

Sociedad Española de Arcillas



Jornada Científica Conmemorativa 50 Aniversario de la SEA

**Madrid, 19 de Noviembre de 2009
Salón de Actos del Consejo Superior de
Investigaciones Científicas**

**Jornada Científica Conmemorativa 50 Aniversario de la SEA
Madrid, 2009**

Editores: Eduardo Ruiz-Hitzky y Pilar Aranda

Depósito legal: M.48.264-2009

Imprime: FER Fotocomposición, S. A.

Jornada Científica Conmemorativa 50 Aniversario de la SEA

Comité Organizador: Junta Directiva de la SEA

Cargos directivos:

Dr. Eduardo Ruiz-Hitzky (Presidente)
Dr. Santiago Leguey Jiménez (Presidente Anterior)
Dra. Mercedes Suárez Barrios (Vice-Presidenta)
Dra. M. Pilar Aranda Gallego (Secretaria)
Dra. Emilia García Romero (Tesorera)

Vocales electos:

Dra. Blanca Bauluz Lázaro
Dra. Covadonga Brime Laca
Dr. Dr. Juan Carlos Fernández Caliani
Dr. Manuel Miguel Jordán Vidal
Dra. M^a Dolores Ruiz Cruz
Dr. Claro Ignacio Sainz Díaz
Dr. Tomás Undabeytia López
Dr. Miguel Ángel Vicente Rodríguez

Vocales natos:

Dr. Saverio Fiore
Dr. Francisco Javier Huertas
Dr. Giora Rytwo

Presentación

En mayo de 1959 se fundó en Sevilla el Grupo Español de Minerales de la Arcilla (GEMA) como la primera asociación científica en España dedicada específicamente al estudio de los minerales de la arcilla y que posteriormente se constituyó como la Sociedad Española de Arcillas (SEA), siendo su primer Presidente el Profesor Juan Luis Martín-Vivaldi.

Ante una fecha tan señalada y a iniciativa de la Junta Directiva, la Asamblea General de la SEA reunida en Zaragoza el 17 de septiembre de 2008 decidió celebrar en el año 2009 una Jornada Científica Conmemorativa para celebrar este 50 Aniversario. En esta misma Jornada tendrá lugar la Reunión Científica Anual y la Asamblea General de la SEA, así como la presentación de los nuevos Socios de Honor nombrados en la mencionada Asamblea de Zaragoza.

La Jornada Científica del 50 Aniversario se celebrará en el Salón de Actos del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) el 19 de Noviembre de 2009, contando con la participación de diversas autoridades científicas y académicas, entre las que destaca el Presidente del CSIC y en su nombre el Vicepresidente Adjunto de Programación Científica, Profesor José Vicente García Ramos, el Presidente de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Profesor Miguel Angel Alario, el Presidente de la Asociación Internacional para el Estudio de las Arcillas, Profesor Christopher Breen, el Presidente de la Asociación Europea de Grupos de Arcillas, Profesor Celso de Sousa Figueiredo Gomes y el Presidente de la Sociedad Española de Mineralogía, Profesor Manuel Prieto. En el transcurso de esta Jornada se procederá al nombramiento de los nuevos Socios de Honor de

la SEA: Profesor Ray E. Ferrell Jr. (Louisiana State University, Estados Unidos), Profesor Santiago Leguey (Universidad Autónoma de Madrid), Profesor Shlomo Nir (Hebrew University of Jerusalem, Israel), Profesor José Luis Pérez Rodríguez (ICMSE-CSIC), Profesor Thomas J. Pinnavaia (Michigan State University, Estados Unidos) y el Profesor Arieh Singer (Hebrew University of Jerusalem, Israel).

La Jornada Científica se completará con tres conferencias a cargo de los Profesores Breen, Ferrell y Pinnavaia, así como con la presentación de 30 comunicaciones científicas en forma de carteles.

En nombre de la Junta Directiva deseo expresar a todos los socios de la SEA y participantes en esta Jornada la más sincera felicitación en este Aniversario de nuestra Sociedad, con los mejores deseos para un futuro lleno de éxitos.

Eduardo Ruiz-Hitzky
Presidente de la SEA

Indice

Programa de actividades.....	1
Apuntes sobre la Historia de la SEA	3
Semblanzas de los nuevos Socios de Honor de la SEA.....	25
Conferencias Invitadas.....	41
Comunicaciones Científicas. Carteles.....	49

Programa de Actividades:

8:45 Apertura de la Jornada

9:15 Semblanza histórica de la SEA y anécdotas a cargo de los Profesores José M. Serratosa y Emilio Galán

10:00 Acto de presentación de los nuevos Socios de Honor de la SEA:

- Presentación del Prof. Ray E. Ferrell Jr., Louisiana State University (Estados Unidos) a cargo de Patricia Aparicio.

- Presentación del Prof. Santiago Leguey, Universidad Autónoma de Madrid a cargo de Jaime Cuevas.

- Presentación del Prof. Shlomo Nir, Hebrew University of Jerusalem (Israel) a cargo de Tomás Undabeytia.

- Presentación del Prof. José Luis Pérez-Rodríguez, Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, CSIC, a cargo de Juan Poyato.

- Presentación del Prof. Thomas J. Pinnavaia, Michigan State University (Estados Unidos) a cargo de Eduardo Ruiz-Hitzky.

- Presentación del Prof. Arieh Singer, Hebrew University of Jerusalem (Israel) a cargo de Emilio Galán.

11:30 Café/Sesión de carteles

12:00 Conferencias temáticas invitadas:

- Prof. Ray E. Ferrell, Jr.

- Prof. Thomas J. Pinnavaia

- Prof. Chris Breen

14:00 Almuerzo de trabajo

16:30 Sesión de Carteles

17:45 Entrega de premios al mejor cartel y clausura

18:00 Asamblea General de la SEA

Apuntes sobre la Historia de la SEA



Sociedad Española de Arcillas: historical notes

José M. Serratosa, CSIC
Honorary Member of the SEA

The first clay scientific association in Spain was the *Spanish Clay Minerals Group* (Grupo Español de Minerales de la Arcilla, GEMA) founded in May 1959 as an affiliate of the *Spanish Soil Science Society* (Sociedad Española de Ciencia del Suelo). First President was Prof. V. Aleixandre, Director of the Institute of Ceramic and Glass, CSIC, and Secretary, Prof, J.L. Martín-Vivaldi of the University of Granada. Other members of the GEMA Council were Prof. Taboadela of the University of Santiago, Prof. Gonzalez-García of the University of Sevilla and Prof. Castell-Landete of the University of Valencia.

In the years following the foundation, the activity of GEMA was limited to keep informed its members of scientific meetings related to clay research but no national meetings were organized. The first national meeting of GEMA took place in May 13-14, 1969. At this meeting it was decided to create an independent society **Sociedad Española de Arcillas, SEA** (*Spanish Clay Society*) and Prof. J.L. Martín-Vivaldi was elected as first president of the new Society.

The aim of the new Society was the integration of Spanish clay scientists in the world organizations by the promotion of contacts with other national groups and the organization of scientific meetings of supranational character. Immediate actions to accomplish that objective were: a) the organization, by the initiative of Prof. J.J. Fripiat and Prof. J.M. Serratosa, of a Spanish-Belgian clay meeting as a basis for the establishment of the European Clay Meetings (Euroclay Conferences). This meeting, with participation of scientists from other European countries and USA (really the First Euroclay Conference or Euroclay'70), took place in Madrid

June 1-3, 1970. A second meeting (Euroclay'71) was celebrated in June 1971 at the University of Louvain (Belgium); b) To submit a proposal to AIPEA Council for the celebration of the IV International Clay Conference in Spain. The Conference took place in Madrid June 23-30 of 1972, being chairman Prof. E. Gutierrez-Ríos, Secretary, Prof J.L. Martín-Vivaldi and President of AIPEA Prof. F.V. Chukhrov (SSSR).

Other meetings of supranational character organized or co-organized by the SEA were:

- “I Reunión Iberoamericana de Arcillas” in collaboration with the “Sociedad Española de Cerámica y Vidrio” (*Spanish Society of Ceramic and Glass*), Torremolinos (Málaga) 7-11, June, 1982.
- First Italian-Spanish Congress on Clay Minerals, Seiano di Vico Equense and Amalfi (Italy), 24-28 September 1984.
- Euroclay'87, 6th Meeting of the European Clay Groups, Sevilla, 7-10 September 1987. Chairman of this Conference was Prof. E. Galán.
- “Reuniao Luso-Espanhola de Argilas”, Aveiro (Portugal), 29-31 March, 1989.
- Israeli-Spanish Workshop on Organo-Clays: Structure, Properties and Uses. Ein Gedi (Israel), 12-14 February, 1995.
- II Spanish-Italian Meeting on Clays. Granada 19-21, September 1996.
- The Japan-Spain Workshop on Organic-Inorganic Hybrid Materials Based on Clays, Toyota Research Center, Nagoya (Japan), 30th August 2005.

Other activities of SEA of international character have been:

- The establishment of the Martín-Vivaldi Award, in honor of Prof J.L. Martín Vivaldi, created by SEA in 1988 as an award for young Spanish clay scientists. In 1990 it became an European Award, sponsored by the European Clay

Group Association (ECGA) and financially supported by SEA.

- The support by the part of SEA of the initiative of Prof. J.M Serratos, at that time (1989-1993) President of AIPEA, to establish the AIPEA Medals to honor active clay scientists in recognition of outstanding contributions to clay science. The AIPEA Medals are sponsored and financially supported by TOLSA SA, a Company of clay products and a member of SEA.
- The support by the part of SEA of the Peace Campus Program, established in 1993 by the European Union, through the participation and leadership of Prof. J.M. Serratos and Prof. E. Ruiz-Hitzky in one of the five research projects included in that Program. The general objective of the Peace Programs of the European Union was: *To contribute to the establishment of peace in the Middle East Region by creating the personal and intellectual interplay among the people of the Region through the development of R+D projects in areas of common interest.* Countries that participated in the project coordinated by Spanish scientists were: Egypt, Gaza Strip, Germany, Israel, Jordan and Spain.
- The organization with the Clays Science Society of Japan (CSSJ) and the Clay Minerals Society (CMS) of a 2010 Trilateral Meeting on Clays that will take place in Sevilla and Madrid in 2010.

Reunión Hispano-Belga de Minerales de la Arcilla, Madrid 1970





Aportaciones a la historia de la Sociedad Española de Arcillas

*Emilio Galán. Universidad de Sevilla.
Socio de Honor de la SEA*

La Historia de una Sociedad es la historia de los hombres y mujeres que la componen. La Historia de una Sociedad Científica, como la Sociedad Española de Arcillas (SEA), es la historia de los investigadores e investigadoras que decidieron asociarse para una mejor difusión de sus trabajos y para la defensa de sus intereses comunes.

La investigación y enseñanza de las arcillas en España es muy antigua. Precede a la creación de la SEA e incluso de su antecesora GEMA (Grupo Español de Minerales de la Arcilla). Así, la primera publicación sobre arcillas de la que tengo constancia se debe a José M. Albareda (1), “Sobre la composición química de algunas arcillas tropicales y del sudeste español”, que apareció en 1935 en la Revista de la Academia de Ciencias de Madrid. También es Albareda el primero que imparte un curso sobre arcillas. En efecto, en el curso 1835-36 la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales le designa para que hiciera cargo de un curso de “Ciencia del Suelo”, de la Fundación Conde de Cartagena. Este curso lo repetiría en Zaragoza en 1938.

Sin embargo, se puede decir que las investigaciones de arcillas no empiezan en España a difundirse hasta 1942, cuando en el número 1 de los Anales de Edafología, Ecología y Fisiología Vegetal se publican dos trabajos sobre arcillas. El primero de Lorenzo Vilas “Composición química y condiciones de formación de las arcillas españolas” (2), y el segundo “Análisis röntgenográfico de algunas arcillas españolas” de Ángel Hoyos de Castro (3). Otros trabajos a destacar, también aparecidos en la misma revista, son: el de Enrique Gutiérrez Ríos “Adsorción y bases de cambio, en relación con la composición química y condiciones de formación de las arcillas españolas”

(1943) (4) y el de José Antonio Jiménez Salas “La mecánica del suelo. Una nueva rama de la edafología” (1946) (5) disciplina de la Ingeniería Civil que había nacido en los años 20 y que él asocia a la edafología por la importancia que el estudio de las arcillas del suelo tiene sobre el comportamiento geotécnico.

Desde un punto de vista histórico, los inicios de la investigación de arcillas en España están unidos a la Química, la Edafología y la Geología. Es José M. Albareda, que había trabajado sobre fisico-química de suelos agrícolas y se había formado en Zurich (1930) y en Rothamsted (1932), el pionero en esta materia. Albareda, inquieto por la necesidad del estudio de los suelos en España y en particular de las arcillas, decide extender la investigación de esta materia por otros centros, lo que consigue gracias a su posición de Catedrático de Edafología en Farmacia, su amistad con el ministro Ibáñez Martín y su pertenencia al Opus Dei. En poco tiempo sitúa a una serie de cabezas de grupo en distintas Universidades y Centros del CSIC: Gutiérrez Ríos y Hoyos en Granada, Muñoz Taboadela en Santiago, Lorenzo Vilas y Aleixandre en Madrid. Lucena en Salamanca, y Carpena en Murcia. De todos éstos irán apareciendo escuelas que, en mayor o menor grado, trabajan en arcillas, con lo que la investigación de arcillas se extiende por gran parte de España. De estas Escuelas, será la de Granada la más importante y productiva.

Dada esta actividad en el campo de las arcillas desde principios de los cuarenta, no debe resultar raro que cuando el Prof. George Brindley escribe en 1955 el trabajo titulado “Structural Mineralogy of Clays” (6) cita la existencia en el mundo de sólo siete libros sobre arcillas, y de ellos dos son españoles. En concreto el libro “Génesis de Arcillas” (Madrid, 1949) de A. Hoyos de Castro y F. González García, y el libro de José García Vicente “Estructura Cristalina de los Minerales de la Arcilla” (Madrid, 1951). Estos libros sirvieron como textos en muchos Cursos de Doctorado y fueron básicos para la investigación de arcillas en sus primeros momentos. Los otros libros existentes en el mercado en aquellos momentos eran los de Jasmund (1951), Sedletskij (1945), Kerr y otros (1950),

Marshall (1949) y el del propio Brindley (1951), sin duda el más conocido en España.

Se inicia, por tanto, la investigación de arcillas en España con trabajos sobre suelos, pero también sobre propiedades de las arcillas: adsorción, comportamiento térmico, papel del agua en las arcillas, propiedades coloidales de las esmectitas... También se trabaja sobre las condiciones de formación de las arcillas de los suelos, de las bentonitas, de la halloysita y del caolín, o sobre la estructura de la montmorillonita, la sepiolita y los interestratificados, la intercalación de compuestos orgánicos y el análisis cuantitativo de los filosilicatos. Toda esta investigación se comienza y realiza en los años cuarenta y cincuenta, teniendo como centros esenciales la Facultad de Ciencias y Estación Experimental del Zaidín en Granada, la Facultad de Ciencias de la Universidad de Sevilla y el Instituto de Edafología y la Facultad de Ciencias de la Universidad Complutense en Madrid. Estos son los gérmenes de las Escuelas de Arcillas en España, y aún hoy continúan siendo un referente nacional e internacional. Los nombres de esta época son: Gutiérrez Ríos, Francisco González García, Juan L. Martín Vivaldi, los dos primeros discípulos de Gutiérrez Ríos en Granada, seguidos de José M. Serratosa, Antonia Medina, Juan de Dios López González, y Ríos de Ursino, en una primera generación. Luego vendrían José Antonio Rausell Colom, Andrés Mata, Carmen del Pino, Maribel Cruz, Aurora Rodríguez, Francisco Aragón de la Cruz, Francisco Girela, Manuel Rodríguez Gallego, Guillermo Paneque, José M. Trillo, Salvador González García, María Sánchez Camazano, José Linares, Purificación Fenoll, Julio Rodríguez, Miguel Delgado, Luís Alías, entre otros muchos.

Es entonces el momento de la asociación como un vínculo de comunicación entre todos ellos, y se crea en 1959 el Grupo Español de Minerales de la Arcilla (GEMA), en Granada, siendo su principal impulsor Juan L. Martín Vivaldi, que sería elegido Secretario.

En la década 59-69 se multiplican los grupos de trabajo en arcillas por España. Se comienza la participación en congresos internacionales, en especial los de la AIPEA, que celebró su primer congreso en 1963 en Estocolmo, se continuaron las relaciones con centros extranjeros, especialmente de USA, UK, Alemania y Francia, con estancias de becarios, pero también de investigadores, en los principales laboratorios de arcillas. Se realizan numerosas tesis doctorales y se publica en revistas internacionales, en especial en Clays and Clay Minerals.

En 1969, durante la Tercera Conferencia Internacional de Arcillas, que se celebró en Tokio, España presentó su candidatura, a través de José M. Serratosa, para organizar en Madrid la Conferencia de 1972. El Council de la AIPEA, aceptó la propuesta y el Congreso tuvo a Gutiérrez Ríos como Presidente y a Martín Vivaldi como Secretario General. Con este motivo, Martín Vivaldi reunió a la Junta Directiva de GEMA, que era la misma desde sus comienzos, y decidieron transformar el Grupo en Sociedad. La reunión tuvo lugar en el Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Geología de la Universidad Complutense, los días 13 y 14 de Junio. El segundo día se propuso la transformación GEMA→SEA, y se eligió la nueva Junta Directiva, y se eligió a Martín Vivaldi como Presidente. Esta Junta constituyente se reúne el 7 de Julio de 1971 y formalizan el Acta de Constitución que presentan en el Ministerio de la Gobernación. En ese Acta figura el acuerdo de nombrar Socios de Honor a Enrique Gutiérrez Ríos, como pionero en el estudio de las arcillas en España y maestro de un gran número de discípulos, a Ralph E. Grim como uno de los mejores mineralogistas de arcillas a nivel mundial, autor de los dos Libros claves en esos momentos “Clay Mineralogy” y “Applied Clay Mineralogy” (que aún hoy siguen siendo libros de consulta), y a Douglas C. MacEwan por sus lazos de amistad y colaboración con varios investigadores españoles, con los que pasó largas temporadas en Granada y Madrid. Estos nombramientos se hicieron efectivos durante la Conferencia Internacional de Arcillas de Madrid.

