

Tesis de Posgrado

Contribución al estudio sobre oleaginosas

Liñeiro, Beatriz Dora

1944

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Liñeiro, Beatriz Dora. (1944). Contribución al estudio sobre oleaginosas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0375_Lineiro.pdf

Cita tipo Chicago:

Liñeiro, Beatriz Dora. "Contribución al estudio sobre oleaginosas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1944.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0375_Lineiro.pdf

CONTRIBUCION AL ESTUDIO SOBRE
OLEAGINOSAS

por

Beatriz Dora Liñeiro

1954

Tesis para optar al título de Doctor en Química

Tesis

375

UNIVERSIDAD de BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

FCFBA

Al Dr. Carlos Gini Lacorte bajo cuya experimentada dirección se realizó este trabajo. A Molinos Río de la Plata S. A. que proporcionó el material empleado; y a Bunge & Born Lda. S. A. en cuyos laboratorios se llevó a cabo.

 Mi sincero reconocimiento.

B. D. L.

ESTADISTICA DE LA PRODUCCION DE ACEITES EN EL PAIS Y
POSIBLE UTILIZACION DE LOS RESIDUOS DE OLEAGINOSAS

El enorme incremento que en los últimos años ha tomado la producción de aceites vegetales, según se podrá ver en las estadísticas anotadas más adelante, abre campo al estudio de la industrialización de los subproductos de la extracción de los aceites.

Si bien la obtención de productos orgánicos -industriales o medicinales- es aún difícil en nuestro país, el aprovechamiento como combustible de los residuos y la utilización de sus cenizas, entra en el campo de nuestras posibilidades inmediatas de realización.

El uso como combustible ha sido ya realizado, salvando las numerosas dificultades que se presentaron en el diseño de los quemadores, fusión del material refractario de los hornos provocada por las cenizas, etc.

La utilización de las cenizas se efectúa en general en forma empírica. En este trabajo se hace la determinación de los principales componentes de las cenizas de la combustión provenientes de residuos de las distintas oleaginosas del país, con el fin de poderlas clasificar para facilitar su uso y la determinación de su valor económico.

En el año 1942 se emplearon en el país 7.116.386 toneladas de semillas y frutos oleaginosos (1) con un rendimiento de 287.015 toneladas de aceite crudo. Estas cifras acusan un aumento del 62,4% de materia prima usada con respecto al año anterior y de 60,7% de aceite obtenido.

En el cuadro I figuran las cantidades de semillas y aceites de las elaboraciones de los años 1937 a 1942 y puede apreciarse que en

esos seis años se llegó casi a cuadruplicar la producción de aceites.

CUADRO I

<u>Años</u>	<u>Materia Prima</u> <u>Kg</u>	<u>Aceite</u> <u>Kg</u>
1937	319.666.268	74.751.965
1938	414.950.008	92.517.766
1939	451.407.826	99.408.392
1940	554.274.764	126.829.348
1941	687.667.317	178.585.700
1942	1.116.835.707	287.015.128

La industrialización de la semilla con vistas a la obtención de aceites ha sido seguida por el aprovechamiento de los subproductos que ella deja, cuyo monto, también considerable, puede apreciarse en el cuadro II

CUADRO II

<u>Años</u>	<u>Tortas</u> <u>Kg</u>	<u>Harinas</u> <u>Kg</u>	<u>Cáscara</u> <u>Kg</u>
1937	105.060.349	44.643.659	81.807.214
1938	113.957.701	54.254.493	126.676.460
1939	110.311.082	63.900.186	148.589.186
1940	127.874.506	87.552.259	172.996.765
1941	151.701.344	127.243.465	176.627.365
1942	296.790.566	170.528.528	278.162.908

La elaboración de 1942 discriminada por especies se detalla en el cuadro III, donde se puede apreciar que la producción de aceite de girasol es superior a todas las demás juntas.

CUADRO III

<u>Especies</u>	<u>Materia Prima</u> <u>Kg</u>	<u>Aceite</u> <u>Kg</u>	<u>Tortas</u> <u>Kg</u>	<u>Harinas</u> <u>Kg</u>	<u>Cáscaras</u> <u>Kg</u>
Girasol	662.754.435	174.871.255	114.526.425	120.484.425	231.688.073
Lino	180.135.203	55.051.801	101.035.042	13.278.808	---
Algodón	130.198.553	18.357.361	49.829.508	449.870	46.474.875
Nabo	68.663.360	22.474.827	21.178.748	21.646.900	---
Maíz	32.806.980	1.368.642	---	---	---
Maní	32.685.284	12.290.527	7.392.924	11.519.612	---
Uva	4.136.530	598.597	447.600	3.075.274	---
Tártago	3.892.143	1.617.934	1.928.596	---	---
Oliva	784.551	143.011	141.971	---	---
Tung	739.367	233.973	309.722	48.535	---
Soja	39.501	7.200	---	29.206	---

II

OBTENCION INDUSTRIAL DE LOS ACEITES

Los aceites se acumulan generalmente en las semillas de los vegetales, a veces en los frutos. Se encuentran en forma de gotículas en las células distribuidas tanto en el protoplasma como en el jugo celular. Para su extracción se someten las semillas a presión, para que, por rotura de las células, fluya el aceite; o bien se tratan las semillas con disolventes capaces de extraerlo.

A continuación se detallan las operaciones a realizar para la obtención del aceite.

Recolección, almacenaje y transporte de la semilla

La recolección de las semillas oleaginosas, en general se hace preferentemente a mano, porque las máquinas de corta y trilla rompen las cáscaras (o la semilla misma), dejándola sin protección contra la tierra y humedad, y las contaminaciones inherentes a esa circunstancia.

La semilla embolsada es transportada a depósitos, en los que se la guarda en las mismas bolsas o directamente ensilada. Los galpones deben reunir las características propias de un buen galpón de granos, y la aireación, sequedad, frescura, etc. deben ser lo mejor posible; la forma y tamaño de las estibas deben corresponder a las mejores distribuciones usadas en almacenamiento de granos. En los silos, por su construcción misma, estas condiciones son más fáciles de mantener.

El transporte ya en bolsas o a granel, por vía terrestre o en bodegas, debe hacerse siempre teniendo presente los requisitos anteriormente enumerados de temperatura, aireación, etc.

Limpieza

Una vez en la planta, la primera operación que sufrè la semilla es la limpieza, tratamiento que se realiza en varias etapas sucesivas.

Primeramente se pasa por un sistema de dos tamices (2) superpuestos, de mallas tales que en la superior (en la que se vuelca la semilla) queden retenidas las partículas extrañas de mayor tamaño que aquélla , mientras que en la inferior queda retenida la semilla, pasando la tierra, basura, etc. de menor tamaño. Existe otro tipo de tamizadora consistente en un cilindro de malla, colocado con su eje horizontal o ligeramente inclinado; la malla es más fina que el tamaño de la semilla en su primer tramo y lo suficientemente gruesa para permitir su paso en el segundo tramo. El aparato, que gira a una velocidad constante y determinada para cada caso, es cargado por su primer tramo (malla fina) en el que al avanzar, van cayendo al exterior las impurezas de menor tamaño, y en el segundo, cae la semilla; las partículas extrañas de mayor tamaño son descargadas directamente por el extremo final del cilindro. Este sistema tiene la ventaja sobre el anterior de ser contínuo.

Entre las partículas extrañas que aún acompañan a la semilla pueden encontrarse algunas metálicas. Como éstas inutilizarían como forraje la torta obtenida al final del proceso y además su presencia en la molienda provocaría la rápida destrucción por desgaste de los cilindros de los molinos, en este momento de la limpieza se procede a su extracción por medio de un separador magnético.

Las restantes impurezas que aún puedan haber mezcladas con la semilla, son eliminadas aprovechando la diferencia de pesos específicos: se deja caer el material a lo largo de un plano inclinado sobre el que

incide una corriente de aire de forma e intensidad tal que el material recorre una trayectoria más larga cuanto menor es su peso específico.

Algunas semillas, por ejemplo la de algodón, están recubiertas de cortos pelos fibrosos que deben ser eliminados antes del proceso de molienda. Esta operación se realiza en máquinas llamadas desluidadoras, consistentes en una serie de sierras circulares muy finas, colocadas sobre un eje y a muy pequeña distancia una de otra; la semilla, al pasar sobre este sistema de sierras, deja en él todo el linter, siguiendo su curso ya limpia. Un sistema de cepillos, convenientemente colocado en otro lugar del recorrido de las sierras, va limpiando éstas a medida que se ensucian.

