

Determinación de la concentración óptima de floculante a usar en la clarificación de jugos de caña en un central azucarero

Lenis Matute A.^{1*}, Charles Bedoya M.¹ y Julio Feo²

¹Instituto de Química y Tecnología. Facultad de Agronomía, Universidad Central de Venezuela. Apdo. postal 4579. Maracay 2101A- Venezuela.

²Central Azucarero "El Palmar". San Mateo, Aragua. Venezuela

RESUMEN

La clarificación del jugo de caña de azúcar es una parte esencial en el proceso de fabricación del azúcar refinado, debido a que afecta el rendimiento y la calidad del producto final. Para evaluar el uso de diferentes concentraciones de floculante (1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 g/L) sobre la calidad del jugo de caña clarificado, se efectuaron pruebas bajo un diseño completamente al azar, estudiando el comportamiento de la matriz del jugo encalado. Para ello, se tomaron seis muestras de cada uno de los jugos clarificados en los diferentes tratamientos y se determinó pH, sólidos solubles, sacarosa aparente, turbidez, color, pureza y actividad floculante. Los resultados obtenidos fueron analizados estadísticamente estableciéndose la existencia de diferencias significativas entre los tratamientos ($P < 0,05$), en cuanto a los valores de color, turbidez y actividad floculante. Los mejores resultados se registraron en los jugos clarificados empleando 2,0 g/L de polímero aniónico. Esta concentración permitió obtener una solución con un pH de 6,9; 13,97 °Brix; 13,77% Pol; 99% de pureza; 12.204,9 UI de color y 10,5 UT de turbidez, cumpliendo con la normativa existente para jugos de caña clarificados en la producción del azúcar refinado. Además, se constató que empleando 0,2 % de floculante se logró la mayor remoción de materiales con 9,64 de actividad floculante. Asimismo, el uso de esta concentración (2,0 g/L) representaría una disminución del 20% en los costos de la clarificación en el central azucarero basado en un menor consumo de polímero aniónico.

Palabras clave: turbidez, floculación, polímero aniónico, actividad.

Determination of the optimum concentration of flocculant to use in the clarification of cane juice in a sugar mill

ABSTRACT

Sugarcane juice clarification is an essential manufacture process of the refined sugar, due to its effects on the performance of the final product quality. To evaluate the use of different flocculant concentrations (1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 g/L) on the quality of clarified cane juice, a set of tests were conducted using a randomized design to study the behavior of the matrix of alkalized juice. Six samples of the clarified juices in the different treatments were taken and pH, soluble solid, apparent sucrose, purity, turbidity, color, and flocculating activity were determined. The analyzed results showed the existence of statistically significant differences among treatments ($P < 0.05$), specially color, turbidity and flocculating activity values. The clarified juice using 2.0 g/L of anionic polymer gave the best results. This concentration permitted to obtain a solution of pH 6.9, 13.97 °Brix, 13.77% Pol, purity 99%, 12.204,9 IU in color, and turbidity 10.5 TU. These values comply with the existing regulations for clarified cane juice in the production of refined sugar.

Autor de correspondencia: Lenis Matute A.

E-mail: lenismat@gmail.com

Additionally, the use of 0.2% of flocculant permitted the largest removal of flocculent material with 9.64 of flocculant activity; also, this concentration (2.0 g/L) could represent a 20% save of the sugar mill costs of production by the use of the anionic polymer.

Key words: turbidity, flocculation, anionic polymer, activity.

INTRODUCCIÓN

La producción del azúcar refinado se inicia con la extracción del jugo de la caña de azúcar (*Saccharum* spp), el cual contiene entre 11 y 16% de sacarosa, aproximadamente. Al jugo extraído se le incrementa la temperatura y se le adiciona carbonato de cal para aumentar el pH, ocasionando la formación y precipitación de fosfatos básicos de calcio (Chen, 2000; Observatorio Agrocadenas, 2006). La eliminación de estas impurezas es parte esencial del proceso de fabricación del azúcar refinado y representa un punto crítico dentro del esquema tecnológico. Esto se debe a que la clarificación afecta el rendimiento en azúcar refinado, así como, a la calidad del producto final (Chen, 2000; Abdel-Razig *et al.*, 2010). Por ello, se ha estudiado la forma de mejorar la eficiencia de la clarificación a través del uso de floculantes, controlando variables técnicas como la concentración de estos, para mejorar la eficiencia de la separación e incrementar la transparencia del jugo clarificado (Chen, 2000; Mkhize y Davis, 2004; Abdel-Razig *et al.*, 2010). En general, los floculantes son polielectrólitos de alto peso molecular con grupos ionizables, que forman enlaces con las partículas presentes en una disolución. Las concentraciones óptimas de floculantes pueden determinarse mediante una serie de técnicas, incluyendo los estudios de velocidad y volumen de sedimentación y claridad del líquido (Dronnet *et al.*, 1998). Este trabajo tiene como propósito evaluar el uso de varias concentraciones de floculante para determinar la concentración óptima a usar en los procesos de clarificación-sedimentación de jugos de caña en un central azucarero.

