

Tesis de Posgrado

Contribución al estudio analítico de los residuos de extracción de la industrialización del tung argentino

Della Sala, José

1956

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias
Químicas 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:

Della Sala, José. (1956). Contribución al estudio analítico de los residuos de extracción de la industrialización del tung argentino. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0909_DellaSala.pdf

Cita tipo Chicago:

Della Sala, José. "Contribución al estudio analítico de los residuos de extracción de la industrialización del tung argentino". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1956.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0909_DellaSala.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

RESUMEN DEL TRABAJO DE TESIS"CONTRIBUCION AL ESTUDIO ANALITICO DE LOS RESIDUOS DE
EXTRACCION DE LA INDUSTRIALIZACION DEL TUNG ARGENTINO"

El presente trabajo tiene por objeto realizar un estudio analítico del posible aprovechamiento de los residuos de extracción en la industrialización del aceite de tung como fuente importante de sales de potasio.

Se inicia con una breve reseña de las características y extracción del aceite, seguida por una serie de cuadros con datos estadísticos que nos ilustran acerca de las zonas de cosecha y cantidad de los cultivos así como de la producción de aceite de tung en los últimos años. También contiene datos de como trabajan los centros industriales más importantes de Misiones.

Se indican posteriormente las técnicas utilizadas en la determinación de los elementos, siguiendo luego los resultados obtenidos y la bibliografía utilizada.

Las conclusiones más importantes que se extraen del trabajo son las siguientes:

En la industrialización del tung en nuestro país, con fines de obtener el aceite, quedan residuos de extracción que en el momento actual no se utilizan y de los cuales damos datos de análisis realizados, resultados que abren grandes perspectivas de aprovechamiento de las cenizas de estos residuos.

Los residuos de extracción llamados expeller es una etapa intermedia del proceso porque en estos residuos queda un porcentaje de aceite que es necesario extraer, para lo cual son inmediatamente tratados con solventes apropiados. Estos residuos así obtenidos quedan como un polvo llamado harinas de extracción o levas. Estas harinas, junto con las cáscaras que recubren

los frutos, la utilizan los fabricantes para alimentar sus calderas, empleándolas como combustible. Pero es tan grande la cantidad de residuos obtenidos que no alcanzan a quemarse totalmente, debiéndose amontonar en las fábricas, lo que no deja de significar un inconveniente de espacio.

Las cenizas que han sido enviadas de Misio-nes, no han sido quemadas completamente, sino que aparecen residuos carbonosos. Este aspecto deberá tenerse en cuenta en caso de una industrialización de estas cenizas, porque los residuos mal quemados disminuyen el rendimiento de carbonato de potasio.

El método empleado es el gravimétrico en la determinación de potasio, de pesada como perclorato de potasio, porque representa uno de los más exactos en la determinación del mismo, además que el inconveniente de los otros iones que pueden interferir en la determinación, quedan eliminados.

El sodio que generalmente acompaña al potasio, también precipita con el ácido perclórico como perclorato de sodio, pero lavado los precipitados obtenidos con un solvente apropiado (empleando en este caso alcohol etílico absoluto) el perclorato de sodio se solubiliza totalmente quedando solamente precipitado el perclorato de potasio.

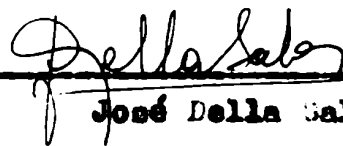
De los análisis realizados, surge como dato interesante la mayor cantidad de potasio en cenizas de cáscara que en las de harina de extracción; esto parece indicar que hay una absorción selectiva de potasio en la cáscara.

De los estudios efectuados con estas cenizas y con cenizas obtenidas en el laboratorio de muestras de expeller leves y cáscaras de diferentes fábricas, surgen también datos muy alentadores en cuanto a su contenido en carbonato de potasio.

Un promedio de las determinaciones efectuadas nos dan aproximadamente 27,8 % de óxido de potasio; teniendo en cuenta que el potasio de estas cenizas se encuentra casi totalmente en forma de carbonato de potasio, tendríamos luego, un dato aproximado de 42 % de este último.

El carbonato de potasio es una droga muy utilizada en diversas industrias del país y se importa totalmente.

Los resultados analíticos son tales, que hacen presumir que una extracción industrial del potasio contenido en estas cenizas, permitirán abastecer nuestras industrias.



José Della Sala

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

**"CONTRIBUCION AL ESTUDIO ANALITICO DE LOS RESIDUOS
DE EXTRACCION DE LA INDUSTRIALIZACION
DEL TUNG ARGENTINO"**

TESIS
para optar al título
de
DOCTOR EN QUIMICA

AÑO 1956

JOSE DELLA SALA

TESIS: 989

4012

**El sincero agradecimiento al distinguido
Profesor Doctor Carlos Gini Lacerte
por haber apadrinado
esta tesis**

**Debe agradecer asimismo al Señor Jefe de Trabajos Prácticos
de Química Industrial Doctor Fermín Sánchez
el amplio espíritu de colaboración
demostrado en la corrección
del trabajo**

GENERALIDADES

La gran importancia que ha tomado en nuestro país la producción de aceite de tung, según se indica en la estadística más abajo citada, abre campo al estudio de la industrialización de los residuos de extracción del aceite.

El problema que ahora ha de encararse se refiere a determinaciones analíticas, en las cenizas de combustión de los residuos, a fin de determinar el porcentaje de potasio que contienen.

El uso de los residuos como combustible, se realiza en parte y no totalmente en la zona de producción: Misiones y norte de Corrientes.

La combustión y utilización de las cenizas se efectúa en general en forma empírica. Las cenizas de Misiones, gentilmente cedidas por Industria Oleaginosa "El Dorado" Cooperativa Ltda., no son quemadas exhaustivamente, sino que quedan restos carbonosos que sería necesario quemar para aumentar el rendimiento en cenizas.

En este trabajo se harán determinaciones de los principales componentes de las cenizas de la combustión de distintas muestras de las diferentes zonas de Misiones encargadas de la industria del tung.

El Tung.- Originario de la China Occidental y Central, se trata de un árbol de la familia de las Euforbiáceas, de hojas caducas, susceptible de ser plantado en cualquier clase de tierra, pero, lógicamente su rendimiento está en relación directa con la bondad de ella.

La altura alcanza, en general, unos 10 metros y su copa se esparea a una superficie igual. Plantas adultas en tierras favorables y cuidadas de un modo especial, han llegado a tener hasta 15 metros de altura. Su vida tiene una duración aproximada de 30 años. Su fruto, de color verde, es de tamaño que varía entre el de una nuez grande y una manzana chica; cada fruto tiene de 4 a 5 semillas; cada árbol da a los 5 años, con condiciones climatológicas favorables, término medio, 17 kilogramos por árbol.

Diez kilogramos de frutos secos producen alrededor de 5,5 kilogramos de semillas y éstas, al ser tratadas y exprimidas, rinden de 1,2 a 1,8 kilogramos del mejor aceite industrial. En otras palabras, rinde del 12 al 18 % en aceite; la semilla del 20 al 30 %.

Según experimentos hechos en Inglaterra, el análisis del fruto ha dado el siguiente resultado:

Peso del fruto entero.....:	31,2 grs.
Semilla por fruto.....:	4,7
Peso de cada semilla.....:	3,65 grs.
El fruto entero está compuesto de:	
Semillas.....:	55,3 %
Tengumento y pericarpio.....:	44,7 %

El suelo ideal es el gredoso arenoso con suelo arcilloso rojo, pobre en calcáreo y fosfatos, ligeramente ácido con un pH entre 5,0 - 6,5 y de abundante materia orgánica.