Cuando la semilla es muy húmeda, y en general toda semilla que va a ser extraída por disolventes, es necesario secarla antes de su molienda. El grado de humedad óptimo para cada caso se tratará más adelante. Este secado se efectúa en túneles por los que se manda aire caliente en sentido contrario al camino de la semilla, o sino, en tuberías verticales que se calientan con serpentinas de vapor.

Decorticado y molienda

Recién en este momento empieza realmente la preparación de la semilla misma para la obtención del aceite. Algunas semillas pasan ahora a molienda, proceso que se explica más adelante; otras en cambio deben ser previamente decorticadas. En este caso las semillas son pasadas entre dos cilindros paralelos horizontales, dispuestos verticalmente uno con respecto al otro; la superficie de estos cilindros está erizada de pequeñas aristas cortantes, y la distancia entre ambos es tal que, al pasar la semilla entre ellos rompe la cáscara y la separa sin herir la semilla misma.

En el caso del algodón, se usan máquinas compuestas por una serie de cuchillas fijas, paralelas, colocadas a distancia tal que al pasar entre ellas otra serie de cuchillas giratorias, colocadas sobre un eje paralelo, parten semilla y cáscara en dos partes que caen a través de las cuchillas.

En ambos casos el total recogido es tamizado, separándose de este modo la cáscara de la semilla limpia. En el sistema de cuchillas hay siempre un cierto porcentaje de semilla que pasa entera; éste, que se recolecta en el tamiz, es vuelto a pasar por la máquina.

La semilla así decorticada debe ser transformada en una harina que será más o menos gruesa según el sistema por el que vaya a extraerse posteriormente el aceite.

El producto pasa ahora por un molino constituido por dos cilindros paralelos y horizontales que producen una primer rotura de la semilla dando una mezcla de pasta y polvo que luego se seguirá moliendo. Esta segunda operación se hace en otro molino que normalmente tiene los cilindros graneados o rayados con lo que se trata de evitar la extracción del aceite sobre el cilindro y el lógico empastado que se produciría en esta forma. En algunos casos se usa un tercer molino en el que la presión es mayor que en el anterior y naturalmente mayor que en el primero. Los cilindros que constituyen estos molinos tienen diámetros que varían de 45 a 90 cm y la harina producida por el tercer molino después de todo el proceso anterior ya descrito, está formada por partículas cuyo tamaño oscila entre 15 y 40 micrones.

Cuando se trata de semillas muy pequeñas, como la de nabo, se utilizan molinos verticales formados por 4 o 5 cilindros paralelos y horizontales; el material se carga por la parte superior y va descendien-

do a través de los cilindros hasta una boca de descarga colocada en la parte inferior de la máquina. Los distintos cilindros de esta máquina van comprimiendo el material con presión creciente de arriba hacia abajo.

Preparación para extracción por prensas

Cuando el aceite va a ser extraído por el sistema de presión, del que más adelante se darán los detalles, es condición indispensable y particular para cada clase de harina la constancia no sólo del tamaño de la partícula, sino también de la temperatura a la que la harina entra en la prensa y la humedad que contenga.

El ajuste de estas condiciones se hace en grandes tanques cilíndricos, verticales, provistos de agitadores a peleta lentos (tipo mezclador o amasadora vertical) y de serpentines de vapor para el calentamiento de la masa. Colocada la harina en el tanque, se calienta por medio de los serpentines de vapor, al mismo tiempo que el movimiento producido en la masa por los agitadores, mejora la distribución del calor, que en otra forma sería muy defectuoso por la mala conductibilidad de la harina. Si la humedad es superior a la conveniente, ésta disminuye por el simple calentamiento; si es inferior, los serpentines de vapor están provistos de picos de escape que se abren insuflando vapor en la masa hasta la cantidad necesaria.

Para la obtención del aceite hay dos ideas fundamentales sobre la forma de proceder: por simple presión de la harina o por extracción por disolución en un disolvente apropiado.

Las instalaciones y maquinarias que se usan tanto para uno u otro sistema son muy numerosas y su diferenciación estriba principalmente en las características de la pulpa a tratar y del producto a obtener.

Sistema a presión

Entre la diversa maquinaria usada para la obtención del aceite por presión, se deben considerar 2 tipos principales que por su construcción se diferencian: prensas discontinuas y prensas continuas.

La prensa discontinua de tipo abierto, está constituida por lo general por una serie de 16 marcos dispuestos sobre columnas verticales y en los que se coloca, mecánicamente o a mano, el material homogéneamente distribuido. La presión en este tipo de prensa, se hace de abajo hacia arriba y a una velocidad tal (de acuerdo al contenido en aceite, humedad, etc. de la harina) que de tiempo al aceite a fluir por los costados de los marcos, chorreando sobre una bandeja o colector puesto en la parte inferior de la prensa. Este tipo de prensa, que es el llamado Anglo-Americano, da, en trabajos usuales, una presión de 330 kg/cm^2 . En determinados casos, en que interesa obtener una fracción de calidad superior, se suele hacer un primer prensado a $100-120 \text{ kg/cm}^2$, seguido de otro a la presión máxima que permita la prensa; la primer fracción así obtenida, es de calidad superior al resto.

La prensa discontinua de tipo cerrado, llamada también de jaula, está constituida por una caja finamente perforada en la que se coloca el material a prensar; esta caja a su vez está introducida en otra caja cerrada, en la cual se recolectará el aceite que salga por las perforaciones de la primera, al ejercerse presión. Este es el tipo básico, al cual se han introducido modificaciones que permiten eliminar la caja perforada, ya que mecánicamente es muy engorrosa su fabricación y, por lo tanto, muy alto su costo. La más utilizada de éstas consiste en una serie de anillos dispuestos verticalmente en forma tal que el aceite obtenido al funcionar la prensa, escurre a lo largo de ellos ha-

cia un cõdector colocado en la base de la prensa.

Las prensas contínuas, llamadas por los norteamericanos "expellers" están constituídas por un largo tronco de cono, dentro del cual y sobre su mismo eje gira un tornillo sin fin, el que arrastra en su espira la harina, en forma tal que el espacio entre ésta y la camisa es cada vez menor; una serie de perforaciones, convenientemente dispuestas en el cono, permite la salida del aceite obtenido, mientras que la harina prensada y extraída sale por la punta del mismo, sobre la ranura del tornillo. En algunas máquinas, este mismo sistema se ha aplicado a la inversa, es decir, la camisa exterior es cilíndrica y el tornillo que empuja el material es cónico.

El tipo de máquina que se vaya a usar para la obtención del aceite, dependerá de la harina que se vaya a prensar; así por ejemplo: las máquinas discontinuas tanto de tipo abierto, como de tipo cerrado, son utilizables en prácticamente todos los casos. Hay aceites, como el de castor para uso medicinal, que deben ser obtenidos en frío, para evitar la extracción, junto con el aceite del principio venenoso (ricinene) que contiene. En este caso debe usarse la prensa del tipo discontinuo, con la harina en frío y no precalentada con vapor, como normalmente se tratan las harinas antes de pasarlas en este tipo de máquina.

La prensa contínua, aunque a veces se usa con la harina también precalentada, no puede usarse en dicho caso, porque la elevación de temperatura producida por el rozamiento es suficiente para la extracción del veneno.

En los casos en que no interesa mayormente la temperatura, y sobre todo en aquellos en que la semilla tiene un alto contenido de aceite, es preferible utilizar la máquina continua por su mayor rendimiento y facilidad de trabajo.

Método de extracción por disolventes

La extracción de aceites por disolventes se comenzó hace unos 100 años. Según Lewkowitsch (3), J. Fischer aplicó el método en 1843 y 30 años más tarde se patentaron métodos en Francia e Italia (4). Después de la guerra pasada el método adquirió enorme importancia industrial y toma cada vez mayor incremento debido principalmente a su alto rendimiento y a la facilidad y limpieza de la operación.

El disolvente que se utilice debe reunir una serie de condiciones que lo hacen óptimo para este proceso: a) un bajo punto de ebullición, de modo que su destilación posterior a la extracción del aceite, sea rápida y económica; b) debe ser tal que no sea retenido por el aceite cuando queda ya en cantidades muy pequeñas, por fenómenos de adsorción; c) debe ser lo más estable posible para evitar que su descomposición parcial pueda dar productos que ataquen las instalaciones; d) el poder solvente debe ser el más alto posible para el aceite a extraer y lo más selectivo, en el sentido de que no disuelva otras materias presentes en la harina y que impurificarían el aceite obtenido (22); e) por seguridad en el manipuleo de un producto que se evapora y condensa en un ciclo continuo, es de desear un disolvente que no sea inflamable.

