



# Intercambio Catiónico

## FAQ

[www.oenotecnologia.com](http://www.oenotecnologia.com)

---

## ¿Cuánto Ca<sup>2+</sup> elimina el Sistema OENO Élite K?

El tartrato neutro de calcio (CaT) es una sal que presenta una solubilidad bastante inferior a la del bitartrato potásico (KHT). En agua a 20°C la solubilidad del CaT es del orden de 0,53 g/l inferior a la del KHT.

A diferencia de otras sales, la solubilidad del CaT depende en menor medida de la temperatura y en mayor del contenido en alcohol; por esta razón, las precipitaciones de CaT en los vinos pueden ser incompletas mediante tratamientos realizados con frío apareciendo más tarde sin razón aparente.

En la Tabla 1 se pueden observar los valores de solubilidad del CaT en función del grado alcohólico y la temperatura.

Temperatura [°C]	Contenido en alcohol [% vol.]				
	0	10	12	14	20
0	1,56	0,65	0,54	0,46	0,27
5	1,82	0,76	0,64	0,54	0,32
10	2,13	0,89	0,75	0,63	0,38
15	2,48	1,05	0,88	0,75	0,45
20	2,90	1,24	1,04	0,88	0,53

Tabla 1: Solubilidad del tartrato de calcio en solución modelo en g/l Berg y Keefer

En las mismas condiciones de temperatura, la solubilidad del CaT disminuye la mitad al pasar de un grado alcohólico de 12% vol. a otro de 20% vol., mientras que manteniendo constante la graduación alcohólica, la solubilidad de esta sal aumenta prácticamente el doble al pasar desde 0 hasta +20°C.

La precipitación del CaT en frío es lenta e irregular, pudiendo producirse insolubilizaciones a lo largo del tiempo o incluso en condiciones de temperatura más elevadas (hasta 20 o 25°C). El riesgo de precipitación aparece cuando se sobrepasan los 60–70 mg/l en vinos tintos y 80–90 mg/l en vinos blancos

[Adaptado de: Hidalgo Tógores, J. (2002). *Tratado de Enología*, Tomo II, págs. 1215 y 1231. Ediciones Mundi-Prensa]

El Sistema OENO Élite K elimina aproximadamente el 70 – 75% del Ca<sup>2+</sup> en el vino tratado por el equipo.

**Ejemplo:** Si disponemos de un vino con 120 mg/l de Ca<sup>2+</sup> y se realiza un tratamiento del 15% del volumen total de vino sobre el volumen final se habrán eliminado 13,5 mg/l, quedando el vino con una cantidad de 106,5 mg/l. Para que el vino indicado quede con una concentración menor a 100 mg/l en CaT se debe tratar del orden del 24%.

## ¿Se pueden eliminar otros metales con el Sistema OENO Élite K?

La fuerza de retención y elución de los cationes por parte de las resinas de intercambio catiónico en ácido fuerte son:

### Monovalentes

$\text{Li}^+ > \text{H}^+ > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Ag}^+$

### Divalentes

$\text{Be}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{M}^{2+}\text{transición} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$

### Trivalentes

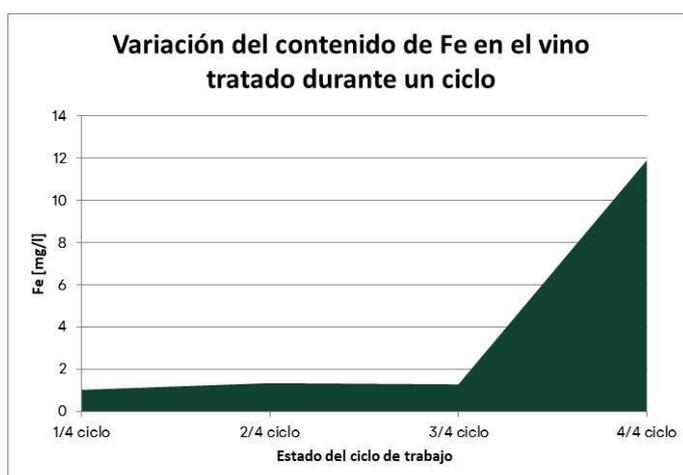
$\text{Al}^{3+} > \text{M}^{3+}\text{transición} > \text{Ce}^{3+}$

El comportamiento de un sistema (columna) de intercambio catiónico es función de los parámetros de diseño e influye sobre la capacidad de intercambio, cantidad de regenerante necesario y consumo de agua de lavado. El fenómeno fuga iónica es menor con regeneraciones y lavados en flujo a contracorriente respecto del flujo a co-corriente.

