

KIESELGUR

MÉTODOS DE ENSAYO Y PROPIEDADES FILTRANTES EL KIESELGUR ESPAÑOL Y SU ACTIVACION

POR EL

DR. JUAN HERNANDEZ CAÑAVATE (*)

CAPÍTULO I

PROPIEDADES GENERALES

1.—ORIGEN Y YACIMIENTOS DEL KIESELGUR

Desde muy antiguo viene el hombre usando los restos minerales de diatomeas como piedras de construcción, y en este sentido lo emplearon los griegos y romanos. Sólo desde época muy reciente se ha empleado técnicamente cuando en el año 1857 LIEBIG lo utilizó para fabricar silicatos alcalinos. Casi simultáneamente NÓBEL se valió del kieselgur para fabricar dinamita sacando provecho de su naturaleza inerte y de su gran poder absorbente para la nitroglicerina. A esta propiedad absorbente, así como a la mala conductividad del calor, se deben las innumerables aplicaciones de este producto que fueron apareciendo paulatinamente hasta nuestros días.

No obstante en los últimos años la industria del kieselgur ha experimentado un desarrollo tan grande como inesperado en sus aplicaciones como coadyuvante de filtración, después de refinado o activado el kieselgur natural. Así puede decirse que el 70 % de la producción de kieselgur se destina probablemente a fines de filtración y el resto como material de rellenos, aislamientos, absorbente, etc.

(*) Profesor Adjunto de la Facultad de Ciencias y Catedrático de Escuelas de Comercio.



El kieselgur es una roca sedimentaria parecida a la tiza en apariencia de elevado punto de fusión (unos 1.500°) y está compuesto de restos de esqueletos de diminutas plantas acuáticas llamadas diatomeas, las cuales están relacionadas con las algas. Estas diatomeas han existido principalmente durante la Era Terciaria, y abundan en las aguas dulces y saladas sirviendo de alimentación a otros organismos vivos. Estas plantas unicelulares constan de dos partes que ajustan de la misma forma que las dos mitades de una caja. Las frústulas tienen innumerables formas, conociéndose unas 10.000 variedades de diatomeas. La reproducción es frecuentemente por subdivisión, la cual puede ser rapidísima; una frústula puede convertirse en condiciones favorables en mil millones de diatomeas durante un mes.

El kieselgur es un material muy ligero. En bloque seco tiene una densidad aparente de 0,4 á 0,6 y en forma de polvo seco de 0,08 á 0,25, pero su densidad verdadera varía entre 1,19 y 2,35. Se presenta en forma de roca dura y compacta o de material pulverulento, lo cual depende de las condiciones en que se formó y del medio, que puede ser de agua salada o agua dulce. El kieselgur encontrado en depósitos del terciario es blanco, gris, o coloreado hasta verde según su contenido en impurezas, pudiendo llegar a ser negro por el elevado contenido en materia orgánica, generalmente turba.

Del agua en que viven, estas algas toman las sustancias alimenticias así como el ácido silícico necesario para la formación del caparazón. Su presencia es especialmente numerosa en aguas estancadas claras y ricas en ácido silícico, y en virtud de su actividad vital expulsan continuamente sus caparazones que consisten casi exclusivamente de ácido silícico puro que se depositan en el fondo de las aguas. Además de los depósitos constituídos por la formación de auxoesporas y la muerte natural de las algas hay otros debidos a la muerte en masa de las mismas por un cambio de la composición o de la temperatura del agua.

Estos caparazones silíceos mezclados con restos de algas o excrementos de otros habitantes acuáticos y demás impurezas, se depositan en el fondo de las aguas y alcanzan en el transcurso de los siglos una gran potencia. La materia orgánica se destruye más o menos parcialmente por influencias biológicas variables, dando lugar a depósitos que están en la superficie de la tierra a causa de trastornos geológicos, como desecación de los lagos donde se formaron, o por levantamientos de la corteza terrestre.

El kieselgur se conoce también con los nombres de tierra de diatomeas, diatomita, tierra de infusorios, tripolita, trípoli, harina de la montaña, harina fósil, etc. El nombre más corriente de «kieselgur» corres-

pondé al que se le dió al primer mineral de esta clase que se benefició en Hannover (Alemania) en 1860. El nombre de «tierra de infusorios» no es correcto pues los infusorios constituyen un grupo del reino animal. El nombre de «tripolita» se deriva de unas minas de kieselgur que se explotaron por primera vez en Trípoli (Africa del Norte). Como «trípoli» se conoce también más correctamente una roca silíceo, porosa, granular y de color blanco originada por descomposición de calizas silíceas o por la erosión atmosférica o alteración de una variedad del cuarzo y que no debe ser aplicado al kieselgur.

En muchas partes del mundo, en regiones que en uno u otro tiempo estuvieron sumergidas bajo agua se encuentran grandes depósitos que se formaron durante los períodos Mioceno y Pleistoceno al morir las diatomeas, como ya se ha dicho, y acumularse sus restos en el fondo de lagos y océanos. Aún en la actualidad se producen estos depósitos, y aún cuando se ha podido comprobar su existencia en la era Jurásica, no se presentan criaderos poderosos e importantes hasta la Era Terciaria y Cuaternaria.

Los yacimientos más importantes de Europa se hayan en la llanura de la Baja Alemania, sobre todo en Lüneburger Heide y además cerca de Unterlüs. Otro yacimiento se encuentra en Coswig, de origen diluvial, y de origen terciario son los criaderos de la cuenca del Vogelsberg en Hessen. Yacimientos potentes se encuentran en Jutlandia, y en la provincia de Kristiantadt en Suecia pero éste no es puro ya que está muy contaminado con sustancias bituminosas. En Escocia, junto a Aberdeen y en Irlanda. En Rusia se encuentran yacimientos de gran potencia en el Cáucaso. También en Italia, Francia y España: de los italianos hay varios en el norte del país más o menos impuros y también en el sur de Florencia en el Monte Amiata que es bastante puro. Los yacimientos más importantes de Francia están en Auvergne, siendo los más destacados los de Cantal cerca de Murat, los cuales son de origen terciario; también se explota kieselgur en la región de Clermont-Ferrand en el Puy-de-Domes. En España se encuentran en Andújar y Porcuna (Jaén), y Elche de la Sierra (Albacete), éstos últimos de origen terciario y los de mayor pureza.

En Africa, los yacimientos más potentes en parte vírgenes aún, se encuentran en Argel en capas del mioceno. Ultimamente se han descubierto depósitos en el Transvaal (Africa del Sur) y en Kenia (Africa Oriental Británica).

De Australia, los más conocidos y parcialmente explotados son los del estado de Victoria y estado de Nueva Gales del Sur.

De yacimientos asiáticos se tiene poca noticia, habiéndose explotado solamente en el Japón, situados en Hokkaido y Honschu.

Todos estos criaderos citados son inferiores en extensión y potencia a los de los Estados Unidos y Canadá descubiertos y explotados muy recientemente. En el oeste de los Estados Unidos se encuentran criaderos en California, Oregon, Washington, Nevada y Arizona que son de origen marítimo; en el este, los criaderos son de agua dulce y se hallan en Florida, Nueva York, Maryland y Virginia. Sin embargo el más importante de todo estos yacimientos de kieselgur es el situado en Lompoc (California).

2.—EXAMEN MICROSCÓPICO

Observado el kieselgur al microscopio presenta formas muy diversas. Así junto a formas poligonales, discoidales, elípticas, ovoidales, de rueda, etc. encontramos agujas, cilindros y en general una gran variedad de la que sólo dan una pequeña idea las figuras 1 y 2, que nos muestran

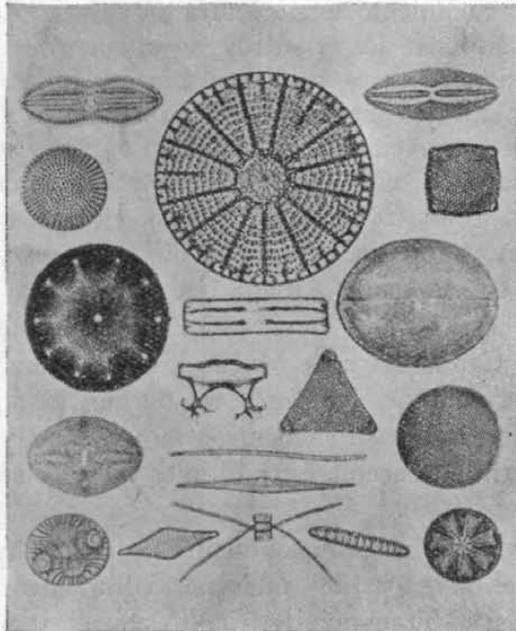


Fig. 1.—Tipos de diatomeas de los yacimientos americanos de la firma Celite. (De Johns Manville Celite; Filter-aids and Mineral Fillers, DS Series 450).

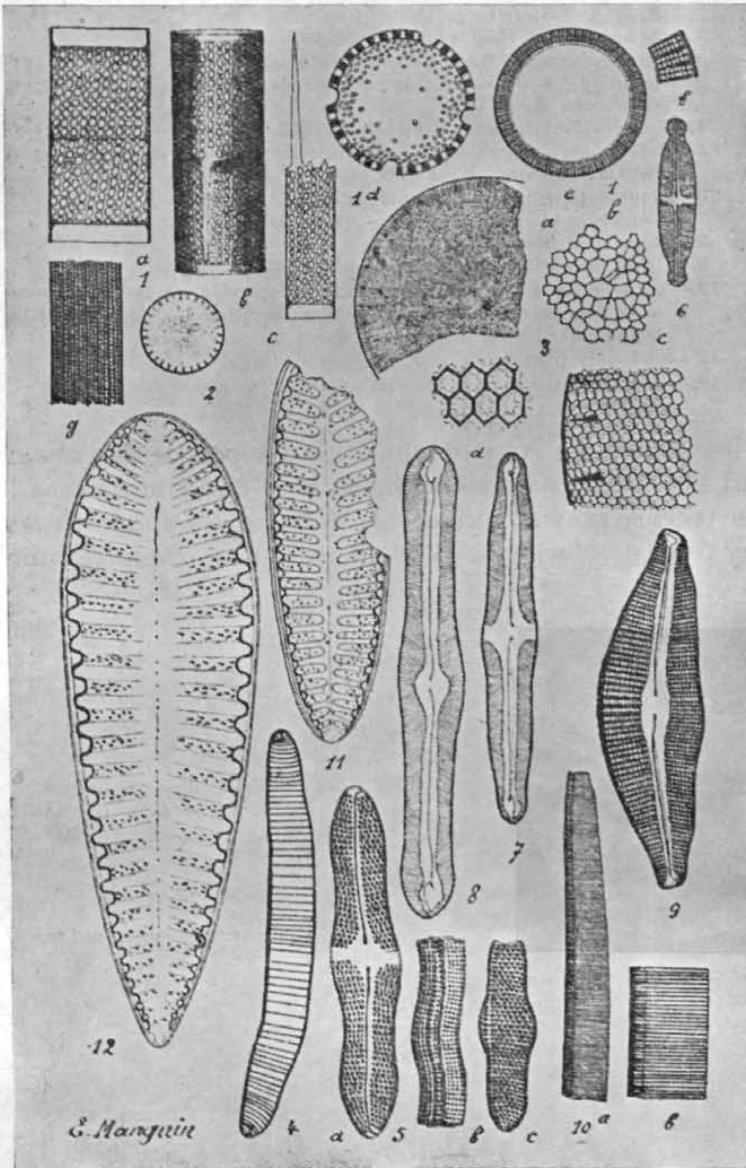


Fig. 2.—Diatomeas de Madagascar. (Tomado de A. Lenoble y E. Manguin. Bull. Museum hist. nat., 25, 169 (1949))

- 1.—*Meloidia granulata*; a, b, c, capa valvar de varias semicélulas; d, frústulas mostrando los canalillos originados por las grandes espinales terminales; e, corona conectiva de una semicélula mostrando las líneas radiantes perpendiculares al eje pervalvar; f, las mismas líneas con mayor aumento mostrando la doble línea de

- poros; *g*, membrana celular con líneas de finas areolas: *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, $\times 850$; *f*, *g*, $\times 1350$.
- 2.—*Stephanodiscus Hantzschii*; $\times 850$.
 - 3.—*Coccinodiscus*; *a*, fragmento de frústulas; *b*, roseta central; *c*, parte marginal de la frústula; *d*, vista de las areolas; *a*, $\times 350$; *b*, *c*, $\times 850$; *d*, $\times 1350$.
 - 4.—*Eunotia Tschirchiana*; frústula; $\times 850$.
 - 5.—*Achnanthes inflata*; *a*, frústula inferior; *b*, frústula conectiva; *c*, frústula superior; *a*, $\times 850$; *b*, *c*, $\times 450$.
 - 6.—*Stauroneis pygmoea*; frústula, $\times 850$.
 - 7.—*Pinnularia stomatophora*, var. *triundulata*; $\times 850$.
 - 8.—*Pinnularia luculenta*; $\times 850$.
 - 9.—*Cymbella cistula*, var. *mutabunda*; $\times 450$.
 - 10.—*Nitzschia*; *a*, fragmento de frústula; *b*, porción de la misma mostrando la estructura de los puntos aquillados y de las estrias transapicales; *a*, $\times 450$; *b*, $\times 850$.
 - 11.—*Surirella*; frústula, $\times 350$.
 - 12.—*Surirella tenera*, var. *nervosa*; frústula, $\times 600$.

formas discoidales y en aguja o cilindro. La superficie de estos caparazones es casi siempre de naturaleza rugosa y su estructura escapa la mayoría de las veces a la observación con microscopios corrientes. Así en las figs. 3, 4 y 5 puede observarse el detalle con microscopio electrónico.

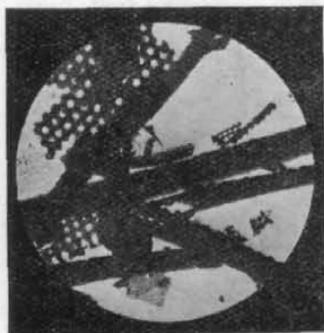


Fig. 3.—Estructura ultrafina de un kieselgur calcinado (Hyflo Super Cel), revelada con microscopio electrónico ($\times 2000$).

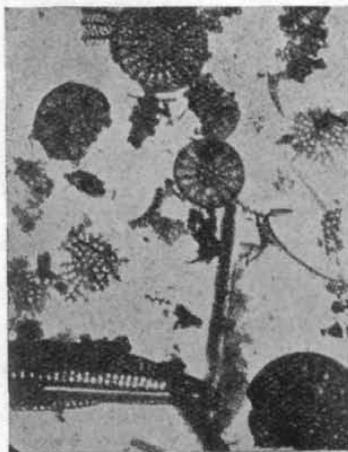


Fig. 4.—Estructura ultrafina de un kieselgur alemán revelada con el microscopio electrónico ($\times 2000$).

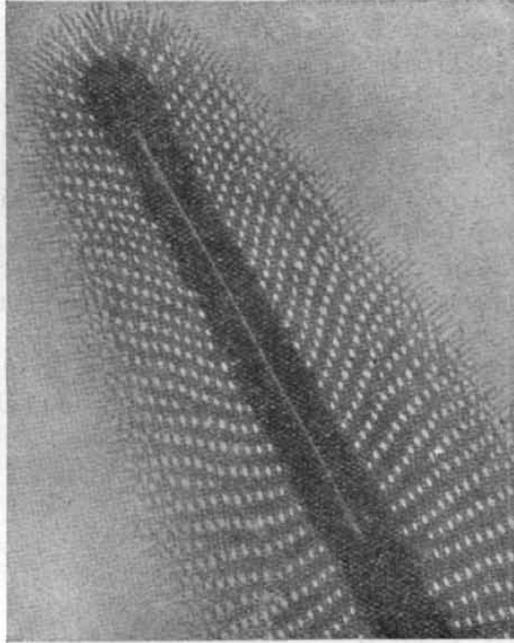


Fig. 5.—Estructura superficial de la diatomea *Navicula pelliculosa* ($\times 18000$). (R. W. Kolbe).

A pesar del número tan grande de especies de diatomeas, sólo muy pocas han contribuido a la formación de yacimientos importantes, en los que siempre aparecen las mismas especies y en número muy reducido. Solamente mediante el estudio microscópico puede deducirse si son de origen marino o de agua dulce, y aunque algunos géneros de diatomeas se encuentran en ambos medios, la mayoría de ellas son exclusivas de uno u otro. En general, puede decirse que las diatomeas de forma de aguja son característica de las aguas dulces y las de forma de disco, de origen marino. Aun cuando las diatomeas alcanzan su máximo desarrollo en las aguas frías pueden vivir en medios con temperatura variable.

Los fósiles de diatomeas de agua dulce aparecen frecuentemente asociados con rocas volcánicas suponiéndose que éstas son las responsables de suministrar a las aguas, la sílice necesaria para que pueda formarse su esqueleto silíceo.

Estas variedades en forma y figura comunican al kieselgur propiedades características que influyen grandemente en su comportamiento físico-químico. Así, por ejemplo, no se comportan todas las especies de kieselgur de la misma forma en la filtración.

Al principio se suponía (1) que los caparazones de diatomeas en forma de aguja efectuaban una filtración lenta pero eficaz; las de forma de cuchillo o peine, cuadradas o rectangulares, medianas o grandes, efectuaban una filtración rápida pero poco eficaz. Realmente, aunque la forma influye no pueden sacarse consecuencias definitivas a priori, y pueden obtenerse resultados satisfactorios con diatomeas que varían considerablemente en forma y propiedades físicas. Así un kieselgur constituido por diatomeas en forma de agujas largas y delgadas y otras en forma de peine, pero predominando las primeras, dió buenos resultados (2). Más recientemente SKINNER (3) ha probado que no solamente la forma y tamaño de las diatomeas es importante sino también la distribución del tamaño de la partícula y el tratamiento técnico a que haya sido sometido el mineral para su purificación. Además, para fines de filtración debe consistir el kieselgur en caparazones enteros y no en fragmentos, o al menos, aquellos lo han de estar en gran proporción.

3.—EXPLOTACIÓN Y PREPARACIÓN

Los yacimientos de kieselgur que interesa explotar han de reunir no sólo una determinada potencia sino también una gran pureza del mineral. Generalmente aparecen estos yacimientos casi a flor de tierra y otras veces aparecen cubiertos por los depósitos efectuados posteriormente a su formación, constituídos por arena, arcilla, margas, etc.

Así se hace posible la explotación a cielo abierto con gran economía (figs. 6 y 7). Cuando el yacimiento está cubierto con una capa de materias extrañas, la cual es generalmente de poco espesor (pues cuando éste pasa de un cierto valor resulta antieconómica la explotación), se hace la separación por métodos rudimentarios o bien mecánicamente mediante excavadoras al efecto. Se calcula según experiencia práctica, que la explotación de un yacimiento sólo vale la pena cuando el grosor de la montera es igual a la potencia del criadero, pero evidentemente es un factor de importancia la calidad del mineral para decidir si resulta económica la explotación de la mina con un espesor de montera determinado.

Dado que la naturaleza y composición del mineral no es la misma en todos los lugares del criadero, la explotación se hace en forma escalonada. Generalmente las capas superiores son más puras, aumentando con

(1) R. SALVÉ: *Ann. Zymol.*, 1, 340 (1930).

(2) EARLEY-WILMOT: *Diatomite; Its occurrence, preparation and uses. Dpt. Mines, Canada, Publ.*, 691 (1928).

(3) SKINNER: *Diatomites of the Pacific Northwest as filter aids.—U. S. Bur Mines Bull.*, 470, 87 (1944).





Fig. 6.—Yacimientos de Forbes, al sur de Bohemia



Fig. 7.—Yacimientos de Lompoc (California).

la profundidad el contenido en impurezas lo que se conoce exteriormente por el color, entendiéndose que la intensidad del color es proporcional al contenido en dichas impurezas.

El kieselgur extraído de la mina contiene agua absorbida físicamente en la proporción del 20 al 60 %, y además otras impurezas como arena, arcilla, óxido de hierro, alumina, caliza, etc. y materia orgánica. Así pues, el mineral hay que seleccionarlo antes de someterlo a tratamientos diversos con objeto de conseguir partidas de composición homogénea en lo posible. La elección de los métodos para preparar el mineral depende no solamente de la clase y cantidad de impurezas sino también de la aplicación que se dé al kieselgur. En primer lugar hay que proceder a la separación de la humedad del mineral, y después de la arena, materia orgánica, etc.

En las instalaciones de importancia se tiende a la unificación del proceso preparatorio del material, de forma que partiendo del kieselgur bruto se pueda obtener directamente un producto purificado (4).

Ya hace 25 años era cosa común el secado del mineral en campos al aire libre; el mineral en forma de losas rectangulares se apilaban en paredes paralelas en campos abiertos y expuestos al viento donde se dejaban secar durante 3 á 8 semanas (5). Las desventajas de este método son evidentes. Algunas firmas han usado o estudiado el empleo de la acción centrífuga, secadores de aire caliente, túneles secadores y hornos rotatorios. La firma Dicalite de California seca el mineral bruto en dos etapas y separa la materia extraña antes de su calcinación o acabado. El equipo comprende ciclones, separadores, hornos y calentadores de aire y un colector húmedo que recoge el polvo antes de que descargue en la atmósfera.

Sin embargo el método de secado al aire libre ha dado muy buenos resultados. Así, por ejemplo, se seca de esta manera el kieselgur húmedo de la mina en la firma «S. S. del Monte Amiata Farine Fossili d'Italia» de Viterbo. Pero este método de secado que no puede aplicarse más que en los países templados, y la demanda creciente de kieselgur de primera calidad han llevado a la realización del secado de una manera más racional e independiente de las condiciones atmosféricas (6), (7) y (8). DERIBERÉ (9), ha propuesto un método de secado de kieselgur con rayos infrarrojos que resulta más económico que el tratamiento con aire caliente.

(4) J. B. HURL: *Diatomite; Its mining and Processing.*, *Eng. Mining Journal*, 75, 150 (1949).

(5) CALVERT: *Diatomaceous earth* (1930).

(6) F. KRČIČ: *Chem. Ztg.*, 59 (1935); *Koll. Z.*, 72, 125 (1935).

(7) R. KOECH., *D. R. P.*, 462998.

(8) *D. R. P.*, 581123; *F. P.* 748 584,

(9) M. DERIBERÉ: *L'Industrie Chimique*, 32, 259 (1945).

4.—CALCINACIÓN

La materia orgánica presente en el kieselgur bruto, tiene su origen en los residuos de putrefacción de los animales que se alimentan de diatomeas y a la descomposición incompleta de los restos orgánicos de las mismas diatomeas, una vez que cesó su actividad vital. Ordinariamente, las capas superiores del yacimiento son las menos contaminadas de materia orgánica, y si su contenido no pasa del 3 % apenas puede reconocerse exteriormente por el color. Al pasar del porcentaje citado, el mineral acusa un cambio de color, y así con 8 a 10% de materia orgánica ya es gris, y con un 15 al 30 % se manifiesta verde grisáceo, verde, y por último negro cuando el contenido en materias bituminosas es más elevado.

La presencia de materia orgánica en el kieselgur constituye un defecto perturbador que hay que eliminar, sobre todo cuando la aplicación de aquel se oriente como agente filtrante, aislante, o portador de catalizadores. La separación de materias orgánicas con disolventes adecuados como los álcalis resulta antieconómica, por lo que generalmente se somete el kieselgur a un proceso de calcinación cuya temperatura es muy variable (entre 500 y 1.000° C). Si el contenido en materia orgánica es muy elevado, el proceso de calcinación transcurre exotérmicamente una vez iniciado, y en este caso la calcinación se realiza por el primitivo procedimiento de las carboneras, el cual modernamente ha sido abandonado por rendir un producto cargado de impurezas y sólo aplicable cuando se desee un kieselgur de calidad muy inferior.

Se han patentado varias clases de hornos para calcinar como el de BUNTE y RUDELOFF (10) y el de KOECH (11) que son hornos de tipo estático que no se han impuesto en la práctica. KRCZIL (12) ha desarrollado un horno en el que los gases de calefacción esponjan la masa, agitando y manteniendo en suspensión el kieselgur durante la calcinación.

Sin embargo, de más resultado son los hornos giratorios, en los que se puede ayudar a esponjar el material mediante dispositivos mecánicos y emplear el kieselgur en trozos; el rendimiento de esta clase de hornos es grande porque las partículas o trozos de kieselgur se calientan rápidamente a la temperatura necesaria. No hay que olvidar la influencia desfavorable del exiguo calor específico del kieselgur y sobre todo la pequeña conductividad del calor, por lo que existe el peligro de que por calentamiento indirecto la parte de kieselgur más próxima a la pared del hor-

(10) BUNTE y RUDELOFF, D. R. P. 360763.

(11) KOECH, D. R. P. 462992.

(12) KRCZIL, D. R. P. 581123.

no forme concreciones o masas fundidas por exceso de temperatura, mientras que el mineral más alejado no haya empezado aún a calcinarse. Por ello son preferibles los hornos rotatorios.

El proceso de calcinación elimina la materia orgánica que arde dando normalmente dióxido de carbono y agua y algunas veces anhídrido sulfuroso cuando el mineral está contaminado con azufre.

La firma Dicalite unifica el proceso de secado, molturación, calcinación y separación de impurezas mecánicas en una instalación de funcionamiento continuo; utiliza un horno rotatorio cuya temperatura a la salida del kieselgur es de 1.200° C.

5.—PURIFICACIÓN

Vamos a considerar en este capítulo brevemente, la eliminación del hierro del kieselgur, agente químico extraordinariamente perturbador en la mayoría de las aplicaciones más importantes y sobre todo cuando se emplea como agente filtrante. Un contenido en hierro superior al 2 % se manifiesta exteriormente por el color del mineral, sobre todo después de calcinado. Este debe tener un color blanco puro, y puede variar desde el rosado al pardo según la cantidad de hierro presente. Como un kieselgur ligeramente coloreado es rechazado en la industria de la filtración sobre todo, es lógico que sean muy diversos los procedimientos existente para la eliminación del hierro.

Aun cuando la eliminación completa del hierro no es necesaria en la mayoría de los casos, sí lo es, la disminución del contenido en dicho metal por debate del límite exigible por la industria; este límite es variable según la aplicación que haya de darse al mineral preparado y varía desde indicios hasta un 2 % de hierro, si se emplea para fines de filtración.

Existen dos métodos para disminuir el contenido en hierro; por vía seca y por vía húmeda.

El procedimiento por vía seca consiste en calentar el kieselgur con sustancias que originen compuestos de hierro volátiles; y esta idea ha sido recogida por multitud de patentes con algunas variantes en el método, pero que casi todas se basan en calentar el mineral a temperatura adecuada con cloruros alcalinos que produce cloruro férrico volátil, o bien tratamiento con ácido clorhídrico o cloro, y calcinación posterior.

Así THATCHER (13) utiliza cloruro sódico que calienta con kieselgur a 537°; la firma Vereinigte Deutsche Kieselgurwerke (14) trata el kiesel-

(13) THATCHER, U. S. P., 1477394.

(14) Vereinigte Deutsche Kieselgurwerke. D. R. P., 286240.



gur fresco de la mina previamente secado y calcinado, con ácido clorhídrico de unos 13° Be. en la proporción de 1 parte de kieselgur por 3 de ácido, mezcla que se calienta durante algún tiempo a 80° C. La mezcla enfriada se prensa en tortas por medio de un filtro prensa, y se calcinan.

CALVERT (15) utiliza cloruro sódico en la proporción del 5 % con el que calcina el kieselgur a unos 1.000°. PILKINGTON (16) opera dejando caer el kieselgur por una torre calentada al rojo blanco haciendo pasar en dirección contraria una corriente de ácido clorhídrico. También se ha utilizado el cloro químicamente activo y el cloruro de amonio. Muchas veces este proceso se combina de manera que en una sola operación queda el mineral libre de hierro e impurezas orgánicas con lo que resulta el proceso más económico, empleando hornos giratorios, horizontales o cámaras especiales (17).

SCHUETZ (18) utiliza ácido sulfúrico 1:1 con el que trata el mineral, calentando después la papilla, y luego se elimina el ácido y se calcina a unos 1.000° C; por último un posterior tratamiento con ácido clorhídrico diluido y finalmente se lava el mineral tratado, para eliminar nuevamente el ácido en exceso.

La eliminación del hierro por tratamiento ácido está en desuso por antieconómica y porque al no ser posible separar los restos del mismo por lavados sucesivos, el kieselgur resultante no es aplicable para multitud de fines.

6.—COMPOSICIÓN Y PROPIEDADES QUÍMICAS

Teóricamente el kieselgur es una roca constituida por sílice hidratada cuya composición debería ser 92 % de sílice y 8 % de agua (19); en realidad estas cifras no se alcanzan jamás, pues de una parte la sustancia orgánica debida a la actividad vital de las diatomeas, no se ha destruido totalmente, y de otra, las partículas minerales se encuentran mezcladas con sílice desde el momento en que comienza la sedimentación. Las impurezas más frecuentes aparte del agua, materia orgánica y arena, son: cal, magnesia, hierro, alúmina y algunas veces aunque en cantidades muy pequeñas titanio, manganeso, óxidos alcalinos y azufre.

A continuación damos algunos datos importantes.

(15) CELITE COMP. D. R. P., 449608.

(16) PILKINGTON. D. R. P., 120832.

(17) KRUCIL. D. R. P., 681123; D. R. P., 596093.

(18) JOHNS-MANVILLE. U. S. P., 1992547.

(19) V. CHARRIN: French kieselguhr., *Rev. Materiaux Constructions*, 341-3 (1947); 387-9 (1947).