Entre los productos utilizables, llenan más completamente estos requisitos el tetracloruro de carbono y el tricloroetileno, pero su uso está restringido por el alto precio de ambos. Como ejemplo del buen disolvente cuyo defecto es la descomposición podemos mencionar el di-

cloroetileno, que se hidroliza al contacto de la torta húmeda, desprendiendo ácido clorhídrico que ataca las instalaciones. Ultimamente se ha propuesto (5) el uso de anilina en pequeñas cantidades, que actúa como inhibidor de la descomposición, permitiendo así la utilización como disolvente.

El disolvente que reúne casi todas las condiciones es un corte de hidrocarburos alifáticos de petróleo, vulgarmente denominado "nafta liviana", que destila entre 68-98°C; tiene el inconveniente de ser muy inflamable, pero dado que cumple todas las demás condiciones y a esto se añade un precio muy bajo, es el disolvente que generalmente se usa para la obtención de todos los aceites por este procedimiento.

Ultimamente Reid y Rosenthal han experimentado con éxito el uso de gases naturales (butano, propano, butileno, propileno), haciéndolos actuar sobre la harina a temperaturas entre 10 y 27°C con la presión suficiente para que se mantengan líquidos durante la extracción.

Para este proceso, la harina es secada, para evitar la interferencia de la humedad de la torta en la acción disolvente de la nafta. Esta operación se realiza en el aparato descrito anteriormente para preparar la harina que pasa a los extractores.

Entre los numerosos aparatos para la extracción de aceite por disolventes, el primitivo y uno de los más eficientes es el de Bollmann (6) con capacidad de 25 a 400 tons. diarias. Consiste en una serie de canastos, de oscilación libre sobre un eje, de fondo finamente perforado, insertados en una cadena, que gira entre dos ejes horizontales superpuestos, a una velocidad de una vuelta por hora aproximadamente. Cada canasto se llena automáticamente al pasar frente a una boca de carga colocada en la parte superior. En este lugar le cae también en

forma de lluvia y continuamente disolvente que proviene de la segunda parte de la operación. En el camino descendente los canastos van perdiendo a través de sus agujeros el disolvente cargado de aceite, el cual cae en una cámara de la que es bombeado a los aparatos de destilación. A cierta altura del camino ascendente, la harina ya mojada en la etapa anterior, recibe una nueva lluvia de disolvente, esta vez más puro, que proviene de las torres de destilación. El disolvente cae a través de los canastos a una cámara de donde es bombeado a la alimentadora de la primer lluvia mencionada. Para una semilla con un contenido de 18 a 20% de aceite, usando nafta liviana, ésta contiene 20 a 25% de aceite cuando pasa a los destiladores.

El extractor de Bamag-Meguín, que es también bastante usado, se diferencia del de Bollmann en que el líquido fluye continuamente en contracorriente con la harina, produciéndose entonces un período de contacto más o menos largo y continuo entre el disolvente y la harina. Sobre el anterior tiene la ventaja de evitar el doble movimiento y recuperación del primer pulverizado.

Existe una serie aún de aparatos de este tipo basados todos en el principio de la contracorriente.

El extracto obtenido en los aparatos anteriores es llevado a los destiladores. A veces se pasa previamente por filtros prensas para limpiarlo, donde deja tortas con un contenido en aceite de 1%. Los destiladores son en algunos casos simples recipientes cerrados con un tubo de desprendimiento, pero generalmente son torres de gran superficie interior de manera que la evaporación del disolvente se produce casi instantáneamente, aún a baja temperatura; el aceite escurre hacia la parte inferior y los vapores condensados en la cabeza de la torre vuelven a

iniciar el ciclo de extracción. El resto del disolvente que queda en el aceite es eliminado por arrastre con vapor.

El criterio que debe determinar si la obtención del aceite de una semilla dada, se efectuará por prensas o por disolventes, se puede decir que está determinado por el contenido en aceite de la semilla misma. Semillas con más de 15% de aceite son tratadas por prensas; en cambio semillas con 1 o 2% de aceite solamente, deben tratarse por disolventes para tener un rendimiento apreciable.

Salvo algunas semillas que exigen un determinado sistema, como la de algodón, cuyo refinamiento posterior al ser tratada con disolventes es dificultoso; u otras en que el exceso de humedad hace molesto el uso de disolventes, el sistema a emplear estará determinado siempre por causas ajenas al material mismo. Las plantas pequeñas, difícilmente tienen instalaciones completas para la obtención por disolventes. La ubicación de la planta en sitios de difícil o peligroso acceso para el disolvente o con poca disponibilidad o mala calidad de agua para producción de vapor, etc., condicionarán el tipo de planta a instalar. Otra serie de razones, exclusivamente comerciales, como costo de mano de obra, facilidad de transporte, posibilidad de mercado para la torta, etc., son factores decisivos en la elección del sistema a usarse. En la práctica la mayoría de las fábricas han empezado con baterías de prensas, habiéndose agregado luego las instalaciones de obtención por disolventes y funcionando ambos sistemas a la vez en muchos casos, en dos etapas sobre la misma semilla.

III

PARTE EXPERIMENTAL DE ACEITES

A continuación se detallan la distribución geográfica, rendimientos y experiencias efectuadas sobre los aceites considerados en este trabajo:

a) Distribución geográfica de las plantaciones

El aceite de girasol se obtiene de las semillas de algunas variedades de plantas del género *Helianthus Annuus* (7) que en nuestro país se cultivan en la provincia de Buenos Aires, sur y centro de Santa Fé, sur y este de Córdoba y sur de Entre Ríos. Las semillas contienen alrededor de 30% de aceite.

El aceite de maní se obtiene de las semillas de una leguminosa, *Arachis Hypogaea*, de la cual hay un cierto número de variedades. Se cultiva en el centro de Córdoba y Santa Fé. Las semillas descascaradas contienen algo más de 40% de aceite.

El aceite de nabo se obtiene de las semillas de varias especies del género *Brassica*, que dan un aceite de características físicas y químicas similares. El contenido de aceite en la semilla es de 35%. Se cultiva en la provincia de Buenos Aires y sur de Santa Fé.

El aceite de algodón se obtiene de las semillas de diferentes variedades de plantas del género *Gossypium* del orden de las *Malvaceae*, que entre nosotros se cultivan en Chaco, Corrientes, norte de Entre Ríos, Norte de Santa Fé y nordeste de Santiago del Estero. Las semillas contienen un 20% de aceite.

El aceite de castor o ricino o tártago, se obtiene de las semillas del *Ricinus Communis* que se cultiva en Corrientes, Misiones y Chaco. Las semillas contienen de 45 a 50% de aceite. Se prensan en frío cuando se quiere obtener un aceite para uso medicinal. La mayor parte de la producción, que se consume en la fabricación de barnices y pinturas, se prensa en caliente.

El aceite de lino se obtiene de las semillas del *Linum Usitatissimum*, que se cultiva en Buenos Aires, Santa Fé y Entre Ríos. El contenido de aceite de la semilla es de 30 a 40%.

El aceite de tung se obtiene de las semillas de algunas variedades del género *Aleurites*, que se cultiva en Misiones y norte de Corrientes. Las semillas contienen alrededor de 20% de aceite y éste se obtiene generalmente por presión, ya que usando disolventes se produce comúnmente una isomerización que solidifica el aceite, exigiendo un calentamiento posterior para volverlo a sus condiciones primitivas.

Prácticamente se obtuvieron estos aceites y sobre ellos se efectuó la parte experimental.

b) Obtención de los aceites

1 - Por prensas

Se obtuvieron en el laboratorio los aceites de girasol, maní, nabo, algodón, castor, lino y tung mediante una prensa cerrada, de tipo jaula. Esta prensa consta de un cilindro de acero inoxidable con perforaciones en toda su superficie. Por cada uno de sus extremos penetra un pistón. Se carga 0,5 kg de semilla, previamente limpiada, seleccionada a mano y triturada (descascarada cuando es necesario) en el cilindro y se llevan los dos pistones a los extremos de aquel. Luego, median

te un volante accionado a mano se comienza a introducir dentro del cilindro uno de los pistones, el de baja presión. El aceite que fluye por los agujeros del cilindro se recoge en una bandeja inferior. Una vez introducido hasta el límite el pistón de baja presión, se introduce el de alta presión, también mediante un volante accionado a mano, para terminar la extracción del aceite. La presión final es de 50 kg/cm^2 .