MATERIALES Y MÉTODOS

Caracterización fisicoquímica de los jugos de caña encalado y clarificado

Para verificar el cumplimiento de la normativa sobre jugos clarificados usados en la manufactura del azúcar refinado en el Central Azucarero “El Palmar” se colectaron muestras de jugo de caña encalado y de jugo de caña clarificado. Este central azucarero está ubicado al oeste de la población de San Mateo, estado Aragua, Venezuela, a 517 msnm, con una temperatura

promedio anual de 27°C y 79% de humedad relativa (USICLIMA, 2010). En este central se siguen los procedimientos ajustados al esquema tecnológico mostrado en la Figura 1, para la fabricación del azúcar refinado. El sistema de clarificación del jugo de caña encalado se muestra en la Figura 2. El acopio de las muestras del jugo encalado se efectuó en el tanque flash, previo a la entrada al proceso de clarificación, mientras que el jugo clarificado fue recolectado a la salida de los tanques clarificadores.

Las muestras recolectadas (seis por cada jugo) fueron sometidas a los siguientes análisis fisicoquímicos: se determinó la concentración de sólidos solubles expresados en unidades de turbidez (UT), empleando un espectrofotómetro HACH DR2800 a una longitud de onda de 900 nm \times 100 (ICUMSA, 2007b) y se midió el color en Unidades ICUMSA (UI) a 420 nm \times 1000 la lectura en absorbancia obtenida (ICUMSA, 2002). Además, se evaluó el pH (ICUMSA, 2007a) con un equipo Hanna HI 4221 y se efectuó la lectura directa de la concentración de sólidos solubles (°Brix) en los jugos con el uso de un refractómetro Bellingham + Stanley Ltd (ICUMSA, 1994). Adicionalmente, se monitorizó el contenido de sacarosa aparente (% Pol) en un equipo Optical Activity AA-10 auto polarimeter (Covenin, 1994) y se cuantificó el valor de la pureza aparente de los jugos, relacionando el contenido de sacarosa aparente entre la concentración de los sólidos solubles en las muestras (Chen, 2000).

Determinación de la concentración óptima de floculante durante el clarificado

Usualmente en procesos de clarificación, se emplean soluciones floculantes con concentraciones que oscilan desde 0,1% hasta 4% (p/v) según lo señalado por González *et al.* (2006) y Gil (2008), por lo que en este estudio se emplearon concentraciones bajas de polímero aniónico (0,10; 0,15; 0,20; 0,25 y 0,30% p/v), para evaluar el comportamiento de la concentración de floculante adicionada durante la clarificación de jugos de caña encalados. La experiencia se efectuó en vasos precipitados (Yan *et al.*, 2004; Drzycimska *et al.*, 2007; Yang *et al.*, 2009; Hu y Li, 2011) con capacidad para 1000 mL, empleándose un volumen de 830 mL de jugo encalado por cada vaso precipitado. Luego, se incorporó el floculante diluido en agua destilada en concentraciones de 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 y 3,0 g/L. La mezcla de polímero