TABLA I

COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL KIESELGUR ALEMÁN (20)

Unterlüss Lünenburger Heide

	blanco %	gris %	verde %	Altenschlirf Vogelsberg %
Sílice	89,17	81,25	71,22	90,80
Dióxido de titano	0,12	0,15	0,14	0,50
Oxido de hierro	0,35	1,34	0,22	2,68
Oxido de aluminio.	1,89	1,82	4,09	0,97
Oxido de calcio	indicios	1,18	indicios	indicios
Oxido de magnesio.	0,22	0,20	indicios	0,30
Oxido sódico	0,69	0,68	0,54	0,53
Agua	3,49	5,26	4,83	3,50
Pérdida por calcinación	3,58	8,43	16,17	1,03

TABLA II

COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL KIESELGUR ITALIANO

	Castell del Piano blanco níveo %	Bagnolo gris %	Santa Fiore Toscana %
Sílice	95,40	84,64	79,00
Oxido de hierro	0,48	1,04	3,00
Oxido de aluminio	1,26	2,84	5,00
Oxido de calcio.	0,10	0,44	—
Oxido de magnesio	0,04	0,10	—
Agua	0,00	0,00	12,00
Pérdida por calcinación.	2,72	10,94	—

TABLA III

COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL KIESELGUR FRANCÉS

	Cantal %	Argelia escogido %	Touraine %
Sílice	82,00	87,60	90,00
Oxido de calcio	1,00	2,30	0,70
Oxido de hierro	1,70	indicios	1,50
Oxido de magnesio	0,90	0,10	0,60
Agua y materia orgánica	9,90	8,20	4,40
Oxido de aluminio	4,50	1,80	2,80

(20) DAMMER y TIETZE: *Die nutzbaren Mineralien.*, 1, 212 (1927).

TABLA IV

COMPOSICIÓN DEL KIESELGUR AMERICANO

	Lompoc (2) (California) %	Richmond (20) (Virginia) %	Maryland (20) %
Sílice	80,40	75,86	81,53
Oxido de hierro	2,12	2,92	3,33
Oxido de aluminio	6,88	9,88	3,43
Oxido de calcio	0,86	0,29	2,61
Oxido de magnesio	1,17	1,63	5,63
Agua	6,12	8,37	3,43
Pérdida por calcinación	0,61	—	—

No se ha mencionado en las tablas anteriores la composición química de kieselgur elaborado para fines de filtración, lo cual será objeto de otro capítulo.

La alúmina se encuentra generalmente como componente de la arcilla, y el óxido de calcio y magnesio se encuentran al estado de carbonatos. Si se multiplica el contenido en alúmina por 2,5 queda transformado aproximadamente en porcentaje de arcilla. La pérdida por calcinación comprende agua combinada, anhídrido carbónico y materia orgánica; el anhídrido carbónico procede de la descomposición de los carbonatos. El contenido en sílice comprende la sílice diatomácea propiamente dicha, y la debida a la arena que siempre le acompaña como impureza. El hierro aparece muchas veces ligado a la arcilla; y esta última posee agua de hidratación que sólo se desprende a alta temperatura.

El kieselgur que ha sido sometido a calcinación se comporta prácticamente como sílice pura, siendo atacado y disuelto solamente por el ácido fluorhídrico, y los álcalis en caliente. Esta sílice debe tener su origen en los esqueletos de diatomeas y no otro. La impureza que influye más desfavorablemente en el kieselgur es el hierro, y las demás impurezas interfieren menos, estando su máximo contenido permisible ligado a la aplicación a que haya de ser destinado.

7.—PROPIEDADES FÍSICAS

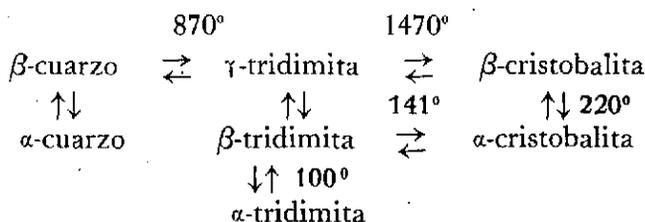
A) Estructura cristalina y color

Parece ser, según se deduce de experiencias recientes (21) que en el kieselgur natural la sílice no se encuentra al estado amorfo sino que con-

(21) WASSILJEW y WEESELOWSKI: *J. Physic. Chem. Russ.*, 7, 918 (1937).

tiene una proporción elevada de la forma cristalina conocida como cristobalita. Realmente el estudio con rayos X resulta complicado ya que en los radiogramas resultan superpuestas las líneas correspondientes a las impurezas del kieselgur, junto con las de la sílice (22) Otros investigadores (23) afirman haber localizado mediante los rayos X formas cristalinas intermedias en la formación de cristobalita al realizar el estudio sobre un kieselgur calcinado.

La sílice existe al menos en siete formas cristalinas que pueden ser clasificadas en serie del cuarzo, tridimita y cristobalita. La transición de una serie a otra es lenta, mientras que las transiciones dentro de cada serie son en general muy rápidas. A la temperatura ambiente sólo existe usualmente un miembro de cada serie: α -cuarzo, α -tridimita y α -cristobalita. Los dos últimos deben su existencia a la lentitud de transición de una serie a otra. Las únicas formas de sílice que tienen una región accesible de estabilidad termodinámica son α -cuarzo, γ -tridimita y β -cristobalita. Las variadas formas y sus relaciones de transición son



El kieselgur calcinado contiene frecuentemente cierta proporción de cristobalita.

Normalmente puede esperarse transición directa de la forma estable a baja temperatura, el cuarzo, a la tridimita o forma estable por encima del punto de transición.

Es muy dudoso que cualquier clase de kieselgur calcinado lo haya sido por encima de 1470° donde la cristobalita es estable. Esta cristobalita se ha formado probablemente bajo condiciones no muy diferentes a las descritas por SKINNER (24).

La causa de la formación de cristobalita en un rango de temperaturas donde es conocida como metastable descansa probablemente en la cinética de transición. Entre 870° y 1470° que es la región de estabilidad de la tridimita, se transforma el cuarzo en cristobalita más rápidamente

(22) ANDERSON y col.: *Ind. Eng. Chem.*, 39, 1618 (1947).

(23) J. ENDEL: *Kolloid Z.*, 111, 19-22 (1948).

(24) SKINNER y col.: Diatomites of the Pacific Northwest as filter-aids. *U. S. Bureau of Mines, Bull* 460 (1944).

que en tridimita, y la cristobalita misma cambia a tridimita muy lentamente.

Ya hemos dicho repetidas veces que el color del kieselgur está íntimamente relacionado con su pureza; así el kieselgur puro debe ser de color blanco níveo. En general este color blanco debe intensificarse durante el proceso de calcinación, y si después de calcinado el color no es blanco puro, la presencia de hierro debe ser responsable de esta anomalía.

B) Densidad

La densidad real del kieselgur puro debe ser la de la sílice hidratada, es decir, 2,1; que es la que corresponde al ácido silícico. Este hecho es consecuencia, como ya se ha dicho, de que el kieselgur puro está teóricamente compuesto de 92 % de sílice y 8 % de agua. Pero en realidad estas cifras no se alcanzan jamás por la cantidad y calidad de las impurezas que le acompañan. Así pues, la densidad real oscila entre amplio límite que suele ser de 1,85 á 2,30 aproximadamente.

La densidad aparente es siempre inferior a la unidad lo cual se explica si se tiene en cuenta que el esqueleto de la diatomea ocupa siempre una parte del espacio de la verdadera masa, pues cada caparazón encierra multitud de huecos que se encuentran llenos de aire.

Así se entiende por densidad aparente el peso de 1 ml de kieselgur incluyendo los poros encerrados por el armazón de las diatomeas individuales y los intersticios o poros que quedan sin llenar entre dichas diatomeas, lo cual depende de su aglomeración más o menos imperfecta.

El kieselgur natural en bloque extraído de la mina y seco presenta una densidad aparente de 0,35 á 0,60 (o bien 350 á 600 kgs/m³); los polvos secos no comprimidos pueden alcanzar el valor de 0,2 en los minerales de mejor calidad.

El kieselgur calcinado presenta una disminución considerable en la densidad aparente que puede llegar a ser de hasta un 50 % ó más.

En la tabla que sigue se expresan las densidades reales y aparentes de algunas especies de kieselgur activados para su uso como agentes filtrantes según ANDERSON (25).

(25) ANDERSON y col.: *Ind. Eng. Chem.*, 39, 1618 (1947).

TABLA V

DENSIDAD DE VARIAS CLASES DE KIESELGUR

	Densidad	
	Real	Aparente
Hyflo-Super Cel.	2,27	0,361
Hyflo Cel	2,32	0,454
Super Cel	2,17	0,386
Filter Cel	2,20	0,372
Dicalite 911	2,25	0,373
Dicalite Speedflow	2,34	0,372

El método de determinación del peso específico aparente del kieselgur influye extraordinariamente en los resultados, hecho que hay que tener muy en cuenta, y de forma, que los datos que se encuentran en la bibliografía hay que referirlos siempre a una técnica determinada.

El volumen de una cierta masa de kieselgur puede ser considerablemente disminuído, si se tiene en cuenta que los huecos existente entre las partículas de diatomeas pueden llegar casi anularse por una aglomeración más o menos pronunciada. Así, no es el mismo el volumen ocupado por una masa de mineral suelto o amontonado que el de la misma sometido a comprensión. Por las impurezas que contiene el kieselgur aumenta también considerablemente el peso de amontonamiento.

Por ello, el peso de montón no es una magnitud absoluta, influyendo de manera importante la forma de llenar la vasija con el mineral. Si se agita o sacude la vasija, los intersticios entre las partículas disminuyen paulatinamente y el volumen del kieselgur se irá haciendo cada vez menor hasta adquirir un valor prácticamente constante.

Este volumen da una idea de la densidad aparente del material, es decir, el peso de la unidad de volumen bajo una comprensión específica y determinada. AULT (26) ha dado normas específicas sobre la técnica a seguir en estos casos.

C) *Tamaño y distribución de las partículas*

La presencia de diatomeas en un material del que se sospecha pueda ser kieselgur, sólo puede ser comprobado mediante el examen microscópico. Muchas formas pueden ser identificadas sólo con un aumento de 200 diámetros.

Se ha estimado que de 40 á 70 millones de diatomeas están presentes

(26) AULT: *J. Soc. Chem. Ind.*, 67, 313 (1948).



en una pulgada cúbica de kieselgur. En general su longitud oscila entre 0,09 y 0,15 mm y su anchura entre 0,0015 y 0,0045 mm.

Por trituración del kieselgur no se obtienen partículas de tamaño uniforme sino más bien se consigue una mezcla de partículas de distinto tamaño y cuya proporción es variable también.

A continuación, fig. 8, se representan gráficamente las curvas de tamaño de grano y su distribución en tres clases de kieselgur comerciales americanos.

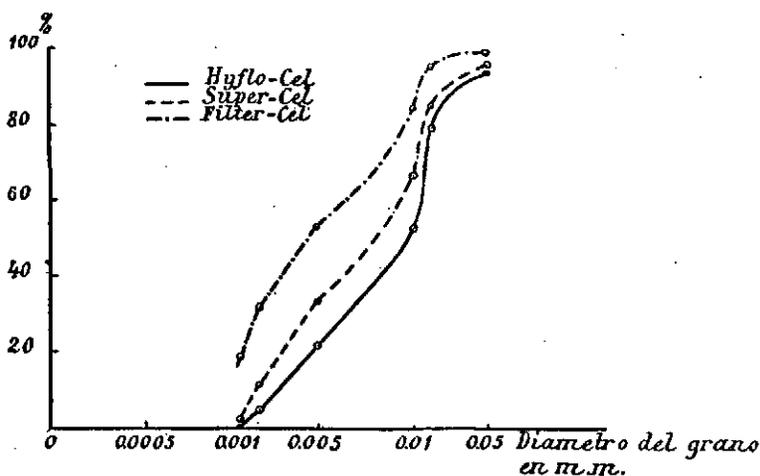


Fig. 8.—Tamaño y distribución del grano de algunas clases de kieselgur americanos.

Aun cuando en muchas aplicaciones del kieselgur no tiene importancia el tamaño de la partícula, en los agentes filtrantes es de verdadero interés el tamaño y su proporción.

D) Porosidad

El hecho de que las diatomeas encierren microscópicos huecos llenos de aire explica la extraordinaria ligereza del kieselgur y su porosidad, base fundamental de sus aplicaciones como medio filtrante. Ello también explica la diferencia tan notable entre la densidad real y aparente, que nos permite calcular el volumen de los poros.

En el valor de la porosidad contribuyen realmente dos valores, a saber: el volumen de los diminutos huecos formados por los caparazones de las diatomeas individuales y el volumen existente entre dichos caparazones originado por la aglomeración de los mismos. Así pues, el kieselgur es una formación de tipo esponjoso finamente dividida en la cual los

tabiques de separación entre los poros constituyen un esqueleto de naturaleza silíceo.

Realmente se alcanzan grandes valores en la porosidad sólo cuando las diatomeas están enteras, sin fragmentación, y además no están obstruidos los diminutos huecos del kieselgur por impurezas de cualquier tipo.

En la tabla que sigue se expresan algunos datos de porosidad de varias muestras de kieselgur comerciales.

TABLA VI

Kieselgur	Porosidad %
Hyflo Cel	84,13
Super Cel	81,85
Filter Cel	82,86

E) Adsorción

Se ha creído corrientemente que el kieselgur era un medio adsorbente de importancia. Sin embargo se sabe que la capacidad de adsorción del kieselgur es muy pequeña en comparación con el carbón activo y similares que son adsorbentes típicos.

SABALITSCHKA y ERDMANN (27) dan las siguientes cifras para la adsorción del yodo y azul de metileno sobre el carbón activo y el kieselgur:

TABLA VII

Adsorbente	Azul de metileno absorbido en %	Yodo absorbido en %
Kieselgur	6,3	2,0
Carbón de tilo	56,3	40,0
Carbón de haya	56,3	41,0
Carbón de huesos	100,0	44,0
Carbón animal	100,0	—

Para esta determinación se tratan 10 ml de solución al 1 % de azul de metileno *BASF* con 2 grs de kieselgur y se deja durante cinco días agitando de vez en cuando. Transcurrido ese tiempo se filtra y se determina en el filtrado el contenido de azul de metileno (28).

Se ha comprobado que algunas veces, sin embargo, la adsorción por kieselgur puede adquirir valores de cierta importancia para las disoluciones

(27) *Z. angew. Chem.*: 38, 568 (1925); *Pharm. Zeitung.*: 71, 374 (1925).

(28) PRLEK y GARUTI: *Bl. Soc. vaudoise Sciennes nat.*, 1, 431 (1907); KRACZIL: *Untersuchung und Bewertung technischer Adsorptionsstoffe*, Leipzig, 1931.

nes acuosas de ciertas sustancias; pero estas mismas sustancias disueltas en alcohol a concentraciones del 10 ó 30 % son adsorbidas en proporción muy escasa. Como en numerosos productos farmacéuticos, como las tinturas, extractos, etc., en vinos, cervezas, licores y bebidas análogas son realmente disoluciones alcohólicas fuertes, quiere decirse con seguridad que la adsorción de estas disoluciones por el kieselgur se puede despreciar prácticamente.

La misma opinión sostiene KRAMER (29) al decir que la práctica muestra que la verdadera adsorción sólo en clases especiales de kieselgur alcanza valores de alguna importancia.

Como en la filtración sólo interesa separar las partículas suspendidas en el líquido, sin influir en su composición ni contaminarla, ha de considerarse como una verdadera suerte que la adsorción por el kieselgur sea de tan escaso valor.

Estudios recientes demuestran que la capacidad de adsorción del kieselgur, siendo muy pequeña, disminuye aún más al aumentar su pureza. También la adsorción por el kieselgur es inversamente proporcional a la capacidad de filtración.

BRIEGHEL-MULLER (30) ha realizado un estudio acerca de la adsorción de varias sustancias por el kieselgur y su comparación con adsorbentes típicos. En la tabla VIII que sigue se expresan algunos datos:

TABLA VIII

Absorbente	Cantidad absorbida en %			
	Azul de Metileno	Rojo Congo	Almáciga	Lecitina
Speedex	6,5	12,5	—	—
Hyflo	9,5	12,5	20	21
80 S	3,1	7,0	—	9,0
Supercel	26,5	11,0	33	—
Superaid	100	39,0	—	—
Filter Cel	99	9,1	35	15,0
Caolin	49	9,2	25	3,0
Norit	100	—	97	—
Carbón de huesos	81	—	94	—

La adsorción de azul de metileno es mínima para las clases de kieselgur más puras y de mayor capacidad de filtración, pero esto último no debe considerarse al pie de la letra para enjuiciar la capacidad de filtra-

(29) W. KRAMER: *Neuere Methoden der Feinfiltration*. Dechema-Monographien. Band, 19.

(30) *Kolloid Z.* 99, 293 (1942).

ción de un kieselgur por su comportamiento frente al azul de metileno. La adsorción de rojo congo parece estar en relación con la superficie activa. La adsorción de almáciga por el kieselgur es bastante escasa, siendo mucho mayor para el carbón. Para la lecitina parece ser algo mayor la adsorción por el kieselgur, pero las cantidades adsorbidas son en ambos casos más bien pequeñas.

En resumen, puede decirse, que de las investigaciones realizadas se deduce que no puede esperarse una acción de adsorción importante del kieselgur cuando se usa como agente filtrante, siendo despreciable la adsorción sobre todo, al emplearlo como clarificante en la industria azucarera.

CAPÍTULO II

CARACTERES FÍSICOS Y QUÍMICOS DEL KIESELGUR

I.—ANÁLISIS QUÍMICO

El análisis químico del kieselgur consiste no solamente en averiguar su composición elemental, sino también la determinación de impurezas naturales o de aquellas introducidas en el material durante el proceso de purificación o activación. También se utiliza para discernir si el kieselgur cumple o no con las condiciones óptimas para su aplicación a un proceso industrial determinado, aún cuando el informe definitivo sólo tiene valor después de los ensayos físicos correspondientes.

A) *Determinación de sílice*

El fundamento del método consiste en fundir el kieselgur con carbonato sódico; el silicato formado que es soluble se disuelve en ácido clorhídrico diluído y la disolución se evapora a sequedad para separar la sílice por deshidratación. El residuo seco se trata con ácido clorhídrico concentrado para disolver los óxidos y las sales básicas y se separa la sílice por filtración. Se hace una segunda recuperación de sílice y los dos precipitados se calcinan en un crisol de platino y se pesan. La sílice se volatiliza entonces al estado de tetrafluoruro de silicio por tratamiento con ácido fluorhídrico y sulfúrico. El exceso de ácido se elimina por evaporación y el residuo se calcina para formar los óxidos. La pérdida de peso del precipitado representa la sílice pura.

Procedimiento: En un crisol de platino perfectamente limpio, calcinado y tarado, de 20-25 ml de capacidad se pesan 0,5 grs de kiesélgur previamente desecado a 110°, y se le añade carbonato sódico seco en una cantidad seis veces mayor. Se mezcla el contenido del crisol con una espátula de platino, se tapa con tapadera de platino y se calienta quince minutos con un mechero Bunsen con moderación, y después cinco minutos con un Teclu. En caso de que el contenido del crisol no esté fundido completamente, sino solamente aglomerado, debe añadirse más carbonato sódico y se vuelve a calentar con un Teclu primero suavemente cinco minutos y después diez minutos con llama fuerte. Puede notarse que la reacción (formación de silicato alcalino y aluminato) ha terminado, por la desaparición del desprendimiento de CO_2 . Para comprobar ésto se levanta un poco la tapadera de platino con unas pinzas de níquel con puntas de platino, mientras el crisol se sigue calentando para convencerse fácilmente de la posible existencia de burbujas que se desprenden de su fondo.

Terminada la reacción se deja enfriar el crisol. Si el kiesélgur contiene indicios de manganeso la masa solidificada aparecerá de color azulado o verdoso, y en presencia de mucho hierro e indicios de manganeso es más bien verde. Una vez frío, el crisol invertido se golpea suavemente sobre una cápsula de porcelana de 300 ml con lo que generalmente la masa aglomerada cae; la pequeña cantidad de sólido adherido al crisol y a la tapadera se disuelve en agua y se añade a la solución principal. Se añaden a la cápsula, teniéndola tapada, 100 ml de agua y 25 ml de ácido clorhídrico concentrado. Si la masa sólida no se separa fácilmente del crisol se pone éste dentro de la cápsula y se añade el ácido como se ha indicado. Cuando la masa fundida se ha separado del crisol, se levanta con cuidado la tapadera o vidrio de reloj que cubría la cápsula y se lava. El crisol se levanta sobre el líquido con una varilla de vidrio y se lava bien por dentro y por fuera.

La cápsula se coloca en un baño de maría y se evapora su contenido hasta *sequedad completa*, lo que necesita de seis a diez horas (esto tiene por objeto hacer insoluble el ácido silícico, pues sólo el ácido silícico completamente deshidratado es insoluble en agua con ácido clorhídrico). Se añaden al residuo 5 ml de ácido clorhídrico concentrado para disolver los óxidos y las sales básicas y se agita la masa pastosa. Tan pronto como se han disuelto los óxidos, se añade un poco de agua de un frasco lavador y se continúa agitando. Después se añaden unos 100 ml de agua, se calienta la disolución justamente hasta ebullición, se separa por filtración la sílice y se lava cinco o seis veces con ácido clorhídrico diluído caliente (una parte de ácido por diez de agua) y después cuatro o cin-

co veces con agua hasta que se haya eliminado el ión cloruro. Se evapora el líquido filtrado a sequedad y se procede como antes para recuperar la pequeña cantidad de sílice que ha quedado en la disolución. Se filtra a través de un filtro distinto. Se trasladan los dos precipitados a un crisol de platino, se quema el filtro cuidadosamente, se añade una gota de ácido sulfúrico concentrado, se evapora a sequedad y se calienta el crisol tapado hasta la temperatura máxima de un Teclu durante treinta minutos (hasta que la sílice no esté completamente blanca no puede calcinarse fuertemente con el crisol tapado). Después de frío en el desecador se pesa el crisol con su contenido; se repite la calcinación por períodos de quince minutos hasta peso constante, que llamaremos pesada A.

La sílice es siempre impura y contiene, sobre todo, óxido férrico, alúmina, algo de arcilla y algunas veces indicios de dióxido de titanio y óxidos de manganeso, puesto que hay que suponer que los álcalis han sido eliminados completamente con los lavados. La separación de la sílice de las impurezas citadas se verifica de la forma siguiente: la sílice que está en el crisol de platino se humedece cuidadosamente con 2 á 3 ml de agua, se añaden 4 á 6 gotas de ácido sulfúrico concentrado y se llena hasta dos tercios de la altura del crisol con ácido fluorhídrico concentrado (40 % HF). El contenido del crisol se evapora en baño de maría, y el ácido sulfúrico que queda se evapora completamente sobre una pequeña llama, colocando aquel sobre una tela metálica con amianto. El residuo del crisol se calienta y calcina finalmente con cuidado para descomponer los sulfatos formados; si el residuo es abundante debe tenerse especial cuidado ya que el desprendimiento de vapor de anhídrido sulfúrico demasiado rápido puede arrastrar parte del contenido. Cuando ha cesado el desprendimiento se tapa el crisol y se calcina cinco minutos con el soplete. Después de frío se pesa (pesada B).

La diferencia entre las pesadas A y B será la cantidad total exacta de sílice.

B) Hierro y aluminio

Para la determinación de hierro y aluminio se utilizan las disoluciones reunidas anteriormente, es decir, el filtrado de la separación de la sílice más la disolución del residuo del crisol, que contienen todos los componentes metálicos que impurifican el kieselgur, entre ellos principalmente el calcio y magnesio.

Cuando se trata de realizar análisis de un kieselgur natural bastante puro o de un calcinado de los usados en filtración, la cantidad presente de hierro y aluminio y otras impurezas es tan pequeña, que resulta con-

veniente desechar las disoluciones resultantes procedentes de la determinación de sílice, y operar desde un principio tratando una mayor cantidad de muestra de kieselgur.

En este caso se tratan 2 grs de kieselgur con ácido fluorhídrico en vasija de platino siguiendo las normas conocidas, y el residuo insoluble se disuelve en ácido clorhídrico; si quedara algo sin disolver se funde con carbonato sódico, disolviendo el producto fundido en ácido clorhídrico, cuya disolución se une a la disolución clorhídrica anterior.

Si los líquidos anteriores contienen cuando menos 10 ml de ácido clorhídrico concentrado, se añaden 5 grs de cloruro amónico con el fin de tener presente suficiente ión amonio para evitar la precipitación del hidróxido magnésico. Una vez disuelto (el volumen de líquidos será de 150-200 ml) se calienta la disolución y se añade gota a gota y agitando hidróxido amónico concentrado hasta que no precipite más, y después un ligero exceso de dicho reactivo.

Se hierve la disolución un minuto o dos y se deja en reposo diez o veinte minutos hasta que los hidróxidos coagulan, pero no se debe dejar más tiempo. Los vapores deben tener olor amoniacal pero no muy intenso. El precipitado contiene los hidróxidos de hierro y de aluminio y siempre un poco de calcio y magnesio al estado de hidróxidos y carbonatos. Por ello la precipitación hay que repetirla por lo menos una vez para que el precipitado resulte más puro.

Se filtra a través de un papel de filtro sobre un vaso de 500 ml y se lava cuatro o cinco veces con nitrato amónico caliente al 1 %. Se coloca el vaso primitivo debajo del embudo y se disuelve el precipitado haciendo gotear cuidadosamente alrededor del borde del filtro, ácido clorhídrico diluido al 1 %, y después con agua. Se diluye el líquido filtrado si es necesario hasta 75 ml y se hace la segunda precipitación de los hidróxidos como antes. Se debe tener cuidado en no utilizar un gran exceso de amoníaco. Se filtra a través del mismo filtro que se empleó en la primera precipitación y se dejan caer el líquido filtrado y el de lavado en el mismo vaso que contiene el primer filtrado.

El líquido filtrado contiene el calcio y magnesio al estado de cloruros, por ello se utilizará posteriormente para su determinación.

Se lava a continuación el precipitado de los hidróxidos ya purificados con disolución de nitrato amónico al 1 % durante siete u ocho veces. Se arrastra el precipitado al vaso usado anteriormente en la precipitación (que contiene restos de precipitado) perforando el filtro con una varilla y ayudándose con el frasco lavador. Los últimos indicios de precipitado se quitan del filtro valiéndose de un chorro fino de *ácido sulfúrico* diluido y caliente, lavando después con agua. La disolución sulfúrica a la que

se añade todavía el ácido sulfúrico necesario para que todo el precipitado se disuelva, se tapa con un pequeño vidrio de reloj y se hierve durante media hora con una llama pequeña. Es absolutamente necesario emplear este tiempo pues el hidróxido de aluminio se disuelve muy lentamente en ácido sulfúrico diluido, sobre todo si el precipitado ha envejecido por dejarle algún tiempo en el filtro. Se lava el vidrio de reloj y la disolución se lleva a un matraz aforado de 200 ml donde se completa hasta el enrase con agua después de añadir las aguas de lavado de vaso y embudo empleados.

Se toman a continuación 100 ml de la disolución contenida en el matraz aforado y se diluyen con agua hasta unos 300 ml.; se añaden 2 grs de cloruro amónico sólido y después que se ha disuelto por agitación, se calienta suavemente hasta ebullición y se precipita con amoníaco concentrado, gota a gota y agitando hasta un ligero exceso. Después de un minuto de ebullición se filtra. Los indicios de precipitado que quedan en el vaso y que no se han podido arrastrar se quitan con un trocito de filtro húmedo y se ponen en el filtro. El filtro con el precipitado se coloca húmedo en un crisol de platino tarado, se tapa y se seca con una llama muy pequeña, y después se calcina. Tan pronto como en el crisol no se observa ninguna partícula de carbón, se eleva la temperatura hasta que el crisol esté al rojo débil. Después de una hora de débil enrojecimiento se calcina con un buen soplete durante otra hora. Si hay poca alúmina pero mucho hierro se alcanza el peso constante sólo con unos pocos minutos de soplete.

Multiplicando el peso del contenido del crisol por 2 tendremos la cantidad total de sesquióxidos de aluminio y hierro.

La determinación del hierro total se funda en reducir con cinc metálico la disolución sulfúrica y después valorar con permanganato potásico. Se opera de la manera siguiente: Los 100 ml de la disolución sulfúrica contenida en el matraz aforado anterior se pasan a un erlenmeyer y se le añaden 10 grs de cinc purísimo y granulado, y 10 á 20 gotas de ácido sulfúrico concentrado. El erlenmeyer se tapa con un tapón de goma provisto de una válvula de Bunsen (*) y se deja aparte durante 45 minutos, agitando durante 2 ó 4 veces el contenido del erlenmeyer. Al cabo de este tiempo la reducción del hierro férrico debe haber sido completa. La disolución reducida se filtra por un embudo con lana de vidrio a un erlenmeyer del mismo tamaño, y se lavan los restos del erlenmeyer primitivo que se pa-

(*) La válvula de Bunsen se instala de la siguiente manera: se adapta al tapón de goma un tubo de vidrio que se une a una varilla de vidrio mediante un trozo de tubo de goma. En ésta se hace con un cuchillo afilado un corte de unos 5 mm de longitud. Con este sencillo mecanismo se permite el desprendimiento de los gases que se originan en la reacción, pero se impide que penetre el aire atmosférico.

san también a través de la lana de vidrio citada. El cinc sobrante debe quedar retenido en el primitivo erlenmeyer y no pasar a la lana de vidrio, y se trata después de lavado con nueva cantidad de agua con unas gotas de ácido sulfúrico, se agita un poco y después de breve reacción se filtra por la lana de vidrio; por último se lavan otra vez erlenmeyer y lana de vidrio. La disolución contiene entonces todo el hierro divalente se valora enseguida con disolución de permanganato potásico 0,1 n. La bureta con esta disolución debe estar ya preparada para no perder tiempo. Como en esta determinación se utilizaron sólo 100 ml de la disolución primitiva correspondientes a la mitad de la muestra de kieselgur pesado, el resultado obtenido en hierro habrá que multiplicarlo por 2.