2 - Por disolventes

Aceites de girasol, maní, nabo, algodón, castor y lino (se omitió tung por la razón ya dada) se obtuvieron por extracción con disolventes. El extractor está compuesto por un balón de cinco litros que se introduce en un recipiente con agua, la que se calienta por inyección de vapor. Al balón se conecta, mediante un corcho, un tubo de vidrio que va a contener el material a extraer. Este se coloca en un recipiente de alambre tejido rodeado de una tela filtrante y el total va en el tubo de vidrio ya mencionado. En la parte superior de este tubo se conecta un refrigerante. Como disolvente se usa éter de petróleo que destila entre 40 y 60°C . Se carga $0,5 \text{ kg}$ de material molido, previamente secado en la estufa hasta que tenga 2 a 3% de humedad y mezclado con arena. Se extrae durante 3 hs. al cabo de las cuales se interrumpe la operación, se saca y vuelve a moler el material y se continúa la extracción durante 5 hs. más. Queda así un residuo con $0,1\%$ de aceite.

c) Determinaciones efectuadas y métodos

Sobre los aceites así obtenidos se efectuaron las siguientes determinaciones: peso específico, índice de refracción, índice de acidez, índice de saponificación e índice de iodo que son las que se efectúan corrientemente sobre los aceites. A continuación se detallan los

métodos utilizados en estas determinaciones.

Peso específico (8)

Se limpió con mezcla sulfocrómica y luego con agua un picnómetro de 25 cc de capacidad. Se llenó con agua destilada y se sumergió en un baño de agua a 25°C durante 30 minutos. Se sacó, secó exteriormente, se quitó el exceso de agua en el capilar y se pesó. Luego se volcó el agua, se lavó con alcohol y éter y una vez seco se taró. Se llenó luego con el aceite, se mantuvo a 25°C durante 30 minutos, se secó, enrasó y pesó. Se obtuvieron así los pesos específicos de los aceites a 25°/25°C.

Índice de refracción (9)

Se determinó mediante el butiro-refractómetro de Zeiss. El aparato consta de dos prismas, entre los cuales se coloca el aceite en examen y un ocular por el que se observa la línea límite de reflexión total, es decir la separación del campo iluminado del oscuro. Los prismas están rodeados por una cámara por la que se hace circular agua a una temperatura a la cual se desean hacer las determinaciones. El aparato tiene además un espejo para reflejar los rayos de la fuente luminosa. Se usa luz monocromática, de sodio generalmente, para evitar dispersiones y en consecuencia colores en la zona límite que molestan la lectura. En el ocular lleva una escala con 100 divisiones, cada una de las cuales constituye un grado refractométrico, correspondiendo el cero a un índice de refracción de 1,4220 y el 100 a 1,4895.

Para efectuar la determinación, se abren los dos prismas, se limpia y seca cuidadosamente la superficie de éstos y se deja caer una gota de aceite, cerrando inmediatamente. Se dejan pasar unos minutos para asegurarse que el aceite está a 20°C y se hace la lectura correspondiente. Se abren los prismas y se lavan con mezcla de alcohol y éter.

Se expresa el resultado de la lectura en grados refractométricos o se pasa, mediante tabla, a índice de refracción.

Índice de acidez (10)

El índice de acidez es una medida de la cantidad de ácidos grasos libres existentes en el aceite y se define como la cantidad de miligramos de hidróxido de potasio requeridos para neutralizar los ácidos grasos libres de un gramo de substancia.

Soluciones necesarias:

- a) Solución de hidróxido de potasio 0,1 N valorada con biftalato de potasio;
- b) Alcohol de 95°, adicionado de fenolftaleína y neutralizado con hidróxido de potasio 0,1 N;
- c) Solución alcohólica de fenolftaleína al 1%.

Determinación:

Se pesan 10 gr de aceite en un erlenmeyer de 250 cc., se agregan 50 cc de alcohol neutro y se calientan durante 10 minutos a baño maría. Se agrega 1 cc de solución de fenolftaleína y se titula con la solución de hidróxido de potasio agitando continuamente hasta coloración roja persistente 1 minuto.

Indice de saponificación (11)

Se define como la cantidad de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para saponificar un gramo de aceite.

Soluciones necesarias:

- a) Solución alcohólica de hidróxido de potasio: Se trituran en un mortero de porcelana 40 gr de hidróxido de potasio puro y 45 gr de óxido de calcio granulado. Se agregan 100 cc de alcohol de 95° y se pasan a un frasco, lavando el mortero con nuevas porciones de alcohol hasta completar un litro de éste. Se agita hasta disolver el hidróxido de potasio y luego se deja sedimentar el hidróxido de calcio. Se filtra entonces la solución a un frasco con tapa esmerilada.
- b) Solución valorada de ácido clorhídrico 0,5 N.
- c) Solución alcohólica de fenolftaleína al 1%.

Determinación:

Se pesan exactamente de 2,5 a 3 gr de muestra y se pasan a un erlenmeyer de 250 cc. Se agregan 25 cc de la solución de hidróxido de potasio medidos exactamente y se tapa con un corcho atravesado por un tubo de vidrio de 0,5 cm. de diámetro y 1 m de largo. Se calienta el erlenmeyer a baño maría y se mantiene en ebullición durante 30 minutos, al cabo de los cuales se quita el corcho, se añaden 6 gotas de fenolftaleína y se titula con la solución de ácido clorhídrico 0,5 N. También se titulan dos porciones de 25 cc de la solución alcohólica de potasa previamente calentadas a 50°C con el ácido 0,5 N, no debiendo diferir la cantidad de ácido gastada en más de 0,1 cc. Deduciendo de los centímetros cúbicos gastados para neutralizar los 25 cc de álcali 0,5 N, los gastados para neutralizar la muestra saponificada, se obtienen los centímetros cúbicos de ácido standard equivalentes a los centímetros cúbicos de álcali 0,5 N requeridos para saponificar la muestra. De aquí se calculan los mgr de KOH gastados por gr de muestra.

Índice de iodo

Se define como la cantidad de gramos de iodo absorbidos por 100 gr de muestra.

Esta determinación sirve para la clasificación de los aceites en a) no secantes: índice de iodo bajo 100; b) semi-secantes: índice de iodo 100-130; c) secantes: índice de iodo sobre 130.

Se usó el método de Wijs.

Soluciones necesarias:

- a) Solución de ioduro de potasio al 15%;
- b) Solución de almidón al 2 % con cloroformo como conservador;
- c) Solución valorada de tiosulfato de sodio 0,1 N.

d) Solución Wijs: Se disuelven 13 gr de iodo resublimado en 1000 cc de ácido acético glacial. Se toman 10 cc de esta solución, se añaden 30 cc de agua y se titulan con la solución de tiosulfato, usando solución de almidón como indicador. Se separan 30 cc de la solución de iodo y se pasa una corriente de cloro seco por la solución restante, hasta que se de colore. Se toman entonces 10 cc de esta solución, se añaden 10 cc de solución de ioduro de potasio, 50 cc de agua, unos centímetros cúbicos de solución de almidón y se titulan con solución de tiosulfato. Se continúa la adición de cloro y la titulación de la solución hasta que se consuma el doble volumen de solución de tiosulfato del requerido para la solución primitiva de iodo. Entonces se agregan los 30 cc al principio separados de la solución de iodo y se mezcla bien. Un ligero exceso de iodo no es objetable, pero en cambio no debe haber exceso de cloro. Se debe guardar la solución en frascos oscuros con tapón esmerilado y en la obscuridad.

Determinación:

Se pesan 0,9 a 0,15 gr de muestra y se pasan a un erlenmeyer de 300 cc con tapa esmerilada. Se agregan 15 cc de cloroformo y se agita hasta disolver el aceite. Se agregan exactamente 25 cc de la solución de Wijs y se agita. Se sella el tapón con solución de ioduro de potasio y se deja en sitio oscuro durante 30 minutos. Entonces se agrega 15 cc de solución de ioduro de potasio, 75 cc de agua, se mezcla y se titula con solución de tiosulfato, usando solución de almidón como indicador. Se efectúan al mismo tiempo 2 blancos con 25 cc de solución de Wijs. La diferencia de centímetros cúbicos entre el blanco y la muestra da el volumen de solución de tiosulfato equivalente al iodo absorbido por la muestra.

d) Resultados obtenidos

En los cuadros IV y V, que figuran a continuación, se hallan asentados los valores obtenidos:

CUADRO IV

E s p e c i e s		Indice de refracción a 20°C	Peso específico a 25°/25°C
Girasol	Prensa	1,4742	0,9151
Girasol	Solvente	1,4742	0,9151
Maní	Prensa	1,4714	0,9093
Maní	Solvente	1,4717	0,9090
Nabo	Prensa	1,4726	0,9052
Nabo	Solvente	1,4742	0,9131
Algodón	Prensa	1,4720	0,9146
Algodón	Solvente	1,4710	0,9109
Castor	Prensa	1,4783	0,9551
Castor	Solvente	1,4772	0,9572
Lino	Prensa	1,4812	0,9251
Lino	Solvente	1,4812	0,9250
Tung	Prensa	1,5162 (extra- polado)	0,9322

CUADRO V

E s p e c i e s		Indice de acidez	Indice de saponific.	Indice de iodo
Girasol	Prensa	1,46	187	123
Girasol	Solvente	2,45	183	121
Maní	Prensa	2,58	181	99
Maní	Solvente	1,0	180	98
Nabo	Prensa	1,19	160	100
Nabo	Solvente	1,55	162	103
Algodón	Prensa	2,72	192	105
Algodón	Solvente	9,7	191	107
Castor	Prensa	0,81	176	83
Castor	Solvente	2,44	175	83
Lino	Prensa	0,57	190	179
Lino	Solvente	0,62	191	177
Tung	Prensa	0,19	182	155

Las determinaciones de índices de refracción y acidez y peso específico se han efectuado por duplicado, mientras que las de saponificación y iodo por triplicado.

