Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Recuperación industrial del potasio contenido en las cenizas residuales de la industria del aceite de tung argentino

Angus, Jorge Alberto

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:
Angus, Jorge Alberto. (1956). Recuperación industrial del potasio contenido en las cenizas residuales de la industria del aceite de tung argentino. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0911_Angus.pdf

Cita tipo Chicago:
Angus, Jorge Alberto. "Recuperación industrial del potasio contenido en las cenizas residuales de la industria del aceite de 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_0911_Angus.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

I 19.3

RESUMEN DE LA TESIS

"RECUPERACION INDUSTRIAL DEL POTASIO CONTENIDO EN LAS CENIZAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA DEL ACEITE DE TUNG ARGENTINO".-

Antecedentes que originaron la idea del presente estudio:

1º) Se poseían referencias de estudios analíticos efectuados sobre las cenizas de referencias que indicaban la existencia de elevados porcentajes de compuestos potásicos.-

2º) La información estadística demostraba el gran desarrollo de la industria del tung en el país, que en los últimos años sobrepasaba las cien mil toneladas de fruto cosechado e industrializado. Este permitió calcular enormes cantidades de residuos, dado que las 4/5 partes del peso del fruto quedan como tal, luego de la extracción del aceite.-

3º) Las estadísticas de producción y consumo de compuestos potásicos en el país, informaban que prácticamente todo el potasio que se necesitaba debía ser importado.

Lo que antecede, hizo pensar en la conveniencia de estudiar la posibilidad de utilizar las cenizas de tales residuos para extraer compuestos potásicos.

ESTUDIO EFECTUADO

Se realizó de acuerdo al siguiente plan:

1º) Estudio analítico de las cenizas a utilizarse en las experiencias de extracción.-

2º) Estudio de la operación de recuperación propiamente dicha.-

3º) Estudio analítico del producto extraído y purificación del mismo.-

4º) Descripción de las instalaciones mínimas para una planta de extracción.

El estudio analítico de las cenizas confirmó la presencia de elevado porcentaje de potasio que expresado como K_2O variaba entre 25 al 32% según el material y su procedencia.-

El estudio de la recuperación, se efectuó sometiendo las cenizas a sucesivos tratamientos de lixiviación con agua, empleando para tal efecto baterías de bolsas filtrantes especiales. Mediante adecuado control analítico se seguía la marcha del proceso de extracción, el cual se continuaba hasta que las cenizas no cedían más sales potásicas. Se ensayó también un método espectroscópico de control analítico semi cuantitativo del potasio, para un control rápido de la riqueza de las soluciones durante el proceso de extracción.-Estas experiencias, permitieron comprobar que por kilogramo de ceniza seca, se podían extraer de 300 a 400 gramos de producto soluble, según el tipo de ceniza tratada.

Los análisis demostraron que los materiales extraídos estaban constituidos fundamentalmente por $CO_3^{=}$, $SO_4^{=}$ y Cl^-, de K^- y Na^+.- La proporción de este último era muy pequeña.-

Los ensayos de purificación mediante cristalizaciones fraccionadas, permitieron la separación de parte del sulfato, al estado de SO_4K_2 principalmente.El producto purificado que quedó, tenía la composición de una "ceniza potasa americana" de primera calidad.-

CONCLUSIONES: Los estudios anteriores permitieron extraer las siguientes conclusiones:

1º) Que las cenizas de los residuos de la industria del aceite de tung podían servir para extraer compuestos potásicos.-

2º) Que estos podían ser purificados.

3º) Que más de 600 ton. de elemento potasio expresado como K_2O podrían recuperarse anualmente de tales residuos (se tomó como base para este cálculo la producción de la cosecha del año 1955).-

Jorge A. Angus

Rev. de Tesis: 911

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

"RECUPERACIÓN INDUSTRIAL DEL POTASIO CONTENIDO EN LAS CENIZAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA DEL ACEITE DE TUNG ARGENTINO

TESIS

para optar al título de Doctor en Química

año 1956

Jorge A. Angus

TESIS: 911

p 911

Agradezco a mi distinguido Profesor

Doctor Carlos Gini Lacorte

el padrinazgo otorga-

do a esta te-

sis

Agradezco al Dr. Horacio Margheritis
sus sugerencias, que permitie-
ron una mejor realiza-
ción del traba-
jo.

Agradezco al Dr. Fermín Sanchez
su colaboración en la co-
rrección del origi
nal.-

TUNG

REFERENCIAS

El tung (Eleuritis Fordii, Hansley), es una especie vegetal originaria de la China, donde se desarrolla cubriendo grandes superficies a lo largo del valle del Yang-Tze, desde ahí se exportó a otros paises, tales como Rusia, E.E.U.U., Brasil, Argentina, etc.-

En el país de origen se halla en su estado nativo, debiéndoselo considerar ahí como una planta salvaje.-

Su explotación en China constituye una verdadera industria extractiva. Nuestro país implantó el cultivo de esta especie en las provincias de Misiones y Corrientes.-

La semilla que dió origen a estos tungales fué importada directamente de la China en 1928.- De 10 Kgr de semilla, 2,5 Kgr. fueron sembrados en la Compañía Yerbatera Liebig, en su establecimiento La Merced, en el norte de Corrientes.-

En 1938 los cultivos sumaban 3.052 hectareas y en 1954/55 la extensión cultivada asciende a 49.400 hectareas, de las cuales, 47.400 corresponden a Misiones, prueba esto de la extraordinaria difusión alcanzada por el tung en el país.-

En Misiones las plantaciones se encuentran distribuidas por las zonas de San Javier, Iguazú, San Ignacio, Candelaria, Cainguas y San Pedro.- Las plantaciones de Corrientes, solo representan el 2% del total de la superficie cultivada y tienen por lo tanto poca importancia.

La cantidad de fruto cosechado en 1938 era aproximadamente de 300 toneladas y en 1954/55 alcanza a las 103.000 toneladas.-

DESCRIPCIÒN DEL FRUTO

Es del tamaño de una naranja. Tiene alrededor de 20% de aceite. Su peso medio es de 31,2 gr., encontrándose en él un promedio de 4,7 semillas por fruto, que con un promedio de 3,6 gramos por semilla, representan un peso, también promedio, de 16,92 gr. de semilla por fruto, lo que significa 55,3% de semilla y el resto 44,7%, representan el tegumento y el pericarpio.-

La semilla de tung se utiliza para la extracción de su aceite que por sus notables propiedades secantes (1/3 del tiempo que necesita el aceite de lino), tiene enorme importancia en la industria de pintura.-

El porcentaje de aceite que tiene la semilla de tung es de 30 a 40%.- A su vez, como de 10 Kgr. de fruto se extraen alrededor de 5,5 Kgr. de semilla, se podrá extraer de esa cantidad de fruto, de 1,2 a 1,8 Kgr. de aceite.-

La producción de aceite de tung en el país en 1944/45 era de alrededor de 2.000 ton. y en 1950/51, alcanzaba ya las 8.646 ton.-

ALGUNOS DETALLES DE LA ELABORACIÒN DEL ACEITE DE TUNG

Una vez cosechado el fruto, lo que se hace antes de haber alcanzado su máxime grado de madurez, se lo calienta en grandes recipientes de hierro, sumergiéndolo en agua hirviendo hasta que las semillas se separan de la cáscara.-

Luego se limpian las semillas y se las lleva a secadores especiales. Una vez secas, se desmenuzan, pulverizan y finalmente son prensadas.- El aceite obtenido por prensado en frío es conocido en el

comercio como aceite de tung blanco. Este aceite no es comestible debido a que posee propiedades tóxicas. Tampoco la torta ó expeller obtenido en la operación de prensado sirve como forraje, por las mismas razones. Es por eso que tanto la torta como el expeller es sometido a a una operación de extracción con disolventes para extraerle el aceite residual. Como consecuencia de esto, el residuo final de la elaboración del aceite de tung no es torta ó expeller sino harina de extracción.

Esta harina de extracción junto con el tegumento y pericarpio del fruto, conjunto vulgarmente llamado cáscara, residuo de la operación de separación de las semillas del fruto, constituyen todos los residuos de la industria del aceite de tung.-

OBJETO DEL PRESENTE ESTUDIO

El residuo "cáscara"no teniendo hasta ahora mejor aplicación es utilizado como combustible.-

El residuo "harina", es devuelto en gran parte a los colonos quienes lo utilizan como abono, pués hasta el presente no se le encontró otra utilidad.-

La producción de estos residuos, sobrepasa sin embargo a la demanda de abono de la zona y aún como combustible no es totalmente utilizado.-

Según referencias que se tienen, en ciertas fábricas, parte de tales residuos como así también las cenizas de los.que fueron aprovechados como combustible en las mismas fábricas, son vaciados en terrenos adyacentes, constituyendo al presente enormes montículos que constituyen un verdadero problema.

En la zona de El Dorado, se estudia la posibilidad de apro-

vecharlos como combustible en una planta de fuerza electromotríz para la población. Esto resolvería en parte el problema de su eliminación pero al mismo tiempo aumentaría notablemente la cantidad de cenizas, que al presente constituyen un material aparentemente desprovisto de valor.

El objeto del presente estudio, es entonces, considerar la posibilidad de industrializar todas las cenizas de los residuos de la industria del aceite de tung.