Restando ahora el peso de los sesquióxidos de hierro y aluminio hallados anteriormente, del sesquióxido de hierro determinado ahora, tendremos el peso de sesquióxido de aluminio.

C) *Calcio y magnesio*

La disolución amoniaca procedente de la precipitación de los hidróxidos de hierro y aluminio con amoníaco, contiene el calcio y magnesio al estado de cloruros. Se calienta hasta ebullición la disolución amoniaca, y cuando empiezan a desprenderse burbujas se añade 1,5 grs de oxalato amónico sólido. Después que el oxalato se ha disuelto agitando se deja enfriar el líquido, filtrándose después a través de un filtro lo más compacto posible. El precipitado de oxalato cálcico no debe sin embargo pasarse al filtro, de forma que lo que realmente se hace es decantar el líquido. Después de esta operación se coloca el vaso con el precipitado debajo del embudo y las porciones de precipitado que hayan quedado en el filtro se arrastran con ácido clorhídrico diluido caliente (de un frasco lavador), y finalmente el filtro se lava con agua. Al contenido del vaso se le adiciona la cantidad necesaria de ácido clorhídrico diluido (1 parte de ácido en 5 de agua) para que el precipitado vuelva a disolverse y volver a repetir la precipitación. En general esto se hace solamente cuando la cantidad de magnesio es grande o cuando se desconoce el valor de su contenido. Si la relación óxido de magnesio a óxido de calcio es pequeña, el precipitado de oxalato cálcico estará exento de magnesio. Después de añadir unos 2 grs de cloruro amónico y 1 á 2 gotas de disolución de oxalato amónico se diluye hasta unos 200 ml y se calienta a ebullición añadiendo en este momento con cuidado amoníaco diluido (1 de amoníaco concentrado en 10 de agua) hasta que la disolución sea ligeramente alcalina. Se deja enfriar en reposo durante una hora, comprobándose que se ha precipitado todo el calcio añadiendo unas gotas

de disolución de oxalato amónico, y después se filtra. Las porciones de precipitado que quedan en el vaso se recogen con un trocito de papel de filtro humedecido. Se lava el precipitado con disolución de oxalato amónico al 1 %. El filtro todavía húmedo se coloca en crisol de platino, cuarzo o porcelana, se seca, incinera y calcina con soplete durante diez minutos, al cabo de los cuales es completa la descomposición del oxalato cálcico; después de frío se pesa el óxido cálcico formado. El oxalato cálcico se descompone primero en carbonato cálcico y después en óxido cálcico al elevar la temperatura.

Para la determinación del magnesio utilizamos los dos filtrados (o uno, si no hicimos reprecipitación) reunidos de la precipitación anterior con oxalato amónico. Hay que tener en cuenta que la presencia en estos líquidos de ión oxalato y grandes cantidades de sales amónicas hace que los resultados para el magnesio sean altos cuando se precipita al estado de fosfato amónico magnésico. Este error se puede evitar bien por una doble precipitación o eliminando las sales incompatibles. Los iones oxalato y amonio se pueden eliminar por oxidación en la disolución mediante los ácidos nítrico y clorhídrico, que descomponen a los primeros en dióxido de carbono y agua y a los segundos en óxido nitroso, agua, nitrógeno, etc. Puesto que existe ya en considerable cantidad el ión cloruro, solamente se ha de añadir ácido nítrico, antes de que la disolución se evapore a sequedad. Si el ión oxalato no se elimina se ha de tener presente que su presencia retrasa mucho la precipitación del magnesio y se requiere más fosfato para hacerla completa.

A los líquidos de filtración y lavado procedentes de la eliminación del calcio colocados en un vaso de 500 ml se añaden 50 ml de ácido nítrico concentrado y se evapora cuidadosamente a sequedad. Si la operación se ha realizado bien, sólo quedará un pequeño residuo de sales de magnesio. Si hay un residuo grande de sales, se añaden 25-30 ml de agua, 50 ml de ácido nítrico concentrado, 15 ml de ácido clorhídrico concentrado y se repite la evaporación. Se humedece el residuo nuevamente con 2-3 ml de ácido clorhídrico concentrado y 20 ml de agua para disolver el precipitado, calentando todo durante unos minutos hasta que la disolución sea completa (puede quedar un pequeño residuo de sílice insoluble resultado de la acción de las distintas disoluciones empleadas sobre las vasijas de vidrio). Se filtra sobre un vaso de 250 ml, se lava el residuo y se añaden al líquido filtrado 5-8 ml de ácido clorhídrico concentrado. Se diluye la disolución hasta 125-150 ml y se le añaden 1,5 grs de fosfato de hidrógeno diamónico disuelto en poca agua; se enfría el líquido en agua con hielo y mientras se agita constantemente, se añade con mucha lentitud amoníaco concentrado hasta que la disolución sea



alcalina con el rojo de metilo. Se agita durante unos minutos y se añaden 5-10 ml más de hidróxido amónico. Se continúa agitando unos minutos más y se deja la disolución fría en reposo durante unas cuatro horas o mejor durante la noche. Se filtra a través de un crisol de Gooch, se lava el precipitado con amoníaco diluído (1:20), se deseca en la estufa o sobre una llama muy pequeña y se calcina a 900° hasta peso constante. Se pesa al estado de pirofosfato magnésico, $Mg_2P_2O_7$, y se calcula el tanto por ciento de óxido de magnesio.

Un método muy rápido y preciso para determinar calcio y magnesio consiste en la valoración directa de estos cationes con *complexona III* (31).

D) Dióxido de carbono

El dióxido de carbono se encuentra en el kieselgur siempre al estado de carbonato de calcio o magnesio, pero sólo en el kieselgur natural o sea en el mineral crudo. En el producto calcinado para su uso como agente filtrante es de suponer que está ausente, ya que la calcinación se ha realizado al menos a una temperatura de 900°, a la cual dichos carbonatos se descomponen.

En algunas aplicaciones del kieselgur natural interesa sobre todo el contenido en carbonato de calcio, y un método rápido consiste en tratar una muestra de kieselgur de unos 5 grs, previamente desecada, con ácido clorhídrico en un aparato especial. El dióxido de carbono desprendido después de purificado se absorbe mediante un reactivo conveniente en un recipiente de absorción. El aumento del peso del tubo indica la cantidad de dióxido de carbono de la muestra, la cual se refiere a carbonato de calcio. Detalles del método pueden encontrarse en la obra de WILLARD y FURMAN (32). Un método rápido y preciso debido a HUTCHINSON y MAC LENNAN (33) es también aplicable para esta determinación.

E) Cobre y manganeso

Resulta importante la determinación de cobre y manganeso que el kieselgur contiene algunas veces aunque en cantidad muy pequeña. Para la determinación del cobre se calientan 5 grs de la muestra en baño de arena durante cinco minutos con 20 ml de ácido nítrico concentrado; y

(31) SCHWARZENBACH y BIRDERMANN: *Helv. Chim. Acta*, 28, 811 (1946); 31, 459 (1948) y *Chimia* (Suiza), 2, 56 (1948); CHENG, KURTZ y BRAY: *Anal. Chem.*, 24, 1640 (1953); BANEWICZ y KENNER: *Anal. Chem.*, 24, 1186 (1952).

(32) WILLARD y FURMAN: *Análisis Químico Cuantitativo*. Marín, Barcelona (1948).

(33) Descrito en la obra *Soil and plant analysis*; C. S. PIPER, Interscience Publishers, Inc., New York, 1950.

después se añaden lentamente 15 ml de ácido sulfúrico al 50%, calentando hasta que se haya expulsado todo el ácido nítrico. Se añaden al residuo, después de frío, 40 ml de agua y la disolución se filtra a través de un crisol de Gooch preparado con asbesto. La concentración del ácido sulfúrico en el filtrado se lleva hasta un valor del 10-15 % en volumen, añadiendo ácido concentrado; se hierve la disolución y se pasa sulfuro de hidrógeno durante cinco minutos. Se añaden entonces 0,3 ml de ácido nítrico concentrado ($d=1,4$) y se continúa pasando entonces sulfuro de hidrógeno hasta que se enfríe el líquido.

La filtración se realiza a través de un filtro de cenizas conocidas. El precipitado se lava con ácido acético al 3 % saturado con ácido sulfhídrico, debiendo cubrirse el embudo durante la filtración con un vidrio de reloj. Se calcinan el precipitado y papel de filtro en un crisol de porcelana, y se tratan las cenizas con un poco de ácido nítrico; se evapora a sequedad con mucho cuidado y el residuo se trata con 8 ml de disolución amoniacal al 10 %, 35 ml de agua, y 10 ml de disolución de dietilditio-carbamato de sodio al 0,1 %. El color azul resultante se compara colorimétricamente, con el color resultante de tratar de la misma forma en otro crisol una disolución de sulfato de cobre que contiene 0,1 mgr de CuSO_4 por mililitro.

Determinación del manganeso: 5 grs de la muestra se hierven con 25 ml de ácido nítrico concentrado ($d=1,4$) durante cinco minutos, y se evapora a sequedad en baño de maría. El residuo se trata con 40 ml de agua y se filtra a través de un crisol de Gooch con asbesto. Se añade al filtrado 1,5 ml (o más si fuese necesario) de disolución de nitrato de plata al 10 % para eliminar el ión cloro; se añade también pulpa de papel de filtro, se hierve la muestra y se filtra. El filtrado se completa hasta 100 ml, y se colocan 20 ml de esta disolución en un crisol de porcelana; se añaden 5 ml de ácido nítrico ($d=1,2$), 0,5 ml de ácido sulfúrico concentrado, y después 0,5 grs de persulfato potásico. El crisol se cubre con un vidrio de reloj y se calienta durante diez minutos en baño de maría. El color rojo que resulta se compara colorimétricamente con el de una disolución de permanganato potásico de la siguiente manera: A 25 ml de agua destilada colocada en un crisol se le añaden con una pipeta y gota a gota, disolución de permanganato hasta que el color sea igual al de la muestra problema. Generalmente el contenido en manganeso varía desde cantidades indeterminables hasta un 0,08 %; cuando su contenido excede del 0,02 % resulta prohibitivo el uso del kieselgur como carga para productos de caucho y derivados. No se tiene noticia de que un alto contenido en hierro lleve anejo un aumento de la cantidad de manganeso.

El contenido en cobre es todavía más bajo y del orden del 0,0015 al 0,0005 %.

Los métodos de análisis señalados para cobre y manganeso son de utilidad para discernir en muchos casos la conducta del kieselgur en ciertas aplicaciones (34).

En general la investigación de metales y aniones deberá realizarse siguiendo las normas clásicas de análisis cualitativo y cuantitativo si se sospecha que puedan estar presentes, pues en los métodos señalados sólo se han considerado los elementos que más comúnmente acompañan al kieselgur.

F) *Humedad y pérdida por calcinación*

La humedad se determina desecando a 110° C durante 3 horas una muestra de 5 grs de kieselgur o hasta peso constante.

Para determinar la pérdida por calcinación se debe partir de una muestra previamente desecada como anteriormente, que se calcina a 900-1000° hasta peso constante. La pérdida de peso obtenida corresponde a los siguientes valores: (a) agua combinada químicamente o tan fuertemente adsorbida que no se pierde a 110°; (b) dióxido de carbono procedente de la descomposición de los carbonato de calcio o magnesio; (c) combustión de la materia orgánica.

Generalmente sólo hay pérdida por calcinación apreciable en el kieselgur natural, pues el material refinado para su uso como agente filtrante ha sido previamente calcinado en el tratamiento industrial.

G) *Sustancias solubles en agua*

Se determinan hirviendo el kieselgur con agua destilada, y evaporando a sequedad el líquido filtrado. El peso de este residuo seco recibe también el nombre de «contenido en cenizas».

La presencia de materias extrañas solubles en agua, en el kieselgur activado para filtración, se debe principalmente a los residuos de refinación del mineral natural, para lo cual muchas veces se calcina con ciertas sales alcalinas. Generalmente estas impurezas solubles corresponden a óxido de calcio, sulfato de aluminio, silicatos de sodio y calcio, cloruros de sodio y calcio, etc.

(34) (J. R. Scott: *Jour. Rubler Research*, 14, 11-25 (1945).

H) *Acido libre*

El kieselgur que ha sido tratado con ácido con motivo de un proceso de refinación, o por haberse utilizado en filtraciones de disoluciones ácidas retiene siempre vestigios de ácido, generalmente clorhídrico o sulfúrico, que no se eliminan ni con lavados frecuentes con agua.

Se determinan calentando 1 gr de kieselgur con 100 ml de agua, hirviéndose la suspensión durante diez minutos. En una parte del filtrado se determina el pH, y si éste es menor que 7, lo que indica generalmente la presencia de un ácido (clorhídrico o sulfúrico), se valora cuantitativamente con hidróxido sódico 0,1 n.

El resultado se expresa en %.

I) *Impurezas solubles en ácidos*

El kieselgur previamente desecado para eliminar el agua absorbida se hierve con una cantidad 20 veces mayor de HCl 1:1 (5n.) durante una hora y reponiendo el ácido de vez en cuando; se filtra, se lava hasta que el filtrado no de reacción de cloruros, y se deseca en la estufa, calcinándose después en un crisol tarado juntamente con el filtro, siguiendo las instrucciones ordinarias. A partir del peso hallado se calcula el porcentaje de materia insoluble. La desecación en la estufa no elimina completamente el ácido fuertemente absorbido por el kieselgur, por lo que se recomienda calcinar.

En el filtrado donde se encuentran las materias solubles, se investigan los sesquióxidos, calcio, magnesio, etc., que nos informan del contenido en cenizas del kieselgur o materia soluble en agua y de la materia soluble en ácido, lo que habrá que tener en cuenta por si interesara desglosar ambos valores.

En el kieselgur natural, las impurezas más corrientes solubles en ácidos son, los carbonatos de calcio y magnesio, óxido de hierro y alúmina.

En los agentes filtrantes generalmente han sido eliminados los dos primeros componentes, e interesa más bien la determinación del hierro y aluminio que pueden disolverse en las condiciones citadas.

A continuación se expone en la tabla IX la forma corriente de expresar los resultados.

TABLA IX

COMPORTAMIENTO DEL KIESELGUR FRENTE AL ÁCIDO CLORHÍDRICO

	Hyflo Supercel %	Standard Supercel %	Kieselgur alemán 70-701 %
Insoluble en HCl 1:1	98,70	97,11	98,66
Ac. silíceo soluble en HCl 1:1	0,13	0,27	0,064
Fe ₂ O ₃ soluble en HCl 1:1	0,23 (*)	0,54 (*)	0,095
Al ₂ O ₃ soluble en HCl 1:1	—	—	0,17

Como se deduce de la tabla anterior, un buen kieselgur debe tener un porcentaje de extracto ácido muy pequeño y por tanto una elevada proporción de materia insoluble. Hay que hacer constar, sin embargo, que esta materia insoluble debe ser sílice de diatomeas, y no de otro origen, como por ejemplo arena.

Como es lógico en el kieselgur natural el extracto ácido es más elevado que en los agentes filtrantes, pues al haber sido éstos refinados por calcinación se han eliminado muchas sustancias solubles, como carbonatos, etc. y además se han insolubilizado en gran parte los sesquióxidos.

Por ello hay que tener en cuenta que la cantidad *total* de sesquióxidos es superior a la encontrada en el extracto ácido con HCl 1:1 en el kieselgur calcinado, ya que la calcinación insolubiliza a aquellos en elevada proporción.

TABLA X

	Hyflo Supercel %	Standard Supercel %
Oxido de hierro <i>total</i>	0,97	0,89
Oxido de aluminio <i>total</i>	3,03	3,06

J) *Arena*

Se leviga con agua una cantidad de kieselgur previamente pesada, colocándola en una probeta. Se agita violentamente durante unos minutos para separar las partículas aglomeradas. Se deja sedimentar un poco y se separa con una pipeta la suspensión de kieselgur que no se ha sedi-

(*) En estos datos está incluido también el Al₂O₃.

mentado. Se añade más agua, se vuelve a agitar y se repite la operación hasta que el agua que sobrenada al sedimento sea completamente clara. El sedimento que queda se pasa con el frasco lavador a un mortero y se tritura para deshacer las partículas que contienen aglomeradas, se leviga en el mismo mortero y se decanta la suspensión una vez más, si fuese necesario. El residuo formado por arena se deseca en baño de maría y se pesa.

K) *Materia orgánica*

La determinación de materia orgánica se realiza de una manera convencional, y el método consiste en comparar el color que toma una disolución de hidróxido sódico al 3 % cuando se agita con kieselgur; según el contenido en impurezas orgánicas el color varía desde el amarillo claro hasta el pardo oscuro, siendo la intensidad del color proporcional a su contenido.

Se agitan 0,5 grs de kieselgur con 15 ml de hidróxido sódico al 3 % y se deja reposar durante 24 horas agitando de vez en cuando. Se filtra y del color de la disolución se deduce el contenido en materia orgánica por comparación con muestras testigos.

Cuando la materia orgánica está ausente, la disolución es incolora, y así debe suceder con el kieselgur refinado.

2.—CARACTERES FÍSICOS

El examen y valoración del kieselgur se ha de extender no solamente a la determinación química de impurezas y agregados, sino también a la determinación de sus propiedades físicas.

A) *Examen microscópico*

La presencia de diatomeas en un material de origen dudoso puede ser determinada solamente por examen microscópico. Ya se ha dicho que muchas formas pueden identificarse con un aumento de sólo 200 diámetros.

Basándose en el examen microscópico se pueden hacer más deducciones acerca de la mejor aplicación del kieselgur. Además revela la presencia de fragmentación en las diatomeas y el origen de una clase determinada de kieselgur, siempre que éste conste de una sola clase de diatomeas, o al menos que una clase sea la predominante. También ciertas im-



UNIVERSIDAD DE MURCIA
FACULTAD DE VETERINARIA
BIBLIOTECA



purezas mecánicas como la arena quedan reveladas con el examen microscópico.

Un método sencillo de preparar las muestras para microexamen consiste en suspender en agua una pequeña cantidad de kieselgur pulverizado en un tubo de ensayo y agitar violentamente durante unos minutos para desintegrar las partículas aglomeradas y liberar las diatomeas. Se deja sedimentar la suspensión unos minutos. Con una pipeta se toma una gota de suspensión, se coloca en el portaobjetos y se evapora suavemente el agua. El residuo seco se monta con bálsamo de Canadá.

Para un estudio de más precisión se procede de la siguiente forma (35): Una pequeña cantidad de kieselgur (aproximadamente la que puede tomarse con la punta de un cuchillo) se coloca en un vaso de precipitados y se le añade una pequeña cantidad de disolución de carbonato sódico al 15 %. Se hierve durante 10 á 15 minutos para separar las diatomeas de los gránulos aglomerados por la arcilla, se filtra y se lava con agua. Seguidamente se pasa la sustancia a un vaso de precipitados y se trata con una pequeña cantidad de ácido nítrico al 50 % y después con unos cristales de dicromato potásico para oxidar la materia orgánica. La mezcla se calienta a ebullición durante 10-15 minutos, se filtra y se lava hasta que el líquido filtre transparente. El kieselgur preparado de esta forma se pasa a un tubo de ensayo con agua, se agita fuertemente y se deja sedimentar durante 2-3 minutos. Con una pipeta se toma una gota de la suspensión turbia y se coloca sobre el portaobjetos donde se evapora el agua y ya queda la muestra en condiciones de añadirle el bálsamo de Canadá.

En el examen microscópico debe orientarse la atención en los siguientes puntos: (a) la cantidad de impurezas presentes; (b) la proporción de diatomeas grandes y pequeñas; (c) el porcentaje de fragmentos de diatomeas; (d) tamaño máximo y mínimo de las diatomeas; (e) uniformidad de tamaño y forma de las diatomeas.

B) Color

El color del kieselgur está relacionado con la cantidad y clase de impurezas, sobre todo hierro y materia orgánica, aunque de dicha relación no se pueden sacar más que conclusiones aproximadas.

El kieselgur para uso como filtrante debe ser de color blanco puro; así como cuando se haya de emplear como pigmento blanco.

Para poder comparar varias muestras de kieselgur por su color, se ex-

(35) EARDLEY-WILMOT: *Diatomite; Its occurrence, preparation and uses*. Dpt. Mines, Canadá, Publ., 691 (1928).

tienden las muestras sobre un papel satinado azul oscuro, bastando esta apreciación visual en casi todos los casos.

C) Densidad verdadera

Puede definirse la densidad o peso específico verdadero como el peso de 1 ml de kieselgur en el que se han eliminado los poros. La técnica a seguir para su determinación consiste en el método picnométrico corriente utilizando agua destilada. Para desalojar por completo el aire encerrado en los poros es conveniente calentar el picnómetro, después de añadir agua al kieselgur pesado, en baño de maría durante una a dos horas, y sólo entonces se enrasa el picnómetro. La densidad verdadera se calcula entonces por la fórmula

$$d = \frac{m}{P_2 + m - P_1}$$

donde m es el peso del kieselgur, P_1 el peso del agua y kieselgur, y P_2 el peso del agua.

El peso específico verdadero del kieselgur es una magnitud variable, ya que el aire ocluido en los poros no se elimina tan fácilmente. Para obtener resultados más exactos hay que mantener el kieselgur bajo agua a 100° durante varios días; pero ni aún así se puede decir que se consiga una total eliminación del aire. Así pues, la densidad verdadera aumenta con el tiempo que se haya mantenido el kieselgur bajo agua. Por tanto se recomienda manifestar junto con el valor de la densidad verdadera el tiempo que ha estado la muestra bajo agua.

Métodos exactos para la determinación de la densidad verdadera se consiguen con la técnica de SMITH y ROSSMANN (36) que emplea el gas helio para desalojar el aire.

D) Densidad aparente

En las páginas anteriores se ha informado detalladamente sobre éste concepto.

La densidad aparente se define como el peso de un ml de kieselgur incluyendo los poros. La técnica a seguir es la misma que con la densidad verdadera, sólo que aquí el líquido picnométrico es el mercurio que no desaloja el aire contenido en los poros. El kieselgur ha de ser previamente desecado a 110° C.

(36) SMITH y ROSSMANN: *Ind. Eng. Chem.*, 35, 972 (1943).



R. B. ANDERSON (25) sigue una técnica especial y que consiste en introducir mercurio a una presión absoluta de 1140 mm en la muestra.

En el cálculo hay que tener en cuenta la densidad del mercurio

$$d_a = \frac{13,6 \text{ m}}{P_2 + m - P_1}$$

No obstante, este método de determinación de densidades con mercurio no es exacto por las razones siguientes: (a) porque el mercurio no puede penetrar bien entre las partículas de kieselgur, y (b) porque se requiere largo tiempo para penetrarlos. Si el primer efecto es pronunciado, la densidad con el mercurio debe variar considerablemente en varias determinaciones. El segundo efecto no es tan grande; así la densidad de una muestra varió de 0,348 á 0,361 al cabo de seis días.

A la presión atmosférica el mercurio penetra sólo los poros cuyas aberturas son mayores de 5 micras (37). El volumen de los macroporos (poros mayores de 5 micras) es la diferencia entre los valores recíprocos de la densidad con mercurio y la densidad con helio.

E) *Peso de sacudida o volumen*

Una propiedad de los polvos que determina o prohíbe su uso en determinadas aplicaciones, es el volumen que ocupan en condiciones convencionales. Este volumen depende de la compresión por empaquetamiento de las partículas componentes del polvo, del tamaño y forma de las partículas, y de la densidad verdadera del material.

El volumen o peso de sacudida nos da una idea de la densidad aparente (pero no deben confundirse estos dos conceptos), es decir, el peso de la unidad de volumen una vez sometido el material a una compresión convencional.

Corrientemente se designa también como la cantidad de kieselgur que ocupa un volumen de 100 ó 1000 ml. Dada la tendencia que tiene el kieselgur a aglomerarse, sólo se obtendrán valores concordantes usando siempre los mismos recipientes y efectuando el envase en las mismas condiciones.

AULT (26) aconseja la técnica siguiente: Se pesan 40 grs de kieselgur desecado y en polvo, y se colocan en una probeta de 250 ml cuya escala graduada tiene una longitud de 22-24 cm. Aquella se dispone sobre una placa de goma y se golpea sobre ella dejándole caer libremente desde una

(37) RITTER y DRAKE: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17, 782 (1945).



altura de unos 4 á 5 cm durante 50 veces y a la velocidad de un golpe cada dos segundos. Se debe procurar imprimir a la probeta en cada golpe un ligero movimiento de rotación, pues esto tiende a dar una superficie plana del material y facilita la lectura del volumen. Dividiendo el peso de kieselgur por el volumen leído se tendrá el peso de sacudida o volumen, que aproximadamente corresponde a la densidad aparente. El valor hallado en las condiciones citadas se aproxima también al de «densidad de empaquetamiento» del material, cuando el kieselgur se envasa en sacos o toneles.

En la tabla que sigue se expresan algunos resultados experimentales.

TABLA XI

PESO DE SACUDIDA DE VARIAS CLASES DE KIESELGUR

Clase de Kieselgur	Peso de sacudida grs/100 mls
Filter Cel	14,9
Hyflo Super Cel	22,0
Dicalite Speedflow	21,4
Dicalite 911	24,5

En el mercado de kieselgur se emplean recipientes mayores para la determinación del peso de sacudida. Según un método convencional se vierte el kieselgur desde los sacos a un cajón de madera de forma cúbica pesado previamente y de un metro cúbico de capacidad. Se enrasa con una varilla y se pesa nuevamente. El aumento de peso será el peso de un metro cúbico.

F) Porosidad y aérea superficial

Se entiende como porosidad la relación entre el volumen de los poros y el volumen total del kieselgur

$$P = \frac{v}{V}, \text{ o bien } P \% = \frac{v}{V} \cdot 100$$

donde v es el volumen de los poros, V el volumen total, y P la porosidad o volumen relativo de los poros. Siendo el volumen total del kieselgur igual a la suma del volumen de los poros v más el volumen real de las partículas v_1 la ecuación anterior puede escribirse también

$$P = \frac{v}{v + v_1}$$

Según esto, la porosidad o volumen relativo de un material puede calcularse a partir de la densidad real d y de la densidad aparente d_a .

$$P \% = \frac{d - d_a}{d} \cdot 100$$

Puede llevarse a cabo una determinación directa de la porosidad a partir del volumen de los poros, y éste puede averiguarse midiendo el volumen de líquido absorbido por una muestra de kieselgur después de saturarle completamente. Si llamamos P_s al volumen sucinto de los poros en este caso, la porosidad será

$$P = \frac{1 - P_s \cdot d}{P_s \cdot d} \cdot 100$$

En la práctica hay que distinguir entre macroporos y microporos, según su diámetro; para los primeros se les asigna un diámetro superior a 5 micras y para los segundos inferior.

En el kieselgur natural se han encontrado mediante el estudio con microscopio electrónico, poros de diámetro inferior a 100 Å. En el mineral calcinado estos diámetros son mayores, y con kieselgur fuertemente calcinado y sinterizado el volumen de los microporos no disminuye seriamente, pero las áreas superficiales se hacen menores debido a la anulación de la estructura ultrafina. Esta estructura ultrafina que aparentemente no se observa, aparece algunas veces al incrementar los aumentos del microscopio, pero más bien en el kieselgur natural. En las figs. 3, 4 y 5 puede observarse la estructura ultrafina de las diatomeas con microscopio electrónico.

El volumen de los poros determinado como se ha dicho no nos explica nada de su tamaño ni su distribución.

KUBELKA (38) y BROTZ y SPENGLER (39) han desarrollado métodos que permiten determinar el tamaño de los micro y macroporos. El método del primero se basa en el conocido fenómeno de la condensación capilar.

Las áreas superficiales del kieselgur varían según su clase y el trata-

miento a que haya sido sometido. El estudio de las isoterms de adsorción del nitrógeno a -195° , nos indica que las áreas superficiales para el kieselgur natural varían de 15 a 37 m²/gr y en el calcinado de 2 a 6 m²/gr. En la tabla siguiente se expresan las áreas superficiales, así como el volumen de micro y macroporos de algunas clases de kieselgur (40).

TABLA XII

ÁREAS SUPERFICIALES Y VOLUMEN DE LOS POROS DEL KIESELGUR

	Area superficial m ² /gr	Densidad volumétrica	Densidad con Fig	Densidad con He	Macro-poros Volumen ml/gr	Micro-poros Volumen ml/gr	Diámetro medio de los poros Micras
Filter Cel . . .	21,8	0,149	0,299	2,19	3,32	2,81	0,51
Hyflo Super Cel	1,9	0,22	0,361	2,27	7,77	2,33	4,9
Dicalite 911 . .	29,7	0,245	0,373	2,25	1,41	2,29	0,31
Speedflow. . .	3,5	0,214	0,372	2,34	1,94	2,26	2,6

El Filter Cel y Dicalite 911, son tipos de kieselgur natural mientras que el Hyflo Super Cel y Speedflow son calcinados.

En la tabla anterior se ha calculado el diámetro medio de los poros por la fórmula:

$$\text{diám.} = \frac{4 \times \text{vol. microporos}}{\text{área superficial}}$$

considerando que los poros son de forma cilíndrica y abiertos por sus extremos.