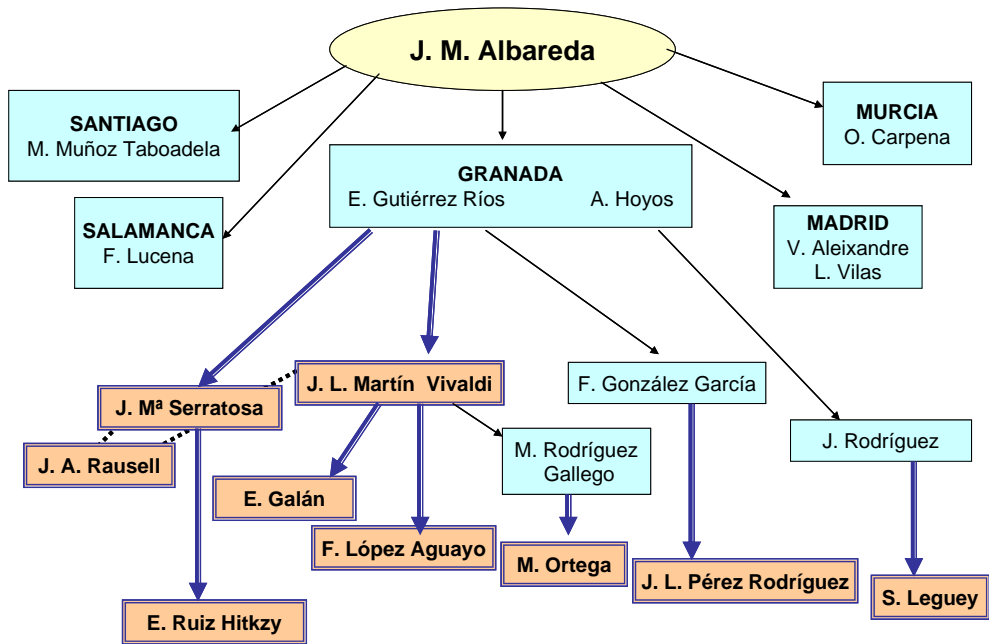


Figura 1.- Genealogía de los Presidentes de la SEA.

Entre 1969 y 1972, tiene lugar dos importantes reuniones Hispano-Belgas, una en Madrid (1970) y otra en Louvain (Bélgica) en 1971, por iniciativa de José M. Serratos y José Fripiat. Esta última se considera la primera EUROCLAY, ya que la organizaron los Grupos belga, francés, británico y español, y participaron la mayor parte de las Sociedades Europeas de Arcillas.

Después de la Internacional Clay Conference de Madrid comienza una nueva etapa para la SEA. Pero desgraciadamente en Enero de 1974 muere Juan L. Martín Vivaldi, y en Diciembre de ese mismo año tiene lugar en Granada una Reunión de la SEA, homenaje a Martín Vivaldi en la que se le nombra Socio de Honor a título póstumo, y se elige como nuevo Presidente a José M. Serratos.

Uno de los logros más importante de esta época fue el acuerdo alcanzado por las Sociedades de Arcillas de Gran Bretaña, Francia, España, Italia, Bélgica, Alemania y Nórdica para que sólo hubiera una Revista común. Tras una gran discusión en Estrasburgo durante la 2ª Reunión de los Grupos Europeos de Arcillas, se acordó que la Revista Clay Minerals de la Mineralogical Society del Reino Unido fuera la Revista Europea de Arcillas. Se podría usar para publicar Inglés, español, francés y alemán, y se nombrarían cuatro editores asociados, uno francés que representaría además a Bélgica e Italia, otro alemán que representaría además a los países nórdicos y otro español, siendo inglés el editor principal. Desaparecía así la revista francesa y la alemana de arcillas, con menos difusión que Clay Minerals. Con los años prácticamente todas las Sociedades europeas están representadas (13 en estos momentos) y se han aumentado los editores asociados hasta ocho.

Sin embargo, la Revista se encuentra en un momento delicado. Su índice de impacto no es muy alto, y los jóvenes investigadores preocupados, yo diría que incluso obligados, a publicar en Revistas de alto índices para elevar sus Currícula, el prestigio del Grupo, o el del Instituto y no tener problemas en la concesión de sexenios, cada vez publican menos en Clay Minerals. A veces los evaluadores no tienen en cuenta que la población de científicos en arcillas es pequeña y por tanto el número de citas no puede ser comparable con el de otras Revistas de Mineralogía, Química o Ciencia de Materiales. Los que ya no estamos sometidos a esta tiranía de la evaluación constante, debemos escribir para Clay Minerals los trabajos que consideremos más interesantes y así elevar su índice de impacto y salvar algo que es nuestro y que tanto trabajo costó conseguir.

Algo más tarde, en 1983, el Presidente de la SEA, José Antonio Rausell Colóm, presentó en Praga, durante la EUROCLAY'83 (la quinta Reunión Europea), la candidatura de Sevilla para la siguiente EUROCLAY. Este congreso junto con el de la Conferencia Internacional han sido los dos más

grandes eventos organizados por la SEA. En este último tuve el honor de actuar como Chairman, en mi calidad además de Presidente de la SEA, y conté con un formidable equipo, recayendo gran parte de las responsabilidades en José Luís Pérez Rodríguez, Secretario, y Juan Cornejo, Tesorero. En ella además la SEA nombró Socios de Honor a: Francisco González García y José M. Serratosa de España, Robert C. MacKenzie de Gran Bretaña, George Millot de Francia, José Fripiat de Bélgica, Fernando Veniale de Italia, Armin Weiss de Alemania y Joe L. White de USA. Los dos primeros, maestros de muchos de los que en aquellos momentos ya eran investigadores consolidados, los extranjeros porque habían acogido en sus laboratorios a un gran número de españoles, formándoles en nuevas líneas, nuevas metodologías y técnicas de trabajo. Además, todos sin duda grandes referentes a nivel internacional.

Durante este Congreso se constituyó formalmente la ECGA (European Clay Groups Association), y se eligió como Presidente a Fernando Veniale.

Es de resaltar también que para esta ocasión se preparó un pequeño volumen que recogió la Bibliografía Española sobre Arcillas (en español y en inglés). Este trabajo, de una gran utilidad, supuso un esfuerzo ingente, ya que entonces no se disponía de facilidades informáticas.

Otra importante actividad de la SEA fue la creación en 1987 del Premio Martín Vivaldi para jóvenes investigadores. Este premio se concede cada cuatro años en relación con la EUROCLAY. En principio tuvo carácter nacional, pero a partir de 1990 pasó a ser de ámbito europeo.

Al final de esta década se crean en España los Institutos de Ciencias de Materiales, gracias a la gestión de José M. Serratosa, que en 1984 fue nombrado Director del Programa Movilizados de Ciencias de los Materiales del CSIC. Se crean cuatro Institutos que se localizan en Madrid, Sevilla, Barcelona y Zaragoza, y muchos de los investigadores en

arcillas, nanomateriales naturales, pasan a estos Institutos desarrollando nuevas temas y revitalizando la investigación de arcillas.

En los 80 y principios de los 90 aumenta el número de investigadores en arcillas, revitalizándose la SEA. Se integran, por ejemplo, muchos geólogos, que usan las arcillas para el análisis de cuenca, la delimitación de los procesos diagenéticos, la génesis de yacimientos, las aproximaciones paleogeográficas y paleoclimáticas, etc. Pero también lo hacen químicos, físicos, e ingenieros especialistas en nuevas técnicas espectroscópicas, en ciencia de los materiales, en mecánica del suelo y en nuevos procesos industriales.

Se siente entonces la necesidad de que la comunicación y el encuentro sean más frecuentes y fáciles, y se propician las reuniones anuales (Madrid, Santiago, Sevilla y Almería), así como otros encuentros bilaterales con otras Sociedades. A destacar las Reuniones Italo-Española de 1984, organizada por Antonio Pozzuoli y la de 1996, organizada por Miguel Ortega Huertas, el Congreso Iberoamericano de Arcillas que tuvo lugar en Torremolinos, en 1982, las Reuniones Mediterráneas, la primera en la Isla de Lípári en 1992, y las Reuniones Ibéricas, como la de Aveiro en 1989 o el workshop Israelí-Español sobre Organo-Clays, celebrado en Ein Gedi en 1995. En todas ellas la SEA colabora cuando no organiza, y la participación española es numerosa y entusiasta. En una de estas Reuniones Científicas de la SEA, la Undécima, se homenajea a José M. Serratosa. Son los días 11 y 12 de Abril de 1991, y se invita como conferenciantes José A. Rausell, Celso Gomes, Jiri Konta y Henry Van Dame, a quienes se les nombra Socios de Honor.

A partir de estos años el incremento de trabajos en Clay Minerals y en otras Revistas Internacionales de arcillas, Clays and Clay Minerals y Applied Clay Science (que aparece en 1986), aumenta exponencialmente. Se hace visible nuestra investigación y la Sociedad a nivel internacional.

Y ya la historia de los años dos mil está en el ánimo de todos. En la actualidad la investigación de arcillas se realiza esencialmente en las Universidades de toda Andalucía, destacando Granada, Sevilla y Málaga, por el volumen de publicaciones y número de personas implicadas, en Madrid, en la Complutense y en la Autónoma, en Zaragoza, Salamanca, Castellón, Murcia, Ciudad Real, Badajoz, Santiago, etc, y en Centros del CSIC, destacando de nuevo Granada, Sevilla y Madrid, que es donde se agrupan la mayor parte de los investigadores. Por otra parte nuevos Socios de Honor aumentan la nómina de la SEA, en 1999 se nombra a Emilio Galán en XV Reunión Científica, celebrada en Ronda, en 2001 a José Linares en la XVI Reunión Científica, celebrada en Baeza, y en 2002 se nombran a Gerhard Lagaly y Hervé Chamley en la XVII Reunión Científica, celebrada en Elche y en Castellón. Al mismo tiempo en esta Reunión se concede la Medalla de la Sociedad, creada en el 2001, a dos Empresas, que siempre han sido socias y colaboradoras de la SEA en todas las actividades: Cerámicas de Sargadelos y Tolsa.

Es también en esta época, cuando la SEA bajo la Presidencia de José Luís Pérez Rodríguez, primero, y de Santiago Leguey, después, se comienza la impartición de cursos especiales. Se imparten estos cursos en conexión con las Reuniones Científicas. Así tenemos en Baeza el curso “Materias Primas y Métodos de Producción de Materiales Cerámicos”, que organiza Juan Jiménez Millán durante la XVI Reunión en 2001, y en Ciudad Real el curso: Ciencia y Tecnología de Arcillas, organizado por Carlos Sánchez Jiménez durante la XVIII Reunión en 2003. Estos cursos fueron publicados y sus ponencias son de una gran utilidad docente.

En los últimos años las líneas de investigación se han multiplicado. Se puede decir con orgullo que prácticamente se investiga en todos los temas relacionados con las arcillas. Así, tomando como referencia el último Congreso Internacional de arcillas celebrado en Italia este año, organizado por el Dr. Saverio Fiore que es también un Socio de la SEA, la

participación española ocupó el segundo puesto entre los 49 países participantes, al mismo nivel que Francia, y después obviamente de Italia. Se presentaron 78 trabajos que cubrieron todo los temas, desde los clásicos de cerámicas, arqueometría, mineralogía de suelos, diagénesis, marcadores paleogeográficos y paleoclimáticos, yacimientos de arcillas especiales, cristaloquímica y geoquímica de diversos minerales de la arcillas hasta los nuevos materiales basados en arcillas, los bionanocompuestos, la simulación de estructuras, el papel de las arcillas en la contaminación ambiental tanto de metales como de compuestos orgánicos, la arcillas y la salud, o en el almacenamiento de residuos radiactivos y CO₂.

La presencia española en este Congreso Internacional es un indicador de la vitalidad de la Sociedad, que este año cumple sus cincuenta años de existencia. Unido a esta activa presencia de los socios en ámbitos internacionales conviene señalar que hoy todos los socios publican en Revistas recogidas en el SCI, tanto en las clásicas de Arcillas, como en las de Materiales, Mineralogía, Geoquímica, Medio Ambiente, etc. El reconocimiento de la investigación se traduce además en que ahora son muchos los investigadores que vienen a pasar temporadas en nuestros laboratorios para colaborar con nosotros, procedentes de diversos países europeos, USA, Brasil, México, Canadá o Japón. Además son cada vez más los jóvenes que se incorporan a diversas temáticas de investigación que tienen como base la arcilla. En este sentido se han abierto nuevos campos de mineralogía aplicada, especialmente en el tema de medioambiental, en nanomateriales, y en nuevos usos de las arcillas especiales. Se continúa además con el intercambio y las estancias en otros centros, los cursos especializados, tanto en España como en Europa (Erasmus) y en USA, y la formación continúa.

Este reconocimiento de la SEA y de los investigadores de arcilla se ha puesto de manifiesto en los numerosos cargos que han ocupado en la AIPEA (Council y Comité de Nomenclatura), ECGA, Distinciones, Consejo de Redacción de las tres Revistas fundamentales de arcillas: Clay Mineral,

Applied Clay Science, Clays and Clay Minerals, nombramientos de Socios de Honor de otras Sociedades, participación en diversos Comités de la Sociedad Americana de Arcillas (CMS), etc.

Lógicamente la mayoría de los que hoy estamos celebrando los 50 años de la Sociedad Española de Arcillas no veremos el centenario, pero para aquellos más jóvenes que puedan llegar a verlo, les pido que recuerden la Historia de la SEA, las ilusiones de sus creadores y principales actores y los esfuerzos por situarnos donde ahora estamos, partiendo en muchos casos de una escasez de medios inimaginable, que sólo se pudo superar con el entusiasmo y la vocación. Vosotros, los jóvenes tenéis que seguir e implementar las actividades de la SEA. En su quincuagésimo aniversario la SEA se encuentra en un momento importante, brillante. El próximo año se celebrará en Madrid y Sevilla un congreso Trilateral, que organizan conjuntamente la Sociedad Americana de Arcillas, la Sociedad Japonesa de Arcillas y la SEA, bajo la responsabilidad de nuestra Sociedad. Probablemente este evento será un éxito, porque participarán investigadores de todos los países europeos y de otros de fuera de Europa, en respuesta a la convocatoria de la SEA y para tener la oportunidad de conocer y escuchar a los principales referentes de las tres Sociedades organizadoras. Nos veremos allí y continuaremos nuestra historia con vuestra ayuda y entusiasmo.

Referencias citadas

- (1) J. M. Albareda (1935) Academia de Ciencias de Madrid, 32, 50-55
- (2) L. Vilas López (1942) Anales de Edafología, Ecología y Fisiología Vegetal, 1, 7-120
- (3) A. Hoyos de Castro (1942) Anales de Edafología, Ecología y Fisiología Vegetal, 1, 121-256
- (4) E. Gutiérrez Ríos (1943) Anales de Edafología, Ecología y Fisiología Vegetal, 2, 203-261

- (5) J. A. Jiménez Salas (1946) *Anales de Edafología, Ecología y Fisiología Vegetal*, 5, 123-149
- (6) G. W. Brindley (1955) *Structural Mineralogy of clays*. In: *Clays and Clay Technology* (Ed. J.A. Park, M.D. Turner), Bull. 169 of Division of Mines, Dep. of Natural Resources. Ferry Building, San Francisco, California, 33-43

ANEXO

GEMA

Composición de la Junta Directiva del Grupo Español de Minerales de la Arcilla

Presidente: Vicente Aleixandre
Secretario: Juan L. Martín Vivaldi
Vocales: Manuel Muñoz Taboadela
Francisco González García
Francisco Catell Landete

SEA

Composición de la Primera Junta Directiva de la Sociedad Española de Arcillas

Presidente: Juan L. Martín Vivaldi
Vicepresidente: José M^a Serratosa Márquez
Secretario: Joaquín Bermúdez Polonio
Teserero: Rafael Campos Ginart
Vocales: Francisco Mingarro Martín
Francisco Arredendo Verdú
José L. de Justo Alpañés
José M^a Fernández Navarro

Socios de Honor de la SEA

- 1972** Enrique Gutiérrez Ríos
Ralph E. Grim
Douglas M.C. Mac Ewan
- 1974** Juan Luis Martín Vivaldi
- 1987** Francisco González García
José M^a Serratosa Márquez
José J. Fripiat
George Millot
Robert C. MacKenzie
Fernando Veniale
Armin Weiss
Joe L. White
- 1991** Celso S.F. Gomes
Jiri Konta

José A. Rausell Colóm
Henry van Damme

1999 Emilio Galán Huertos

2001 José Linares González

2002 Hervé Chamley
Gerhard Lagaly

2009 Ray E. Ferrell
Santiago Leguey
Shlomo Nir
José Luís Pérez Rodríguez
Thomas J. Pinnavaia
Arieh Singer

Socios de la SEA en cargos de relevancia en AIPEA, ECGA y CMS

AIPEA

Vocales:

Juan L. Martín Vivaldi (1972-74)
José M^a Serratosa Márquez (1974-81)
Emilio Galán Huertos (1985-89)
Celso S.F. Gomes (2005-2009)
Saverio Fiori (2009-2011)
F. Javier Huertas Puerta (2009-2013)

Vicepresidente:

José M^a Serratosa (1981-1985)
Emilio Galán (2001-2005)

Presidente:

José M^a Serratosa (1989-1993)

Bradley Award Committee:

José M^a Serratosa (1989-1993)

Nomination Committee:

José M^a Serratosa (1989-1993)

Award Committee:

Emilio Galán (1997-2005)
José M^a Serratosa (2005- act.)

Teaching Committee

Giora Rytwo (2009-2013)

Nomenclature Committee

Vocales:

Juan L. Martín Vivaldi (1972-1974)

José A. Rausell Colom (1975-1985)

Emilio Galán Huertos (1985-act.)

ECGA

Presidente:

Emilio Galán (1995-1999)

Celso Gomes (2007-2011)

CMS Council

Vocal:

Emilio Galán (2009-2010)

CMS Awards Committee

Vocales:

Emilio Galán (2008-2011)

Covadonga Brime (2010-2012)

CMS Council Nomination

Vocal:

Blanca Bauluz (2009-2012)

CMS Electronic Communication Committee

Presidente:

Covadonga Brime (2009-)

CMS Source Clay Minerals Committee

Vocal:

Patricia Aparicio (2007-2010)

Socios de la SEA premiados

Socios de la SEA que han obtenido distinciones internacionales en el campo de las arcillas:

- AIPEA Medal: 2005 Prof. Eduardo Ruiz-Hitzky
- AIPEA Fellow: 2005 Prof. José M. Serratosa y Prof. Jose J. Fripiat
- Premio Pioneer de la Clay Minerals Society: 2008 Prof. Emilio Galán
- Premio Bailey de la Clay Minerals Society: 2010 Prof. José M. Serratosa

Ganadores del Premio Martín Vivaldi

1988 Matilde Forteza
Esmeralda Morillo
Accésit: Inmaculada Palomo

1991 Bella B. Smoliar-Zviagina

1995 Quedó desierto

1999 Peter Uhlik
Accésit.: Patricia Aparicio
Juraj Bujdak

2003 Tomás Undabeytia

2007 Sadok Letaïef

**Semblanzas de los nuevos
Socios de Honor de la SEA**

Ray E. Ferrell, Jr.

Professor(Harrison Family Professor of Geology)at the Louisiana State University



Ray E. Ferrell nació el 29 de enero de 1941 en New Orleans, Louisiana, USA. Se graduó en Geología en 1962 por la Universidad de Southwestern Louisiana, Lafayette, LA, y posteriormente se trasladó a la Universidad de Illinois, donde en 1965 obtuvo su M.Sc. y el título de Doctor en 1966 bajo la dirección del Prof. Ralph. E. Grim, que le introdujo en el estudio de las Arcillas. En 1966 el Dr. Ferrell se incorporó al Departamento de Geología de la Louisiana State University, Baton Rouge, Louisiana, USA, donde ha pasado por distintas categorías académicas, obteniendo la Cátedra en 1977. Es de resaltar que la Louisiana State University le ha concedido dos distinciones académicas Harrison Family Professor of Geology and Geophysics (2001-2005) y Webster Parish Chapter Alumni Professor (2005-actualidad).