IV

SUBPRODUCTOS DE LA INDUSTRIA OLEAGINOSA

El aprovechamiento de los subproductos de la industria oleaginosa tiene un valor económico importante y su influencia sobre el costo del aceite es un factor a tenerse en cuenta sobre todo en el futuro, cuando la situación de post-guerra exija un riguroso control de gastos.

Una vez extraído el aceite se tiene un residuo con un bajo porcentaje de grasas, una humedad variable según el método de extracción usado y con el contenido de proteínas, hidratos de carbono y sales de las semillas de origen.

Estos residuos reciben diferentes nombres según los distintos tipos de extractores usados para la obtención del aceite. Se llaman "tortas" los provenientes de las prensas discontinuas, son cilíndricas de 20 a 25 mm de altura, de unos 50 cm de diámetro, muy compactas y con un peso de 5 a 5,5 kg. "Schilfers" o "expellers" son los provenientes de las prensas continuas y tienen forma de sectores de círculo, pequeños, con 3 a 5 mm de espesor. Los residuos de la extracción con solventes, pulverulentos, a veces agrumados, se llaman "lexes" o harinas de extracción.

Estos subproductos pueden incorporarse a la ración alimenticia de vacunos, equinos y porcinos, con ventajas en la crianza, engorde y producción lechera (13). Con este destino se exportaron en los años anteriores a la actual guerra, ya que en nuestro país dada la abundancia de pastos, el consumo de estos productos con ese fin es muy limitado.

El uso de estos residuos de extracción como abonos es también con-

siderable ya que las proteínas que contiene en valores entre 10 y 55% constituyen una buena fuente de nitrógeno. Entre nosotros, el uso con este fin es escaso, ya que no se practican en gran escala los cultivos intensivos, pero en Europa su empleo es grande y parte de nuestra exportación tenía esa utilización.

La escasez de combustibles debida a la guerra determinó el empleo de estos subproductos en reemplazo de aquellos, solucionando así el problema ocasionado por la acumulación de los mismos, ya que las exportaciones se vieron enormemente disminuídas.

El poder calorífico de estas materias oscila entre 4400 y 5200 calorías, mientras que el de la hulla es de 7 a 8000 calorías y el del fuel oil de casi 10.000 calorías. Las "tortas" o "lexes" se queman en la industria generalmente en calderas de tipo marino, como la Babcock-Wilcox; se consigue así un abaratamiento de la energía calorífica empleada en las distintas etapas del tratamiento de las semillas y extracción del aceite. El material se quema en grillas y la combustión es ayudada por entrada de aire secundario. Se pueden alcanzar temperaturas hasta de 1300°C, obteniéndose como residuo una escoria fundida; pero lo corriente es quemarlas a 900°C, temperatura a la cual aún no se produce fusión de la masa.

Las cenizas de estos residuos vegetales contienen cantidades apreciables de fósforo y potasio, dos elementos de gran importancia en la alimentación vegetal y cuya disminución en los terrenos provoca trastornos en el crecimiento de las plantas. El fósforo puede encontrarse en diversas combinaciones químicas, siendo unas más fácilmente asimilables por las plantas que otras; cosa análoga sucede con el potasio.

Interesa conocer el contenido total de fósforo, el contenido en fósforo soluble en agua que está en condiciones de ser absorbido inmediatamente, el fósforo que por efecto de las sales del terreno va a poder solubilizarse y es el llamado soluble en citrato de amonio; el contenido en potasio total y soluble en agua. Se efectuaron, por consiguiente, estas determinaciones y también las de calcio y magnesio totales, dos elementos de importancia en el crecimiento de algunos vegetales como las leguminosas y además uno de ellos, el calcio, de acción favorable sobre las bacterias que producen la mineralización del nitrógeno en los terrenos (14).

V

PARTE EXPERIMENTAL DE SUBPRODUCTOS

a) Obtención de las cenizas

Se tomaron muestras de "schilfers" de girasol, maní, nabo, algodón, tártago, lino y tung. Se molieron en mortero de hierro hasta reducir 10 kg a trozos pequeños que pasan por malla 4. Se separó por cuarteo 1 kg de muestra. Se efectuó la combustión en una mufla eléctrica de material refractario con una caja de calcinación de 20 x 25 x 10 cm, provista de un pirómetro. Se cargaba una muestra por vez, calcinándose 500 gr de substancia con la puerta de la mufla abierta para favorecer la eliminación de carbón a baja temperatura, aproximadamente a 500°C y se elevaba luego la temperatura manteniéndola 2 hs. a 900°C. Se enfriaron las cenizas en desecador con cloruro de calcio y se pesaron para obtener su porcentaje (ver cuadro VI).

En el cuadro VII figuran los porcentajes de aceites que contienen generalmente las tortas; los lexes contienen entre 1 y 1,5% de aceite.

En el cuadro VIII se encuentra el porcentaje de cenizas que contiene la cáscara de girasol.

CUADRO VI

T o r t a s	% Cenizas a 900°C
Girasol	6,47
Maní	5,53
Nabo	6,71
Algodón	6,35
Tártago	6,43
Lino	6,28
Tung	3,54

CUADRO VII

<u>Cáscara</u>	<u>% cenizas a 900°C</u>
Girasol	1,33

CUADRO VIII

<u>Oleaginosa</u>	<u>% Aceite en torta</u>
Girasol	10,8
Maní	11,1
Nabo	10,2
Algodón	9,2
Tártago	15,3
Lino	10,7
Tung	9,7

b) Determinaciones efectuadas y métodos

Para las determinaciones de fósforo, potasio, calcio y magnesio total se prepara una solución de las cenizas. Se hace un ataque de la muestra con ácido clorhídrico y ácido nítrico y se calienta a ebullición para facilitar la solubilización. Se evapora luego a sequedad, se toma con clorhídrico y agua y se repite la evaporación para insolubilizar la sílice. Se toma luego con ácido clorhídrico y agua, se calienta para disolver las sales y se filtra para eliminar la sílice. El filtrado se lleva a volumen y sobre él se efectúan las determinaciones.

1 - Determinación de fósforo

Para el dosaje de fósforo se probaron tres métodos: el método volumétrico standard publicado en A. O. A. C., basado en la precipitación de fosfomolibdato y su valoración; el método clásico gravimétrico de precipitación de fosfomolibdato y disolución y precipitación como fosfato amónico magnésico y un método gravimétrico de precipitación directa de fosfato amónico magnésico en presencia de citrato de amonio, usado comúnmente para determinar fósforo en abonos.

Los métodos volumétrico y gravimétrico como fosfomolibdato primero y fosfato amónico magnésico luego, dieron duplicados iguales y resultados concordantes; no así el tercer método que no dió constancia siendo los resultados algo bajos. Dada la exactitud del método volumétrico y su técnica más sencilla y rápida, se usó éste en todas las determinaciones efectuadas.

Método gravimétrico:

Se miden 50 cc de solución de la muestra (que corresponden a 0,25 gr de muestra) en un vaso de 250 cc. Se agrega NH_4OH en ligero exceso y luego HNO_3 hasta disolver el precipitado. Se agregan 15 gr de nitrato de amonio cristalizado, se calienta la solución a 65°C y se agregan 70 cc de solución de molibdato por cada 0,1 gr de P_2O_5 presente. Se digiere a 65°C durante 1 hora y al cabo de ella se comprueba que todo el fósforo ha sido precipitado, agregando unos cc de solución de molibdato al líquido claro sobrenadante. Filtrar y lavar con agua fría o con solución de nitrato de amonio. Disolver el precipitado sobre el filtro con NH_4OH (1 + 1) y agua caliente llevando a un volumen no mayor de 100 cc. Neutralizar la solución con HCl usando papel de tornasol como indicador, enfriar y agregar mediante una bureta a la velocidad de una gota por segundo y agitando fuertemente 15 cc de mezcla magnesiana por cada 0,1 gr de P_2O_5 presente. Luego de 15 minutos de reposo agregar 12 cc de NH_4OH y dejar en reposo hasta que el líquido sobrenadante esté claro (unas 4 hs.). Se filtra por papel Whatman N^o 42, se lava con solución de NH_3 (1 + 9) hasta que el agua de lavado esté libre de cloruros. Se pasa el papel a un crisol tarado, se seca y se quema a baja temperatura y luego se calcina en mufla a 1000°C hasta constancia de peso.

