



XXIV Reunión de la Sociedad Española de Arcillas

Sevilla, Noviembre de 2015

Libro de Resúmenes



Instituciones organizadoras



Comité organizador: Junta Directiva de la SEA

Presidente: Francisco Javier Huertas Puerta (UGr).

Vicepresidente: Fernando Nieto García (UGr).

Secretaria: Patricia Aparicio Fernández (US).

Tesorero: César Viseras Iborra (UGr).

Vocales. Jacinto Alonso Azcárate (UCIM), Jaime Cuevas Rodríguez (UAM), Margarita Darder Colom (ICMM-CSIC), Pilar Salagre Carnero (UrV), Alfonso Yuste Olieite (ICMM-CSIC).

Organización local

Cinta Barba Brioso (US)

Beatriz Gámiz Ruiz (IRNAS-CSIC)

M^a Eulalia Gómez-Pantoja Cabezas (IRNAS-CSIC)

Domingo Martín García (US)

Esmeralda Morillo González (IRNAS-CSIC)

Tomás Undabeytia López (IRNAS-CSIC)

Comité Científico

La Junta Directiva de la Sociedad Española de Arcillas actúa como Comité Científico.

La Sociedad Española de Arcillas, y en especial el Comité Local de la XXIV Reunión Científica de la SEA, agradece la colaboración y patrocinio del Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla y del Museo de Geología de la Universidad de Sevilla.

INDICE

Conferencias Invitadas.....	1	
El papel de la arcilla en la captura y almacenamiento del CO ₂	2	
Aplicaciones de la química computacional al mundo de las arcillas.....	4	
Resúmenes de Comunicaciones.....	6	
Decoloración y detoxificación de aguas de alperujo mediante el empleo de esmectitas e hidrotalcita.....	7	P1
ZnO/clay nanoarchitectures for photocatalytic applications.....	9	P2
Estudio espectroscópico (v-NIR) y composicional de materiales sedimentarios.....	10	P3
Preparation and characterization of sodium alginate-clay nanocomposite.....	12	P4
Filosilicatos como nanomaterial para la liberación controlada de Praziquantel. Modelado molecular y propiedades espectroscópicas.....	13	P5
Reduction of CO ₂ diffuse emissions from the traditional ceramic industry by the addition of non-contaminating raw material.....	15	P6
Retention of Isoniazid by halloysite nanotubes. Study of the adsorption equilibrium.....	17	P7
Ensayo de arcillas modificadas con materia orgánica soluble para la eliminación de Cu y Zn.....	19	P8
Efecto de la adición de órgano-hidrotalcita a un suelo agrícola en el comportamiento de los fungicidas tebuconazol y metalaxil bajo condiciones reales de campo.....	21	P9
Discrepancia entre resultados experimentales y de modelización en la estructura de la palygorskita.....	23	P10
Adsorción del surfactante Ethomeen T/15 en montmorillonita.....	25	P11
Adsorción de fenantreno mediante sepiolita y estevensita.....	27	P12
Transición de esmectita magnésica a sepiolita en el episodio basal del yacimiento de Vertebrados del Cerro de los Batallones (Cuenca de Madrid, España).....	28	P13
Mejora de las propiedades cerámicas de arcillas comunes por adición de ceniza volante GICC.....	31	P14
On the interactions of ammonium ions and phyllosilicates at neutral conditions. Nanoscale characterization.....	33	P15
Captura de CO ₂ en residuos cerámicos de la construcción. Resultados preliminares.....	35	P16
Desarrollo de un nuevo tipo de clínker de cemento que incorpora subproductos procedentes de la industria ladrillera.....	37	P17
Optimización del método de preparación de muestras de arcillas por difracción de rayos x (método de polvo).....	39	P18
Análisis cuantitativo de minerales de la arcilla por difracción de Rayos-X mediante un nuevo programa (Q-Clay) basado en el método del estándar interno.....	41	P19
Micas de diseño para la adsorción de metales pesados.....	43	P20
Papel de la vermiculita en la formación de depósitos supergénicos no sulfurados de Zinc.....	45	P21
Caracterización de una turba para su empleo en balneoterapia.....	47	P22
Estudio de la evolución térmica de una filita mediante análisis térmico y difracción de Rayos X de alta temperatura.....	49	P23
Mineralogía de la fracción arcilla en suelos con horizonte argílico desarrollados sobre calizas en Valencia.....	51	P24
INDICE DE AUTORES.....	53	

CONFERENCIAS INVITADAS

EL PAPEL DE LA ARCILLA EN LA CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DEL CO₂

E. Galán

Profesor Emérito y Socio de Honor de la SEA

Entre los problemas que más preocupan actualmente a la Sociedad están los relacionados con el Medio Ambiente. En particular los relativos al Cambio Climático, por las consecuencias que se anuncian (a veces catastróficas). Y toda la Sociedad está hoy convencida de que las emisiones a la atmósfera de gases de efecto invernadero serán las causas del cambio climático. De hecho, la temperatura media en España ha aumentado 1,5°C en el último tercio del siglo XX, por encima de los 0,6°C registrados a nivel mundial. Los inviernos son más suaves y cortos, y el calor es más intenso, sobre todo en las grandes ciudades.

La causa principal antropogénica sobre el cambio climático se debe a los gases de “efecto invernadero” (CO₂, CH₄, NO_x, vapor de agua) en la atmósfera. En concreto el CO₂ procede mayoritariamente de la quema de combustibles fósiles generalizada que sufre el Planeta desde el comienzo de la Revolución Industrial (referida al Hemisferio Norte sobre todo), que causa la liberación a la atmósfera actualmente de aproximadamente 12000 millones de toneladas dióxido de carbono. También se ha generado este gas como un efecto secundario de la deforestación y la destrucción concomitante de los suelos, lo que libera el carbono retenido en ellos temporalmente en forma de materia orgánica. Se calcula que si se duplicase la proporción del CO₂ en la atmósfera supondría un incremento de 2,5°C de la temperatura media de la Tierra. No obstante ser cierto todo esto, no hay que olvidar que las actividades naturales del Planeta, como la emisión de grandes cantidades de gases por el volcanismo, contribuyen significativamente a este aumento de gases en la atmósfera.

Dado que la generación de estos gases va ligada al desarrollo de los países, la producción y acumulación es creciente y su disminución poco probable a nivel global. Como se indica en el Tercer Informe de Evaluación (TIE) del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre Cambio Climático (IPCC): “ninguna de las opciones tecnológicas conocidas podrían permitir alcanzar por sí solas niveles de estabilización del CO₂ atmosférico”. Más bien, se necesitará una combinación de medidas de mitigación para lograr la estabilización. La captación y almacenamiento de CO₂ (CAC) se considera una de las opciones para reducir las emisiones de CO₂ generado por actividades humanas. La CAC, o CCS (Carbon Capture and Storage), es probablemente el mayor desafío geotecnológico del Siglo XXI. La CAC entraña primero el uso de tecnologías para recoger y concentrar el CO₂ producido en las fuentes industriales, transportarlo posteriormente a un lugar de almacenamiento apropiado y, después, almacenarlo aislándolo de la atmósfera durante un largo período de tiempo. Se calcula que las CAC aportarán un 20% de las reducciones necesarias.

Entre los posibles métodos de almacenamiento que se plantean el almacenamiento geológico es el que más ventajas parece tener, aunque tiene el inconveniente de que existe falta de conocimiento del potencial de almacenamiento de los distintos tipos de roca y de las reacciones que el CO₂ que se inyecta en estado supercrítico, puede producir con la roca almacén y la roca de sellado. En estas condiciones, la densidad del CO₂ oscilará entre el 50 y el 80% de la densidad del agua, densidad de ciertos petróleos crudos, presentando además muy baja viscosidad (0,05-0,1 veces la del agua). Esto da como resultado fuerzas ascendentes que tienden a elevar el CO₂ hacia arriba. Parece, por tanto, de suma importancia asegurar el aislamiento del almacenamiento para que el CO₂ se mantenga atrapado en profundidad. Se necesita para ello que exista una roca de sellado sobre la roca almacén, impermeable y resistente a los esfuerzos mecánicos. Normalmente las mejores opciones son las pizarras y las arcillas.

La arcilla y los minerales de la arcilla tienen un papel esencial en el almacenamiento geológico del CO₂ y la investigación del sistema arcilla-agua-CO₂ ^{supc.} resulta básica para el conocimiento y predicción de los fenómenos que se pueden producir durante el almacenamiento en profundidad durante largo tiempo. La arcilla es un material de muy baja permeabilidad que puede servir para sellar las rocas almacén en profundidad. La arcilla está compuesta por minerales de alta superficie específica que pueden adsorber CO₂. Los minerales de la arcilla contienen cationes de cambio que pueden reaccionar con el CO₂ y precipitar carbonatos. La mayoría de los minerales de la arcilla son sensibles a los medios ácidos, se amorfizan aumentando la superficie sobre la que pueden capturar CO₂ (por adsorción), se destruyen, reaccionan con el CO₂ para dar nuevos compuestos estables

(captura geoquímica) y al mismo tiempo reducen la porosidad y fracturas que se pueden producir durante su destrucción y cambio de textura de la roca.

Hasta el momento las investigaciones sobre este tema son bastantes limitadas. Por una parte se han atacado algunos filosilicatos (biotita, flogopita, montmorillonita) con CO_2 en condiciones supercríticas, en presencia o ausencia de humedad y con la adición de sales, en algunos casos. Los resultados más significativos conducen a que las micas se alteran y/o destruyen, se forma illita o caolinita, se fractura la superficie, aumenta la porosidad, puede precipitar goethita, pero no se producen compuestos carbonatados, al menos en el reducido tiempo de la experiencias. De mayor interés es el caso de la intercalación de CO_2 en la estructura de la montmorillonita, que llega a formar un complejo de cierta estabilidad, sustituyendo al agua y coordinando los cationes intercambiables.

Las investigaciones llevadas a cabo por el Grupo de Trabajo de Mineralogía Aplicada, de la Junta de Andalucía, sobre la temática de la evaluación, reducción y captura de gases de efecto invernadero, se han centrado en varias líneas de actuación. Por un lado se han valorado y propuesto fórmulas de reducción de las emisiones derivadas de la industria cerámica producidas por la destrucción de la materia prima (filosilicatos, sulfuros y carbonatos). Por otra parte se ha evaluado el comportamiento de distintos tipos de arcillas como rocas de sellado el almacenamiento geológico de CO_2 . En concreto rocas compuestas mayoritariamente por sepiolita, palygorskita, saponita y caolinita, o por una mezcla rica en illita y montmorillonita. La reactividad de los diversos tipos de rocas de roca, como posibles materiales de sellado, ha conducido al conocimiento de su comportamiento a corto y medio plazo, como materiales que pueden retener e incluso facilitar el almacenado geoquímico, a pesar de que en algunos casos se produzcan amorfizaciones y destrucciones que eventualmente pudieran disminuir su capacidad de sellado. Inclusive se ha modelizado conceptualmente el comportamiento en un supuesto almacenamiento de CO_2 .

Para el caso del almacenamiento en serpentinas, que cuenta con numerosos defensores y detractores, se ha ensayado el comportamiento en condiciones supercríticas de una roca que presenta la asociación serpentina-talco-clorita. Los resultados han sido sorprendentes porque ante el ataque ácido el talco se transformado en serpentina, y ésta no se ha destruido, como cabía esperar. A partir de ninguno de los minerales magnesianos se ha conseguido precipitar magnesita, como apuntaban investigaciones anteriores, probablemente porque la energía necesaria para conseguirlo necesita de mayores tiempos y/o temperaturas.

Finalmente, se investiga en la actualidad la carbonatación de residuos de la construcción y en particular de ladrillos. Los silicatos producidos a alta temperatura por la destrucción de los minerales de la arcilla y reacciones con la sílice, pueden reaccionar con el CO_2 y carbonatarse, lo que conduce a una opción secundaria, pero económica, para la captación de las emisiones de la industria cerámica, que se puede llevar a cabo a baja presión en canteras restauradas.

La interacción arcilla- CO_2 es un nuevo campo de investigación, que está en expansión, como se comprueba por la aportaciones que se están presentando en los últimos congresos de arcilla. Sin embargo parece que estas investigaciones se están llevando a cabo por investigadores cuyos conocimientos de los análogos naturales no son demasiados profundos en lo que a la mineralogía y a la geología de arcillas se refiere, porque muchos de los resultados aparentemente sorprendentes, resultan obvios cuando se conocen los procesos de formación y transformación de tales materiales en la naturaleza.

APLICACIONES DE LA QUÍMICA COMPUTACIONAL AL MUNDO DE LAS ARCILLAS

C. I. Sainz-Díaz

*Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-Universidad de Granada), Av. de las Palmeras 4,
18100 Armilla, Granada (España)*

Todo fenómeno de la naturaleza es el resultado de una compleja conjunción de muchos procesos que se dan a escala nanoscópica que en último término se basan en interacciones a nivel de átomos y moléculas. En este Principio se basa la Química Computacional que trata de describir fenómenos experimentales a nivel atómico y molecular. Aunque sus fundamentos vienen de principios del siglo XX y originaron seis Premios Nobel en Física, van der Waals (1910), Planck (1918), Bohr (1922), Prince de Broglie (1929), Heisenberg (1932) y Schrödinger y Dirac (1933), esta disciplina se ha desarrollado considerablemente desde las últimas décadas del siglo XX sobre todo en los sistemas moleculares. Este desarrollo ha ido en paralelo a la evolución de la potencia y capacidad de cálculo de los ordenadores. El desarrollo vertiginoso de los programas y máquinas calculadoras ha posibilitado la aplicación de esta disciplina a sistemas sólidos cristalinos y a los minerales en las últimas décadas. Su importancia en sus aplicaciones ha sido tal que varios Premios Nobel de Química han sido concedidos a este tipo de estudios, en 1998 a Pople (por el desarrollo de métodos computacionales en química cuántica) y Kohn (por el desarrollo de la Teoría del Funcional de la Densidad), y más recientemente en 2013 a Karplus, Levitt y Warshell por el desarrollo de modelos multiescala para sistemas químicos complejos.