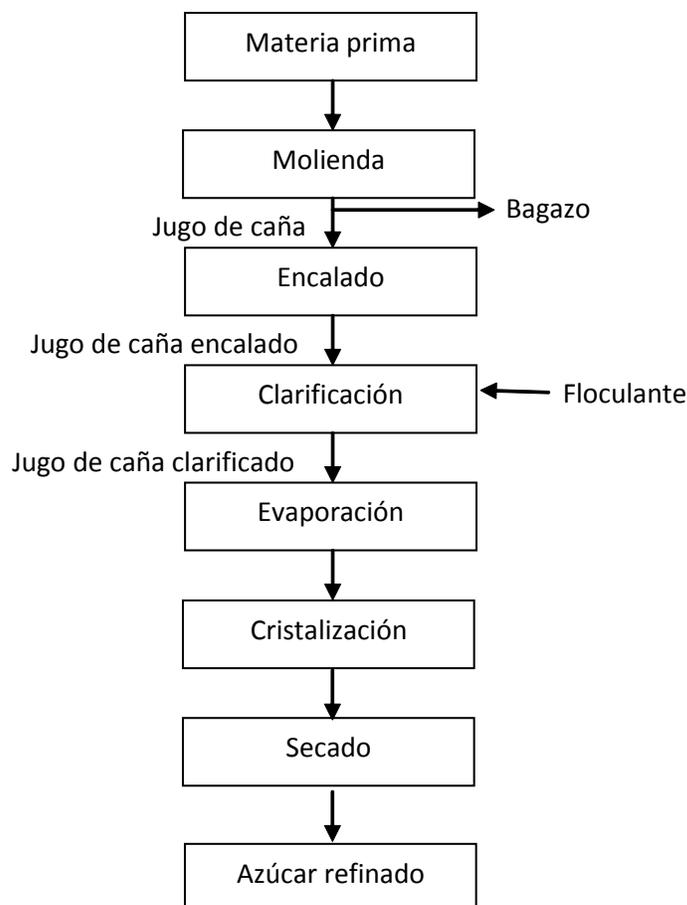


Figura 1. Esquema tecnológico general para la obtención del azúcar refinado empleado en el Central Azucarero El Palmar.

floculante y jugo encalado se agitó a dos velocidades (simulando las condiciones operativas de los tanques clarificadores ubicados en la línea de producción), una de 380 rpm durante 5 min para asegurar la distribución del floculante en todo el sistema y posteriormente, se redujo la velocidad de agitación a 25 rpm durante 15 min para favorecer la formación de flóculos (Chen, 2000). Seguidamente, se dejó la mezcla en reposo durante 40 min y se procedió a tomar seis muestras de 200 mL del jugo clarificado en los diferentes tratamientos. Estas muestras fueron analizadas fisicoquímicamente por triplicado, empleando la metodología citada para los jugos encalado y clarificado del proceso establecido en el central.

Adicionalmente, se determinó la actividad floculante (1/OD) empleando la ecuación propuesta por Toeda y Kurane (1991): $(1/OD) = (1/A) - (1/B)$, donde A es la absorbancia del sobrenadante obtenido de la clarificación y B es la absorbancia de la disolución no clarificada. Todas las muestras fueron medidas a una longitud de onda de 900 nm.

Diseño experimental y análisis estadístico

El estudio se llevó a cabo bajo un diseño completamente al azar con cinco tratamientos (concentración del polímero aniónico o floculante: 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 y 3,0 g/L) con seis repeticiones cada uno. Los resultados obtenidos se sometieron a análisis de la varianza y se compararon las medias de los tratamientos usando la prueba de comparación de medias por diferencia mínima significativa de Fisher (Montgomery, 2005), a un nivel de confianza del 95%. Toda la data recopilada fue procesada con el programa informático Statgraphics (2011).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización fisicoquímica del jugo encalado y del jugo clarificado del proceso

Los resultados de los análisis a los que fueron sometidas las muestras de los jugos de caña en estudio obtenidos en el transcurso de las operaciones que se