MATERIAL RECUPERABLE DE DE DICHAS CENIZAS

Es característico del metabolismo vegetal, salvo raras excepciones, la abosorción selectiva del potasio del suelo y la fijación del mismo en sus tejidos, principalmente bajo la forma de sal orgánica y el resto como compuesto inorgánico (cloruro, sulfato, silicato, etc.).-

Durante la combustión de la materia vegetal, el potasio orgánico pasa a carbonato y el inorgánico queda como tal, aunque puede perderse parte por volatilización, especialmente el cloruro, cuando durante la combustión se eleva mucho la temperatura.-

Podrían entonces utilizarse dichas cenizas residuales como fuente de extracción de compuestos potásicos.-

No habiendo en el país fuentes naturales de potasio conocidas, el país está obligado a importar todo el potasio que las diversas industrias (jabón, vidrio, cerámica etc.) necesitan. Resultaría entonces, desde todo punto de vista interesante para la economía de la nación, como también para la de la industria del tung, la recuperación del potasio de tales cenizas residuales, que como ya se dijo, constituyen al presente un material sin valor.-

ANTECEDENTES DE RECUPERACIONES SIMILARES EN OTROS PAISES

En el Canada, gran parte del carbonato de potasio se obtiene de las cenizas del olmo, abedul, alerce y meple.-

El proceso de recuperación es bastante rudimentario por cuanto la madera es quemada dentro de hoyos cavados en el suelo, en lugares reguardados del viento.-

La ceniza obtenida (se prefiere la de haya y cuando puede obtenerse en gran cantidad, la de cepas y de helechos, que es mejor) se extiende sobre patios enlozados, se riega con agua y se revuelve hasta quedar humedecida iniformente. Cuando se quiere la formación de potasa caústica, se añade cal.- Luego se echa la ceniza húmeda en toneles provistos de doble fondo recubiertos de paja y se les vierte encima agua (caliente de preferencia), dejando salir la solución obtenida al cabo de un tiempo, por un orificio situado cerca del fondo.-

Si la solución tiene densidad igual a 1.16, puede concentrarse enseguida. Si resulta más diluida, se destina a lexiviar nuevas cantidades de cenizas. El residuo que qeuda, constituido aún por una cantidad notable de sales potásicas, se emplea como abono.-

La concentración de las lejías se hace también de modo muy imperfecto, empleando en lugar de las calderas de fondo plano, recipientes de palastro cilíndricos calentados por debajo, en los que la solución se evapora a sequedad.-

Con objeto de remover la masa antes que esta se vuelva sólida, acostumbran a calentar muy fuertemente, lo que dá lugar a un consumo grande de combustible y además a que las vasijas se destruyan pronto.-

En América, la masa se calienta casi al rojo, obteniéndose de este modo un carbonato de potasio de color gris rosado.

Los carbonatos en bruto de color pardo se calcinan en hornos de reverbero con lo que se queman el carbón y las materias orgánicas y el hidróxido pasa a carbonato y los sulfuros a sulfatos.-

Se evita una calefacción excesiva, pués sino fundiría la masa y no llegaría a quemar la materia carbonosa.-

El producto final es blanco ó azulado debido en este último caso al manganato potásico.-

Un producto más puro se obtiene disolviendo en agua el producto obtenido por calcinación, decantando luego la solución, evaporándola a sequedad y calcinándola finalmente. Es así como se obtiene la llamada "cenisa perlada americana" (pearl ash).-

De Rusia, también se tienen referencias de procedimientos similares para la obtención de compuestos potásicos.-

ANTECEDENTES DE ESTUDIOS REALIZADOS EN EL PAÍS SOBRE EL TUNG

Corresponde citar el trabajo de la Dra. D. Liñeiro, titulado "Contribución al estudio sobre oleaginosas" (tesis de la F.C.E de Bs.As., año 1944). En el mismo se encara entre otras cosas el estudio de los expeller de diversas oleaginosas que se cultivan en el país. Para cenizas de"expeller de tung" (no cita la procedencia), le asigna la siguiente composición:

potasio total referido como	K_2O	27,8%
calcio total " "	CaO	10,8"
magnesio " " "	MgO	18,7"
fósforo " " "	P_2O_5	26,0"

El trabajo de tesis del Sr. José Della Sala, especialmente dedicado al estudio de la composición de la ceniza de los residuos de la industria del aceite de tung argentino, da los siguientes valores para la composición de diversas cenizas:

CENIZA DE HARINA DE EXTRACCIÒN Ò LEXES(DE SANTO PIPÒ)

potasio expresado como	K_2O	23.43	%
carbonato " "	$CO_3^=$	47,10	"
sulfato " "	$SO_4^=$	5.12	"
hidróxido " "	HO^-	1.80	"
cloruro " "	Cl^-	1.72	"
fósforo " "	P_2O_5	6.15	"
sodio " "	Na_2O	0.77	"

CENIZA DE CÀSCARA(DE SANTO PIÒO)

potasio expresado como	K_2O	34.45	%
carbonato " "	$CO_3^=$	48.70	"
sulfato " "	$SO_4^=$	5.84	"
cloruro " "	Cl^-	1.85	"
sodio " "	Na_2O	0.90	"
fósforo " "	P_2O_5	6.82	"

CENIZA DE HARINA DE EXTRACCIÒN Ò LEXES (EL DORADO)

potasio expresado como	K_2O	25.48	%
sulfato " "	$SO_4^=$	7.16	"
carbonato " "	$CO_3^=$	49.70	"
cloruro " "	Cl^-	0.97	"
fósforo " "	P_2O_5	7.20	"
sodio " "	Na_2O	0.72	"

CENIZA DE CÀSCARA DE TUNG, PROCEDENCIA EL DORADO.-

potasio referido como K_2O	32.77 %
$CO_3^=$	48.20 "
$SO_4^=$	7.24 "
HO^-	no contiene
Cl^-	1.25 "
fósforo referido como P_2O_5	6.96 "
sodio " " Na_2O	0.93 "
Mg, Ca, Si, Fe, . .	12.78 "

ESTUDIO DE LA RECUPERACIÒN DEL POTASIO CONTENIDO EN LAS CENIZAS

Se realizó según el siguiente plan:

1º) Estudio analítico de la materia prima.-

2º) Estudio de la recuperación propiamente dicha.-

3º) Estudio de la purificación del producto recuperado.-

4º) Descripción de una planta de extracción.-

MATERIA PRIMA

Como material de estudio para encarar el trabajo se disponía de una bolsa de ceniza, tal cual fué recogida de los ceniceros de la fábrica de aceite de tung Compañía Oleaginosa El Dorado y varias bolsas de cáscara y harina de tung procedentes de las zonas de Santo Pipó y El Dorado. Este material fué obtenido por intermedio de la Cooperativa Agrícola de Misiones.

Dado que se disponía de material sin incinerar, se aprovechó para efectuar un estudio comparativo entre las cenizas recibidas directamente de las fábricas y las obtenidas en el laboratorio a partir de los materiales recibidos.-

Fué necesario entonces, la incineración de cantidades grandes de cáscaras y harina de tung en el laboratorio, a fin de obtener cenizas en cantidades suficientes para encarar recuperaciones en escala de varios kilos.-

OBTENCIÒN DE CENIZA DE HARINA DE TUNG EN EL LABORATORIO

La operación de obtención no resultó tarea fácil por cuanto la naturaleza pulverulenta del material, dificultó su combustión.-

La operación hubo que realizarla en dos etapas, a saber:

1º) Etapa de carbonización.-

2º) Etapa de calcinación.-

ETAPA DE CARBONIZACIÒN : Se realizó en recipiente abierto con calentamiento a fuego directo por la parte inferior y manteniendo en la parte superior una llama a fin de inflamar el humo desprendido y evitar su acumulación en el laboratorio.- Se dió por finalizado esta operación, cuando toda la masa del material presentaba aspecto carbonoso incandescente.-

ETAPA DE CALCINACIÒN: Se llevó a cabo en la mufla, trabajando a la temperatura de 650 ºc aproximadamente, con la puerta semi abierta a fin de favorecer la oxidación del carbono. Se dió por finalizada, cuando el residuo adquirió aspecto francamente ceniciento. Esta operación duró de 2½ a 3 hs.

En todos los casos, las cenizas que se obtuvieron, se presentaban bajo la forma de material pulverulento de grano fino, de color gris algo parduzco.- Las cenizas recibidas directamente de las fábricas, se diferenciaban solo por su color gris negruzco, debido a la presencia de partículas carbonosas.-

OPERACIÒN DE INCINERACIÒN DE HARINA DE TUNG PROCEDENTE DE SANTO PIPÒ

Con la técnica antes descripta, se trataron 27 Kgr. de dicho material. Se obtuvieron 1.300 gr de ceniza, lo que representaba un rendimiento de 4,82 %.-

OPERACIÒN DE INCINERACIÒN DE HARINA DE TUNG PROCEDENTE DE EL DORADO.