A lo largo de toda su trayectoria docente ha estado muy interesado en la innovación de los métodos de enseñanza, incorporando de manera activa diversas herramientas de tecnología de la información, así ha participado en cursos tanto en USA como en otros países, redactado monografías y capítulos de libros, realizado diversos videos y páginas web. En el año 2006 editó el CD-Rom “Clay-Mineralogy: an Introductory Course” editado por la Clay Minerals Society, que es básico para todos aquellos jóvenes que comiencen a investigar en arcillas.

Ha ocupado cargos de relevancia en la Clay Minerals Society, participando como miembros de diversos comités, siendo elegido Vicepresidente electo, Vicepresidente y Presidente (2006-2009). Ha sido Editor en Jefe de la Revista Clays and

Clay Minerals (1991-1995), así como Editor Asociado de la misma (2001-2004, 2005-2008, 2009-2012) y ha participado como miembro del Council for International Exchange of scientist, Fulbright Awards.

Es autor de más de 80 artículos en revistas científicas, varias monografías y capítulos de libro y más de 150 presentaciones en congresos. Sus principales líneas de investigación son la Geología, Geoquímica y Mineralogía de Arcillas, Diagenesis, Técnicas Analíticas Instrumentales, Geotécnica y Geología Ambiental. A lo largo de esta trayectoria investigadora ha colaborado con investigadores de diversas nacionalidades, ya que su inquietud investigadora le ha llevado a realizar cinco sabáticos durante los que ha sido Científico Visitante en las Universidades de Sheffield, UK (1975), Oslo (1982-1983), Bern (1997), Sevilla (1997, 2003, 2007), CNRS-Estrasburgo (2004). En estos momentos está planificando el sexto que le volverá a traer a España (Sevilla y Granada) y le llevará también Argentina, Italia y Noruega.

Su primer contacto con la Sociedad Española de Arcillas, se produjo en el año 1997 cuando realizó una corta estancia en la Universidad de Sevilla invitado por el Prof. Galán Huertos. Posteriormente en el año 2003, durante su sabático, impartió una Conferencia Plenaria “Metal Speciation in Environmental Clay Mineralogy” durante la XVIII Reunión Anual SEA, celebrada en Almagro e impartió el curso “Computers Applications for XRD Analysis of Clays” en la Universidad de Granada.

Quiero resaltar que se trata de uno de los referentes en el mundo de las arcillas no sólo por su categoría científica sino también por su gran humanidad. Es por tanto, un honor para mí poderlo presentar como Socio de Honor de la Sociedad Española de Arcillas

Patricia Aparicio
*Profesora de la
Universidad de Sevilla*

Santiago Leguey Jiménez

Catedrático de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad Autónoma de Madrid.



Santiago cuenta con una intensa y variada trayectoria profesional que comienza a principios de los años 60 como técnico superior en el Ministerio de Obras Públicas. En esta década fue ayudante en la Universidad de Navarra hasta el año 1968, año en el que formó parte de la primera plantilla de profesores de la Universidad Autónoma de Madrid, en el año de su fundación. En los años 70 obtuvo la categoría de investigador científico del CSIC y fue catedrático contratado en la Universidad Autónoma de Madrid, en donde desde principios de los 80 hasta ahora ha sido catedrático de Cristalografía y Mineralogía en la Universidad Autónoma y ha desarrollado el núcleo principal de su actividad docente e investigadora.

Como investigador, ha motivado a lo largo de los años, la formación de un grupo de Mineralogía y Geoquímica de Arcillas, que en los años 80 gracias a su liderazgo emprendió una nueva línea de investigación en colaboración con ENRESA (Empresa Nacional de Residuos Radiactivos) para estudiar las posibilidades de las bentonitas españolas como materiales de relleno y sellado en el aislamiento de los residuos radiactivos de alta actividad. Durante los 90, bajo su dirección, se estudiaron las propiedades reactivas de saponitas en condiciones hidrotermales, además de la influencia sobre las bentonitas de las aguas alcalinas procedentes de los lixiviados del cemento. En este sentido dirigió al grupo, a partir de 1996 hasta 2003, en los proyectos europeos “Effects of Cement on Clay Barrier Performance” ECOCLAY, Phase-I y II, en colaboración con 8 países europeos. A partir de 2004, motivado por la implicación de las arcillas en problemas medioambientales, ha contribuido decisivamente a comenzar

una investigación sobre el desarrollo de la norma técnica sobre el vertido de residuos en colaboración con el CEDEX, y al amparo del Ministerio de Medioambiente. En paralelo con estas investigaciones nunca ha cejado en su empeño de estudiar los aspectos bio-geoquímicos que concurren en la formación de sepiolita en la Cuenca de Madrid, tema en el que se ha centrado en los últimos años dirigiendo y participando en dos proyectos destinados a dicha investigación.

Finalmente, no hay que olvidar su contribución al desarrollo de la geología y de la ciencia de las arcillas a través de los cargos directivos que ha desempeñado, entre los que cabe destacar haber sido Presidente del Colegio Oficial de Geólogos entre 1989 y 1991; y Presidente de la Sociedad Española de Arcillas desde noviembre de 2002 hasta octubre de 2006.

Jaime Cuevas
*Profesor de la Universidad
Autónoma de Madrid*

Shlomo Nir

Profesor Emerito en la Universidad
Hebrea de Jerusalén (Israel)



El Profesor Shlomo Nir nació en Praga en 1934, emigrando su familia a Israel en 1939, al ser ocupada la República Checa por el régimen nacionalsocialista alemán. Tras realizar los estudios correspondientes en Tel Aviv, inició los estudios superiores en la Facultad de Matemáticas y Físicas de la Universidad Hebrea de Jerusalén, obteniendo por dicha Universidad su Tesis Doctoral en Física Teórica en 1969.

Su afán investigador le llevó en 1970 al Roswell Cancer Park Memorial Institute, división en la localidad de Buffalo de la Universidad Estatal de Nueva York, en la que permaneció hasta 1980 desempeñando diversos puestos: Research Cancer Scientist, Research Associate Professor. Durante estos años su interés investigador principal radicó en el desarrollo de varios modelos teóricos que permitían explicar y predecir el comportamiento que tenía lugar en liposomas, usados como modelo de membranas celulares, de fenómenos de agregación superficial, enlace de cationes, fusión de membranas, formación de poros en las mismas, endocitosis.

En 1980 volvió a Israel como Profesor Asociado en la Facultad de Agricultura de la Universidad Hebrea de Jerusalén, alcanzando en 1986 el puesto de Catedrático de Biofísica. Durante este tiempo se inició en el estudio de las interacciones orgánicos-minerales de la arcilla, incidiendo principalmente en los procesos de adsorción-desorción de “dyes” y cationes de alquilamonios cuaternarios, y extendiendo posteriormente dichos estudios para la formación de complejos organominerales con plaguicidas que permitieran su fotoestabilización o bien que redujeran su lixiviación a lo largo del perfil del suelo. En estos estudios

además se asentaron las bases teóricas que permitieran el diseño y mejora de estas formulaciones.

Últimamente, su interés ha radicado en las interacciones liposomas y micelas con minerales de la arcilla, y su aplicación también para la descontaminación de aguas subterráneas, mostrando su eficacia frente a otros métodos convencionales y presentando una buena relación coste-eficacia.

El Profesor Shlomo Nir es autor de más de 250 artículos en las más prestigiosas revistas de biofísica, ciencias medioambientales y agricultura. Asimismo, es autor de varias patentes.

Actualmente, es Profesor Emérito en la Universidad Hebrea de Jerusalén desde 2003.

Tomás Undabeytia

Investigador del IRNASE-CSIC

José Luis Pérez-Rodríguez

Profesor de Investigación del Consejo Superior de Investigaciones Científicas en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla.



El Profesor de Investigación José Luis Pérez Rodríguez nació en Carmona (Sevilla) en 1938, estudió Ciencias Químicas en la Universidad de Sevilla, obteniendo el Grado de Doctor en 1969 por dicha Universidad. Ha desarrollado su carrera científica en el CSIC, siendo en la actualidad Doctor Vinculado ad Honorem en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, perteneciente al CSIC-Universidad de Sevilla

Ha desempeñado los siguientes cargos: Secretario del Colegio de Químicos y Asociación Nacional de Químicos de Andalucía, Director del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla del CSIC-Universidad de Sevilla, Presidente de la Sociedad Española de Arcillas, Presidente de la sección de Mineralogía de la Sociedad Española del Suelo, Miembro de la comisión mixta CSIC-Universidad de Sevilla, Miembro del Comité Editorial de Revistas Científicas a nivel Internacional, Evaluador de Institutos de Investigación extranjeros y de Profesores de Universidades extranjeras.

Sus trabajos de investigación en el campo de las arcillas empezaron siendo aún estudiante de Licenciatura, sin haber abandonado esta línea de investigación hasta la actualidad. Ha realizado estancias en el extranjero de larga duración en el Macaulay Institute en Aberdeen (Reino Unido) y en el Departamento de Química Inorgánica de Munich (Alemania). Inicio sus investigaciones estudiando la mineralogía de arcillas y las propiedades fisicoquímicas y geotécnicas de los suelos. Ha prestado especial atención a las arcillas cerámicas de Andalucía.

Un aspecto importante de sus investigaciones ha sido las transformaciones mecánicas de los minerales de las arcillas,

destacando los estudios realizados sobre pirofilita, llegando a aislar este mineral de otros minerales que frecuentemente le acompañan. Una importante aportación ha sido la obtención de la fase mullita tras el tratamiento térmico del mineral molido.

Dentro de los trabajos de molienda de vermiculita destacan los de obtención de minerales con porosidad controlada. Ha estudiado la intercalación de compuestos orgánicos en minerales de la arcilla desde el punto de vista medioambiental, la intercalación de compuestos nitrogenados para la síntesis de simones y nitruros de silicio y la degradación de alquilamonios en el espacio interlaminaar.

En los últimos años de su labor investigadora ha prestado especial atención a la aplicación de ultrasonidos a los minerales de la arcilla para obtener materiales finamente divididos con alta superficie, en el caso de la vermiculita se obtuvieron partículas de tamaño nanométricos conservando la estructura cristalina del material original. También ha estudiado la intercalación de minerales de la arcilla mediante tratamientos con ultrasonido y reacciones de transferencia de electrones para producir arcillas funcionalizadas con estructuras complejas en el espacio interlaminaar. Ha realizado importantes aportaciones al conocimiento del Patrimonio Histórico Artístico.

Ha publicado más de 200 trabajos de Investigación en revistas científicas de nivel Internacional, capítulos de libros y libros, de los cuales más de 150 se recogen en el Science Citation Index, Ha participado en un número importante de Congresos Nacionales e Internacionales como organizador, presentando conferencias invitadas y trabajos en sesiones científicas, presidente de mesa, miembro de varios comités científicos. Ha participado en más de 30 proyectos de Investigación, muchos de ellos como investigador principal. Durante su labor investigadora ha dirigido 15 Tesis Doctorales.

Juan Poyato

Profesor de la Universidad de Sevilla

Thomas J. Pinnavaia

University Distinguished Professor of
Chemistry

Department of Chemistry, Michigan State
University, East Lansing, MI 48824

Pinnavaia@chemistry.msu.edu

<http://www.cem.msu.edu/~pinnweb>



Education

A.A.S.-Industrial Chemistry, Erie County Technical Institute,
1957

B.A.-Chemistry, SUNY Buffalo, 1962

Ph.D.-Inorganic Chemistry, Cornell University, 1967

Professional Experience

Research Technician: Union Carbide Corporation, 1957-62

Teaching Assistant: Sprague Fellow, Cornell University, 1962-
66

Assistant Professor: Michigan State University, 1966-72

Associate Professor: Michigan State University, 1972-77

Visiting Scientist: National Institute of Health, 1974-75

Professor: Michigan State University, 1977-1997

Visiting Fellow: Australian National Univ., 1988

University Distinguished Professor: Michigan State University,
1997

Director: MSU Fundamental Materials Research Center, 1989-
1993

President: Claytec, Inc East Lansing, Michigan

Consultancies and Board Memberships:

Monsanto; Pfizer; Gulf Oil; Schlumberger-Doll Research;
Henkel Corp.; Exxon; ECC-International (U.K.); Anglo-
American Clays; Michigan Consolidated Gas; Miles
Laboratories; Akzo Chemie (Holland); Allied Signal; Mobil Oil;
Proctor and Gamble; Advanced Magnetics; Block Drug; Alcoa;
Armstrong World; DuPont; Avery; Akzo-Nobel; Nanocor;

Praxair; Shell Oil; W. R. Grace; Rheox; Solutia; NanoPore; Dental Technologies, Inc., Elementis Specialties Innovation Board; University of South Carolina; Rive Technology;.Madrid Institute for Advanced Studies-Materials Advisory Board. Scientific Advisory Board and Board of Trustees Advanced Materials Research Institute of Madrid, 2007- present.

Professional Societies and Honors

Member: American Chemical Society; American Association for the Advancement of Science; Sigma Xi: Clay Mineral Society; Michigan Catalysis Society; Materials Research Society; International Zeolite Association; International Mesoporous Materials Society; Society for Automotive Engineers.

President: American Chemical Society, MSU Section, 1982-83; Michigan Catalysis Society, 1987- 88; Clay Minerals Society, 1990-91

Member: ACS Task Force to Review *Inorganic Chemistry*, 1982-83; NSF-DMR Review Committee, 1990; IUPAC Committee on Pillared Clays, 1996-1997;

Editorial Advisory Board Member:

Chemistry of Materials, 1989-1992; *Microporous Materials*, 1994-1998; *J. Solid State Chemistry*, 1997 - 2006; *Applied Clay Sci.*, 1998 - 2001; *Applied Catalysis A*, 1998 - 2001.; *J. Molec. Catal.*, 1998 - 2001; *Green Chemistry*, 1999 - 2001; *Microporous Mesoporous Materials*, 1998-2001; "Molecular Engineering - Supramolecular Science & Technology Reviews, 2000- 2003. *Chemistry of Materials*, 2001 - 2005. *Journal of Solid State Chemistry* 2003-2006; *Microporous Mesoporous Materials*, 2008-2011.

Recipient: Senior Sigma Xi Research Award, 1983; Michigan State University Distinguished Faculty Award, 1988; George W. Brindley Lecture Award, Clay Minerals Society, 1991; Distinguished Member Award, Clay Minerals Society, 1993; University Distinguished Professor of Chemistry,

1997, Michigan State University; 2001 AIPEA Medal for Excellence in Clay Research; 2002 Parravano Award in Chemical Catalysis, Michigan Catalysis Society; 2006 Research Achievement Award of the International Mesoporous Materials Society.

Research Interests

Mesostructured Catalysts; Nanoparticles; Hybrid Organic – Inorganic Nanocomposites; Chemistry of Mesoporous Molecular Sieves; Layered Silicate Clays; Layered Double Hydroxides; Layered Silicic Acids; Intercalation Chemistry; Nanoporous Materials; Materials Design for Pollution Prevention.

Total Publications: >400 Scientific Articles; >80 US Patents; 70 H-index, >20,000 citations.

Arieh Singer

Professor at the Hebrew University of Jerusalem



Arieh Singer nació en 1934 y se licenció en Agricultura en la Universidad Hebrea de Jerusalén (The Hebrew University of Jerusalem) en 1962, donde también obtuvo el doctorado en Ciencia del Suelo, en 1969.

Desde 1968 comenzó su carrera docente en esa misma Universidad, ocupando diversos puestos, hasta que en 1989 fue nombrado Catedrático (Full Professor) de Ciencia del Suelo. Entre 1997 y 1999 fue Director del Seagram Center for Soil and Water Sciences. Actualmente es Profesor Emérito de Mineralogía de Suelos.

Hasta aquí sus datos académicos más importantes. Pero lo más sobresaliente de su curriculum es la gran actividad investigadora que ha desarrollado en su vida, fruto de una inquietud por el conocimiento, poco común, que le ha llevado a pasar largas estancias (sabáticos y otras estancias de menor duración) como Científico Visitante. Así ha estado en el CSIRO, Adelaida, Australia (1971-72), Universidad de Saskatchewan, Canadá (1984-85), Institute for Soil Research en Pretoria, Sudafrica (1991), Universidad de Colorado en Boulder, USA (1996), Universidad de Hohenheim, Stuttgart, Alemania (2000), y como Profesor Invitado en la Universidad de Heidelberg, Alemania en el curso 1978-80. De todas estas estancias Arieh ha sacado gran provecho, aprendiendo y produciendo un gran número de publicaciones, que le han llevado a ser una autoridad mundialmente conocida en la mineralogía de suelos en zonas áridas. Su producción en número es: más de 300 artículos en revistas con referees, autor de dos libros y editor o co-editor de cuatro más, y diversos capítulos de libros. Es además conferenciante

invitado habitual en numerosos Congresos Internacionales, Universidades, Cursos, y Centros de Investigación.

Entre sus publicaciones destacaría los libros: Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses (Elsevier, 1984), en el que tuve el honor de actuar como co-editor, y The Soils of Israel (Springer, 2007). Tiene además dos trabajos clásicos que han constituido una referencia en la interpretación paleoclimática de las arcillas en suelos y procesos de alteración meteórica (1) y en sedimentos (2). Estas dos revisiones fueron y siguen siendo de obligada consulta para todos los que trabajamos en esta línea.

Pero la investigación del Prof. Singer no se ha restringido a la mineralogía y génesis de suelos áridos, sino que ha abordado otros temas, como los efectos ecológicos sobre la mineralogía de los suelos, la mineralogía de arcillas de sedimentos marinos y continentales, los efectos de la palygorskita en la propiedades de los suelos, la protección del suelo en regiones áridas, etc. Arieh fue entre los primeros en demostrar la formación pedogénica y lacustre de illita.

Su inquieta personalidad le ha llevado a viajar por el mundo entero y durante 15 años fue consultor para la evaluación y planificación de suelos en la Water Planning Company of Israel, participando entre otros en proyectos en Nicaragua (1970) y la República Popular China (1983).

Se trata por tanto de uno de los grandes científicos del mundo de las arcillas y es un honor para mi poderlo presentar como Socio de Honor de la Sociedad Española de Arcillas.

(1) A. Singer (1979/80) The Paleoclimatic Interpretation of Clay Minerals in Soils and Weathering Profiles. Earth Science Reviews, 15, 303-326

(2) A. Singer (1984) The Paleoclimatic Interpretation of Clay Minerals in Sediments. A Review. Earth Science Reviews, 21, 251-293

Emilio Galán
*Catedrático de la
Universidad de Sevilla*

Conferencias Invitadas

Scale, the key to future advances in geological and other applications of clay mineralogy

Ray E. Ferrell, Jr.

Department of Geology and Geophysics, Louisiana State University, Baton Rouge, Louisiana, USA. 70803

The scale of observation in geological and other areas of applied clay mineralogy has progressed from the macroscopic/microscopic-level to the nano-level during the 50 years that the Spanish Clay Society has been in existence. Examples illustrated in this presentation will demonstrate how the ability to characterize materials and reactions at smaller and smaller levels has greatly improved our understanding of clay mineral evolution through time in the geologic realm and the mineralogical controls on the industrial properties of discrete clay minerals and clay-composites. Our ability to observe clays at smaller and smaller scales has been facilitated by advances in analytical instruments and computational capacity.