El espectacular desarrollo de las técnicas analíticas instrumentales, que pueden llegar incluso a resolución nanométrica, ha acercado más aún el mundo experimental a los modelos atómicos y moleculares. La Química Computacional es una herramienta más que trata de complementar la información obtenida de los experimentos que nos permita entender y explicar los fenómenos observados y nos ayude a diseñar nuevos experimentos para obtener nuevos resultados que completen los actuales e incluso predecir el comportamiento de estos minerales en situaciones novedosas. Además en las modelizaciones teóricas se pueden simular condiciones extremas, tales como, altas temperaturas y presiones muy elevadas, que pueden modelar fenómenos que ocurren en el manto del interior de la Tierra a presiones muy altas, fenómenos a las presiones de las grandes profundidades marinas (figura), o reacciones que ocurren en los aerosoles atmosféricos, en la estratosfera o incluso en cometas y otros planetas o espacios interestelares. Es decir, se pueden simular condiciones que su ensayo experimental requeriría costosísimos y complicados experimentos e instalaciones.

Las arcillas constituyen un grupo de minerales muy utilizados y muy estudiados por la Humanidad. Sin embargo, es difícil abordar su estudio a escala nanoscópica. El pequeño tamaño de dominio cristalino, su elevado grado de desorden de empaquetamiento laminar, su alta variedad de posibilidades de tener sustituciones isomorfas de cationes en capas tetraédricas y octaédricas, así como en la interlámina y el desorden en la distribución de estos cationes hacen que sea difícil conocer su estructura exacta y predecir sus propiedades. Por tanto, la Química Computacional puede aportar herramientas que permitan ampliar el conocimiento de estos minerales e incluso predecir algunos de los fenómenos relacionados con las arcillas.

Se describirá cómo esta potente herramienta y disciplina puede aplicarse al mundo de las arcillas. Se hará una revisión de estudios de filosilicatos y otros óxidos a nivel atómico utilizando diferentes métodos de la Química computacional. Se describirá una serie de metodologías de complejidades crecientes desde métodos empíricos mediante Campos de Fuerza aplicados a simulaciones Monte Carlo y Dinámica Molecular para acabar con los métodos mecano-cuánticos. Se plantearán distintas posibles estrategias de generación de modelos moleculares y sistemas periódicos cristalinos para abordar fenómenos que se den en silicatos y minerales de la arcilla. Se describirán algunos ejemplos de su aplicación en arcillas enfocándolo sobre todo en aquellos fenómenos donde la interacción de átomos y moléculas sea más directamente responsable de los mismos, tales como, propiedades cristalográficas y estructurales, espectroscópicas, fenómenos de adsorción de moléculas en superficies de minerales y reactividad química.

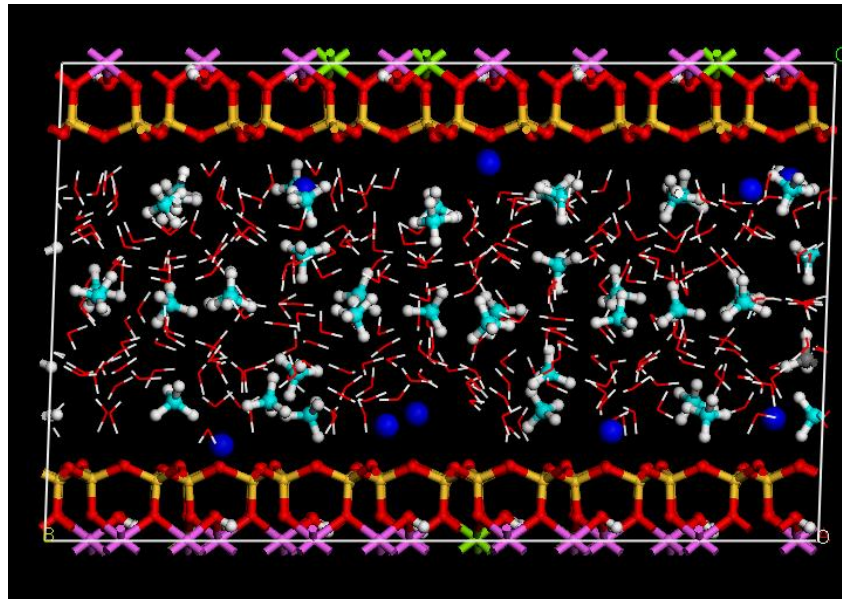


Figura. Modelo calculado de montmorillonita con hidrato de metano en la interlámina simulando las estructuras que se forman en los volcanes de fango de fondos marinos. Los átomos de Si, Al, Na, Mg, O, C e H están en color amarillo, rosa, azul, verde, rojo, azul-claro y blanco, respectivamente

RESÚMENES DE COMUNICACIONES

DECOLORACIÓN Y DETOXIFICACIÓN DE AGUAS DE ALPERUJO MEDIANTE EL EMPLEO DE ESMECTITAS E HIDROTALCITA

M.A. Adelino, R. Celis, J. Cornejo y M.C. Hermosín

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla. IRNAS-CSIC. Avda. Reina Mercedes 10, 41012 Sevilla

El alperujo es el residuo sólido del proceso de extracción de aceite de oliva virgen en dos fases, que se produce en grandes cantidades en diversas regiones españolas y cuyo empleo como fertilizante y enmendante de suelos, una vez compostado, facilita una salida sostenible para estos contribuyendo favorablemente al secuestro de carbono (1,2) No obstante también puede dar lugar a algunos efectos adversos: a) Coloración de las aguas, b) Deterioro del suelo por su acidez y sales, c) Solubilización, transporte y lixiviación de algunos metales pesados y plaguicidas (3, 4) y d) Fitotoxicidad sobre plantas y microorganismos acuáticos, si no han sido previamente compostados o tratados (5). Sobre la hipótesis del conocido potencial de los materiales arcillosos de interaccionar con la materia orgánica soluble (MOS) de suelos, sedimentos o residuos (4, 6), el objetivo del presente trabajo ha sido evaluarla capacidad de arcillas catiónicas y aniónicas como adsorbentes de la MOS procedente de alperujo, responsable de los efectos adversos descritos. La finalidad última es el posible desarrollo y utilidad de adsorbentes naturales para reducir la coloración y toxicidad de aguas de lavado de almazaras, o para su posible co-aplicación con alperujo a suelos agrícolas disminuyendo los efectos adversos sobre semillas o plantas o para corregir los efectos de un vertido puntual incontrolado.

Se ensayaron dos arcillas esmectíticas SWy y CTI (contenidos en esmectita >95% y 60%, respectivamente) y una arcilla sintética de tipo aniónico o hidrotalcita HT de Al/Mg y su producto de calcinación HT500, frente al extracto acuoso de alperujo conteniendo MOS. Cantidades conocidas de cada arcilla (25-200 mg) se trataron con 8ml extracto, tras agitación durante 24 h se centrifugaron 10 min a 5000 rpm, separando el sólido (complejo arcilla-MOS) y el sobrenadante. Las muestras sólidas se caracterizaron para su contenido en carbono, DRX, FT-IR y RMN. De los sobrenadantes se analizó su color, su contenido en C, por espectroscopía UV-VIS y espectroscopía de fluorescencia y fitotoxicidad hacia *Lepidiumsativum* antes y después de interaccionar con las arcillas.

Las arcillas aniónicas presentan una mayor afinidad y capacidad de adsorción para eliminar tanto el color como el carbono orgánico (MOS) del extracto, como para asociar el C en el sólido final, en comparación con las arcillas esmectíticas como muestran los datos de la Tabla 1

Tabla 1. Carbono orgánico adsorbido del extracto de alperujo, como porcentaje del inicial y como mg de C por g de arcilla añadida.

Arcilla	Cantidad de arcilla añadida (mg)	pH del sobrenadante (pH inicial=4,8)	Carbono orgánico eliminado del extracto(%)	Carbono orgánico adsorbido(mg/g)
SWy-2	25	5.1	12.7 ± 0.3	186
SWy-2	100	5.5	38.0 ± 1.9	139
Bailén	25	6.1	4.2 ± 0.9	61
Bailén	100	6.7	19.9 ± 13.4	73
HTCO ₃	25	6.9	8.5 ± 0.3	124
HTCO ₃	100	7.8	23.3 ± 1.2	85
HT ₅₀₀	25	9.1	13.9 ± 0.3	203
HT ₅₀₀	100	11.2	63.0 ± 0.1	231

La arcilla aniónica calcinada HT500, fue capaz de eliminar todo el color y más del 63% del carbono orgánico disuelto de la disolución de MOS a una relación sólido: disolución 25/2. No obstante, la SWy y la CTI mostraban por DRX una cierta adsorción interlamilar (Fig. 1) mientras en la HT500 no se observaba recuperación de la estructura laminar; pero todas las muestras, mediante la caracterización espectroscópica tanto de los extractos (UV-VIS y fluorescencia) como del sólido (FT-IR y RMN) mostraban la adsorción del mismo tipo de estructuras moleculares orgánicas. El mayor poder adsorbente de la HT500 pudiera estar asociado a su mayor superficie específica, la mayor abundancia de hidroxilos superficiales y al pH final básico que proporciona en el extracto. Igualmente la HT500 fue la más eficaz al disminuir en mayor medida el efecto fitotóxico del extracto de alperujo

sobre la germinación y crecimiento de *Lepidium sativum*, indicando una retirada preferente de los compuestos fenólicos.

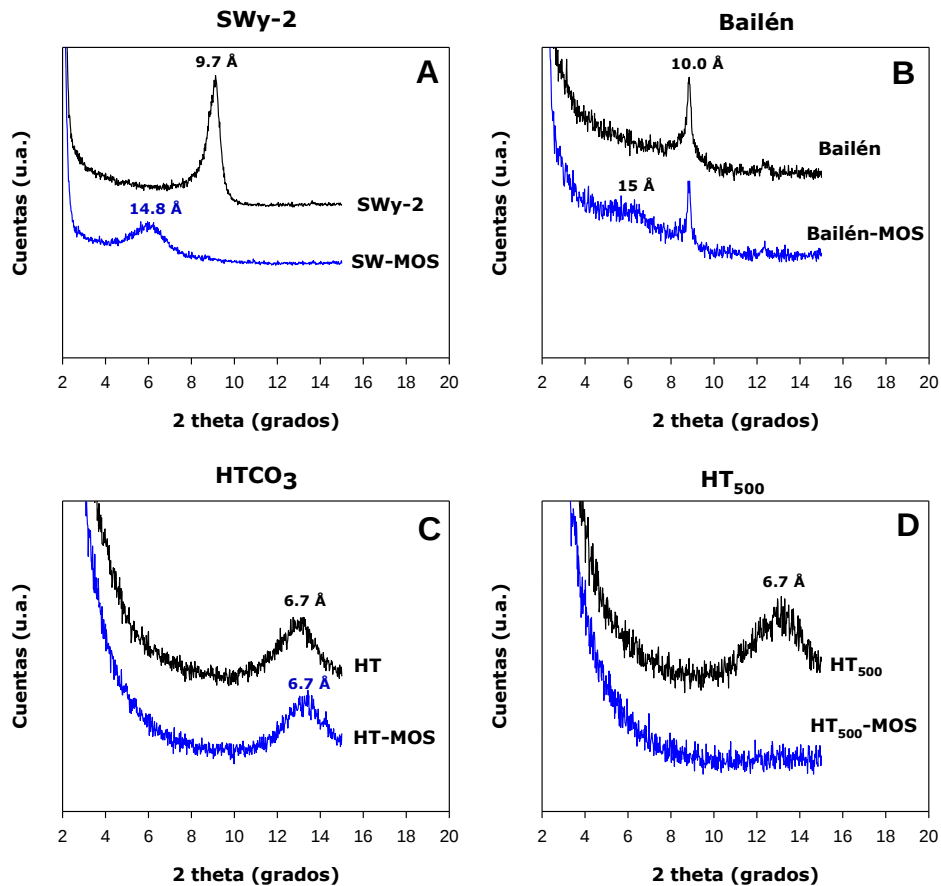


Figura. 1. Difractogramas de rayos X de agregados orientados calentados a 200 °C de las muestras de arcilla antes y después de su interacción con el extracto de alperujo.

Sin duda el producto calcinado de la hidrotalcita o hidróxido mixto laminar de Mg/Al calcinado ofrece una posibilidad de tratamiento decolorante y detoxificante que puede ser alternativo o simultáneo al compostaje u otros sistemas de eliminación de la fitotoxicidad que se encuentran en fases exploratorias (7, 8). Ensayos adicionales muestran como los complejos arcilla-MOS obtenidos son también buenos adsorbentes de plaguicidas y contaminantes, especialmente los de carácter hidrófobo.

Este trabajo ha sido financiado a través de los proyectos P07-AGR-03077 y P11-AGR-07400 y AGR-264 de la Junta de Andalucía, cofinanciados por FEDER y FSE; y el Convenio RECUPERA 2020 del MINECO-CSIC.

(1) Albuquerque JA et al. 2009. Biodegradation: 20, 257; (2) Sanchez-Monedero MA et al. 2008. Waste management: 28, 717; (3) Walker DJ et al. 2003. Environ. Poll. :122, 303; (4) Cox L et al. 2006. European J. Soil Sci.: 38, 714; (5) Aranda E et al. 2007. Chemosphere : 69, 229; (6) De Martino A et al. 2013. App. Clay Science 80-81: 154; (7) Belaid C et al. 2006. J. Appl. Electrochemistry: 36,1175; (8) Hanafi F et al. 2010. J. Hazard.Mater.: 174, 807.

ZnO/CLAY NANOARCHITECTURES FOR PHOTOCATALYTIC APPLICATIONSM. Akkari ^{1,2}, P. Aranda ¹, H. Ben Rhaïem ², A. Ben Haj Amara ² and E. Ruiz-Hitzky ¹¹ *Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, 28049 Madrid, Spain*² *Laboratory of Physics of Lamellar Materials and Hybrid Nano-Materials, Faculty of Sciences of Bizerte, University Carthage, 7021 Zarzouna, Tunisia*

The development of new nanoarchitectures is a discipline of increasing interest that includes the preparation of materials by using different experimental approaches including bottom-up synthesis (1). One of the strategies implies the use of diverse type of nanoparticles (NPs), including clay minerals, as building blocks to produce diverse nanostructured materials (Ruiz-Hitzky et al., 2012). In this context, the modification of the interface of the clay nanoparticles with surfactant organic cations combined with a sol-gel approach allows the development of diverse type of clay-based nanostructured porous materials in which metal oxide nanoparticles have been assembled to both layered and fibrous clays (Ruiz-Hitzky and Aranda, 2014). This work will introduce new nanoarchitectures based on the assembly of ZnO (NPs) to clay minerals of layered and fibrous morphology using a new approach. For this purpose two smectites, a commercial montmorillonite named Cloisite® (Southern Clay Products, Rockwood Company, Texas, USA) and an iron-rich smectite from Gafsa (Tunisia) described elsewhere (Letaïef et al., 2002), as well as a commercial fibrous clay of rheological grade (Pangel® S9, TOLSA S.A.) based on sepiolite from Vallecas-Vicálvaro (Madrid, Spain) deposits, were first treated with an aqueous solution of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) to produce the corresponding organoclays. These organophilic clays were easily dispersed in 2-propanol, and then ZnO NPs previously prepared from Zn-acetate in alkaline media were incorporated (Akkari et al., 2015), to reach the assembly of both components and achieve the intermediate ZnO/clay organo-heterostructures. After thermal treatment, the organic matter is removed and the ZnO NPs become assembled to the clay, being consolidated the final ZnO/clay nanoarchitectures. The resulting materials were characterized by XRD, FE-SEM, TEM, FTIR, specific surface area and porosity determinations. SEM and TEM morphologies show the homogenous distribution of ZnO NPs of about 5-10 nm diameter on the surface of the clay mineral. The resulting ZnO/clay nanoarchitectures were tested as photocatalysts in the degradation of methylene blue in comparison to ZnO NPs, showing the firsts higher yield in the decomposition of the dye (Akkari et al., 2015).