En la República Argentina, las primeras plantaciones fueron hechas en Playaditos (Corrientes); según el censo levantado en 1936/37 había 564 plantadores de tung con 2.800 hectáreas plantadas con un total de 370.000 árboles.

Área de difusión.- En Misiones se encuentra principalmente difundido, de acuerdo con el área cultivada, en los departamentos de San Javier, Iguazú, San Ignacio, Candelaria, Caingua y San Pedro.

En Corrientes, donde las plantaciones tienen menor significación por cuanto el área cultivada es sólo del 2 % del total de país, los cultivos se hallan en Ituzaingó y Santo Tomé.

Hay también pequeñas plantaciones en el resto del país sin significación.

Evolución del Cultivo			a) Superficie Cultivada			
Años	Total		Misiones		Corrientes	
	Ha	%	Ha	% Total	Ha	% Total
1941-42	11.430	100	10.305	90,1	1.125	9,9
1942-43	11.447	100	10.305	90,0	1.142	10,0
1943-44	18.171	100	17.524	96,4	647	3,6
1944-45	43.725	100	42.110	96,3	1.615	3,7
1945-46	44.660	100	43.000	96,3	1.660	3,7
1946-47	49.970	100	49.700	99,5	270	0,5
1947-48	54.700	100	53.600	99,0	1.100	2,0
1948-49	53.900	100	52.600	97,6	1.300	2,4
1949-50	54.820	100	52.600	96,0	2.220	4,0

A partir del año 1945 comienza a levantarse instalaciones industriales de carácter cooperativo para poder transformar el tung en la zona productora.

Daremos datos de producción diaria de algunas fábricas de Misiones, a fin de ilustrar mejor acerca de todo lo expuesto.

Cooperativa "El Dorado".- Se trabajan de 100 a 120 toneladas de fruto por día y de 30 a 50% de cáscara según cosecha; se obtienen de 5 a 10 % de cenizas en cáscara.

Se quema casi toda la harina más la cáscara obteniéndose de 3,5 a 4 toneladas por día de una ceniza mal quemada de abajo de grilla, la cual se emplea para la construcción de caminos.

Se obtienen de 300 a 400 kilogramos de cenizas por día llamada volante, que es la mejor quemada y por consiguiente la que sería mejor aprovechada para la extracción de sales de potasio.

Cooperativa Oleagífera "El Dorado".- Con fábricas en El Dorado, Esperanza y Monte Carlo. Se trabajan 20 toneladas de cáscara más 25 toneladas por día de harina, de las cuales se obtienen 2 toneladas de cenizas diarias.

Tienen el proyecto de quemar todos los residuos de la industria del tung para instalar un turbo generador a fin de proveer energía eléctrica a la zona.

Cooperativa "Oberá".- Se trabajan 75 toneladas de fruto diarias que muy pronto se aumentarán a 150 toneladas; obteniéndose diariamente 2 toneladas de cenizas que se montonan.

Santo Pipó Tung Oil.- Se trabajan 55 toneladas de fruto diario, obteniéndose 1.000 kilogramos de cenizas por día, de las cuales 100 kilogramos de cenizas volantes. Los colonos de esta compañía descascaran los frutos de manera que sólo se queman harinas de extracción. Se obtienen 18 toneladas de harinas de extracción, las que producen aproximadamente 1,3 toneladas de ceniza.

Productora Aceite "Santo Pipó".- Se trabajan 20 toneladas de fruto por día, obteniéndose 400 kilogramos de cenizas de buena calidad.

Superficie cultivada (miles de Ha)			
Períodos	Total	Corrientes	Misiones
1950-51	49,6	2,2	47,4
1951-52	47,8	2,0	45,8
1952-53	50,2	2,9	47,4
1953-54	49,6	2,2	47,4
1954-55	49,4	2,0	47,4
Superficie cosechada (miles de Ha)			
1950-51	42,4	1,7	40,6
1951-52	35,9	1,9	34,0
1952-53	45,5	2,9	42,6
1953-54	49,6	2,2	47,4
1954-55	47,8	1,8	46,0
Producción (miles de toneladas)			
1950-51	85,8	3,8	82,0
1951-52	29,8	1,6	28,2
1952-53	123,8	5,7	118,1
1953-54	101,9	3,6	98,3
1954-55	103,0	1,9	101,1

Características y Composición del Aceite de Tung

P. Esp. a 15°	Ind. Iodo	N° Sap.	Mat. Insap.
0,939-0,943	157-170	190-195	0,4-0,8 %
Ind. de Ref.	Ac. saturado	Ac. no sat.	Ac. principales
Nd ²⁰ 1,5205	4,9 %	86,4 %	oleostearico oleico palmitico, etc.

El aceite de tung, llamado también aceite de madera, consta principalmente de glicéridos de los ácidos oleico, eleomargarinos $C_{18}H_{32}O_2$ que cristaliza en tablas rombóicas de P.F. 48° y que absorbe el oxígeno rapidamente.

Recristalizándolo en alcohol bajo la acción de la luz, este ácido se convierte en un isómero del ácido oleostearico de P.F. 71° (ambos ácidos se llaman también alfa y beta oleostearico). Como el ácido alfa lo mismo que el ácido linolénico, da por oxidación ácidos sativínico y son idénticos los tetrabromuros de ambos, se consideran como estereoisómero.

La naturaleza química del ácido eleomargarico no está bien puesta en el claro todavía, pero la experiencia ha enseñado que la solidificación del aceite de madera por exposición a la luz o calentamiento no se debe a la absorción del oxígeno, sino a la transformación del ácido eleomargarico en estereoisómero de más alto punto de fusión.

La masa sólida que se obtiene por calentamiento

se considera como un producto de polimerización, aunque este supuesto no está libre de objeciones, atendiendo a sus constantes características.

Extracción.- Se recoge el fruto antes de que esté completamente maduro. Se calientan en recipientes de hierro, sumergiéndoles en agua hirviendo hasta que las semillas se separen de la cáscara. Luego se limpian las semillas y se llevan a un tubo largo de madera con fondo de hierro para secarlas. Las semillas secas se desmenuzan, se pulverizan y prensan. El promedio obtenido es de 30-40 % del peso de la pepita prensada. El prensado en frío da un aceite amarillo pálido conocido en el comercio como tung blanco.

La torta obtenida tiene propiedades purgantes muy fuertes, no siendo apta para la alimentación del ganado; se usa en parte como fertilizante y en parte se quema. El aceite de tung de buena calidad, puede almacenarse en recipientes llenos, en la oscuridad, durante varios años sin que cambie, excepto un ligero aumento de la acidez. El aceite de tung es laxante, de ahí que no se use como comestible.

Una característica del aceite de tung es su alto poder dispersivo, se seca al tercio del tiempo que requiere el aceite de lino, de ahí su gran uso en la industria de la pintura.

La Industria Oleaginosa "El Dorado" Cooperativa Ltda., posee en Misiones tres plantas industrializadoras de tung.

La planta principal, ubicada en El Dorado, trabaja con el sistema combinado de prensas continuas y extracción por solventes. Las plantas de Monte Carlo y Puerto Esperanza, trabajan solamente con prensas continuas, pero el expeller se remite a la planta principal para someterlo al tratamiento de extracción por solventes.

Es así que se obtienen dos clases de residuos: la cáscara (que se obtiene antes de ir el producto a molinos y prensas) y como residuo final, la harina de extracción (que se obtiene del expeller de prensas, tratado por solventes).

No obstante se han recibido muestras del expeller (del que se dan datos de análisis realizados) tal cual sale de las prensas y que aún contienen un elevado porcentaje de aceite.