Se trataron 22,6 Kgr. de material, obteniéndose finalmente 1,1 Kgr de ceniza. Rendimiento del material en ceniza 4,87 %.-

OBTENCIÒN DE CENIZA DE CÀSCARA EN EL LABORATORIO

Se efectuó también en dos etapas, a saber: incineración y posterior calcinación.- Se trabajó en la misma forma que en el caso

anterior. Aquí la operación no presentó mayor dificultad por cuanto la masa de cáscara permitía una mejor aereación durante la combustión.-

RESULTADO DE LA OPERACIÒN DE INCINERACIÒN DE CÀSCARA DE TUNG PROCEDENTE DE SANTO PIPÒ

Se trataron 32 Kgr. de cáscara y se obtuvieron 1,460 Kgr. de ceniza lo que representó un porcentaje de 4,56 %.-

---

COMPOSICIÒN DE LAS CENIZAS OBTENIDAS

Un estudio cualitativo, demostró que las diversas cenizas estaban constituidas fundamentalmente por carbonatos, sulfatos, fosfatos, cloruros, silicatos y sulfuros, de potasio, sodio, calcio, magnesio, hierro y óxidos de dichos elementos metálicos.-

En la solución obtenida por lixiviación de las cenizas con agua se comprobó la presencia de los siguientes iones: $CO_3^=$, $SO_4^=$, K^- y Na^-, con amplia proporción de $CO_3^=$ y K^-, sobre los restantes iones.-

Como lógico preveer, la presencia de una gran masa de $CO_3^=$, impedía la solubilización de los metales pesados, hecho este por demás favorable desde el punto de vista de una recuperación industrial del potasio, de dicho material.-

Un estudio cuantitativo, dió los resultados siguientes:

ANÀLISIS DE LA CENIZA OBTENIDA EN EL LABORATORIO A PARTIR DE HARINA DE TUNG PROCEDENTE DE SANTO PIPÒ

potasio referido como		K_2O	32.5 %
carbonato	" "	CO_3K_2	94.5 "
sulfato	" "	SO_4K_2	6.1 "
cloruro	" "	ClK	5.8 "

dio referido como Na2O	2.2 %
, Mg, P, Si, Fe,.....	24.1 "

ALISIS DE LA CENIZA OBTENIDA EN EL LABORATORIO A PARTIR DE CÀSCARA DE NG PROCEDENTE DE SANTO PIPÒ

tasio referido como		K2O	31.6 %
rbonato	"	"	CO3K2	106.0 "
lfato	"	"	SO4K2	10.4 "
loruro	"	"	ClK	3.6 "
dio	"	"	Na2O	1.3 "
, Mg, P, Si, Fe,				19.2 "

ÁLISIS DE LA CENIZA RECIBIDA DIRECTAMENTE DE LA CIA. OLEAGINOSA EL RRADO.

tasio referido como		K2O	32.5 %
rbonato	"	"	CO3K2	94.5 "
lfato	"	"	SO4K2	6.1 "
loruro	"	"	ClK	5.8 "
dio	"	"	Na2O	1.4 "
, Mg, P, Si, Fe				24.7 "

ESTUDIO DE LA RECUPERACIÒN DEL POTASIO DE LA CENIZA DE HARINA DE TUNG PROCEDENTE DE SANTO PIPÒ (MISIONES)

La ceniza fué obtenida en el laboratorio por incineración del material de referencia.-

CANTIDAD DE CENIZA TRATADA: 1,300 Kgr.-

TÈCNICA EMPLEADA

Se habilitaron tres recipientes de cuatro litros de capacidad cada uno. Se encargó la confección de tres bolsas de liencillo, provistas en su parte superior de un dobléz por donde se hizo pasar un bastidor de alambre que al mismo tiempo que las mantenía abiertas, permitía maniobrar con ellas. Estas bolsas se hicieron funcionar como filtros de tela, pasando el filtrado a traves de ellas por simple gravitación. La práctica demostró que el dispositivo era tan simple como útil para el fin propuesto.-

El material a tratar, se distribuyó en las tres bolsas en porciones iguales de 433 gr c/u.-

Teniendo presente el porcentaje de potasio arrojado por el análisis, la cantidad de potasio expresado como K2O que habría en el total de la muestra, sería 298 gr.- La misma cantidad expresada como carbonato, representaría 438 gr. de CO3K2.-

Considerando la solubilidad del CO3K2 en agua a 100ºc (156 gr/100 gr de agua), la cantidad teórica de agua, para extraer todo el potasio de la muestra, supuesto éste todo al estado de carbonato, sería de 281 gr. de agua a 100ºc.-

Este cálculo se hizo con el objeto de utilizar la menor cantidad de agua y establecer la mínima posible, que sería la óptima para el proceso industrial, pués a menor cantidad de agua, me-

nor consumo de combustible para evaporar y por ende menor costo de extracción.

Previendo la imposibilidad de extraer el total del soluble con la cantidad de agua teórica, pués gran parte quedaría mojando la ceniza, se inició la extracción directamente con 300 ml de agua destilada hirviendo. Esta masa de agua fué volcada sobre la primera bolsa de extracción, que llamaremos bolsa Nº1, correspondiente al recipiente del mismo número.-

Se ayudó la disolución del soluble, revolviendo la mezcla al mismo tiempo que la solución filtraba.-

El líquido recogido al cabo de una hora, que llamaremos solución Nº1, representaba un volumen de 220 ml aproximadamente.-

Esta solución Nº1 fué calentada hasta ebullición y en ese estado se la volcó sobre la bolsa Nº2, agitando como siempre la mezcla para favorecer la extracción. Se obtuvo así, una solución Nº2 que en volumen representaba 135 ml. Pudo entonces comprobarse que a medida que la solución Nº2 enfriaba, separaba sales, lo que indicaba que próximo a la temperatura ambiente alcanzaba el estado de saturación.-

Se calentó la solución Nº2 a ebullición y se la vertió sobre el contenido de la bolsa Nº3. Practicamente, el material de la bolsa Nº3 retuvo todo el líquido, pués solo 35 ml filtraron hacia el recipiente Nº3.-

Se calentaron otros 300 ml de agua destilada a ebullición y se repitió el proceso de la misma manera que en el caso anterior. El volumen de la solución Nº1 obtenida fué de 290 ml, el de la solución Nº 2 de 262 ml. y el de la solución final Nº3 de 260 ml.

Las soluciones finales de los dos tratamientos se

unieron, siendo el volumen de la solución resultante de 295 ml.-

Esta solución final, también separaba sales a medida que alcanzaba la temperatura ambiente, comprobándose mediante análisis que el material separado estaba constituido fundamentalmente por SO_4K_2.-

Un análisis del potasio contenido en la solución mencionada, arrojó el siguiente valor:

potasio expresado como K_2O/ml de solución: 0.792 gr

" " " CO_3K_2/ml" " : 1.168 gr

y en el total de la solución:

potasio expresado como K_2O : 233,8 gr

" " " CO_3K_2: 344,3 gr.

lo que indicaba que todavía había un resto por extraer de la muestra, equivalente a 64,2 gr de K_2O ó a 97,7% de CO_3K_2 en el supuesto que todo el potasio se encontrase como carbonato.-

Considerando cierto esto último y de acuerdo a la solubilidad del carbonato de potasio en agua hirviendo, se necesitarían 62,5 ml de agua a 100º c para extraerlo.-

Se hicieron dos nuevas extracciones en serie de las tres bolsas y para asegurar una completa solubilización, se utilizó en cada una 100 ml de agua hirviendo, cantidad doble de la teórica calculada. Se recogieron finalmente 176 ml. de solución.-

Un análisis del potasio contenido en la misma, dió el siguiente resultado:

potasio expresado como K_2O/ml de solución : 0.255 gr

" " " CO_3K_2/ml " " : 0.374 gr

y en el total de la solución:

potasio expresado como K2O : 44.9 gr

" " " CO3K2 : 65.9 gr

Lo que indicaba todavía la presencia de un resto de potasio por extraer equivalente a 19,3 gr. de K2O ó 31,8 gr de CO3K2.-

Se hizo un tratamiento final con 200 ml de agua hirviendo, dividido en dos porciones de 100 ml c/u. Se recogieron 163 ml de una solución que acusó contener 0,051 gr de potasio expresado como K2O/ml de solución, lo que representaba un total de potasio expresado en la misma forma, de 5.06 gr en el total de la solución. Habiéndose utilizado en este último tratamiento una masa de agua diez veces superior a la teórica, un rendimiento tan bajo de producto extraido, hizo suponer que el resto del potasio que quedaba por extraer, debía estar como compuesto insoluble, posiblemente unido a la sílice.-

Como un nuevo lavado de la ceniza, significaba dilución excesiva de la solución, que ya ascendía a 634 ml y posiblemente también la disolución de compuestos insolubles que no convenía llevar a solución, se dió por finalizada la extracción en este punto.-

CONCENTRACIÓN DE LA SOLUCIÓN

La reunión de todos los líquidos, que como se dijo, representaba un volumen de 634 ml, dió lugar a una solución de color pardo oscuro, de aspecto turbio, debido a las sales en suspensión.-

Se procedió a la evaporación de la solución utilizando para ello cápsula y baño de arena. A medida que la concentración progresaba, se observó un acrecentamiento de la coloración que llegó a un tono pardo oscuro, además, la temperatura de la solución subió paulatinamente hasta alcanzar los 140ºc, donde se estabilizó. Luego

empezaron a formarse costras sobrenadantes que dificultaban mucho la la evaporación.- Así se llegó a un punto en que solamente se podía evaporar, agitando continuamente la masa para romper la espuma que formaba, la cual se elevaba y amenazaba desbordar.- Debido a todo esto, se adoptó el temperamento de transladar la cápsula a una mufla una vez alcanzada la temperatura de 140 gc. en la solución que estaba en el baño de arena.-

Como en la mufla, la acción del calor se ejercía también desde arriba, al elevar la espuma se producía su solidificación por evaporación, lo que daba lugar a la formación de costras, que protegían de posteriores desbordamientos.- Formadas estas costras, el proceso de eliminación del agua se hacía ya sin mayor inconveniente hasta llegar a completa sequedad.- Alcanzado este estado, se dejó el producto en la mufla hasta alcanzar la temperatura de 650gc.-