Authors thank the CSIC (i-COOP+ project COOPA20077) and the CICYT (project MAT2012-31759) Spain, and the EU (COST Action MP1202).

Akkari, M., Aranda, P., Ben Rhaïem, H., Ben Haj Amara A., Ruiz-Hitzky, E. (2015). ZnO/clay nanoarchitectures: synthesis, characterization and evaluation as photocatalysts. Appl. Clay Sci. (submitted)

Letaïef, S., Ruiz-Hitzky, E. (2003) Silica-clay nanocomposites. Chem. Commun. 2996–2997.

Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Belver, C. (2012) Nanoarchitectures based on clay materials, pp 89–111 in: Manipulation of Nanoscale Materials: An Introduction to Nanoarchitectonics, Ariga, K. (ed.), Royal Society of Chemistry, Wakefield.

Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P. (2014) Novel architectures in porous materials based on clays. J. Sol-Gel Sci. Techn. 70, 307–316.

ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO (V-NIR) Y COMPOSICIONAL DE MATERIALES SEDIMENTARIOSA. Báscones ¹, E. García-Meléndez ¹ y M. Suárez ²** Facultad de Ciencias Ambientales. Universidad de León. Campus de Vegazana, S/N, 24007, León****Departamento de Geología, Facultad de Ciencias, Universidad de Salamanca.**Plaza de la Merced s/n, 37008, Salamanca.*

El objetivo de este estudio es conocer la respuesta espectral de los diferentes materiales que forman parte de las unidades geológicas en la zona sur y sureste de la ciudad de Salamanca, con el fin de aplicarlo a la interpretación de imágenes de teledetección. Para ello se recogieron un total de 46 muestras sobre las unidades litológicas de diferentes edades existentes en la zona de estudio. Cinco muestras pertenecen a los metasedimentos del zócalo de edad Paleozoica. Una muestra fue tomada en la zona de alteración caolinítica, del período Cretácico, y las demás se recogieron sobre los sedimentos terciarios y terrazas cuaternarias. En todas ellas se realizó un estudio de la composición mineralógica (obtenida por difracción de rayos X), comparándose con su respuesta espectral de laboratorio en el intervalo de longitudes de onda entre 0.4 y 2.5 μm , correspondientes a la zona del visible e infrarrojo cercano de onda corta.

Los resultados obtenidos indican que las muestras están compuestas principalmente de cuarzo, feldespatos (feldespato potásico y plagioclasa) y filosilicatos. En el zócalo Paleozoico, la asociación más común es clorita-illita-($\pm$ esmectita). Sobre este zócalo se dispone la zona de alteración caolinítica, en la que prácticamente sólo existe caolinita, con trazas de esmectita e illita. En las muestras correspondientes a sedimentos fluviales terciarios y terrazas cuaternarias, la asociación illita-esmectita-($\pm$ caolinita) es la más frecuente.

Atendiendo únicamente a la morfología de las curvas espectrales se han diferenciado seis grupos de muestras, comparándose posteriormente con la composición mineralógica, obtenida por difracción de rayos X. El grupo I es el que presenta mayor concentración de esmectitas, dando importantes rasgos de absorción a 1.9 μm en el espectro del IR cercano. Los grupos II y III, en general, presentan menor contenido en esmectitas, aumentando su concentración en tectosilicatos, principalmente cuarzo, lo que se refleja en la respuesta espectral, dando menor profundidad a 1.9 μm , a la vez que una mayor reflectancia global. Son muestras tomadas en los sedimentos fluviales terciarios y terrazas cuaternarias, cuyas litologías corresponden a conglomerados, gravas, arenas y limos arcillosos. Dentro del grupo I cabe destacar la presencia de tres muestras recogidas sobre formaciones sedimentarias terciarias, localizadas al noroeste de la ciudad de Salamanca, que han sufrido procesos de alteración ligados a la actividad edáfica. Como resultado de la argilización de feldespatos, se produce la neoformación de minerales arcillosos, fundamentalmente esmectitas, lo que se aprecia tanto en la composición mineral de las tres muestras como en la gran intensidad que producen sus rasgos de absorción a 1.9 μm .

Los grupos IV, V y VI difieren significativamente de los anteriores, tanto en su respuesta espectral como en la composición mineralógica que presentan. Los grupos IV y V corresponden a muestras recogidas en el zócalo Paleozoico. Los espectros obtenidos del grupo IV presentan una reflectancia global bastante baja, debido al déficit de cuarzo, en contraposición con una proporción de filosilicatos alta (clorita, illita y esmectita). El grupo V lo compone una sola muestra, en la que nos encontramos un espectro con poca profundidad en el rasgo de absorción a 1.9 μm , y un doble rasgo en 2.2 y 2.4 μm , característico de clorita e illita. Esto se corresponde con la composición mineralógica que presentan, compuesta básicamente por la asociación de clorita-illita, arcillas heredadas, y con un alto contenido también en feldespato, que no ha sufrido alteración. El grupo VI pertenece a la muestra recogida en la zona de alteración caolinítica y presenta un espectro típico de caolinita pura, con una reflectancia global elevada, consecuencia de la alta proporción de cuarzo. También se aprecia la existencia de óxidos de hierro en su composición en el rasgo de absorción cercano a 0.6 μm .

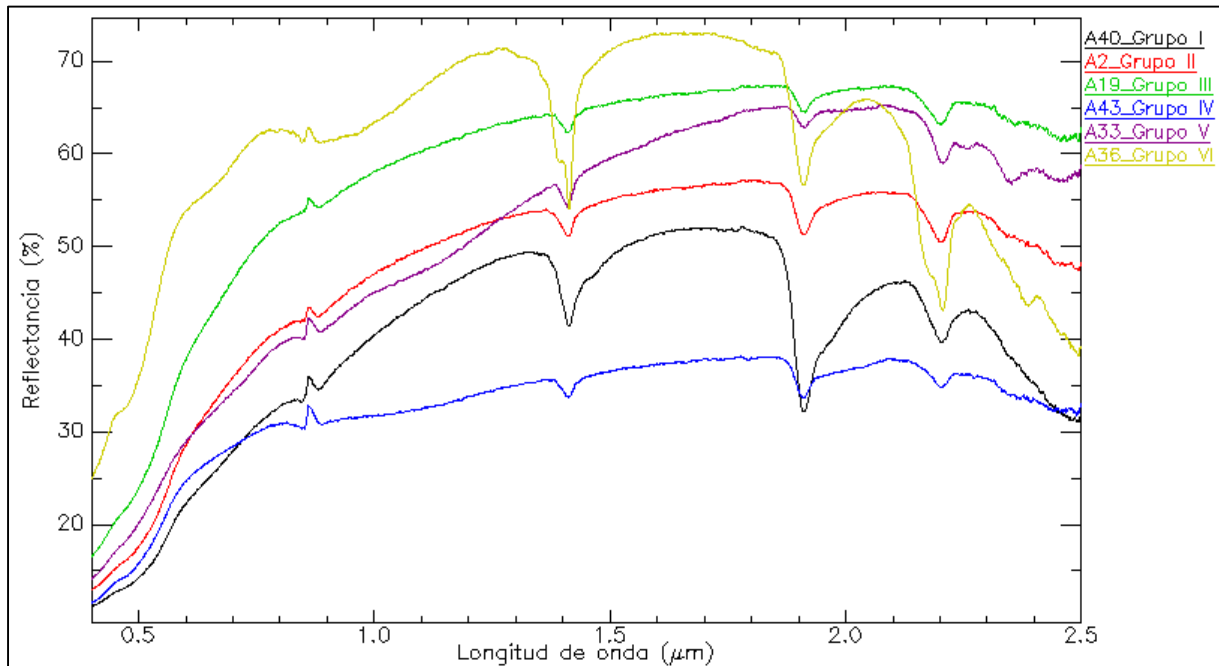


Figura.- Medidas espectrales de diferentes muestras representativas del grupo al que pertenecen.

A40. Litoarcosas, litoarenitas y fangos A2. Gravas, arenas y arcillas rojas (Terrazas)
A19. Gravas y arenas (Terrazas) A43. Pizarras y limolitas A33. Pizarras cloríticas
A36. Conglomerados y areniscas cementados por hierro con matriz caolinítica

Los seis grupos identificados corresponden a materiales con una asociación mineral y una edad geológica específica. Los grupos I, II y III, constituidos por materiales terciarios y cuaternarios, difieren significativamente en su respuesta espectral de los grupos IV y V, formado por muestras del zócalo Paleozoico, y todos se diferencian a su vez del grupo VI, de edad Cretácica. Estos resultados permiten constatar la distinción de rasgos composicionales específicos en muestras de mezclas minerales, especialmente pertenecientes a minerales de arcilla, permitiendo *a priori* la posibilidad de su exploración y cartografía a través de técnicas de teledetección, tanto espacial como aerotransportada.

Financiación del MINECO mediante el proyecto CGL2012-35475.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SODIUM ALGINATE-CLAY NANOCOMPOSITEN. Belhouchat ^{1,3}, H. Zaghoulane-Boudiaf ¹, C. Aguzzi ³ y C. Viseras Iborra ^{2,3}¹ *Laboratory of Chemical Engineering Processes (LCEP), Department of Chemical Engineering, Faculty of Technology, University Ferhat ABBAS Sétif-1-, 19000 Sétif, Algeria*² *Andalusian Institute of Earth Sciences, CSIC-University of Granada, Avda. de Las Palmeras 4, 18100 Armilla (Granada), Spain*³ *Department of Pharmacy and Pharmaceutical Technology, School of Pharmacy, University of Granada, Campus of Cartuja, 18071 s/n, Granada, Spain*

Recently, there is a potential of some natural and modified clays to be dispersed as nanometer-size unit particles in a polymer phase, forming nanocomposite materials with superior properties to be used in several areas like adsorption and pharmacy [1,2]. Modification of the clay by exchanging interlayer inorganic cations (e.g. Na⁺, K⁺, Ca²⁺) with organic cations, such as quaternary alkylammonium, changes their properties from hydrophilic to hydrophobic and organophilic. It also increases the basal spacing of the layers [3]. Acid treatment of the clay retains the layered morphology and improves the adsorption properties by increasing the number of active sites, which means the rise of cation exchange capacity (CEC), chemical and mineralogical characteristics of the clay [4].

Sodium alginate is a natural linear polysaccharide extracted from seaweeds. It is a biopolymer, biocompatible, biodegradable, easily produced. It has also been extensively studied for its ability to form gels in the presence of divalent cations. It is one of the main encapsulating compounds which are widely used in the pharmaceutical field [5]. In general, the structures of polymer/clay nanocomposites are classified according to the levels of intercalation and exfoliation of polymer chains into the clay galleries. Depending on the nature and properties of the clay and polymer, as well as on the methodology for preparing the nanocomposite, different composite structures can be obtained [6, 7].

In this context, the present work introduces a study on the development and characterization of a new nanocomposite based on sodium alginate (SA) and organo-activated bentonite (OAB). Organo-activated bentonite was prepared from a West Algerian bentonite (Maghnia deposit) supplied by ENOF (Entreprise Nationale des Substances Utiles et des Produits Non Ferreux, Algeria) according to previous reported methods [3,8]. The nanocomposite was prepared by interaction between sodium alginate and organo-activated bentonite in different reports of AOB. It was crosslinked with calcium chloride to obtain homogeneous beads. The result was then filtered, washed and dried in the air.

The samples were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) for chemical modifications and X-ray diffraction (XRD) for crystallographic analysis. Chemical composition and the thermal stability of the material were characterized by Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC).

- [1] Benhouria, A., Islam, M. A., Zaghoulane-Boudiaf, H., Boutahala, M., Hameed, B.H. (2015). Chemical Engineering Journal, 270, 621–30.
- [2] Aguzzi, C., Sandri, G., Viseras, C., Bonferoni, M. C., Cerezo, P., Rossi, S., et al. (2014). Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 113, 152–157.
- [3] Zaghoulane-Boudiaf, H., Boutahala, M. (2011). International Journal of Mineral Processing, 100, 72–78.
- [4] Komadel, P., Madejová, J. (2006) Chapter 7.1: acid activation of clay minerals. Developed Clay Science, 1, 263–287.
- [5] Obeid, L., El Kolli, N., Dali, N., Talbot, D., Abramson, S., Welschbillig, M., Cabuil, V., Bee, A. (2014). Journal of Colloid and Interface Science, 432, 182–189.
- [6] Giuseppina, S., Bonferoni, M. C., Ferraria, F., Rossia, S., Aguzzi, C., Moria, M., Grisolia, P., Cerezob, P., Tencia, M., Viseras, C., Caramella, C. (2014) Carbohydrate Polymers, 102, 970– 977.
- [7] Wang, X., Du, Y., Luo, J. (2008). Nanotechnology, 19, 065707.
- [8] Zaghoulane-Boudiaf, H., Boutahala, M. (2011). Chemical Engineering Journal, 170, 120–126.

FILOSILICATOS COMO NANOMATERIAL PARA LA LIBERACIÓN CONTROLADA DE PRAZIQUANTEL. MODELADO MOLECULAR Y PROPIEDADES ESPECTROSCÓPICAS.