El Sistema OENO Élite K, por tanto, además de eliminar del mosto o vino los cationes mayoritarios ( $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ ) también provoca una disminución considerable de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Cu}^+$ . Estos cationes son responsables de quiebras metálicas y también catalizan reacciones de oxidación que pueden provocar mayores pardeamientos en vinos blancos y rosados u oxidación de materia colorante en vinos tintos.

En ensayos experimentales realizados por condiciones reales de trabajo en bodega se ha conseguido reducir el contenido de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Cu}^+$  entre un 50 y un 60%.

Ejemplo: Ensayo para ver la variación de Fe durante la fase de intercambio.



Inicio	1/4 ciclo	2/4 ciclo	3/4 ciclo	4/4 ciclo
13,2 mg/l	1,02 mg/l	1,34 mg/l	1,28 mg/l	12,5 mg/l

## ¿Qué ácido es más recomendable para realizar la regeneración?

En primer lugar, se debe conocer cómo funciona a nivel químico cada uno de los ácidos recomendados para la regeneración.

### Ácido Clorhídrico (HCl)

El ácido clorhídrico (HCl) es un ácido fuerte monoprótico de disociación completa cuya constante de acidez ( $K_a$ ) es  $10^7$ . La aportación de protones es función de la concentración molar, M [moles/l]\*.

HCl 33% ( $\rho=1,165$  g/ml)

$$1,165 \frac{\text{g dón}}{\text{ml dón}} \cdot \frac{1000 \text{ ml dón}}{1 \text{ l dón}} \cdot \frac{33 \text{ g HCl}}{100 \text{ g dón}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 10,53 \text{ M}$$

HCl 20% ( $\rho=1,098$  g/ml)

$$1,098 \frac{\text{g dón}}{\text{ml dón}} \cdot \frac{1000 \text{ ml dón}}{1 \text{ l dón}} \cdot \frac{20 \text{ g HCl}}{100 \text{ g dón}} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{36,5 \text{ g HCl}} = 5,97 \text{ M}$$

La aportación de protones por parte del HCl al 33% es de 10,53 M mientras que el mismo volumen de HCl al 20% es de 5,97 M.

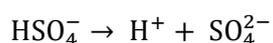
#### Relación de consumo entre el HCl al 33% y al 20%.

Se realizará una comparativa a partir del consumo calculado de HCl al 33% del Sistema OENO Élite K7000 (consumo estimado según las indicaciones técnicas: 150 l/ciclo), para que dentro de la columna se consiga la misma concentración:

$$150 \text{ l (al 33\%)} \cdot \frac{33 \text{ l HCl}}{100 \text{ l dón}} \cdot \frac{100 \text{ l dón}}{20 \text{ l HCl}} = 247,5 \text{ l (al 20\%)}$$

### Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

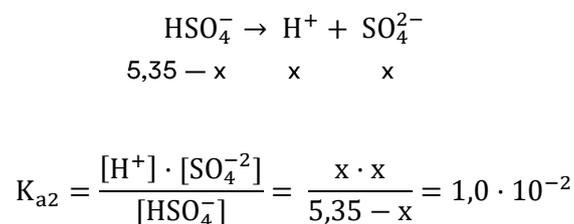
El ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) es un ácido fuerte diprótico; sin embargo, sólo la primera disociación es completa ( $K_{a1} = 2,4 \cdot 10^6$ ), en la segunda disociación actúa como un ácido débil ( $K_{a2} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ ). Se produce un equilibrio de disociación.



$\text{H}_2\text{SO}_4$  40% ( $\rho = 1,310$  g/ml)

$$1,310 \frac{\text{g dón}}{\text{ml dón}} \cdot \frac{1000 \text{ ml dón}}{1 \text{ l dón}} \cdot \frac{40 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g dón}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} = 5,35 \text{ M}$$

Para calcular la aportación de H<sup>+</sup> por parte del ácido sulfúrico se considera que la primera disociación es completa y aporta una concentración de 5,35 M, para la segunda disociación se tiene que tener en cuenta el equilibrio que se establece.



$$x = 0,048 \text{ M}$$

La segunda disociación daría lugar a una concentración de protones de 0,048 M. Por tanto, la aportación total es de 5,40 M.