Reactivos:

a) Solución de molibdato: Disolver 100 gr de MoO_3 en una mezcla de 144 cc de NH_4OH y 271 cc de H_2O . Enfriar y volcar lentamente y agitando en una mezcla fría de 489 cc² de HNO_3 y 1148 cc de H_2O . Mantener la solución resultante en un sitio caliente varios días hasta que una porción calentada a 40°C no se precipite de fosfomolibdato de amonio amarillo. Se decanta la solución y se guarda en frascos de tapa esmerilada.

b) Solución de nitrato de amonio: Disolver 100 gr de nitrato de amonio libre de fosfatos en agua y diluir a 1 litro.

c) Mezcla magnesiana: Disolver 55 gr de $\text{Cl}_2\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua, agregar 140 gr de ClNH_4 y 130,5 cc de NH_4OH y diluir a 1 litro.

Método gravimétrico en presencia de citrato de amonio (16):

El método está basado en la precipitación del ácido fosfórico al estado de fosfato amónico-magnésico en una solución amoniacal y en la propiedad del citrato de amonio de mantener en solución el aluminio, hierro y calcio.

Se toman 100 cc de solución (que corresponden a 0,5 gr de muestra), se agregan 40 cc de solución de citrato de amonio al 50%, 50 cc de amoníaco concentrado y 10 cc de mezcla magnesiana. Se agita sin tocar las paredes del vaso con la varilla y se deja reposar 12 hs. Se filtra por papel Whatman N^o 42, se lava con solución de amoníaco uno en veinte, se pasa el papel con el precipitado a un crisol tarado, se quema el papel a baja temperatura y se calcina luego en mufla a 1000°C .

Método volumétrico (17):

Se miden 50 cc de solución de la muestra (que corresponden a 0,5 gr de muestra) en un vaso de 250 cc. Se agregan 8 gr de NO_3NH_4 cristalizado, luego NH_4OH hasta ligera alcalinidad y a continuación HNO_3 hasta que la solución quede ligeramente ácida. Se diluye a 100 cc, se calienta a 30°C , se agregan 50 cc de solución de molibdato y se agita mecánicamente durante 30 minutos. Se decanta entonces el líquido a través de un papel de filtro Whatman N^o 42 y se lava el precipitado 2 veces por decantación con 30 cc de agua fría. Se pasa el precipitado al filtro y se continúa lavando con agua fría hasta que 20 cc del agua de lavado con unas gotas de fenolftaleína den color rojo con una gota de álcali N/10. Se pasa el precipitado con papel a un erlenmeyer de 500 cc, se agregan 50 cc de agua destilada y se agita para desmenuzar el papel de filtro. Se agregan 50 cc de solución de NaOH N/2, se agita hasta disolver el precipitado, se añaden unas gotas de fenolftaleína y se valora el exceso de álcali con solución de SO_4H_2 N/2.

Reactivos:

Solución de molibdato: Se prepara igual que para el método gravimétrico. A 100 cc de esta solución se agregan 5 cc de HNO_3 . Se filtra, si es necesario, antes de usarla.

2 - Determinación de calcio (18)

El método está basado en la precipitación como oxalato de calcio en medio acético para que no molesten los fosfatos y el aluminio y en la valoración posterior con permanganato de potasio.

Se toma un volumen de la solución preparada como se indicó anteriormente que contenga 1 gramo de muestra y se lleva a un volumen de 75 cc. Se agregan 2-3 gr de ácido cítrico, luego hidróxido de amonio hasta que la solución sea ligeramente alcalina, luego ácido acético hasta neutra y entonces 10 cc en exceso de acético. Se calienta la solución a ebullición y se agregan 10 cc de solución saturada de oxalato de amonio. Se añade un ligero exceso de amoníaco y luego se acidifica con acético agregando un pequeño exceso (0,5 cc por 100 cc de solución). Se deja reposar hasta que el líquido quede limpio, lo que demora 1 hora más o menos y se filtra por papel Whatman N^o 42. Se lava el precipitado con pequeñas porciones de agua fría hasta que 20 cc de filtrado adicionados de 1 cc de SO_4H_2 y calentados a 80°C se colorean con 1 gota de MnO_4K N/10. Se disuelve (19) entonces el precipitado en SO_4H_2 caliente diluido 1:8 que se hace pasar a través del filtro. Se usan 50 cc y se lava luego el filtro con agua caliente hasta completar un volumen de filtrado de 200 cc. Se calienta la solución a 80°C y se titula con MnO_4K N/10.

Reactivos:

a) Solución saturada de oxalato de amonio.

b) Solución N/10 de MnO_4K : se disuelven 3,2 gr de permanganato de potasio puro en 1 litro de agua calentando la solución; se deja reposar la solución 2 o 3 días y se filtra por crisol de porcelana filtrante. Se guarda en frasco oscuro con tapón esmerilado. Se valora con oxalato de sodio.

3 - Determinación de magnesio (20)

Se basa el método en la precipitación del magnesio como fosfato amónico magnésico y en la calcinación y pesada del pirofosfato de magnesio.

Reactivos:

Solución de fosfato de amonio: Se disuelven 25 gr de fosfato diamónico $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$ en 100 cc de agua destilada.

Solución de rojo de metilo al 1% en agua.

Determinación:

Se utiliza el líquido proveniente del filtrado del oxalato de calcio, al que se añade ácido nítrico concentrado (70-100 cc), se lleva a

sequedad y se efectúa una calcinación suave del residuo para destruir las sales amónicas.

El residuo se toma con agua, se añaden 5 cc de ácido clorhídrico concentrado y si es necesario se calienta hasta disolución total de las sales. Se lleva a un volumen de 150 cc, se enfría la solución a 10°C y se agregan 10 cc de solución de fosfato de amonio recientemente preparada y unas gotas de solución de rojo de metilo. Se añade hidróxido de amonio concentrado gota a gota y agitando, cuidando de no golpear las paredes con la varilla, hasta que el indicador vire al amarillo. Se continúa agitando unos minutos, agregando amoníaco para mantener la solución amarilla y luego se agregan 5 cc de amoníaco en exceso, agitando 1-2 minutos más. Se deja en reposo en un sitio fresco hasta el día siguiente. Se filtra entonces por papel Whatman N° 42 y se lava el precipitado con solución de amoníaco 1:20. Se disuelve el precipitado en 50 cc de ácido clorhídrico (1:10) caliente y se lava el papel con ácido clorhídrico caliente (1:100). Se diluye la solución a 150 cc, se agregan 0,5 cc de solución de fosfato de amonio, se enfría a 10°C y se repite la precipitación como anteriormente, dejando reposar el precipitado hasta el día siguiente. Se filtra y lava con amoníaco (1:20) hasta que 10 cc del filtrado acidificados con ácido nítrico de reacción negativa de cloruros con solución de nitrato de plata. Se pasa el precipitado a un crisol tarado, se quema el papel a baja temperatura y se calina luego en mufla eléctrica a 1100°C, hasta constancia de peso.

4 - Determinación de potasio

Se efectuaron las determinaciones de potasio total y potasio soluble en agua, este último asimilable inmediatamente por las plantas.

Para ambos dosajes se usó el método gravimétrico del perclorato, eliminando antes la sílice y los sulfatos que molestan por su insolubilidad en alcohol.