A. Borrego-Sánchez ^{1,2}, C. Viseras ^{1,2}, C. Aguzzi ², P. Cerezo ² y C. I. Sainz-Díaz ¹

¹ Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC-Universidad de Granada. Av. de las Palmeras 4, 18100 Armilla, Granada

² Facultad de Farmacia. Universidad de Granada. Campus de Cartuja, 18011 Granada

Las esmectitas son un grupo de minerales de la arcilla laminares y con un espacio interlaminar nanométrico. Sus propiedades de elevada absorción, capacidad de intercambio catiónico y capacidad de hinchamiento les proporcionan ser materiales nanoestructurados peculiares. Estos sólidos pueden adsorber y liberar moléculas orgánicas en condiciones controladas, siendo buenos candidatos para la liberación controlada de fármacos (Aguzzi et al., 2007). El praziquantel (PZQ), (RS)-2-(ciclohexilcarbonil)-1,2,3,6,7,11b-hexahidro-4H-pirazino-[2,1a]-isoquinolin-4-ona, es el fármaco de elección en el tratamiento de la esquistosomiasis, una enfermedad parasitaria ampliamente extendida en todo el mundo, principalmente en las zonas tropicales y subtropicales. Se estima que la esquistosomiasis afecta a más de 200 millones de personas en todo el mundo, de un total de 783 millones en riesgo. La población afectada incluye 24 millones de niños en edad preescolar y 65 millones niños en edad escolar, en riesgo de un total de 72 millones y 200 millones, respectivamente. Se trata de la segunda enfermedad más prevalente en niños africanos, después de la malaria. Por tanto, se hace necesario buscar nuevas formas de aplicación de dicho fármaco para aumentar su eficacia y minimizar efectos adversos de resistencias y efectos secundarios. En la actualidad, la preparación de praziquantel es una mezcla racémica, en la que sólo el enantiómero levógiro posee actividad antihelmíntica (Meyer et al., 2009). De todo ello, se hace interesante conocer más profundamente sus propiedades espectroscópicas y físico-químicas y la posibilidad de acceso de dicho fármaco al espacio interlaminar de filosilicatos. Por ello, se ha realizado un estudio teórico-experimental de praziquantel relacionado con la estabilidad de sus formas cristalinas, enantiómeras y racémicas, y las propiedades cristalográficas y espectroscópicas mediante cálculos atomísticos basados en potenciales interatómicos empíricos y métodos mecano-cuánticos.

Se han reproducido los valores experimentales de los principales parámetros geométricos de la estructura molecular y cristalina de los enantiómeros y del cristal racémico (Figura 1). Del análisis conformacional realizado se concluye que el anillo de ciclohexilo está desviado del plano del grupo aromático en todos los sistemas cristalinos del PZQ formando ambos planos un ángulo de 45-80°. Así mismo los grupos carbonilos tienden a estar dentro de un mismo plano, siendo posible dos conformeros que se encuentran también en las formas cristalinas del PZQ. En los cristales de los enantiómeros en forma de hemihidrato, los carbonilos están orientados a direcciones opuestas, mientras que en el cristal racémico ambos grupos están dirigidos hacia direcciones similares.

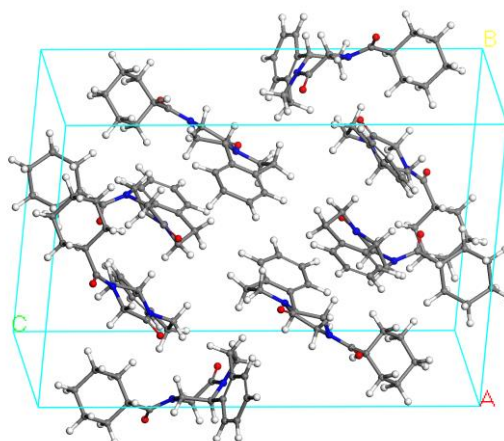


Figura 1. Estructura cristalina del cristal racémico del PZQ, reproducida mediante cálculos atomísticos.

Se han encontrado significativas diferencias en las interacciones intermoleculares de las estructuras cristalinas del PZQ. En los cristales de los enantiómeros puros como hemihidrato, las moléculas de

agua forman fuertes puentes de hidrógeno con uno de los grupos carbonilos, mientras que en el cristal racémico, donde no hay agua, los grupos carbonilo se aproximan a los átomos de H vecinos por interacciones electrostáticas.

Asimismo, se han reproducido las frecuencias de los espectros de infrarrojo del PZQ, lo que ha permitido asignar nuevas bandas observadas en el espectro que no habían sido identificadas experimentalmente en estudios previos, tales como, las bandas de vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$ correspondientes a los grupos carbonilos del praziquantel. Dichas bandas aparecen a distinta frecuencia dependiendo del entorno local de cada grupo y las interacciones intermoleculares donde intervienen dichos grupos y, por tanto, su estudio a nivel atómico facilita la identificación y asignación de dichas bandas en el espectro IR del PZQ.

Se ha estudiado la adsorción de la molécula de praziquantel en la interlámina de la montmorillonita, mediante cálculos basados en mecánica clásica con el campo de fuerzas CVFFH (Martos Villa et al., 2014). Después de optimizar la estructura cristalina de una montmorillonita de baja carga con sólo substitución octaédrica, se ha introducido la molécula de PZQ y se ha optimizado a volumen variable obteniendo un complejo de adsorción con un espaciado $d(001) = 13.9 \text{ \AA}$ (Figura 2). La molécula de PZQ adopta una conformación más aplanada y forma un complejo de coordinación entre el oxígeno del grupo carbonilo y el catión Na^+ . La molécula se estabiliza por las interacciones electrostáticas de los átomos de H con los oxígenos basales de la capa tetraédrica de la superficie mineral.

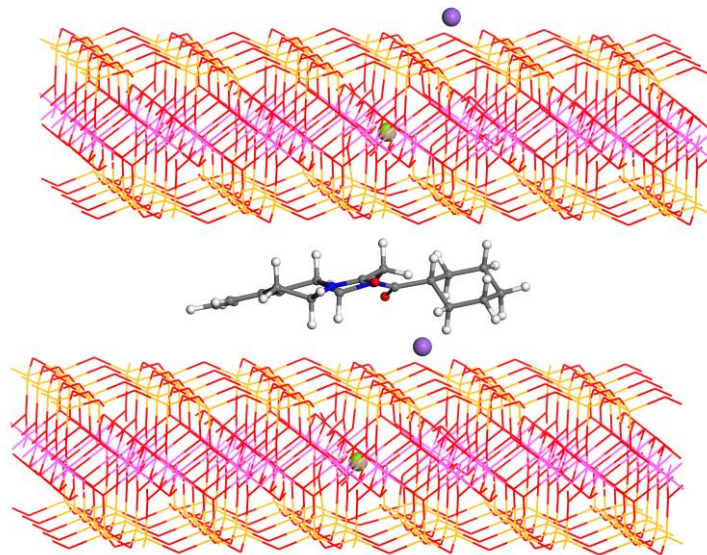


Figura 2. Adsorción de praziquantel en la interlámina de montmorillonita.

C. Aguzzi, P. Cerezo, C. Viseras, C. Caramella, 2007. Use of clays as drug delivery systems: possibilities and limitations. *Applied Clay Science*, 36, 22-36.

R. Martos-Villa, S. Guggenheim, M.P. Mata, C.I. Sainz-Díaz*, F. Nieto, 2014. Interaction of methane hydrate complexes with smectites: Experimental results compared to molecular models. *American Mineralogist*, 99, 401-414.

T. Meyer, H. Sekljic, S. Fuchs, H. Bothe, D. Schollmeyer, C. Miculka, 2009. Taste, a new incentive to switch to (R)-praziquantel in schistosomiasis treatment. *PLOS*, 3, 357.

REDUCTION OF CO₂ DIFFUSE EMISSIONS FROM THE TRADITIONAL CERAMIC INDUSTRY BY THE ADDITION OF NON-CONTAMINATING RAW MATERIAL

P. Campos, I. González, C. Barba-Brioso, A. Romero y E. Galán

Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Facultad de Química. Universidad de Sevilla. 41012 Seville. Spain

The fabrication of ceramics can produce exhaust gases and dangerous vapours which may contain metals or toxic substances. CO₂, fluorine, chlorine and sulphur are some of these problematic gases. Consequently, in highly industrialized areas the effects can be very harmful.

The European ceramics industry is highly committed to achieving the targets set by the European Climate Change policies. There have been developed specific programs such as the Kyoto Protocol in order to cope with the greenhouse gases. Thus, emissions of CO₂ emitted by each sector are limited.

In this research, new formulations are proposed based on the addition of Al-shale to raw materials rich in carbonates. The first are Paleozoic materials from southwest Spain. The latter are Neogene materials from the Guadalquivir basin (southern Spain), which emit large amounts of CO₂ (González et al., 2011). The purpose was to obtain products of high value by making mixtures that reduce the emissions of greenhouse gases. The new formulations have been prepared on the basis of the chemical-mineralogical knowledge of raw materials.

The determinations of CO₂, F, Cl and S were made in the raw materials and mixtures fired at different temperatures. The carbonate content was measured by a Bernard calcimeter, following UNE 103-200-93 modified by the addition of FeCl₂·4H₂O to HCl to prevent interference between organic materials and inorganic carbonates (Allison & Moodie, 1965).

The content of organic matter was determined in selected samples of shale by the method of Walkley-Black (1934). The method has a detection limit of approximately 0.10% in homogeneous materials, and it is generally reproducible with errors as low as 8%. The determinations were made in triplicate to obtain the mean value.

F and Cl were determined by X-ray fluorescence (XRF) in samples prepared in pressed powder pearls (12 g sample / wax 3 g), and S was determined by preparation of glass disks (0.8 g sample / 7.2 g of lithium metaborate / lithium tetraborate in proportions of 34–66%). Emission values have been obtained by differences among emissions at different temperatures.

The chemical composition of the new formulations was carried out by XRF in an AXIOS equipment, at the I+D+I laboratories of Seville University (CITIUS). The mineralogical characterization of the new formulations and the fired products were performed by X-ray diffraction (XRD) with a Bruker D8 Advance instrument (using Cu-K α radiation and nickel filter, with 40 kV and 20 mA). The quantitative composition was carried out following the procedure of Schultz (1964) for the whole samples, and those of Galán & Martín-Vivaldi (1973) and Martín-Pozas (1978) for the orientated aggregates, which is similar to the Reference Intensity Ratio method (RIR). The relative error of the method is $\pm 5\%$.

According to the mineralogical composition, and CO₂, F, Cl and S contents, new formulations were made with different percentages of Al-shale and marls. These mixtures were fired at 650, 750, 850, 950 and 1050 °C. The resulting pieces were also characterized by scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

Raw materials. The total CO₂ in the marls can reach up 18%. However, selected Al-shale samples have less than 1% CO₂ derived from carbonates, and the content of CO₂ from organic matter is less than 2.4%. Thus, the CO₂ emissions of inorganic carbon are not important in the overall assessment. Regarding the fluorine content, it is high in some Al-shale samples. Chlorine is below the detection limit in most of the samples studied, and sulphur only is important in samples with alunite.

Criteria for preparation of new ceramic formulation: The materials were selected according to their mineralogical composition (high content of kaolinite) in order to improve the quality of the new products. In addition new formulations should have contents below 15% carbonates, this implies that

emissions can be less than 10%, even when the firing temperature is above 950 °C (González et al., 2011). Some samples were discarded due to its high content of alunite, which could involve problems of efflorescence in the final product. Given the contents of CO₂, F, Cl and S in raw materials, and possible emissions during firing processes, three samples were selected to prepare new formulations.

Because the main objective of this study is the reduction in CO₂ emissions from carbonates in the marl, a minimum ratio of 30% of Al-shale was considered appropriate for the mixture. Nevertheless, another mixture of 50-50% was also used tested to know the differences between both formulations. Economic criteria can also be assessed for the decision of the proportions in the mixtures. Thus, mixtures of more than 50% Al-shale are not recommended, due to the high cost associated with transportation from the quarry to the industrial centres.

CO₂ emissions. All mixtures performed with shale significantly reduced the rate of CO₂ emissions. When the mixture included 30% shale, there was a reduction of up to 40% CO₂ at a firing temperature of 850 °C. By increasing the proportion to 50% shale, the emission reduction was more pronounced, up to 65%. At 950 °C, emissions reductions of 30% and 60% can be achieved by using mixtures of 30% and 50% Al-shale, respectively.

The selected mixtures reduce CO₂ emissions of ceramic products compared with those produced by traditional carbonate raw materials.

The use of Al-shale over other additives (e.g., wollastonite) is recommended because a similar emission reduction is achieved and the market price is much lower.

The ceramic products obtained from the new formulations present greater added value, and furthermore, they are adapted to the objectives set by the European Climate Change policies, as improving environmental quality is a priority of the EU.

In addition to the profits obtained by reducing CO₂ emissions, the enhancement of currently abandoned quarries is achieved, which will yield an economic boost to these areas.

The analysis of this research were performed in facilities of the I+D Services of Seville University (CITIUS). The authors would like to acknowledge the Research Group "Applied Mineralogy" (RNM 135) the financial support of this investigation.

Allison, L.E.; Moodie C.D. 1965. Carbonate. In: C.A. Black; D.D. Evans; J.L. White; I.E. Ensminger and F.E. Clark (Eds). Methods of soil Analysis. American Society of Agronomy. Part 2. Agronomy 9. American Society of Agronomy. Madison, Wisconsin. 1379-1396.

Galán, E., Martín Vivaldi, J.L. 1973. Caolines españoles. Geología, mineralogía y génesis. Parte 1. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 12, 79-89.

González, I., Galán, E., Miras, A., Vázquez, M.A. 2011. CO₂ emissions derived from raw materials used in brick factories. Applications to Andalusia (Southern Spain). Applied Clay Science 52, 193–198.

Martín Pozas, J.M. 1975. Análisis cuantitativo de fases cristalinas por DRX. En: J.A. Saja, Ed. Difracción por muestras policristalinas. Método de Debye-Scherrer. ICE. Universidad de Valladolid. pp. 77-98

Schultz, L.G., 1964. Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 391-C, p. 39.

Walkley, A. Armstrong Black, I. 1934. An examination of the Degtjareff Method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. Soil Science. 37, 29-38.

RETENTION OF ISONIAZID BY HALLOYSITE NANOTUBES. STUDY OF THE ADSORPTION EQUILIBRIUM

E. Carazo ¹, C. Aguzzi ¹, P. Cerezo ¹, C. Valenzuela-Calahorra ² y C. Viseras ^{1,3}

¹ Department of Pharmacy and Pharmaceutical Technology, School of Pharmacy, University of Granada, Campus of Cartuja, 18071 s/n, Granada, Spain, +34-958-249551

² Department of Inorganic Chemistry, School of Pharmacy, University of Granada, Campus of Cartuja, 18071 s/n, Granada, Spain,

³ Andalusian Institute of Earth Sciences, CSIC-University of Granada, Avda. de Las Palmeras 4, 18100, Armilla (Granada), Spain.