El área superficial/gr de una sustancia porosa como el kieselgur se incrementa sólo muy ligeramente cuando las partículas se fragmentan.

G) Capacidad de absorción.

En general los polvos de grano muy fino son más voluminosos (mayor volumen de sacudida) que los de grano grueso. También ejerce gran influencia en dicha propiedad la forma de las partículas, resultando más voluminosos los polvos formados por partículas de forma plana o alargada que los de forma tal que pueden consolidarse formando masas compactas. Usualmente los polvos muy voluminosos tienen una gran super-

(38) KUMERKA: *Koll Z.*, 55, 129 (1931); 58, 189 (1932).(39) W. BROTZ y H. SPENGLER: *Brenstoff-Chem.*, 31, 97 (1950).(40) ANDERSON y col.: *Ind. Eng. Chem.*, 39, 1618 (1947).

ficie específica y por tanto son capaces de retener una mayor cantidad de líquidos por absorción.

Para determinar la capacidad de absorción del kieselgur se suspende 10 grs de éste en el líquido problema, y la papilla resultante se aspira por un embudo de Buchner que se ha pesado previamente, y que está provisto de un papel de filtro humedecido con el líquido problema. Cuando no gotea el embudo se vuelve a pesar con su contenido y el aumento de peso multiplicado por 10, será la capacidad de absorción del kieselgur.

TABLA XIII

CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE ACEITES POR EL KIESELGUR

Clase de kieselgur	Grs. de aceite por 10 grs de kieselgur	
	Aceite de cacahuet	Aceite de soja
Filter Cel	16,95	16,40
Super Cel	15,91	15,20
Hyflo Super Cel	13,00	14,00

Las muestras de kieselgur deben desecarse previamente a 110°.

Para determinar la capacidad de absorción del kieselgur para la nitroglicerina (41) se mezclan 25 grs del primero con 75 del segundo con ayuda de una espátula hasta que se produzca una masa plástica que por mediana presión no debe soltar nitroglicerina. Para ello se pone la masa en un molde de madera, colocado sobre un papel de pergamino de 10 cm de alto y a continuación se prensa con un peso de aproximadamente 10 kgs/cm². En este tratamiento no debe fluir líquido alguno.

La determinación de la capacidad de absorción de la acetona por el kieselgur, de importancia por utilizarse la masa resultante para almacenar acetileno, se realiza de la siguiente forma, con el aparato de la fig. 9.

El cilindro inferior se carga con el kieselgur o masa porosa conteniendo kieselgur, se ajustan bien los cierres a rosca y se hace el vacío para evacuar el cilindro. Una vez alcanzada una presión determinada, por ejemplo 5 mm de Hg, se deja entrar acetona hasta que no haya modificación de volumen. El volumen de la acetona saliente se lee en una escala tubular y se calcula a 15°.

De la misma forma se efectúan determinaciones con presiones diferentes, por ejemplo, 10, 20, 30, etc. mm de mercurio y la capacidad de absorción de la acetona se puede extrapolar gráficamente para la presión cero.

(41) BERL-LUNGE: *Métodos de análisis químico industrial*, Ed. Labor, Barcelona, 1950.

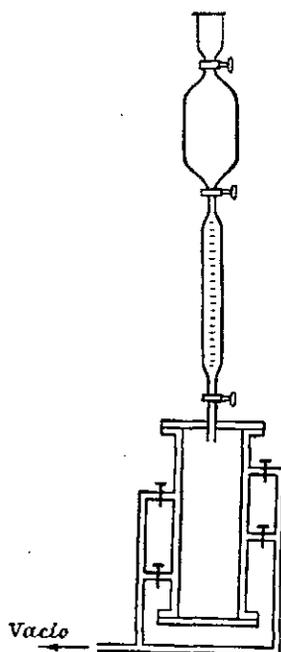


Fig. 9.—Aparato para la determinación del poder de absorción de la acetona por el kieselgur.

H) Capacidad de filtración

Para la determinación de la capacidad de filtración del kieselgur se han propuesto diversos métodos de laboratorio. En ellos se mide generalmente la cantidad de líquido que ha pasado a su través al cabo de un cierto tiempo, o bien el tiempo necesario para que filtre una determinada cantidad de líquido.

Un aparato tan sencillo como primitivo es el que se indica en la fig. 10, que consta de un cilindro de vidrio de unos 250 ml de cabida y unos 5 cm de diámetro, unido por su extremo inferior a un embudo destinado a la salida del líquido, mediante pinzas de tornillo y un anillo metálico. Entre ambas partes hay una pequeña tela o papel de filtro con una arandela de goma para el ajuste. Para recoger y medir el líquido filtrado se ha colocado debajo del embudo una probeta de 100 ml.

La determinación de la capacidad de filtración con este aparato se realiza de la forma siguiente: se calientan 225 grs de disolución de azúcar al 30 % en un vaso de precipitados hasta la temperatura de 90°, se repone el agua evaporada, y se le añaden 2,25 grs de la muestra de kieselgur, o sea el 1 %. Esta mezcla se agita durante un minuto y se vierte rá-

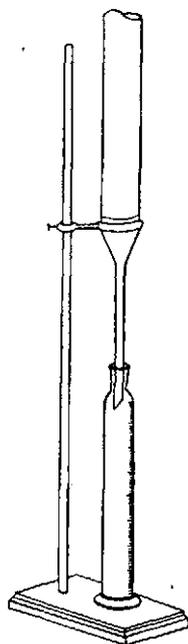


Fig. 10.—Aparato para medir la velocidad de filtración

pidamente en el aparato, poniendo en marcha simultáneamente el cronómetro y midiéndose el tiempo que tardan en fluir 100 ml de la disolución azucarada. El tiempo medido en segundos, recibe el nombre de número de filtración, y este valor depende no solamente del kieselgur sino también del medio filtrante o tela de filtro. Este aparato sólo sirve cuando se trata de hacer estudios comparativos y ha sido utilizado por la firma de agentes filtrantes «Vereinigte Deutsche Kieselguhrwerke».

Realmente el medio más exacto para determinar la idoneidad de un kieselgur como coadyuvante de filtración es el experimento en grande en el que únicamente se presentan las condiciones efectivas de la verdadera filtración industrial.

Con el aparato siguiente de la fig. 11, COMINGS (42) determina fácilmente la ecuación de filtración utilizando una hoja filtrante de un filtro ordinario de presión (*) o un disco poroso especialmente construído.

El aparato funciona de la manera siguiente: En una vasija adecuada

(42) HARRY MC CORMACK: *The applications of Chemical Engineering*. Chapman and Hall, London, 1940.

(*) Filtro de bolsas o bien bolsa filtrante de forma laminar, provista interiormente de un bastidor que impide que las paredes de la misma se adapten una sobre otra; generalmente de forma rectangular y unida por su parte superior a un colector para la salida del líquido.

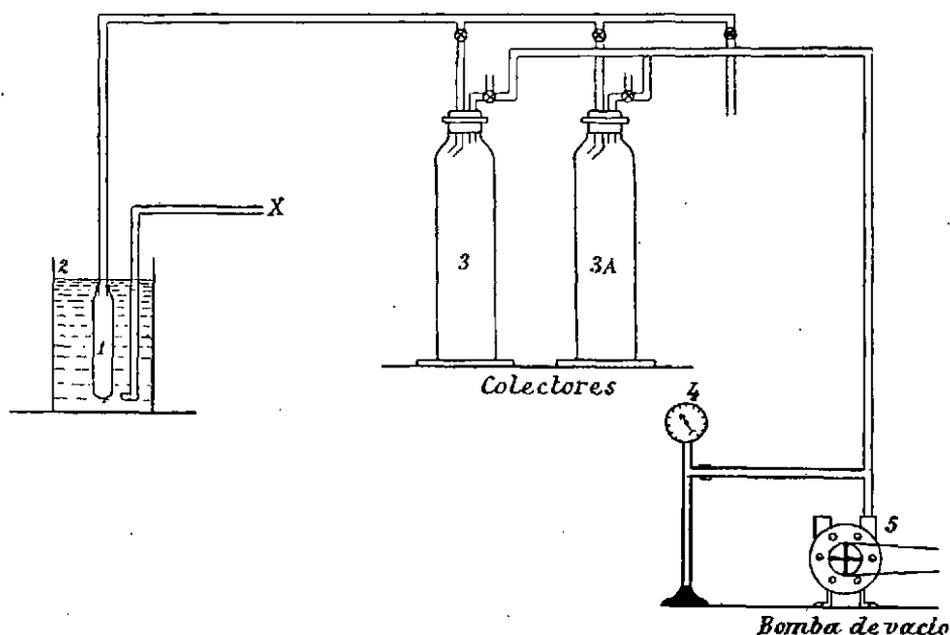


Fig. 11.—Aparato para la determinación de la ecuación de filtración

y que contiene un 12 % o más de kieselgur (***) en suspensión en agua, se sumerge una hoja filtrante 1, agitándose la suspensión durante todo el experimento con corriente de aire a través del tubo X.

La hoja filtrante comunica con dos probetas graduadas 3 y 3A de 2000 ml de capacidad por tubos de vidrio que penetran en aquellas a través de tapones de goma horadados convenientemente. Otro tubo de vidrio está conectado a un manómetro de vacío 4 y a la bomba de vacío 5. Las llaves que figuran en la parte superior de las probetas permiten usar independientemente una u otra, de modo que cuando una está llena la

(**) Realmente la proporción de kieselgur que se añade al líquido para formar la suspensión depende de la viscosidad del líquido y de la clase o grado de kieselgur. Como debemos conseguir condiciones tales que los resultados sean reproducibles, es la práctica quien aconsejará lo más conveniente en este caso.

Si se usa Filter Cel se aconseja, por ejemplo, una suspensión al 4 %, en una disolución de sal común que contiene el 4 ó 5 % de sal. El Hyflo Super Cel suministra velocidades de filtración muy elevadas cuando se usa en suspensión en agua, no resultando satisfactorio su empleo, por lo que se aconseja un líquido de mayor viscosidad como disolución azucarada, etc.

Una suspensión no homogénea de hidróxido de aluminio y coadyuvante, muy apropiada para las medidas se prepara de la siguiente forma: Se disuelven 907 grs de sulfato de aluminio en 4,5 litros de agua y por otra parte 408 grs de carbonato sódico anhidro en el mismo volumen de agua. Se añade esta última disolución sobre la primera y se agita vigorosamente hasta que vire a verde el indicador rojo de metilo-azul de metileno. Después de que se ha completado la reacción se añaden 50 grs de Celite 110.

Las áreas de filtración pequeñas dan buen resultado, recomendándose de 150 á 1000 cm².

otra puede estar vacía y continuar así el experimento sin interrupción abriendo y cerrando la llave que convenga.

El recipiente 2 donde se encuentra la suspensión debe tener una capacidad de unos dieciséis litros y la bomba de vacío debe mantener al menos un vacío de 35 cms, que se mantendrá constante, ajustando las llaves, durante todo el ciclo de la filtración.

Las causas de error con este aparato son: variaciones en el vacío, variaciones en la concentración de la suspensión por sedimentación, inexactitud en la medida simultánea del volumen filtrado y tiempo, y excesiva resistencia en la filtración.

El experimentador debe confiar siempre en vencer estas dificultades en repetidas experiencias, y cada dato debe ser la media de tres experiencias concordantes.

Los datos deben tabularse con los siguientes epígrafes:

Tiempo	Volumen filtrado	Diferencia de volumen		
θ	V	ΔV	$V + \frac{\Delta V}{2}$	$\frac{\Delta \theta}{\Delta V}$

Una representación gráfica del volumen total filtrado contra el tiempo da una parábola, la cual no se presta a un cálculo fácil.

Un método indirecto debido a RUTH (43), representa $\Delta \theta / \Delta V$ contra $V + \Delta V / 2$ que da una línea recta de acuerdo con la ecuación

$$\frac{\Delta \theta}{\Delta V} = \frac{2V}{K} + \frac{2C}{K}$$

(en la cual $C = \text{const.} = \frac{b A d}{r v}$, siendo b una constante en la ecuación de filtración a través de tela de filtro, A el área total de la superficie filtrante, d densidad del filtrado, r una constante en la ecuación de filtración a través de la torta filtrante y v la relación entre el volumen de la torta filtrante al peso del filtrado.

$K = \frac{2P}{\mu r V} \cdot d^2 A^2$ donde P es la caída de presión total y μ la viscosidad.

El coeficiente angular en la ecuación de filtración es $2/K$ y la ordenada en el origen o punto de intersección con el eje de las Y es $2C/K$. La intersección con el eje de las X viene dado por $\frac{2C}{K} \cdot \cot. \text{tg}^{-1} \frac{2}{K}$, o es igual a C . Esta representación lineal ofrece un método sencillo para determinar C y K .

He aquí un ejemplo práctico (44):

(43) RUTH y col.: *Ind. Eng. Chem.*, 25, 153 (1933).

(44) De un informe de LEVY y SCHREIBER (Ch. E. Laboratory, Armour, Inst. of Technology).

TABLA XIV

θ segundos	$\Delta\theta$	V litros	ΔV	$V+\Delta V/2$	$\Delta\theta/\Delta V$
0		0,00			
15	15	0,58	0,58	0,29	25,8
30	15	0,95	0,37	0,77	40,5
45	15	1,24	0,29	1,10	51,7
60	15	1,49	0,25	1,37	60,0
75	15	1,70	0,21	1,60	71,5
90	15	1,89	0,19	1,80	79,0
105	15	2,08	0,19	1,99	79,0
120	15	2,26	0,18	2,17	83,4
135	15	2,43	0,17	2,34	88,3
150	15	2,59	0,16	2,51	93,6
165	15	2,73	0,14	2,66	107,0
180	15	2,87	0,14	2,80	107,0
195	15	3,00	0,13	2,94	115,0

Otro aparato de muy frecuente uso y que suministra valores bastante exactos ha sido utilizado por VAN GILSE, VAN GINECKEN y WATER-

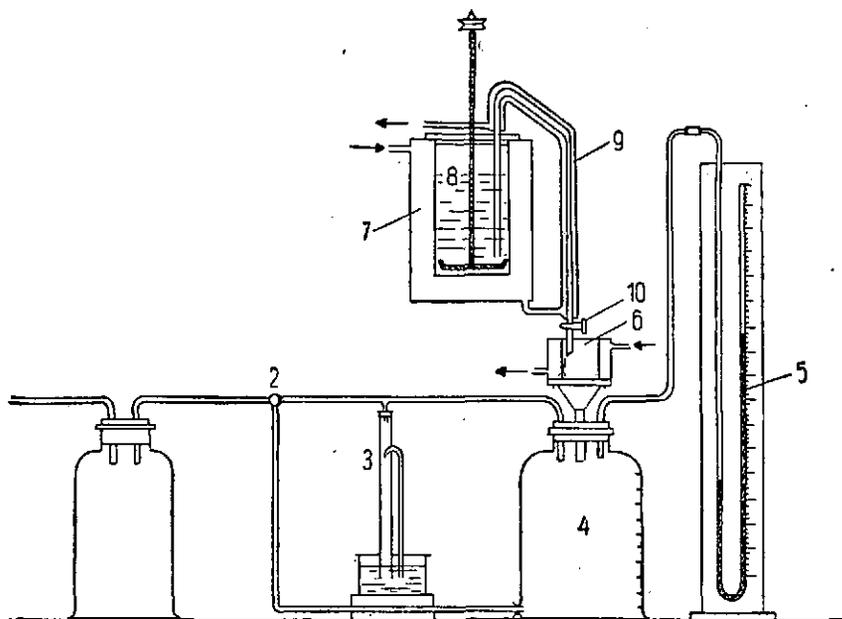


Fig. 12.—Aparato para medir la capacidad de filtración

MANN (45) perfeccionado por KRCZIL, en el cual se mantienen constantes la temperatura y la presión (para presiones entre 0,05 y 0,7 Kgs/cm²).

Consiste en un frasco de vidrio de unos 10 litros de cabida 1 (fig. 12). conectado a una bomba de vacío, y mediante una llave de tres vías 2 al resto del aparato. A esta espita va acoplado un regulador de presión según VAN RUTTEN, mediante el cual, una vez establecida la presión se puede mantener constante durante toda la experiencia en el interior del recipiente 4. Este frasco está graduado y tiene una cabida de unos 15 litros; además va convenientemente aislado del aire exterior con un tapón de goma de cierre hermético y que tiene tres perforaciones por la que pasan a su través sendos tubos que comunican, uno con el regulador de presión, otro con el manómetro 5, y el agujero central para el vástago del embudo 6 ó verdadero aparato de filtración.

En la vasija 8 que es abierta, se coloca la suspensión de kieselgur en el líquido que se va a filtrar, y va provista de un sistema de agitación mecánica. Todo este sistema va sumergido en un termostato 7.

La suspensión de kieselgur se conduce al embudo filtro 6, a través de un tubo 9 envuelto en una camisa de agua procedente del termostato. La velocidad de salida de la suspensión del recipiente 8 puede regularse mediante la llave 10.

El embudo filtrante 6 (fig. 13) es de latón y consta de dos partes uni-

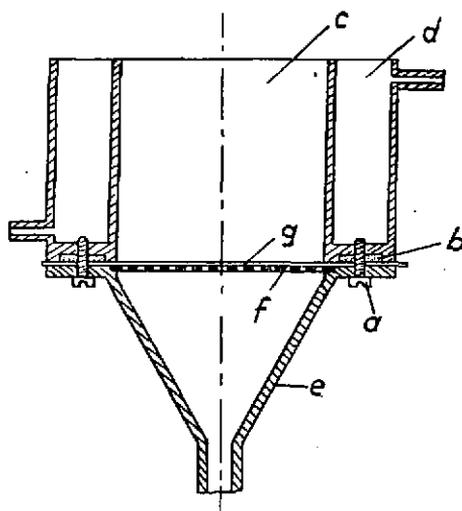


Fig. 13.—Embudo filtrante

das entre sí por tornillos *a* y una arandela de goma *b*. La parte superior contiene la verdadera cámara filtrante *c* (altura 53 mm, diámetro 77 mm)

(45) VAN GILSE y col.: *J. Soc. Ind.*, 483T, 49 (1930).

y la envoltura *d* que lo rodea (grosor 14 mm) tiene entrada y salida para el baño de agua.

La parte inferior del aparato *e* tiene forma de embudo y sostiene una plancha para la colocación de la capa de filtración. Esta plancha consiste en un tejido de latón soldado a la parte plana del borde superior de la arandela con abertura de malla de 2 mm. Sobre esta tela de latón se extiende otra de filtro *g*, sujeta por ocho tornillos.

Antes de poner en marcha el sistema es preciso filtrar sobre esta tela de filtro durante varias veces, una levigación de kieselgur enjuagándose la capa formada. Con esto se consigue que los poros del filtro se obstruyan antes del experimento con las partículas de kieselgur, de forma que aún utilizando varias veces la tela se puedan obtener valores que sean reproducibles.

La capa de kieselgur formada debe ser uniforme y para conseguirlo se coloca en el interior de la cámara filtrante un flotador que cubra toda la superficie del filtro.

La camisa de agua que envuelve la cámara de filtración para conseguir una temperatura constante, está comunicada con un termostato, circulando por ella el agua en circuito cerrado.

En la práctica se procede de la forma siguiente: Se prepara una suspensión de kieselgur en el líquido del recipiente 8 a una concentración determinada y se agita para mantener una distribución uniforme del kieselgur por todo el líquido, agitación que se mantiene durante todo el tiempo que dure la experiencia. A continuación se hace circular el agua por la envoltura de la cámara filtrante a temperatura constante; la temperatura de este baño se regula de manera que la suspensión que entra en la cámara filtrante 6, posea la temperatura de filtración que se desea en la experiencia.

Durante la preparación de la suspensión líquido-kieselgur se pone simultáneamente el recipiente 1 a un alto vacío con la llave de tres vías 2 cerrada. Una vez alcanzado un alto vacío se abre la espita y se ajusta el vacío deseado. Con presiones inferiores a 0,5 kgs/cm², se dispone el comienzo de la operación de forma que se deje pasar el líquido a filtrar sin kieselgur sobre el filtro y mientras tanto se ajusta la presión.

Con presiones superiores a esta última es preciso sin embargo, ajustar la presión con la suspensión de kieselgur. Se puede abreviar el tiempo de ajuste determinando en un experimento previo la colocación precisa de la llave de tres vías a un vacío dado.

Al comenzar la filtración de la suspensión se pone en marcha el cronómetro y se mide el tiempo necesario para la filtración de determinadas cantidades de líquido, por ejemplo, 0,5, 1, 2, 3 y 5 litros. Los tiempos

precisos para la filtración de determinadas cantidades de líquido se llevan a un diagrama y se obtienen así las curvas de filtración, de cuya posición se pueden sacar importantes conclusiones en experimentos de comparación, acerca de la idoneidad de un kieselgur determinado para su uso como auxiliar de filtración.

I) Volumen y capacidad de sedimentación

Con el nombre de volumen de sedimento o de sedimentación, se entiende el volumen que ocupa una cantidad determinada de kieselgur después de agitarlo con agua y dejarlo sedimentar.

Se averigua de la forma siguiente: 10 grs de kieselgur se hierven con 200 ml de agua y después de fría se vierten en una probeta de 500 ml que se enrasa con agua hasta dicha marca. Se agita violentamente y se deja sedimentar libremente. El volumen de sedimento constante no aparece hasta al cabo de algún tiempo, algunas veces días, y se puede tomar como medida de comparación el volumen ocupado después de un determinado tiempo.

Tanto el volumen como la capacidad de sedimentación están relacionados con el tamaño y composición del grano y dependen también como vimos, del líquido en el que está suspendido el kieselgur.

Un método standard consiste en lo siguiente: 5 grs de kieselgur se agita durante dos minutos con 100 ml de agua en una probeta de dicha graduación. Esta graduación debe tener una longitud de 19 cm; se deja sedimentar cinco minutos y entonces se lee el volumen del sedimento.

Al aumentar la viscosidad del líquido disminuye el tiempo de sedimentación, como se indica en la tabla siguiente.

TABLA XV

CAPACIDAD DE SEDIMENTACIÓN DEL HYTLO SUPER CEL

<u>Líquido de levigación</u>	<u>Porcentaje del kieselgur sedimentado a los 10 minuto</u>
Agua	90
Disolución de azúcar 20° Bg.	60
Disolución de azúcar 40° Bg.	20
Disolución de azúcar 60° Bg.	5

SANDERA (46) estudió la capacidad de sedimentación de varias clases de kieselgur comerciales por medio de un método fotométrico de regis-

(46) K. SANDERA y col.: *Laboratoriumsprufung von Filterhilfsstoffen*, Ztschr. f. Zuckerind. d. csl. Rep. 1937-38, 65.



tro automático. La fig. 14 *a* muestra la sedimentación de un buen kieselgur y la 14 *b* de una clase inutilizable.

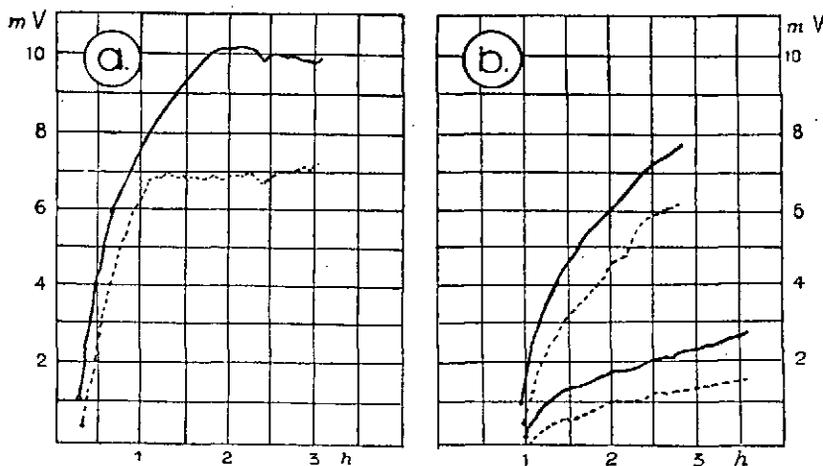


Fig. 14.—Sedimentación de tres tipos de kieselgur: *a*, tipo de muy buena filtración; *b*, un tipo inutilizable y otro mediano

Para ello se mezclaron 5 grs de kieselgur con 200 ml de agua y además en una prueba paralela se estudió una disolución de melaza al 5%. El enturbiamiento del líquido que sobrenada al sedimento se midió automáticamente con un milivoltímetro registrador con fotómetro. Sobre el eje de abscisas se indica el tiempo en horas y en el de ordenadas los milivoltios, cuyo valor varía proporcionalmente a la transparencia del medio.

El kieselgur que sedimenta mal (de poco valor como coadyuvante de filtración, lo cual puede ser comprobado también por otras determinaciones como, densidad aparente, cenizas solubles, velocidad de filtración, etc.) muestra a las dos horas y media apenas 1/4 de la altura de la curva de sedimentación de las calidades comerciales buenas. Las líneas continuas de la fig. 14 se refieren a la sedimentación en agua, y las punteadas a una disolución de melazas al 5%.

Pruebas experimentales conducen a poder afirmar que la velocidad de sedimentación de un kieselgur es proporcional a su capacidad de filtración, pero esta afirmación no puede o no debe tomarse al pie de la letra para estar autorizados a sacar conclusiones definitivas.

Así pues, halló KASJANOV que el kieselgur llamado Calofilter de Bohemia, se sedimenta prácticamente con igual proporción y velocidad que el 80 S y en cambio sólo filtra la mitad de bien, como se ilustra en la tabla siguiente.

TABLA XVI

<u>Kieselgur</u>	<u>Tiempo de sedimentación en horas</u>	<u>Espesor del depósito sedimentado</u>
80 S	1	34
	2	38
	3	39
	24	39
Calofilter	1	32
	2	37
	3	38
	24	38

J) *Análisis granulométrico*

La determinación del tamaño de grano de las partículas de un kieselgur es de gran importancia, pero realmente interesa aún más su distribución, es decir, el porcentaje de las partículas de un diámetro determinado. Con el microscopio puede determinarse el tamaño máximo y mínimo de las diatomeas, pero no su distribución, o su composición en cantidad. La determinación de estas proporciones se hace normalmente clasificando las partículas por su tamaño, operación que se denomina análisis granulométrico. Una vez clasificadas las partículas por su tamaño, es preciso interpretar los resultados de esta clasificación fijando unos límites para el tamaño de las partículas de cada una de las fracciones granulométricas.

La clasificación de las partículas por tamaños en las diversas técnicas de análisis granulométrico no es perfecta, siendo la causa fundamental el hecho de que las diatomeas no son esféricas generalmente y por lo tanto no es posible definir su tamaño por una sola dimensión, debiendo indicarse siempre, además, la técnica empleada en cada caso el exponer los resultados.

El método más sencillo para clasificar las partículas más gruesas es el tamizado, pero con el kieselgur no puede emplearse porque tiende a formar grumos aglomerándose y no pasa por el tamiz. Por ello se utiliza el método de sedimentación basado en la ley de STOKES según la cual la velocidad de caída de una esfera sumergida en un fluido es

$$v = \frac{2g}{9} r^2 \frac{s-d}{\eta} \quad (1) \quad \text{y siendo } v = \frac{H}{t} \quad (2)$$

también puede ponerse en la forma

$$t = \frac{9\eta H}{2g} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{1}{s-d} \quad (3)$$

en las cuales son:

v = velocidad de caída de la esfera en $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$;

r = radio de la esfera en cm ;

η = viscosidad del líquido en $\text{gr}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{seg}^{-1}$ (poises);

s = pes específico del material de que está constituida la esfera en $\text{gr}\cdot\text{cm}^{-3}$ (p. e. real);

d = pes específico del líquido en $\text{gr}\cdot\text{cm}^{-3}$;

g = aceleración de la gravedad en $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-2}$;

H = altura de caída en cm ;

t = tiempo de sedimentación en segundos.

La velocidad de sedimentación es una función del tamaño de las partículas y se puede calcular con arreglo a la primera fórmula para partículas de diámetro comprendido entre 0,2 y 0,0002 mm ya que para tamaños inferiores pierde su validez la ley de STOKES debido al movimiento browniano.

Con un fluido de viscosidad determinada y con esferas constituidas por un material homogéneo la fórmula anterior se reduce a

$$v = Kr^2$$

suponiendo que no exista variación en la gravedad.

Con agua a 20° y con esferas de peso específico real igual a 2,2 que es el valor medio aproximado del kieselgur, la fórmula anterior se convierte en

$$v = 26160 r^2 \quad (4)$$

El valor de la constante varía con la temperatura ya que esta última influye sobre la viscosidad del agua. También el peso específico de ésta varía con la temperatura pero la influencia de la variación es pequeña.

Las técnicas más corrientes para la determinación de la curva de distribución del grano son el método de la pipeta y el método del areómetro.

a) *Método de la pipeta.* Este método es característico de los de sedimentación. Supongamos para fijar ideas que tenemos un kieselgur formado por partículas de tres tamaños distintos: una tercera parte de partículas de 0,001 mm de diámetro; otra tercera parte, de 0,01 mm, y la tercera parte restante de 0,1 mm y que llamaremos partículas finas, medianas y gruesas respectivamente. Las velocidades de caída de los tres tipos se

rán, según la fórmula (4), para $s = 2,2$ y temperatura del agua 20° ; $6,54 \cdot 10^{-5}$, $6,54 \cdot 10^{-3}$ y $6,45 \cdot 10^{-1}$ cm/s, respectivamente.