#### Ventajas e inconvenientes del uso de HCl o del uso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

- ❖ El Sistema OENO Élite K puede trabajar indistintamente con HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sin necesidad de realizar ninguna modificación en el equipo; solamente hay que indicar en el software, la concentración del ácido que se va a usar. La legislación vigente solo autoriza como elemento regenerante soluciones ácidas de CALIDAD ALIMENTARIA (“Food Grade”).
- ❖ El ácido clorhídrico, aun siendo un producto que se debe manejar con precaución, posee una peligrosidad muy inferior a la del ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico, es muy peligroso en contacto con el agua. Como se indica en su hoja de seguridad o ficha técnica, tiene una reacción fuertemente exotérmica en su neutralización con bases, por lo que no se puede neutralizar fácilmente y por tanto no es posible hacer un vertido ecológico. Además, en contacto con la piel produce quemaduras gravísimas.
- ❖ El ácido clorhídrico al no reaccionar exotérmicamente con el agua, como sí hace el ácido sulfúrico, no provoca ninguna variación de temperatura durante el proceso: ni en las resinas, ni en la instalación, ni en el vino tratado. Por consiguiente, el volumen de agua necesario para el aclarado posterior es menor pues no requiere de esta agua para conseguir el enfriamiento de las resinas después de una regeneración. Por estos motivos, la vida útil de las resinas es más elevada ya que no se someten a constantes dilataciones y contracciones, como ocurre con el uso de otros ácidos regenerantes.
- ❖ El ácido sulfúrico reacciona fácilmente con el calcio presente en el agua. En los vinos, la sal formada, sulfato cálcico, precipita totalmente en medio hidroalcohólico y su solubilidad es prácticamente independiente de la acidez del medio (*Burriel Martí, F.; Lucena Conde, F.; Arribas Jimeno, S.; Hernández Méndez, J.; Química Analítica Cualitativa, 15ª Edición, Ed. Paraninfo, 1994, pág. 70*). En cambio, el cloruro

cálcico, es soluble en medio hidroalcohólico (Burriel Martí, F.; Lucena Conde, F.; Arribas Jimeno, S.; Hernández Méndez, J.; *Química Analítica Cualitativa, 15ª Edición, Ed. Paraninfo, 1994, pág. 699*). Por lo tanto, si se realiza la regeneración de la resina con ácido sulfúrico, se creará sobre ellas una película de sulfato cálcico, que a la larga reducirá la vida de las resinas por ineficacia en el intercambio. La utilización de agua de red sin descalcificar para las fases de lavado, regeneración y aclarado, hace que el coste de procesado sea más económico si se emplea HCl como regenerante, pues no necesita ningún equipo de descalcificación adicional (consumo de NaCl, agua y mano de obra).

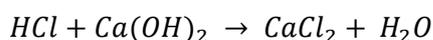
- ❗ El ácido sulfúrico utilizado para la regeneración de resinas de intercambio catiónico es de una concentración del 40% (o superior). Su uso implica la necesidad de utilizar agua descalcificada para los procesos de regeneración, lavado y aclarado. La obtención de agua descalcificada conlleva el uso de NaCl. Para obtener un caudal de agua suficiente que abastezca el sistema es necesario un descalcificador que consumirá 30 kg aproximadamente de NaCl por cada ciclo de trabajo. Así, el coste del tratamiento aumenta en aproximadamente unos 0,06 €/hl

$$30 \frac{\text{kg NaCl}}{\text{ciclo}} \cdot 0,40 \frac{\text{€}}{\text{kg NaCl}} \cdot \frac{\text{ciclo}}{200 \text{ hl vino tratado}} = 0,06 \frac{\text{€}}{\text{hl vino tratado}}$$

- ❗ Cuando la regeneración se realiza con ácido sulfúrico es necesario realizar una regeneración con ácido clorhídrico cada 50 regeneraciones; de esta forma se procede a eliminar el sulfato cálcico formado. También es necesario un lavado cada 5 regeneraciones con un producto básico (tipo álcali) para eliminar la estratificación de sustancias orgánicas formadas sobre la superficie de las microesferas causadas por la temperatura de trabajo.
- ❗ Es posible la utilización de HCl en diferentes concentraciones, 20% o 33%. Si el contenedor de HCl se dispone en recintos cerrados, es recomendable una concentración del 20% para minimizar la emisión de vapores (menor presión de vapor). En caso de que el contenedor se pueda ubicar en un recinto abierto, es posible la utilización de concentraciones del 33%, optimizando costes.