El expeller se conserva poco tiempo y para aprovechar su contenido en aceite, es conveniente pasarlo a la extracción ni bien sale de las prensas.

Subproductos de la Industria del Tung.- En el reino vegetal se encuentra el potasio en todas sus partes, principalmente en el contenido líquido de las células y vasos, casi siempre formando sales orgánicas.

Al quemar los vegetales el potasio queda en las cenizas al estado de carbonatos, junto con mayor o menor proporción de sulfatos, fosfatos y silicatos. Como es natural, todo este potasio procede del suelo donde el vegetal se produjo. El carbonato de potasio es indispensable para el desarrollo de muchas plantas y por lo tanto se encuentra en las cenizas. No obstante, en los casos en que las cenizas contienen mucho fósforo llevan poco carbonato y no sirven para la fabricación de sales potásicas. Además, cuando las cenizas contienen muchas sales sódicas el carbonato de potasio obtenido es de calidad inferior.

El aprovechamiento de los subproductos de la industria del tung tiene un valor económico importante y su influencia sobre el costo del aceite es un factor que debe tenerse en cuenta.

Una vez extraído el aceite, se tiene un residuo

con un bajo porcentaje de grasas, humedad variable, proteínas, hidratos de carbono y sales de las semillas. Estos residuos reciben diferentes nombres, según los distintos tipos de extractores usados en la obtención del aceite.

Se llaman "tortas" los provenientes de prensas discontinuas; "expeller" o "scholfers" los que provienen de prensas continuas; los residuos de extracción con disolventes, pulverulentos, a veces aglutinados se denominan "lexes" o harina de extracción.

Estos productos pueden incorporarse a la ración alimenticia del ganado, pero no en el caso del tung, porque resulta por su constitución venenoso para el mismo.

El uso de los residuos de extracción como abq no es también considerable, ya que a las proteínas que contiene con valores entre 10-35 % contribuyen con una buena fuente de nitrógeno.

En nuestro país parte de los residuos de fabricación del aceite de tung se emplean como abono en la misma zona de cultivo. La escasez del combustible determina el empleo de estos residuos en la combustión.

El poder calorífico de estos materiales oscila entre 4000-5000 Cal.; el material se quema en grillas y la combustión es ayudada por entrada de aire secundario.

Se pueden alcanzar temperaturas de 1300°C obteniéndose como residuo una escoria fundida, pero lo conveniente es quemarla a 750°C, temperatura a la cual no se produce fusión de la masa.

Las cenizas de estos residuos de tung contienen grandes cantidades de potasio como se comprobará por los resultados de análisis efectuados.

Cenizas de Madera.- Hasta que se descubrieron y explotaron los yacimientos alemanes de sales potásicas, el único manantial de potasio industrial que se tenía, eran las cenizas vegetales.

La ceniza de madera tiene una composición variable según su procedencia; siempre está formada por una mezcla de carbonato de potasio, sulfato de potasio, cloruro de potasio y carbonato de sodio.

Las cenizas de árboles de hojas, son más ricas en potasa que los árboles de agujas. Las cenizas de pino contienen 0,045 % de potasio; la de haya 0,145 %; la de roble 0,153%; la de sauce 0,285 %.

Las cenizas de haya contienen 78,7 % de materia insoluble; 15,4 % de carbonato de potasio; 2,3 % de sulfato de potasio; 3,4 % de carbonato de sodio y 0,2 % de cloruro de sodio.

Carbonato de potasio de las cenizas de Vinazas.- Los líquidos que resultan en la última fase de la fabricación del azúcar de remolacha contienen gran cantidad de sales que dificultan la obtención de los últimos restos de azúcar, debido a lo cual se acostumbra, aunque no es general el método, fermentar el líquido transformando el azúcar en alcohol.

La melaza que queda no sirve como alimento del ganado como otras melazas. Se la suele emplear directamente como un abono muy valioso cuando los medios de transporte lo permiten.

Si así no sucede se evapora a sequedad y el residuo que queda se calcina debilmente, obteniéndose el llamado carbón de vinaza, o se calcina hasta obtener un producto blanco.

De cada 100 kilogramos de melaza se obtienen 4-12 Kgrs. de carbón de melaza de composición muy variable, particularmente la cantidad de sulfato de potasio presente, depende de

si ha sido tratada más o menos intensivamente la melasa por ácido sulfúrico antes de la fermentación.

El buen carbón de vinaza es una masa negra, pesada, de la siguiente composición: 18-20 % de carbonato de sodio; 18-22 % de cloruro de potasio; 6-8% de ácido sulfúrico; 15-25 % de materia insoluble.

Del carbón de vinaza se puede extraer el carbonato de potasio; este carbonato potásico refinado contiene cerca de 90% de carbonato de potasio; 2,5 % de carbonato de sodio; 2,8% de sulfato de potasio; 3,4% de cloruro de potasio.

Carbonato de Potasio en Cenizas de Algas.— Es conocido de antiguo que los Kelps y los Varec, o sea las cenizas de algas empleadas para obtener el yodo, contienen cantidades notables de potasio.

En las costas de Bretaña y Escocia se emplean las algas como combustible y las cenizas como abono.

Durante la guerra de 1941 en América se quiso solventar la dificultad de proveerse de carbonato de potasio necesario, acudiendo a las algas, pero la realidad no correspondió a las esperanzas que en este método se pusieron. Las algas húmedas contienen 1,6-2,5 % de óxido de potasio y una cantidad de agua que varía entre 87-90 %.

En la tabla siguiente se indica el tanto por ciento de cenizas totales y la potasa obtenida en la incineración de algunas de las plantas más importantes:

<u>Planta</u>	<u>Ceniza</u> %	<u>Carbonato de potasio</u> %
Madera de pino	0,34	0,045
Madera de álamo	=,=	0,075
Madera de haya	0,58	0,145

Corteza de haya	=,=	0,153
Madera de fresno	1,22	0,074
Madera de roble	1,85	0,152
Corteza de roble	=,=	0,420
Madera de sauce	2,80	0,285
Madera de olmo	2,55	0,390
Cepas	3,40	0,550
Jaras	=,=	0,500
Juncos	=,=	0,508
Helechos	3,64	0,626
Ortigas	=,=	2,503
Yeros	=,=	2,750
Ajenjos	=,=	7,300

Análisis de otras Oleaginosas

<u>Tortas</u>	<u>% de ceniza a 800°0</u>
Girasol	6,47
Maní	5,33
Nabo	6,71
Algodón	6,35
Tártago	6,43
Lino	6,28
Tung	3,54

En el cuadro siguiente figuran los porcentajes de aceites que contienen generalmente las tortas; los lexos contienen entre 1-1,5 % de aceite.

<u>Oleaginosa</u>	<u>% en aceite en torta</u>
Girasol	10,8
Maní	11,1

Nabo	10,2
Algodón	9,8
Tártago	15,3
Lino	10,7

Determinaciones en cenizas de expeller de otras oleaginosas

Análisis	Girasol	Maní	Nabo	Algodón	Tártago	Lino
Fosfato total(P2O5)	43,9	32,2	36,0	38,9	32,4	39,5
Potasio total(K2O)	23,5	22,1	12,8	27,2	37,9	22,5
Calcio total(CaO)	6,9	1,6	12,7	3,2	9,7	6,1
Magnesio total(MgO)	13,1	8,5	10,4	15,0	13,5	15,8

DETERMINACIONES ANALITICAS

Obtención de las Cenizas para las determinaciones analíticas.- Se tomaron muestras de harina de extracción y de cáscara de tung, que han sido cedidas por Santo Pipó Tung Oil e Industria Oleaginosa "El Dorado".