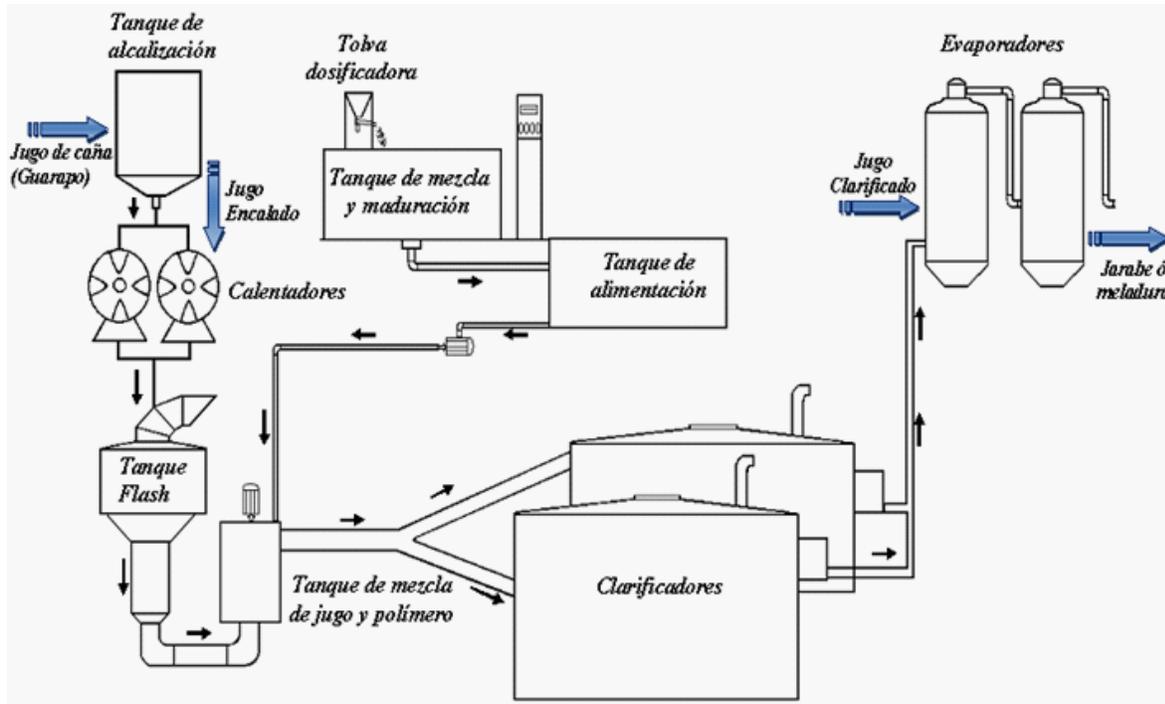


Figura 2. Sistema de clarificación del jugo de caña encalado.

realizan habitualmente en el central azucarero “El Palmar” son señalados en el Cuadro 1.

Los resultados demostraron que el jugo de caña clarificado cumple con los valores establecidos por ICUMSA (1994, 2002, 2007a,b). Asimismo, se observa que aún cuando, el jugo encalado registró un valor de pH levemente superior a 7, las lecturas efectuadas para el jugo de caña clarificado reflejaron que esta diferencia no afectó negativamente al proceso de clarificación. Esto coincide con lo señalado por Chen (2000), quien indicó que sólo los jugos encalados con pH superior a 8 presentan efectos negativos luego de su clarificación, debido a la acumulación de sales cálcicas en su matriz.

Determinación de la concentración óptima de floculante a usar durante el clarificado

El efecto del uso de diferentes concentraciones de polímero aniónico (floculante) para la clarificación del jugo de caña encalado se observa en el Cuadro 2. En general, todas las muestras estudiadas cumplieron con las normativas establecidas para el jugo de caña clarificado empleado en la fabricación de azúcar refinado (ICUMSA, 1994, 2002, 2007a,b).

Los resultados en la medición del pH reflejan que éste disminuye en todas las muestras de jugo clarificado

con respecto a los valores de pH señalados en el Cuadro 1 para las muestras de jugo de caña encalado (Figura 3). Este comportamiento es ocasionado por la precipitación de grupos fosfatos (alcalinos) en forma de sales insolubles tal como lo plantea Chen (2000) y se logró, en todos los tratamientos, el cumplimiento de lo normado por ICUMSA (2007a). Lo antes descrito se observa en la Figura 3, en donde se verifica que aún cuando los valores de pH de los jugos encalados (previos a la clarificación) variaron entre las muestras tomadas, en todos los casos, el pH de los jugos clarificados empleando las diferentes concentraciones de floculante disminuyeron ($P < 0,05$) con respecto al pH de los jugos encalados.

Con respecto al contenido de sólidos solubles en los diferentes tratamientos, estos aumentaron con respecto a lo determinado para las muestras antes de la clarificación (Figura 4). Tal comportamiento indica que el polímero aniónico arrastra consigo las impurezas a través de un proceso de precipitación, favoreciendo el incremento en la concentración de la sacarosa en el jugo, como lo señalan Chen (2000) y Reyes *et al.* (2000). Esto resulta altamente ventajoso, ya que una mayor proporción de sacarosa en el jugo clarificado implica mejores rendimientos en la obtención de azúcar refinado debido a que una solución rica en sólidos solubles, necesitará menos tiempo de retención en los equipos y menor gasto energético en su transformación (Chen, 2000).