Método (21):

Se toman 50 cc de solución de la muestra (0,5 gr de muestra), se calientan a ebullición y se agregan 5 cc de solución de cloruro de bario al 10%. Se deja en digestión sobre baño maría unas cuatro horas y luego en reposo hasta el día siguiente. Se filtran los sulfatos por papel Whatman N° 42 y se lavan con agua destilada repetidamente. El filtrado se evapora a pequeño volumen y se agregan 20 cc de ácido perclórico. Se continúa la evaporación, agitando continuamente hasta que se desprendan abundantes humos de ácido perclórico. Se deja enfriar y se agrega un poco de agua caliente, volviendo a evaporar hasta humos perclóricos. Se deja enfriar, se agregan 20 cc de alcohol de 97° con 0,2% de ácido perclórico y se mezcla cuidadosamente para no romper los cristales de perclorato de potasio. Se deja decantar y se filtra por crisol de placa de vidrio filtrante, previamente secado y tarado. Se lava con alcohol de 97% para eliminar el perclorato de sodio. El pre-

precipitado de perclorato de potasio es algo soluble en alcohol de 97° (0,0158 gr en 100 cc) (22). Con el agregado al alcohol de 0,2% de ácido perclórico la solubilidad del perclorato de potasio baja a 0,005 gr en 100 cc. Pero es aún apreciable, ya que es necesario un buen lavado para eliminar el perclorato de bario presente. Así, sobre pesadas de 0,2000 de perclorato de potasio, lavando con 100 cc de alcohol con perclórico se tendría una disminución de 0,005 gr, lo que significa trabajando sobre 0,50 gr de muestra un dato 1% más bajo. Para evitarlo ensayamos lavados con alcohol saturado con perclorato de potasio (en el que son solubles los percloratos de bario y sodio), obteniéndose resultados constantes. Una vez lavado el precipitado se seca a 130°C, hasta constancia de peso.

5 - Determinación de fósforo soluble en agua (23)

Para la determinación de fósforo soluble en agua, se procede así:

Se coloca 1 gr de muestra en un embudo de filtración rápida, provisto de papel Whatmann N° 40 y se lava sucesivamente con pequeñas porciones de agua destilada hasta que el filtrado alcanza un volumen de unos 250 cc. Se deja pasar cada porción de agua de lavado antes de agregar la siguiente y el lavado se completa en 1 hora. Sobre esta solución se determina fósforo volumétricamente.

6 - Determinación de ácido fosfórico insoluble en citrato de amonio (24)

Reactivos:

Solución de citrato de amonio: Debe tener una densidad de 1,09 a 20°C y un pH 7. Se disuelven 370 gr de ácido cítrico cristalizado en 1500 cc de agua y casi se neutralizan con el agregado de 345 cc de hidróxido de amonio concentrado (28-29% de NH_3). Si la concentración es menor de 28% se toma mayor volumen de hidróxido de amonio y el ácido cítrico se disuelve en menos agua. Se determina el pH de la solución con un potenciómetro y se agrega amoníaco hasta llevarla a pH 7. Se toma la densidad y se diluye, si es necesario para que tenga un valor de 1,09 a 20°C. Se controla periódicamente el pH.

Determinación:

El residuo que queda en el papel de filtro luego de la eliminación del fósforo soluble en agua, se pasa dentro de un período de tiempo que no exceda a 1 hora a un erlenmeyer de 250 cc conteniendo 100 cc de solución de citrato de amonio previamente calentados a 65°C. Se tapa el erlenmeyer con tapón de goma y se agita vigorosamente hasta reducir

el papel a una pulpa. Se deja en el baño de agua a 65°C, agitando cada 5 minutos. Al cabo de exactamente 1 hora se filtra rápidamente a través de papel Whatman N° 5. Se lava con agua a 65°C hasta que el volumen del filtrado alcance unos 350 cc. Se pasa entonces el papel con el residuo a un crisol y se seca y calcina para destruir la materia orgánica. Este residuo se trata con ácido clorhídrico y ácido nítrico y se procede igual que en la determinación de fósforo total.

c) Resultados obtenidos

Los resultados de los análisis efectuados figuran en los cuadros IX a XVI. Se efectuó también un análisis de cáscara de girasol por ser un producto que alcanza cifras considerables. En las siguientes páginas figuran los referidos cuadros.

CUADRO IX

CENIZAS DE "SCHILFERS" DE GIRASOL

<u>Fósforo soluble en agua</u> expresado en anhidrido fosfórico (P_2O_5)	4,9
<u>Fósforo soluble en citrato de amonio</u> expresado en anhidrido fosfórico (P_2O_5)	39,0
<u>Fósforo insoluble en citrato de amonio</u> expresado en anhidrido fosfórico (P_2O_5)	no contiene
<u>Fósforo total</u> expresado en anhidrido fosfórico (P_2O_5)	43,9
<u>Potasio soluble en agua</u> expresado en óxido de potasio (K_2O)	0,50
<u>Potasio total</u> expresado en óxido de potasio (K_2O)	23,5
<u>Calcio total</u> expresado en óxido de calcio (CaO)	6,9
<u>Magnesio total</u> expresado en óxido de magnesio (MgO)	13,1

CUADRO X

CENIZAS DE CASCARA DE GIRASOL

<u>Fósforo soluble en agua</u> expresado en anhidrido fosfórico (P_2O_5)	2,6
<u>Fósforo soluble en citrato de amonio</u> expresado en anhidrido fosfórico (P_2O_5)	4,0
<u>Fósforo insoluble en citrato de amonio</u> expresado en anhidrido fosfórico (P_2O_5)	no contiene
<u>Fósforo total</u> expresado en anhidrido fosfórico (P_2O_5)	6,6
<u>Potasio soluble en agua</u> expresado en óxido de potasio (K_2O)	35,2
<u>Potasio total</u> expresado en óxido de potasio (K_2O)	38,2
<u>Calcio total</u> expresado en óxido de calcio (CaO)	18,4
<u>Magnesio total</u> expresado en óxido de magnesio (MgO)	16,9

CUADRO XI

CENIZAS DE "SCHILFERS" DE MANI

<u>Fósforo soluble en agua</u> expresado en anhidrido fosfórico (P_2O_5)	6,0
<u>Fósforo soluble en citrato de amonio</u> expresado en anhidrido fosfórico (P_2O_5)	26,2
<u>Fósforo insoluble en citrato de amonio</u> expresado en anhidrido fosfórico (P_2O_5)	no contiene
<u>Fósforo total</u> expresado en anhidrido fosfórico (P_2O_5)	32,2
<u>Potasio soluble en agua</u> expresado en óxido de potasio (K_2O)	7,7
<u>Potasio total</u> expresado en óxido de potasio (K_2O)	22,1
<u>Calcio total</u> expresado en óxido de calcio (CaO)	1,6
<u>Magnesio total</u> expresado en óxido de magnesio (MgO)	8,5

CUADRO XII

CENIZAS DE "SCHILFERS" DE NABO

<u>Fósforo soluble en agua</u> expresado en anhidrido fosfórico (P_2O_5)	0,9
<u>Fósforo soluble en citrato de amonio</u> expresado en anhidrido fosfórico (P_2O_5)	21,1
<u>Fósforo insoluble en citrato de amonio</u> expresado en anhidrido fosfórico (P_2O_5)	14,0
<u>Fósforo total</u> expresado en anhidrido fosfórico (P_2O_5)	36,0
<u>Potasio soluble en agua</u> expresado en óxido de potasio (K_2O)	4,6
<u>Potasio total</u> expresado en óxido de potasio (K_2O)	12,8
<u>Calcio total</u> expresado en óxido de calcio (CaO)	12,7
<u>Magnesio, total</u> expresado en óxido de magnesio (MgO)	10,4

CUADRO XIII

CENIZAS DE "SCHILFERS" DE ALGODON

<u>Fósforo soluble en agua</u> expresado en anhidrido fosfórico (P_2O_5)	2,1
<u>Fósforo soluble en citrato de amonio</u> expresado en anhidrido fosfórico (P_2O_5)	36,8
<u>Fósforo insoluble en citrato de amonio</u> expresado en anhidrido fosfórico (P_2O_5)	no contiene
<u>Fósforo total</u> expresado en anhidrido fosfórico (P_2O_5)	38,9
<u>Potasio soluble en agua</u> expresado en óxido de potasio (K_2O)	5,7
<u>Potasio total</u> expresado en óxido de potasio (K_2O)	27,2
<u>Calcio total</u> expresado en óxido de calcio (CaO)	3,2
<u>Magnesio total</u> expresado en óxido de magnesio (MgO)	15,0

CUADRO XIV

CENIZAS DE "SCHILFERS" DE TARTAGO

<u>Fósforo soluble en agua</u> expresado en anhidrido fosfórico (P_2O_5)	0,84
<u>Fósforo soluble en citrato de amonio</u> expresado en anhidrido fosfórico (P_2O_5)	31,56
<u>Fósforo insoluble en citrato de amonio</u> expresado en anhidrido fosfórico (P_2O_5)	no contiene
<u>Fósforo total</u> expresado en anhidrido fosfórico (P_2O_5)	32,4
<u>Potasio soluble en agua</u> expresado en óxido de potasio (K_2O)	3,3
<u>Potasio total</u> expresado en óxido de potasio (K_2O)	27,9
<u>Calcio total</u> expresado en óxido de calcio (CaO)	9,7
<u>Magnesio total</u> expresado en óxido de magnesio (MgO)	13,5