Como producto final se obtuvo una masa blanca parduzca de peso igual a 396.5 gr, lo que representaba un promedio de 29,6 % de producto extraido.-

ANÀLISIS DEL PRODUCTO OBTENIDO

Permitió comprobar la siguiente composición:

potasio referido como	K2O	59.40 %
sulfato "	"	SO4K2	22.83 "
cloruro "	"	ClK	11.32 "
carbonato "	"	CO3K2	86.70 "
sodio "	"	Na2O	3.53 "
indeterminado			1.51 "

Como puede comprobarse, en la presente operación de extracción se tra-

taron 1,300 Kgr. de ceniza con 1 litro de agua destilada hirviendo. Aún cuando el proceso no se llevó a cabo en forma rigurosamente continua hasta llegar siempre a una solución saturada, ya que en los últimos tratamientos las soluciones obtenidas no eran saturadas, los 398,5 gr. de material extraido, estaban contenido en solo un volumen de 634 ml de solución, lo que representaba una riqueza de 0,63 gr/ml de solución.-

Todo ello nos demostró que existía abundante cantidad de potasio extraible con agua sin mayor dificultad.-

El potasio que se recuperó, representaba el 79,6% del potasio total de la muestra según análisis.-

---

RESUMEN DE LA OPERACIÓN DE EXTRACCIÓN

Ceniza de harina de procedencia de Santo Pipó

Cantidad tratada: 1,300 Kgr.

Tratamiento Nº	Cantidad de agua hirv. utilizada	Cantidad de potasio extraido expresado como K20	Rendimiento expresado en gr de K20/ml de sol.
1	300 ml	233,80 gr	0,792
2	300 "		
3	100 "	44.90 "	0,255
4	100 "		
5	100 "	5,06 "	0,031
6	100 "		
total	1.000 ml		

Residuo total: 398,5 gr.-

Recuperado: 79,6% del K.-

ESTUDIO DE LA RECUPERACIÒN DEL POTASIO DE UNA CENIZA DE CÀSCARA DE TUNG PROCEDENTE DE SANTO PIPÒ'

La incineración del material fué efectuada en el alboratorio en la forma indicada al principio.-

CANTIDAD DE CENIZA TRATADA: 1,000 Kgr.-

TÈCNICA EMPLEADA

Como en la operación anterior, el material fué distribuido en partes iguales en tres bolsas filtrantes y el agua empleada en la extracción fué pasada sucesivamente por cada una de las bolsas, efectuando a medidad que tenía lugar la filtración, agitación en la mezcla, a fin de favorecer la solubilización del material.-

MASA TEÒRICA DE AGUA NECESARIA PARA EXTRAER TODO EL POTASIO PRESENTE EN LA MUESTRA

Se consideró conveniente trabajar con agua hirviendo. Se supuso además todo el potasio existente al estado de carbonato.-

De acuerdo al porcentaje de potasio acusado por el análisis de la ceniza y a la solubilidad del carbonato de potasio en agua hirviendo, serían necesarios solo 296 ml de agua para hacer la extracción.-

PRIMER TRATAMIENTO

Se efectuó con una cantidad triple de de la calculada ó sea 900 ml de agua hirviendo.- Esta masa de agua se vertió primero sobre la bolsa Nº1. La solución que de ella escurrió, fué calentada a ebullición y en ese estado se la hizo pasar por la bolsa siguiente.

La solución filtrada de la bolsa Nº2, fué también calentada a ebullición y volcada finalmente sobre la bolsa Nº3. De esta úl-

tima se obtuvo finalmente una solución parda oscura, que a la temperatura ambiente enturbió, debido a la separación de sales.

El análisis permitió comprobar la siguiente riqueza de potasio en la solución:

potasio expresado como K_2O/ml de solución: 0.526 gr

" " " CO_3K_2/ml " " : 0.771 gr

y en el total de la solución:

potasio expresado como K_2O : 189 gr

" " " CO_3K_2 : 278 gr.

SEGUNDO TRATAMIENTO

Se emplearon 450 ml de agua hirviendo.

Se recogieron finalmente 376 ml de una solución parda algo menos turbia que en el caso anterior.

El análisis permitió comprobar la siguiente riqueza de la solución en potasio:

potasio expresado como K_2O/ml de solución: 0.146 gr

" " " CO_3K_2/ml " " : 0.215 gr

y en toda la solución:

potasio expresado como K_2O : 54,8 gr

" " " CO_3K_2: 81 gr

TERCER TRATAMIENTO

Se efectuó con 450 ml de agua hirviendo. Como en los casos anteriores, el líquido filtrado fué calentado a ebullición y vertido sobre la bolsa siguiente. Se obtuvieron finalmente 407 ml de una solución parda clara. El análisis permitió comprobar la siguiente riqueza de potasio en la referida solución:

potasio expresado como K2O/ml de solución : 0.068 gr

" " " CO3K2/ml " : 0.100 gr

y en toda la solución:

potasio expresado como K2O : 27,6 gr

" " " CO3K2: 40,7 gr

CUARTO TRATAMIENTO

Se emplearon 450 ml de agua hirviendo. A fín de acrecentar la extracción, se agregó dicha masa de agua dividida en dos porciones de 225 ml c/u. Se obtuvieron finalmente 416 ml de una solución de color pardo claro transparente.

El análisis demostró la siguiente riqueza de potasio en la solución:

potasio expresado como K2O/ml de solución : 0,015 gr

" " " CO3K2/ml " : 0,022 gr

y en el total de la solución:

potasio expresado como K2O : 6,24 gr

" " " CO3K2:9,15 gr

Dado lo exiguo de la concentración de potasio en la solución correspondiente al último tratamiento, se consideró conveniente dar por terminada la extracción, a fin de no diluir innecesariamente la solución que luego se debía evaporar.-

---

RESUMEN DE LA OPERACIÒN ANTERIOR

Ceniza de cáscara procedente de Santo Pipó.-

Cantidad tratada: 1,000 Kgr.

Tratamiento Nº	Cantidad de agua hirviendo utilizada.-	Cantidad de potasio extraido expresado como K20	Rendimiento expresado en gr de K20/ml de sol.
1	900 ml	189,0 gr	0,210
2	450 "	54,8 "	0,122
3	450 "	27,6 "	0,061
4	450 "	6,2 "	0,013
total	2.250 ml		

Como puede verse, el rendimiento correspondiente a la 4ta. extracción fué 16 veces menor que el de la primera. Para toda la operación el rendimiento fué de 0,123 gr de potasio expresado como K20/ml de agua a ebullición empleada.

La masa total de agua utilizada fué dos veces y cuarta mayor que la de ceniza tratada.

El potasio recuperado representó el 87,7 % del potasio total de la muestra.-

Como confirmación de todo lo expuesto, se procedió a la evaporación de las soluciones obtenidas, que en conjunto completaban un volumen de 1910 ml aproximadamente.- La operación se realizó de la misma manera que en caso de las cenizas anteriores, vale decir, se comenzó evaporando en cápsula sobre baño de arena hasta alcanzar el líquido la temperatura de 140ºc. Luego se continuó la concentración en mufla semi abierta

hasta llevar a sequedad, terminándose con una calcinación en mufla cerrada a 650ºc.-

Como residuo final se obtuvo un producto blanco parduzco, de peso total igual a 465.8 gr, lo que representaba un 46,58 % de producto extraido, pues se había partido de 1,000 Kgr de ceniza.-

El análisis efectuado sobre el producto reveló la siguiente composición:

potasio referido como	K_2O	60.07	%
sulfato " "	SO_4K_2	22.60	"
carbonato " "	CO_3K_2	68.50	"
cloruro " "	ClK	8.34	"
sodio " "	Na_2O	2.02	"
resto indeterminado		2.04	"

ESTUDIO DE LA RECUPERACIÒN DEL POTASIO DE UNA CENIZA INDUSTRIAL

PROCEDENCIA: Compañía Oleaginosa El Dorado (El Dorado, Misiones)

Cantidad de cenizatratada: 6,489 Kgr (libre de humedad)

TÈCNICA EMPLEADA

La misma que en los casos anteriores, con la variante de que, en vez de tres bolsas de extracción, se emplearon cinco, debido a la mayor cantidad de ceniza a tratar.-

Otra variante consistió en el empleo de un método espectroscópico como control del proceso de enriquecimiento de la solución en potasio, en lugar del método gravimétrico empleado en las recuperaciones anteriores que, por exigir operaciones largas y tediosas(método del perclorato), no sería el más recomendado en un proceso industrial.-

El método espectroscópico de control analítico semi cuantitativo, se empleó después de comprobarse que, en condiciones de trabajo standarizadas, el tiempo de perduración de las lineas espectrales del potasio (7699A y 7665A, las más características), observables con un espectroscópio enfocado sobre la llama de un mechero de Bunsen en donde se volatilizaba una determinada muestra, era proporcional al contenido de potasio de dicha muestra.

A fin de tomar la misma cantidad de muestra de la solución cuya riqueza de potasio se deseaba valorar, se utilizó en todos los casos la misma ansa de platino, de forma determinada, la cual se introducía siempre de la misma manera en la solución cuya muestra se quería recoger.