In geological investigations of coarse-grained rocks, a common goal is to unravel the history recorded by each mineral grain in the specimen. Some clay mineral investigations have attempted to apply this approach but most are still based on the extraction of a clay fraction that may contain a mixture of minerals of diverse origins. In the future, more geological investigations will rely on in-situ characterizations of the mineralogical and spatial arrangement of individual clay mineral constituents. In these and other areas of clay investigation, clay scientists will better understand and be able to predict reactions and physical properties from the atom-level to the rock or manufactured product level. An expanded arsenal of analytical devices operating at various scales will support future clay scientists, but progress will depend on the intellectual curiosity and innovativeness of the individuals in your society and elsewhere.

Novel Derivatives of Smectite Clays

Thomas J. Pinnavaia

Department of Chemistry, Michigan State University, East
Lansing, Michigan 48824 USA

In recent years my group has focused in part on the modification of smectite clays for applications in polymer nanocomposites, heterogeneous catalysis and adsorption. This talk will provide an overview of three novel derivatives of potential materials importance. Mixed organic-inorganic exchange forms of montmorillonite and fluorohectorite are shown to adopt homostructures in which both types of cations co-occupy gallery exchange sites, as well as heterostructures wherein staging of the two ions occurs in regularly alternating interlayer galleries. These homostructured and heterostructured derivative are distinct from commonly observed interstratified forms of mixed ion clays. In comparison to fully exchanged organoclays as additives for polymer nanocomposites, homostructured forms of mixed ion clays offer clear performance benefits, as well as economic advantages.

A new synthetic organoclay also is described in which methylene groups are incorporated in place of bridging oxygen atoms in the tetrahedral sheet of saponite. The isostructural replacement of bridging oxygen atoms by CH₂ groups is accomplished through the use of bis(triethoxysilyl)methane as a reagent. The methylene-functionalized clays represent the first examples of covalent forms of an organoclay with retention of the 2:1 layer lattice structure. These derivatives also offer potential benefits as functional fillers in polymer nanocomposites.

Lastly, pillared clay heterostructures, denoted PCH, are discussed. These derivatives are smectite intercalates in which silica nanostructures are assembled in-situ in the galleries of

a quaternary ammonium ion exchange form of the host clay. The organic onium ions, together with co-intercalated amine surfactants, act as structure-directing agents for the supramolecular assembly of mesoporous silica within the galleries. Calcining the as-made intercalates removes the templating surfactants and forms PCH derivatives with catalytically useful acidic properties.

Clays, Coatings and Competition

Chris Breen

Materials and Engineering Research Institute, Sheffield
Hallam University, Sheffield, S1 1WB, United Kingdom

The Technology Road Map for Nanocomposites conducted in the UK in 2000 identified coatings as a short/medium term route to technological and commercial success for nanocomposites. In this presentation two examples of how swelling clays can enhance the performance of (i) biopolymer coatings for use in sustainable packaging and (ii) intumescent coatings for the protection of structural steelwork from the heat generated in fires.

The dispersion of layered aluminosilicates in oil-derived barrier films is now well established and several products are commercially available e.g. Nanolok. In the Integrated Project Sustainpack, funded by the European Union, a range of formulations containing starch, plasticizer and swelling clay were identified. These sustainable coatings offered acceptable rheological properties and the barrier properties towards water vapour, oxygen and grease that were directly competitive with the established oil-derived barrier coatings. The challenge with these coatings is to understand and exploit the competitive adsorption of water, starch and plasticizer in the gallery of clays obtained from a robust commercial source.

The incorporation of clays in intumescent coatings is generally considered to significantly interfere with the foam forming processes which are fundamental to the fire performance of the coating. Recent work in Sheffield has revealed that there is a discrete window of opportunity where the addition of small amounts of clay to a commercial, market leading intumescent paint leads to improved fire performance.

Comunicaciones Científicas. Carteles.

Crecimiento de sepiolita a partir de nanotubos silíceos ligados a procesos de biomineralización

Santiago Leguey, Jaime Cuevas, Ana I. Ruiz

Departamento de Geología y Geoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid.

En los sedimentos lacustres y fluvio-lacustres del Mioceno en la Cuenca de Madrid, se ha descrito la formación de diferentes minerales: carbonatos (dolomita y magnesita), chert, barita, y de manera indirecta sepiolita, relacionados con la actividad de microorganismos [1,2]. En la zona de Barajas, en los sedimentos de la Unidad Intermedia, la sepiolita aparece junto con dolomita, asociada a nanotubos a partir de los cuales crecen fibras de sepiolita. El objetivo de este trabajo se centra en analizar en detalle mediante el MEB y el TEM las características geoquímicas y texturales de biomasa mineralizada que aparece a escala micro y nanométrica en los sedimentos. La biomasa sufre procesos repetitivos de encharcamiento-deseccación durante los cuales se produce su degradación y la disolución-precipitación de los solutos incorporados, y a partir de éstos precipitan sepiolita, dolomita y ópalo.

El estudio llevado a cabo en el MEB, muestra dolomita asociada a restos de microorganismos filiformes de hasta 300 μm de longitud. En estos restos es posible reconocer estructuras internas, características de células eucariotas, que se degradan por bacterias que precipitan dolomita en formas globulares (1-3 μm) [3]. La dolomita biogénica es inestable y tiende a formar aglomerados y a recrystalizar originando partículas complejas con numerosos huecos (biolitos) en los que se puede reconocer núcleos formados por una madeja de filamentos. La sílice aparece en la superficie cuando se disuelven los cristales de dolomita en forma de haces de nanotubos (agregados autoensamblados de partículas de sílice alineadas formando microfibras).

En el TEM, se observan enrejados de nanotubos amorfos que incluyen vacuolas. Cuando éstas desaparecen, los nanotubos reducen su tamaño y se nucléan agregados fibrosos de sepiolita, que por desecación se van separando en haces. La dolomita aparece cementando haces de fibras de sepiolita. Cuando predomina la dolomita, la sepiolita muestra un hábito diferente con presencia de granos irregulares inferiores a 1 μm y con baja cristalinidad.

Los procesos de biomineralización tienen lugar en dos etapas, en la primera se produce la biomineralización generalizada pasiva (Si, Ca, Mg y Na) [3] de restos vegetales, donde la sílice se localiza en los nanotubos, mientras que en la segunda se produce la concentración de Mg por la actividad de cianobacterias en etapas de desecación [4].

Durante la diagénesis, coincidiendo con la pérdida de sales, el Mg reacciona con la sílice biogénica aprovechando el soporte orgánico para nuclear la sepiolita. Cuando se destruye el soporte orgánico o falta el Mg, la sílice se concentra y posteriormente se transforma en cuarzo.

Referencias

- [1] S. Leguey, J. Cuevas, A.I. Ruiz y D. Ruiz León, *Am. J. Sci.*, 2009, en prensa.
- [2] M.E. Sanz Montero, J.P. Rodríguez-Aranda y M.A. García del Cura, *Sediment. Geol.*, 2009, doi:10.1016/j.sedgeo.2009.05.009.
- [3] D. Fortin, S. Langley y S. Glasauer, Biomaterials. Recorders of the past? *In Metal Ions in Life Sciences, Biomineralization: From Nature to Application* (eds Sigel A, Sigel H, Sigel RKO). John Wiley & Sons Limited, Chichester, UK, p. 391.
- [4] D.T. Wright y D. Wacey, *Sedimentology*, 2005, **52**, 987-1008.

Caracterización geoquímica y significado paleoambiental de las arenas caoliníferas del suroeste peninsular

Juan Carlos Fernández-Caliani¹ y Mercedes Cantano²

¹Dpto. de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, Campus de El Carmen, 21071 Huelva

²Dpto. de Geodinámica y Paleontología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, Campus de El Carmen, 21071 Huelva

La secuencia final del relleno de la cuenca neógena del Guadalquivir, en su extremo noroccidental (provincia de Huelva), está representada por depósitos siliciclásticos de origen marino muy somero de transición a continental, con predominio de arenas arcósicas y microconglomerados, pertenecientes a la Formación Arenas de Bonares [1]. El estudio geoquímico y mineralógico de tres perfiles de un paleosuelo desarrollado sobre estos materiales sugiere que el tránsito pliocuaternario [2] está marcado por una intensa alteración meteórica, de tipo monosialítico, que originó un importante depósito residual de arenas caoliníferas, con espesor variable hasta 20 m. El Al (y parte del Si) liberado por disolución incongruente de los minerales primarios (feldespatos y micas) fue retenido en el regolito como caolinita bien ordenada, y en mucha menor proporción como gibbsita y goethita alumínica. El exceso de Si fue removilizado y precipitado en finos niveles de sílice opalina. El contenido en caolinita aumenta progresivamente hacia el techo del perfil de alteración, alcanzando hasta 62% en peso de la muestra global y prácticamente la totalidad de la fracción arcilla. Localmente el depósito está coronado por una coraza ferralítica, con estructura pisolítica, donde el Fe se concentra (hasta 14,7% de Fe₂O₃) en forma de hematites, goethita y/o maghemita.

Los patrones de distribución de elementos normalizados con respecto a Ti demuestran que durante el proceso de

caolinización los cationes básicos más solubles (Ca, Na, K y Mg) fueron lavados selectivamente del suelo. Los elementos litófilos de gran radio (Rb, Sr, Ba y U) fueron redistribuidos desde el techo hacia el muro, junto con algunos elementos generalmente inmóviles como Zr y Hf, lo que sugiere disolución parcial de zircón. En cambio, el resto de elementos con alto potencial iónico y otros metales de transición (V, Nb, Ta, Y, Sc y Th) se concentraron en el horizonte superior del paleosuelo, y especialmente en la coraza ferralítica.

La evolución geoquímica y mineralógica de los perfiles estudiados es congruente con un proceso de laterización en un clima costero relativamente cálido y húmedo. Este proceso promovió el desarrollo de una paleosuperficie intensamente caolinizada, bajo la influencia de factores geomorfológicos e hidrodinámicos favorables, tales como un relieve relativamente suave, un nivel freático fluctuante, y un drenaje rápido y eficaz por la alta permeabilidad de las arenas. En síntesis, las arenas caoliníferas representan un nuevo tipo de depósito residual en la Península Ibérica, por su origen laterítico y edad reciente (Plioceno terminal), cuyo potencial económico está por determinar.

Referencias

- [1] E. Mayoral y J.G. Pendón, *Acta Geol. Hisp.*, 1986-87, **21-22**, 507-513.
- [2] J. Rodríguez Vidal, E. Mayoral y J.G. Pendón, 1985, *Actas I Reun. Cuatern. Ibér.*, **1**, 447-459

Evidencias de alteración hidrotermal en el yacimiento de Arcillas Especiales de Tamame de Sayago (Zamora)

Eva Manchado¹, Mercedes Suárez¹, y Emilia García-Romero²

¹ Departamento Geología. Plaza de la Merced, s/n Universidad de Salamanca

² Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de C.C. Geológicas. Universidad Complutense de Madrid

El origen del Yacimiento de Caolinita y Esmectita de Tamame de Sayago está asociado a la alteración de un granito Paleozoico. Las referencias bibliográficas describen el yacimiento como producto de una alteración meteórica. Sin embargo, estudios recientes indican la existencia de un complejo proceso de fracturación e hidrotermalismo, posterior a la caolinización del granito, que explica la presencia de esmectitas en proporciones variables en todo el yacimiento.

La alteración de origen hidrotermal está asociada a la reactivación de fallas tardivariscas de dirección aproximada N30°E presentes en toda la región. El yacimiento tiene geometría alargada y está localizado en un bloque hundido limitado por dos fallas paralelas de dirección N30E. Mapas de isocontenidos de esmectitas, obtenidos a partir de los datos procedentes de sondeos, indican que las zonas con mayor concentración de esmectitas están alineadas siguiendo esta dirección N30E.

A escala de afloramiento se diferencian claramente zonas con el aspecto típico de un granito caolinitizado y zonas intensamente fracturadas, con numerosos planos de fractura rellenos de esmectita, en los que se pueden observar estrías de movimiento, y que en ocasiones ponen en contacto rocas con texturas muy diferentes, unas con evidencias de circulación de fluidos y otras que mantienen la textura granítica. En estas últimas zonas, también hay filones

centimétricos rellenos de esmectitas que pueden contener alunita. Los filones cortan al granito alterado, a filones anteriores y excepcionalmente a los sedimentos de la base del terciario que recubren al granito alterado, indicando que la circulación de fluidos se produjo en distintas etapas. Los estudios de la composición mineralógica y química de estos filones indican que los fluidos son siempre ricos en Si y Mg; en ocasiones también contienen S y proporciones menores de P y As que originan minerales del grupo de la alunita. Estos filones se han datado mediante K/Ar en la alunita, las edades obtenidas oscilan entre 59 y 63 Mda, relacionando la etapa hidrotermal con la formación de la Cuenca del Duero.

A escala microscópica, al igual que a escala de afloramiento, se observan diferencias en las texturas de rocas alteradas principalmente por la meteorización y las rocas que han sufrido la alteración hidrotermal, ya que las primeras conservan la textura inicial del granito. Mediante microscopía electrónica se pueden observar cristales de caolinita pseudo-hexagonales que pasan a esmectita en los bordes, indicando que la esmectita es posterior. El tipo de esmectita que aparece en los filones es montmorillonita, mientras que la esmectita que aparece en la roca caja es de carácter beidellítico. Esta diferencia se debe a que la montmorillonita se ha formado a partir del fluido hidrotermal, con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ más alta, mientras que la beidellita es el resultado de la interacción entre el fluido hidrotermal y el granito caolinitizado.

Sepiolite and smectite authigenesis induced by fluid-rock interaction in the Galera fault zone (Betic Cordillera, SE Spain)

**Juan Jiménez-Millán¹, Francisco Juan García-Tortosa¹,
Pedro Alfaro², Rosario Jiménez-Espinosa¹**

¹Departamento de Geología, Universidad de Jaén, Unidad Asociada al CSIC “Grupo de Geología de la Universidad de Jaén”, Campus Universitario, Edificio B-3, 23071 Jaén

²Departamento Dpto. Ciencias de la Tierra y Medio Ambiente, Facultad de Ciencias, Universidad de Alicante, Campus de San Vicente del Raspeig, Apdo. 99, 03080 Alicante

We examine the very low temperature clay-bearing alterations spatially associated to the Galera fault zone. The main goals of this study are: a) To accurately distinguish the clay-bearing assemblages related to the very low-temperature fluid circulation, and the sedimentary assemblages; and b) To determine the effect of deformation and fluid circulation on the texture, crystal structure and crystal chemistry of the clay minerals.

The Galera fault is an active normal fault located in the NE of the Guadix-Baza Basin (central Betic Cordillera) with 23 km of long and N50°E strike of average. It has a 1.5 km width fault zone with several parallel splays dipping between 40° and 60° to the NW, which cut Pliocene and Pliocene rocks (fundamentally lacustrine limestones and evaporites). This fault has associated a certain seismicity.

The comparison of the mineralogy and the major element oxide and trace element contents for the damaged rocks of the fault area and their respective protoliths along the Galera fault allows us to suggest two main zones probably related with the extent of the fluid-rock interaction processes with the depth increasing. Shallow areas located at the margins of the fault do not show significant mineralogical and geochemical differences between fault-damaged rocks and their respective

protoliths. In both cases, mineral assemblages contain gypsum and dolomite and clay association is dominated by illite and minor amounts of palygorskite, whereas that isocon diagrams do not show significant gain or depletion in the chemical composition between these materials. Deep areas located at the core of the fault are characterized by the presence of significant mineralogical and geochemical differences between fault damaged rocks and their protoliths that can be the result of an alteration event during the fluid-rock interaction history of the Galera fault. In this area, fault rocks develop an alteration assemblage dominated by sepiolite, illite and small amounts of dioctahedral smectites. Large gains in Mg, Si and H₂O with addition of trace elements such as Be and As is a typical pattern of changes produced by hydrothermal alteration. The most important mineral changes involved in this process are the destruction of the original constituents (dissolution of feldspar, quartz and dolomite), with subsequent precipitation of authigenic assemblage. The gain of Mg corresponds with the formation of sepiolite. Given that sepiolite and smectite formation is restricted to the fault rocks, we conclude that the heat and fluid flows associated with clay mineral authigenesis were confined to the areas within the fault zone.

Spectro-mineralogical characterization of brazilian agalmatolites using reflectance spectroscopy and aster imagery analysis

Juliano Alves de Senna^{1,2} y Carlos Roberto de Souza Filho¹

¹ Geosciences Institute, University of Campinas, PO Box 6152, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil

² Center and Department of Geology, Faculty of Sciences, University of Porto, 4169-007, Porto, Portugal

Agalmatolite is a peculiar rock commonly known by its high concentration of pyrophyllite and largely used worldwide in the ceramic industry. Along the manufacturing chain, it is used to control granulometric composition of materials, as lubricating binders for ceramic extrusion and to avoid extensive shrinking during ceramic sintering, yielding low porosity, highly reflective, white ceramics. In Brazil, chief agalmatolites resources are hosted by meta-volcanic-sedimentary rocks of the Archaean Rio das Velhas greenstone belt that occur NW of Belo Horizonte, capital of Minas Gerais State. The deposits are placed along a SE-NW, 150km-long, 30km-wide, strike-slip fault, which cross-cuts the Archaean stratigraphy and is associated with metamorphic-metassomatic-hydrothermal events. Considering the intrinsic complexities involved in characterizing such materials by conventional methods (i.e., specifics on sample preparation), and using the type area of occurrence of agalmatolites in Brazil as a control, this work aims to (i) evaluate the potential of reflectance spectroscopy (RS) as a complementary (or substitutive in relation to optical microscopy and XRD), expedite and portable method to characterize sheet silicates; including definition of their type, composition and crystallinity; (ii) to seek a possible relation between spectral characteristics of these minerals and their use in the ceramic industry, and (iii) to evaluate the potential of ASTER multispectral data and image products to map agalmatolite-related minerals remotely. RS allowed the distinction of several mineral types and sub-types, including pyrophyllite,

kyanite, andalusite, diaspore, micas, diasper, dumortierite, tourmaline, plus other 'clays'. RS also allowed these minerals to be grouped into three zones, which were further validated by XRD analysis. These zones typified in the agalmatolite deposits have a specific application in the ceramic industry, indicating the prominent potential of RS to characterize such industrial materials and help defining their use. Information extracted from ASTER data, comprising visible and infrared wavelengths, allowed the mapping of podiform structures along the shear zone containing similar mineral zoning. These results have important implications for regional exploration of these agalmatolite bodies and to detailed mapping of mine faces and boreholes, with enormous potential benefits for the ceramic industry.

Mineralogical and chemical characterization of clays, Fe-oxide/oxyhydroxides and sulfates in gossan from the Iberian Pyrite Belt (Portugal)

Nuno Durães¹, Iuliu Bobos¹, Eduardo Ferreira da Silva²

¹Centro de Geologia da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre 687, 4169-007 Porto - Portugal

²GEOBIOTEC – Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro - Portugal

Gossan has formed as a result of oxidation and leaching of ores during weathering sulfides. A great variety of crystalline and amorphous phases occurs in gossan derived from volcanogenic massive sulfides from the Iberian Pyrite Belt. The weathering of sulfides minerals promotes the formation of secondary phases, but also leads to the release and remobilization of metals present in those minerals. An amount of those metals are leached with water while another is incorporated in the structure or adsorbed by secondary minerals from sulfides weathering like iron oxide/oxyhydroxides and sulfates or by clays minerals resulting from alteration of host rock. Generally in these areas the iron oxide/oxyhydroxides and clays appears in alternate layers with some mixing zones while sulfates are precipitated in the surface of exposed areas as a result of evaporation of acid leaching waters.