CUADRO XV

CENIZAS DE "SCHILFERS" DE LINO

<u>Fósforo soluble en agua</u> expresado en anhidrido fosfórico (P_2O_5)	0,86
<u>Fósforo soluble en citrato de amonio</u> expresado en anhidrido fosfórico (P_2O_5)	38,64
<u>Fósforo insoluble en citrato de amonio</u> expresado en anhidrido fosfórico (P_2O_5).	no contiene
<u>Fósforo total</u> expresado en anhidrido fosfórico (P_2O_5)	39,5
<u>Potasio soluble en agua</u> expresado en óxido de potasio (K_2O)	3,5
<u>Potasio total</u> expresado en óxido de potasio (K_2O)	22,5
<u>Calcio total</u> expresado en óxido de calcio (CaO)	6,1
<u>Magnesio total</u> expresado en óxido de magnesio (MgO)	15,8

CUADRO XVI

CENIZAS DE "SCHILFERS" DE TUNG

<u>Fósforo soluble en agua</u> expresado en anhidrido fosfórico (P_2O_5)	5,2
<u>Fósforo soluble en citrato de amonio</u> expresado en anhidrido fosfórico (P_2O_5)	20,8
<u>Fósforo insoluble en citrato de amonio</u> expresado en anhidrido fosfórico (P_2O_5)	no contiene
<u>Fósforo total</u> expresado en anhidrido fosfórico (P_2O_5)	26,0
<u>Potasio soluble en agua</u> expresado en óxido de potasio (K_2O)	12,7
<u>Potasio total</u> expresado en óxido de potasio (K_2O)	27,8
<u>Calcio total</u> expresado en óxido de calcio (CaO)	10,8
<u>Magnesio total</u> expresado en óxido de magnesio (MgO)	18,7

d) Aplicación de las cenizas a la elaboración de abonos1 - Monto realizable de cenizas

En el cuadro XVII figura la posible producción de cenizas de tortas y harinas discriminadas por especies correspondiente al año 1942 y en el cuadro XVIII la de cáscara de girasol.

CUADRO XVII

<u>E s p e c i e</u>	<u>Cenizas en Tns.</u>
Girasol	16.103
Lino	7.170
Algodón	3.474
Nabo	3.018
Maní	1.092
Tártago	124
Tung	13

CUADRO XVIII

<u>C á s c a r a</u>	<u>Cenizas en Tns.</u>
Girasol	3.081

2 - Tipos de abonos usados en el país

De un extenso cuadro publicado por el Ministerio de Agricultura de la Nación (25), con la composición declarada de los distintos abonos químicos utilizados en el país, extractamos los más característicos por su composición dentro de cada tipo. Estos valores figuran en el cuadro XIX.

CUADRO XIX

T I P O	A B O N O	N total %	P ₂ O ₅ sol. en agua	P ₂ O ₅ sol. en citrato	P ₂ O ₅ total %	K ₂ O sol. en agua %
Fosfatedo	Polvo de huesos	--	--	13,5	17,7	--
"	Escorias Thomas	--	--	19,2	19,2	--
"	Superfosfatos	--	45,-	--	48,9	--
Potásico	Sulfatos de potasio	--	--	--	--	48,1
Mixto	Nitrofosca calcáreo	12,0	--	12,0	--	21,5
"	Cedi	9,2	--	10,3	11,0	16,25
"	Melange 4	3,7	--	11,3	14,0	9,99
"	Cosechazo 6.4.10	6,0	--	2,5	4,0	10,0
"	Mezcla N	7,5	--	--	4,0	1,5

3 - Obtención de abonos en base a las cenizas

De la comparación de los cuadros IX al XVI y XIX se puede deducir la composición de los abonos tipos a partir de las cenizas. Además, es posible realizar otra serie de combinaciones que den nuevas líneas de abonos aplicables a las distintas zonas y tipos de cultivos de nuestro país.

Abonos fosfatados. Cualquiera de las cenizas aún las más pobres, como la de nabo, puede substituir al polvo de huesos y a las escorias Thomas. La pequeña cantidad de fósforo soluble en agua que contienen las cenizas de girasol y maní, no puede substituir naturalmente al superfosfato; quizá pueda ser considerado como un corte de abono fosfatado (insoluble en agua) con 10% de superfosfato.

Abonos potásicos. Los abonos potásicos, con contenidos de 25 a 45% de potasio soluble en agua y 2 a 6% de P_2O_5 total pueden ser substituídos, aunque dando abonos más pobres con cenizas de cáscara de girasol; naturalmente que el agregado de sulfato de potasio llevaría estas cenizas a los valores máximos de contenido de potasio soluble en agua, que se usa en este tipo de abonos.

Abonos mixtos. Estos abonos se caracterizan por valores de 3 a 20% de nitrógeno y por muy alto contenido de calcio, hasta 20%. Carecen algunos de fósforo y otros lo contienen llegando a 25%; el potasio puede faltar o llegar a 20%.

Mezclas de estas cenizas con el agregado naturalmente de nitrógeno en forma de nitrato, compuestos animados o sales de amonio, darían prácticamente cualquier tipo de abono usado y una variedad infinita de posibilidades a precios de costo muy bajos.

VI

FOENSA

C O N C L U S I O N E S

Datos incompletos del Ministerio de Agricultura de la Nación, del año 1942, indican un consumo anual de 30.000 tns. de abonos químicos, sin contar los abonos, también químicos que se usan para caña de azúcar. En estos valores no se incluyen las cifras correspondientes a guano de aves marinas, que se usa: como abono para frutales.

En cualquier forma, aunque no se puede equiparar en tonelaje los valores de abonos y cenizas en forma rigurosa, por la falta de datos, es dable observar que siempre resultará un déficit de cenizas sobre la cantidad de abonos químicos consumidos; es decir que toda la producción de cenizas puede ser absorbida en la elaboración de abonos.

Por otra parte, los cultivos realizados en forma intensiva, a base de abonos, son actualmente muy reducidos en el país; salvo algunas regiones frutícolas, la caña de azúcar en Tucumán y algún otro cultivo o especial, nuestra agricultura se desarrolla con el "rastrojo" como único abono y se ayuda con el cambio de especie cultivada cuando es necesario por el "cansancio" de la tierra.

La introducción en el mercado de abonos baratos, como los obtenidos con estas cenizas, aumentaría el consumo de abonos químicos con ventajas para todos: fabricantes, agricultores y consumidores; y una gran cantidad de material rico en sustancias fertilizantes sería usado en su finalidad lógica.

B I B L I O G R A F I A

- (1) Boletín del Ministerio de Agricultura (1942).
- (2) Dean, H. - Utilization of fats. Ed. 1938.
- (3) Lewkowitsch, J. - Chemical Tecnology and Analysis of oils, fats and waxes. 6 ed. Vol. 2, pg. 20 (1922).
- (4) Olcott, H. - Ind. Eng. Chem. 33, 611 (1941).
- (5) Freedman, Pack & McKinney - Ind. Eng. Chem. 35, 1156(1943).
- (6) Goss, W. - The Soybean Digest N^o 1 (1941).
- (7) Jamieson, G. - Vegetable fats and oils. Ed. 1943.
- (8) id. id.
- (9) Villevecchia, V. - Trattato di chimica analitica applicata. Ed. 1922.
- (10) Jamieson, G. - Vegetable fats and oils. Ed. 1943.
- (11) id. id.
- (12) id. id.
- (13) Tognoni, C. - Industria y Química, Febrero 1943.
- (14) Ullmann - Enciclopedia de química industrial, T. X.
- (15) Official and tentative methods of analysis of the Association of Official Agricultural Chemists "A.O.A.C.". 5ta. ed. 1940.
- (16) id. id.

- (17) Sanfourche, A. - Le contrôle analytique dans l'industrie chimique mineral.
- (18) Scott - Standard methods of chemical analysis. Ed. 5.
- (19) Kolthoff & Sandell - Textbook of quantitative inorganic analysis (1937).
- (20) id. id.
- (21) Scott - Standard methods of chemical analysis. Ed. 5.
- (22) Treadwell, F. - Tratado de química analítica, T. II (1925).
- (23) Official and tentative methods of analysis of the Association of Official Agricultural Chemists "A.O.A.C." 5ta. ed. 1940.
- (24) id. id.
- (25) Boletín Estudios y Experimentaciones. Ministerio de Agricultura de la Nación. N° 5, año VII (1942).
- (26) Garola, C. - Abonos - Enciclopedia Agrícola (1926).

Beal & Co. Inc.