Se molieron en mortero de hierro a fin de hacer homogénea la muestra. Se toma una muestra representativa de 1 kilogramo. Se realizó la combustión en una mufla eléctrica de material refractario, provista de un pirómetro. Se cargó una muestra calcinando la substancia con la puerta de la mufla abierta, para favorecer la eliminación de carbón a baja temperatura (aproximadamente 500 grs.) y se elevaba la temperatura manteniéndola por 3 horas en 700°C.

Se enfriaron las cenizas obtenidas en desecador con cloruro de calcio y se pesaron para obtener los porcentajes.

Determinación de Potasio.- a) La separación depende de la insolubilidad del perclorato de potasio y la solubilidad del perclorato de sodio y otros percloratos en alcohol 97 %.

b) Este método es aplicable en presencia de cloruros y nitratos de bario, calcio, magnesio y metales alcalinos y también en presencia de fosfatos; sulfatos no deben de estar presentes.

c) Se pesan 2 gramos de ceniza seca en un pesa filtro, se lleva a una cápsula y se agregan 20 ml. de agua destilada más 10 ml. de ácido clorhídrico concentrado. Evaporar a sequedad en baño de arena, luego diluir el residuo con 50 ml. de agua, llevarlo a un vaso de precipitación, calentar a ebullición y añadir nitrato de bario hasta precipitación completa. Agregar un

ligero exceso de carbonato de amonio en polvo precipitando el carbonato de bario, hirviendo luego algunos minutos y filtrando.

Los líquidos del filtrado y lavado se evaporan a pequeño volumen en baño de arena, luego añadir 10 ml. de agua regia (tres partes de ácido nítrico y dos de ácido clorhídrico) evaporar a sequedad. Repetir el tratamiento con agua regia. Pesar la cápsula con residuo en frío.

Añadir 5 ml. de agua y 5 ml. de ácido perclórico y llevar a sequedad, añadir 5 ml. de ácido perclórico llevando nuevamente a sequedad. Redisolver el perclorato de potasio en agua y hacer un último tratamiento con 5 ml. de ácido perclórico hasta sequedad.

Tratar el residuo seco de perclorato de sodio y perclorato de potasio con 20 ml. de alcohol de 97 % saturado con perclorato de potasio.

Se deja en digestión y se decanta el líquido sobrenadante, sobre crisol de placa filtrante perfectamente limpio y tarado. Se hacen 1-2 lavados con alcohol de 97 % saturado de perclorato de potasio usando 5 ml. por vez, vertiendo siempre la solución sobre crisol de placa filtrante. Se redisuelve el precipitado con 5 ml. de agua caliente, se añade 1 ml. de ácido perclórico y se lleva a sequedad. Se hace 1-2 lavados con 3-4 ml. de alcohol y finalmente se lleva el precipitado al crisol de placa filtrante. Secar primero a 130°C durante el término de 10 minutos y luego a 350°C por 15 minutos. Enfriar y pesar. El perclorato de potasio al ser pesado contiene un poco de perclorato de sodio sólido, que compensa una leve pérdida por solubilidad del perclorato de potasio.

Determinación de Sodio.— Se hace por diferencia en la determinación de potasio. Se pesa el residuo seco de perclorato de sodio

y luego se trata con alcohol absoluto que disuelve el perclorato de sodio, dejando precipitar el perclorato de potasio, pesándose éste. Por diferencia de las dos pesadas se obtiene el peso de perclorato de sodio.

Determinación de Carbonatos e Hidróxidos-Método de Warder.- Se valora a la fenolftaleína todo el hidróxido y la mitad de carbonato y al metil orange la otra mitad de carbonato, restando de la primera determinación la segunda, obtendremos el contenido de hidróxido en la muestra.

Se mide un volumen de muestra adecuada y se pasa a un frasco Erlenmeyer de 250 ml., se diluye a 70-100 ml. de agua en equilibrio, se agregan 2-3 gotas de fenolftaleína en solución y se valora con solución aproximadamente 1 N. de ácido clorhídrico.

Sea A el número de mililitros de ácido 1 N. gastados, se añade a continuación 1-2 gotas de metil orange y se continúa la adición de ácido hasta viraje del indicador.

Sea B el número de mililitros de ácido 1 N. gastado en esta segunda parte de la valoración.

Expresión de los resultados:

2 A = N° de ml. de ácido clorhídrico 1 N. correspondientes al carbonato contenido en el volumen medido para la valoración.

B-A = N° de ml. de ácido clorhídrico 1 N. correspondientes al hidróxido contenido en el volumen medido para la valoración.

Reactivos: A. agua destilada de bajo contenido en anhídrido carbónico

Solución de metil orange al 0,1 %

Solución de ácido clorhídrico 1 N.

Solución de fenolftaleína al 0,5 %

Determinación de Fósforo.- Para las determinaciones de fósforo se prepara una solución de las cenizas. Se trata 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 ácido clorhídrico y agua y se repite la evaporación para insolubilizar la sílice. Se repite luego el tratamiento 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.

Método Gravimétrico.- Se miden 50 ml. de solución de muestra (que corresponde a 0,25 grs. de muestra) en un vaso de 250 ml.; se agrega hidróxido de amonio en ligero exceso y luego ácido nítrico hasta disolver el precipitado.

Se agregan 15 grs. de nitrato de amonio cristalizado; se calienta la solución a 65°C y se añaden 70 ml. de solución de molibdato de amonio por cada 0,1 grs. de pentóxido de fósforo presente.

Se digiere a 65°C por una hora y al cabo de ella se comprueba que todo el fósforo ha sido precipitado; agregando unos mililitros de nitrato de amonio.

Disolver el precipitado sobre el filtro con hidróxido de amonio (1-1) y agua caliente llevando a un volumen no mayor de 100 ml.

Neutralizar la solución con ácido clorhídrico usando papel de tornesol como indicador, enfriar y agregar mediante una bureta a la velocidad de una gota por segundo y agitando fuertemente 15 ml. de mezcla magnesianna por cada 0,1 grs. de pentóxido de fósforo presente. Luego de 15 minutos de reposo agregar 12 ml. de hidróxido de amonio y dejar en reposo hasta que el líquido sobrenadante esté claro (4 horas aproximadamente).

Se filtra por papel Whatman N° 42, se lava con solución de amoníaco (1+9) hasta que el agua de lavado esté libre de cloruros.

Se pasa el papel a un crisol tarado que se seca y se quema a baja temperatura y luego se calcina en mufla a 1000°C hasta constancia de peso.

$$\text{factor } \frac{P_{2O_5}}{P_{2O_7} Mg_2} = 0,6379$$

Reactivos.- a) Solución de molibdato: disolver 100 grs. de trióxido de molibdeno en una mezcla de 144 cc. de hidróxido de amonio y 271 ml. de agua; enfriar y volcar lentamente y agitando en una mezcla fría de 489 ml. de ácido nítrico y 1143 ml. de agua.

Mantener la solución resultante en un sitio caliente varíese días hasta que una porción calentada a 40°C no dé precipitado de fosfomolibdato de amonio amarillo. Se decanta y se guarda en frasco con tapa esmerilada.

b) Solución de nitrato de amonio: disolver 100 grs. de nitrato de amonio libre de fosfatos en agua y diluir en 1 litro.

c) Mezcla magnesiada: disolver 55 grs. de cloruro mercuríco 6 H₂O en agua, agregar 140 grs. de cloruro de amonio, 130 grs. de hidróxido de amonio y diluir a un litro.

Determinación de Sulfato - Método Gravimétrico.- La solución de cenizas se acidifican con ácido clorhídrico usando fenolftaleína como indicador, añadir luego 4 ml. de ácido clorhídrico dens. 1,2 en exceso, diluir la solución a 400 ml. con agua caliente, llevarla a ebullición y agregar una solución al 10% de cloruro de bario con bureta a velocidad de 10 ml. de 2 a 10 minutos en ligero exceso.