Para establecer la relación cuantitativa entre el tiempo de perduración de las lineas espectrales y la riqueza de la solución de

potasio, se prepararon una serie de soluciones tipo de CO_3K_2, de concentraciones variables entre la que corresponde a una solución saturada a 20º centígrados (112 gr de CO_3K_2/100 ml de agua ó sea 64 gr de elemento k/100 ml de agua) y la que corresponde a 1/64 de dicha concentración (1,75 gr de CO_3K_2/100 ml de agua ó sea 1 gr de K/100 ml de agua).-

Mediante un espectroscópio de mano y un cronógrafo contador, se midieron los tiempos de permanencia del espectro del potasio en la llama, producidos por las diversas soluciones de concentraciones concidas. Se registraron los siguientes tiempos:

Concentración de la solución de CO_3K_2 a 20º	Tiempo de perduración del espectro del potasio
saturada (112% de CO_3K_2 ó 64% de elemento K)	35 segundos
3/4 de saturación (84% de CO_3K_2 ó 48% de K)	24 "
1/2 " " (56% " " " 32% " ")	15 "
1/4 " " (28% " " " 16% " ")	11 "
1/8 " " (14% " " " 8% " ")	9 "
1/16" " (7% " " " 4% " ")	6 "
1/32" " (3.5" " " 2% " ")	4 "
1/64" " (1.75 " " 1% " ")	4 "

Como puede verse, a partir de la solución de 1/32 de saturación, no fué posible apreciar ya variaciones de tiempo con la variación de la concentración, por lo que fué ésta la concentración inferior útil del método. Los tiempos que aquí se consignan representan el promedio de diez determinaciones. Se hace notar que para una misma solución, generalmente, las variaciones de los tiempos registrados no representan oscilaciones superiores a ± 1 seg.-

PROCESO DE EXTRACCIÒN

La muestra de ceniza de peso 6,489 Kgr., se dividió en cinco partes iguales, colocando luego cada una en una bolsa de extracción.-

La cantidad teórica de agua para extraer todo el potasio de la muestra indicado por el análisis, supuesto todo al estado de carbonato, era de 2,750 litros.-

1er. TRATAMIENTO

Se inició la operación de extracción tratando la bolsa Nº1 con un litro de agua destilada hirviendo. Se utilizó agua caliente para facilitar aún más la extracción.-

La solución que se recogió por filtración, que llamamos solución Nº1 por provenir de la bolsa del mismo número, fué ensayada espectroscópicamente y mantuvo durante 15 seg. el espectro del potasio . Esta solución fué posteriormente calentada hasta ebullición y en ese estado fué utilizada para extraer el material de la bolsa siguiente, esto es, la bolsa Nº2. Se obtuvo así una solución que con el mismo criterio anterior fué llamada solución Nº2 y que ensayada espectroscopicamente acusó 24 segundos de permanencia espectral.-

La solución Nº2 calentada a ebullición se utilizó para extraer la bolsa siguiente Nº3. La solución Nº3 que se obtuvo acusó 31 segundos de permanencia espectral ó sea un tiempo casi igual al que correspondía a una solución saturada de CO_3K_2 a 20ºc.-

El volumen de la solución Nº3 fué de 225 ml. Siendo este volumen muy pequeño y su concentración muy próxima a la saturación, no fué empleada para nuevos tratamientos de extracción sobre las bolsas restantes 4 y 5, sino evaporada a sequedad y calcinado su residuo, obteniéndose finalmente un producto blanco con ligero tinte verdoso, de peso igual a 171 gr.

que por provenir de la evaporación de 225 ml de solución, hacía corresponder a ésta un residuo seco de 0,76 gr/ml de solución.-

2do. TRATAMIENTO

Se inició tratando la bolsa Nº1 con un litro de agua destilada hirviendo y se siguió con la misma técnica que en el tratamiento anterior.-

A partir de la solución Nº4, el volumen y el tiempo de perduración espectral, aconsejaban ya su evaporación, por lo que se dió por finalizado el tratamiento en dicha bolsa.-

Durante el curso de la operación se registraron los siguientes tiempos de perduración del espectro del potasio, a medida que progresaba el proceso de extracción:

solución Nº1 : 12 segundos
" Nº2 : 20 "
" Nº3 : 25 "
" Nº4 : 28 "

Volumen de la solución final Nº4 : 170 ml.-
Concentrada hasta sequedad y calcinada finalmente a la temperatura de 650 ºc, dió un residuo de peso igual a 109 gr.-
Valor del residuo seco por mililitro de solución: 0,64 gr.

3 er. TRATAMIENTO

Se inició la extracción con un litro de agua destilada hirviendo. Dado que la solución recogida en la bolsa Nº4, acusaba una concentración de saturación, se dió por finalizado ahí el tratamiento.
Durante el proceso de extracción, la variación del tiempo de perduración espectral acusado por la solución fué:

solución Nº 1 : 11 segundos

" Nº 2 : 15 "

" Nº 3 : 22 "

" Nº 4 : 35 "

Volumen de la solución final: 460 ml.-

Residuo seco total por evaporación a sequedad y calcinación a 650ºc: 367gr

Residuo seco/ml de solución: 0.80 gr

4to TRATAMIENTO

Se inició con un litro de agua destilada hirviendo. La operación de extracción se dió por finalizada en la bolsa Nº5.-

Variación del tiempo de perduración espectral acusado por la solución durante el proceso de extracción:

solución Nº1 : 10 segundos

" Nº2 : 18 "

" Nº3 : 23 "

" Nº4 : 27 "

" Nº5 : 30 "

Volumen de la solución final Nº5 : 90 ml

Residuo seco total obtenido de la manera antes descripta: 61 gr

Residuo seco/ml de solución: 0,68 gr.-

5to. TRATAMIENTO

Cantidad de agua hirviendo utilizada: 1 litro.- La solución final fué recogida en la bolsa Nº5.-

Tiempos de perduración del espectro del potasio registrados durante el proceso:

solución Nº1 : 8 segundos

" Nº2 : 16 "

solución Nº3 : 20 segundos

" Nº4 : 25 "

" Nº5 : 35 "

Volumen de la solución final Nº5 : 330 ml.-

Residuo total por evaporación y calcinación a 650ºc: 260 gr.-

Residuo seco/ml de solución : 0,79 gr.-

6to. TRATAMIENTO

Cantidad de agua destilada hirviente utilizada: 1 litro.-

Solución final, recogida en la bolsa Nº5.-

Tiempos de perduración del espectro del potasio registrados:

solución Nº1 : 7 segundos

" Nº2 : 13 "

" Nº3 : 17 "

" Nº4 : 22 "

" Nº5 : 32 "

Volumen de la solución final Nº5 : 420 ml.-

Residuo total por evaporación y calcinación a 650ºc: 324 gr.-

Residuo seco/ml de solución : 0,77 gr.-

7mo. TRATAMIENTO

Cantidad de agua destilada hiviendo utilizada : 1 litro.-

Solución final: recogida en la bolsa Nº5.-

Tiempos de perduración del espectro del potasio, registrados:

solución Nº1 : 6 segundos

" Nº2 : 13 "

" Nº3 : 19 "

" Nº4 : 20 "

" Nº5 : 35 "

Volumen de la solución final Nº5 : 225 ml.-

Residuo seco total por evaporación y calcinación a 650ºc : 185 gr.-

Residuo seco/ml de solución: 0,82 gr.-

8vo. TRATAMIENTO

Cantidad de agua destilada hirviendo utilizada: 1 litro.-

Solución final: recogida en la bolsa Nº5.-

Tiempos de perduración del espectro del potasio registrados:

solución Nº1 : 6 segundos

" Nº2 :13 "

" Nº3 :15 "

" Nº4 :21 "

" Nº5 :25 "

Volumen de la solución final Nº5: 445 ml.-

Residuo seco total por evaporación y calcinación a 650ºc: 250 gr.-

Residuo seco/ml de solución : 0,55 gr.-

9no TRATAMIENTO

Cantidad de agua destilada hirviendo empleada: 1 litro.-

Solución final: recogida en la bolsa Nº5.-

Tiempos de perduración del espectro del potasio registrados:

solución Nº1 : 6 segundos

" Nº2 : 10 "

" Nº3 : 16 "

" Nº4 : 18 "

" Nº5 : 18 "

Volumen de la solución final Nº5 : 380 ml.-

Residuo seco total por evaporación y calcinación a 650ºc: 163 gr.-

Residuo seco/ml de solución: 0,43 gr.-

Tiempos de perduración espectral del potasio registrados:

solución Nº1 : 4 segundos

" Nº2 : 5 "

" Nº3 : 7 "

" Nº4 : 16 "

" Nº5 : 23 "

Volumen de la solución final Nº5: 195 ml.-

Residuo seco total por evaporación y calcinación a 650ºc: 97 gr.-

Residuo seco/ml de solución: 0,5 gr.-

13er. TRATAMIENTO

Cantidad de agua destilada hirviendo empleada: 1 litro.-

Solución final: recogida de la bolsa Nº5.-

Tiempos de perduración del espectro del porasio registrados:

solución Nº1: 4 segundos

" Nº2: 7 "

" Nº3: 15 "

" Nº4: 15 "

" Nº5: 20 "

Volumen de la solución.final Nº5: 260 ml.-

Residuo seco total por evaporación y calcinación a 650ºc: 98 gr.-

Residuo seco/ml de solución: 0.58 gr.-

14to. TRATAMIENTO

Cantidad de agua destilada hirviendo empleada: 1 litro.-

Solución final: recogida de la bolsa Nº5.-

Tiempos de perduración del espectro del potasio registrados:

solución Nº1 : 4 segundos

solución Nº2 : 5 segundos

" Nº3 : 8 "