Tomemos 20 grs de este kieselgur y dispersémoslos en un litro de agua hasta lograr una suspensión uniforme. Si introducimos el extremo de la pipeta en la probeta donde está la suspensión hasta 10 cm de profundidad y absorbemos 10 ml del líquido, esta porción del mismo tendrá también la concentración de 20 gr/litro, lo cual podemos comprobar colocando en una cápsula tarada los 10 ml extraídos y pesando el residuo seco.

Pero desde el momento en que dejemos en reposo la probeta, las partículas de kieselgur comenzarán a caer con sus velocidades respectivas. Al cabo de cuatro minutos, por ejemplo, las partículas gruesas de kieselgur habrían descendido (según $H = v \cdot t$) 157 cm si la probeta fuese lo suficientemente profunda. Como las probetas empleadas corrientemente en este ensayo tienen unos 50 cm de altura, las partículas gruesas se habrán depositado en el fondo.

Las partículas medianas habrán descendido 1,57 cm. Las que estuvieran al principio a una altura menor de 1,57 cm del fondo se habrán depositado en él. Las que al principio estaban en la superficie estarán a 1,57 cm de profundidad, de donde resulta que en la parte superior de la probeta habrá una zona de 1,57 cm en la cual no existirá ninguna partícula de tamaño mediano, pero en el resto de la probeta la concentración de estas partículas será la misma que había al principio ya que todas las partículas han bajado a la misma velocidad, conservando por lo tanto idéntica posición relativa. Las mismas consideraciones pueden hacerse sobre las partículas finas pero aquí la zona superior, libre de dichas partículas tendrá sólo un espesor de 0,0157 cm.

Si en este momento introducimos el extremo de la pipeta hasta 10 cm de profundidad, lo mismo que hicimos en el momento inicial y absorbemos 10 ml, esta porción de líquido tendrá la misma concentración de partículas de grano fino y mediano que tenía el líquido en el momento inicial, pero no contendrá partícula alguna de grano grueso. Por lo tanto si desecamos el líquido extraído, hallaremos que el residuo seco pesa solamente $2/3$ de lo que pesó el del líquido extraído en el momento inicial, y conoceremos así la proporción en que se encuentra en el kieselgur el grano grueso con relación al grano fino más el mediano.

Si repetimos la operación a la media hora, al cabo de este tiempo las partículas de grano mediano habrán descendido 11,77 cm y habrá por lo tanto una zona superior en la probeta de 11,77 cm sin ninguna partícula de grano mediano. Las partículas finas habrán descendido solamente 0,1177 cm. La pipeta, al extraer la muestra a 10 cm de profundidad, no

arrastrará más que partículas finas, cuya proporción en el total del kieselgur se pondrá de manifiesto al comprobarse que el residuo del extracto seco es solamente la tercera parte del obtenido con la muestra del momento inicial. y, por diferencia con el resultado obtenido a los cuatro minutos, podrá calcularse también la proporción de partículas de tamaño mediano.

Realmente el tamaño de las partículas varía de un modo continuo. La concentración del líquido de la pipeta comparado con la concentración inicial, nos dará el tanto por ciento de partículas cuya velocidad de caída es menos que la que corresponde a la profundidad del extremo de la pipeta y al tiempo transcurrido desde el comienzo de la sedimentación hasta el momento de la toma.

Hay un error que se debe al hecho de que la pipeta no toma la muestra de un punto, sino de un volumen, asimilable a una esfera con centro en la punta de la pipeta, pero este error no es de importancia.

El aparato adecuado para llevar a cabo la determinación se representa en la fig. 15. Esta pipeta según KOHN, consta de las siguientes partes:

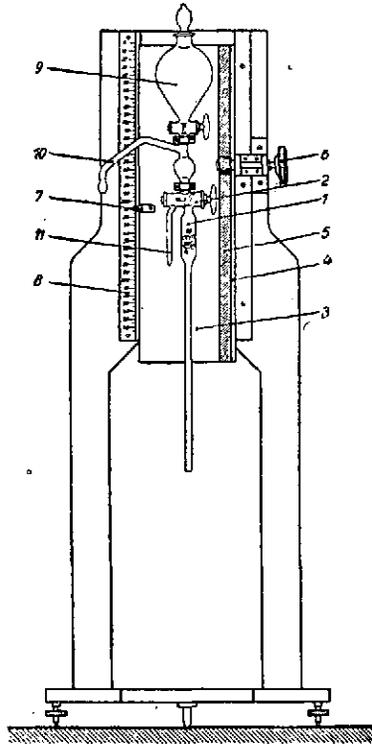


Fig. 15.—Pipeta de Kohn

La pipeta 1, que se cierra con la llave de tres vías 2, tiene un volumen de 10 ml. Esta pipeta se encuentra adaptada a un carro 3 que puede deslizarse por los railes correspondientes del bastidor 4 y que puede elevarse y descenderse fácilmente y sin sacudidas gracias a las cremalleras 5 y al piñón 6. El movimiento del carro puede seguirse y determinarse mediante un índice 7, en la escala en milímetros 8 sujeta al bastidor.

La pipeta está unida a un embudo 9, mediante una bola de vidrio con un tubo de aspiración 10, que sirve para llenar la pipeta aspirando a su través con un tubo de goma que se le adapta. Con la llave de tres vías 2, se puede comunicar la bola que existe encima con el tubo de salida 11.

Para utilizar el aparato descrito se pesan 10 grs de kieselgur previamente desecado, y se calientan con agua hasta ebullición en un vaso, con objeto de eliminar el aire contenido en los poros que falsearía los resultados. Una vez fría la suspensión hasta la temperatura ambiente, se vierte en una probeta de litro cuya graduación tenga al menos unos 50 cm, se lava el vaso para arrastrar las partículas adheridas y se completa con agua hasta el litro. A continuación se agita violentamente la suspensión durante unos minutos con objeto de disgregar las partículas aglomeradas, se coloca la probeta justamente debajo de la pipeta poniendo el cronómetro en marcha en dicho momento, a partir del cual se empieza a contar los tiempos.

Previamente se ha calculado mediante la fórmula (3) el tiempo de sedimentación para que las partículas de un tamaño determinado se hayan sedimentado 10 cm a contar desde la superficie. Un minuto antes del tiempo calculado, se coloca el extremo de la pipeta en la superficie del líquido de la probeta leyendo en la escala el valor correspondiente, y entonces se sumerge 10 cm exactamente haciendo girar el tornillo y leyendo nuevamente en la escala. Cuando ha transcurrido el tiempo de sedimentación se abre la llave de la pipeta 1 y se aspira la suspensión hasta llenarla. Con auxilio de la llave de tres vías se hace pasar el contenido de la pipeta a un vasito tarado previamente, se lava con agua la pipeta arrastrando las partículas adheridas hacia el vaso, se evapora a sequedad y finalmente se deseca en estufa a 110° hasta peso constante. La cantidad de kieselgur pesada, en mg, nos dará el contenido en partículas de tamaño r y que corresponden al tiempo de sedimentación elegido. La determinación de la siguiente fracción de grano se efectúa agitando de nuevo la suspensión siguiendo las mismas normas para distintos tiempos con lo que se obtendrán las fracciones de grano correspondientes a dichos tiempos.

La representación gráfica de la composición granulométrica se hace

llevando en abscisas tamaños de grano y en ordenadas la proporción de partículas (fig. 8).

En la tabla que sigue se expresa con un ejemplo la forma de determinar los tiempos de sedimentación.

TABLA XVII

CÁLCULO DE LOS TIEMPOS DE SEDIMENTACIÓN EN FUNCIÓN DEL DIÁMETRO DE LAS PARTICULAS

Diámetro de las partículas mm	Radio de las partículas cm	Tiempo de sedimentación para 10 cm minutos	Fórmulas empleadas para el cálculo
0,05	$2,5 \cdot 10^{-3}$	1,02	$H = 10 \text{ cm}$
0,01	$5,0 \cdot 10^{-4}$	25,62	$v = 26160 \cdot r^2$
0,005	$2,5 \cdot 10^{-4}$	102,5	
0,001	$5,0 \cdot 10^{-5}$	2562	
0,0005	$2,5 \cdot 10^{-5}$	10250	$t = \frac{H}{v}$

Durante la sedimentación hay que evitar variaciones en la temperatura. La profundidad señalada de 10 cm corresponde a 20°. Si la temperatura es distinta (variación de la viscosidad del agua) hay que multiplicar la profundidad correspondiente a 20° por k :

TABLA XVIII

t°	5	10	15	20	25	30
k	0,660	0,784	0,880	1,000	1,125	1,257

b) *Método del areómetro*. Este procedimiento es en esencia igual al anterior pero la concentración de la suspensión de kieselgur en el agua se mide sumergiendo en el líquido un densímetro. De la densidad de la mezcla se deduce la concentración, si se conoce el peso específico de las partículas y la densidad del agua. De aquí se desprende que en este método la temperatura influye de dos maneras distintas y da origen a dos correcciones; por una parte, como en el método de la pipeta, hace variar la velocidad de caída, ya que de la temperatura depende la viscosidad del agua, y por otra parte, altera la densidad de esta última y por lo tanto la lectura del densímetro, para una misma concentración. Mientras en el método de la pipeta es posible tomando la muestra a tiempo y profundidad determinados, hallar la fracción del kieselgur compuesta de

partículas de diámetro menor que uno prefijado, en este método no puede hacerse lo mismo, ya que el bulbo del densímetro se sumerge a una profundidad que no podemos imponer, sino que depende de la concentración de la suspensión, que no es dato, sino resultado.

Así pues, al sumergir el densímetro un cierto tiempo después de comenzada la sedimentación, hallamos la fracción del kieselgur compuesta de partículas cuyo diámetro es menor que el que resulta del cálculo, en función de la profundidad que haya descendido el bulbo. Esta circunstancia en realidad supone un inconveniente de poca importancia, ya que la manera como se suele llevar a cabo este método consiste en hacer muchas lecturas a intervalos regulares de tiempo, con lo cual se obtiene la distribución granulométrica en forma de curva continua en la cual pueden interpolarse los valores que se precisen.

Este método desarrollado por CASAGRANES (47) es más sencillo que el anterior aunque menos exacto y consiste en averiguar el tamaño de la partícula por la densidad de una suspensión kieselgur-agua, al cabo de determinados tiempos de sedimentación.

Para la realización práctica del método se utiliza una probeta de 6 cm de diámetro interior y 40 cm de altura con una señal en los 1000 ml, y

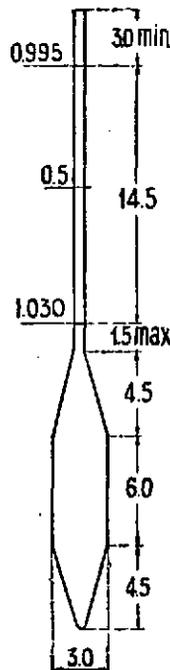


Fig. 16.—Areómetro de Casagrande

(47) CASAGRANDE: *Die Aräometermethode z. Best. d. Kornverteilung von Böden*, 49 (1934).

un areómetro (fig. 16) graduado entre 0,955 hasta 1,030, el cual debe indicar el valor 1,000 en agua destilada a 20°, con una precisión de 0,002.

50 grs de kieselgur se agitan primeramente muy bien con 100 ml de agua empleando un agitador mecánico, y se vierte en la probeta juntamente con las aguas de lavado para arrastrar las partículas adheridas en el vaso de agitación, y se completa con agua hasta 1.000 ml. Se coloca la probeta en un baño de agua o termostato durante algún tiempo y después se saca y se agita violentamente la suspensión un minuto, manteniendo cerrada la abertura de la probeta con la mano, e invirtiéndola varias veces durante la agitación.

Tan pronto se coloque la probeta sobre la mesa se pone en marcha un cronómetro y se sumerge lentamente el areómetro en el líquido un poco por encima de la división donde se espera aproximadamente la lectura, y se suelta para que pueda flotar libremente evitando que se produzcan oscilaciones de inmersión y emersión que además de retrasar las lecturas ocasionarían errores al mojarse la parte superior del tallo del areómetro.

Se hacen las lecturas al medio minuto, un minuto y dos minutos, sacando después cuidadosamente el areómetro, y a partir de esta última determinación se sumergirá y sacará para cada lectura limpiándose y secándose cada vez con un paño de hilo bien limpio. Tanto en la introducción como en la salida del areómetro deben realizarse en 5 ó 10 segundos. El areómetro se vuelve a introducir en la suspensión haciendo lecturas después de transcurrir 15 minutos, 45 minutos, 2 horas, 5 horas y después una o dos veces al día. Entre las lecturas se conserva el areómetro en una probeta con agua limpia.

Durante los quince primeros minutos se determinará por lo menos una vez la temperatura de la suspensión, haciendo lo mismo después de las lecturas sucesivas y empleando un termómetro entre 10° y 45° que permita apreciar variaciones de 0,5°.

Las lecturas del areómetro se modifican y se colocan en la forma $R_1 = (r_1 - 1) \cdot 10^3$, siendo r_1 el valor de la densidad o lectura hallada con el areómetro; así por ejemplo, para $r_1 = 1,023$, $R_1 = (1,023 - 1) \cdot 10^3 = 23,0$.

Conociendo el peso específico del kieselgur y la temperatura de la suspensión por un lado, y por el otro con la lectura R_1 y su tiempo correspondiente, se encuentra la magnitud del diámetro de los granos que caracteriza a cada lectura R_1 .

Las correcciones debidas a las variaciones en la temperatura de la suspensión, cuyas cantidades es necesario sumar a R_1 para corregir el error ocasionado por ser la temperatura de la suspensión diferente de 20°, a la cual se taró el areómetro, se calculan con la siguiente fórmula:

$$m = [\gamma_0 - \gamma_t - \epsilon (t - t_0)] \cdot 10^3$$

donde:

γ_0 es el peso específico del agua a 20°.

γ_t es el peso específico del agua a t°.

ϵ es el coeficiente de dilatación cúbica del vidrio del areómetro.

El valor de ϵ es suministrado por el fabricante del aparato y varía poco de $2,5 \cdot 10^{-5}$.

Para el cálculo de los tantos por cientos del peso de la muestra seca que corresponden a granos de diámetro inferior a uno dado se aplica la fórmula siguiente:

$$p \% = \frac{100}{P_a} \cdot \frac{\gamma_s}{\gamma_s - 1} \cdot (R_1 + m)$$

en donde:

P_a = peso total del kieselgur utilizado en el ensayo.

p = fracción en peso de los granos de tamaño inferior a d_1 (diámetro de grano en mm), expresado en % de P_a .

γ_s = peso específico del kieselgur utilizado.

R_1 = lectura de la densidad del areómetro modificada.

m = corrección de temperatura.

Como el factor

$$\frac{100 \gamma_s}{P_a (\gamma_s - 1)}$$

es contante en cada ensayo, se calcula sin dificultad.

Con la determinación de las cantidades que se refieren al diámetro de las partículas queda terminado el análisis granulométrico.

En la fig. 8 se indica gráficamente el resultado del análisis granulométrico de varias clases de kieselgur americano.

Más detalles sobre este método pueden encontrarse en el folleto *Determinación de la composición granulométrica de un terreno*; NELC 16.01-a, Laboratorio Central de Materiales de Construcción, Publ. n.º 41, Madrid, 1947.

Los métodos citados para la determinación de la distribución de las partículas por su tamaño tienen, sin embargo, limitaciones e inexactitudes, las cuales se reducen al mínimo con el nuevo aparato de mecanismo electrónico fabricado por la firma «The Sharples Corp.», de Bridgeport, Pa., en los EE. UU. Este aparato, llamado «micromerógrafo», combina con resultados excelentes las ideas citadas en los métodos anteriores con las ventajas de la moderna instrumentación. Véase F. S. EADIE y R. E. PAYNE (48).

(48) F. S. EADIE y R. E. PAYNE: *Iron Age*, 174, 9 (1954).

En este apartado se introduce una nube del polvo a estudiar, que ha sido previamente dispersado a la perfección, en una columna de sedimentación hermética. Las partículas se dejan sedimentar en el aire contenido en el interior, bajo la influencia de la gravedad. Estas partículas se van depositando sobre el platillo de una balanza de registro automático en el fondo de la columna de sedimentación, y así se obtiene un registro continuo del peso acumulado en función del tiempo. Los datos obtenidos pueden ser vertidos rápidamente a la curva de distribución por tamaños de las partículas.

El rango de funcionamiento del micromerógrafo está comprendido entre 1 y 250 micras, dependiendo algo de la densidad del material.

CAPÍTULO III

LA FILTRACION CON KIESELGUR E INFLUENCIA
DE SU COMPOSICION GRANULOMETRICA

1.—INTRODUCCIÓN

La filtración es una operación universal en las industrias químicas. Sin embargo, como proceso físico químico que es no ha tenido un desarrollo, desde el punto de vista de la ingeniería, que pueda compararse con los de otras operaciones de la ingeniería química.

El objeto principal de la filtración industrial es separar los sólidos de los líquidos y en la práctica se llega a veces a un compromiso entre la velocidad de filtración o rendimiento, y su eficacia.

Los campos de aplicación de las operaciones de filtración son hoy muy variados, de modo que apenas parece posible establecer un tratamiento teórico unificado del problema de la filtración. Mas bien requiere cada problema de filtración un modo especial de plantearlo teniendo en cuenta el comportamiento físico-químico del producto objeto de la filtración.

Además se señala la situación especialmente difícil de la investigación respecto a un concepto racional del proceso de la filtración. Una formulación matemática sólo es posible bajo hipótesis ideales, por lo que la teoría de la filtración no sigue teniendo mucha importancia en la práctica. Para continuar las investigaciones es preciso emprender ante todo el camino empírico.

Sin embargo, no hay que quitarle todo el valor ni mucho menos, a la teoría de la filtración ni a su tratamiento científico en el laboratorio y en la industria, pues al menos proporciona líneas generales de conducta para la práctica.

La complicación de los procesos de la filtración fina—que es la que interesa primordialmente—se observa ya en muchas condiciones que influyen en su resultado cualitativo y cuantitativo. Suponiendo aparatos de filtración iguales, se pueden clasificar estas condiciones, en unas que se pueden expresar numéricamente con más o menos exactitud, y otras que objetivamente no se pueden fijar o sólo muy difícilmente.

A las primeras pertenece, por ejemplo, la superficie del filtro, pues ésta siempre es conocida. También pertenecen a aquellas la presión de filtración, duración de la filtración, temperatura y concentración de la disolución a filtrar, pero también éstas oscilan más o menos en la industria.

A las condiciones del segundo tipo, pertenecen la naturaleza del líquido a filtrar (jugos, aceites, etc.), y las sustancias enturbiantes, según su clase y proporción, y relacionado con ésto el residuo filtrado que va creciendo y ofreciendo cada vez más resistencia, y la naturaleza del tejido filtrante.

La presión utilizado en los procesos de filtración, es siempre menor para disoluciones diluídas y debe ser mayor para jugos concentrados. Pero esencialmente depende también de la naturaleza de las sustancias en suspensión. Es evidente que la velocidad de filtración es proporcional a la presión de filtración, pero esto sólo es válido para precipitados muy porosos, cristalinos o de grano grueso, etc. Si son de tipo coloidal o gelatinoso, la presión de filtración demasiado elevada más bien perjudica que favorece, pues comprime la capa de turbios filtrada contra el medio filtrante (tejido), aumentando así la resistencia a la filtración. Frecuentemente se han eliminado las dificultades de filtración haciendo disminuir la presión.

Hay que hacer notar que bajo el nombre de filtración con kieselgur se entiende solamente el proceso en el que el kieselgur en forma de polvo se mezcla primero con el líquido a filtrar, y después se extrae la disolución transparente a través de un filtro prensa o cualquier otro equipo filtrante utilizando tejidos de fibra textil, vidrio, metal, etc. De modo que bajo la denominación de filtración con kieselgur no se entienden las filtraciones que se realizan con filtros rígidos modelados, de cerámica a base de kieselgur como ingrediente, como las bujías filtrantes de Berkefel o las placas filtrantes de Schumacher.

El kieselgur es un material usado en grandes cantidades en la indus-

tria desde hace mucho tiempo. Es cierto que existe una amplia literatura sobre su empleo y elaboración, sin embargo las indicaciones sobre sus aplicaciones como coadyuvante o auxiliar de filtración están dispersas y casi siempre dan sólo indicaciones sobre problemas de filtración especiales. En los dos últimos decenios se ha demostrado que el kieselgur es cada vez más importante en la filtración, ya que fué posible con su ayuda satisfacer las exigencias cada vez mayores de las industrias en cuanto a la capacidad de sus instalaciones de filtración, sin que para ello se tuviesen que ampliar éstas.

Existen varios tipos de equipos filtrantes y hay muchas modificaciones de los tipos individuales; sin embargo los filtros pueden clasificarse básicamente en filtros por gravedad, filtros a presión y filtros a vacío.

La velocidad y eficacia de la filtración puede ser afectada por a) la limpieza de la superficie filtrante, b) la variación de la presión usada para forzar al líquido a pasar a través de la capa filtrante, c) aumento del área de la superficie filtrante, d) el empleo de auxiliares de filtración y e) la temperatura, que afecta a la viscosidad del líquido.

Las propiedades del kieselgur hacen de él un auxiliar de filtración ideal, y a él se debe uno de los impulsos más poderosos que ha sufrido en nuestra época la filtración industrial.

Durante la molienda, las diatomeas individuales se separan pero cada fósil retiene su forma original. Durante el uso como filtrante, estas formas irregulares pero rígidas forman una capa voluminosa y de gran porosidad constituida por 10 % de materia sólida y 90 % de materia gaseosa. En muchos casos los espacios entre las diatomeas por los que ha de pasar el líquido son tan pequeños que separan incluso las bacterias de un líquido contaminado.

Ya se ha dicho que un buen kieselgur para su uso como agente filtrante debe reunir una serie de condiciones tales que además de tener una gran velocidad de filtración y eficacia, no contamine con sus impurezas o materias solubles el líquido a filtrar, de forma que debe comportarse como una materia químicamente inerte. Las exigencias de la industria en este último sentido han ido en aumento, sobre todo en lo que respecta a la filtración de disoluciones técnicas delicadas como productos farmacéuticos, etc.

La clarificación puede ser definida como una filtración que separa de la disolución o líquido una parte de la materia que lleva en suspensión, que comúnmente se llama turbidez y cuyo valor es siempre poco mayor del 1 % del peso del líquido. Algunas veces la materia suspendida es de tamaño microscópico.

2.—PREPARACIÓN Y PRÁCTICA DE LA FILTRACIÓN

Realmente las partículas verdaderamente coloides no pueden filtrarse directamente, y aun con dificultad incluso con auxiliares de filtración.

El término coloide se aplica comúnmente en filtración, refiriéndose a sólidos de estructura débil y que pueden ser deformados por pequeñas variaciones en la presión ya sea dentro o en la superficie del medio filtrante, y en proporción tal que obstruyendo los poros del mismo la filtración puede llegar a detenerse.

Por ello cuando las partículas son de naturaleza coloidal o semicoloidal es a menudo conveniente realizar la filtración colocando sobre el medio filtrante (tejidos o telas de naturaleza textil, metálica, etc.) una capa muy fina de kieselgur, y además añadir al líquido que se ha de filtrar kieselgur en polvo seco o papilla, para evitar que las partículas de turbios existentes en el líquido sean arrastradas por el flujo de corriente y obstruyan los intersticios o poros del medio filtrante o bien de la torta de turbios formada durante la filtración, ocasionando la detención de la misma.

Así pues, la capa de kieselgur colocada sobre el medio filtrante (antecapa) sirve sólo como cubierta protectora para evitar que las partículas suspendidas en el líquido a filtrar obstruyan sus poros; y el auxiliar de filtración añadido a la masa durante la filtración (generalmente kieselgur también) tiene más bien la misión de separar las partículas de turbios en la formación de la torta impidiendo que se reunan y aglomeren, dando una masa porosa y por tanto evitando la formación de una masa impermeable.

Muchos materiales son usados como auxiliares de filtración, por ejemplo, pulpa de papel en la clarificación de jugos azucarados, carbón activo en la decoloración, asbesto para disoluciones ácidas, magnesia, sal, etc. Pero el más importante de todos es el kieselgur.

En la mayoría de las filtraciones industriales se añade un kieselgur auxiliar al líquido que va a filtrarse y la filtración separa luego este auxiliar y la materia extraña presente en el líquido. La capa filtrante que se forma es porosa, rígida y muy poco comprensible. Por razón de la naturaleza voluminosa del kieselgur, la cantidad empleada es solamente de un 0,5 % del peso del líquido a filtrar, aunque esta cifra varía siempre algo según la aplicación.

Hay que tener en cuenta la forma y manera de como se añade el auxiliar filtrante. Para operaciones discontinuas es satisfactoria una adición también discontinua, bien sea en papilla semilíquida o más comúnmente en seco. Para operaciones continuas se recomienda la adición de la papilla mediante un equipo adecuado.

Una de las propiedades únicas de los filtros a base de kieselgur es su capacidad de formar una capa filtrante coherente en un filtro giratorio continuo. Es ésta la propiedad, que más que ningún otro factor, ha permitido el desarrollo de filtros giratorios al vacío, capaces de tratar líquidos en cantidades imposibles con cualquier otro equipo de filtración en escala económica.

Durante una operación típica, el tambor limpio se cubre con una capa de 2 á 4 cm de papilla auxiliar filtrante alrededor de toda su periferia. Los sólidos en suspensión quedan depositados durante el período de filtración y después de secarse se extrae una franja muy estrecha de la capa de kieselgur y de la materia sólida. El objeto de esta operación es poner al descubierto una capa de kieselgur fresca con cada revolución del tambor, permitiendo así un gran volumen de filtración uniforme. Los equipos que funcionan bajo estas condiciones son capaces de tratar hasta varios miles de litros de líquido por hora.

Una de las ventajas del kieselgur como auxiliar filtrante, es que no importa para la filtración la clase de material del medio de filtración (tejidos, telas metálicas o de vidrio, etc.).

Pero lo que sí hay que seleccionar, es la naturaleza del auxiliar filtrante, es decir, la clase o grado de kieselgur que haya de ser utilizado, pues cada filtración requiere generalmente unas condiciones determinadas y específicas, y por tanto el kieselgur a usar deberá tener un tamaño de grano tal que se obtengan filtraciones rápidas y con gran rendimiento. La elección del grado de auxiliar filtrante sólo puede ser recomendada

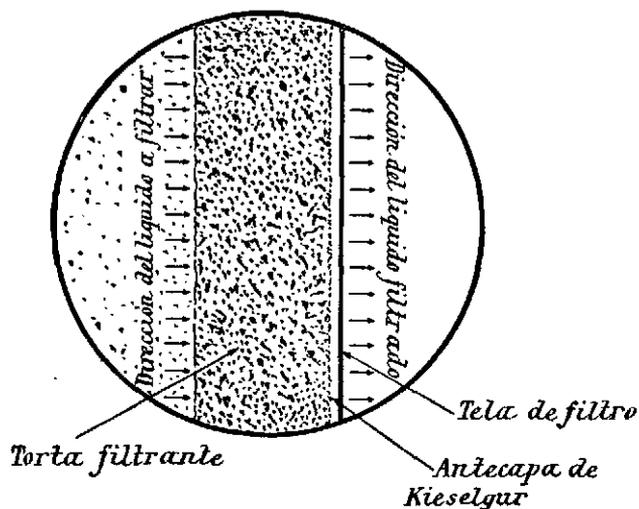


Fig. 17.—Esquema de la filtración con kieselgur

por la experiencia ante un problema desconocido, pero cuando se trata de filtraciones corrientes las casas comerciales ya recomiendan la clase de kieselgur conveniente para cada caso.

La capa de prefiltrante o antecapa protege la tela de filtro y hace así posible la filtración de materiales, que de otro modo no serían filtrables, debido al carácter semicoloidal de la suspensión. Y la misión del auxiliar filtrante es como ya se repetido formar una torta porosa de la que fluye el líquido transparente. En la fig. 17 se ilustra lo dicho.

Si las sustancias a filtrar son albuminosas o de tipo gelatino el uso del kieselgur es de un valor incalculable; así pues, se encuentra que sin la capa prefiltrante de kieselgur, las primeras porciones de líquido filtrado arrastran consigo partículas gelatinosas las cuales forman pronto una delgada e impenetrable capa sobre la tela de filtro. Las capas de esta naturaleza son prácticamente imposibles de separar, porque la obstrucción tiene lugar anulando los intersticios o poros de la tela de filtro, y los sólidos retenidos se han deformado de tal manera que se resisten a la limpieza por inversión del sentido de la presión.

La capa de prefiltrante conserva siempre limpia la tela de filtro, pero con suspensiones de naturaleza gelatinosa se formaría enseguida sobre ella una segunda capa impermeable al menos que una cantidad apreciable de kieselgur se añada continuamente al líquido a filtrar.

Para el uso de auxiliares o coadyuvantes de filtración deben tenerse en cuenta varias reglas generales, las cuales son: filtrados transparentes, alta velocidad de filtración, facilidad de manejo, control técnico necesario y economía.