Cuadro 1. Composición fisicoquímica del jugo de caña encalado y del jugo de caña clarificado

Parámetros	Jugo de caña encalado	Jugo de caña clarificado	Valor normado para el jugo de caña clarificado†
pH	7,18	6,80	6-7 ³
Sólidos solubles (°Brix)	11,27	13,25	12 – 14 ¹
Sacarosa aparente (% Pol)	10,60	10,61	-
Pureza (%)	80	80	mín. 80 ⁴
Color (UI)	169.902	17.500	< 18.000 ²
Turbidez (UT)	4.971	14,4	< 15 ⁴

† ICUMSA (1994¹, 2002², 2007a³, b⁴)

Los resultados muestran que los valores medidos de sacarosa aparente (% Pol) se correlacionan con el comportamiento de los sólidos solubles (Cuadro 2), debido a que la eliminación por sedimentación de la glucosa y sustancias orgánicas e inorgánicas contenidas en el jugo de caña, provocan el aumento en la proporción de la sacarosa contenida en los jugos, posterior al proceso de clarificación (Chen, 2000; Albertson y Grof, 2004). En consecuencia, al relacionar los resultados obtenidos de sacarosa aparente y contenido de sólidos solubles en los tratamientos clarificados, se constató que la pureza de todas las muestras estudiadas se ajustan a los valores normados (mínimo 80% de pureza, ICUMSA, 2007b) y aunque Chen (2000) acota que esta medida puede presentar falsos incrementos por reducción de los

sólidos (azúcares reductores y otras sustancias) o por destrucción de la levulosa, continua siendo empleada en los centrales azucareros como medida de valoración de la eficiencia de la clarificación.

Así mismo, el análisis estadístico aplicado a los valores obtenidos para las variables de color y turbidez demostró la existencia de diferencias significativas ($P < 0,05$) entre los tratamientos estudiados. El tratamiento en el que se clarificó empleando una concentración de polímero aniónico de 2,0 g/L fue el único donde se logró cumplir con los valores normados para estos parámetros (ICUMSA, 2002, 2007b). En todos los tratamientos se comprobó la reducción del color y la turbidez como consecuencia de la captura de

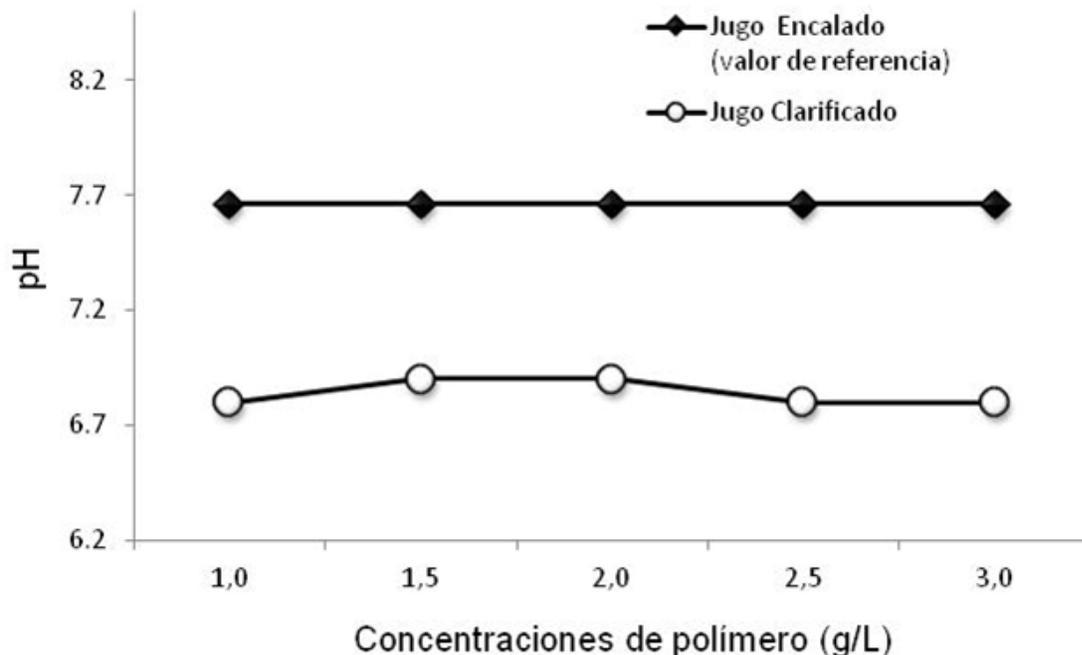


Figura 3. Valores de pH en los jugos de caña encalados y clarificados en los tratamientos estudiados.