Tuberculosis (TB) is an infectious disease caused by the bacillus *Mycobacterium tuberculosis*. It typically affects the lungs (pulmonary TB) but can affect other sites as well (extrapulmonary TB). TB ranks as the second leading cause of death from an infectious disease worldwide, particularly in developing countries, after the human immunodeficiency virus (HIV). The currently recommended treatment for new cases of TB is a six-month regimen of four first-line drugs: isoniazid, rifampicin, ethambutol and pyrazinamide [1]. However, in developing nations, adherence to long-term therapies is only 50% and medical supervision is usually not available to oversee daily oral dosing. Thus the development of prolonged release systems able to reduce the frequency of drug administration is vitally important [2]. Halloysite mineral nanotubes have been proposed as natural carriers to reduce the dissolution rate of several drugs [3-7]. From equilibrium isotherms information concerning retention capacity, energy distribution of the sorbent surface active sites, kinetic equilibrium constant and thermodynamic functions of the adsorption process may be obtained [8]. In this work, the equilibrium adsorption isotherms between halloysite and isoniazid were investigated, as a necessary study prior to the preparation of prolonged release systems.

a) Isoniazid (INH) was purchased from Sigma Aldrich (Spain). **b)** Halloysite nanotubes of pharmaceutical grade (HLNT) were purchased from Sigma Aldrich (Spain).

Experimental adsorption equilibrium data were obtained as follows: a known amount of HLNT (0,1 g) and 20 ml of INH aqueous solutions with initial concentration (C_0) ranging from 0.05 to 0.5 M were placed in Pyrex™ glass 25 ml flasks. The solid phase and the solution were kept in contact and shaken in a thermostated bath (150 rpm) at different temperatures (30, 35, 40± 0.1 °C) for one week. Contact time was long enough to ensure that equilibrium was reached between INH adsorbed and INH in solution. After shaking, the solutions were centrifuged and the equilibrium concentration of the drug in the supernatant liquid was determined by UV spectroscopy (UV-Vis spectrophotometer Lambda 25, Perkin Elmer, S) at 262 nm. The difference between the initial (C_0) and equilibrium (C_{eq}) concentration was assumed to be due to adsorption and the amount of INH retained per gram of adsorbent was calculated.

The adsorption isotherms of INH in aqueous solution by the nanotubes at different temperatures have been plotted as n^s (retained amount of INH, in mol g⁻¹ of solid sorbent) versus C_{eq} (mol/L) in Fig 1. The experimental isotherms may fit the following equation:

$$\theta = \frac{n^s}{n_m^s} = \sum_{i=1}^{i=j} \frac{K_i C_i^n}{1 + K_i C_i^n} + K_f C^m \quad \text{Eq (1)}$$

where, θ = fraction of surface active sites in the sorbent occupied by the sorbate, n^s = moles of sorbate adsorbed per gram of sorbent, n_m^s = monolayer retention capacity, C_i = equilibrium concentration, K_i = kinetic equilibrium constant, K_f = kinetic precipitation constant, n = partial order of the process respect to the concentration (C) and m = constant and the parameters obtained are summarised in Table 1.

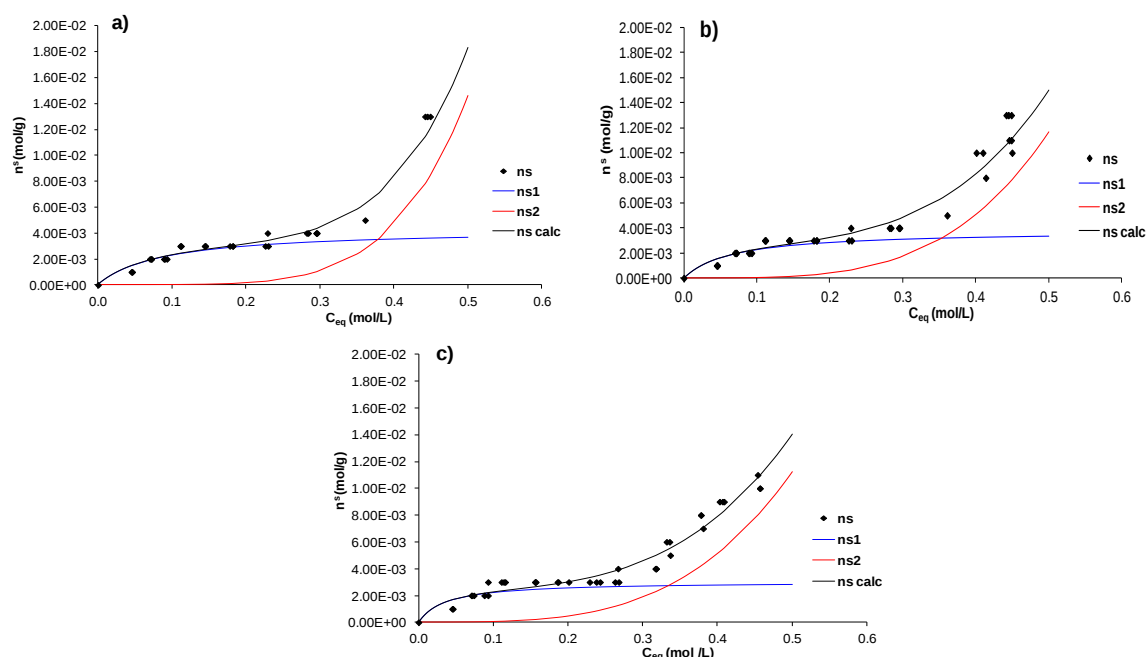


Figura 1. Equilibrium isotherms of INH by HLNT at different temperatures a) 30°C; b) 35°C; c) 40°C (ns: experimental data; ns1: adsorption calculated; ns2: precipitation calculated; ns calc: entire process calculated)

Table 1: Fitting parameters of Eq (1) for the retention of INH by HLNT at different temperatures.

T (°C)	n^s (mol/g)	K_i	K_f	constant	r^2
30	4.340E-03	11.271	0.508	5.116	0.958
35	3.790E-03	15.001	0.155	3.732	0.943
40	3.013E-03	27.575	0.128	3.513	0.950

Equilibrium isotherms seem to fit two simple processes: adsorption on the activated sites and precipitation of the sorbate on the sorbent surface. The isoniazid retention capacity of the nanotubes, in the region of 10^{-3} mol/g, decreases with increasing temperature, which may suggest an exothermic adsorption process. The apparent adsorption constant increases with increasing temperatures, which is typical of an endothermic process. The calculation of the apparent values of the differential adsorption enthalpy, ΔH , (kJ mol^{-1}) and the differential adsorption entropy, ΔS , ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$). $\Delta H=7.040\text{E}+01 \text{ kJ/mol}$; $\Delta S=2.519\text{E}-01 \text{ kJ/mol}$) allows us to confirm that the formation of the activated complex fits to an endothermic and endoentropic process. The fact of being endothermic might be explained due to the necessity of the drug molecules of getting released of the solvent molecules before being adsorbed. On the other hand, the positive value of entropy make sense to the decrease of freedom suffered by the solvent molecules which start the process in the liquid state and finish it adsorbed on a solid in which the freedom degree is smaller.

On the basis of these results, development of delivery systems based on HLNT/INH interaction seems a promising approach.

This study was supported by the Andalusian group CTS-946 and by the Ministry of Education, Culture and Sport of Spain (Predoctoral Grant FPU 13).

1] WHO Global Tuberculosis Report, 2014. **[2]** Traverso, G., Langer, R. *Nature* 519, 2015. **[3]** Veerabadran, N.G., Mongayt, D., Torchilin, V., Price, R.R., Lvov, Y.M. *Macromol. Rapid Commun.*, 30 (2) (2009), 99–103 **[4]** Viseras, M.T., Aguzzi, C., Cerezo, P., Cultrone, G., Viseras, C.J. *Microencapsul.*, 26 (3) (2009), 279–286. **[5]** Abdullayev, F., Lvov, Y. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 11 (11) (2011), 10007–10026. **[6]** Aguzzi, C., Viseras, C., Cerezo, P., Salcedo, I., Sánchez-Espejo, R., Valenzuela, C. *Colloids Surf. B*, 105 (2013), 75–80. **[7]** Tan, D., Yuan, P., Annabi-Bergaya, F. *Microporous Mesoporous Mater.*, 179 (2013), 89–98. **[8]** Viseras, M.T., Aguzzi, C., Cerezo, P., Viseras, C., Valenzuela, C. *Microporous Mesoporous Mater.*, 108 (1-3) (2008), 112–116.

ENSAYO DE ARCILLAS MODIFICADAS CON MATERIA ORGÁNICA SOLUBLE PARA LA ELIMINACIÓN DE Cu y Zn

E. Durán, B. Gámiz, L. Cox y M.C. Hermosín,

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS), CSIC, Avda Reina Mercedes 10, 41012 Sevilla

La contaminación por metales pesados es un tema de gran preocupación. Entre las diversas actividades que contribuyen a aumentar la presencia de metales pesados en el medio ambiente, se encuentra la agricultura. Por ejemplo, el uso de fertilizantes de tipo fosforados y algunos fungicidas incrementan la aparición Cu y Zn en aguas de zonas agrícolas e incluso residuales de la industria agroalimentaria. La eliminación de metales pesados mediante el uso de minerales de la arcilla tipo montmorillonita ha sido objeto de numerosos trabajos (Barbier et al., 2000) dada su alta capacidad de adsorción principalmente asociada a su capacidad de intercambio catiónico (CIC), fácil accesibilidad de su interlámina y a la presencia de grupos hidroxilos de los bordes de ruptura de la capa octaédrica.

La materia orgánica soluble (MOS) procedente de suelos, sedimentos o residuos puede formar ciertos enlaces de coordinación con los metales pesados (MP) debido a la abundancia de grupos funcionales y unidades aromáticas que la componen, de forma que asociados en disolución, incrementan su movilidad o asociados en superficie pueden aumentar la adsorción, por el contrario, si compiten por separado por el mismo sitio del adsorbente puede disminuir su adsorción (Babel et al 2003). Con esta hipótesis se plantea este trabajo, con el fin de estudiar el efecto de competencia o coadsorción, que dos tipos de MOS, primeramente asociadas a una esmectita, ejercen sobre la capacidad de adsorción para Cu^{2+} y Zn^{2+} . Previamente se había determinado la adsorción de las MOSs, provenientes de residuos agroalimentarios, sobre diversas esmectitas, eligiéndose las que presentaban mayor capacidad para asociar MOS en su superficie, en la búsqueda de adsorbentes de bajo coste (Hermosín et al., 2014).

La montmorillonita de Wyoming (SW_{y-2}) (CIC = 76 meq/g) fue seleccionada para ser modificada con materia orgánica soluble. Para su modificación, previamente la SW_{y-2} fue saturada en Na^+ con NaCl 1 M (SwNa) y posteriormente con una disolución de FeCl_3 de concentración 1 M (SwFe). El alperujo utilizado provino de una almazara de la localidad de Morón de la Frontera. La SW_{y-2} saturada con Fe^{3+} (SwFe) se modificó con fertiormont líquido diluido y la materia orgánica soluble (MOS) de alperujo. La MOS de alperujo fue extraída por agitación durante 24 h de 2.5 gramos de alperujo con 100 ml de agua desionizada. Los adsorbentes arcilla-MOS se prepararon agitando 9.75 g de SwFe con 75 ml de disoluciones con concentración de carbono orgánico soluble de 125 g/ml y 26.8 g/ml para fertiormont líquido (SwFeFer) y alperujo (SeFeAlp), respectivamente. La adsorción de Cu^{2+} y Zn^{2+} se realizó mediante agitación de 20 mg de adsorbente con 8 mL de disoluciones de los metales a dos concentraciones diferentes (0.05 mM y 0.3 mM) a pH 3. Las concentraciones de Cu^{2+} y Zn^{2+} en disolución se determinaron por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

La Tabla 1 resume algunas características de los adsorbentes preparados. La variación del espaciado interlaminar (d_{001}) a temperatura ambiente y de la superficie específica (S_{BET}) indican que una gran parte de la MOS se encuentra asociada a la superficie externa de las esmectitas y esta cantidad es mucho mayor en el caso del Fertiormont líquido que en el alperujo. Al calentar a 200 °C, el valor de d_{001} disminuye para el caso de las arcillas sin tratar con MOS por pérdida de agua de hidratación, lo cual no ocurre para SwFeFer corroborando la presencia de MOS asociada a la arcilla. Para el caso de SwFeAlp existe una ligera disminución indicando que la asociación de MOS a SwFe fue más débil, probablemente influenciado por el menor contenido en C de esta muestra.

Tabla 1: Algunas características de los adsorbentes utilizados.

Adsorbente	% Carbono total	Superficie BET (m^2/g)	d_{001} (nm)	d_{001} (nm) 200°C
SwNa	0.4	37.42	1.40	1.00
SwFe	0.5	26.32	1.46	1.02
SwFeFer	11.9	1.16	1.48	1.38
SwFeAlp	1.6	8.96	1.38	1.09

Por otra parte los resultados de la adsorción de Cu^{2+} y Zn^{2+} tanto en las arcillas originales como en los adsorbentes preparados con las MOSs ensayadas se muestran en la Figura 1.

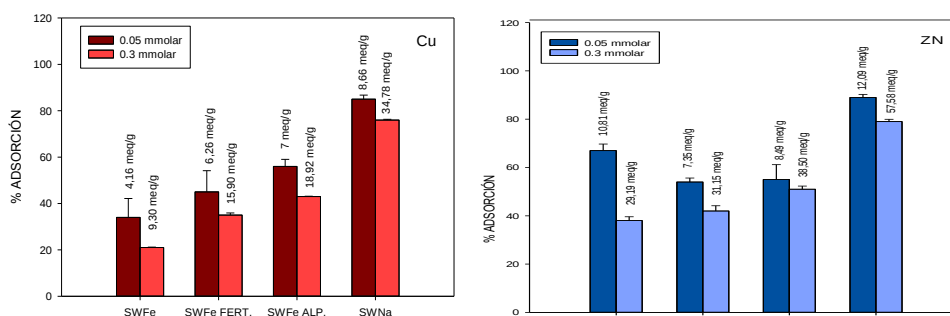


Figura 1: Porcentaje de adsorción (%) y concentración (meq/ g) de Cu^{2+} y Zn^{2+} adsorbidos en las arcillas modificadas.