Concentración (M/M) [kg HCl / kg]	Concentración n (M/V) [kg HCl / m <sup>3</sup> ]	Densidad [kg / m <sup>3</sup> ]	Molaridad	Viscosidad [mPa s]	Calor Específico [kJ/kg K]	Presión de vapor [P <sub>HCl</sub> :Pa]	Punto de ebullición [b.p.]	Punto de fusión [m.p.]
20%	219,60	1,098	6,02	1,37	2,99	27,3	108	-59
32%	370,88	1,159	10,17	1,80	2,55	3130	84	-43
34%	397,46	1,169	10,90	1,90	2,50	6733	71	-36

- ❗ Como medida preventiva es posible la instalación de un colector en la salida de vapores del contenedor para que sean neutralizados al pasar a través de Ca(OH)<sub>2</sub>



- ❖ Información de seguridad. El almacenamiento de los contenedores de estos productos deben cumplir la normativa APQ6 (almacenamiento de líquidos corrosivos) tal y como indica el Real Decreto 379/2001 de 10 de mayo de 2001

	HCl 20%	HCl 33%	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (40%)
<b>Corrosivo para los metales</b>	Categoría 1 (H290)	Categoría 1 (H2990)	Categoría 1 (H290)
<b>Corrosión cutánea</b>	Categoría 2 (H315)	Categoría 1B (H314)	Categoría 1A (H314)
<b>Irritación cutánea</b>	Categoría 2 (H319)		
<b>Irritación ocular</b>	Categoría 2 (H319)		Categoría 1A (H314)
<b>Toxicidad específica</b>	Categoría 3 (H335)	Categoría 3 (H335)	
<b>Frases de riesgo</b>	Irritante R36— R37— R38	Irritante / Corrosivo R37— R34	Corrosivo R35

## ¿Se debe usar agua descalcificada en el proceso de intercambio catiónico?

Para la regeneración de los sistemas de intercambio catiónico se pueden utilizar dos tipos de ácidos fuertes: ácido clorhídrico y ácido sulfúrico.

La regeneración de resinas con ácido sulfúrico tiene desventajas desde el punto de vista de consumo de agua y de optimización de la regeneración.

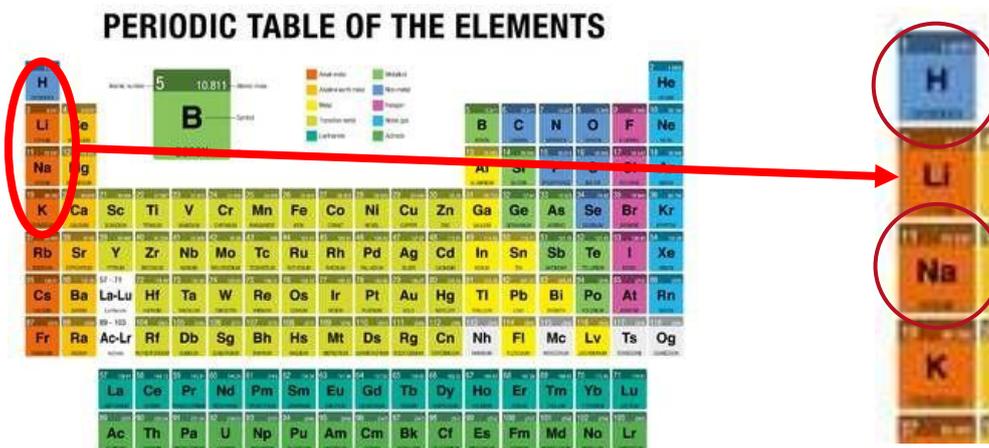
Regenerar con ácido sulfúrico supone la necesidad de utilizar agua descalcificada para evitar la formación de  $\text{CaSO}_4$  (sal muy insoluble). Si se forma esta sal, su precipitación física sobre la resina provocará una pérdida en la capacidad de intercambio y, por tanto, disminuirá el volumen capaz de procesar. Además pueden darse precipitaciones sobre otros elementos (sensores, electrodos,...) que provoquen medidas incorrectas.