El vaso de precipitación se lleva a baño maría y se deja precipitar por intervalo de 1 hora; luego la solución es

filtrada a través de papel para sulfato o con crisol de Gooch.

Filtrar, lavar el precipitado 10 veces con agua caliente, secar y calcinar suavemente en mufla por 30 minutos, dejar enfriar el precipitado en desecador y pesar.



Determinación de Cloruros.- Se pesa una cantidad de muestra que tenga no menos de 0,1 grs de cloruro; llevar a un vaso de precipitación de 250 ml. con una varilla de agitación y vidrio de reloj.

Se diluye la muestra a 150 ml. de agua, se agrega 1 ml. de ácido nítrico al medio (ensayar el agua destilada y el ácido nítrico con nitrato de plata para verificar la ausencia de cloruros).

Precipitar el ión cloro como cloruro de plata agregándole lentamente con agitación ligero exceso de solución de nitrato de plata 0,1 N. en frío. Trabajar con luz atenuada. Calentar la suspensión de cloruro de plata hasta temperatura de 100°C y agitar durante el término de 2 minutos para facilitar la coagulación.

Retirar el vaso del fuego y dejar sedimentar el cloruro de plata y verificar la precipitación total. Luego llevar el vaso a la oscuridad y dejar durante 2 horas en reposo.

Finalmente filtrar sobre Gooch tarado, secarlo previamente a temperatura que va a secar el cloruro de plata (200 grs.).

Lavar 2-3 veces el cloruro de plata por decantación con ácido nítrico 0,01 N. hasta que casi los líquidos del lavado no den opalescencia al ensayar con ácido clorhídrico 0,1 N.

Por último lavar con agua destilada para

eliminar el exceso de ácido nítrico, secar hasta constancia de peso a 200°C.

—————•—————
de nitrato de amonio con el nitrato de pot y Mg

ANALISIS DE MUESTRAS DE CENIZA RECIBIDA DE MISIONES

Determinación de Potasio

I det) Cenizas empleadas: 2,000 grs.

Peso del ClO4K obtenido: 1,346 grs.

$$\frac{1,346 \times 0,3399 \times 100}{2,000} = 22,87 \text{ gr. } \% \text{ de OK2}$$

II det) Peso de las cenizas empleadas: 4,000 grs.

Peso del ClO4K obtenido: 2,714 grs.

$$\frac{2,714 \times 0,3399 \times 100}{4,000} = 22,96 \text{ gr. } \% \text{ de OK2}$$

III det) Peso de las cenizas empleadas: 4,000 grs.

Peso del ClO4K obtenido : 2,747 grs.

$$\frac{2,747 \times 0,3399 \times 100}{4,000} = 23,16 \text{ gr. } \% \text{ de OK2}$$

Promedio: 22,99 gr % de OK2

Determinación de Sodio

Peso de las cenizas utilizadas: 4,000 grs.

Peso del ClO4Na obtenido : 0,125 grs.

$$\frac{0,125 \times 0,25 \times 100}{4,000} = 0,8 \text{ gr } \% \text{ de ONa2}$$

Resultado: 0,8 gr % de ONa2

Determinación de Sulfatos Solubles

I det) Peso de las cenizas utilizadas: 2,000 grs.

Peso del SO₄Ba obtenido : 0,156 grs.

$$\frac{0,156 \times 0,4115 \times 100}{2,000} = 3,22 \text{ gr } \% \text{ de SO}_4^{--}$$

II det) Peso de las cenizas utilizadas: 2,004 grs.

Peso del SO₄Ba obtenido : 0,175 grs.

$$\frac{0,175 \times 0,4115 \times 100}{2,004} = 3,59 \text{ gr } \% \text{ de SO}_4^{--}$$

Promedio: 3,40 gr % de SO₄⁻⁻Determinación de Carbonatos Solubles

Peso de las cenizas utilizadas: 1,000 grs.

Se gastaron en la titulación 7,0 ml. de ClH 1,029 N

$$\frac{0,0308 \times 2 \times 7,0 \times 1,029 \times 100}{1,000} = 44,3 \text{ gr } \% \text{ de CO}_3^{--}$$

Resultado: 44,3 gr % de CO₃⁻⁻No hay HO⁻⁻ titulable.Determinación de Cloruros Solubles

I det) Peso de las cenizas utilizadas: 8,374 grs.

Peso del ClAg obtenido : 0,513 grs.

$$\frac{0,513 \times 0,2474 \times 100}{8,374} = 1,51 \text{ gr } \% \text{ de Cl}^{--}$$

II det) Peso de las cenizas utilizadas: 7,525 gr

Peso del ClAg obtenido: 0,466 grs.

$$\frac{0,466 \times 0,2474 \times 100}{7,525} = 1,52 \text{ gr \% de Cl}^-$$

Promedio: 1,51 gr % de Cl⁻

Determinación de Fosfatos Solubles

Se disolvió 0,5 gr de cenizas en 100 ml. de agua

I)det) Se tomaron 50 ml = 0,25 gr de muestra

Peso del P2O7Mg2 : 0,022 gr

$$\frac{0,022 \times 0,6379 \times 100}{0,25} = 5,60 \text{ gr \% de P2O5}$$

II det) Peso de las cenizas utilizadas. 0,25 gr

Peso del P2O7Mg2 : 0,023 gr

$$\frac{0,023 \times 0,6379 \times 100}{0,25} = 5,86 \text{ gr \% de P2O5}$$

Promedio: 5,73 gr % de P2O5

DETERMINACIONES DE CENIZAS DE HARINAS DE EXTRACCION DE SANTO PIPO

A partir de 1000 grs de expeller se obtuvo en mafla a 700°C equivalente a 49,00 gr de cenizas.

Porcentaje de cenizas: 4,9 % obtenido

Determinación de Potasio

I det) Peso de las cenizas utilizadas: 1,716 gr.

Peso del ClO4K obtenido : 1,185 gr.

$$\frac{1,185 \times 0,3399 \times 100}{1,716} = 23,35 \text{ gr \% de OK2}$$

II det) Peso de las cenizas utilizadas: 2,135 gr.

Peso del ClO4K obtenido : 1,488 gr.

$$\frac{1,488 \times 0,3399 \times 100}{2,135} = 23,52 \text{ gr \% de OK2}$$

Promedio: 23,43 gr % de OK2

-----,-----

Determinación de Sodio

Peso de las cenizas utilizadas: 2,135 gr.

Peso del ClO4Na obtenido : 0,066 gr.

$$\frac{0,066 \times 0,25 \times 100}{2,135} = 0,77 \text{ gr \% de ONa2}$$

Resultado: 0,77 gr % de ONa 2

-----,-----

Determinación de Sulfatos Solubles

I det) Peso de las cenizas utilizadas: 1,752 gr.

Peso del SO4Na obtenido : 0,216 gr.

$$\frac{0,4114 \times 100 \times 0,216}{1,752} = 5,08 \text{ gr } \% \text{ de } \text{SO}_4^{--}$$

II det) Peso de las cenizas utilizadas: 1,520 gr.

Peso del SO_4Ba obtenido : 0,189 gr.

$$\frac{0,4115 \times 0,189 \times 100}{1,520} = 5,17 \text{ gr } \% \text{ de } \text{SO}_4^{--}$$

Promedio: 5,12 gr % de SO_4^{--}

Determinación de Carbonatos Solubles

Peso de las cenizas utilizadas: 1,000 gr.