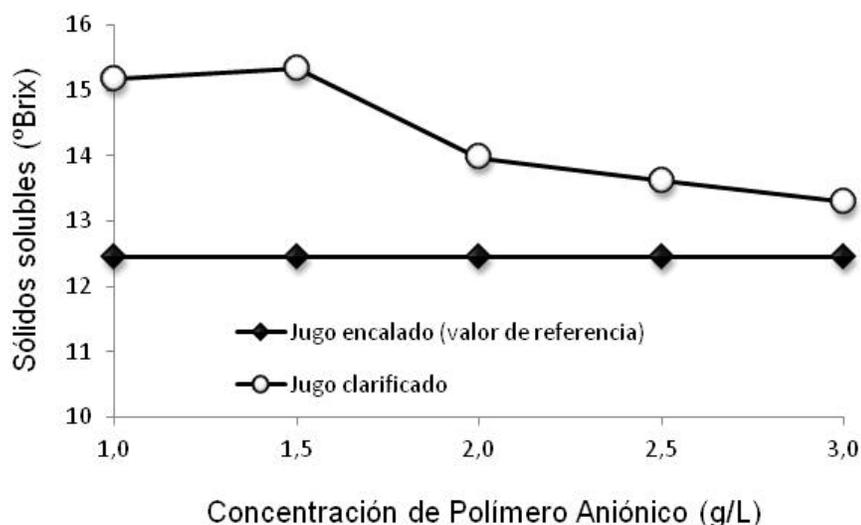


Figura 4. Contenido de sólidos solubles en los jugos de caña encalados y clarificados en los tratamientos estudiados.

las materias colorantes y otros materiales, como sales cálcicas insolubles, albúmina coagulada y distintas cantidades de grasas, ceras y gomas, en la red formada por el polímero floculante, siendo eliminadas durante la sedimentación. La disminución en la turbidez de los jugos es la de mayor importancia debido a que representa un punto crítico de control durante la operación de clarificación, ya que ésta afecta la calidad del producto final al provocar defectos en la formación de los cristales e incrementar los tiempos de retención en proceso (Chen, 2000). En consecuencia, es probable que las muestras tratadas con otras concentraciones de floculantes diferentes a 0,2% presentarían problemas durante su procesamiento hasta la obtención de azúcar refinado, puesto que no alcanzarían el valor mínimo recomendado para la turbidez (menos de 15 UT; ICUMSA, 2007b).

En el Cuadro 2 se observa que la turbidez de las muestras clarificadas con 2,5 y 3,0 g/L de polímero aniónico fueron mayores ($P < 0,05$) a la señalada para el tratamiento con 2,0 g/L, aún cuando se utilizó mayor concentración de floculante; la ocurrencia de esto puede deberse a lo presentado por Shogren (2009), Yang *et al.* (2009) y Hu y Li (2011), quienes indican que al emplearse concentraciones altas de polímero durante la clarificación, podría ocasionarse la desestabilización de los coloides formados a causa de la reducción de la actividad superficial de los mismos por la acumulación de macromoléculas (ceras, gomas, etc.). De acuerdo con estos autores, esto dificulta la adherencia de estas partículas, evitando así, la formación de nuevos puentes poliméricos, reduciendo la eficiencia de los floculantes al actuar como agentes en suspensión, incrementando la turbidez.

Cuadro 2. Composición fisicoquímica del jugo de caña clarificado empleando diferentes concentraciones de floculante

Parámetro	Concentración de polímero aniónico (g/L)				
	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
pH	6,8	6,9	6,9	6,8	6,8
sólidos solubles (°Brix)	15,17	15,33	13,97	13,62	13,3
Sacarosa aparente (% Pol)	14,27	14,85	13,77	13,42	10,64
Pureza (%)	94	97	99	98	80
Color (UI)	30.275a [†]	17.443 _b	12.205 _b	17.447 _b	15.947 _b
Turbidez (UT)	17,05 _b	18,68 _b	10,50 _c	16,40 _b	26,28 _a
pH	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0

[†] Medias con letras diferentes indican diferencias significativas ($P < 0,05$).