## Proceso de descalcificación del agua

El tratamiento de descalcificación se realiza a través de un intercambio catiónico en el que se utiliza  $\text{NaCl}$  como regenerante de las resinas. El  $\text{Ca}^{2+}$  es eliminado a través de un intercambio con el  $\text{Na}^+$ ; por ello, al descalcificar el agua producimos un enriquecimiento de la misma en  $\text{Na}^+$ .

Este agua enriquecida en iones  $\text{Na}^+$  se utiliza para diluir el ácido sulfúrico hasta una concentración que se sitúa entre el 6 y el 8%. Con ello, se produce una competencia entre los iones  $\text{H}^+$  del ácido sulfúrico y los iones  $\text{Na}^+$  presentes en el agua de dilución disminuyendo la capacidad regenerante del ácido.

**PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS**



El hidrógeno y el sodio están en posiciones muy cercanas de la tabla periódica, esto es debido a que sus propiedades químicas son muy similares.

- ❖ Misma carga.
- ❖ Radio iónico similar.

Debido a la similitud en sus propiedades químicas, el  $\text{Na}^+$  compite de forma directa con el  $\text{H}^+$ , haciendo que durante la regeneración se intercambien tanto iones  $\text{Na}^+$  como iones  $\text{H}^+$  (la competición depende de la concentración total de cada ion). La regeneración no se realiza de forma óptima y los ciclos de intercambio son más cortos y menos eficaces.

### ¿Aumenta la concentración de cloruros en el vino si uso como regenerante HCl?

En determinados casos, se plantea la duda por parte de los enólogos de si podría darse un aumento de la concentración de cloruros en el vino al usar como regenerante el HCl.

Es necesario indicar que la técnica del intercambio catiónico solo retiene “cationes”, por lo que no afecta en ningún caso a retenciones o posibles cesiones de aniones a la matriz de trabajo (en nuestro caso mosto o vino).

En la siguiente tabla podemos observar que, independientemente del tanto por ciento de mezcla la concentración de Cl<sup>-</sup> no se ve afectada:

	Testigo	Mezcla 10%	Mezcla 15%	Mezcla 20%
Acidez volátil [g/l]	0,52	0,56	0,52	0,56
Acidez total [g/l]	5,43	5,84	6,02	6,38
Grado alcohólico [%]	12,9	12,8	12,9	12,9
pH	3,64	3,53	3,48	3,43
SO <sub>2</sub> libre [mg/l]	6	4	4	4
SO <sub>2</sub> total [mg/l]	82	77	76	64
SO <sub>2</sub> molecular [mg/l]	0,09	0,07	0,08	0,12
<b>Cloruros [mg NaCl/l]</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
Prueba de estabilidad TH <sub>2</sub>	IET (50/75)	IET (100)	IET (0/50)	IET (0/50)
Precipitado en matraz	<0,2	<0,1	<0,2	<0,1
Intensidad colorante	0,079	0,079	0,071	0,086
Índice de polifenoles	8,0	7,5	7,9	8,1
Abs 420 nm	0,009	0,007	0,010	0,009
Abs 520 nm	0,000	0,000	0,000	0,000
Abs 620 nm	0,000	0,000	0,000	0,000
Taninos totales [g/l]	0,12	0,10	0,06	0,12
Antocianos totales [mg/l]	0,98	0,90	0,89	0,99

A continuación se detallará como se desarrolla la síntesis de TCA, cuestión muy relevante en relación a la técnica del intercambio catiónico.

### Síntesis de tricloroanisoles

Los tricloroanisoles (TCA), causantes en el vino de aromas desagradables a moho o humedad, se forman a partir de una reacción de metilación de los clorofenoles por parte de algunos hongos filamentosos (tipo *Penicillium* y *Aspergillus*).



Reacción de o-metilación dentro del citoplasma de algunos hongos filamentosos

La formación de los clorofenoles (TCP), precursores de los tricloroanisoles (TCA), tiene lugar a partir de fenoles, en presencia de fuentes de cloro; pero es necesario indicar que al ser un ataque electrófilo para que la reacción de cloración tenga lugar necesitamos cloro con carga positiva.

Los clorofenoles se pueden formar a partir de  $\text{Cl}_2$  elemental y de  $\text{NaClO}$  (componente de la lejía) pues en estos compuestos el Cl tiene carga positiva pero no a partir de cloruro del  $\text{HCl}$  que es de carga negativa. Por lo tanto, utilizar  $\text{HCl}$  como regenerante no entraña riesgo en la formación de tricloroanisoles.