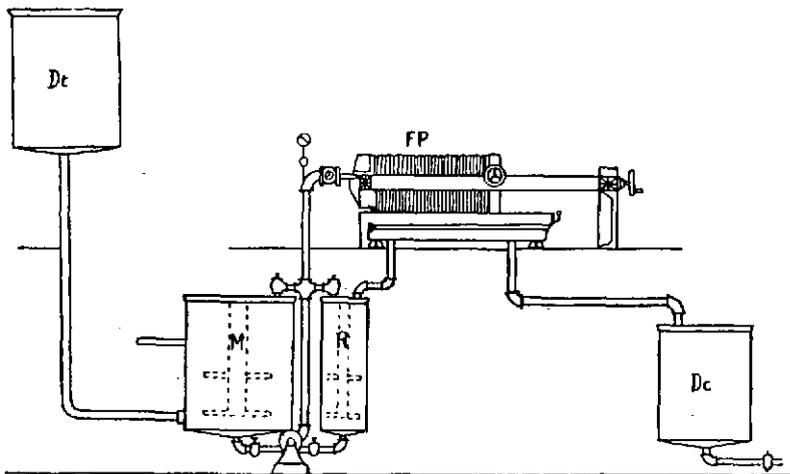


Fig. 18.—Práctica de la filtración industrial con kieselgur

En la fig. 18 se expresa en esquema la práctica de la filtración industrial con kieselgur. Dt es el depósito para la disolución turbia a filtrar, Dc es el depósito colector para la disolución clara filtrada y Fp es el filtro prensa.

En el depósito de mezcla M, se agrega la cantidad correcta de kieselgur a la disolución; esta operación puede realizarse con kieselgur en polvo seco, pero puede hacerse también en forma de suspensión vertiéndola en M a partir de cualquier otro depósito. La acción es en ambos casos la misma, siempre que se procure una mezcla íntima para lo cual sirve el agitador colocado en M. La mezcla de disolución turbia y coadyuvante se impulsa a través del filtro prensa mediante una bomba. Antes de emplear el filtro prensa se debe formar una primera capa de coadyuvante (antecapa), haciendo pasar desde un recipiente más pequeño R y mediante la misma bomba una suspensión de kieselgur (bien con agua o con la disolución clara); este recipiente debe estar igualmente provisto de un agitador. En algunos casos el recipiente R está tan alto con respecto al filtro prensa que se puede formar la antecapa por el propio desnivel.

Cuando se trabaja con filtros de bolsa el proceso es el mismo sólo que se simplifica la formación de la antecapa.

El kieselgur debe ser añadido de un modo uniforme al líquido a filtrar, y en cantidad proporcional a su volumen, suponiendo que las impurezas están distribuidas por el líquido de una manera uniforme, y en caso contrario añadir sobredosis donde se sospeche pueda existir una acumulación imprevisible de impurezas. Si se dispone de agitación propia se puede lograr una mayor eficacia en la filtración añadiendo el kieselgur polvo seco; si no se dispone de agitación deberá usarse en forma de papilla.

Al comenzar la filtración del líquido una vez preparada la capa de prefiltrante conviene aumentar la presión muy lentamente al principio del ciclo, después de lo cual puede ser aumentada paulatinamente. Debido al carácter de las impurezas que forman la suspensión del líquido a filtrar, conviene incrementar lentamente la presión junto con ciclos largos si se quiere obtener un filtrado transparente y un gasto mínimo de kieselgur.

Cuando se trata de líquidos de velocidad de filtración muy pobre pueden utilizarse tres caminos para conseguir la capacidad de filtración deseada. (a) Aumento de la dosis de kieselgur; (2) Utilizar un kieselgur de velocidad de filtración rápida para lo cual existe un límite desde el punto de vista de la filtración. (Ya hemos dicho que en la práctica se llega muchas veces a un compromiso entre la velocidad de filtración y su eficacia, por lo que podría resultar muy bien un descenso en la transpa-

rencia del filtrado y un aumento del consumo de kieselgur, al querer utilizar un kieselgur de filtración rápida); (3) Filtrar con ciclos cortos y rápida elevación de la presión, lo cual se traduce en un consumo mayor de kieselgur debido al aumento de capas de prefiltrante y a una posible reducción de la transparencia media del filtrado.

Aún disponiendo de un agente filtrante eficaz, existen otros factores que influyen fundamentalmente en la práctica de la filtración, siendo entre los más importantes; el medio o soporte de filtración; cantidad y grado del agente filtrante o auxiliar de filtración; cambios físicos en los líquidos antes o durante la filtración; defectos accidentales en la planta o mecanismos de filtración; limpieza de las telas o soportes de filtros; naturaleza, tipo y temperatura del líquido; y carácter y cantidad de las impurezas que han de ser separadas.

Es muy importante la selección del medio filtrante o tela de filtro que ha de servir de soporte, a la capa de prefiltrante y a la torta. Si las aberturas o poros de las telas son demasiado pequeños el flujo de líquido a su través se verá disminuído, y si son demasiado grandes la torta no se formará en debidas condiciones y buena cantidad de sólidos suspendidos en el líquido así como partículas de kieselgur pasarán a su través dando un filtrado turbio. Por ello las condiciones del medio soporte deben ser tales que se puedan conciliar ambas dificultades, no pudiéndose dar reglas definitivas que aconsejen un determinado tamaño de los poros, ya que ello depende en gran parte de las condiciones y clase del líquido.

Respecto a la cantidad y grado (o clase) de coadyuvante a usar no es posible señalar datos concretos, como ya se ha dicho, para todos los líquidos. La cantidad varía entre 0,1 á 2 % calculado sobre el peso de líquido a filtrar. Unos ejemplos ilustrarán lo dicho: cerveza 0,1 á 0,3 %, azúcar de caña 0,1 á 1,5%, antibióticos 0,1 á 2%, aceites vegetales de 0,05 á 2%. El grado apropiado de coadyuvante depende del líquido que se ha de filtrar y de sus condiciones. Recordando que el principal objeto de asegurar altas velocidades de filtración es conseguir una capacidad máxima de los filtros y en consecuencia el mayor volumen de líquido en la unidad de tiempo, se verá que el grado más eficaz de auxiliar de filtración será aquel que dando la máxima velocidad de filtración proporcione un filtrado de transparencia deseada.

Cuando en el proceso de la filtración se observa alguna variación anormal en la claridad del filtrado, velocidad de filtración, o longitud del ciclo, la causa está probablemente en variaciones en la viscosidad o temperatura o en el porcentaje y naturaleza de los sólidos a separar; todas estas variaciones afectan directamente a la filtrabilidad de un líquido. Los cambios en el pH, concentración, tiempo y temperatura del

proceso pueden también ser la causa inmediata. También una agitación defectuosa o demasiado rápida ocasiona la formación de copos de las partículas suspendidas de naturaleza gelatinosa, por lo que la agitación debe realizarse sólo lo necesario para mantener el auxiliar de filtración en suspensión.

La filtrabilidad de todos los líquidos varía con la cantidad y carácter de los sólidos en suspensión que han de ser separados. Lo ideal sería añadir al líquido una cantidad de auxiliar de filtración igual al peso de las impurezas presentes. Una excepción a esta regla se encuentra cuando los sólidos son de naturaleza comprensible y gelatinosa; entonces la cantidad requerida debe ser de dos a cuatro veces el peso de los sólidos a separar.

Los auxiliares de filtración a base de kieselgur han sido los factores más importantes que han contribuido eficazmente a hacer posible la filtración industrial en casos que serían de otro modo impracticable.

3.—LA DOSIFICACIÓN ÓPTIMA DE COADYUVANTES EN LA FILTRACIÓN

Las dosificaciones de kieselgur como coadyuvante en la filtración dependen en general del método de trabajo y del líquido a filtrar. Como antecapa se calcula generalmente unos 200 grs por m² de superficie filtrante, pero se puede hacer también con la mitad y á veces se necesita más. Así J. SCHUBERT (49) encontró que la cantidad óptima de antecapa para filtros de 45 m² de superficie, era de 90 grs de Hyflo Super Cel por m² para jugos azucarados de 62° Bg, tanto en lo que se refiere a economía como a rendimiento.

En esta dosificación influye mucho entre otros factores, la naturaleza del tejido filtrante. Utilizando coadyuvantes a base de kieselgur puede ser el tejido menos espeso que de ordinario. Si antiguamente se tejía más espeso era sólo para abreviar el tiempo de paso de los turbios; pero como ahora lo que verdaderamente hace de filtro es la primera capa o antecapa, se pueden utilizar tejidos más claros sin que por ello se haya de tener un paso más lento de los turbios. Más bien favorece esta clase de tejidos (filtros de bolsas) la filtración, porque ofrece menos resistencia al flujo de los jugos a filtrar.

Las indicaciones acerca de las cantidades de kieselgur necesarias en un problema de filtración particular y que aparecen, por ejemplo, en los folletos y recomendaciones de las varias firmas comerciales, sólo valen aproximadamente. A menudo se necesita mucho más o mucho menos;

(49) J. SCHUBERT, Kieselguren als Filtermittel., *Ztschr. f. Zuckerind. eisl. Rep.* 1937-38, 62. 69.



a veces se necesita más al principio, mientras que más adelante con la misma cantidad de kieselgur se puede conseguir más rendimiento o bien se puede trabajar con menos cantidad de dicho coadyuvante. Cada industria debe comenzar el trabajo con una dosificación media y variarla luego aumentando o disminuyendo para obtener la dosis óptima. Las investigaciones de laboratorio sólo puede dar en general resultados comparativos sin que puedan deducirse consecuencias definitivas y seguras.

Cabe suponer que para cada caso hay una proporción de kieselgur, para la que dada cierta cantidad de sustancia enturbiante de determinada constitución, se consiga una filtración mejor y de mayor rendimiento. Las adiciones en pequeña cantidad pueden empeorar la filtración y las adiciones mayores pueden mejorarla, hasta que se presenta nuevamente un límite a partir del cual la adición sucesiva empeore la filtración, o bien si la mejora no resulta conveniente por antieconómica. Un caso de este tipo se manifiesta en la fig. 19.

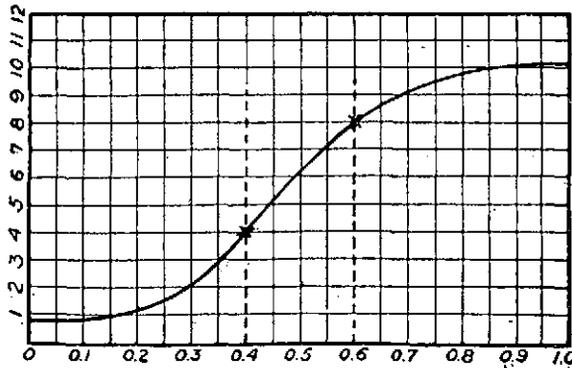


Fig. 19.—Dosificación óptima de kieselgur en la filtración

En el eje de ordenadas se representan las cantidades de filtrado y en el de abscisas las adiciones de kieselgur, viniendo ambas cantidades expresadas en unidades arbitrarias.

Estudiando la gráfica se encuentra que hasta 0,4 partes de adición no es suficiente el rendimiento del filtro; sólo después de pasar de esta adición se obtiene un volumen de filtrado que se considera como mínimo en la industria. Las nuevas adiciones de coadyuvante mejoran el rendimiento que al llegar a la unidad se hace máximo. Pero así como añadiendo 0,2 partes (pasando de 0,4 á 0,6), se mejora el rendimiento 4 partes (de 4 á 8), una mayor adición de kieselgur sólo mejora el rendimiento del filtrado en 2 partes (pasando de 8 á 10). Esta mejora del rendimiento en 2 partes resulta antieconómica con una nueva adición de 0,4 partes de kieselgur (de 0,6 á 1,0). La práctica demuestra que la cantidad óptima de

coadyuvante para un rendimiento económico se encuentra entre las líneas de puntos. Puede haber casos, sin embargo, en que la curva después de subir, comienza a bajar, debido a que una adición continuada de kieselgur podría llegar a obstruir el filtro.

Es lógico suponer que siendo tan variados los problemas de filtración, múltiples tendrán que ser también las condiciones de dosificación del coadyuvante y a esto hay que agregar también el comportamiento individual de cada uno de los kieselgur industriales.

4.—INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN Y TEMPERATURA EN LA VELOCIDAD DE FILTRACIÓN

Para comprobar la mejora de la capacidad de filtración por adición de coadyuvantes a base de kieselgur, O. SPENGLER (50) empleó para sus ensayos tres grados diferentes de kieselgur, kieselgur alemán 80 S, y kieselgur americano Super Cel y Hyflo Cel.

En la fig. 20 se expresan los resultados de la filtración de jugo diluido de azúcar bruto (15° Bx.), temperatura de filtración 90°, antecapa de 0,4 mm y 60 cm² de superficie de filtro. Se filtraron 8 litros de jugo con una adición de coadyuvante de 0,08 % (en forma seca).

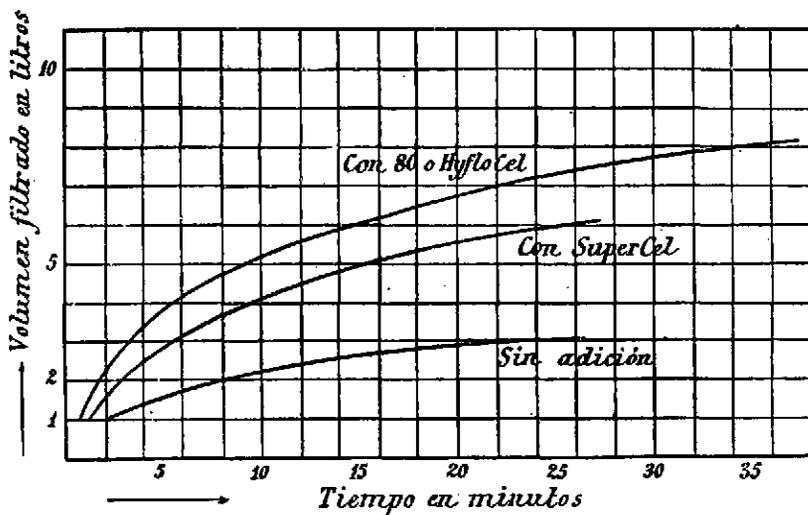


Fig. 20.—Filtración con jugo diluido

La fig. 21 se refiere a la filtración de un jugo concentrado de 65° Bx con las mismas condiciones anteriormente citadas pero con una adición de coadyuvante de un 0,15 % en sustancia seca.

(50) O. SPENGLER, *Ztschr. Ver Dtsch. Zuckerind.*, 791 (1931).

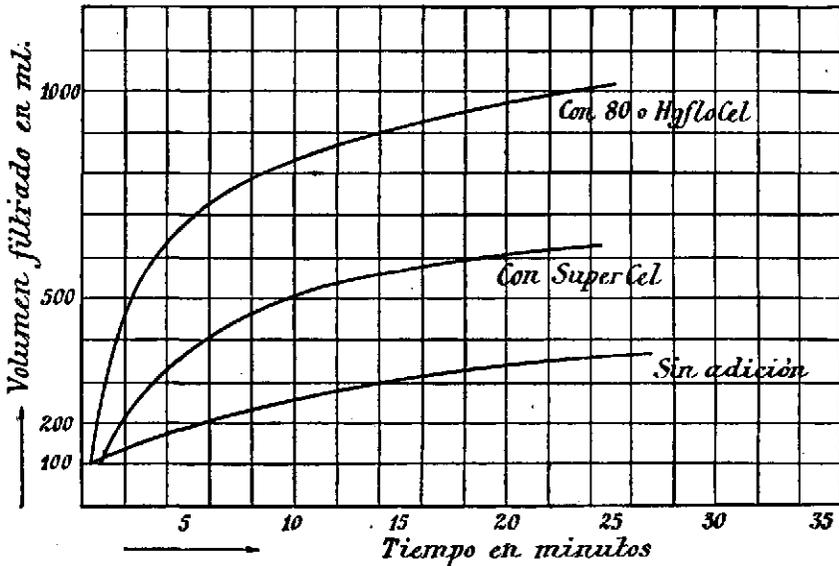


Fig. 21.—Filtración con jugo concentrado

Las curvas citadas muestran claramente la influencia de los coadyuvantes a base de kieselgur en la filtración. El comportamiento de los coadyuvantes 80 S y Hyflo Cel son del mismo valor en ambos casos y esencialmente mejor que con el empleo del Super Cel; por ejemplo, la mejora en la velocidad de filtración en el primer caso (fig. 20) por adición de 80 S o Hyflo Cel es en comparación con el Super Cel, dos veces mayor. Esta diferencia se hace mayor a medida que aumenta la concentración de los jugos. En la fig. 21 con jugos más concentrados se ve que la diferencia en la mejora de la capacidad de filtración entre el 80 S y Hyflo Cel por un lado y el Super Cel por otro, es de 4 á 6 veces mayor.

De un modo parecido aumenta con la concentración de los jugos la aceleración en la filtración agregando coadyuvantes, frente a la filtración sin agregar nada.

En el jugo diluído esta última mejora por el 80 S ó Hyflo Cel es de 4 a 6 veces mayor, y en el concentrado de 65° Bx es de 10-20 veces. Esta influencia en la capacidad de filtración al aumentar la concentración del jugo se expresa muy bien en la fig. 22 donde se representa gráficamente la relación entre velocidad de filtración (tiempo de paso) y concentración de jugo.

En dicha figura se ve claramente lo grande que es la disminución de la velocidad de filtración para cada una de las adiciones, al aumentar la concentración; siendo mayor dicha disminución al filtrar sin adición al-

guna, menos empleando con 80 S o Hyflo Cel y mediana con Super Cel. En cambio muestran todas las curvas entre 50°-60° Bx, una disminución especial de la capacidad de filtración.

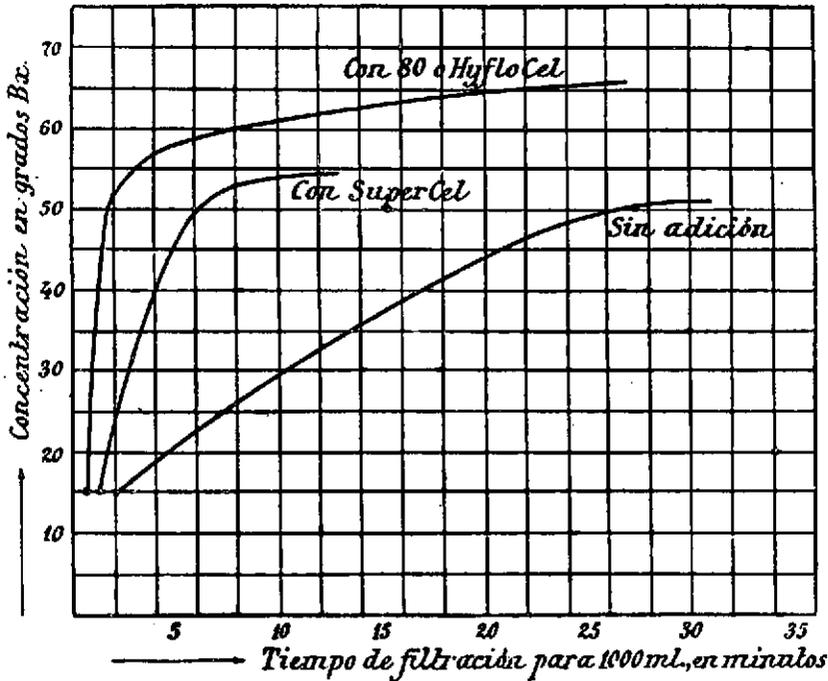


Fig. 22.—Influencia de la concentración

Junto a la concentración de las disoluciones, es de especial importancia la temperatura de filtración, siendo un hecho conocido que las disoluciones calientes filtran mejor y más rápidamente que las frías, pero aquí interesa como se influencia la velocidad de filtración con el empleo de los diversos grados de coadyuvantes al variar la temperatura. Para ello se filtra jugo azucarado de 50° Bx a 70° y 90°, con una antecapa o capa primaria de kieselgur de 0,4 mm, 60 cm² de superficie filtrante, 2.250 ml de jugo a filtrar y una adición de coadyuvante de 0,08 % en sustancia seca.

Los resultados se representan en la fig. 23 que nos ilustran acerca de la importancia que puede tener la filtración en caliente.

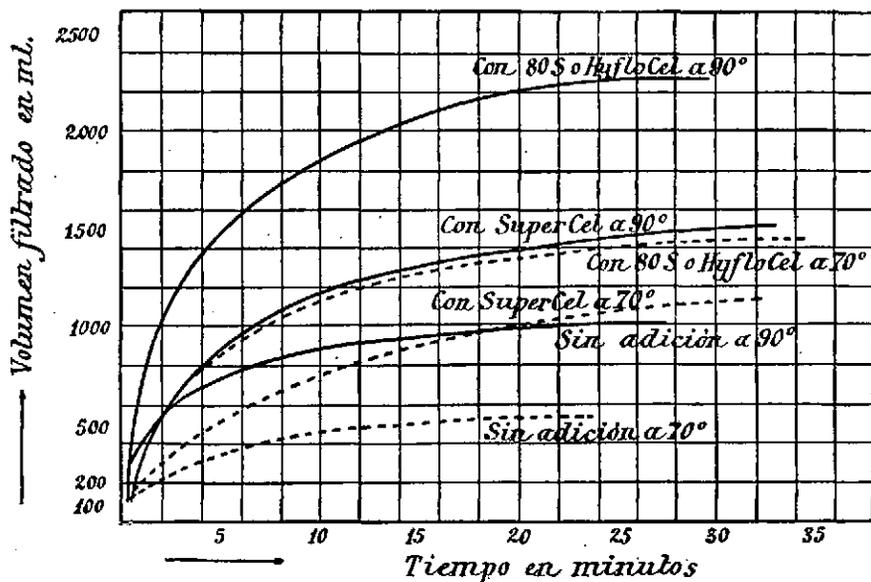


Fig. 23.—Temperatura y velocidad de filtración

5.—CAPACIDAD DE FILTRACIÓN Y TAMAÑO DE GRANO

Si se compara la estructura porosa de una tela de filtro, por muy porosa que sea su malla, con la de una capa de kieselgur preparada como se ha dicho anteriormente, se explica la permeabilidad de la primera para las partículas sólidas suspendidas en un líquido, las cuales son sin embargo retenidas por la capa de kieselgur.

En esta capa de kieselgur atravesada por innumerables poros se cumplen las condiciones necesarias en la práctica, para que en su red de malla finísima queden retenidas las más pequeñas partículas de turbios. Para ello no es necesario que las partículas de turbios sean de tamaño mayor a los poros.

No todos los kieselgur se comportan de la misma forma en la técnica de la filtración. Aún partiendo de varias clases de kieselgur con análogo contenido en materia insoluble, densidad, contenido en impurezas, etc., la velocidad de filtración viene influenciada por dos causas fundamentales, la forma de la diatomea, y la distribución del tamaño de la partícula. De ambos hechos se ha informado ya anteriormente.

En la fig. 24 se representa la velocidad de filtración en función del tiempo, para distintos grados de kieselgur de la firma Johns-Manville. La gráfica de rendimiento más pobre corresponde a la filtración sin kieselgur. El Filter Cel es un kieselgur natural no preparado y los demás son clases de kieselgur activados y refinados con tamaño de grano distinto.

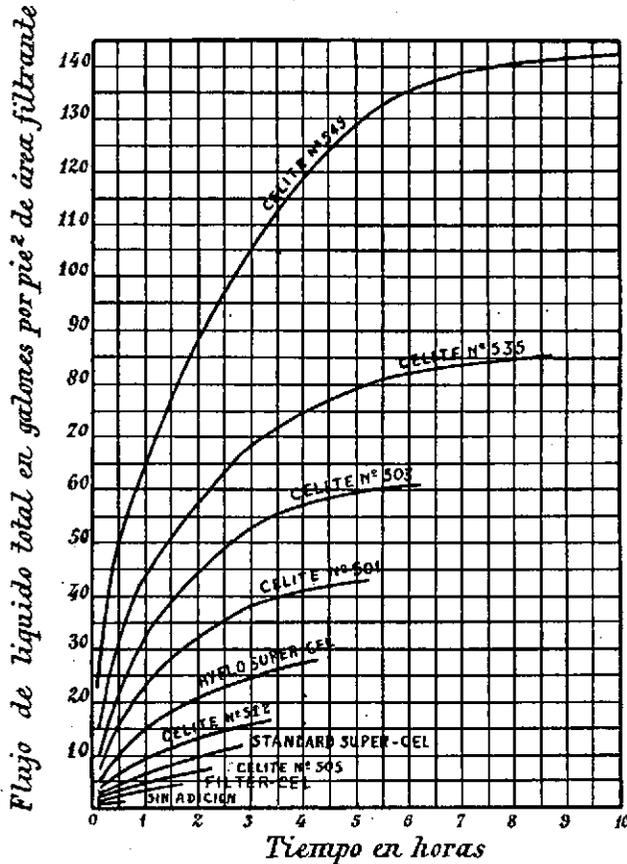


Fig. 24.—Capacidades de filtración relativas con distintos coadyuvantes.
(Las cantidades añadidas en cada caso son las mismas)

Para el kieselgur americano de la firma citada sirve la siguiente clasificación por tamaño de grano:

Celite 545; grano muy grueso.

Celite 535; grano grueso.

Hyflo Super Cel; grano medio fino (alto rendimiento).

Standard Super Cel; grano fino.

Filter Cel; grano muy fino.

Se ha demostrado que la eficacia de un auxiliar de filtración está en parte relacionada con el área superficial del material. Teniendo en cuen-

ta que el área superficial de un sólido finamente dividido aumenta rápidamente con la reducción del tamaño de la partícula, es natural que se haya dedicado atención no solamente al tamaño de la partícula sino a su distribución. Es decir, un auxiliar de filtración de calidad deberá contener un determinado máximo por ciento de partículas grandes, y un cierto máximo de partículas menores.

THATCHER (51) encontró que en el kieselgur usado como agente filtrante hay que distinguir partículas activas e inactivas por lo que a la filtración se refiere; las partículas inactivas serían partículas muy finas e isotrópicas con un diámetro aproximado de una micra, las cuales tienden a llenar los poros vacíos existentes entre las partículas mayores y reduciendo así la velocidad de filtración a través de su masa. Sin embargo, es necesaria la existencia de una cierta proporción de partículas «inactivas» para la eliminación o retención de suspensiones muy finas o coloidales existentes en ciertos líquidos. También son inactivas en parte las partículas de kieselgur de gran tamaño por sedimentarse rápidamente en el líquido a filtrar.

THATCHER ha dado los límites de porcentajes máximos y mínimos para las partículas que son relativamente de grano excesivamente grueso y por tanto inactivas, y también para las de grano excesivamente fino de carácter análogamente inactivo. Por tanto el agente filtrante ha de tener su máxima eficacia cuando la máxima proporción del tamaño de su partículas sea de un tamaño intermedio.

La determinación del tamaño de la partícula y su proporción puede realizarse por medio de uno de los procedimientos citados en el Capítulo II.

A continuación expresamos en una tabla los resultados conseguidos por dicho autor.

TABLA XVIII

DISTRIBUCIÓN DE LAS PARTÍCULAS POR TAMAÑOS Y EFICACIA EN LA FILTRACIÓN

Distribución de partículas	Agentes filtrantes		
	N.º 2	Q	S
Mayores de 10 micras	28%	3%	55%
Entre 10-6 micras	14%	8%	36%
Entre 6-1 micras	44%	30%	8%
Menores de 1 micra	14%	59%	1%
Velocidad de filtración en galones por pie cuadrado por hora	4,5	1,4	10,5
Velocidad de filtración relativa en %.	100	32	232
Transparencia del filtrado	Brillante	Turbio	Muy turbio

(51) HARRY S. THATCHER, U. S. P. 1632458.

Se utilizó para obtener éstos datos una disolución de azúcar de 60° Brix. que se calentó a 80°, añadiéndole después un 0,3 % de cada uno de los tres auxiliares de filtración calculado sobre el peso de azúcar en la disolución.

El agente filtrante Q se molturó hasta polvo muy fino y por ello contiene más de un 25 % de partículas de 1 micra o menores; por ello la velocidad de filtración y su eficacia son francamente bajas. El material S con un contenido en partículas de 10 micras y mayores, superior al 5 %, da una velocidad de filtración tan elevada como poco eficaz, siendo los filtrados muy turbios por no poder retener las impurezas.

El n.º 2, agente filtrante superior a los citados sería el ideal en este caso y su eficacia responde a la composición y distribución del tamaño de grano.

Seguidamente damos a conocer el tamaño y distribución del grano en un kieselgur de la firma americana Dicalite (52).

TABLA XIX

Distribución de las partículas en %	Agentes filtrantes Dicalite		
	Natural	Kieselgur Calcinado	Blanco
40 micras	2-4	5-12	5-24
20-40 »	8-12	5-12	7-34
10-20 »	12-16	10-15	20-30
6-10 »	12-18	15-20	8-33
2-6 »	35-40	15-45	4-30
2-6 »	10-20	8-12	1-3

Con el tamaño de las partículas de un kieselgur está relacionada su capacidad de sedimentación, y con ésta a su vez la capacidad de filtración.

Ya se dijo anteriormente el tamaño máximo y mínimo entre los cuales oscilan los valores del diámetro de las diatomeas, según la clase de éstas, pero realmente no existe ningún kieselgur en el comercio que esté formado de partículas iguales en tamaño. Por el contrario, para lograr coadyuvantes con rendimientos prácticos en la filtración, las distintas casas comerciales preparan productos cuyo tamaño de grano y proporción varía según la aplicación, como ya se ha visto.

BRIEGHEL-MULLER (53) investigó varias clases de kieselgur del comer-

(52) W. Q. HULL y col.: *Ind. Eng. Chem.*, 256 (1953).

(53) BRIEGHEL-MULLER: *Koll. Z.*, 99, 293 (1942).

cio para averiguar su tamaño medio de grano, uniformidad del tamaño de grano, etc. El tamaño medio de grano lo define como el tamaño en que se puede separar un kieselgur determinado, en dos partes de igual peso. Para la definición de la uniformidad de granulación, que es sin duda una propiedad importante se utiliza la siguiente expresión:

$$\text{Uniformidad} = \frac{\text{tamaño medio de grano de la mitad fina}}{\text{tamaño medio de grano de la mitad gruesa}} \cdot 100$$

El alcance de la medida de la uniformidad varía, pues, de 0 á 100.