" Nº4 : 13 "

" Nº5 : 18 "

Volumen de la solución final Nº5: 295 ml.-

Residuo seco total por evaporación y calcinación a 650ºc: 95 gr.-

Residuo seco/ml de solución: 0,32 gr.-

15to. TRATAMIENTO

Cantidad de agua destilada hirviendo empleada: 1 litro.-

Solución final: recogida de la bolsa Nº5.-

Tiempos de perduración del espectro del potasio registrados:

solución Nº1: 4 segundos

" Nº2: 5 "

" Nº3: 7 "

" Nº4: 10 "

" Nº5: 13 "

Volumen de la solución final Nº5: 260 ml.-

Residuo seco por evaporación y calcinación a 650ºc: 66 gr.-

Residuo seco/ml de solución: 0,25 gr.-

16to. TRATAMIENTO

Cantidad de agua destilada hirviendo empleada: 2 litros.-

Solución final: recogida de la bolsa Nº5.-

Tiempos de perduración del espectro del potasio registrados:

solución Nº1 : 4 segundos

" Nº2 : 4 "

" Nº3 : 7 "

" Nº4 : 8 "

" Nº5 : 8 "

Volumen de la solución final: 522 ml.-

Residuo seco total por evaporación y clacinación a 650ºc : 90 gr

Residuo seco/ml de solución: 0.17 gr.-

17 mo. TRATAMIENTO

Cantidad de agua destilada hirviendo empleada: 1 litro.-

Solución final, recogida en el recipiente Nº5.-

Tiempos de perduración del espectro del potasio registrados:

solución Nº1 : 4 segundos

" Nº2 : 4 "

" Nº3 : 6 "

" Nº4 : 6 "

" Nº5 : 8 "

Volumen de la solución final Nº5: 160 ml.-

Residuo seco total por evaporación y calcinación a 650ºc: 20.8 gr

Residuo seco/ml de solución: 0.13 gr.-

Dada la exigua cantidad de material recuperado en los últimos tratamientos, se consideró conveniente suspender las extracciones para no diluir excesivamente la solución.-

Todos los residuos secos obtenidos fueron reunidos y debidamente mezclados. El análisis efectuado sobre una muestra de este material permitío comprobar la siguiente composición:

potasio referido como	K_2O	62.80 %
carbonato " "	CO_3K_2	70.50 "
sulfato " "	SO_4K_2	14.78 "
cloruro " "	ClK	13.85 "
sodio " "	Na_2O	1.47 "
resto indeterminado		1.46 "

Procedencia de la ceniza: El Dorado (Misiones)
Cantidad tratada: 6,489 Kgr.-

Tratamiento Nº	Cantidad de agua empleada	Tiempos de perduración del espectro del K acusados por las soluciones en las distintas fases del proceso de extracción.-	Volumen de la sol.final.-	Residuo seco total.-	Residuo seco/ml de sol.
1	1 litro	24 seg. 31 seg.- seg.- seg.- seg	225 ml	171 gr	0,76 gr
2	1 "	12 " 20 " 25 " 28 " - "	170 "	109 "	0,64 "
3	1 "	11 " 15 " 22 " 35 " - "	460 "	367 "	0,80 "
4	1 "	10 " 18 " 23 " 27 " 30 "	90 "	61 "	0,61 "
5	1 "	8 " 16 " 20 " 25 " 35 "	330 "	260 "	0,79 "
6	1 "	7 " 13 " 17 " 22 " 32 "	420 "	324 "	0.77 "
7	1 "	6 " 13 " 19 " 20 " 35 "	225 "	185 "	0,82 "
8	1 "	6 " 13 " 15 " 21 " 25 "	455 "	250 "	0,55 "
9	1 "	6 " 10 " 16 " 18 " 18 "	380 "	163 "	0.43 "
10	1 "	5 " 10 " 12 " 14 " 20 "	250 "	100 "	0,40 "
11	1 "	5 " 8 " 12 " 12 " 18 "	220 "	77 "	0,35 "
12	1 "	4 " 5 " 7 " 13 " 23 "	195 "	97 "	0,50 "
13	1 "	4 " 7 " 15 " 15 " 15 "	260 "	98 "	0,38 "
14	1 "	4 " 6 " 8 " 13 " 18 "	295 "	95 "	0,32 "
15	1 "	4 " 5 " 7 " 10 " 13 "	260 "	66 "	0,25 "
16	2 "	4 " 4 " 7 " 8 " 8 "	522 "	90 "	0,17 "
17	1 "	4 " 4 " 6 " 6 " 8 "	160 "	20.8	0,13 "
total	19 litros		(1) 4.915 ml	2.523,8 gr	

(1) La diferencia entre el volumen de agua empleada y el de las soluciones recogidas, se debe a pérdidas por evaporación, pués el proceso de filtración fué muy lento y todo el tratamiento duró más de 20 días.-
Rendimiento de la ceniza en productos solubles en agua: 39,6 %

PURIFICACIÒN DE LA POTASA OBTENIDA DE LA CENIZA INDUSTRIAL .-

Los 2,523 Kgr. obtenidos en el tratamiento de extracción fueron disueltos en una cantidad de agua igual a 1½ vez su propio peso.
Se calentó la mezcla hasta ebullición, agitando continuamente para favorecer la disolución. Se filtró la solución caliente para separar cualquier insoluble que pudiese contener y luego se procedió a su concentración por evaporación hasta alcanzar la densidad d: 1.5

Llegado a este punto, se dejó la solución en reposos durante 24 hs. Luego se procedió a efectuar una filtración, utilizando para ello un equipo de filtración al vacio, a fin de aislar el material separado de la solución por cristalización.

Se obtuvo un residuo blanco cristalino de peso igual a 226 gr. Ensayado demostró estar compuesto casi fundamentalmente por sulfato de potasio.

La solución obtenida, evaporada a sequedad y calcinada luego su residuo a 650ºc, dió como resultado un producto blanco de peso igual a 2,256 Kgr.-
Analizado acusó la siguiente composición:

potasio expresado como	K2O	64.20	%
carbonato " "	CO3K2	78.60	"
sulfato " "	SO4K2	6.40	"
cloruro " "	ClK	16.00	"
sodio " "	Na2O	1.59	"
resto indeterminado		0.55	"

Esta composición coincide con la de una buena "ceniza perlada americana". Así por ejemplo, según Torphe, corresponde la siguiente composición a las cenizas perladas de referencia:

VARIACIÒN DE LA COMPOSICIÒN DE LAS CENIZAS PERLADAS AMERICANAS DE PRIMERA CALIDAD

CO_3K_2	65 al 71 %
álcali total como CO_3K_2	70 al 74 "
CO_3Na_2	2 al 4 "
SO_4K_2	14 al 21 "
ClK	3 al 7 "

PURIFICACIÒN DE LA POTASA OBTENIDA DE LA CENIZA DE CÁSCARA PROCEDENTE DE SANTO PIPÒ

Se procedió con la misma técnica que en el caso anterior. Se disolvieron los 465,8 gr del carbonato impuro obtenido, en 800 ml de agua destilada. Se calentó todo hasta ebullición, agitando constantemente la mezcla para llevar a solución todo el soluble.-

Se efectuó luego una filtración rápida de la solución caliente para separar el insoluble que pudiese haber y se concentró la solución filtrada hasta densidad 1,5.- Se la dejó cristalizando durante 24 hs., se la filtró y se separó así un residuo blanco cristalino de peso igual a 85 gr.-

La solución filtrada, se evaporó hasta sequedad y se calcinó el residuo a 650 ºc, obteniéndose finalmente 346 gr de un producto blanco, cuyo análisis arrojó la siguiente composición:

potasio como K_2O	63,60 %
carbonato como CO_3K_2	85,70 "
sulfato como SO_4K_2	7,54 "
cloruro como ClK	8,18 "
sodio como Na_2O	2,48 "
resto indeterminado	1,22 "

PURIFICACIÒN DE LA POTASA OBTENIDA DE LA CENIZA DE HARINA PROCEDENTE DE SANTO PIPÒ

Los 398,5 gr del producto extraido fueron disueltos en 600 ml de agua destilada. Se calentó luego la mezcla hasta ebullición agitando continuamente para favorecer la disolución del soluble.-

Se filtró la solución caliente y luego se procedió a su concentración hasta alcanzar la densidad 1,5.- Se la dejó 24 hs. en reposo, se filtró, recogiéndose en esta operación 93 gr. de un producto blanco cristalino formado principalmente por SO_4K_2. No se lavó este residuo para no provocar su disolución.-

La solución fué finalmente evaporada a sequedad y calcinado su residuo a 650 ºc. Se obtuvieron así 269 gr de un producto blanco cristalino formado principalmente por SO_4K_2. No se lavó este residuo para no provocar su disolución.