SWy-2 saturada en Na^+ fue más efectiva para la adsorción de Cu^{2+} y Zn^{2+} , que la arcilla modificada con Fe^{3+} , aproximadamente se compensó un 35% y 60% de la CIC para el Cu^{2+} y Zn^{2+} , respectivamente, debido a la facilidad de los cationes Na^+ para ser intercambiados en comparación al Fe^{3+} (Boyd. et al.). La incorporación de materia orgánica en la SWFeAlp originó un ligero aumento en la adsorción de los metales con respecto a la SWFe, especialmente para el caso del Cu^{2+} para ambas concentraciones, siendo menor para la SwFeFer. Asimismo, se observó la influencia de la concentración inicial de metal, de tal forma que a mayor concentración (0.3 mM) la MOS procedente de alperujo incrementó la adsorción respecto a SWFe.

La asociación de las MOSs a la SWFe produjo una disminución de la capacidad de adsorción hacia ambos metales con respecto a SwNa, como consecuencia de su asociación parcial a los espacios interlaminares y al bloqueo de la superficie externa, existiendo una mayor pérdida de centros de adsorción que los nuevos aportados por la MOS. SWFeAlp mejoró la adsorción especialmente para el Cu^{2+} , que formará más fácilmente complejos con este tipo de MOS. SwFeFer no mejoró de forma significativa la adsorción de los metales Cu^{2+} y Zn^{2+} . Estos resultados pueden ser significativos en el comportamiento de estos adsorbentes como posibles materiales en rellenos de bajo coste para filtros.

Este trabajo ha sido financiado con los proyectos de la Junta de Andalucía (P11-AGR-7400) y RECUPERA 2020 (MCINN-CSIC). E. Durán agradece la concesión de la Beca Predoctoral FPI asociada (P11-AGR-7400). A Fertiormont y a Spuny Morón por el material suministrado.

Babel S., Kurniawam T.A. 2003. Low cost adsorbents for heavy metals uptaken from contaminated water: review. J. Hazard. Mat. B97,219-2243.

Barbier, F.; Duc, G.; Petit-Ramel, M.J.Coll. 2000. Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface. Colloid surface a. 166,153-159.

Boyd S. A., Jhonston C.T., Laird D. A., Teppen B. J., Li H. 2011 Comprehensive study of organic contaminant adsorption by clays: methodologies, mechanisms and environmental implications. Biophysico-Chemical Processes of Anthropogenic Organic Compounds in Environmental Systems.eds. B. Xing, N. Senesi, y P. Ming.

Hermosín M.C., Real M., Cornejo J., Cox L., Celis R., 2014. Ensayos preliminares para el empleo de arcillas como material filtrante de aguas contaminadas con pesticidas del olivar MacIa nº18 ,70-72.

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE ORGANO-HIDROTALCITA A UN SUELO AGRÍCOLA EN EL COMPORTAMIENTO DE LOS FUNGICIDAS TEBUCONAZOL Y METALAXIL BAJO CONDICIONES REALES DE CAMPO

B. Gámiz, R. López-Cabeza, G. Facenda, P. Velarde, M.C. Hermosín, L. Cox y R. Celis

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS), CSIC, Avda Reina Mercedes 10, 41012 Sevilla

Existen numerosos trabajos que abordan las aplicaciones de arcillas naturales, inalteradas o modificadas, como adsorbentes de pesticidas para la depuración de aguas e incluso para actuar como soportes en formulaciones de liberación lenta del pesticida o como barreras inmovilizantes en suelos (Cornejo et al., 2008). La mayoría de estos estudios se han realizado bajo condiciones controladas en el laboratorio y usando minerales de la arcilla naturales del grupo de las esmectitas. En los últimos años, ha aumentado el interés por explotar las propiedades adsorbentes de los hidróxidos dobles laminares (HDLs), también conocidos como hidrotalcitas (HTs) o arcillas aniónicas, cuyas características estructurales guardan cierta relación con las de las esmectitas (Cornejo et al., 2008). Los LDHs consisten en láminas del tipo brucita de un metal divalente con sustituciones isomórficas que proporcionan a las láminas una carga permanente positiva y que es compensada con aniones intercambiables que se sitúan en el espacio interlaminar. Aunque los resultados obtenidos hasta ahora ponen de manifiesto la elevada capacidad de adsorción de los LDHs para muchos pesticidas y la versatilidad que les confiere la posibilidad de modificarlos mediante la intercalación de aniones orgánicos en el espacio interlaminar (Celis et al., 2014), su utilidad como enmendantes para aumentar la capacidad de adsorción de los suelos bajo condiciones ambientales reales aún no ha sido evaluada.

En este trabajo se ha modificado una hidrotalcita comercial de Mg y Al con aniones oleato y, tras confirmar su elevada capacidad de adsorción para los fungicidas tebuconazol y metalaxil, se ha evaluado su utilidad para reducir la movilidad de los fungicidas en parcelas experimentales y condiciones reales de campo. Concretamente, se ha pretendido confirmar, a nivel de campo, los posibles beneficios de la adición de la organo-hidrotalcita para aumentar el tiempo de residencia de los fungicidas en la capa superficial del suelo, donde ha de ejercer su acción, y atenuar la movilidad de los fungicidas bajo condiciones reales.

El estudio se realizó en un suelo de olivar de la finca experimental La Hampa, que el IRNAS (CSIC) posee en el Término Municipal de Coria del Río (Sevilla). Se trata de un suelo franco arenoso con las siguientes características: arena: 66%, limo: 16%, arcilla: 18%, CaCO_3 : 19%, C orgánico: 0.60% y pH: 7.3. La organo-hidrotalcita empleada (HT-OLE) se preparó por el método de la reconstrucción del producto calcinado, haciendo interaccionar una hidrotalcita de Mg y Al comercial (Sigma-Aldrich), previamente calcinada durante dos horas a 550 °C, con una disolución acuosa de oleato sódico (Sigma-Aldrich) de aproximadamente 0.16 M, de forma similar al método descrito por Celis et al. (2014).

El estudio de la influencia de la adición de HT-OLE en la persistencia y movilidad de los fungicidas tebuconazol y metalaxil en el suelo se llevó a cabo por triplicado en parcelas experimentales de 1 m × 1 m. Tres de las parcelas se enmendaron con la organo-hidrotalcita a razón de 2 t/ha, mientras que otras tres se dejaron sin enmendar. La aplicación de los fungicidas tebuconazol (3 kg/ha) y metalaxil (6 kg/ha) se realizó el 8 de octubre de 2014 y durante 100 días se recogieron muestras de suelo a tres profundidades (0-5, 5-10 y 10-20 cm) que se analizaron para determinar el contenido de los fungicidas de las mismas.

Las temperaturas fueron relativamente altas para la época otoñal en la que se realizó el estudio, con máximas diarias entre 11.9 y 32.4 °C y mínimas entre 2.7 y 20.7 °C. La precipitación acumulada durante los días que duró el experimento fue de 298 mm, registrándose los picos de máxima precipitación de forma repartida en los días 2 (46 mm), 34 (32 mm), 51 (39 mm) y 66 (36 mm).

Metalaxil mostró una mayor lixiviación en las parcelas sin enmendar que en las enmendadas con HT-OLE. En éstas últimas, la máxima concentración del fungicida se mantuvo siempre en los primeros 5 cm de suelo, mientras que en las de suelo sin enmendar una mayor fracción del plaguicida alcanzó mayores profundidades (Table. 1). La organo-hidrotalcita tuvo, por tanto, la facultad de retener al metalaxil en el horizonte más superficial. Tebuconazol, por el contrario, se concentró

mayoritariamente en los primeros 0-5 cm de profundidad tanto en el suelo sin enmendar como en el suelo enmendado con HT-OLE. Esto se atribuyó a la ya de por sí elevada adsorción del tebuconazol en el suelo seleccionado, que limitó la movilidad del fungicida e hizo que el efecto del tratamiento con la organo-hidrotalcita fuera menos evidente.

Tabla 1. Concentración de metalaxil a diferentes profundidades y a distintos tiempos desde la aplicación del fungicida en muestras de suelo de parcelas sin tratar y tratadas con HT-OLE

	Suelo sin tratar				Suelo tratado con HT-OLE		
	Concentración metalaxil (mg/kg)				Concentración metalaxil (mg/kg)		
Días	0-5	5-10	10-20		0-5	5-10	10-20
0	19.2 ± 0.8	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0		24.3 ± 0.2	0 ± 0	0 ± 0
35	6.1 ± 0.8	1.8 ± 0.4	0.1 ± 0.0		8.5 ± 3.4	1.5 ± 0.4	0.1 ± 0.0
64	0.9 ± 0.4	1.2 ± 0.1	0.5 ± 0.1		2.5 ± 1.2	0.8 ± 0.0	0.4 ± 0.1
98	0.29 ± 0.1	0.54 ± 0.0	0.3 ± 0.0		1.2 ± 0.5	0.6 ± 0.1	0.3 ± 0.1

Tabla 2. Concentración de tebuconazol a diferentes profundidades y a distintos tiempos desde la aplicación del fungicida en muestras de suelo de parcelas sin tratar y tratadas con HT-OLE

aplicación del fungicida en muestras de suelo de parcelas sin tratar y tratadas con HT-OLE							
	Suelo sin tratar				Suelo tratado con HT-OLE		
	Concentración tebuconazol (mg/kg)				Concentración tebuconazol (mg/kg)		
días	0-5	5-10	10-20		0-5	5-10	10-20
0	9.5 ± 2.5	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0		12.1 ± 3.9	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.0
35	6.4 ± 2.0	0.3 ± 0.2	0.0 ± 0.0		5.0 ± 6.6	0.2 ± 0.5	0.0 ± 0.0
64	4.0 ± 1.8	0.3 ± 0.3	0.0 ± 0.0		3.8 ± 2.9	0.2 ± 0.2	0.0 ± 0.0
98	2.5 ± 0.7	0.9 ± 1.7	0.4 ± 0.1		3.1 ± 2.2	0.7 ± 0.4	0.0 ± 0.0

Por tanto, la persistencia de los fungicidas en el horizonte más superficial (0-5 cm) varió dependiendo de cada caso. La persistencia de tebuconazol fue similar en las parcelas sin enmendar y enmendadas, al mismo tiempo que fue siempre mayor que la mostrada por metalaxil a lo largo de todo el experimento. Metalaxil permaneció más tiempo en el horizonte 0-5 cm en la parcela enmendada con HT-OLE, mostrando el papel inmovilizador de la organo-hidrotalcita.

Los resultados del presente trabajo permiten concluir que la práctica consistente en la adición de organo-hidrotalcitas a los suelos agrícolas podría ayudar a reducir el proceso de lixiviación de plaguicidas móviles y a aumentar el tiempo de residencia de los mismos en la capa superficial de suelo donde deben ejercer su acción.

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) a través de los proyectos AGL2011-23779 y AGL2014-51897-R y por la Junta de Andalucía a través del Grupo de Investigación AGR-264, con parte de fondos FEDER-FSE. R. López-Cabeza agradece al MINECO la concesión de una beca pre-doctoral de FPI asociada al proyecto AGL2011-23779.

Cornejo J, Celis R, Pavlovic I, Ulibarri MA. 2008. Interactions of pesticides with clays and layered double hydroxides: a review. *Clay Minerals*, 43, 155-175.

Celis R., Adelino M.A., Gámiz B., Hermosín M.C., Koskinen W.C., Cornejo J. 2014. Nanohybrids of Mg/Al layered double hydroxide and long-chain (C18) unsaturated fatty acid anions: structure and sorptive properties. *Applied Clay Science*, 96, 81-90.

DISCREPANCIA ENTRE RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DE MODELIZACIÓN EN LA ESTRUCTURA DE LA PLYGORSKITA

J. García-Rivas¹, M. Sánchez del Río², M. Suárez¹ y E. García-Romero^{3,4}

¹ *Departamento de Geología, Facultad de Ciencias, Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced s/n, 37008, Salamanca.*

² *European Synchrotron Radiation Facility. 71 Avenue des Martyrs, 38000, Grenoble, Francia.*

³ *Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Geología, Universidad Complutense de Madrid. Calle José Antonio Novais, s/n, 28040, Madrid.*

⁴ *Instituto de Geociencias (IGEO). (Universidad Complutense de Madrid – Consejo Superior de Investigaciones Científicas). Avd. José Antonio Novais, s/n, 28040, Madrid.*

La palygorskita es un filosilicato modular 2:1 con una estructura en la que las cadenas de tetraedros se unen por inversiones periódicas de sus oxígenos apicales. La estructura de la palygorskita es aún hoy controvertida ya que si bien fue descrita como monoclinica $C2/m$ por Bradley en 1940, los escasos trabajos de refinamiento realizados hasta la fecha (Chiari et al., 2003 y Post y Heaney, 2008) proponen una mezcla de fases rómbica y monoclinica para resolver el problemático ajuste de este mineral. En ambos trabajos la solución de la mezcla de fases no llega a resolver la estructura, ya que ninguno de los dos considera la reflexión 110, la más intensa del mineral.

El objetivo de este trabajo es profundizar en el estudio de la estructura de la palygorskita mediante la comparación de patrones de difracción calculados con los obtenidos utilizando radiación de sincrotrón sobre una muestra macroscópica que, si bien no permite obtener imágenes de monocristal, si permite la orientación de las fibras con respecto al haz. Para ello se han utilizado los modelos propuestos por Chisholm (1992), en los que también se basan los estudios de Chiari et al. (2003) y Post y Heaney (2008), que considera los grupos espaciales $C2/m$ y $Pbmn$ para la palygorskita monoclinica y rómbica, respectivamente. A partir de estos, se han generado una serie de patrones de difracción de rayos X en 2D y en 1D tanto para muestras de polvo como para muestras macroscópicas orientadas, es decir muestras en las que las fibras del mineral son visibles a simple vista y permiten su orientación con respecto al haz de RX. Se han considerados 5 valores diferentes para el ángulo β en el caso de la palygorskita monoclinica. Estos modelos teóricos se compararon con los resultados experimentales de la muestra PAL (Palygorskaya, Rusia), la cual proviene de la localidad tipo a partir de la cual se describió este mineral. Se ha empleado esta muestra ya que se trata de una palygorskita macroscópica y con una composición química muy cercana a la ideal.

La metodología que se ha seguido para el desarrollo de este trabajo ha sido la generación de los modelos de difracción de fibra utilizando el software ANAELU (Fuentes-Montero et al., 2011). Los modelos de difracción de polvo han sido generados mediante ANAELU, calculando modelos de difracción de fibra según una serie de orientaciones representativas sumándolas posteriormente. Para corroborar los resultados obtenidos, se han calculado también utilizando el software XOP/XPOWDER (Sanchez del Río y Dejus, 2004).