En la tabla que sigue se expresan los resultados encontrados para varias clases de coadyuvantes.

T A B L A X X

Clase de kieselgur	Tamaño medio de grano en micras	Uniformidad
Filter Cel	4,3	25
Super Cel	5,2	37
Hyflo Super Cel	10,2	29
Superaid	4,4	27,5
Speedflow	6,0	28
Speedex	13,2	32
80 S.	12,3	21

Según ésto y sin querer generalizar, sería el 80 S menos uniforme que las otras clases bastas (Hyflo Super Cel y Speedex).

6.—MOLIENDA Y CLASIFICACIÓN NEUMÁTICA DEL KIESELGUR

Hoy en día la fabricación de agentes filtrantes a base de kieselgur tiene muy en cuenta la distribución y clasificación de las partículas y su porcentaje, por la influencia decisiva que estos valores, dados de acuerdo con las teorías modernas puede tener en la calidad del producto resultante.

Después de calcinado el kieselgur en presencia de ciertas sales activadoras de sus propiedades filtrantes, el kieselgur se moltura en desintegradores especiales y se clasifica.

Los clasificadores no sólo separan las partículas finas de las gruesas y las clasifican, sino que también sirven para separar las impurezas mecá-

nicas. Los separadores de tipo ciclónico han sido usados mucho, pero presentan la dificultad de que las partículas finas poseen la tendencia a adherirse a las partículas de mayor tamaño, separándose ambas por arrastre mutuo. Realmente lo que interesa es separar las partículas finas y gruesas.

En general, el material desintegrado se transporta por medios neumáticos a separadores por aire, tales como ciclones u otra clase de separadores cónicos. En tales separadores las partículas más gruesas se separan y los gases de salida de dichos separadores se conducen por medio de ventiladores, sopladores u otra clase de impulsores (los cuales pueden actuar a su vez como desintegradores secundarios) a ciclones secundarios u otros separadores por aire en los cuales las partículas muy finas o polvo, se separan. Por regulación de la maquinaria desintegradora, velocidad de los sopladores y cantidad de material a desintegrar, puede ser controlado dentro de ciertos límites el tamaño de la partícula.

Los métodos de molienda, ya sean combinados o no con procesos de separación y clasificación de partículas, deben realizarse evitando la rotura de los caparazones de las diatomeas, procurando conserven después después de dicho tratamiento su forma original.

En la industria se combinan en una sola instalación los procesos de secado, molturación, calcinación, y separación y clasificación de partículas por tamaño. En un trabajo de HÜTTL (54) y en otro de HULL (55), puede verse con detalle el esquema del proceso.

En todos los casos se tiende a realizar con sumo cuidado el proceso de molturación, base fundamental para obtener un agente filtrante de calidad. Ya se ha dicho repetidas veces la influencia perjudicial en la filtración cuando el kieselgur está formado preferentemente por diatomeas fragmentadas por resultado de una molturación imperfecta. Las masas de kieselgur formadas por diatomeas enteras tienen la suficiente porosidad y ligereza para explicar su universal empleo como agente de filtración y clarificación de líquidos, mientras que el kieselgur con un elevado porcentaje de estructuras de diatomeas fragmentadas resultan poco porosas y de elevada densidad, hasta el punto, que cuando la degradación de estas estructuras llega a un límite, el material resultante reducido a polvo impalpable tiene sustancialmente las propiedades de una masa silícea amorfa y en gran parte impermeable, y que ha perdido por lo tanto su utilidad como agente de filtración.

El kieselgur natural tal como se extrae de la mina en trozos es relativamente pesado a causa del contenido en humedad y ligeramente plástico por su contenido de trazas de arcilla. Sin embargo el mineral seco es

(54) J. B. HÜTTL: *Eng. Mining J.*, 150, núm. 8, 75-7 (1949).

(55) W. Q. HULL y col.: *Ind. Eng. Chem.*, 256 (1953).

extremadamente ligero y muy frágil. Por ello el mineral húmedo puede ser reducido a trozos de tamaño moderado con muy poco perjuicio de la estructura de las diatomeas; pero si se intenta reducirlo a polvo por cualquier procedimiento de molturación a partir del material húmedo resultará el material con una seria depreciación en su estructura y calidad. De otra forma, el mineral seco puede ser desintegrado hasta polvo con molinos de martillo o sopladores centrífugos con mucho menos perjuicio en la estructura de las diatomeas.

El soplador centrífugo tiene generalmente la doble misión de suministrar aire a presión para el arrastre del mineral a lo largo del circuito, y la más importante que consiste en molerlo, pero esta molturación la realizan de forma suave por colisión mutua de las partículas cuando se encuentran suspendidas en una rápida corriente de aire, más bien que por la acción de las cuchillas del soplador.

7.—REGENERACIÓN DEL KIESELGUR AGOTADO

La forma de regenerar el kieselgur agotado por el uso, y con objeto de volverle a utilizar nuevamente como filtrante, ha constituido un problema que no siempre se ha resuelto económicamente, y aún cuando el principio de regeneración es suficientemente conocido, se han tenido que desarrollar procesos especiales para cada caso.

En general un kieselgur no puede utilizarse más de una vez como agente filtrante, sin antes someterlo a un proceso de regeneración de dichas propiedades, las cuales están bloqueadas a consecuencia de las sustancias o partículas ligadas mecánicamente o por adsorción, que obstruyen sus poros y que quedaron retenidas durante la filtración de líquidos en el proceso de clarificación.

La regeneración del kieselgur consistirá pues en eliminar estas sustancias que lo impurifican, sin destruir la naturaleza porosa del mismo. Estas impurezas retenidas por el kieselgur pueden ser de naturaleza orgánica, inorgánica o bien de ambas clases.

Cuando el agotamiento del kieselgur es debido a la retención de materia orgánica el proceso de regeneración, es análogo o al menos parecido al que se estudió en el capítulo referente al kieselgur natural; es decir, eliminación de la materia orgánica perturbadora, mediante tratamiento con álcalis o por calcinación. El primer procedimiento es antieconómico y el segundo se ha de realizar en condiciones especiales de temperatura, estado de división del material, etc., de modo que se quemen las impurezas pero no se destruya la naturaleza porosa del kieselgur por sinteriza-

ción a elevada temperatura. Algunas veces resulta conveniente un tratamiento previo con ácido antes de la calcinación.

En las fábricas de antibióticos, el kieselgur agotado se regenera secando la torta filtrante y triturándola después en trozos de 1/2 cm de tamaño aproximadamente. A continuación se calcina en un horno rotatorio conveniente a una temperatura de 600-700°, y se vuelve a molturar en desintegradores especiales, separando el polvo fino con separadores ciclónicos. También, en otro procedimiento húmedo, se lava la torta filtrante con agua conteniendo agentes humectantes, durante repetidas veces y después se deja sedimentar algún tiempo. Las partículas más finas sobrenadan y se separan por decantación.

En el caso más favorable el polvo recuperado puede usarse nuevamente mezclándolo con filtrante nuevo y con una máxima proporción del regenerado de un 50 %.

Cuando el kieselgur se ha agotado por impurezas minerales conviene un tratamiento ácido adecuado, lavado con agua, y separación de las aguas de lavado por decantación o con un filtro prensa.

ARMSTRONG (56) ha desarrollado un procedimiento para regenerar Hyflo principalmente, restaurando sus propiedades filtrantes en un 75 % de su eficacia, que consiste en tratarlo con ácido clorhídrico comercial al 10 % durante treinta minutos agitando constantemente la mezcla, dejando sedimentar, decantado el ácido que es reemplazado con agua repetidas veces, agitando y decantando las aguas de lavado y separando finalmente el sólido con un filtro prensa una vez comprobado que se han arrastrado por lavado los últimos vestigios de ácido. Cuando se ha escurrido bien el sólido se seca y queda dispuesto para nuevo uso. Algunas veces resulta conveniente tratar con ácido caliente a ebullición en tanques de madera agitando el kieselgur simultáneamente. Como medio filtrante en el filtro prensa pueden utilizarse telas de algodón, con armaduras de madera, pues las metálicas sólo deberán usarse si se tiene la seguridad de haberse eliminado todo el ácido.

En los procesos de regeneración de kieselgur que se valen principalmente del método de la calcinación, sólo se consigue buen resultado calentándolo uniformemente sin exponerlo mucho tiempo a alta temperatura. Estas condiciones se cumplen en uno de los mejores métodos conocidos y desarrollados por KRZYL (57). Según éste la separación de las impurezas orgánicas ofrece grandes dificultades técnicas ocasionadas por un lado, por su escasa conductividad térmica y además por ser muy voluminosas, de modo que al calcinar se puede utilizar muy mal tanto el espacio

(56) U. S. P. 348472, ARMSTRONG.

(57) D. R. P. 581123, KRZYL.

como el calor del horno empleado. A esto hay que añadir que la materia se ha de tratar irregularmente ya que algunas partidas están sobrecalcinadas mientras que otras partes del material calcinado sólo se libran incompletamente de las impurezas orgánicas. Para evitar estos inconvenientes durante la calcinación, el kieselgur se mantiene en suspensión mediante gases que arremolinan y esponjan la masa. Estos gases pueden ser inertes o bien gases de la misma calefacción, que se introducen calientes en el interior del horno y que pueden circular en circuito cerrado. Con este procedimiento de calcinación las impurezas orgánicas se destruyen mejor y en menos tiempo por la acción directa de los gases calientes sobre las partículas sueltas de kieselgur, y se evita la formación de concreciones fundidas en forma de terrones grandes y duros que han perdido sus propiedades filtrantes.

Especialmente adecuados a este tratamiento han resultado ser los hornos rotatorios, pues los gases que mantienen el material en suspensión y que a la vez pueden servir para calentar el horno, pueden introducirse por la boca del mismo o bien tangencialmente a la dirección del movimiento del material a calcinar.

Otros procesos especiales de regeneración son los siguientes: Procedimiento de la firma Texas y Cía. (58) para kieselgur utilizado en la purificación de hidrocarburos. Procedimiento DUPERRU (59) que regenera por calcinación. Procedimiento de la firma St. Hiller Inc (60) que calcina el material conduciéndolo por una zona calentada del horno y dejando que se ponga en contacto con los productos resultantes de la combustión de una llama. Procedimiento de la firma Celite Co (61) y procedimiento de CALVERT (62), los cuales realizan la calcinación en forma especial.

En resumen se puede decir, que aunque el proceso de regeneración de kieselgur agotado ha merecido una atención especial, sobre todo por los grandes consumidores, la verdad es que se ha abandonado bastante por resultar antieconómico, aún aprovechando los residuos inutilizables para la fabricación de piedras ligeras, etc.

8.—FIRMAS COMERCIALES MÁS IMPORTANTES QUE FABRICAN AGENTES FILTRANTES A BASE DE KIESELGUR

Ya se ha dicho que los productos para filtración representan la mayor parte de la aplicación del kieselgur en la industria, habiendo dominado

(58) U. S. P. 1923021, Texas Co.

(59) U. S. P. 1708362, DUPERRU.

(60) U. S. P. 1598967, St. Hiller Inc.

(61) U. S. P. 1571042, Celite Co.

(62) U. S. P. 1717661, R. CALVERT.



la filtración durante muchos años, y aunque se utilizan también otros productos en la filtración en mayor o menor escala, puede entreverse que no alcanzarán una posición de competencia en el futuro. Las perspectivas más prometedoras para aplicaciones futuras del kieselgur residen principalmente en los campos de filtración y aislamientos.

Yacimientos de kieselgur se encuentran en casi todas las partes del mundo y en casi todos los países. Pero para el uso especial de filtración es preciso moler, purificar, calcinar, etc., el kieselgur natural. Ahora bien, no hay instalaciones de este tipo en todos los países donde se encuentra el kieselgur y así sucede que se importa este producto para fines de filtración incluso en aquellos países que poseen yacimientos (España por ejemplo). Esta importación está algunas veces justificada cuando se trata de utilizar un kieselgur activado de alta calidad.

El mercado del kieselgur está siempre sujeto a modificaciones y además los nombres comerciales de los productos así como los tipos filtrantes parece ser que no se conservan constantes ocasionando una confusión entre los consumidores.

Aunque se conoce la existencia de importantes depósitos de kieselgur de buena calidad en muchos países, la preparación de agentes filtrantes no es en ellos tan avanzada como en los Estados Unidos, que exportan una gran cantidad. No obstante el mercado potencial de dicho país es mucho mayor de lo que indican las cifras de exportación en los Estados Unidos. La razón principal de ello está en que la demanda interna en este último país por el kieselgur ha aumentado considerablemente en los últimos años, sobre todo en el período de la segunda Guerra Mundial.

La actual situación internacional, que requiere un gran nivel de producción de artículos alimenticios y otros, para las necesidades de la defensa y consumo interno ha sido la causa fundamental del período de escasez que hubo recientemente.

La firma Dicalite y la Johns-Manville de Nueva York son las más importantes empresas mundiales de fabricación de agentes filtrantes a base de kieselgur, estando localizadas sus instalaciones industriales en los estados occidentales de EE. UU., siendo los yacimientos más explotados, los de Lompoc en California.

Las instalaciones Dicalite son propiedad de la firma Great Lakes Carbon Corp., y las más modernas de su tipo en los EE. UU. La Dicalite prepara actualmente once grados o clases distintas de auxiliares de filtración a base de kieselgur, las cuales cubren ampliamente las necesidades de la filtración industrial y que se exponen a continuación con sus nombres comerciales.



1. Dicalite Superaid
2. » 115
3. » Uf
4. » Speedflow
5. » Special Speedflow
6. » Speedplus
7. » CP-5
8. » Speedex
9. » 2500
10. » 4200
11. » ELX

Las velocidades de filtración relativas de estos agentes aumentan de arriba hacia abajo, con la excepción del ELX cuya velocidad de filtración es aproximadamente igual al de Speedex.

La Celite, de la firma Johns-Manville prepara nueve grados de auxiliares de filtración, los cuales se expresan a continuación ordenados por su velocidad de filtración relativa, partiendo del grado de velocidad menor:

1. Filter-Cel
2. Celite 505
3. Standard Super-Cel
4. Celite 512
5. Hyflo Super-Cel
6. Celite 501.
7. Celite 503
8. Celite 535
9. Celite 545

La firma alemana Kieselgur-Industrie (Vereinigte Deutsche Kieselgurwerke) de Unterlüss Hannover, prepara fundamentalmente, los siguientes grados:

- 1.—70 S
- 2.—701 S
- 3.—80 S
- 4.—801 S
- 5.—70 N
- 6.—701 N
- 7.—80 N
- 8.—801 N
- 9.—12 C

La firma italiana más importante es la «S. A. del Monte Amiata Farine Fossili D'Italia» y en el año 1941 preparaba los siguientes agentes filtrantes:

Superior Filtro
Diatofil
Extra Filtro
Calcinato Extra
Calcinato

El kieselgur para filtración viene representado en Francia principalmente por la firma C.E.C.A., que fabrica los siguientes grados:

Clarcel C
» D
» DC
» DIF
» DIC/H
» DIC
» DIC/C
» DIC/R
» DIR

donde la velocidad de filtración aumenta paulatinamente de arriba hacia abajo.

Nos hemos limitado a dar una idea somera de las empresas industriales más importantes, así como los nombres comerciales, sin detenernos en el estudio particular de las características fundamentales de cada grado ya que ello es más bien una información que suministran las referidas firmas, así como el agente apropiado para cada problema de filtración que pueda presentarse en la industria.

No obstante en el texto se han señalado estudios y constantes físico-químicas que figuran en la bibliografía, de algunos coadyuvantes de filtración de las marcas citadas.

9.—RESUMEN DE LAS APLICACIONES A LA FILTRACIÓN MÁS IMPORTANTES DEL KIESELGUR

La primera aplicación del kieselgur como filtrante en gran escala tuvo lugar en el año 1899 para filtración de soluciones de azúcar de caña. Esta primera aplicación es de gran importancia hoy día y ha contribuido considerablemente a hacer posible un incremento en la producción de

azúcar de alta calidad. Su éxito en la fabricación de azúcar de caña dió lugar a su empleo en las refinerías de azúcar de remolacha y otras industrias. Ha reemplazado en gran parte a la pulpa de papel, algodón, comprimido y almohadillas de celulosa y amianto que antes se utilizaban en la fabricación de vinos y cervezas, para darles una gran transparencia.

En las fábricas de cerveza se emplea para filtrar la cerveza sin fermentar y fermentada, y para darle el acabado final. Es de gran importancia su uso para la purificación de aguas en el abastecimiento a las poblaciones, la cual ofrece actualmente un importante mercado potencial. La purificación de aguas contaminadas en procesos industriales para su reutilización, como ocurre por ejemplo en las fábricas de papel y la filtración de aceites en las refinerías de petróleo para su recuperación, constituye actualmente un mercado importante.

Entre otras de las múltiples aplicaciones tenemos, la recuperación de disolventes utilizados en la industria del lavado en seco, recuperación de disoluciones en galvanotecnia, filtración de caldos de cultivo en la fabricación de antibióticos, extractos de alimentos, ácidos, colorantes, aceites de pescado y jugos de frutas, gelatinas, glicerina, gomas, lacas, leche, aceites en general, resinas, disolventes, barnices, vinagre, vitaminas, vinos y licores, etc., etc.

También se emplean en la industria un gran número de sustancias porosas que contienen kieselgur y carbón activo. Estas sustancias se obtienen calentando una sustancia orgánica que contenga kieselgur en ausencia de aire, y se emplea como adsorbentes para fines de decoloración y similares. Así se conoce en el comercio preparados de este tipo con el nombre de «Norit» y «Carboparafin».

10.—OTRAS APLICACIONES DEL KIESELGUR

Dedicaremos breves líneas a especificar las aplicaciones más frecuentes del kieselgur distintas de la filtración.

Adhesivos: se utiliza el kieselgur principalmente para aumentar la viscosidad.

Rellenos de asfalto y alquitrán: mezclado con ellos se utiliza para recubrir alambres y cables, en pinturas y productos moldeados. Aumenta el punto de fusión del asfalto. Se usa también como impermeabilizante.

Baterías: Esta aplicación muy reciente se basa en la preparación de separadores de fibra latex-vidrio para baterías de acumuladores, los cuales contribuyen a aumentar considerablemente la vida de las mismas.

Soporte de catalizadores: Procesos de hidrogenación con níquel, hidrogenación con vanadio, reacciones de polimerización usando ácido fos-

fórico y reacciones de síntesis Fischer-Tropsch usando cobalto o hierro.

Dinamita: Su fabricación utilizando el kieselgur como absorbente es una de las aplicaciones más antiguamente conocidas del kieselgur.

Fertilizantes: La adición de kieselgur al nitrato amónico en pequeña proporción, aumenta la resistencia del producto resultante al endurecimiento y a la delicuescencia, debido a la estructura física del kieselgur, a sus elevadas propiedades absorbentes y a su gran volumen.

Insecticidas: Se utiliza como ingrediente de los insecticidas. Por su elevado poder absorbente proporciona un método económico para envasar y transportar los insecticidas líquidos. La acción esponjosa del kieselgur es muy importante en los insecticidas, pues mejora considerablemente la dispersión del tóxico en la aplicación del polvo seco.

Pulimentos: El kieselgur ejerce una acción pulimentadora delicada sin arañar. A ello se presta muy bien la estructura especial del kieselgur, y además absorbe durante el pulimento el aceite residual, la suciedad u otra materia sólida dejando un revestimiento que puede separarse completa y fácilmente de la superficie pulida. Se utiliza como ingrediente en los pulimentos más delicados.

Plásticos: En el campo de los plásticos modernos, los rellenos a base de kieselgur han mejorado los productos y reducido los costos de fabricación. Además los rellenos de kieselgur mejoran las propiedades eléctricas y la resistencia al calor y humedad.

Silicatos: La fabricación de silicatos de calcio y sodio a base de kieselgur merece hoy una atención especial, constituyendo una fuente de sílice inmejorable, por su reactividad con los álcalis.

Caucho: En la elaboración de los cauchos sintéticos se emplea el kieselgur porque produce menor plasticidad, cilindrado más suave y mejor elasticidad.

Pinturas: Mejora el uso y eficacia de ciertos pigmentos. Su efecto de brillo y mateado es notable cuando se usa como ingrediente del dióxido de titanio.

Papel: Se ha convertido en uso general en toda la industria y su adición mejora la calidad de muchos tipos de papel, y proporciona un medio práctico y económico para aumentar el espesor de la hoja sin aumentar el peso.

Piedras aislantes y refractarias: Constituye uno de los esenciales constituyentes de los ladrillos y piedras aislantes y refractarias por su pequeña conductividad calorífica y elevada temperatura de fusión.

Otras aplicaciones: Ingrediente del hormigón, fabricación de cerillas, tanques de acetileno, caretas contra gases, envasado de líquidos corrosivos, jabones, esponjas de caucho, azul de ultramar, etc., etc.

APENDICE

EL KIESELGUR ESPAÑOL Y ACTIVACIÓN PARA SU EMPLEO
COMO AGENTE FILTRANTE

INTRODUCCIÓN

Ya se ha dicho en la primera parte de este trabajo, que el kieselgur se encuentra en España principalmente en Andújar y Porcuna (Jaén), y Elche de la Sierra (Albacete). Sin embargo no se ha estudiado en este trabajo más que el kieselgur de los criaderos citados en último lugar, por considerar que dadas sus condiciones físicas y químicas podría utilizarse, previo tratamiento y purificación, como agente filtrante de calidad.

Los criaderos de kieselgur de Elche de la Sierra, que son del Mioceno y probablemente de origen marino, están en general a flor de tierra (fig. 25) aunque las capas más importantes de kieselgur presentan una inclinación de unos 25° con respecto a la horizontal. La explotación se hace a cielo abierto y subterránea, aunque esta última actualmente sólo se explota entre 10 y 20 metros de profundidad. El mineral es de composición homogénea y bastante puro en algunos sectores de gran potencia, y en otros es heterogéneo e impuro. Asimismo el color es blanco puro para ambas clases de mineral, siendo la impureza más corriente la debida a las margas calizas y arcillosas que forman sedimentos estratificados entre capas de kieselgur. El espesor de estas últimas varía desde 30 á 100 cms.

El mineral con un 30-50 % de humedad se extrae a mano en trozos grandes y se deja secar en una planicie extensa junto a la mina, operación que dura unos quince días en los meses de verano, siendo la actividad de la explotación menor en invierno.

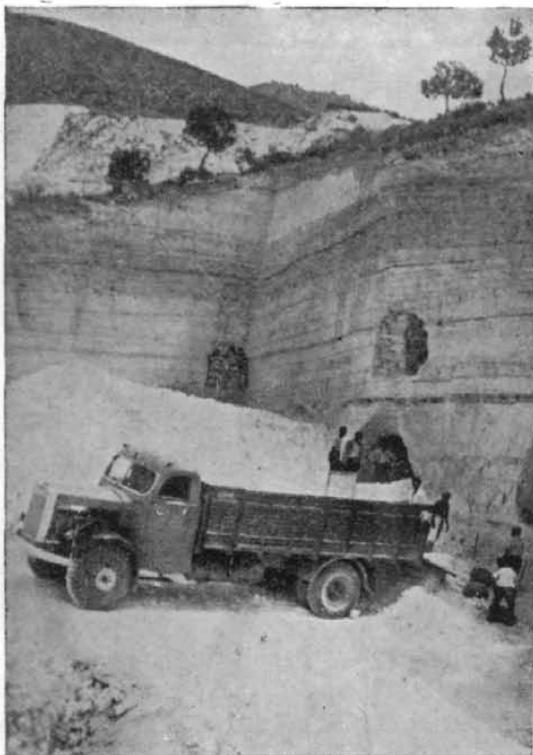


Fig. 25.—Yacimientos de Elche de la Sierra (Albacete)

Una vez seco el mineral se muele finamente con molinos de martillo y se envasa, quedando dispuesto para la exportación el mineral seleccionado. El mineral impuro y de elevado contenido en caliza se vende en el mercado nacional principalmente como material para carga y rellenos.

No obstante, el mineral seleccionado sin más tratamiento que el secado y molturación, se ha comenzado a utilizar en España en pequeña cantidad mezclándolo con ciertos agentes filtrantes extranjeros, en industrias, como por ejemplo la fabricación de estreptomocina, con feliz resultado. Sin embargo los rendimientos en la filtración no son buenos en este caso como era de esperar en un kieselgur natural, en el que las propiedades filtrantes son pobres y ello explica que haya tenido pocas aplicaciones en este sentido.

La Estadística Minera y Metalúrgica de España señala para el año 1953 los siguientes datos:

TABLA XXI

	Producción en toneladas	Superficie de los yacimientos Hectáreas
Yacimientos de Albacete	911	203
Yacimientos de Jaén.	6.324	115

PRODUCCION ESPAÑOLA TOTAL

Años	Toneladas
1949	7.276
1950	3.916
1951	10.428
1952	7.664
1953	7.235

La producción ha ido experimentando un notable descenso en los últimos años, siendo de lamentar que éste se haya producido precisamente en el caso de las minas de Albacete, en la clase de mayor exportación que es la que siempre se ha considerado como mejor. La realidad es, que las demandas del mercado internacional no bastan para absorber la producción de las minas que hay en actividad.

En Jaén ha ido perdiendo el kieselgur la importancia que tuvo en años anteriores. Al dejarse de emplear para carga de jabones en la que se consumieron cantidades de importancia, sólo ha perdurado la explotación de las minas que dedican los minerales a otros usos industriales.

El principal objeto de este trabajo consiste en obtener un producto a partir del kieselgur natural, que haga mucho más eficaz el proceso de la filtración. Para ello se calcina el mineral finamente dividido con lo que se incrementan notablemente sus propiedades filtrantes. El proceso de la calcinación es complejo por lo que respecta a las reacciones químicas que tienen lugar, ya que hay que realizarla en presencia de determinados ingredientes y a temperaturas variables según la composición del mineral. Puede decirse, sin embargo, que se ha conseguido un agente filtrante de calidad y comparable en caracteres físicos y químicos a otros agentes filtrantes a base de kieselgur existentes en el mercado.

El proceso de calcinación del kieselgur natural separa de éste los constituyentes que tienden a interferir o a retardar la operación de filtrar, en virtud de las transformaciones de índole física y química que tienen lugar en el mineral. Si se calcina el kieselgur a elevada temperatura se produce una deshidratación de la arcilla que sedimenta y coagula, des-

truyéndose por tanto su naturaleza coloidal; la materia orgánica entra en combustión, y los carbonatos se descomponen en óxidos que en parte se combinan con la sílice dando silicatos.

Si la calcinación se realiza en presencia de ciertas sales alcalinas o alcalino-térreas (haluros alcalinos como los cloruros de sodio, calcio o magnesio, silicato de sodio, carbonatos de sodio o calcio, etc.) tienen lugar cambios físico-químicos debidos a la volatilización de estas sales, reacciones químicas complejas con desprendimiento de gases, y sobre todo la acción fundente de dichas sales alcalinas que afecta sobre todo a la arcilla y a las partículas más finas del mineral sinterizándolas, coadyuvando ésto sobre todo a aumentar la velocidad de filtración de los líquidos a través del kieselgur así tratado.

En resumen, el tratamiento del mineral objeto de nuestro estudio debe ser realizado de forma que obtengamos un producto que sea muy blanco, densidad aparente baja, mínimo contenido en impurezas inorgánicas como hierro, alúmina, y otros metales pesados, ausencia de materias solubles en ácidos y si existen en proporción muy pequeña, máximo contenido en sílice de origen diatomáceo, extracto acuoso con un valor del pH próximo a 7, y capacidad de filtración elevada o mejor adecuada al proceso en que haya de emplearse. Como es natural todas estas características variarán con las múltiples aplicaciones industriales.

PARTE EXPERIMENTAL

Todas las experiencias que siguen se han realizado sobre un kieselgur seleccionado de minas situadas en Elche de la Sierra (Albacete) en terrenos del Mioceno y facilitado por la firma J. Portela, de Cartagena.

Se ha utilizado un kieselgur finamente molido después de seco.

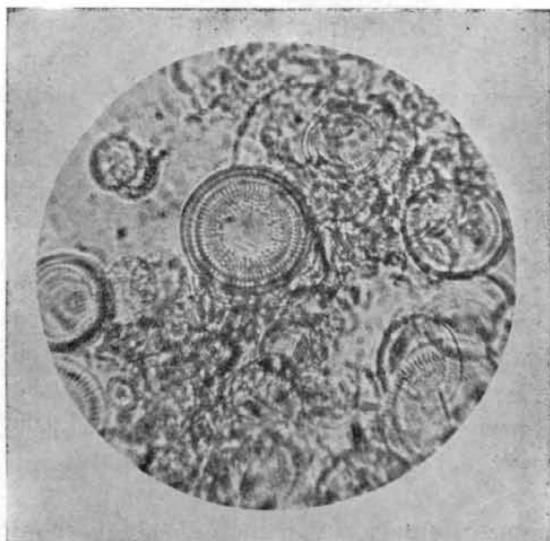
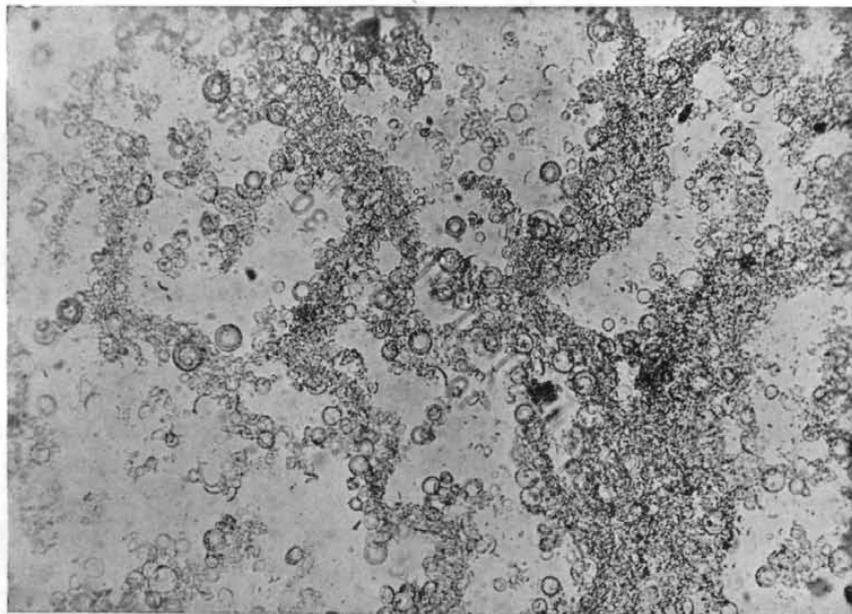
a) *Examen microscópico.* Las muestras para su estudio se han preparado con arreglo a las normas dadas anteriormente.