Se gastaron en la titulación 7,5 ml. de ClM 0,9 N

$$\frac{0,0308 \times 2 \times 7,5 \times 1,029 \times 100}{1,000} = 47,5 \text{ gr } \% \text{ de } \text{CO}_3^{--}$$

Resultado: 47,5 gr % de CO_3^{--}

Determinación de Hidróxidos Solubles

$$\frac{0,9 \times 0,017 \times (8,7 - 7,5) \times 100}{1,000} = 1,8 \text{ gr } \% \text{ de } \text{HO}^{--}$$

Resultado: 1,8 gr % de HO^{--}

Determinación de Cloruros Solubles

Peso de las cenizas utilizadas: 7,250 gr.

Peso del ClAg obtenido : 0,501 gr.

$$\frac{0,501 \times 0,2474 \times 100}{7,250} = 1,72 \text{ gr } \% \text{ de } \text{Cl}^{--}$$

Resultado: 1,72 gr % de Cl^{--}

Determinación de Fosfatos Solubles

Se disolvieron 0,5 gr de cenizas en 100 ml de agua

I det) Volumen tomado: 50 ml equivale a 0,25 gr % de P2O5

Peso del P2O7Mg2: 0,023 gr

$$\frac{0,023 \times 0,6379 \times 100}{0,25} = 5,86 \text{ gr \% de P2O5}$$

II det) Peso de las cenizas utilizadas: 0,25 gr

Peso del P2O7Mg2 : 0,024 gr

$$\frac{0,024 \times 0,6379 \times 100}{0,25} = 6,12 \text{ gr \% de P2O5}$$

Promedio: 5,99 gr % de P2O5

-----.

DETERMINACIONES HECHAS EN CENIZAS DE CÁSCARA DE SANTO PIPO

Porcentaje de Cenizas en Cáscara. - A partir de 0,6 Kgrs de cáscara se obtuvo: 27,31 gr de cenizas.

% de cenizas en cáscara = 4,5 %

Determinación de Potasio

I det) Peso de las cenizas utilizadas: 1,985 gr.

Peso del ClO4K : 2,002 gr.

$$\frac{2,002 \times 0,3399 \times 100}{1,985} = 34,20 \text{ gr \% de OK}_2$$

II det) Peso de las cenizas utilizadas: 2,559 gr.

Peso del ClO4K : 2,623 gr.

$$\frac{2,623 \times 0,3399 \times 100}{2,559} = 34,70 \text{ gr \% de OK}_2$$

Promedio: 34,45 gr % de OK₂

Determinación de Sodio

Peso de las cenizas utilizadas: 1,985 gr.

Peso del ClO4Na obtenido : 0,072 gr.

$$\frac{0,072 \times 0,25 \times 100}{1,985} = 0,9 \text{ gr \% de ONa}_2$$

Resultado: 0,9 gr % de ONa₂

Determinación de Sulfatos Solubles

I det) Peso de las cenizas utilizadas: 1,850 gr

Peso del SO₄ Ba obtenido : 0,259 gr

$$\frac{0,4115 \times 0,259 \times 100}{1,850} = 5,76 \text{ gr } \% \text{ de } \text{SO}_4^{=}$$

II det) Peso de las cenizas utilizadas: 1,532 gr.

Peso del SO_4Ba : 0,216 gr.

$$\frac{0,216 \times 0,4115 \times 100}{1,532} = 5,80 \text{ gr } \% \text{ de } \text{SO}_4^{=}$$

Promedio: 5,78 gr % de $\text{SO}_4^{=}$

Determinación de Carbonatos Solubles

Peso de las cenizas utilizadas: 1,000 gr.

Se gastaron en la titulación = 8,7 ml. de ClH 0,91 N

$$\frac{0,0308 \times 2 \times 8,7 \times 0,91 \times 100}{1,000} = 48,7 \text{ gr } \% \text{ de } \text{CO}_3^{=}$$

Resultado: 48,7 gr % de $\text{CO}_3^{=}$

Determinación de Hidróxidos Solubles

$$\frac{0,91 \times 0,017 \times (9,2 - 8,7) \times 100}{1,000} = 0,7 \text{ gr } \% \text{ de } \text{HO}^{=}$$

Resultado: 0,7 gr % de $\text{HO}^{=}$

Determinación de Cloruros Solubles

Peso de las cenizas utilizadas: 8,520 gr.

Peso del ClAg obtenido: 0,635 gr.

$$\frac{0,635 \times 0,2474 \times 100}{8,520} = 1,85 \text{ gr } \% \text{ de } \text{Cl}^{=}$$

Resultado: 1,85 gr % de $\text{Cl}^{=}$

Determinación de Fosfatos Solubles

Se disolvieron 0,5 gr de cenizas en 100 ml de agua

Volumen inicial: 50 ml (equivalen 0,35 gr de muestra)

Peso del P207 Mg2: 0,026 gr

$$\frac{0,026 \times 0,6397 \times 100}{0,25} = 6,63 \text{ gr } \% \text{ de P2O5}$$

Resultado: 6,63 gr % de P2O5

-----.

DETERMINACION DE CENIZAS DE HARINAS DE EXTRACCION O LEXES DE EL DORAI

Porcentaje de Cenizas en Expeller. - A partir de 100 grs de expelle
en mufla a 700°C igual a 48,50 gr de cenizas

Porcentaje de cenizas, 4,85 gr %

Determinación de Potasio

I det) Peso de las cenizas utilizadas: 2,002 gr

Peso del ClO4K : 1,510 gr

$$\frac{1,51 \times 0,3399 \times 100}{2,002} = 25,50 \text{ gr \% de OK2}$$

II det) Peso de las cenizas utilizadas: 1,998 gr

Peso del ClO4K : 1,505 gr

$$\frac{1,505 \times 0,3399 \times 100}{1,998} = 25,46 \text{ gr \% de OK2}$$

Promedio: 25,48 gr % de OK2

Determinación de Sodio

Peso de las cenizas utilizadas: 2,002 gr

Peso del ClO4Na : 0,058 gr

$$\frac{0,058 \times 100 \times 0,25}{2,002} = 0,72 \text{ gr \% de ONa2}$$

Resultado: 0,72 gr % de ONa2

Determinación de Sulfatos Solubles

I det) Peso de las cenizas utilizadas: 1,955 gr.

Peso del SO4Ba obtenido : 0,340 gr.

$$\frac{0,340 \times 0,4115 \times 100}{1,955} = 7,16 \text{ gr \% de } \text{SO}_4^{2-}$$

Resultado: 7,16 gr % de SO_4^{2-}

Determinación de Carbonatos Solubles

Peso de las cenizas utilizadas: 1,000 gr

Se gastaron en la titulación: 8,9 ml de ClH 0,91 N

$$\frac{0,0308 \times 2 \times 8,9 \times 0,91 \times 100}{1,000} = 49,7 \text{ gr \% de } \text{CO}_3^{2-}$$

Resultado: 49,7 gr % de CO_3^{2-}

No tiene NO_3^- titulable.

Determinación de Cloruros Solubles

Peso de las cenizas utilizadas: 8,950 gr

Peso del ClAg obtenido : 0,347 gr

$$\frac{0,347 \times 0,2474 \times 100}{8,950} = 0,97 \text{ gr \% de } \text{Cl}^-$$

Resultado: 0,97 gr % de Cl^-

Determinación de Fosfatos Solubles

Volumen tomado: 50 ml (0,25 gr)

Peso del $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$: 0,028 gr

$$\frac{0,028 \times 0,6379 \times 100}{0,25} = 7,14 \text{ gr \% de } \text{P}_2\text{O}_5$$

Resultado: 7,14 gr % de P_2O_5

DETERMINACION DE CENIZAS EN CASCARA DE "EL DORADO"

Porcentaje de Cenizas en Cáscara.- A partir de 500 gr de cáscara se obtuvieron 19,75 gr de cenizas.