Los datos experimentales correspondientes a la palygorskita de Palygorskaya fueron obtenidos en la línea ID18F del ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). Se empleó un haz de rayos X monocromático con $\lambda = 0.861 \text{ \AA}$ y un diámetro de $5 \text{ }\mu\text{m}$. El tiempo de adquisición fue variable, llegando hasta los 120 s, y se realizó utilizando un detector Mar-Research CCD. A la hora de comparar los modelos calculados, nos hemos centrado en la región que comprende las reflexiones 040, 121 y 310, en el caso de la palygorskita rómbica, y las reflexiones 040, 021, 310 y $22 \bar{1}$, en el caso de la monoclinica, las "reflexiones diagnóstico" según Chisholm (1992).

En los modelos de difractogramas de polvo 1D calculados se observa que para las reflexiones previamente mencionadas hay diferencias entre la relación de las intensidades relativas mostrada por Chisholm (1992) y los modelos obtenidos para dos valores de β en el caso de la palygorskita monoclinica, mientras que el resto muestran unas relaciones semejantes.

En las imágenes de fibra en 2D calculadas, se puede observar que, en los modelos en los cuales el eje c se encuentra situado de forma perpendicular al haz de rayos X, las reflexiones presentan una división a lo largo del eje del ecuador de la imagen, siendo mayor la misma a mayores valores del ángulo β . Esto permite obtener unos criterios de discriminación visual entre palygorskita rómbica y

monoclínica. En los difractogramas de fibra en 1D se observan diferencias entre la relación de intensidades relativas de las reflexiones previamente mencionadas, las cuales ayudan también a discriminar palygorskitas rómbicas de palygorskitas monoclínicas. Las palygorskitas monoclínicas presentan una variación de los espaciados en relación con la variación del ángulo β .

Comparando los modelos teóricos con los resultados experimentales, observamos que la muestra PAL coincide mayoritariamente, en cuanto a las relaciones de intensidades relativas de las reflexiones mencionadas previamente, con el modelo de palygorskita rómbica de Preisinger (1963). No obstante, tanto en los difractogramas en 2D como en 1D, se observan una serie de reflexiones con la misma orientación que las fibras de palygorskita pero que no pertenecen a las identificadas como propias de la palygorskita rómbica. Estas reflexiones observadas tampoco coinciden con ninguna de las que aparecen en los modelos de palygorskita monoclínica, por lo que se descarta que se trate de mezcla de las dos fases.

La presencia de estas reflexiones que no corresponden con los modelos rómbico y monoclínico (con distinto β) tampoco es debida a impurezas puesto que están presentes en todos los difractogramas obtenidos (cerca de medio millar en áreas diferentes de distintas muestras) y con idénticas intensidades relativas. Además, no se ha observado la presencia de otros cristales distintos de las fibras de palygorskita en las imágenes de microscopio que se obtienen para enfocar el haz micrométrico.

Como conclusiones se puede destacar que los modelos realizados sobre estructura rómbica y monoclínica permiten discernir en muestras reales si se trata de uno u otro extremo, o de la mezcla de distintas proporciones de ambas fases. La muestra de Palygorskaya aquí estudiada se ajusta mejor al modelo rómbico, si bien presenta una serie de reflexiones que no corresponden ni con esa estructura ni con una posible mezcla de fase monoclínica. El hecho de que los resultados experimentales no se ajusten a los calculados cuestiona la validez de las premisas teóricas en las que se basa, es decir la posible estructura en dos grupos espaciales diferentes $C2/m$ y $Pbmn$ que pueden coexistir o presentarse individualmente. Por ello, se pone de manifiesto la necesidad de profundizar en los estudios estructurales de este mineral.

El trabajo ha sido financiado por el proyecto CGL-2012-35475 y el contrato BES-2013-065092 del MINECO.

Bradley, W.F. (1940): The structural scheme of attapulgite. *American Mineralogist*, 25, 405–410.

Chiari, G., Giustetto, R., Ricciardi, G. (2003): Crystal structure refinements of palygorskite and Maya Blue from molecular modeling and powder synchrotron diffraction. *European Journal of Mineralogy*, 15, 21–33.

Chisholm, J.E. (1992): Powder diffraction patterns and structural models for palygorskite. *Canadian Mineralogist*, 30, 61–73.

Fuentes-Montero, L., Montero-Cabrera, M.E., Fuentes-Cobas, L. (2011): The software package ANAELU for X-ray diffraction analysis using two-dimensional patterns. *Journal of applied Crystallography*, 44, 241–246.

Post, J.E. y Heaney, P.J. (2008): Synchrotron powder X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of palygorskite. *American Mineralogist*, 93, 667–675.

Preisinger, A. (1963): Sepiolite and related compounds: its stability and application. *Clays and Clay minerals*, 10, 365–371.

Sánchez del Río, M. y Dejus, R.J. (2004): XOP 2.1 — A new version of the x-ray optics software toolkit. *American Institute of Physics, Conference Proceedings*, 705–784.

ADSORCIÓN DEL SURFACTANTE ETHOMEEN T/15 EN MONTMORILLONITA

M.E. Gómez-Pantoja, T. Undabeytia y E. Morillo

*Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS-CSIC), Avda/ Reina Mercedes 10,
41012 Sevilla*

Los minerales de arcilla, concretamente las esmectitas, son materiales con una alta capacidad de adsorción, abundancia en la naturaleza y bajo coste. Estas propiedades hacen que las esmectitas sean buenos candidatos para su aplicación medioambiental, especialmente mediante el uso de agentes que mejoren sus propiedades adsorbentes de compuestos orgánicos hidrofóbicos como es la modificación de su superficie por adsorción de moléculas orgánicas. Los surfactantes son agentes solubilizantes orgánicos con capacidad de formar micelas que en contacto con Montmorillonita van a mejorar las propiedades adsorbentes de ciertos compuestos orgánicos a través de interacciones adicionales a las del mineral de la arcilla. El objetivo de este trabajo fue el estudio de la adsorción del surfactante catiónico Ethomeen T/15 (ET15) en el mineral de la arcilla Montmorillonita (SWy-2) y su posterior caracterización por medio de diferentes técnicas (Difracción de rayos X y Espectroscopía de Infrarrojos).

La isoterma de adsorción del surfactante ET15 en Montmorillonita fue de tipo H, indicativa de una alta afinidad del soluto por el mineral de la arcilla. Debido al carácter catiónico en solución de ET15 el tipo de interacción es fundamentalmente electrostático entre el grupo polar del surfactante y la superficie de la arcilla, dotando al sistema de gran estabilidad. La concentración adsorbida excedió la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la arcilla ($0,8 \text{ mmol g}^{-1}$) presentando el complejo inversión de carga superficial. Se modelizó la adsorción de ET15 mediante la ecuación de Langmuir-Scatchard, obteniendo un coeficiente de enlace (K_{ls}) de 12000 M^{-1} . Este cálculo permite predecir la adsorción para diferentes relaciones surfactante/arcilla para futuras aplicaciones del sistema en que sea necesario incrementar la cantidad adsorbida.

La caracterización de los complejos ET15/SWy-2 mediante DRX (Fig. 1) presentó diferente comportamiento en función de la concentración de ET15 adsorbida en la arcilla. La arcilla SWy-2 presenta un espaciado de 1,22 nm (Fig.1a). A bajas concentraciones adsorbidas ($0,5 \text{ mmol g}^{-1}$), el espaciado fue de 1,44 nm que corresponde con la adsorción en la interlámina de una monocapa de moléculas de ET15, situada de forma paralela a las láminas de silicato. Cuando la concentración adsorbida de ET15 fue similar a la CIC de la arcilla, el espaciado interlaminar aumentó hasta 1,72 nm, correspondiendo con una bicapa de moléculas de surfactante en la superficie de la arcilla. Al seguir aumentando la concentración adsorbida, el espaciado incrementó hasta 2,11 nm que podría corresponder con una disposición pseudotrimolecular de las moléculas de surfactante estando de acuerdo también con una conformación del surfactante distorsionada no siendo completamente lineal (Mermut y Lagaly, 2001). Junto a esa difracción aparece otra a 1,54 nm que podría deberse a una disposición de tipo monocapa en ciertas láminas de Montmorillonita. Esto puede ser debido a que al haber una concentración tan alta de surfactante en el medio, la adsorción más rápida tiene lugar en la parte más externa de las láminas en donde se dispone de forma parafínica, haciendo más difícil la difusión del surfactante al interior de las láminas (Ammar y col., 2014).

En los espectros de IR se observan bandas correspondientes a ET15 adsorbido en la arcilla a diferentes concentraciones. La intensidad de las bandas correspondientes al agua de hidratación interlaminar disminuye a medida que aumenta la carga de surfactante. Sin embargo a concentraciones más altas situadas en el plateau de adsorción, su intensidad vuelve a aumentar. Esta observación indica que el agua interlaminar de hidratación inicialmente contenida en la arcilla se reduce en la organoarcilla, perdiéndose tanto más cuanto mayor es la cantidad de surfactante adsorbido, sobre todo cuando las moléculas de surfactante se disponen en forma de bicapa dando lugar a un espaciado de 1,72 nm. Debido a ello, las moléculas que permanecen están interaccionando fuertemente, tanto por puentes de agua con la cabeza polar del surfactante como a través de interacciones ión-dipolo con los cationes inorgánicos interlaminares todavía presentes. Conforme se va perdiendo la esfera de hidratación de los cationes en la interlámina las moléculas de agua que permanecen, se encuentran cada vez más directamente coordinadas al catión, y por tanto se encuentran distorsionadas formando dipolos que dan lugar a un desplazamiento de dicha banda hacia menores números de onda. Es decir, en el caso de ET15, la entrada del surfactante en el espacio interlaminar mediante una disposición en bicapa produce el desplazamiento de gran cantidad

de agua de hidratación. Sin embargo cuando la cantidad de ET15 adsorbida es aún mayor y se alcanza un espaciado de 2,11 nm y una conformación tipo parafina, hay un mayor contenido de agua en el espacio interlaminar. Esto puede ser debido a la conformación que está adoptando el surfactante en la interlámina de la arcilla. La parte polar del surfactante que tiene la carga positiva (NH^+) se situaría de forma paralela al plano basal de la arcilla interaccionando con la carga negativa de la misma, y la parte apolar quedaría orientada con cierto ángulo de inclinación respecto al plano basal. Esta disposición hace que se vayan acoplando las moléculas de surfactante de manera que existan espacios entre las moléculas de surfactante en las cuales se sitúan moléculas de agua, aumentando su contenido en el espacio interlaminar. Además esa conformación permite que entren más moléculas de ET15 en el espacio interlaminar de la arcilla.

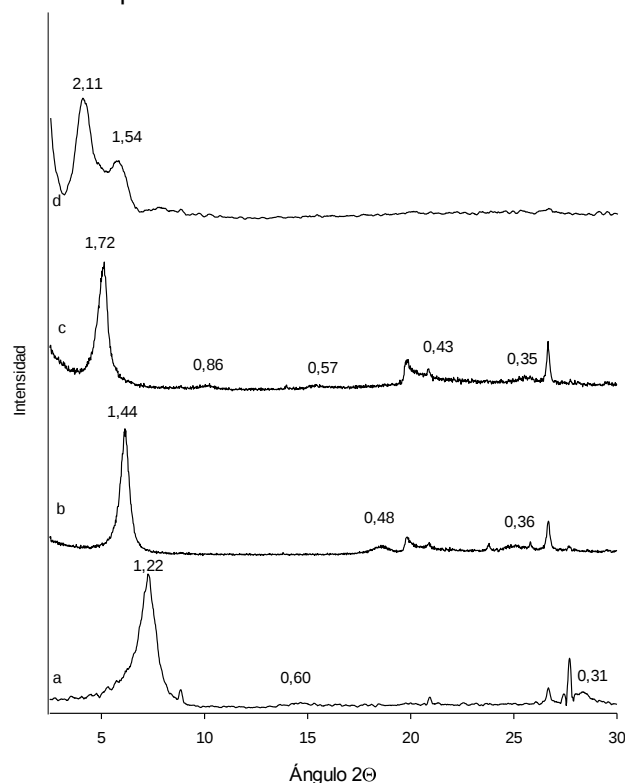


Figura 1. Difractogramas de Rayos X del complejo ET15/SWy-2: a) SWy-2; b) ET15/SWy-2: 0,50 mmol g⁻¹; c) ET15/SWy-2: 0,84 mmol g⁻¹; d) ET15/SWy-2: 2,70 mmol g⁻¹

La arquitectura adoptada por el surfactante en la superficie de la arcilla es fuertemente dependiente de la cantidad adsorbida del catión. A diferencia de otros cationes orgánicos, cuando el surfactante adopta una conformación con un cierto ángulo, la hidrofobicidad del espacio interlaminar no aumenta debido a la creación de huecos ocupados por moléculas de agua. Estos hechos permiten desarrollar adsorbentes con propiedades duales, pudiendo interaccionar con moléculas orgánicas tanto a través de interacciones hidrofóbicas (fuerzas de Van der Waals) como hidrofílicas (puentes de agua, interacciones ión-dipolo).

Este trabajo ha sido financiado a través de los proyectos CTM2009-07425 (MEC) y P09-RNM4581 (Junta de Andalucía). Ambos proyectos recibieron fondos del European Social Fund.

Ammar M., Oueslati W., Chorfi N., Ben Rhaïem H. Interlamellar Space Configuration under Variable Environmental Conditions in the Case of Ni-Exchanged Montmorillonite: Quantitative XRD Analysis. *Journal of Nanomaterials*. 2014. Article ID 284612.

Mermut A., Lagaly G. Baseline studies of the clay minerals society source clays: layer-charge determination and characteristics of those minerals containing 2:1 layers. *Clays and Clay Minerals*. 2001. 49, 5, 393-397.

ADSORCIÓN DE FENANTRENO MEDIANTE SEPIOLITA Y ESTEVENSENTA

D. González, E. Hanh; A.I. Ruiz, R. Fernández, A. Ortega y J. Cuevas

*Departamento de Geología y Geoquímica, Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid.
Cantoblanco s/n. 28049 Madrid, España.*

El fenantreno pertenece al grupo de los hidrocarburos policíclicos aromáticos (HAPs), son contaminantes orgánicos emergentes procedentes de la combustión incompleta de combustibles fósiles. Poseen propiedades persistentes y recalcitrantes además de un elevado potencial tóxico y cancerígeno. Su dispersión y migración hacia aguas y sedimentos depende de las interacciones con los elementos presentes en el suelo. En este sentido, los minerales de la arcilla son considerados como uno de los componentes más reactivos del suelo. Diversos estudios sobre la capacidad de adsorción de arcillas purificadas o modificadas (organo-arcillas) han mostrado que poseen un gran potencial como adsorbentes de HAPs. Sin embargo, pocas investigaciones han utilizado minerales de la arcilla naturales de tipo estevensita o sepiolita.