Clays, oxy-hydroxides of Fe and sulfates from gossan of Aljustrel, Lousal and S. Domingos mine areas were collected and analyzed by X-ray diffraction, Fourier Transform-Infrared spectroscopy and chemical analysis. Besides Fe oxide/oxyhydroxide and sulfates related to ferruginous oxidation zone, kaolinite and illite are the main clay minerals identified. Kaolinite samples exhibit a very good crystallinity in São Domingos. Related to metals contents the oxy-hydroxides of Fe showed a distinct chemical profile related to clay minerals. Higher contents in Cu were determined in kaolinite (<8.600 ppm) and illite samples (1.007 – 6.700 ppm). Also, higher

amounts of Zn (980 – 1.050 ppm) were found to occur only in illite. Moreover jarosite and oxyhydroxides of Fe show lower values of Cu and Zn than those determined in clays, but huge amounts in Pb (>10.000 ppm) and in As (>10.000 ppm) about 25 and 50 times higher than the highest content in clays, respectively. Preliminary data obtained show that the surface charges of clay minerals are good absorbents for Cu and Zn, whereas Fe-oxyhydroxide and sulfates for Pb and As.

Análisis estadístico en el estudio arqueométrico de la cerámica de El Cuquero

José Manuel Sánchez-Santos¹, Enrique Ariño², y Mercedes Suárez³

¹Departamento de Estadística Plaza de la Merced, s/n
Universidad de Salamanca

²Departamento de Prehistoria, H^a Antigua y Arqueología, s/n
Universidad de Salamanca

³Departamento Geología. Plaza de la Merced, s/n Universidad
de Salamanca

El Cuquero (Villanueva del Conde, Salamanca, España) es un asentamiento agrícola de época visigoda dedicado a la fabricación de aceite. La excavación ha puesto al descubierto la estructura de prensado, compuesta por un depósito de yeso, un conjunto de canales excavados en la roca y una estructura de apoyo para el pie de la prensa. El material cerámico objeto de estudio procede de un conjunto de U.E. que forman parte de los niveles fundacionales de la instalación. Se han estudiado y clasificado 24 piezas de cerámica según el factor o variable nominal *Tipo* que las clasifica en 3 grupos cerámicos: CCC (Cerámica común de cocina, 14 piezas), CC (Cerámica común, 3 piezas) y CGN (Cerámica de color gris-negro, 7 piezas). Puesto que la composición mineralógica (DRX) de las muestras estudiadas es muy parecida se ha realizado el análisis estadístico de los datos geoquímicos (mayores, menores y trazas) con el objeto de determinar si los materiales utilizados para su elaboración fueron los mismos.

Para estudiar las diferencias entre los 3 grupos cerámicos respecto de la composición química de cada pieza, se han utilizado dos herramientas estadísticas clásicas como son el Análisis de la Varianza de un factor y el Análisis Discriminante. Las herramientas utilizadas son paramétricas y por tanto requieren la suposición de normalidad de las

variables que se van a analizar. Así pues, previamente, se ha realizado a cada variable la prueba de Kolmogorov-Smirnov. El propósito del Análisis de la Varianza de un factor (ANOVA-1) es el de comprobar si existen diferencias significativas de los valores de una variable entre los grupos cerámicos definidos por el factor *Tipo*, es decir, si las piezas de cada grupo cerámico presentan diferencias en cuanto a su composición química, y por tanto podrían indicar diferencias en cuanto a su procedencia. Una vez realizado el ANOVA respecto del factor *Tipo*, observamos que las variables que presentan diferencias significativas entre alguno de los grupos cerámicos son Al_2O_3 , TiO_2 , Zr, Eu, Lu, Hf, Yb, Tm, Sn y Nb, con un nivel de significación muestral $p < 0,05$. Las correlaciones lineales de Pearson entre estas variables son bastante altas entre ellas y altamente significativas.

Para determinar qué grupos cerámicos son los que presentan diferencias en la composición química, se realiza un análisis Post-Hoc de comparaciones múltiples en el que se observa que las variables TiO_2 , Zr y Sn distinguen los grupos CCC-CC y CCC-CGN, mientras que: Al_2O_3 , Eu, Lu, Hf, Yb, Tm y Nb solamente distinguen los grupos CCC-CGN. Esto indica que es posible diferenciar en su composición química el grupo CCC de los grupos CC y CGN, mientras que los grupos CC y CGN serían químicamente más parecidos entre sí. Finalmente, se han calculado las funciones discriminantes lineales de Fisher para las variables cuantitativas antes mencionadas con respecto al factor nominal *Tipo* obteniendo una correcta clasificación de las 24 piezas cerámicas.

Estudio comparativo de bentonitas: cristaloquímica, propiedades de superficie y geotécnicas.

**Beatriz Martín Puig¹, Mariano Yenes¹, Emilia García-
Romero²,
y Mercedes Suárez¹**

¹Departamento de Geología. Plaza de la Merced, s/n
Universidad de Salamanca

²Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad
Complutense.

Los minerales del grupo de la esmectita, como es bien sabido, son los responsables del comportamiento expansivo de los denominados “suelos difíciles” en Geotecnia. Los factores fundamentales que controlan el fenómeno de la expansión están relacionados con las propiedades cristaloquímicas de las esmectitas y con la microtextura de la roca. Este trabajo presenta los resultados preliminares del estudio comparativo de bentonitas con un elevado contenido en esmectitas de distinto tipo, siendo en casi todos los casos prácticamente esmectita pura.

Se ha realizado una completa caracterización mineralógica de los materiales de partida mediante difracción de Rayos X siguiendo la metodología habitual (roca total, agregado orientado, agregado orientado glicolado y calentado a 550°C). Se ha calculado la fórmula estructural de las esmectitas mediante análisis puntual en microscopía electrónica de transmisión con AEM.

El estudio microtextural se ha realizado mediante microscopía electrónica de barrido y la realización de isoterms de adsorción-desorción de nitrógeno que han permitido calcular la superficie específica, la superficie de microporos y superficie externa de las muestras estudiadas, así como la distribución del tamaño de poros.

Con respecto a las propiedades geotécnicas se han realizado los siguientes ensayos: densidad de partículas sólidas, límite líquido, límite plástico, índice de plasticidad, índice de expansividad, y presión de hinchamiento.

Los resultados preliminares obtenidos permiten clasificar las bentonitas en función de la composición mineralógica y de los parámetros cristaloquímicos. Las esmectitas estudiadas son tanto dioctaédricas como trioctaédricas, con carga tanto octaédrica como tetraédrica y superficie específica variable (con diferencias de $\sim 200\text{m}^2/\text{g}$). El tratamiento estadístico de los datos permite, a priori, relacionar la carga de la lámina con las variables geotécnicas.

Estudios de sorción y espectroscopía de uranilo sobre caolinita, esmectita y materia orgánica

Javier Aguilar¹, Iuliu Bobos¹ y Joaquim Esteves da Silva²

¹Centro de Geologia, Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre 687, 4169-007 Porto, Portugal.

²Centro de investigação em Química, Universidad do Porto, Rua do Campo Alegre 687, 4169-007 Porto, Portugal.

La movilidad de los radionúclidos en el medio ambiente está condicionada por las reacciones que se producen en las superficies minerales. Entre los contaminantes y sus vías de exposición en el medio ambiente, el uranio es de especial interés debido a su radiotoxicidad. Por tanto, es de gran importancia determinar adecuadamente el comportamiento migratorio del uranio, especialmente la especie hexavalente UO_2^{2+} (predominante en ambientes oxidantes [1]), a través de un conocimiento detallado de las distintas especies acuosas, es decir, su especiación bajo condiciones controladas de concentración, pH y fuerza iónica [2].

En este trabajo se determinaron las constantes de equilibrio de sorción y complejación entre los iones uranilo y los minerales de la arcilla y la fracción coloidal de la materia orgánica. Para ello se midió la respuesta del ion uranilo frente a varias suspensiones con arcilla (pre-equilibradas con y sin uranilo) y se realizaron ensayos con un reactor en flujo continuo para la obtención de curvas de sorción (BTC). A través de estas curvas se observa que la esmectita presenta una mayor capacidad de retención de uranilo que en el caso de la caolinita. Se estudiaron las interacciones entre soluciones saturadas de caolinita, esmectita y materia orgánica con los iones uranilo y se interpretaron a través de fluorescencia molecular y espectroscopía infrarroja (FT-IR y ATR-IR). Los análisis de fluorescencia molecular de los iones uranilo en solución (10^{-4} - 10^{-5} M y pH 4.7, de acuerdo con modelizaciones realizadas a través de MINTEQ) muestran un descenso en la intensidad a medida que aumenta el contenido de materia orgánica y de

arcilla. Se observaron bandas simétricas de vibración a través de infrarrojo. Las bandas de vibración a 936 cm^{-1} y 805 cm^{-1} se asignaron a $\nu_3\text{ UO}_2^{2+}$ y $\nu_1\text{ UO}_2^{2+}$. El uranilo retenido sobre la caolinita muestra un gran hombro a 936 cm^{-1} , que correspondería al enlace de esfera interna con el grupo OH de la caolinita. Además, se observaron dos fuertes vibraciones a 803 y 760 cm^{-1} en la misma muestra. La banda de vibración ν_1 del ion UO_2^{2+} se superpone sobre la banda de vibración del Si-O en la caolinita. En el caso de la esmectita, se observan evidencias de la banda de vibración del ion UO_2^{2+} a 800 cm^{-1} superpuesta sobre la banda a 810 cm^{-1} correspondiente a la banda Al-O-Si "out-of-plates". Ambas bandas (810 y 770 cm^{-1}) son típicas de la beidillita. Con estos resultados se demuestra que tanto la materia orgánica como los minerales arcillosos beidellita y caolinita son buenos materiales sorbentes para los iones uranilo.

Agradecimientos: FCT-Lisboa (Proyecto PTDC/CTE GEX /82678/2006).

Referencias

- [1] Hudson, E. A., Terminello, L. J. *et al.* "The structure of U^{6+} sorption complexes on vermiculite and hydrobiotite." **Clays Clay Miner.** 1999, **47**, 439-457.
- [2] Muller, K., Brendler, V. *et al.* "Aqueous Uranium(VI) Hydrolysis Species Characterized by Attenuated Total Reflection Fourier-Transform Infrared Spectroscopy." *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 10127-10130.

Sepiolitas modificadas como soportes básicos en catálisis heterogénea: condensación de Claisen-Schmidt: obtención de chalconas, activada por radiación focalizada de microondas

Blanca Casal¹, Elizabeth Perozo-Rondón², María Ángeles-Martín-Luengo², Rosa María Martín-Aranda³, M. Yates⁴

¹ CENNIM-CSIC, Avda. Gregorio del Amo, 8, 28040 Madrid

² ICMM- CSIC, c/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, 28049 Madrid

³ Dpto. de Química Inorgánica y Química Técnica, Facultad de Ciencias, UNED, Senda del Rey 9, 28040 Madrid

⁴ ICP-CSIC, c/ M. Curie, 28049 Madrid

Una de las características de la investigación en Nuevas Tecnologías Químicas del siglo XXI es sin duda el desarrollo hacia procesos “limpios”, en los que la incidencia de contaminación ambiental sea eliminada en lo posible. Así, la utilización de reactivos de baja toxicidad y la aplicación de estrategias de reacción que ahorran pasos intermedios son condicionantes exigidos cada vez mas en el planteamiento de procesos químicos. En este contexto, la investigación para buscar alternativas a las clásicas reacciones en que se usan disolventes tradicionales, tóxicos y peligrosos tanto en su almacenamiento como en el empleo y transporte, constituye un reto de creciente interés [1-3].

Así, la utilización de líquidos iónicos, reacciones en fluidos supercríticos o en “medio seco”, es decir reacciones en ausencia de disolventes, representan aproximaciones en fase de estudio para evitar la manipulación de productos orgánicos indeseados. Concretamente, en lo relativo a los denominados “procesos en medio seco” se han llevado a cabo con éxito numerosas reacciones orgánicas utilizando como soporte sólidos inorgánicos, como son las arcillas y otros silicatos porosos [4]. Las propiedades superficiales de materiales sólidos “ácidos” empleados en química fina han sido muy estudiados (zeolitas, arcillas, etc.). Sin embargo, el uso de catalizadores sólidos básicos está menos extendido en reacciones sobre soportes. Este hecho puede ser debido a que

muchas reacciones catalizadas por bases puedan ser también catalizadas por ácidos y la experiencia industrial en el empleo de sólidos “ácidos” es mucho mayor. No obstante, es de especial interés la preparación de sólidos básicos capaces de actuar selectivamente en catálisis heterogénea

Por otra parte, se ha desarrollado una tecnología para la activación de reacciones orgánicas catalizadas sobre soportes minerales [5,6] Esta técnica se basa en la utilización de una fuente de energía como es la radiación de microondas, que en nuestro caso es focalizada (RMOF) [7].

En este trabajo se compara el efecto de la activación por RMOF respecto al tratamiento térmico convencional en una reacción modelo (condensación de Claisen-Schmidt) usando como catalizadores básicos sepiolitas modificadas con cationes alcalinos (Li, Na, K, Cs) con el objeto de incrementar su basicidad. Esta técnica, en la reacción estudiada conlleva un aumento en la velocidad de reacción y ofrece en algunos casos un aumento en el rendimiento, que se modula a través de la naturaleza del catión presente en el sólido.

Referencias

- [1] J.Hardy, en *Renewable Bio resources: Scope and Modification for Non-Food Applications*, C.A.Stevens y R.G. Verhé Eds., John Wiley & Sons, Ltd., Reino Unido, 2004.
- [2] R.A.Sheldon, I. Arends, U.Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007
- [3] J. Y Clark & D. MacQuarrie, *Handbook of Green Chemistry and Technology*, Blackwell Science Ltd., Oxford., 2002.
- [4] P. Laszlo, *Preparative Chemistry using Supported Reagents*, Academic Press Inc., Londres, 1987.
- [5] E. Gutierrez, *Reacciones de transposición en espacios intracristalinos de materiales inorgánico. Activación por microondas*, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid., 1989.
- [6] R.S. Varma in *Microwaves in Organic Synthesis*, Chap. 6 A. Loupy Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2002.

Empleo de arcillas deslaminadas como soporte de catalizadores metalocénicos para la síntesis “in situ” de nanocomposites de polietileno

P. Zapata¹, C. Belver², P. Aranda ², R. Quijada ¹ y Eduardo Ruiz-Hitzky²

¹Dpto. Ingeniería Química y Biotecnología, Universidad de Chile, Santiago de Chile

²Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, c/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, Cantoblanco, 28049 Madrid

Las arcillas laminares, fundamentalmente las esmectitas, son ampliamente estudiadas y utilizadas como nanocargas de polímeros para la obtención de materiales nanocomposites en los que el polímero se intercala e incluso llega a producir la deslaminación del filosilicato. Su incorporación, incluso en pequeña cantidad, permite modificar las propiedades macroscópicas de la matriz polimérica, dando lugar a materiales compuestos con propiedades mejoradas [1]. De esta forma, los nanocomposites polímero-arcilla presentan gran interés en el desarrollo de nuevos recubrimientos y membranas, donde la presencia de la arcilla mejora la resistencia al fuego y disminuye la permeabilidad a los gases en comparación con el polímero puro. Para lograr una mejor compatibilidad entre la arcilla y el polímero, las rutas de síntesis deben tener en cuenta parámetros tales como la capacidad de intercalación/exfoliación, hidrofobicidad-lipofilidad o tamaño del polímero [2]. En este contexto, el principal objetivo de este trabajo ha sido el conseguir arcillas deslaminadas que actúen como soporte de catalizadores metalocénicos capaces de iniciar la polimerización “in situ” de etileno, poniendo especial interés en el control de la morfología y cristalinidad del polietileno resultante [3,4].

La aproximación de síntesis empleada en este trabajo parte del proceso de deslaminación de diversas organomontmorillonitas previamente descrito por el Grupo [5]. Este proceso permite obtener nanocomposites inorgánico-

inorgánicos mediante un mecanismo de heterocoagulación en presencia de alcóxidos de silicio. En esta comunicación se mostrarán los resultados obtenidos en la preparación de estos precursores sílice-montmorillonita deslaminados aplicando la ruta coloidal a organomontmorillonitas preparadas por intercambio de la arcilla comercial Cloisite® con cationes cetil-trimetil-amonio u octadecil-amonio. Estos derivados sílice-organomontmorillonita se emplearon como soportes para el anclaje del catalizador metalocénico $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ en el interior de la estructura inorgánica, a fin de favorecer la activación e inserción del monómero, así como su consiguiente polimerización *in situ*. Los resultados obtenidos muestran que el catalizador soportado presenta actividades, para el proceso de polimerización de etileno, superiores a las descritas para sistemas homogéneos. Se ha probado que estos sistemas catalizador/sílice-organomontmorillonita favorecen tanto la polimerización del etileno como su morfología, además de presentar las partículas de arcilla como nanocargas altamente exfoliadas.

Referencias

- [1] T.J. Pinnavaia and A.G. Beall (Eds.) *Polymer-Clay Nanocomposites*, John Wiley & Sons, New York, 2002.
- [2] F. A. Bergaya. *Micro. Meso. Mater.*, 2008, **107**, 141-148.
- [3] E. Moncada, R. Quijada, J. Retuert. *J. Appl. Polymer Sci.*, 2007, **103**, 698-706.
- [4] P. Zapata, R. Quijada, J. Retuert. *J. Appl. Polymer Sci.*, 2009, **113**, 2368-2377
- [5] S. Letaïef, M. A. Martín-Luengo, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky. *Adv. Funct. Mater.*, 2006, **16**, 401-409.

Heteroestructuras sílice-sepiolita

Almudena Gómez-Avilés, Pilar Aranda, Francisco M. Fernandes, Elia Ruiz-Pachón y Eduardo Ruiz-Hitzky

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, c/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, Cantoblanco, 28049 Madrid.

Recientemente en el Grupo de Trabajo se han desarrollado heteroestructuras inorgánicas basadas en minerales de la arcilla del tipo de los materiales nanocompuestos (*nanocomposites*) polímero-arcilla, pero en los que el polímero es de naturaleza inorgánica. En estos procesos aplicados a esmectitas expandibles se sigue una ruta coloidal en la que, por ejemplo, alcóxidos de silicio sometidos de manera controlada a procesos de hidrólisis-policondensación generan una red silícica que mantiene exfoliadas las láminas del silicato [1,2]. Cuando se emplean arcillas de morfología microfibrosa como la sepiolita, el uso de alcóxidos de titanio o mezclas de estos con alcóxidos de silicio, da lugar a nanopartículas de TiO_2 (fase anatasa) u óxidos mixtos de silicio y titanio, que permanecen anclados sobre la superficie de las fibrillas elementales de la sepiolita [3]. Se observa en este caso que los materiales resultantes poseen un recubrimiento extraordinariamente homogéneo y regular de nanopartículas de TiO_2 o $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sobre la superficie de las microfibras. Este nuevo tipo de materiales nanoestructurados de naturaleza puramente inorgánica tiene gran interés potencial en procesos de adsorción y fotocatalisis.