Porcentaje de cenizas: 3,95 gr %

Determinación de Potasio

I det) Peso de las cenizas utilizadas: 2,010 gr

Peso del ClO4K obtenido : 1,945 gr

$$\frac{1,945 \times 0,3399 \times 100}{2,010} = 32,71 \text{ gr \% de OK}_2$$

II det) Peso de las cenizas utilizadas: 1,995 gr

Peso del ClO4K obtenido : 1,935 gr

$$\frac{0,3399 \times 1,935 \times 100}{1,995} = 32,83 \text{ gr \% de OK}_2$$

Promedio: 32,77 gr % de OK₂

Determinación de Sodio

Peso de las cenizas utilizadas: 2,010 gr

Peso del ClO4Na obtenido: 0,075 gr

$$\frac{0,075 \times 100 \times 0,25}{2,010} = 0,93 \text{ gr \% de ONa}_2$$

Resultado: 0,93 gr % de ONa₂

Determinación de Sulfatos Solubles

Peso de las cenizas utilizadas: 2,001 gr

Peso del SO₄ obtenido: 0,352 gr

$$\frac{0,352 \times 0,4115 \times 100}{2,001} = 7,24 \text{ gr } \% \text{ de SO}_4^{=}$$

Resultado: 7,24 gr % de SO₄⁼

Determinación de Carbonatos Solubles

Peso de las cenizas utilizadas: 1,000 gr

Se gastaron en la titulación = 7,60 ml de ClH 0,91 N

$$\frac{0,0308 \times 2 \times 7,60 \times 1,029 \times 100}{1,000} = 48,2 \text{ gr } \% \text{ de CO}_3^{=}$$

Resultado: 48,2 gr % de CO₃⁼

No tiene HO⁼ titulable

Determinación de Cloruros Solubles

Peso de las cenizas utilizadas: 8,520 gr

Peso del ClAg obtenido : 0,430 gr

$$\frac{0,430 \times 0,2474 \times 100}{8,520} = 1,25 \text{ gr } \% \text{ de Cl}^{=}$$

Resultado: 1,25 gr % de Cl⁼

Determinación de Fosfatos Solubles

Se disolvieron 0,5 gr de cenizas en 100 ml de agua

Se tomaron 50 ml = 0,25 gr de muestra

Peso del P₂₀₇Ag₂ : 0,027 gr

$$\frac{0,027 \times 0,6379 \times 100}{0,25} = 6,88 \text{ gr } \% \text{ de P}_2\text{O}_5$$

Resultado: 6,88 gr % de P₂O₅

DETERMINACIONES EFECTUADAS

Procedencia de las Muestras	OK2 gr %	P2O5 gr %	OMe2 gr %	SO4 ^m gr %	CO3 ^m gr %	Cl ^m gr %	NO ^m gr %
Cenizas rec- cibidas de Misiones	22,99	5,73	0,8	3,40	44,3	1,51	--
Cenizas de lexes de Santo Pipó	23,43	5,99	0,77	5,12	47,5	1,72	1,8
Cenizas de cáscara de Santo Pipó	34,45	6,63	0,9	5,78	48,7	1,85	0,7
Cenizas de lexes de El Dorado	25,48	7,14	0,72	7,16	49,7	0,97	--
Cenizas de cáscara de El Dorado	32,77	6,88	0,93	7,24	48,2	1,25	--

RECUPERACIONES DE SALES DE POTASIO EN CENIZAS DE HARINAS DE EXTRACCION

Procedimiento por decantación.-

Se utilizaron cenizas de harina de extracción de Santo Pipó. Se realizó el proceso con 900 grs. de ceniza que presentaba un aspecto pulverulento, de color gris pardusco, que por análisis realizados indicaban un 23,4 gr% de K_2CO_3 . De acuerdo con este dato, la cantidad de K_2CO_3 en el total de cenizas es de 211 gr. que equivalen a 310 gr. de CO_3K_2 .

La solubilidad del CO_3K_2 en agua a 100° (temperatura aproximada a la que se va a realizar la extracción) es de 156 gr. por 100 gr. de agua. Luego la cantidad teórica mínima de agua necesaria para realizar la extracción, suponiendo que todo el potasio de las cenizas se encuentra al estado de carbonato será de 198 gr. de agua.

Considerando que es imposible la extracción del material soluble con esa pequeña cantidad de agua; se trabajó con una cantidad muy superior a la calculada.

Se utilizaron 3 vasos de precipitación (que numeramos 1-2 y 3) de 2 litros de capacidad cada uno y el material a extraer se distribuyó en los 3 vasos en porciones iguales de 300 gr.

Primer tratamiento.-

Se inició con 900 ml. de agua destilada en el vaso n° 1. Se calentó a ebullición, se agitó durante varios minutos y se decantó

Tiempo de decantación	12'
Solución N°1 decantada	552 ml. líquido de color pardo.

La solución N°1 se volcó al vaso N°2 y se repitió el proceso anterior

Tiempo de decantación	10'
Solución N°2 decantada	234 ml. líquido de color pardo oscuro.

Se separó una pequeña porción de este líquido en

en un tubo de ensayo, se enfrió y a 40° aproximadamente se comprobó que la solución comenzaba a separar cristales (indicación de que la solución era saturada a temperatura ambiente).

La solución N°2 se volcó al frasco N°3 comprobándose que la solución sólo llegaba a mojar la ceniza, no habiendo pues, líquido decantado.

Segundo tratamiento.-

En el vaso N°1 se agregó 600 ml de agua destilada y se procedió de la misma forma que para el primer tratamiento, obteniéndose los siguientes datos:

Tiempo de decantación 13'
Solución N°1 decantada 516 ml. líquido de color pardo poco intenso.

Se volcó la solución N°1 al vaso N°2:

Tiempo de decantación 10'
Solución N°2 decantada 492 ml. líquido de color pardo oscuro que por enfriamiento no separaba cristales. Luego se volcó la solución N°2 al vaso N°3:

Tiempo de decantación 10'
Solución N°3 decantada 390 ml. líquido de color pardo muy oscuro, que por enfriamiento de la solución a la temperatura ambiente separó cristales.

Se unieron las soluciones finales de los dos primeros tratamientos (que en este caso estaba representada únicamente por el volumen del líquido del segundo tratamiento)

Volumen medido 390 ml.

Se realizó análisis del potasio contenido en esta solución, obteniéndose los siguientes resultados:

OK2 en solución total 173 gr
CO3K2 en solución total 255 gr

quedaba pues, despues de estas extracciones un resto por extraer que era de 55 gr de CO_3K_2 , en el supuesto que todo el potasio de las cenizas se encontrara como CO_3K_2 .

Tercer tratamiento.-

Se realizó con 300 ml de agua, procediéndose en forma análoga que anteriormente:

Tiempo de decantación 5'
Solución N°1 decantada 296 ml. líquido claro

Se pasó la solución N°1 al vaso N°2:

Tiempo de decantación 5'
Solución N°2 decantada 263 ml. líquido amarillento pardo.

Solución N°2 al vaso N°3:

Tiempo de decantación 4'
Solución N°3 decantada 236 ml. líquido de color ligeramente pardo

Cuarto tratamiento.-

Con 300 ml de agua destilada en el vaso N°1, se procedió como en los anteriores tratamientos y se obtuvieron estos datos:

Tiempo de decantación 5'
Solución N°1 decantada 280 ml.

