de las resinas de intercambio iónico, en este documento se detallarán las consideradas más relevantes, el resto pueden consultarse en la bibliografía:

Capacidad de Intercambio

Capacidad Total

Se trata del número de grupos activos; se muestra en valores de eq/l de resina húmeda y/o eq/kg de resina seca.

Capacidad Operativa

Se trata del número de sitios donde el intercambio iónico tiene lugar realmente durante el tratamiento o ciclo de trabajo.

Humedad

Esta propiedad se relaciona con la porosidad. La cantidad de agua se indica como un porcentaje del peso de la resina húmeda para una forma iónica determinada.

Si posee una elevada humedad se puede indicar que el intercambio iónico será rápido, tendrá buenas propiedades de adsorción y una baja capacidad total.

Si posee una baja humedad, la capacidad total será elevada pero será complicada la regeneración, no podrán eliminarse iones de elevado tamaño y será necesario realizar limpiezas de forma habitual.

En las resinas geliformes el contenido de agua es inversamente proporcional al grado de reticulación.

Selectividad

La afinidad de una resina de intercambio por un ion viene determinada por: tamaño en su forma hidratada (diámetro hidratado) y carga del ion. La selectividad de una resina por un ion determinado se mide con el coeficiente de selectividad, K.

La selectividad depende de las interacciones electrostáticas que se establezcan entre el ion y el intercambiador y de la formación de enlaces con el grupo ionogénico. La regla principal es que un intercambiador preferirá aquellos iones con los que forme los enlaces más fuertes.

Densidad Aparente

La densidad aparente es la masa de un litro de resina. Puede haber variaciones entre lotes y esto es debido fundamentalmente al agua residual que queda después de la eliminación del agua intersticial.

Forma iónica y cambio de volumen

Las resinas cambian de volumen según los iones cargados en ellas; por ejemplo, una resina catiónica fuerte puede sufrir variaciones en su volumen del 6 al 10% en su cambio de forma iónica de Na⁺ a H⁺.

Operaciones de Intercambio Iónico en la práctica

La eliminación de un determinado ion por intercambio puede realizarse mediante dos prácticas diferentes:

Intercambio Iónico en DISCONTINUO.

En este caso, se mezclará en un recipiente la disolución de la cual se desea eliminar un ion determinado y la resina de intercambio previamente activada, se mantiene (generalmente en agitación) hasta que se alcanza el equilibrio.

Para devolver a la resina su capacidad de intercambio, debe separarse del líquido que ha tratado y proceder a regenerarla.

Es una forma sencilla de realizar el tratamiento pero requiere de destreza, elevada mano de obra, pierde eficiencia y apenas se utiliza en la industria.

Intercambio Iónico en CONTINUO, mediante columnas o equipos apropiados.

Esta forma de trabajar es la más empleada en los procesos industriales o agroalimentarios donde es necesario eliminar un ion de un importante volumen de solución.

La resina se introduce en el interior de una columna vertical y a través de ella se hace circular la solución a tratar.

El proceso consta de varias fases o etapas (no se detallará ni el empaquetamiento de la resina y el acondicionamiento ya que normalmente lo hacen los fabricantes de los equipos en sus instalaciones) que se describirán brevemente a continuación:

1.- **Fase de carga o agotamiento:** La solución pasa a través del lecho de resina y se va agotando; el final del proceso se determina cuando la fuga iónica alcanza un valor determinado.

2.- **Lavado:** En ocasiones, antes de realizar la regeneración se realiza un lavado a contracorriente para descompactar el lecho y/o para eliminar materias extrañas.

3.- **Regeneración:** La solución regenerante se introduce en la columna a bajo caudal para volver a llevar a la resina a su forma original. La regeneración puede hacerse en co-corriente o en contra-corriente.

4.- **Aclarado o enjuague:** Se realiza para eliminar el regenerante en exceso que haya quedado en el interior de la columna.

Bibliografía

1. O.I.V. Codex Enológico Internacional. Resolución Oeno 43/2000. S-COEI-1-RESICA
2. <http://dardel.info/IX/sitemap.html>
3. Bordue, Edmundo; Cristi, Ximena. Estabilización tartárica de vinos tintos mediante resinas de intercambio iónico. *Cienc. Inv. Agr.* 28(2); 67 – 72. (2001).
4. Abrams, Irving M., Millar, John R., Reactive and functional polymers, v 35, n 1-2, Dec, pag. 7 – 22, 1997.
5. Ribéreau-Gayon, Pascal; Glories, Yves; Maujean, Alain; Debordieu, Denis; Tratado de Enología, Volumen 2, pag. 471 – 479, 2002.
6. Hidalgo Togores, José; Tratado de Enología, Tomo II, pag 1234 – 1237, 2002.