Actividad floculante del polímero aniónico a diferentes concentraciones

La actividad floculante fue influida ($P < 0,01$) por la concentración de polímero aniónico empleada en el proceso de clarificación, observándose la mayor actividad floculante ($P < 0,05$) cuando se empleó el polímero aniónico en una concentración de 2,0 g/L (Figura 5).

Se observaron diferencias significativas ($P < 0,05$) en lo que respecta a los parámetros color, turbidez y actividad floculante, constatándose que la mayor reducción del color y la turbidez ocurrió en el tratamiento en el que se empleó 2,0 g de polímero aniónico/L. Con esta concentración de polímero se logró cumplir con los valores establecidos (ICUMSA, 1994, 2002, 2007a,b), los cuales incrementan la eficiencia del proceso, en cuanto a rendimiento y calidad del producto final (Chen, 2000; Abdel-Razig *et al.*, 2010). Con el empleo de polímero aniónico en una concentración de 0,2% (p/v), se obtuvo la mayor actividad floculante (9,64), aminorando el desperdicio de recursos productivos que no aportan valor al producto final (Cuatrecasas, 2010). Es por ello, que el uso de 2,0 g de polímero aniónico/L en el proceso de clarificación del central azucarero, podría representar una disminución del 20% en los costos por consumo de floculante durante esta operación.

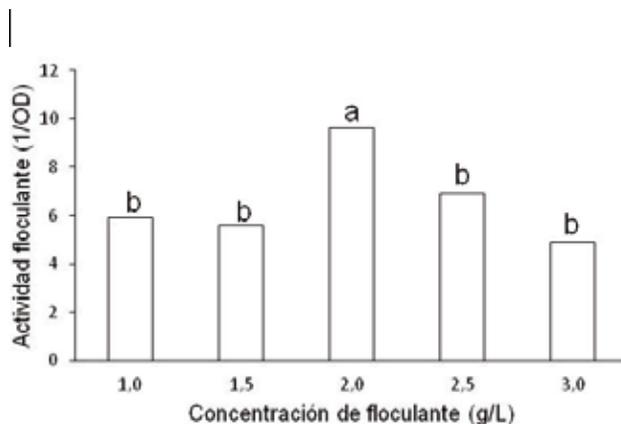


Figura 5. Actividad floculante (1/O) del polímero aniónico a las concentraciones estudiadas. Medias con letras diferentes indican diferencias significativas ($P < 0,05$) según la prueba de comparación de medias de Fisher.

CONCLUSIONES

La concentración de 2,0 g/L de polímero aniónico (0,2% p/v) permitió obtener jugos clarificados con los menores valores en color y en turbidez bajo las condiciones en las que se realizó este estudio. Sólo los jugos clarificados con ésta concentración de floculante se ajustaron a la normativa existente. Asimismo, el empleo del polímero al 0,2% presentó la mayor actividad floculante, lo que favoreció la remoción de materiales diferentes a la sacarosa presentes en los jugos de caña. Finalmente, el uso de esta concentración representaría una disminución en el desperdicio y reduciría en 20% los costos por el uso de polímero aniónico en la clarificación de jugo de caña encalado en el central azucarero.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo al personal que labora en el Central Azucarero El Palmar y en especial a los técnicos del laboratorio de Planta de Procesos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdel-Razig, G.; I. Mohamed; E. Babiker; A. Yagoub. 2010. Effect of addition of separan at different concentrations as a flocculants on quality of sugar cane juice. *Int. J. Biol. and Life Sci.* 6: 88-91.
- Albertson, P.; C. Grof. 2004. The effect of hexose upon Pol, Brix and calculated CCS in Sugarcane: a potential for negative Pol bias in juice from actively growing cane. *J. Amer. Soc. of Sugar Cane Technol.* 24: 185-198.
- Covenin (Comisión Venezolana de Normas Industriales). 1994. Norma 237. Productos Alimenticios. Azúcar. Determinación de la polarización. Fondonorma. Caracas, Venezuela. 5p.
- Chen, J. 2000. Manual del azúcar de caña: para fabricantes de azúcar de caña y químicos especializados. Editorial Limusa. Ciudad de México, México. 1200 p.
- Cuatrecasas, L. 2010. Lean Management, la gestión competitiva por excelencia: implantación progresiva en siete etapas. Profit Editorial. Barcelona, España. 376 p.
- Dronnet V.M.; M.A.V. Axelos; C.M.G.C Renard; J.F. Thibault. 1998. Improvement of the binding capacity of divalent metal cations by sugar-beet pulp. 2. Binding of divalent metal cations by modified sugar-beet pulp. *Carbohydr. Polym.* 35: 239-247.