Solución N°1 al vaso N°2:

Tiempo de decantación 4'
Solución N°2 decantada 247 ml

Solución N°2 al vaso N°3:

Tiempo de decantación 4'
Solución N°3 decantada 220 ml

Con el volumen de líquido final de este 3° y 4° tratamiento que es de 456 ml se procedió a determinar el potasio que contiene:

OK2 en volumen total 26,5 gr
 CO_3K_2 en solución total 38,5 gr

quedando teóricamente por extraer 16,5 gr de CO_3K_2 .

Quinto tratamiento.-

Se utilizaron 300 ml de agua, procediendo de la misma forma que anteriormente. En el vaso N°1:

Tiempo de decantación 5'
Solución N°1 decantada 261 ml. líquido casi incoloro

Solución N°1 en vaso N°2:

Tiempo de decantación 4'
Solución N°2 decantada 243 ml

Solución N°2 al vaso N°3:

Tiempo de decantación 4'
Solución N°3 decantada 198 ml. líquido de color pardo muy claro, no presentando la solución saturación por enfriamiento

Análisis del potasio contenido en esta solución:

OK_2 2,88 gr

CO_3K_2 4,15 gr

El total del potasio extraído en estos tratamientos (expresado como CO_3K_2):

$255 + 38,5 + 4,15 = 297,6$ gr quedando por extraer, según cálculos realizados anteriormente 12,3 gr de CO_3K_2 .

Concentración de la solución obtenida.-

En total se emplearon 2,400 lts. de agua destilada para realizar la extracción, obteniéndose 1,05 lts de líquido de extracción de color pardo oscuro, turbio con pequeñas partículas en suspensión.

Se evaporó la solución en cápsula de porcelana y baño de arena; a medida que la evaporación progresaba la coloración de la solución se fue haciendo cada vez más oscura y mayor la formación de espuma.

Se llevó luego la cápsula a la mufla a 700°C don
de se terminó de evaporar, obteniéndose un residuo que pesaba 254 gr
lo que representa 28,2 % de producto obtenido.

El análisis realizado sobre el residuo obtenido
dió los siguientes datos:

K	50,5 gr %	Cl	7,05 gr %
CO ₃ ⁼⁼	31,2 gr %	Na	2,35 gr %
SO ₄ ⁼⁼	7,2 gr %	indet.	1,70 gr %

El indeterminado incluye entre otros elementos

Ca - Mg - I - Fe.

K teórico en total de cenizas empleadas	174,6 gr
K recuperado en el producto extraído	128,5 gr
lo que significa un 73,5 % de K extraído.-	

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

- Dese Obligado, Carlos: "El Tung" (Aleurite. 1943)
- Kretschmer, Elba C. de: "El tung y su comercialización" tesis F.de Agr. y Vet. 1952.
- Jamieson: "Vegetable fats and oils" ed. 1943 (pág. 270).
- Gini Lacorte, C.: "Química Industrial" Industrias Orgánicas (pág. 47).
- Nieves, Raimundo: Publicaciones misceláneas 304. M. de Agr. y Ganad.
- Lifreiro, D.: "Contribución al estudio sobre oleaginosas" tesis F. de Cien. Exac. de Bs. As. 1944.
- Ministerio de Agricultura y Ganadería: "Síntesis estadística mensual de la Rep. Argentina". 1954-55.
- Thorpe, E.: "Enciclopedia de Química Industrial" tomo I (pág. 295); tomo V (pág. 698).
- "AOAC" Official and tentative methods of analysis of the association of official Agricultural Chemists. 5a. ed. (1940).
- Berl-Lungs-D'ans: "Métodos del análisis químico Industrial" tomo I (pág. 1047); tomo II (págs. 896-915); tomo III (págs. 267 y 631).
- Journal American Chemical Society: 47; 762 (1925) y 47; 774 (1925).
- Scott: "Standard methods of Chemical analysis" ed. 5a. tomo I (pág. 871)
- Sanfourche, A.: "Le controle analytique dans l'industrie chimique mineral".
- Kolthoff y Sandell: "Tratado de Química Analítica Cuantitativa".
- Baxter, G.P.: J. Am. Chem. Soc. 32; 249 (1917) y 45; 2072 (1933).
- Treadwell: "Tratado de Química Analítica".
- Guillin, R.: "Analyses Agricolis" (pag. 112).

CONCLUSIONES

El presente trabajo tiene por objeto realizar un estudio analítico del posible aprovechamiento de los residuos de extracción en la industrialización del aceite de tung como fuente importante de sales de potasio.

Se inicia con una breve reseña de las características y extracción del aceite, seguida por una serie de cuadros con datos estadísticos que nos ilustran acerca de las zonas de cosecha y cantidad de los cultivos así como de la producción de aceite de tung en los últimos años. También contiene datos de como trabajan los centros industriales más importantes de Misiones.

Se indican posteriormente las técnicas utilizadas en la determinación de los elementos, siguiendo luego los resultados obtenidos y la bibliografía utilizada.

Las conclusiones más importantes que se extraen del trabajo son las siguientes:

En la industrialización del tung en nuestro país, con fines de obtener el aceite, quedan residuos de extracción que en el momento actual no se utilizan y de los cuales damos datos de análisis realizados, resultados que abren grandes perspectivas de aprovechamiento de las cenizas de estos residuos.

Los residuos de extracción llamados expeller es una etapa intermedia del proceso porque en estos residuos queda un porcentaje de aceite que es necesario extraer, para lo cual son inmediatamente tratados con solventes apropiados. Estos residuos así obtenidos quedan como un polvo llamado harinas de extracción o lexes. Estas harinas, junto con las cáscaras que recubren los frutos, la utilizan los fabricantes para alimentar sus calderas, empleándolas como combustible. Pero es tan grande la cantidad de residuos obtenidos que

no alcanzan a quemarse totalmente, debiéndose amontonar en las fábricas, lo que no deja de significar un inconveniente de espacio.

Las cenizas que han sido enviadas de Misiones, no han sido quemadas completamente, sino que aparecen residuos carbonosos. Este aspecto deberá tenerse en cuenta en caso de una industrialización de estas cenizas, porque los residuos mal quemados disminuyen el rendimiento de carbonato de potasio.

El método empleado es el gravimétrico -en la determinación de potasio- de pesada como perclorato de potasio, porque representa uno de los más exactos en la determinación del mismo, además que el inconveniente de los otros iones que pueden interferir en la determinación, quedan eliminados.

El sodio que generalmente acompaña al potasio, también precipita con el ácido perclórico como perclorato de sodio, pero lavando los precipitados obtenidos con un solvente apropiado (empleando en este caso alcohol etílico absoluto) el perclorato de sodio se solubiliza totalmente quedando solamente precipitado el perclorato de potasio.

De los análisis realizados, surge como dato interesante la mayor cantidad de potasio en cenizas de cáscara que en las de harina de extracción; esto parece indicar que hay una absorción selectiva de potasio en la cáscara.

De los estudios efectuados con estas cenizas y con cenizas obtenidas en el laboratorio de muestras de expeller, levas y cáscaras de diferentes fábricas, surgen también datos muy alentadores en cuanto a su contenido en carbonato de potasio.

Un promedio de las determinaciones efectuadas nos dan aproximadamente 27,8 % de óxido de potasio; teniendo en cuenta que el potasio de estas cenizas se encuentra casi totalmente en forma de carbonato de potasio, tendríamos luego, un dato aproximado

de 42 % de este último.

El carbonato de potasio es una droga muy utilizada en diversas industrias del país y se importa totalmente.

Los resultados analíticos son tales, que hacen presumir que una extracción industrial del potasio contenido en estas cenizas, permitirán abastecer nuestras industrias.

-----o-----