Tomando como base estos estudios, en el presente trabajo se ha empleado la misma ruta coloidal para preparar nuevos materiales nanoestructurados de naturaleza inorgánica en los que se produce un recubrimiento de sílice sobre microfibras de sepiolita. Debido a que la sepiolita presenta en su superficie externa grupos silanoles, es esperable que, al igual que ocurre en los procesos de funcionalización de sepiolita con organosilanos [4], la red silícica generada se una covalentemente a las fibras del silicato. En la presente

comunicación se recogen resultados relacionados con la preparación y caracterización de este nuevo tipo de heteroestructuras SiO₂-sepiolita y de su posible interés en aplicaciones como nanocarga para el reforzamiento de resinas de tipo epoxi. La resina epoxi estudiada, diglicidil éter de bisfenol A ha sido curada en presencia de poli(propilenglicol)bis(2-aminopropil) éter (*Jeffamine® D-230*), estudiándose la evolución del efecto de la variación del módulo de elasticidad del material nanocompuesto resultante en función del tipo y contenido en la mencionada nanocarga sílice-sepiolita incorporada. El reforzamiento mecánico obtenido por incorporación de las nanocargas en la matriz polimérica presenta resultados óptimos en cuanto al módulo de elasticidad a bajas concentraciones de los mencionados agentes de refuerzo. La presencia de sílice en las heteroestructuras resultó ser adecuada para mejorar la interacción entre las nanocargas y la matriz polimérica en comparación con la aportación de la sepiolita o la organo-sepiolita sola. Este estudio preliminar muestra la potencial aplicabilidad de estos sistemas y procedimientos para reforzar otro tipo de matrices poliméricas, como por ejemplo las resinas fenólicas o las poliamidas.

Referencias

- [1] S. Letaïef and E. Ruiz-Hitzky, *Chem. Commun.*, 2003, 2996-2997.
- [2] S. Letaïef, M. A. Martín-Luengo, P. Aranda and E. Ruiz-Hitzky, *Adv. Funct. Mater.*, 2006, 16, 401-409.
- [3] P. Aranda, R. Kun, M. A. Martín-Luengo, S. Letaïef, I. Dékány and E. Ruiz-Hitzky, *Chem. Mater.*, 2008, 20, 84-91.
- [4] E. Ruiz-Hitzky and J. J. Fripiat, *Clays Clay Miner.*, 1976, 24, 25-30.

Investigation of the elastic properties of single sepiolite fibres under atomic force microscopy

**Francisco M. Fernandes¹, Mario Castro², Luis Vazquez¹
and Eduardo Ruiz-Hitzky¹**

¹Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, c/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, Cantoblanco, 28049 Madrid.

²Grupo Interdisciplinar de Sistemas Complejos (GISC) and Grupo de Dinámica No Lineal (DNL), Escuela Técnica Superior de Ingeniería (ICAI), Univ. Pontificia Comillas, 28015 Madrid

Several strategies are known to maximize the elastic properties of polymeric materials. Among them, the preparation of polymer-clay nanocomposites (PCNs) is one of the most successful[1]. These materials consist of exfoliated sheets of previously expanded smectites like montmorillonite, dispersed in a polymeric matrix. Also fibrous clay minerals like sepiolite and palygorskite have been used to prepare composites[2] and bionanocomposites[3]. In both cases PCNs produce a dramatic increase in the elastic properties as compared to the neat polymeric materials. Although the introduction of clay particles in polymers and its results are widely known since the pioneer work by Fukushima and colleagues at Toyota labs[4], little information is available on the mechanical properties of the clay nanoparticles *per se*. The knowledge of these properties would permit rationalization of the reinforcement and therefore a deeper control over the properties of the prepared materials, rather than the present empirical approach. In this context, the investigation of the mechanical properties, like elastic modulus and fracture toughness, of the clay single nanoparticles seems like the natural step towards the design of efficient PCNs.

The present work consists in the adaptation of a methodology developed for the quantification of carbon nanotubes' (CNTs) elastic modulus by atomic force microscopy[5] (AFM). In this case, sepiolite fibres (instead of CNTs) were deposited over an organically modified micropatterned silicon chip. The organo-

modified silicon chip with sepiolite fibres was previously mapped by FE-SEM, which allowed locating single sepiolite fibres lying over $\text{Ø}1.1 \mu\text{m}$ wells. The areas where sepiolite fibres were found across the wells were imaged by AFM in contact mode at different forces between 10 and 140 nN, approximately. The lying fibre profile under each applied load was measured. From these data the sepiolite fibre deflection under different loads was plotted against the applied nominal force. Assuming an isotropic behaviour for sepiolite, rod-like fibre geometry and a clamped-clamped configuration, sepiolite's elastic flexural modulus was estimated to be above 50 GPa.

Referencias

- [1] Pinnavaia, T. J.; Beall, G., *Polymer-Clay Nanocomposites*. John Willey & Sons: New York, 2000.
- [2] Duquesne, E.; Moins, S.; Alexandre, M.; Dubois, P., *Macromol. Chem. Phys.* 2007, **208**, 2542-2550.
- [3] Fernandes, F. M.; Ruiz, A. I.; Darder, M.; Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E., *J. Nanosci. Nanotech.* 2009, **9**, 221-229.
- [4] Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O., *J. Mater. Res.* 1993, **8**, 1185-1189.
- [5] Salvétat, J. P.; Bonard, J. M.; Thomson, N. H.; Kulik, A. J.; Forro, L.; Benoit, W.; Zuppiroli, L., *Appl. Phys. Mater. Sci. Proc.* 1999, **69**, 255-260.

On the Mayas' track: confinement of organic dyes into inorganic solids

Felipe Gándara,¹ Kenji Miyagawa,² Pilar Aranda¹, Eduardo Ruiz-Hitzky¹ and Miguel A. Cambor¹

¹Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, c/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain

²Kansai Paint Co. Ltd, 17-1, Higashi-Yawata 4-Chome, Hiratsuka-Shi, 254-8562 Japan

Organic dyes typically display a wider and brighter palette of colours than inorganic pigments, while their photostability and chemical stability is consistently much poorer. This low stability results in a low performance of crude organic dyes as additives in coatings, specially under outdoors weathering. Confinement of dyes into inorganic solids can, however, largely improve their endurance as vividly exemplified by *Maya Blue* [1-3], an organoinorganic nanocomposite mainly consisting of indigo and palygorskite. This Mesoamerican Pre-Columbian bright blue to greenish-blue pigment shows an outstanding resistance, as it does not fade under harsh weathering conditions over centuries [4].

Looking for colourful and resistant organo-inorganic hybrid additives compatible with aqueous formulations for high performance outdoors coatings we have applied the confinement strategy to other organic dyes and inorganic solids. Two approaches were followed: “bottle-around-a-ship” synthesis of dye-containing zeolites and direct adsorption into sepiolite. In the first approach, aluminosilicate or zincophosphate zeolite X (FAU type) were crystallized at 100°C or 4°C, respectively, in the presence of dyes (Acridine Orange, Crystal Violet, Methylene Blue, Acridine Yellow, Neutral Red and Acriflavine). In the second approach, sepiolite was contacted with a dye solution in water, acetone or methanol at room temperature and the resultant solids were solvent treated in a soxhlet until no colour was seen in the final solvent portion. Dyes selected in the second approach

included Methyl Red, Methylene Blue, Auramine O, an Auramine O-related dye and Alcian Blue (pyridine variant). The solids were characterized by powder XRD, Diffuse Reflectance UV-vis. spectroscopy and chemical and thermal analysis.

Although the organic content in the zeolites was generally low (0.2-0.6 wt. %), coloured zeolites were obtained. Sepiolite was able to adsorb much larger amounts of dye (0.6-4.7 wt. %), yielding preciously coloured solids. The solids were used in water formulations to make films and the films were tested for weathering resistance under standard conditions (xenon UV light, high humidity, temperature cycles). While no significant benefits were observed for the zeolite-based systems, the dye-sepiolite materials tested look promising as they showed a much improved photostability, when compared to a film made with the dye alone or containing dye plus sepiolite subsequently added (postaddition).

References

- [1] C. Reyes-Valerio, *De Bonampak al Templo Mayor: El Azul Maya en Mesoamérica*, Siglo XXI Editores, México DF, 1993. <http://www.azulmaya.com/bonampak/>
- [2] M. Sánchez del Río, E. Boccaleri, M. Milanesio, G. Croce, W. van Beek, C. Tsiantos, G. D. Chyssikos, V. Gionis, G.H. Kacandes, M. Suárez, E. García-Romero, *J. Mater. Sci.*, 2009, **44**, 5524.
- [3] G. Chiari, R. Giustetto, J. Druzik, E. Doehne, G. Ricchiardi, *Appl. Phys. A*, 2008, **90**, 3.
- [4] M. Sánchez del Río et al. in *La Ciencia de Materiales y su Impacto en la Arqueología*, Vol. III, D. Mendoza et al. Eds., Innovación Editorial Lagares, Naucalpan, 2006, 11-20.

Síntesis de saponitas con cationes de transición usando radiación microondas

E. Rico¹, R. Trujillano¹, M.A. Vicente¹, V. Rives¹, S.A. Korili² y A. Gil².

¹ GIR QUESCAT. Departamento de Química Inorgánica,
Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca, España

² Departamento de Química Aplicada, Universidad Pública de
Navarra, E-31006 Pamplona, España

La saponita es una esmectita trioctaédrica, muy útil como catalizador [1-2]. Para este uso, es sumamente importante ajustar su composición química, ya que determina, en gran parte, las propiedades ácidas de la misma. Además, la saponita debe encontrarse libre de impurezas, tener un elevado valor de superficie y poros con un volumen suficiente para que el gas o la fase líquida involucrada en la reacción tengan acceso al sólido. Por todo ello, en los últimos años se han realizado diversos estudios para la preparación de arcillas sintéticas con propiedades diseñadas a medida, y bien controladas. Generalmente, la síntesis de este tipo de arcillas suele hacerse mediante métodos no hidrotermales [3] e hidrotermales [4]. En la naturaleza, la saponita se encuentra conteniendo Mg^{2+} como catión octaédrico, y la mayoría de sus síntesis se han realizado utilizando este catión, pero este catión no es el único que puede alojarse en la capa octaédrica [5].

En el presente trabajo, se ha estudiado la influencia tanto del tratamiento hidrotermal (convencional y microondas) como de la temperatura en la preparación de saponitas utilizando distintas proporciones de Cu^{2+} y Mg^{2+} en posiciones octaédricas: $([Si_7Al][Cu_xMg_{1-x}]_6O_{20}(OH)_4[Na].nH_2O)$. La DRX confirma que las muestras obtenidas a altas temperaturas de síntesis, mediante tratamiento hidrotermal con radiación microondas, únicamente contienen Mg^{2+} como catión octaédrico, ya que el Cu^{2+} aparece como una fase de CuO . Al disminuir la temperatura de síntesis, tanto mediante tratamiento hidrotermal convencional como usando radiación

microondas, se obtienen saponitas bien cristalizadas, pero a altas concentraciones de Cu^{2+} se observa la formación de crisocola $((\text{Cu},\text{Al})_4\text{H}_4(\text{OH})_8 \text{Si}_4\text{O}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O})$, es decir, no puede obtenerse saponita con Cu^{2+} como único catión octaédrico debido a la preferencia en la formación de crisocola, pero una combinación de Mg^{2+} and Cu^{2+} resulta en la formación de saponita. La espectroscopia RD/UV-Vis confirma que el Cu^{2+} se encuentra en entorno octaédrico. La superficie específica de los sólidos disminuye con su contenido en Mg^{2+} .

Agradecimientos. Ministerio de Ciencia e Innovación y Fondos FEDER (MAT2007-66439-C02)

Referencias

- [1] R.J.M.J. Vogels, J.T. Kloprogge, J.W. Geus, *J. Cat.*, 2005, **231**, 443-452.
- [2] G. Mata, R. Trujillano, M.A. Vicente, C. Belver, M. Fernández, S.A. Korili, A. Gil, *App. Cat. A: General*, 2007, **327**, 1-12.
- [3] R. Prihod'ko, M. Sychev, E.J.M. Hensen, J.A.R. van Veen, R.A. van Santen, *Stud. Surface Sci. Cat.*, 2002, **142**, 271-278.
- [4] C. Bisio, E. Boccaleri, L. Marchese, G.B. Superti, H.O. Pastore, M. Thommes, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, **107**, 90-101.
- [5] R.J.M.J. Vogels, J.T. Kloprogge, J.W. Geus, *Amer. Miner.* 2005, **90**, 931-944.

Óxidos de Ni(II) y Fe(III) preparados a partir de “arcillas aniónicas”

**L. Iglesias Pérez, M. E. Pérez Bernal, R. J. Ruano Casero y
V. Rives**

GIR-QUESCAT, Dpto. de Química Inorgánica, Universidad de
Salamanca, Salamanca.

Los óxidos mixtos y las mezclas de óxidos de elementos de transición son frecuentemente utilizados como catalizadores heterogéneos y para la preparación de pigmentos metálicos en los que el color es función de los elementos metálicos y de la proporción de los mismos. El método de preparación utilizado puede producir variaciones en la eficacia catalítica o en el color y luminosidad en la coloración de vidrios y materiales cerámicos. La calcinación de “arcillas aniónicas” (tipo hidrotalcita) para preparar estos materiales ha demostrado ser un método muy adecuado para obtener sólidos con unas óptimas prestaciones [1,2].

Se describe la preparación por coprecipitación y por sustitución de arcillas aniónicas con estructura tipo hidrotalcita que, posteriormente, se han calcinado hasta 1200 °C en atmósferas oxidante (aire sintético) e inerte (nitrógeno y helio).

Por adición lenta a pH constante en atmósfera de nitrógeno de una disolución de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (proporción molar 2:1) sobre una disolución de NaOH se obtuvo el compuesto de referencia NiFeCl. La adición de una suspensión de éste sobre una disolución de dodecilsulfato sódico (DS), en exceso y a 65 °C, condujo a la sustitución cloruro/dodecilsulfato por cambio iónico, obteniéndose el compuesto NiFeDSS. Por adición de la disolución de cationes sobre una disolución básica de dodecilsulfato sódico (DS) se obtuvo el compuesto NiFeDSP. El envejecimiento se extendió durante 60-70 horas con agitación continuada a 400 ± 10 rpm.

Los compuestos fueron filtrados, lavados y secados, procediéndose posteriormente a su caracterización y

tratamiento. Los diagramas de PXRD ponen de manifiesto su naturaleza laminar, con espaciados (003) de 8.15 y 29.5-33.66 Å para LDH-Cl y LDH-DS, respectivamente.

La caracterización de los compuestos obtenidos se completó con análisis químico elemental, espectroscopias FT-IR y UV-vis, estabilidad térmica (TGA, DTA y TPR), determinación del tamaño de partícula y propiedades colorimétricas.

Los compuestos calcinados se caracterizaron por PXRD, que señala una composición final con Ni(II) en fases NiO y NiFe₂O₄. La caracterización de los compuestos calcinados se completó con la reducción a temperatura programada, espectroscopia FT-IR y propiedades colorimétricas.

Se proponen mecanismos de descomposición apoyados en los datos de PXRD, FT-IR, análisis térmicos y análisis químico elemental.

Referencias

- [1] Isaac Nebot, Tesis Doctoral, Universitat Jaume I, Castelló, 2001.
- [2] V. Rives (Ed.), *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, Nova Sci. Pub. Co., New York, 2001

Agradecimientos

Los autores agradecen la ayuda de D. A. Montero para la obtención de algunos resultados y la financiación por parte de la Junta de Castilla y León (Consejería de Educación y Cultura, ref. SA111A09), MICINN (MAT2009-08526) y FEDER.

Exfoliación-dispersión de DS-LDHs en poli(etilenterftalato) mediante polimerización *in situ* y métodos mecánicos

S. Martínez-Gallegos¹, M. Herrero¹, C. Barriga², F.M. Labajos¹, V. Rives¹

¹GIR-QUESCAT, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca

²Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Universidad de Córdoba, 14071 Córdoba

En los últimos años, los nanocomposites basados en materiales laminares y poliméricos han experimentado un gran interés, debido fundamentalmente a sus mejores propiedades físicas, térmicas y mecánicas que las de los composites convencionales [1]. De todos los materiales laminares adecuados para obtener este tipo de nanocomposites, la mayoría de estudios se ha llevado a cabo con montmorillonita. Sin embargo, la composición variable, el contenido en Fe y otras impurezas de esta arcilla natural hacen difícil controlar y reproducir las propiedades del material obtenido. Debido a esto, a la facilidad de sintetizarlos en el laboratorio, a la variedad de aniones orgánicos que es posible introducir en su espacio interlaminar y a los procesos endotérmicos que tienen lugar al descomponerse, en los últimos años la utilización de hidróxidos dobles laminares (LDHs) para la obtención de estos nanocompuestos ha experimentado un gran crecimiento [2]. Se han desarrollado muchos métodos para conseguir una buena dispersión del compuesto tipo hidrotalcita en la matriz polimérica; de todos ellos el más utilizado es la polimerización *in situ*, ya que el crecimiento de las cadenas de polímero en presencia del sólido laminar da lugar a una buena dispersión y exfoliación del mismo en la matriz polimérica. Por otro lado, la molienda en molino de bolas se presenta como una prometedora ruta alternativa más limpia y rápida para la obtención de estos nanomateriales.

En este trabajo se ha dispersado un LDH intercalado con dodecilsulfato (DS) en polietilentereftalato (PET). Para ello se han utilizado dos métodos: polimerización *in situ* como método convencional y molienda en molino de bolas como método alternativo, con el fin de reducir el coste del proceso de preparación. Los nanomateriales obtenidos han sido caracterizados mediante difracción de rayos X, espectroscopia FT-IR, análisis térmogravimétrico y microscopía electrónica de barrido. La exfoliación y dispersión de la fase inorgánica en la matriz polimérica fue más efectiva en el caso del proceso químico, que da lugar a una óptima exfoliación cuando el nivel de carga de LDH es baja (1-10%). El proceso de molienda mecánica solamente da lugar a una dispersión parcial del sólido laminar en la matriz polimérica después de largos tiempos de molienda

Referencias

- [1] P.C. LeBaron, Z. Wang, T.J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.* 1999, **15**, 11-30.
- [2] F.R. Costa, A. Leuterizt, U. Wagenknecht, D. Jehnichen, L. Häußler, G. Heinrich, *Appl. Clay Sci.* 2008, **38**, 153-164.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación de MICINN (MAT2009-08526) y FEDER.

Intercalación y liberación de medicamentos en hidrotalcitas sintéticas

Vicente Rives, Margarita del Arco y Cristina Martín

GIR-QUESCAT, Departamento de Química Inorgánica,
Universidad de Salamanca, Salamanca

Los antiinflamatorios no esteroideos, AINEs, son uno de los grupos farmacológicos de mayor trascendencia clínica y social ya que son, probablemente, el grupo de fármacos más frecuentemente prescritos en todo el mundo. Los efectos secundarios originados por estos fármacos son una causa frecuente de mortalidad y el tratamiento de las complicaciones asociadas al consumo de AINEs supone costes muy altos para los Sistemas Nacionales de Salud. Con un correcto diseño de la forma de dosificación de las formulaciones farmacéuticas pueden evitarse algunos de estos aspectos negativos o minimizarlos hasta un nivel aceptable. Los sistemas de liberación controlada han recibido mucha atención por parte de la industria farmacéutica, por las ventajas que ofrecen sobre las formulaciones convencionales, probándose como aditivos y componentes de los mismos numerosos compuestos tanto naturales como sintéticos, con objeto de preparar materiales con propiedades específicas para cada aplicación. La intercalación de AINEs en la interlámina de las hidrotalcitas, además de modificar su perfil farmacocinético, puede tener una acción beneficiosa debido a que disminuye la capacidad lesiva directa de estos fármacos.