La solución fué finalmente evaporada a sequedad y calcinado su residuo a 650 ºc. Se obtuvieron así 269 gr de un producto blanco cristalino, que analizado acusó la siguiente composición:

potasio expresado como	K_2O	61,40 %
carbonato " "	CO_3K_2	81,60 "
sulfato " "	SO_4K_2	6,16 "
cloruro " "	ClK	11,72 "
sodio " "	Na_2O	4,52 "
resto indeterminado		1,70 "

CANTIDAD DE POTASIO QUE PODRIA RECUPERARSE ANUALMENTE

El presente estudio se hace tomando como base la producción de tung correspondiente a la cosecha 1954/55.-

Cantidad de tung cosechado, según el boletín "Síntesis Estadística Mensual de la Rep. Argentina" : 103.000 toneladas.-

Considerando que del peso total del fruto el 80% es residuo (45% residuos constituidos por tegumento y pericarpio y 55% restante es semilla, de la cual el 65% es también residuo en el proceso de extracción del aceite), para el total de la cosecha, sería: 82.500 ton. de residuo

Calculando que término medio el residuo deje por incineración el 4% de ceniza, el total del mismo produciría: 3.300 ton. de ceniza.-

Tomando como valor medio, una riqueza de potasio expresado como K20 igual a 27% del peso de la ceniza (harina 23% y cáscara 31 %), tendríamos, en el total de la ceniza: 892 ton. de potasio expresado como K20

Recuperando tan solo el 75% del mismo, esto representaría 668 ton. de potasio expresado como K_2O.-

CONCLUSIONES

El trabajo realizado permitió comprobar lo siguiente:

1º) Que tanto las cenizas obtenidas en el laboratorio por incineración de cáscara ó harina, de diversas procedencias, como las recogidas directamente de los ceniceros de las calderas de las fábricas, eran muy ricas en potasio (del 23 al 32% de potasio expresado como K_2O).-

2º) Que la mayor parte de dicho potasio, entre el 70 al 90 %, estaba bajo forma de compuesto soluble en agua.-

3º) Que compuestos potásicos, constituidos fundamentalmente por carbonato, sulfato y cloruro, pudieron obtenerse sin mayor dificultad, mediante el tratamiento de las cenizas con agua, posterior filtración y evaporación a sequedad de las soluciones filtradas.-
La cantidad de material soluble extraido en estas condiciones variaba entre 25 y 45% del peso de la ceniza tratada.-

4º) Que mediante redisolución en agua del material extraido, concentración y recristalización, en condiciones determinadas, pudo separarse más de la mitad del sulfato, quedando un producto de composición similar al de una "ceniza perlada americana" de muy buena calidad.
La calidad del sulfato de potasio separado, correspondía al de una droga comercial.-

Por todo lo que antecede se deduce:

1º) Que las cenizas de los productos residuales de la industria del aceite de tung, constituyen una fuente de compuestos potásicos de facil aprovechamiento.-

2º) Que encarar su industrialización convendría, dado que hasta la fecha no se conocen fuentes naturales de dicho elemento en el país, por lo que, como lo demuestra la información estadística que se acompaña, debe importarse la totalidad de lo que se consume.-

3º) Que las 668 toneladas de K_2O que habrían podido recuperarse de los residuos de la cosecha 1954/55, según el cálculo anterior, hubieran contribuido con la tercera parte del potasio que el país debió importar durante ese mismo período.-

4º) Finalmente que, encarar la industrialización de tales residuos, al presente sin valor, contribuiría a abaratar los costos de la producción del aceite de tung.-

CANTIDAD DE COMPUESTOS POTÀSICOS IMPORTADOS Y SUMA DE DINERO PAGADA POR ELLOS, EN LOS ULTIMOS AÑOS

Compuestos	1949		1950		1951	
CO_3K_2 impuro	551.506 Kg	523.219 $	80.044 Kg	76.064 $	50.857 Kg	120.105 $
potasa caúst.	903.084 "	806.060 "	192.459 "	166.659 "	427.323 "	914.639 "
$Cr_2O_7K_2$ imp.	149.080 "	287.908 "	88.773 "	176.852 "	231.713 "	1.124.003 "
NO_3K impuro	482.005 "	413.112 "	115.530 "	133.968 "	1.386.234 "	1.841.490 "
MnO_4K	19.152 "	60.820 "	18.317 "	71.629 "	90.760 "	426.720 "
SO_4K_2 impuro	--	--	--	--	--	--
otros comp.	4.636 "	9.671 "	107.941 "	182.212 "	309.649 "	886.995 "
total	2.109.463 Kg	2.100.790 $	603.064 Kg	807.384 $	496.536 Kg	5.313.912 $

Compuestos	1952		1953		1954	
CO_3K_2 impuro	122.113 Kg	267.317 $	28.720 Kg	60.528 $	63.315 Kg	159.081 $
potasa caúst.	424.147 "	862.712 "	187.539 "	318.606 "	551.079 "	1.271.750 "
$Cr_2O_7K_2$ imp.	356.848 "	1.942.527 "	46.540 "	103.828 "	775.159 "	1.733.967 "
NO_3K impuro	143.997 "	280.926 "	375.546 "	312.001 "	511.600 "	345.765 "
MnO_4K	54.302 "	329.829 "	18.837 "	64.433 "	120.970 "	390.809 "
SO_4K_2 imp.	50.500 "	36.289 "	1.800 "	1.822 "	175.969 "	--
otros comp.	540.080 "	1.596.279 "	179.561 "	560.769 "	577.814 "	1.714.361 "
total	1.631.987 Kg	5.315.878 $	838.745 Kg	1.421.967 $	2.599.937 Kg	5.617.684 $

ANEXO

DESCRIPCIÓN DE UNA PLANTA DE EXTRACCIÓN

DESCRIPCIÓN DE UNA PLANTA PARA EL TRATAMIENTO DE MEDIO MILLÓN DE KILOGRAMOS DE CENIZA ANUALES ó sea 2.000 Kgr diarios, considerando 250 días laborables en el año.-

Calculando en base al rendimiento obtenido en los ensayos con cenizas industriales, que daban 34 % de potasa y 5 % de sulfato de potasio, la producción anual de la planta sería de 175.000 Kgr del primer producto y 25.000 Kgr. del segundo, aproximadamente.-

Desde que la recuperación se haría agotando la ceniza con agua caliente y evaporando luego a sequedad las soluciones filtradas obtenidas, convendría evaporar siempre soluciones saturadas a fin de reducir al mínimo el costo de la explotación.

Teniendo en cuenta lo anterior, se aconseja entonces una batería de tanques de extracción. La separación del insoluble se haría por centrifugación.

Cinco tanques serían suficiente para realizar todo el proceso de extracción. Estos tanques podrían ser de hierro y como la extracción se haría con agua caliente, convendría que estuviesen recubiertos exteriormente con un aislante térmico para reducir pérdidas de calor.-

Siendo la densidad media de las cenizas en equilibrio con la humedad ambiente normal 0.8 aproximadamente, el volumen de la masa de ceniza que se trabajaría diariamente sería alrededor de un metro cúbico y medio. Teniendo presente que cada tanque cargaría 400 Kgr. de ceniza y que estas deben ser suspendidas en agua mediante agitación a fin de favorecer la disolución, convendría que la capacidad de cada uno fuese de 1 m3.

Como las cenizas se presentan bajo forma de polvo fino, la suspensión de las mismas en el agua de extracción podría efectuarse median-

te agitación por inyección de aire comprimido en la parte baja de la mezcla. Como agente calefactor se utilizaría vapor indirecto.-

La centrífuga a utilizar podría ser tipo canasta, de 150 litros de capacidad, con la cual en tres operacioes y en 45' de tiempo, todo el contenido de un tanque sería tratado. Una sola centrífuga sería suficiente y la operación de carga se haría con un equipo de bombeo móvil que se utilizaría para todos los tanques.-

Un tanque de hierro de 2 m3 de capacidad sería necesario para el almacenaje de las soluciones que se irían obteniendo. De ahí pasarían directamente a una caldera evaporadora de fondo plano, en donde serían evaporadas hasta sequedad.

La purificación del material obtenido en la operación anterior se haría por redisolución y posterior cristalización fraccionada, lo que exigiría el siguiente material:

Un tanque de hierro de 2 m3 cúbico de capacidad para disolución del material. Como el producto se presentaría en trozos, se recomienda un tanque con sistema de agitación mecánico. Al igual que en los tanques de extracción, la calefacción se haría mediante vapor indirecto y tendrí también recubrimiento externo para la aislación térmica.

Un evaporador especial sería necesario para la concentración de la solución obtenida hasta densidad 1.5 , y alcanzado este punto, se dejría enfriar y en reposo durante 24 horas en un tanque, donde se produciría la separación de parte del sulfato y cloruro,por cristalización.

Para esto sería necesario un tanque de hierro de 1 m3. de capacidad y una bomba para la carga y descarga del mismo.

La separación de las sales precipitadas de la solución se efectuaría mediante un filtro prensa. La solución recogida pasaría a un

tanque de almacenaje que sería de hierro y de 2 m3 de capacidad y de ahí a otra caldera evaporadora de fondo plano en donde sería llevada a sequedad.

RESUMEN DEL EQUIPO QUE NECESITARÍA LA PLANTA

OPERACIÓN DE EXTRACCIÓN

5 tanques de hierro de 1 m3 de capacidad c/u, con aislación térmica, sistema para agitación mediante aire a presión y calefacción por vapor indirecto.-

1 equipo compresor de aire para efectuar la agitación.-

1 equipo móvil de bombeo para la descarga de los tanques.-

1 centrífiga a canasta de 150 lts. de capacidad accionada electricamente.

1 tanque de hierro de 2 m3 de capacidad para almacenaje de la solución salina.

1 caldera evaporadora de fondo plano.-

1 bomba para la carga de la caldera evaporadora.