- Drzycimska, A.; B. Schmidt; T. Spychaj. 2007. Modified acrylamide copolymers as flocculants for model aqueous suspensions. *Pol. J. Chem. Tech.* 9: 10-14.
- Gil, N. 2008. Consideraciones acerca del desempeño operacional de las estaciones de clarificación y filtración. *Carta Trimestral* 3 y 4. Cenicafé, pp. 15-19.
- González, Y.; J. Falcón; E. García. 2006. Empleo de floculantes en la determinación del % de Pol en jugo de caña de azúcar. *Tecn. Quím.* 26: 21-25.
- Hu, H.; X. Li. 2011. Treating the coking waste water by flocculation-absorption process. *Int. J. Dig. Cont. Tech. App.* 5:106-113.
- ICUMSA. International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis. 1994. Libro de Métodos. Determinación de Pol, °Brix y fibra en caña. Método GS5/7-1. Bartens. Berlín, Alemania. 6p.
- ICUMSA. International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis. 2002. Libro de Métodos. Determinación de color en solución de azúcares crudos, azúcares morenos y jarabes coloreados a pH 7,0. Método GS1/3-7. Bartens. Berlín, Alemania. 3p.
- ICUMSA. International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis. 2007a. Libro de Métodos. Determinación de pH con un método directo en azúcar crudo, melaza y jarabes. Método GS1/2/3/4/7/8/9-23. Bartens. Berlín, Alemania. 3p.
- ICUMSA. International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis. 2007b. Libro de Métodos. Determinación de turbidez en jugo clarificado de caña, jarabes y jarabes clarificados. Método GS7-21. Bartens. Berlín, Alemania. 1p.
- Observatorio Agrocadenas. 2006. Agroindustria y competitividad: estructura y dinámica en Colombia 1991-2004. Min. Agricultura Desarrollo Rural, IICA. Bogotá, Colombia. 519 p.
- Mkhize, S.; S. Davis. 2004. Raw sugar filterability improvements with syrup clarification. *Proc. South African Sugar Techn. Asso.* 78: 453-456.
- Montgomery, D. 2005. Diseño y Análisis de Experimentos. Grupo Editorial Iberoamérica, S.A. Ciudad de México, México. 589 p.
- Reyes, M.; E. González; L. Sánchez. 2000. Modelación matemática de la calidad de los productos en el proceso azucarero. *Centro Azúcar.* 3: 51-58.
- Shogren, R. 2009. Flocculation of kaolin by waxy maize starch phosphates. *Carboh. Polym.* 76: 639-644.
- Statgraphics. 2011. Statgraphics Analytical Software for PC's. Centurion XVI. StatPoint Technologies. Warrenton, EUA.
- Toeda, K.; R. Kurane. 1991. Microbial flocculant from *Alcaligenescupridus* KT201. *Agric. Biol. Chem.* 55: 2793-2799.
- USICLIMA. Unidad de Servicios Integrados Climatológicos para la Investigación en Agricultura y Ambiente. 2010. Cátedra de Climatología Agrícola. Facultad de Agronomía. Universidad. Central de Venezuela. Maracay, Venezuela.
- Yan, Y.; S.M. Glover; G.J. Jameson; S. Biggs. 2004. The flocculation efficiency of polydisperse polymer flocculants. *Int. J. Min. Proc.* 73: 161-175.
- Yang, Z.; J. Huang; G. Zeng; M. Ruan; C. Zhou; L. Li; Z. Rong. 2009. Optimization of flocculation conditions for kaolin suspension using the composite flocculant of MBFGA1 and PAC by response surface methodology. *Biores. Techn.* 100: 4233-4239.