En el presente trabajo se han intercalado diferentes AINEs en la interlámina de hidrotalcitas de MgAl y MgAlFe utilizando diferentes métodos de preparación. Los sólidos obtenidos se han caracterizado por diversas técnicas y se ha estudiado el perfil farmacocinético de los sistemas mediante ensayos de disolución *in vitro*, en distintas condiciones experimentales, para poder anticipar su comportamiento en el organismo.

Los resultados obtenidos indican que el método de intercambio es el más efectivo y con el que se obtienen muestras con mejor cristalinidad y mayor contenido en fármaco. Los valores obtenidos para la altura de galería permiten proponer que las moléculas de fármaco se colocan en el espacio interlaminar ligeramente inclinadas, formando biláminas, con los grupos carboxilato orientados hacia las láminas de brucita o perpendiculares a las láminas con moléculas de agua entre el fármaco y la lámina.

Los estudios de velocidad de liberación indican que la liberación del fármaco es lenta y gradual cuando se encuentra en el espacio interlaminar debido a que se produce por un mecanismo de intercambio entre el fármaco y los iones de la disolución tampón utilizada. El mejor ajuste de los datos experimentales se obtiene mediante el modelo de Weibull.

Agradecimiento

Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación (MAT2009-08528), de la Junta de Castilla y León (Consejería de Educación y Cultura), SA005A09 y los fondos FEDER.

Sistemas dispensadores de fármacos basados en hidróxidos dobles laminares revestidos con biopolímeros

Ana Clécia S. Alcântara, Pilar Aranda, Margarita Darder y Eduardo Ruiz-Hitzky

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, c/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, Cantoblanco, 28049 Madrid

Uno de los principales objetivos en el desarrollo de nuevos materiales híbridos orgánico-inorgánicos nanoestructurados se centra en la preparación de sistemas con propiedades predeterminadas que puedan ser controladas para optimizar su aplicación tecnológica [1]. Entre otros sólidos inorgánicos utilizados en la preparación de materiales híbridos se encuentran los hidróxidos dobles laminares (HDL), cuya versatilidad, biodegradabilidad y biocompatibilidad los hacen especialmente atractivos en diversas aplicaciones, incluido el campo de los materiales bioinspirados y la biomedicina [2]. Las propiedades de intercambio aniónico hace que los HDL se empleen como soporte o matrices de fármacos de tipo aniónico, al objeto de mejorar las propiedades de estabilidad química, térmica y/o fotoquímica, con respecto al fármaco libre [3]. Sin embargo, al ser el HDL sensible a medios ácidos, el fármaco se suele liberar totalmente en el medio estomacal (pH 1.2). Por otro lado, es conocido el empleo de biopolímeros, como por ejemplo alginato, como sistema protector de incorporación de fármacos, pero algunos de estos biopolímeros resultan ser bastante solubles en los medios gastrointestinales. Por lo tanto, estos dos tipos de matrices presentan inconvenientes cuando se hace necesaria la liberación del principio activo (fármaco) de manera secuencial dentro del tracto gastrointestinal. En este contexto, una aproximación que combine las ventajas del uso simultáneo de matrices inorgánicas y biopoliméricas puede resultar una alternativa de gran interés en la búsqueda de nuevos sistemas de liberación controlada de fármacos. Con esta perspectiva, en este trabajo hemos planteado la incorporación del ibuprofeno,

en una matriz de tipo HDL ($[Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2]Cl_{0.33} \cdot nH_2O$) y el híbrido resultante se ha asociado a dos biopolímeros: i) zeína, una proteína altamente hidrofóbica y ii) alginato, un polisacárido ampliamente aplicado como encapsulador de fármacos, para obtener un nuevo tipo de sistema de liberación de fármacos.

En primer lugar se ha optimizado la preparación del sistema HDL-ibuprofeno explorándose varias aproximaciones de síntesis (cambio iónico, reconstrucción del HDL y co-precipitación). A continuación el híbrido HDL-ibuprofeno con mayor cantidad de ibuprofeno intercalado fue incorporado a mezclas zeína-alginato de composición variable, logrando el recubrimiento del híbrido, siendo procesados en forma de microesferas (*beads*). La cinética de liberación de ibuprofeno en condiciones que simulan la secuencia de variación de pH en el tracto gastrointestinal, indica que en estos nuevos sistemas el fármaco se protege mejor frente a su liberación durante el paso por el estómago y permite además que la liberación sea controlada en el tracto intestinal. El perfil farmacocinético muestra que el aumento del contenido de zeína en la mezcla zeína-alginato ralentiza la velocidad de dispensación del fármaco intercalado en el HDL, lo que se atribuye al carácter hidrofóbico de la zeína, que limita el paso de agua y el hinchamiento de las microesferas.

Referencias

- [1] Ruiz-Hitzky, E. en *Functional Hybrid Materials*, Gómez-Romero, P., Sánchez, C., Cap.2, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [2] Darder, M., Lopez-Blanco, M., Aranda, P; Leroux F., Ruiz-Hitzky, E. *Chem. Mater.* 2005, **17**,1969–1977.
- [3] Costantino, U., Marmottini, F.,Nochetti, M., Vivano, R. , *Eur.J. Inorg. Chem.* 1998, **10**, 1439-1446.

Characterisation of the Biomimetic Interface of Phospholipid-Derived Bio-Organoclays

Bernd Wicklein, Margarita Darder, Pilar Aranda, Eduardo Ruiz-Hitzky

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, c/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, Cantoblanco, 28049 Madrid.

Bio-inspired interfaces are receiving enhanced attention in many fields of research such as materials science, nanotechnology or biomedicine. It involves molecular modification of a solid surface to create an environment that mimics biological structures and morphologies [1]. One of the most outstanding features of these biomimetic materials is their high capability to preserve biological activity on the surface. These properties have been widely investigated e.g. as lipid-based Langmuir-Blodgett films being transferred to solid supports. One of the main driving forces therein is the exploitation as basis of various kinds of biosensors such as enzymatic, immuno- or DNA sensing devices [2], or as carrier for controlled pesticide delivery [3].

In the present work, the concept of biomimetic interfaces was applied to homoionic Na^+ -montmorillonite (MMT) and sepiolite (SEP) as solid substrates which offer a versatile and easy to handle support [4]. The clay's surface characteristics were modified with egg yolk derived phosphatidylcholine (PC) that adsorbed from organic phase (methanol and ethanol) and the resulting PC-clay materials were structurally characterised by X-ray diffraction, energy-dispersive X-ray spectroscopy, contact angle measurements and thermal analysis. From the obtained data an adsorption model could be proposed taking into account a cation exchange mechanism (for MMT) and specific interaction of the polar lipid headgroup with the characteristic surfaces of the two considered clays. This model also considered the influence of the organic solvent on the adsorption process such as solvent-adsorbent and solvent-adsorbate interactions.

For the MMT system, intracrystalline water molecules act as bridging moieties [5] and adsorption sites. Furthermore, the interlayer expansion of MMT could be related to lipidic mono- and bilayer formation and the minimum tilt angles of PC chains were estimated to be 13° with respect to the c* axis.

In the case of sepiolite-PC, the surface modification was followed by sampling of adsorption isotherms and contact angle measurements of cast films. Both methods revealed a tuneable formation of a lipid mono- or bilayer depending on the initial PC concentration. Adsorption was found to be related to hydrogen-bonding of the lipid head group with the silanol groups and structural water molecules of sepiolite. The lower adsorbed quantities from methanol solution as compared to ethanol was hypothesised to be associated with a substitution of coordinated water molecules by methanol and thus, resulting in a modification of the adsorption sites.

References

- [1] E. Ruiz-Hitzky, K. Ariga, and Y. M. Lvov, *Bio-inorganic Hybrid Nanomaterials, Strategies, Syntheses, Characterization and Applications*, Wiley-VCH: Weinheim, 2007.
- [2] M. Trojanowicz, *Fresenius J. Anal. Chem.* 2001, **371**, 246.
- [3] T. Sánchez-Verdejo, T. Undabeytia, S. Nir, C. Maqueda and E. Morillo, *Environ. Sci. Technol.* 2008, **42**, 5779.
- [4] B. Wicklein, M. Darder, P. Aranda and E. Ruiz-Hitzky, submitted to *Langmuir*.
- [5] R. Rapuano and A. M. Carmona-Ribeiro, *J. Coll. Interf. Sci.* 2000, **226**, 299.

Xanthan-sepiolite bionanocomposites as new carriers for Influenza vaccines

**Eduardo Ruiz-Hitzky¹, Margarita Darder¹, Pilar Aranda¹,
M. Angeles Martín del Burgo², Gustavo del Real²**

¹Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, c/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, Cantoblanco, 28049 Madrid

²Department of Biotechnology, INIA, Ctra. de la Coruña Km 7,5, 28040 Madrid

Nanocomposites are nanostructured organic-inorganic hybrids that are giving rise to advanced materials provided of a broad range of properties with incidence in many applications [1]. Among them, bionanocomposites are an emerging class of hybrid materials derived from the combination at the nanometric level of inorganic solids with biopolymers [2]. The possibility of using a large variety of biopolymers of different structural arrangement and chemical composition as well as inorganic substrates of different nature makes them interesting for many different applications [2]. The presence of biopolymers can provide the biocompatibility required to merge minerals and biological entities such as viral particles. In this context, we introduce here materials in the frontier of biological and mineral worlds, based on the use of a biopolymer (xanthan gum) as interphase to biocompatibilize the natural silicate sepiolite to which the virus particles are further assembled. The targeted interest is to develop a new type of adjuvant for immobilization of Influenza virus that can preserve their bioactivity and so be used as vaccine for global and easy administration.

The preparation of the bionanocomposite consists in the assembling at the nanometric scale of xanthan gum, a negatively charged natural polysaccharide, and sepiolite. In a second step, Influenza viral particles are incorporated resulting in a novel bio-hybrid system that remains as a very stable water dispersion. Characterization of this system by

electronic microscopies shows the presence of virus particles associated to the xanthan-sepiolite bionanocomposite. Moreover, the bio-hybrid material provides the viruses with a physico-chemical environment that may preserve native macromolecular conformation of the viral particle and its activity. The water dispersions can be directly used as intranasal or intramuscular flu vaccines and experiments carried out in mice demonstrate that virus/bionanocomposites induce the formation of specific antibodies and protect against Influenza virus [3].

Referencias

- [1] E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, M. Darder, *Polymer and Biopolymer-Layered Solid Nanocomposites: Organic-Inorganic Assembling in Two-Dimensional Hybrid Systems in Bottom-up Nanofabrication: Supramolecules, Self-Assemblies, and Organized Films*, Vol. 3. Self-Assemblies-1 (K. Ariga and H.S. Nawla eds.), Chap. 2, pp. 39-76, American Sci. Pub., Stevenson Ranch, 2009.
- [2] E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, M. Darder, *Bionanocomposites*, Chap. in the **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, John Wiley & Sons, pp 1-28, 2008 (<http://mrw.interscience.wiley.com/emrw/9780471238966/home/>)
- [3] E. Ruiz-Hitzky, M. Darder, P. Aranda, M.A. Martín del Burgo, G. del Real *Adv. Mater.* 2009, **21**, 4167–4171.

Espumas rígidas biopolímero-sepiolita con propiedades ignífugas

Regina S. Matos, Margarita Darder, Pilar Aranda y Eduardo Ruiz-Hitzky

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, c/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, Cantoblanco, 28049 Madrid.

El desarrollo de materiales para el asilamiento térmico y acústico tiene gran interés en Ciencia y Tecnología de Materiales. En este contexto las espumas rígidas o materiales celulares generalmente aplicados para aislamiento y embalaje están basadas en polímeros como el poliuretano o el poliestireno, preparados de forma que el material polimérico se conforma embebiendo burbujas de tamaño variable de un gas como el aire. Por otro lado, es sabido que en los nanocomposites polímero-arcilla, la presencia de cantidades en ocasiones muy pequeñas de una arcilla permite preparar materiales que muestran mejoras no sólo en sus propiedades mecánicas, sino en otras como son la estabilidad térmica y la resistencia al fuego [1]. En este contexto, el presente trabajo se refiere a una nueva clase de espumas rígidas basadas en materiales del tipo de los denominados *bio-nanocomposites*, preparados por ensamblaje de polímeros de origen natural con partículas de silicatos pertenecientes a la familia de las arcillas fibrosas (sepiolita y palygorskita) y procesadas mediante técnicas criogénicas [2]. La etapa de secado mediante liofilización o secado supercrítico es fundamental para obtener materiales de alta porosidad, una característica textural de elevada importancia en innumerables aplicaciones, por ejemplo para la preparación de materiales celulares que presentan baja densidad, buenas propiedades mecánicas y buenas propiedades como aislantes térmicos y acústicos [3].

En una primera fase son preparadas mezclas de un polisacárido (p.ej. alginato) con sepiolita en agua. Las mezclas pueden ser conformadas en moldes y mediante un secado por liofilización controlada es posible obtener espumas rígidas que

presentan una porosidad jerarquizada. Además, de buenas propiedades mecánicas, estos materiales presentan además la ventaja, frente a otras espumas rígidas de tipo polimérico, de ser respetuosas con el medioambiente e incluso biocompatibles, debido a la incorporación de biopolímeros como el alginato, el almidón, la goma de algarroba, etc. [4]. La presencia de la arcilla les confiere una importante propiedad como es la resistencia al fuego. Los ensayos realizados muestran además que en algunos casos las propiedades ignífugas de las espumas biopolímero-arcilla resulten incluso tales que puedan ser consideradas como materiales autoextinguibles.

Referencias

- [1] T.J. Pinnavaia and A.G. Beall (Eds.) *Polymer-Clay Nanocomposites*, John Wiley & Sons, New York, 2002.
- [2] E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, M. Darder, F.M. Fernandes, R. Santos-Matos, Patente española P. 200900104 (Solicitud: 14/01/2009).
- [3] S. Ohta, H. Nakazawa, *Appl. Clay Sci.* 1995, **9**, 425-431.
- [4] M. Darder, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, *Adv. Mater.* 2007, **19**, 1309-1319.

Chitosan-clay bionanocomposites based on stevensite

**Ezzouhra Zatile^{1,2}, Pilar Aranda¹, Margarita Darder¹,
Benaissa Rhouta² and Eduardo Ruiz-Hitzky¹**

¹Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, c/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, Cantoblanco, 28049 Madrid.

²Laboratoire de la Matière Condensée et Nanostructures, FSTM, Université Cadi Ayyad, Av Abdelkrim Khattabi, BP 549, 40000 Marrakech, Maroc

Research on clay minerals of the smectite family is still arising a great interest owing to their ability to be modified to prepare organic-clay hybrid materials, new inorganic heterostructures or polymer- and biopolymer clay nanocomposites among other advanced materials for different applications including adsorption, catalysis, sensor and optical devices, etc [1]. Among the studied smectites, montmorillonites and specially Wyoming dioctahedral Al-rich montmorillonite, have received considerable attention. However, other smectites, such as stevensites are attracting particular interest because their nanosize and quite transparent particles can be very useful for developing new materials, especially for applications related to specific adsorption, optical devices and improved nanocomposites. In this context, the present work introduces a study on the characteristics of a natural stevensite from Moroccan Rhassoul clay and the development of bionanocomposites based on it, with the aim to valorize this natural resource as potential advanced materials.

The characterization of the purified stevensite shows that it corresponds to a Mg-rich trioctahedral smectite with a CEC of 60 meq/100 g of calcined clay, and a specific surface area around 150 m²/g. Its chemical composition was determined as (Na_{0,25}K_{0,20})(Mg_{5,04}Al_{0,37}Fe_{0,2□}_{0,21})_{5,61}(Si_{7,67}Al_{0,34})₈O₂₀(OH)₄ [2]. Using the purified clay, chitosan-stevensite bionanocomposites were prepared with different

chitosan/stevensite ratio up to 50% w/w. The stevensite and the chitosan-stevensite bionanocomposites materials were characterized by using various techniques (FTIR, XRD and DG/DTA, FE-SEM)). XRD characterisation of the resulting bionanocomposites confirms the intercalation of chitosan between the layers of stevensite as monolayer or bilayer arrangement depending on the chitosan/clay ratio, as previously observed in chitosan-montmorillonite composites [3]. The resulting bionanocomposites show improved mechanical properties. Moreover, they can be used as active phase of Carbon Paste Electrodes (CPEs) acting as potentiometric sensors sensitive to cations or anions in aqueous solutions, also depending on the chitosan/clay ratio.

References

- [1] E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda and J. M.Serratos, in Handbook of Layered Materials, S. M. Auerbach, K.A. Carrado and P. K. Dutta, Eds., Marcel Dekker, Inc., New York (2004), Chap. 3, p. 91
- [2] B. Rhouta¹, H. Kaddami, J. Elbarqy, M. Amjou, L. Daou ,F. Maury, F. Senocq, A. Maazou, J.- F. Gerard, *Clay Miner.* 2008, **43**, 393-403.
- [3] M. Darder, M. Colilla, E. Ruiz-Hitzky. *Chem. Mater.* 2003, **15**, 3774–3780.

Acknowledgments:

Financial supports from the cooperation Convention CNRST-Morocco/CSIC-Spain, the cooperation Program of AECI (Spain), and the CICYT (Spain, Project: MAT2009-09960) are gratefully acknowledged.

Aplicación de arcillas naturales modificadas químicamente en la depuración de aguas contaminadas

F.C.C. Assis¹, S. Albeniz¹, A. Gil¹, S.A. Korili¹, R. Trujillano², M.A. Vicente², L. Marçal³, M. Saltarelli³, E.H. de Faria³, L.R. Avila³ y K.J. Ciuffi³

¹ Departamento de Química Aplicada, Universidad Pública de Navarra, E-31006 Pamplona, España

² Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, E-37008 Salamanca, España

³ Universidade de Franca, Av. Dr. Armando Salles Oliveira, 201 - Pq. Universitário, 14404-600 Franca-SP, Brasil

Las industrias de los sectores textiles, papel, plástico, etc., emplean colorantes para teñir sus productos y consumen grandes cantidades de agua. Como resultado, generan grandes volúmenes de aguas coloreadas. El color es uno de los primeros contaminantes reconocidos de las aguas residuales. Cantidades muy pequeñas de algunos colorantes son visibles e indeseables [1] por lo que es necesaria su eliminación.

Varios métodos de decoloración físicos, químicos y biológicos han sido propuestos en los últimos años [1,2]. En la práctica y debido a la complejidad de los efluentes a tratar, se necesita una combinación de procesos para alcanzar la deseada calidad de agua de la manera más económica. De entre las diferentes técnicas de depuración de colorantes, la adsorción es el procedimiento elegido porque proporciona los mejores resultados y puede ser utilizado para depurar materiales colorantes de diversa naturaleza [3,4]. Muchos sistemas comerciales emplean carbón activo como adsorbente para reducir la presencia de colorantes de aguas residuales debido a sus excelentes propiedades de adsorción. Los principales inconvenientes de emplear carbón activo son su coste y su difícil regeneración. Estas son las razones por las que se buscan adsorbentes alternativos. Así por ejemplo, se están estudiando

materiales naturales, biosorbentes y materiales residuales industriales y agrícolas [5].