Las diatomeas son de forma discoidal y diámetro variable desde 5 micras y menos, hasta 40 micras. En las figs. 26 y 27 pueden apreciarse su forma y estructura.

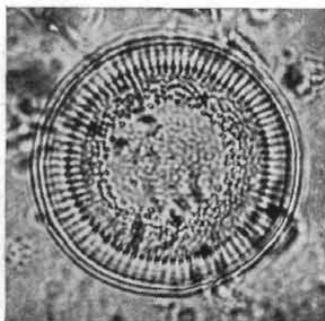
En general no presentan las diatomeas una fragmentación apreciable, siendo la diatomea *Cyclotella sevellana* (fig. 28) la variedad que existe casi exclusivamente en los depósitos de kieselgur que se han estudiado. Esta diatomea fué descubierta en 1883 por J. DERBY (63) estudiando un depósito de kieselgur en la provincia de Sevilla, y su diámetro (10-50 μ) coincide con el encontrado en este laboratorio.

(63) J. PELLETAN: *Les diatomées*, París, 1889.





Figs. 26 y 27.—Diatomeas de los yacimientos de Elche de la Sierra (Albacete). ($\times 100$ y $\times 300$)

Fig. 28.—*Cyclotella sevellana* ($\times 875$)

b) *Composición química del kieselgur natural.* El mineral de color blanco puro, finamente pulverizado y untuoso al tacto, con una densidad aparente de 0,49, ha sido sometido al análisis después de desecado a 110° hasta peso constante.

A continuación damos la composición química de nuestro mineral seco y como comparación el correspondiente al kieselgur natural base de los productos Dicalite según HULL (64), un kieselgur francés de Cantal (65) y otro de la firma Johns-Manville conocido como Filter Cel (66).

TABLA XXII

COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL KIESELGUR NATURAL DE

	<i>J. Portela</i>	<i>Dicalite</i>	<i>Cantal</i>	<i>Filter Cel</i>
	%	%	%	%
SiO ₂	86,5	86,8	82,00	84,65
Al ₂ O ₃	0,9	4,1	4,50	2,41
Fe ₂ O ₃	0,5	1,6	1,70	1,48
CaO	2,1	1,7	1,00	0,54
MgO	0,3	0,4	0,90	0,48
Pérdida por calcinación	9,5	4,6	9,90	10,47
Indeterminado. . . .	0,2	0,8	—	—

En la pérdida por calcinación van incluidos, agua combinada, materia orgánica y dióxido de carbono procedente de la descomposición de los

(64) W. Q. HULL y col.: *Ind. Eng Chem.*, 256 (1953).(65) V. CHARRIN: *Rev. materiauz construction.*, 3, 341 (1947).(66) KRCZIL: *Kieselgur*, Stuttgart, 1936.

carbonatos. En el caso del kieselgur Portela la pérdida por calcinación corresponde en gran proporción a agua combinada o fuertemente absorbida y a los carbonatos, ya que la proporción de materia orgánica es muy pequeña.

LA ACTIVACIÓN DEL KIESELGUR POR CALCINACIÓN

Ya se ha dicho que la calcinación mejora las propiedades filtrantes del kieselgur, pero si aquella se realiza en presencia de determinadas sustancias fundentes como lo son ciertas sales alcalinas y alcalino-térreas, la calidad del producto obtenido se incrementa considerablemente. Este fundente puede ser cloruro de calcio, sodio o magnesio, silicato de sodio, o calcio, etc. Sin embargo el elegir el fundente apropiado así como su proporción es un problema que está ligado a la composición del mineral a tratar, a su grado de pulverización, a la temperatura y tiempo de calcinación, y a las aplicaciones que haya de tener el producto resultante. Así pues, la práctica y la experiencia en múltiples ensayos será quien nos indique las variantes más apropiadas.

También, la calcinación hace variar el área superficial que disminuye al aumentar la temperatura, y para una misma temperatura disminuye al aumentar el tiempo de calcinación.

Además el kieselgur se puede mezclar con el fundente en estado húmedo o seco, y algunas veces se impregna el mineral con una disolución de la sal alcalina.

Una vez elegido el fundente apropiado conviene regular dos factores fundamentales que son la temperatura y tiempo de calcinación. Si ésta se eleva mucho pueden tener lugar fenómenos que perjudican la calidad del producto resultante por sinterización o aglomeración excesiva de las partículas, formándose masas duras difíciles de pulverizar, y que no poseen propiedades filtrantes. Si la temperatura es demasiado baja no se destruye la naturaleza coloidal de la arcilla (*), no se descomponen los carbonatos, no se produce desprendimiento de gases que esponjan la masa, y en fin, no se facilita la producción de ciertas reacciones químicas; factores todos ellos fundamentales y que contribuyen en determinadas condiciones a obtener un calcinado de calidad por lo que respecta a sus propiedades filtrantes.

Asimismo, con temperatura adecuada se destruye el carácter coloidal de una pequeña cantidad de sílice que es soluble en agua, y gran parte de la sílice de estructura amorfa adopta una de las modificaciones crista-

(*) Generalmente por encima de 1.000° se transforma la arcilla coloidal en silicato de aluminio en forma dura por un principio de fusión.

linas de que se habló en el Capítulo I, siendo un hecho comprobado que la presencia de ciertas sales alcalinas durante la calcinación favorece dicha transformación. La calcinación, además, incrementa el volumen por unidad de peso del kieselgur natural, aproximadamente en un 50 %, aumento de volumen que se conserva permanente, obteniéndose un producto más ligero y de mayor porosidad.

El tiempo de calcinación depende como es lógico de la temperatura empleada: algunas veces basta con una sola calcinación, y otras es necesario repetir el proceso después de pulverizar el producto aglomerado resultante de la primera calcinación.

El factor temperatura se ha hecho variar entre 800 y 1.200°, habiéndose conseguido en nuestro laboratorio las condiciones óptimas para tratar con buenos resultados el mineral objeto de nuestro estudio.

El producto calcinado, se pulveriza después de frío y queda en condiciones para su uso como coadyuvante de filtración, o bien después de la pulverización, en la industria se procede a la clasificación del material mediante clasificadores y separadores neumáticos que separan el polvo más fino que perjudica notablemente la capacidad de filtración, como ya se indicó en el Capítulo III de este trabajo.

1.—Composición química del calcinado

A continuación damos referencia del resultado del análisis del calcinado obtenido en el laboratorio, y como comparación, del calcinado base de los productos Dicalite (loc. cit.) y del Hyflo Super Cel (67).

TABLA XXIII

ANÁLISIS QUÍMICO TÍPICO DE LOS AGENTES FILTRANTES

	J. Portela Calcinado 56	Dicalite	Jonhs Manville Hyflo Super Cel
	%	%	%
SiO ₂	94,6	91,0	94,66
Al ₂ O ₃	0,8	4,6	2,87
Fe ₂ O ₃	0,4	1,9	0,97
CaO	2,2	1,4	0,58
MgO.	0,4	0,4	0,53
Na ₂ O.	0,6	—	—
Pérdida por calcinación .	0,4	0,3	0,23
Indeterminado	0,5	0,4	—

(67) Tomados de J. FERENYI: *Die Filtration mit aktivierten Kieselguren*, Stuttgart, 1941.

2.—Comportamiento frente a los ácidos

Seguidamente damos los resultados experimentales hallados por el tratamiento con ácido clorhídrico de nuestro calcinado así como otros caracteres físicos.

TABLA XXIV

COMPORTAMIENTO FRENTE A LOS ÁCIDOS Y OTROS CARACTERES

	J. Portela Calcinado 56	Johns Manville Hyflo Super- Cel (68)	Kieselgur alemán 70-701 (68)
	%	%	%
Insoluble en HCl (1:1) . . .	97,6	98,70	98,66
Fe ₂ O ₃ soluble en HCl (1:1) .	0,04	0,23	0,095
Al ₂ O ₃ soluble en HCl (1:1) .	0,12	—	0,17
Materia orgánica	No contiene	No contiene	No contiene
Valor del pH	8,4	9,3	7,05
Densidad aparente.	0,281	0,267	0,132
Color	Blanco nívco	Blanco	Blanco

3.—Volumen de sedimento y capacidad de filtración

TABLA XXV

	Volumen de sedimento a los 5 minutos ml	Aspecto del líqui- do que sobrenada a los 5 minutos
Kieselgur natural J. Portela	2	Muy turbio
Calcinado 56 J. Portela	4,5	Turbio
Hyflo Super Cel.	5	Turbio
Celito 545	13	Ligeramente turbio

Las determinaciones que preceden se han realizado siguiendo las normas que se detallan en el Capítulo II, o sea, se agitaron 5 grs de kieselgur durante dos minutos con 100 ml de agua en una probeta de 100 ml y cuya graduación tiene una longitud de 10 cm; se deja sedimentar cinco minutos y se lee el volumen sedimentado.

La velocidad de filtración se ha determinado sobre el producto calcinado finamente molido en mortero, sin más tratamiento. Se ha medido sencillamente, el tiempo en minutos necesarios para que filtren 100 ml de disolución azucarada al 30 %, calentada a 90° y a la que se añadió el

(68) Según VON DER HEIDE: Chem. Z., 75, 28 (1951).

1 % de kieselgur agitando antes de proceder a la filtración. La técnica seguida viene descrita en el Capítulo II.

TABLA XXVI

VELOCIDAD DE FILTRACIÓN DEL KIESELGUR

	Tiempo en minutos	Aspecto del filtrado
Calcinado 56, J. Portela.	8,5	Transparente
Hyflo Super Cel.	4,8	Transparente

Teniendo en cuenta que para los kieselgur americanos sirve la siguiente clasificación por tamaño de grano:

Celite 545, grano muy grueso; Celite 535, grano grueso; Hyflo Super Cel, grano medio fino; Standard Super Cel, grano fino; Filter Cel, grano muy fino, es probable que nuestro calcinado 56 pueda considerarse de tamaño de grano intermedio entre el Hyflo Super Cel y Standard Supercel, aunque este último extremo no ha sido suficientemente comprobado.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Del estudio del kieselgur de la firma J. Portela se deduce lo siguiente:

1.º El análisis del mineral natural comparado con el que sirve de base a los productos Dicalite y otros, demuestra que posee las condiciones óptimas, por lo que a composición química se refiere para tener fundadas esperanzas de conseguir por tratamiento adecuado un filtrante de buena calidad.

2.º El examen microscópico nos indica un kieselgur con ausencia de silíceo no diatomácea; la forma y estructura de las diatomeas coinciden parcialmente con las de otros agentes filtrantes que se encuentran en el mercado, y la fragmentación es de pequeño valor.

3.º Se han realizado ensayos de calcinación del kieselgur empleando como fundentes diversas sales alcalinas y alcalino térreas, habiéndose conseguido un producto que por su composición química resulta comparable al Hyflo Super Cel, siendo por el color preferible nuestro calcinado, que resulta ser bastante más blanco.

4.º El comportamiento frente a los ácidos, ha dado resultados comparables de nuestro calcinado con el Hyflo Super Cel y al kieselgur alemán 70-701.

5.º El volumen de sedimento y velocidad de filtración permite clasificar nuestro kieselgur por lo que a tamaño de grano se refiere en un lugar próximo al Hyflo Super Cel, aunque de grano más fino.

6.º Las cualidades de un buen filtrante han de ser rendimiento (velocidad de filtración elevada) y eficacia (filtrados transparentes). Para poder conciliar estos dos factores es necesario regular la distribución de las partículas por su tamaño. Nuestro calcinado no ha sido sometido a proceso de separación de partículas por tamaño de grano. Todos los resultados experimentales de velocidad de filtración se han realizado sobre el calcinado en bruto después de molturado. Es lógico suponer, pues, que la velocidad de filtración de nuestro producto pueda modificarse con adecuado tratamiento y mejorar por tanto su rendimiento en la filtración.

Expresamos nuestro agradecimiento a la firma J. Portela, que nos facilitó las muestras de kieselgur que se han estudiado en la parte experimental de este trabajo. En la técnica micrográfica nos asesoró el Dr. A. Ortuño, a quien asimismo damos las gracias por su valioso apoyo.

SECCION BIBLIOGRAFICA

Fernando Calvet.—**BIOQUIMICA.**—Edit. Alhambra, S. A. Madrid, 1955. 450 págs.

El profesor Calvet, catedrático de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Barcelona ha recogido en este volumen sus explicaciones sobre diversos temas de Química Biológica en el curso de doctorado para Químicos, Farmacéuticos y Médicos.

La obra constituye un conjunto perfectamente sistematizado de la Química de los principios inmediatos o metabólicos y de los procesos metabólicos que llevan, por una parte, a su formación por los organismos vegetativos y en una escala menor por los animales, y, por otra, a sus intertransformaciones en compuestos más sencillos, con la consiguiente liberación de energía.

Previamente a dicho estudio son revisadas las generalidades sobre el metabolismo energético y los fermentos o enzimas que como catalizadores bioquímicos intervienen en el metabolismo, determinando y especificando aquellas transformaciones anabólicas y catabólicas.

El estudio de los enzimas está presentado en forma resumida, pero sin dejar aparte ningún tópico de interés, tanto en su descriptiva, como en la indicación general de las técnicas de extracción, purificación, aislamiento y valoración, de forma que en unas pocas páginas se resumen los diversos métodos aplicables en cada una de las etapas que han llevado finalmente a la obtención en estado cristalino de muchos fermentos; haciéndose así posible el establecimiento de sus estructuras como especies químicas.

El anabolismo glucídico, iniciado con la síntesis provocada por la clorofila en las plantas verdes, es presentado en forma resumida, pero destacando las últimas conclusiones a que se ha llegado gracias al empleo de dióxido de carbono y agua *marcados* en sus átomos de oxígeno con el isótopo 18 ó en el de carbono del primero con el C-14.

Tal vez resulte demasiado conciso el estudio de la fermentación alcohólica y hubiese convenido referirse a los otros caminos de fermentación sobre hexosas, como la butírica, que tanta importancia tienen desde el punto de vista técnico. Por el contrario, el ciclo del ácido cítrico queda perfectamente encajado.



En el capítulo de lipoides se presenta un resumen muy completo de la química de sus diversos grupos. Tal vez demasiado conciso en algunos de ellos, como los ácidos de la bilis y geninas cardíacas, así como en la cita de los hidrocarburos carcinogénicos.

En la enumeración de aminoácidos naturales observamos la no inclusión de algunos, que si bien son menos generales en las estructuras proteicas, sí se han aislado de proteínas, especialmente vegetales, como son las citrulina, dioxifenilalanina y tiocistidina, y la norleucina encontrada en proteína de la médula espinal. También notamos la falta de dos aminoácidos que, aun no formando parte de proteínas, se presentan constituyendo otros compuestos importantes en la actividad vital, como la β -alanina integrante de la molécula del ácido pantoténico y la penicilamina que resulta en el desdoblamiento de la penicilina.

Si bien se indica la existencia de los equilibrios de disociación de los aminoácidos y del doble ión; en nuestro criterio debería haberse dado una mayor extensión al estudio de dichos equilibrios, que tan interesantemente intervienen en el estado iónico de las disoluciones de proteínas.

El conjunto del capítulo que se ocupa de las proteínas está perfectamente desarrollado, dentro siempre del tono de extensión que se utiliza en toda la obra.

Como complemento al estudio de las proteínas, el Dr. Cordón ha redactado un capítulo sobre el fenómeno de Inmunología, en el que con una profundidad mayor que en los restantes capítulos, se desarrolla, desde los puntos de vista descriptivo, sistemático e interpretativo el conjunto de hechos que determinan tanto la inmunidad del individuo frente a una segunda incorporación de un producto nocivo (germen o toxina), como los fenómenos de anafilaxia provocados por una segunda administración de una sustancia que fué inocua al ser introducida por vez primera a un organismo para inmunizarlo frente a un germen nocivo. Particularmente interesantes son las páginas dedicadas a exponer la interpretación actual del fenómeno y la propia del autor. La primera concibe el fenómeno como consecuencia de una interferencia en el proceso normal de síntesis de las globulinas del suero dentro de las células en que tiene lugar tan síntesis, interferencia debida a la entrada en la célula de moléculas del *antígeno*, cuya presencia orienta a aquellas adscribiéndoles una afinidad específica para ellas, es decir, haciéndolas *anticuerpos*. Estos anticuerpos, una vez iniciados, continúan formándose con las mismas características de afinidad frente al antígeno, aun en presencia de él (años después de su desaparición del organismo). Cordón concibe el proceso de forma totalmente distinta; se inicia por la entrada de una pequeña fracción de la totalidad del antígeno incorporado al organismo, en algunas de sus células en las que precisamente existen proteínas que desempeñan un papel análogo en el individuo (proteínas homólogas) al que desempeñaba la antigénica en el ser de que procede; una vez en dichas células se multiplican tales proteínas del antígeno, desviándose en dicho sentido el proceso que normalmente hubiera producido la proteína propia homóloga de aquella.

Estas proteínas extrañas, así incorporadas al nuevo individuo se reparten entre la fase coloidal del citoplasma y el medio acuoso de la célula en que se formaron; pero en el segundo resultan *extrañas* para sus enzimas proteolíticos, por lo que se van acumulando en él hasta alcanzar una concentración de-

terminada máxima, ya que por encima de ella se eliminarán a los medios humorales como *residuos inaprovechables*, realmente los anticuerpos.

Esta teoría tan sugestiva se completa con nuevos puntos de vista sobre el fenómeno posterior de choque anafiláctico o alérgico.

Continúa el profesor Calvet con el estudio descriptivo de los ácidos nucleicos y del metabolismo de las proteínas de que forman parte como grupos prostéticos, aclarados por medio de esquemas muy completos.

Las porfirinas y compuestos relacionados, y sus metabolismos cierran el capítulo de proteidos; a él le sigue, terminando el proceso metabólico y estudio de metabolitos, el de los problemas planteados por el metabolismo acuoso y de los iones inorgánicos, tanto en lo que se refiere a los elementos esenciales (macroelementos), como sodio, potasio, cloro, calcio, fósforo, magnesio y azufre, como a los que solamente son precisos en concentraciones mínimas (micro u oligoelementos), casos del hierro, cobre, iodo, manganeso, cobalto, zinc, entre otros.

Las vitaminas y hormonas son descritas con poca extensión y detalle, incluso de algunos ni se indican sus fórmulas estructurales. Creemos que un mayor detalle en estos capítulos hubiera completado la obra, teniendo en cuenta, además, que en nuestros cursos de Química Orgánica, no es posible, dada la gran extensión de su estudio general, ocuparse con detalle de los compuestos de uno y otro grupo.

La obra termina con un apéndice en el cual se tratan temas aislados complementarios, como «La disociación electrolítica y el pH», «Estado coloidal», «La respiración de los mamíferos y el equilibrio ácido-básico» y «La composición química de la sangre y de la orina».

En conjunto creemos un gran acierto la decisión de publicar esta obra, en la que solamente observamos, sin idea de censura por su poca importancia, algunas expresiones y nombres químicos, como estado coloideo, gentibiosa, furfurol, que no se emplean normalmente. Nos parece un acierto la formulación empleando las rayas de valencia entre carbonos en las cadenas alifáticas; por el contrario, creemos que se aclararía la formulación completando los núcleos hexagonales bencénicos y bencenoídicos con el sistema triénico, para diferenciarlos de los simples ciclánicos.

Nuestra felicitación al profesor Calvet y a la editorial Alhambra, a ésta, además de por la magnífica presentación de la edición, por su decisión en la publicación de obras originales de nuestros científicos, con preferencia al camino más fácil y seguro de las traducciones de obras extranjeras.

A. Soler

R. J. Block, E. L. Durrum y G. Zweig.—A MANUAL OF PAPER CHROMATOGRAPHY AND PAPER ELECTROPHORESIS.—Academic Press Inc., Publishers, New York, N. Y. 1955. 484 págs.

La presente obra está dividida en dos partes desiguales, dedicadas respectivamente a cromatografía y a electroforesis sobre papel, las dos técnicas de proliferación más rápidas de cuantas se han incorporado últimamente a la Química.

La primera parte, que supone unas cuatro quintas partes de la obra, escrita por Block y Zweig, es en realidad una puesta al día del libro que con el nombre de *Paper Chromatography* publicaron estos autores en colaboración con Le Strange, en 1952. La actualización de la obra ha sido lograda en grado extremo, y junto a la repetición de los conceptos y experimentos entonces descritos, que se han conservado incluso con la misma redacción, el texto se ha ampliado hasta casi el doble, con la recopilación de nuevos datos de interés general aparecidos en la literatura en el corto lapso transcurrido desde 1952, habiéndose duplicado el número de referencias bibliográficas recogidas. La fidelidad con que los autores han extraído los datos útiles de las comunicaciones originales es grande y la información que el texto da para cada caso o problema es suficientemente explícita para emprender el trabajo con buena base.

Aunque la distribución, de la referida obra, se ha mantenido en la presente, todos los capítulos aparecen mejorados; alguno, como el de ácidos alifáticos, se presenta como independiente, pues se ha avanzado mucho sobre ellos en estos últimos años, otros, como el referente a vitaminas y hormonas, se amplía ahora con la sección de factores de crecimiento en plantas, y para qué decir de la natural ampliación sufrida por el capítulo titulado como «misceláneo», pues a nadie se oculta cómo los métodos cromatográficos van encontrando aplicación en los más variados campos, con gran éxito. Los avances en cromatografía inorgánica también se ven reflejados en el presente libro, que sin perjuicio de remitir al lector a la obra de Mc Omie y Pollard, como especializada, hace un buen resumen de lo conocido hasta fines de 1954.

La segunda parte del libro que nos ocupa, trata de hacer una revisión de los avances en electroforesis sobre papel, técnica que si bien es anterior a la cromatografía, ha adquirido importancia sólo recientemente. La literatura aporta cada vez nuevos datos sobre los campos de aplicación de la electroforesis que van ampliándose al utilizarse combinaciones soporte, que soslayan la limitación inicial a sustancias portadoras de cargas. Se debe la redacción de esta parte a E. L. Durrum, que junto a los trabajos recopilados hace uso de mucha de su propia experiencia, lo que avala grandemente la obra. Tras una introducción breve sobre el desarrollo histórico del método, continúa un capítulo teórico, sobre el fundamento y estudio de los factores que pueden in-

fluir en la electroforesis (debidos a las combinaciones transportadas, al medio en que se mueven o a la naturaleza del campo eléctrico aplicado) aislados o concurrentemente. El tratamiento teórico de la migración diferencial y causas posibles de la fuerza de retardo se hace a la luz de las últimas interpretaciones. En un nuevo capítulo se hacen unas consideraciones generales sobre métodos y una adecuada clasificación y descripción de los mismos y respectivos aparatos, pasando revista en el capítulo siguiente a la electroforesis bidimensional. Acertadísimos son los capítulos dedicados a electroforesis continua y a consideraciones cuantitativas. Un apéndice recoge datos sobre los electrolitos fondo recomendados para los diversos casos.

Es lástima que los autores no hayan resaltado más la importancia de la electroforesis como método analítico y hasta preparativo, para muchísimos más casos que el ya clásico de las proteínas en sueros.

El formato y cuidado de edición, son característicos de la Academic Press, por lo que sobran comentarios. La utilidad del libro es innegable y no debe faltar en cualquier biblioteca media.

G. Guzmán

C. E. Millar.—SOIL FERTILITY.—John Wiley and Sons, Inc., New York, 1955, 436 págs., 54 figs.

Comienza el libro que comentamos, obra póstuma del autor, que falleció el 27 de marzo del presente año, con un interesante capítulo sobre agricultura antigua, desarrollando a continuación el estudio de los factores esenciales para un crecimiento vegetal normal (temperatura, aire, luz, agua y elementos nutritivos). La solución del suelo, la absorción de los elementos nutritivos y la fracción coloidal del suelo son los temas estudiados seguidamente, de forma tal que proporcionan una visión de conjunto, esencial para comprender las características del suelo y las reacciones que teniendo lugar en el mismo influyen en el desarrollo vegetal.

Después de dedicar un capítulo a la reacción del suelo (pH) y procesos de enclado, en los siguientes se estudian los macronutrientes nitrógeno, fósforo, potasio, calcio, magnesio y azufre, respectivamente, junto con la materia orgánica y los micronutrientes manganeso, cobre, boro, zinc, molibdeno, sodio, silicio y cloro, extrañando sobremanera la omisión del hierro. Los epígrafes bajo los que se desarrollan cada uno de estos capítulos son los siguientes: Contenido del elemento en el suelo, suministro y pérdidas, funciones que ejercen en el crecimiento vegetal y fertilizantes que los proporcionan.

A continuación estudia las deficiencias del suelo y la determinación de las necesidades nutritivas de los cultivos, en un capítulo lleno de interés. En él, después de hacer un resumen de la evolución seguida por los métodos de análisis de suelos (análisis completo, extracción de elementos nutritivos con ácidos fuertes y débiles, y métodos rápidos de análisis), se estudian los procedi-

mientos de análisis de plantas y en especial de hojas, efectuando una breve descripción de los síntomas de deficiencias en vegetales. Los métodos de análisis que utilizan el desarrollo vegetal de algunas especies, como el de Neubauer, y el crecimiento de microorganismos (*Azotobacter*, *Aspergillus Niger*, *Cunninghamella*), como indicadores del suministro de nutrientes por el suelo, son descritos seguidamente, terminando con una concisa y clara visión de la teoría de Mitscherlich y los trabajos de Baule.

Los últimos capítulos se dedican a las actividades de los microorganismos del suelo, abonos verdes y estiércol, fertilizantes comerciales y sistemas de cultivo y rotación, finalizando el libro con un atrayente estudio de las experiencias de campo realizadas en las Estaciones Experimentales de más renombre.

Una lista breve, aunque escogida, de referencias cierra cada capítulo de los indicados.

En resumen, el libro citado, preparado para ser utilizado como texto en un curso de fertilidad del suelo, es un tratado fundamental sobre este tema, aunque presta mayor atención a la planta y sólo estudia el suelo desde el punto de vista de su influencia sobre el crecimiento vegetal. La información que suministra puede ser aplicada a cualquier problema de productividad en una región determinada, ya que el objetivo perseguido y plenamente logrado, ha sido el estudio de principios básicos que puedan ser utilizados en cualquier caso particular.

M. G. Guillén

Samuel Glasstone.—TERMODINÁMICA PARA QUÍMICOS.—Traducción al español por el Prof. Sancho, de la Universidad de Murcia. Editorial Aguilar. Madrid, 1955.

Al igual que en sus restantes obras para estudiantes, la maestría del profesor Glasstone queda bien patente en estos capítulos de Termodinámica que tratan de introducir en los fundamentos y aplicaciones de esta Ciencia a los estudiantes de Química e Ingeniería química.

En la ordenación y extensión de capítulos se ha atendido con preferencia a exigencias pedagógicas y como obra destinada a alumnos va ilustrada con numerosos problemas intercalados en el texto y acompaña colecciones de ejercicios al final de sus capítulos.

A pesar de su carácter de introducción los fundamentos y métodos termodinámicos se exponen con suficiente rigor, lo cual permite elaborar las distintas aplicaciones a problemas químicos de forma razonada e inmediata. Si bien se hace alusión frecuentemente a los métodos clásicos de la Termodinámica, se da asimismo entrada, y con acierto, a los métodos estadísticos cuya importancia es manifiesta en la Termodinámica química actual debido al mejor conocimiento que se va logrando de las energías moleculares gracias a la espectroscopía en el infrarrojo y con microondas. Se destaca así el interés de las funciones de partición en orden al cálculo teórico de capacidades caloríficas, entropías

pías y demás funciones termodinámicas, con las cuales pueden determinarse por vía teórica constantes de equilibrio.

Está dividida en 19 Capítulos. De ellos hemos de destacar por su interés químico-físico el XII con el título «Fugacidad y actividad» que se completa con el XV y XI en los que estos conceptos se extienden a mezclas de líquidos y a las disoluciones electrolíticas; el capítulo XIII «Energía libre y reacciones químicas»; el capítulo XVIII «Propiedades molares parciales», como asimismo por su interés teórico el XII, en el que se desarrolla la teoría de Debye-Huckel de electrolitos fuertes y el XIX que relaciona los datos de potenciales electródicos con las propiedades termodinámicas de los iones.

También en esta ocasión hemos de resaltar la acertada versión al castellano realizada por el Dr. Sancho (traductor del «Textbook of Physical Chemistry» del mismo autor), y la esmerada presentación tipográfica de la obra que nos presenta la Editorial Aguilar.

A. Arévalo