OPERACIÓN DE PURIFICACIÓN

1 tanque de hierro de 2 m3 de capacidad, con aislación térmica, sistema de agitación mecánico y calefacción mediante vapor indirecto.-

1 evaporador para la concentración de la solución hasta la densidad 1.5

1 bomba para efectuar la carga del evaporador.-

1 tanque de hierro de 1 m3 . para la cristalización fraccionada

1 filtro prensa para aislar las sales separadas de la solución.-

1 tanque de hierro de 2 m3 de capacidad para almacenaje de solución salina.-

1 caldera evaporadora de fondo plano para la evaporación de la solución

salina hasta sequedad.-

1 bomba para la alimentación de la caldera.-

Debe agregarse a lo mencionado anteriormente, una caldera generadora de vapor para calefacción y fuerza motríz, además cañerías de unión par todo el sistema de vapor, agua etc. en sus correspondientes diámetros de acuerdo con el producto.-

FORMA EN QUE FUNCIONARÍA LA PLANTA

Inicialmente la masa de dos mil kilogramos de ceniza, se distribuiría entre los 5 tanques de extracción, a razón de 400 kgr por tanque.

Se comenzaría el tratamiento añadiendo al primer tanque 400 lts. de agua. Se agitaría mediante inyección de aire a presión y calentaría con vapor indirecto hasta llevar la mezcla lo más próxima posible a la temperatura de 100 ºc, manteniéndola en esas condiciones hasta comprobar que no progresa más la disolución. Esto se haría mediante sucesivos ensayos espectroscópicos efectuados sobre muestras de solución extraidas periodicamente, empleando la técnica comentada en su oportunidad.-

Comprobado ello, se procedería inmediatamente a la descarga del tanque y centrifugación de su contenido. La solución descargada de la centrífuga si presentase saturación con respecto a CO_3K_2, se remitiría al tanque de almacenaje que alimenta la caldera de evaporación. En caso contrario, se destinaría a extraer el material del tanque subsiguiente, en donde el proceso de extracción se efectuaría de la manera anterior y así sucesivamente se procedería con los demás tanques.

En cuanto al material descargado de la centrífuga, se iría dejando a parte hasta completar la operación de centrifugado de todo el

contenido del tanque. Se cargaría en el mismo tanque donde sería sometido a un nuevo tratamiento de extracción con 400 lts. de agua.-

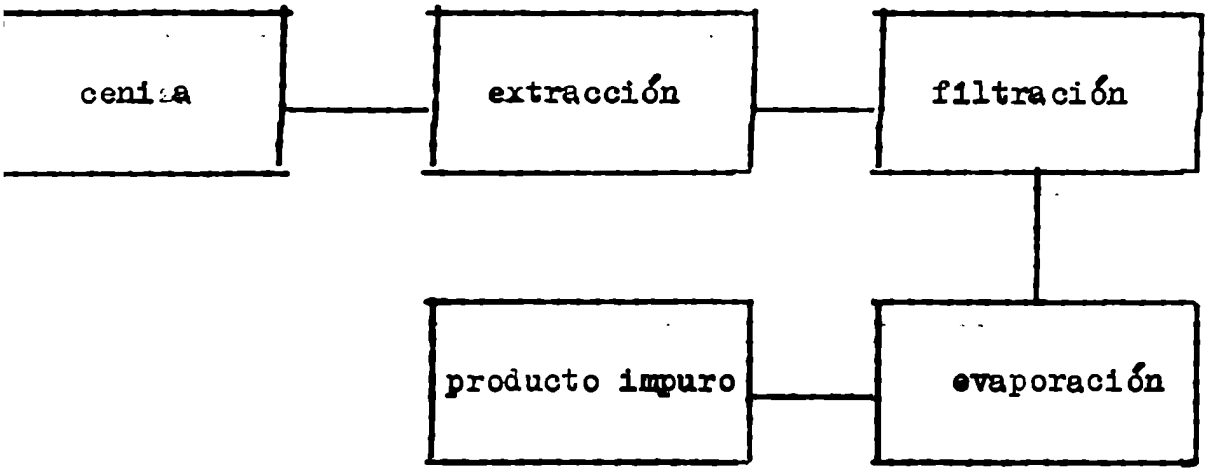
Cuando mediante control espectroscópico se llegase a comprobar que no cede más potasio al agua, sería deshechado luego de la subsiguiente operación de centrifugación. El tanque tendría que ser cargado con otros 400 Kgr. de ceniza y puesto de nuevo en servicio pero nó ya como tanque Nº1 cabecera de linea de extracción, sino como tanque final ó sea Nº5. Se sobrentiende que el número de órden de los cuatro tanques restantes deberá ser disminuido en una unidad.-

El proceso de extracción como puede verse, sería continuo, terminando siempre en una solución salina saturada de carbonato potásico.-

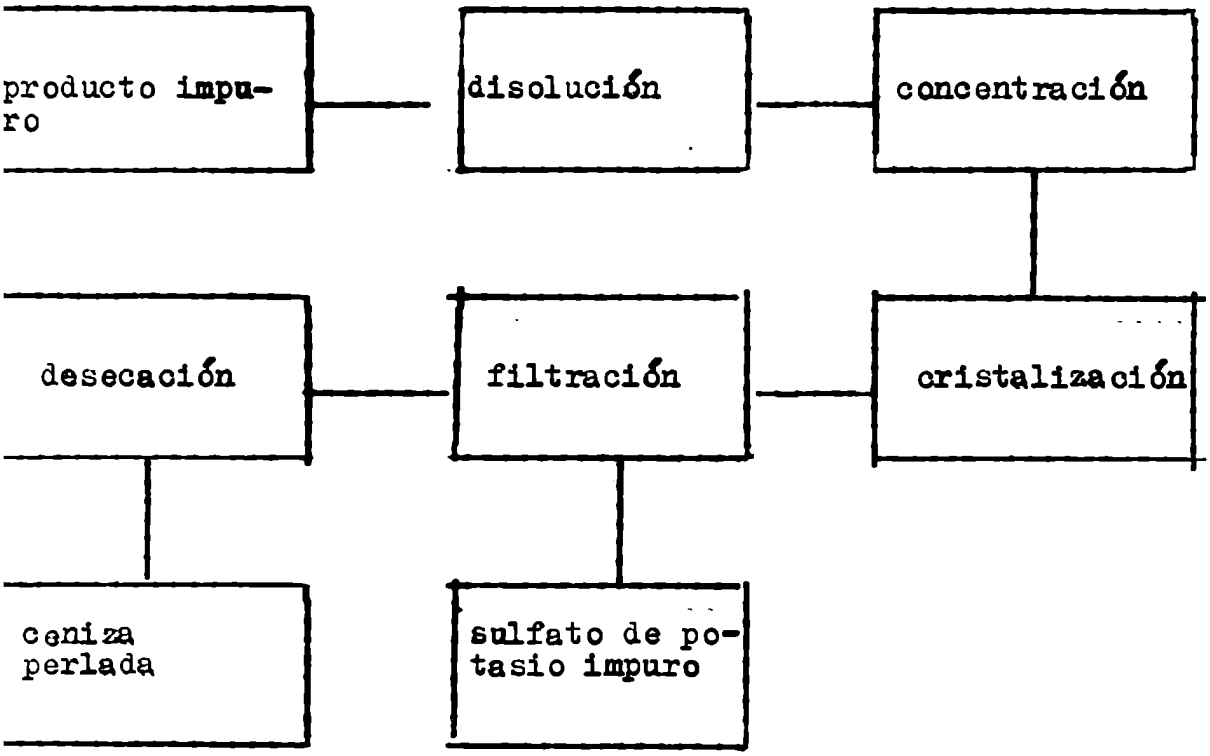
Estas soluciones se remitirían a un tanque de almacenamiento y de ahí pasarían a la caldera evaporadora en donde serían evaporadas hasta sequedad.- Se obtendría así una potasa blanca ligeramente parduzca impurificada principalmente con sulfato y cloruro de potasio y sodio.

Este material sería luego purificado en la forma comentada al principio. Como resultado del proceso de purificación se obtendría una potasa blanca con características de una ceniza perlada americana (70 a 80% de CO_3K_2 y el resto SO_4K_2, ClK, y bajo porcentaje de sales sódicas).-

ESQUEMA DEL PROCESO DE EXTRACCIÒN



ESQUEMA DEL PROCESO DE PURIFICACIÒN



BLIOGRAFÍA

egel, R. "Industrial Chemistry" (1942).-

oggins, P.H. "Unit processes in organic synthesis" (1938).-

lman, "Enciclopedia de Química Industrial".-

se Obligado, Carlos, "El tung" (1943).-

estschmer, Alba, D. de, "El tung y su comercialización" tesis de la de Agr. y Vet. de Bs. As., (1952).-

ni Lacorte, C. "Química Industrial".-

eves, Raimundo, "Publicaciones miscelaneas Nº 304 del Ministerio de ricultura y Ganadería de la Nación "Los problemas del tung en nuestro ís".-

ñeiro, D. "Contribución al estudio sobre oleaginosas" tesis de la F. F y N. de Bs.As. (1944).-

nisterio de Agricultura y Ganadería "Síntesis Estadística Mensual de Rep. Argentina", años 1954-55.-

rl-Lunge-D'Ans, "Métodos del Análisis Químico Industrial" tomo 1 (pag 047) tomo 2 (pag. 631).-

ott "Standard Methods of Chemical Analisys Ed. 5 tomo 1 (pag.871).-

ilin, "Agricols Analisys".-

rphe, Enciclopédia de Química Industrial".-