En el presente trabajo, se han estudiado minerales de arcilla tratados químicamente como materiales naturales y baratos en la depuración de efluentes líquidos. Como moléculas de colorante modelo se han seleccionado el azul de metileno y el naranja de metilo. Los resultados de adsorción tanto en condiciones de equilibrio como cinéticos serán discutidos en esta comunicación.

Referencias

- [1] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant and P. Nigam, *Bioresource Technol.*, 2001, **77**, 247-255.
- [2] P. C. Vandevivere, R. Bianchi and W. Verstraete, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1998, **72**, 289-302.
- [3] Y. S. Ho and G. McKay, *Process Biochem.*, 2003, **38**, 1047-1061.
- [4] A. K. Jain, V. K. Gupta, A. Bhatnagar and H. Suhas, *J. Hazardous Mater.*, 2003, **B101**, 31-42.
- [5] G. Crini, *Bioresource Technol.*, 2006, **97**, 1061-1085.

Diseño de composites conformados Arcilla-Ecomaterial

A.I. Fernández Muñoz^{1,2}, M. Yates Buxcey¹ y M. A. Martín-Luengo²

¹ Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), Calle Marie Curie 2, Cantoblanco, 28049 Madrid

²Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC), Calle Sor Juana Inés de la Cruz 3, Cantoblanco, 28049 Madrid

Parte de la comunidad científica esta desarrollando procesos inscritos dentro de la denominada Química Verde (o sostenible), basados en la utilización de nuevos compuestos y sistemas o la modificación de otros en uso, con la intención de reducir (o idealmente eliminar) sustancias peligrosas para la salud y el medioambiente, usando en lo posible materiales de partida renovables (MPR). Uno de los principales puntos de estos procesos es el aprovechamiento de desechos agroindustriales, que en países como España, debido a nuestro clima, son abundantes, renovables en cada cosecha y a menudo producen una importante contaminación. Usar estos desechos presenta varios beneficios: disminuye la contaminación que producen, convierte desechos en sustancias de valor añadido, evita la necesidad de utilizar materiales de partida no renovables y su uso permite conseguir un ciclo ideal en el que los residuos de unas industrias se emplean como MPR para el uso de otras [1]. Por todo ello estos materiales pueden ser considerados “Ecomateriales” [2].

En el presente trabajo se han preparado composites Arcilla-Ecomaterial de baja toxicidad, coste e impacto medioambiental, empleando sepiolita [3] y desechos agroalimentarios, mediante una cuidadosa selección de las variables del proceso de preparación, diseñando la textura y la fuerza mecánica necesarias [4], para optimizar el desarrollo de tratamiento de efluentes, evitando problemas difusionales [5].

Referencias

- [1] J.B. Zimmerman, P.T. Anastas Chapter 10 “When is waste not a waste? *Sust. Sci. Engin.*, 2006, **1**, 201-221.
- [2] K. Halada “Progress of ecomaterials toward a sustainable society” *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2003, **7**, 209-216.
- [3] M. A. Martin-Luengo, J.A.pajares y L.G.Tejuca. *J. Coll. Interf. Sci.* 1985, **107**, 540-546.
- [4] M. Yates, *Particle & Particle Systems Characterization* 2006, **23**, 94-100.
- [5] J. Blanco, A.L. Petre, M. Yates, M.P. Martin, J.A. Martin, M.A. Martin-Luengo, *Appl. Cat. B: Environmen.*, 2007, **73**, 128-134.

Análisis estadístico multivariante de filitas para su aplicación como material ecoeficiente para impermeabilización

Laura Morales¹, Eduardo Garzón¹; Antonio Ruiz-Conde², Pedro José Sánchez-Soto²

¹Universidad de Almería, Ctra/ Sacramento, La Cañada de San Urbano, 04120 Almería

²Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), Centro Mixto Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)-Universidad de Sevilla, c/ Américo Vespucio 49, Isla de la Cartuja, Parque Científico y Tecnológico Cartuja'93, 41092-Sevilla

En la actualidad existen varias alternativas aplicables a la impermeabilización de balsas, vertederos y capa de suelo útil de cultivos en invernaderos. Un grupo de ellas se basa en la utilización de polietileno de alta densidad (HDPE) y cloruro de polivinilo (PVC). Estos materiales poliméricos, aunque tienen una elevada durabilidad, al cabo del tiempo se degradan. Además de ser contaminantes, al ser derivados del petróleo el coste de estos materiales se ha incrementado mucho en los últimos años.

Otra alternativa más ecoeficiente se basa en la utilización de materiales de origen natural como son bentonitas y filitas. Estas últimas se vienen utilizando tradicionalmente en la impermeabilización de tejados en varias comarcas de Almería y Granada, sometida previamente a una compactación manual, realizando posteriormente cada año operaciones de mantenimiento para reponer el material arrastrado por la lluvia.

El propósito de este trabajo de investigación es correlacionar las características químicas y mineralógicas de las filitas de varias áreas con sus propiedades impermeabilizantes, con objeto de mejorar su forma de aplicación. Para ello se han tomado 52 muestras representativas, procedentes de las

provincias de Almería y Granada. Se han realizado los correspondientes análisis químicos por Fluorescencia de Rayos X (FRX) y el estudio mineralógico por Difracción de Rayos X (DRX). También se han llevado a cabo ensayos de adsorción de gas nitrógeno para conocer las características texturales de las muestras (superficie específica, distribución de tamaños de poros) y la permeabilidad al agua para determinar cuantitativamente el grado de impermeabilización de cada muestra. Posteriormente, se ha realizado un análisis estadístico multivariante de los datos obtenidos que incluye un análisis de componentes principales, análisis cluster y análisis canónico discriminante con el cálculo de las distancias de Mahalanobis con el fin de encontrar posibles grupos con perfil químico y mineralógico similar.

Entre otros resultados de interés, se ha comprobado que existen macrogrupos con perfiles químicos y/o mineralógicos bastante homogéneos, además de muestras aisladas que presentan bastante separación respecto a la centroide del macrogrupo. Asimismo, se han correlacionado estos resultados con las propiedades físicas de los materiales.

Influencia del proceso de biomineralización en las propiedades hidráulicas de dos tipos de suelos

Laura Morales¹, Eduardo Garzón¹; Pedro José Sánchez-Soto²

¹Universidad de Almería, Ctra/ Sacramento, La Cañada de San Urbano, 04120 Almería

²Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), Centro Mixto Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)-Universidad de Sevilla, c/ Américo Vespucio 49, Isla de la Cartuja, Parque Científico y Tecnológico Cartuja'93, 41092-Sevilla

El presente estudio examina algunas de las propiedades hidráulicas de dos tipos de suelos presentes en la Península Ibérica. Un producto de base microbiológica se adiciona a los suelos de estudio, de forma que éstos se ven modificados por el carbonato cálcico generado por biomineralización. Los suelos se evalúan en función del contenido en carbonato cálcico con el objetivo de estudiar sus cambios microestructurales para posibles futuras aplicaciones biotecnológicas.

Para la caracterización hidráulica se han determinado las curvas de retención mediante el método psicrométrico, así como la porosidad de las muestras mediante el método de porosimetría por intrusión de mercurio. Dichos ensayos se llevaron a cabo sobre los suelos naturales y sobre los suelos tratados microbiológicamente. Los ensayos llevados a cabo para el estudio de las propiedades hidráulicas se han realizado a partir de unas condiciones iniciales establecidas. Parten de un Proctor normal, correspondiente a una densidad seca óptima y una humedad comprendida entre la óptima y la óptima menos el 2 %. Se trabaja entonces en el lado seco del plano de compactación con grados de saturación inferiores al 80%. Bajo estas condiciones, los suelos presentan una mayor rigidez, permeabilidad saturada y tienden a desarrollar colapso durante el mojado a tensiones elevadas [1]. Los suelos

tratados microbiológicamente son compactados a partir de unos valores iniciales de humedad idénticos a los de su homólogo sin tratar.

Los resultados obtenidos muestran, por un lado, que la capacidad de almacenamiento de agua para el rango de baja succión (alrededor de 1MPa) es ligeramente inferior para los suelos tratados. Por otro lado, la relación lineal Log succión-contenido de agua para un rango mayor de succión muestra un menor aplanamiento de la pendiente, lo que denota una menor superficie específica para los suelos con carbonatos [2]. Asimismo, los resultados obtenidos en los ensayos de porosimetría por intrusión de mercurio para las muestras estudiadas denotan un incremento de la densidad de poros de diámetro mayor en relación a los suelos naturales.

Referencias

- [1] S. Prapaharan, D.M. White and A.G. Altschaeffl, "Fabric of field- and laboratory-compacted clay", *J. Geotech. Engrg. ASCE*, 1991, **117**, 1934-1940.
- [2] E. Romero and J. Vaunat, "Retention curves of deformable clays", *International Workshop On Unsaturated Soils: Experimental Evidence and Theoretical Approaches in Unsaturated Soils*, Trento, Italy. A.A. Balkema, Rotterdam, 2000, 91-106; *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 3774-3780.

Uso de caolinita para reducir la hidrofobicidad en un suelo calcáreo mediterráneo

J. Mataix-Solera, V. Arcenegui, A. Morugán, F. García-Orenes, S. Raya, M.M. Jordán

GEA – Grupo de Edafología Ambiental. Dpto. de Agroquímica y Medio Ambiente. Universidad Miguel Hernández. Avda. de la Universidad s/n, 03202 Elche, Alicante

Bajo determinadas circunstancias (naturales o inducidas por actividades antrópicas) los suelos pueden presentar hidrofobicidad o repelencia al agua). Cuando esta propiedad se presenta, se reduce la infiltración, aumenta la escorrentía superficial y la erosión, disminuyendo por tanto la disponibilidad hídrica en el suelo con el consiguiente efecto en la vegetación.

Se ha comprobado que los suelos de textura arenosa son los más propensos a desarrollar hidrofobicidad debido a su baja superficie específica [1]. Algunos autores han comprobado que la arcilla puede reducir la hidrofobicidad de los suelos, y que no solo el contenido de arcilla sino la mineralogía influyen [2]. En un reciente estudio se comprobó que la *terra rossa* es muy poco susceptible de desarrollar hidrofobicidad siendo la principal razón el contenido presente de caolinita [3].

En el presente trabajo se muestran los resultados de unos experimentos de laboratorio utilizando un suelo fuertemente hidrofóbico al cual se le han aplicado diferentes dosis de caolinita.

El suelo proviene de una parcela que durante 20 años fue regada con agua residual de muy baja calidad y con elevada carga orgánica. Se trata de un Xerofluent de textura arenosa y con un alto grado de hidrofobicidad (122 segundos), medido por el método WDPT Test (Water Drop Penetration Time). Las dosis aplicadas de caolinita en laboratorio fueron de un 0,5, 1, 2, 4 y 8% en peso. Los resultados muestran una clara

reducción de la hidrofobicidad del suelo con la dosis de aplicación, siendo prácticamente nula con la dosis del 4% (WDPT: 3 s; el suelo es considerado hidrofílico si el valor de WDPT es < 5 s).

Una dosis del 4% en peso de caolinita puede suponer la aplicación en este tipo de suelo (teniendo en cuenta su densidad aparente) de unos 840 g m⁻² que conseguiría eliminar la repelencia al agua en los 5 primeros centímetros de profundidad. El aumento de la superficie específica del suelo con la aplicación de la arcilla y la estructura mineralógica de la caolinita explican los resultados obtenidos [3]. La aplicación de este tipo de materiales a suelos que han desarrollado hidrofobicidad puede suponer una solución que mejore la disponibilidad hídrica del suelo y por tanto de la planta.

Referencias

- [1] Doerr, S.H., Shakesby, R.A., Walsh, R.P.D., *Earth-Science Rev.*, 2000, **51**, 33-65.
- [2] Lichner, L., Dlapa, P., Doerr, S.H. Mataix-Solera, J., *Appl. Clay Sci.*, 2006, **31**: 238-248.
- [3] Mataix-Solera, J., Arcenegui, V., Guerrero, C., Jordán, M., Dlapa, P., Tessler, N., Wittenberg, L., *Geoderma*, 2008, **147**, 178-184.

Mineralogía y propiedades tecnológicas de arcillas de la serie Beatriz (VII Región, Chile)

S. Meseguer¹, M.M. Jordán², F. Pardo¹, T. Sanfeliu¹, I. González³

¹Dpto. de Ciencias Agrarias y del Medio Natural, Universitat Jaume I, Campus de Riu Sec, 12071 Castellón

²Dpto. de Agroquímica y Medio Ambiente, Universidad Miguel Hernández, Avda. de la Universidad s/n, 03202 Elche (Alicante)

³Departamento de Industria, Universidad Tecnológica Metropolitana, Sede Macul, Santiago, Chile

El presente trabajo es una aportación al conocimiento de un afloramiento de arcillas situado en la VII Región de Chile. Se identifica geológicamente el afloramiento, se lleva a cabo un muestreo en campo de una serie representativa que hemos denominado “*Serie Beatriz*” y se realiza un estudio de caracterización química y mineralógica [1,2] mediante FRX y DRX, respectivamente. Paralelamente, se estudian las propiedades tecnológicas de estas arcillas mediante los siguientes ensayos: plasticidad (método Pfefferkon), barelatografía, dilatometría, contracción lineal, en seco y tras cocción, y capacidad de absorción de agua [3]. Las muestras analizadas poseen un contenido en sílice que oscila entre el 58 y 61 %. El contenido en alúmina es bastante elevado superando todas las muestra el 17 %. El contenido en hierro puede llegar a superar el 8 % en algunas muestras. Las arcillas se clasifican como illítico-caoliníticas con presencia de clorita en toda la serie [4]. Las fases mayoritarias son: cuarzo, illita, caolinita, clorita, feldspatos y hematites. En algunas muestras analizadas se ha identificado talco, vermiculita y montmorillonita. Los valores del IP varían entre 32-40, por lo que se trata de materias primas de una elevada plasticidad. El comportamiento al secado puede considerarse como óptimo para la mayor parte de las muestras analizadas. Las curvas de dilatación muestran como las probetas cerámicas incrementan de volumen hasta que se alcanza una

temperatura algo superior a 1000°C, a partir de la cual comienza el proceso de contracción. Los valores correspondientes a la contracción lineal de probetas cocidas aumentan considerablemente cuando lo hace la temperatura de maduración, alcanzando valores próximos al 2% para temperaturas próximas a 900 °C y valores que superan el 9% para probetas cocidas a 1160 °C. Por el contrario, la capacidad de absorción de agua disminuye sensiblemente cuando aumenta la temperatura de cocción, pasando de valores próximos al 22% a 880 °C a valores muy por debajo del 10% para temperaturas de 1160°C, completándose la vitrificación en alguna de las muestras estudiadas.

Referencias

- [1] Meseguer, S., Jordan, M.M., Sanfeliu, T., *Environ. Geol.*, 2009, **56**, 845-853.
- [2] Meseguer, S., Sanfeliu, T., Jordan, M.M., *Environ. Geol.*, 2009, **56**, 1461-1466.
- [3] Jordan, M.M., Montero, M.A., Meseguer, S., Sanfeliu, T., *App. Clay Sci.*, 2008, **42**, 266-271.
- [4] Jordan, M.M., Martín-Martín, J.D., Sanfeliu, T., Gómez-Gras, D., De la Fuente, C., *App. Clay Sci.*, 2009, **44**, 173-177.

Efecto de la sinterización en la microestructura de plaquetas triaxiales de caolín- feldespato-cuarzo

J. Ma. Rincón, J. Martín-Márquez y M. Romero

Lab/Grupo de Materiales Vítreos y Cerámicos, IETCC, CSIC,
c/ Serrano Galvache 4, 28033- Madrid

Las denominadas porcelanas triaxiales, diseñadas desde el punto de vista de la pasta de partida, a partir de mezclas de cuarzo, feldespato y caolín son conocidas desde prácticamente los inicios de la fabricación de porcelanas de tipo artístico, habiendo sido objeto de numerosos trabajos de investigación [1]. Aunque hay precedentes del uso de este tipo de pastas cerámicas para la realización de plaquetas de pavimentos, ha sido en la última década cuando se ha extendido su fabricación de una manera espectacular en todo el sector cerámico para usos en la edificación. Así, los pavimentos de gres porcelánico (GP) que son productos altamente vitrificados se logran por la sinterización a temperaturas entre 1200-1300°C de pastas de arcillas caoliníticas, cuarzo y feldespatos [2]. Los materiales de GP presentan muy buenas prestaciones en cuanto a las propiedades físicas y tecnológicas que se requieren para sus usos en sistemas constructivos. Se han desarrollado todo tipo de formatos y diseño con una gama muy amplia de materiales de este tipo, incluso con correcciones importantes en su composición incorporando algunos residuos industriales e incluso acercándose en sus prestaciones a las de los materiales vitrocerámicos [3] [4]. Sin embargo, a pesar de la gran expansión comercial del GP, no se ha realizado mucha investigación en estos años sobre las relaciones entre su microestructura y propiedades. El trabajo que se presenta aquí muestra la formación de fases y la evolución microestructural observada por SEM/ EDS de una pasta patrón de GP en el intervalo de temperaturas de cocción de 500°-1400°C [5]. Se han observado microrregiones de composición química diferente a temperaturas bajas de sinterización, incluyendo granos de cuarzo, aglomerados de

caolinita y zonas arcillosas enriquecidas en composición feldespática. En el calentamiento a temperaturas elevadas, estas zonas reaccionan formando una fase vítrea en la que crecen cristales de mullita con texturas muy diferenciadas y anteriormente no observadas en este tipo de plaquetas; a temperaturas de 1200°C: Mullita Primaria (tipo I) formada por agregados de muy pequeños cristalitas en relictos de composición arcillosa y Mullita Secundaria (tipos II y III) compuesta de cristales en forma de agujas muy finas que se forman en las zonas o relictos feldespáticos. Estos cristalitas aciculares (como “whiskeys”) evolucionan a mayores temperaturas (1250-1280°C) a empaquetamientos de mullita del tipo- III e incluso cambiando su relación de dimensiones y su cinética como se ha determinado en un artículo previo [6].

Referencias

- [1] A. García-Verdusch , J.M. García Alvarez y F. J. Gomis, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 1967, **6**, 43-61.
- [2] T. Manfredini, M. Romagnoli, J. Ma. Rincón, *Mater. Construcc.*, 1996, **46**, 107-118.
- [3] J. Ma. Rincón, M. Romero, *Cerâmica Industrial*, 2001, **6**, 22-24.
- [4] M. S. Hernández- Crespo, J. Ma. Rincón, *Ceramics International*, 2001, **27**, 713-720.
- [5] J. Martín-Márquez, J. Ma. Rincón, M. Romero, *Ceramics International* 2008,**34**, 1867-1873.
- [6] M. Romero, J. Martín-Márquez, J. Ma. Rincón, *J. European Ceram. Soc.* 2006, **26**, 1647-1652.

Agradecimiento “in-memoriam”

Los autores con esta comunicación desean rendir homenaje al Prof. Antonio García-Verdusch recientemente fallecido en Castellón y que estableció intensos lazos de colaboración entre la SEA y la SECV y que nos transmitió su entusiasmo por los materiales de la arcilla.