En los últimos años el uso de barreras permeables reactivas está siendo una técnica de descontaminación de aguas ampliamente utilizada. Su estudio y puesta en práctica para la retención de contaminantes orgánicos emergentes está en fase de desarrollo. El objetivo del presente trabajo ha sido (i) cuantificar la capacidad de adsorción de la estevensita y la sepiolita, mediante la obtención de las isothermas de adsorción, así como (ii) profundizar en la comprensión de los mecanismos de adsorción que rigen las interacciones de los compuestos orgánicos apolares con las superficies sólidas del suelo.

Como modelo de HAP se utilizó fenantreno. Se trata de una molécula formada por tres anillos bencénicos que le confieren aromaticidad y una geometría plana. La sepiolita y la estevensita son filosilicatos 2:1, ricos en magnesio. Presentan una estructura fibrosa (sepiolita) y laminar (estevensita) y destacan por su elevada superficie específica.

Para la obtención de las isothermas de adsorción se realizaron ensayos en batch. Las condiciones experimentales fueron llevadas a temperaturas de $25\pm 3^\circ\text{C}$, un pH regulado entre 5 y 7, fuerza iónica impuesta por una disolución de NaNO_3 0,1M y una masa mineral: 0,3 g. Las variables del estudio fueron: el tipo mineral, y las concentraciones de fenantreno a las que fueron expuestos las soluciones de arcilla. El desarrollo experimental comprendió: agitación mecánica hasta alcanzar el equilibrio (2 horas a 120 rpm), tras la cual se procedió a centrifugar las muestras (15 min a 4500 rpm) y filtrar la fase líquida para medir la concentración de fenantreno por espectrofotometría UV (254 nm).

Los datos experimentales fueron ajustados a los modelos de Freundlich, lineal y de Langmuir. Los resultados presentaron un mejor ajuste al modelo de Freundlich ($R^2 > 0,96$) tanto para la estevensita como para la sepiolita, dicho modelo sugiere un mecanismo de adsorción esencialmente físico. No obstante el modelo lineal también ofreció un buen ajuste ($R^2 > 0,94$). La estevensita obtuvo mayor capacidad de adsorción frente a la sepiolita. Sin embargo, el análisis de esta capacidad de adsorción se vio limitada cuando la concentración de fenantreno en el equilibrio alcanzó su límite de solubilidad en agua (0,8 mg/L).

La distinta capacidad de adsorción encontrada en ambos minerales radicaría en las diferencias nanoestructurales que presentan. La sepiolita tiene una morfología fibrosa, es un sólido microporoso, cuya estructura presenta canales con un dimensionado del orden de 0,4 nm x 1,06 nm, lo que dificultaría el acceso de la molécula de fenantreno, descrita con tamaños de 1 nm x 0,4 nm en disolución acuosa.

Para evaluar la capacidad los minerales de la arcilla del presente trabajo frente a otros adsorbentes se recurrió al modelo de Freundlich modificado. Este modelo, descrito por Carmo *et al.*, 2000, utiliza el coeficiente de concentración reducida adimensional (C_r) y nos permite comparar la capacidad de adsorción de materiales heterogéneos.

Los resultados del análisis comparativo con otros materiales (esmectitas, alúmina y gel de sílice) mostraron que los mayores índices de adsorción (K_f) se correspondían con las esmectitas, entre ellas la estevensita de la cuenca de Madrid utilizada en el presente estudio. En la estevensita se postula la existencia de núcleos hidrófobos con afinidad para adsorber moléculas apolares. Esta

propiedad sería debida a la presencia de grupos siloxano laminares en los planos basales. La hidrofobicidad relativa de la superficie de las esmectitas está influenciada principalmente por la densidad y localización de la carga (tetraédrica u octaédrica). La estevensita es dentro de las esmectitas un mineral de la arcilla con unas características particulares debido a la ausencia de sustituciones isomórficas. Esto le confiere una relativa baja capacidad de intercambio catiónico que favorecería la interacción con las moléculas hidrofóbicas.

Desde el punto de vista estructural el espaciado interlaminar de las esmectitas puede alcanzar hasta los 4 nm y presenta además una superficie plana que permitiría el acoplamiento de la molécula de fenantreno, también de estructura plana. En este sentido superficies rugosas o cilíndricas como las de el gel de sílice o la alúmina, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ofrecen menos superficie efectiva en el acoplamiento de la molécula. El gel de sílice y la alúmina, pese a su elevada área superficial, no podrían aprovechar toda su superficie para la adsorción del fenantreno, presentando por lo tanto una menor área superficial efectiva.

Las conclusiones del estudio muestran que el diferente comportamiento de los materiales adsorbentes se debe a las propiedades estructurales, geométricas y superficiales que presentan. En este sentido, la estevensita se desmarca del resto de materiales en cuanto a su potencial capacidad de interacción en ausencia de tratamientos previos. La sepiolita y la estevensita se han mostrado como eficientes adsorbentes, fácilmente accesibles en la cuenca de Madrid, de bajo coste económico e impacto medioambiental. Teniendo en cuenta la versatilidad que presentan, pues son capaces de adsorber un amplio abanico de contaminantes, estos materiales suponen una interesante alternativa para su uso en barreras permeables reactivas.

**TRANSICIÓN DE ESMECTITA MAGNÉSICA A SEPIOLITA EN EL EPISODIO
BASAL DEL YACIMIENTO DE VERTEBRADOS DEL CERRO DE LOS BATALLONES
(CUENCA DE MADRID, ESPAÑA)**

J. E. Herranz y M. Pozo

Dpto. Geología y Geoquímica, Universidad Autónoma de Madrid. Cantoblanco, 28049, Madrid.

La existencia de importantes depósitos de arcillas magnéticas es uno de los rasgos característicos de la Cuenca Neógena de Madrid (Pozo y Galán, 2015). Estos depósitos no sólo poseen un elevado interés industrial, por las arcillas especiales que contienen, sino que además pueden albergar excepcionales yacimientos de macro y microfauna de edad miocena, lo que hace su estudio doblemente interesante. Quizás el más representativo de estos depósitos es el yacimiento del Cerro de los Batallones (Torrejón de Velasco, Madrid), donde junto a un depósito de sepiolita se han identificado hasta 11 yacimientos fosilíferos con un excepcional registro de vertebrados (especialmente mamíferos) y de microfauna. Dentro de los yacimientos, los restos óseos se acumulan en dos zonas bien diferenciadas topográficamente (Calvo et al 2013). En la superior los restos son principalmente de herbívoros que se presentan en facies margosas de un ambiente de encharcamiento tipo dolina. La acumulación inferior es una trampa pseudokárstica que atraviesa la sepiolita y se dispone sobre lutitas esmectíticas verdes a marrones con episodios a techo rojizos, donde son predominantes los restos de carnívoros.

Las lutitas verdes y rojizas mencionadas son especialmente interesantes porque marcan el límite estratigráfico inferior de los restos óseos en los yacimientos paleontológicos. Es más, es en esta zona donde las actividades mineras se detienen ya que la sepiolita explotable queda por encima.

En los depósitos de sepiolita de la cuenca de Madrid es frecuente la existencia de transiciones similares entre sepiolita y arcillas magnéticas no fibrosas, lo que sugiere una relación genética entre ambas fases minerales

En este trabajo se plantea como objetivo la caracterización mineralógica de la transición y su interpretación sedimentológica, así como la posible interpretación genética entre la esmectita magnética y la sepiolita, que se presentan en la base del yacimiento paleontológico inferior de Cerro de los Batallones. Los cambios sufridos por esta zona transicional permitiría establecer en qué condiciones se formó la sepiolita, pero también explicaría por qué las cavidades que acumulan los huesos no se desarrollan claramente por debajo del mencionado tránsito litológico.

Se han recogido y analizado un total de 40 muestras repartidas en cinco secciones litoestratigráficas. En su mayoría se trata de lutitas masivas marrones a grisáceas y lutitas laminadas claras a rojizas, aunque es llamativa la presencia de niveles finos de ópalo blanco y nódulos calcáreos. Las muestras se han caracterizado mineralógicamente mediante difracción de rayos X. Asimismo se han estudiado los rasgos texturales petrográficamente (microscopía óptica y electrónica de barrido).

Del estudio de las secciones litoestratigráficas se han establecido cinco litofacies, tres lutíticas, una silíceas y una carbonática.

Lf-1. Lutitas masivas gris anaranjadas de aspecto céreo. Los filosilicatos son predominantes (~97%), con presencia de cuarzo e indicios de feldespatos. En la fracción arcilla se observa una asociación de esmectita (~75%) e illita (~25%). El espaciado d060 indica presencia de fases trioctaédricas y dioctaédricas.

Lf-2. Lutitas masivas y laminadas, verde claro a gris rosado, con clastos arcillosos. La mineralogía total presenta valores equivalentes a las anteriormente citadas, sin embargo, la fracción arcilla presenta una asociación de esmectita (10~50%), sepiolita (20~60%) e illita (~25%). Esta asociación evoluciona estratigráficamente aumentando el contenido de sepiolita y reduciendo el de esmectita, mientras los valores de illita varían sin presentar un patrón determinado.

Lf-3. Lutitas laminadas y masivas, de gris clara a violáceas, con bioturbación de raíces. Mineralógicamente, presentan una composición mayoritaria de filosilicatos (60~80%) acompañados de cuarzo (~25%) y plagioclasa (<5%). La fracción arcilla muestra una asociación de sepiolita predominante con illita subordinada.

Lf-4. Sílex laminar a masivo, de color blanco. Se presenta formando capas irregulares y discontinuas de espesor decimétrico, que afecta a las litofacies lutíticas.

Lf-5. Carbonatos masivos blancos. Composicionalmente están formados por calcita casi al 100%. Aparecen en forma de bolsas de tamaño métrico y morfología lenticular, sin conexión aparente entre ellas.

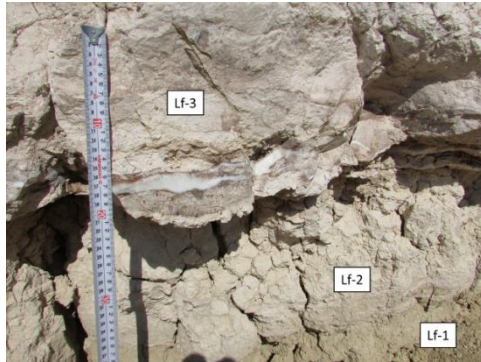


Figura 1: Detalle del tránsito entre las litofacies Lf1, Lf2 y Lf3.

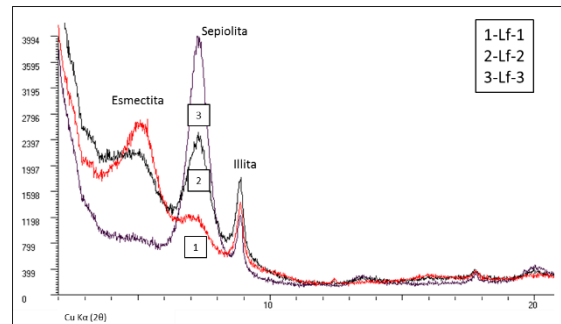


Figura 2: Muestras representativas de las litofacies Lf1, Lf2 y Lf3 (agregados orientados EG).

Las litofacies lutíticas muestran secuencialidad en todas las secciones estudiadas. Así las litofacies se ordenan de base a techo de Lf.1 a Lf.3. Esta sucesión sugiere una evolución mineralógica en la que el contenido de esmectita disminuye progresivamente, dejando su lugar a la sepiolita. Este patrón se mantiene en todas las secciones estudiadas, lo que indica una correspondencia genética entre la sepiolita y la esmectita trioctaédrica. Lo que se ha puesto de manifiesto también en el estudio petrográfico de las muestras.

Desde el punto de vista sedimentológico la transición de esmectita trioctaédrica a sepiolita tiene lugar en el paso de una llanura lutítica (mudflat) a una zona de encharcamiento palustre. La contribución de aguas subterráneas podría explicar la entrada de sílice que favorecería la formación de sepiolita, que en una primera fase sería el resultado de la transformación por disolución-precipitación de las fases magnésicas previas, para formarse posteriormente por precipitación directa. La variabilidad en el ordenamiento (FWHM) de la sepiolita apoyaría esta interpretación. El exceso de sílice explicaría la formación de capas opalinas.

El diferente comportamiento mecánico de materiales ricos en sepiolita con respecto a lutitas con alto porcentaje de arcillas hinchables y plasticidad explicaría por qué los yacimientos paleontológicos finalizan a llegar a estas últimas.

Este trabajo se ha financiado con el proyecto CGL2011-28877. Está incluido en las actividades del Grupo de Investigación UAM C-144 (Geomateriales y Procesos Geológicos).

Calvo, J. J.P.; Pozo M.; Silva P.G.; Morales, 2013. Pattern of sedimentary infilling of fossil mammal traps formed in pseudokarst at Cerro de los Batallones, Madrid Basin, central Spain. *Sedimentology*, 60, pp.1681–1708.

Pozo, M.; Galán, E., 2015. Magnesian clay Deposits: Mineralogy and Origin. In: *Magnesian clays: Characterization, Origin and Applications*. Manuel Pozo y Emilio Galán Eds. ASYS-AIPEA School for Young Scientists.

MEJORA DE LAS PROPIEDADES CERÁMICAS DE ARCILLAS COMUNES POR ADICIÓN DE CENIZA VOLANTE GICC.

I. Iglesias ¹, A. Acosta ¹, E. García-Romero ^{2,3}, J. Ma. Rincón ⁴

¹ Área de Cristalografía y Mineralogía, UCLM, C/ Camilo José Cela, s/n. 13071 Ciudad Real

² Departamento de Cristalografía y Mineralogía, UCM. C/ José Antonio Nováis, 2. 28040 Madrid

³ Instituto de Geociencias (IGEO), UCM y CSIC. C/ José Antonio Nováis, 2. 28040 Madrid

⁴ Instituto CC Construcción E. Torroja, CSIC. C/ Serrano Galvache, 4. 28033 Madrid

La introducción de residuos en materiales cerámicos de arcilla es una práctica habitual que permite modificar y corregir propiedades de las pastas cerámicas además de reciclar residuos. En relación con los residuos de central térmica GICC (Gasificación Integrada en Ciclo Combinado), ya en anteriores trabajos se han introducido con éxito escorias GICC en ladrillos de pasta blanda mejorando sus propiedades tecnológicas (Acosta *et al.*, 2002; Iglesias, 2010; Iglesias *et al.*, 2013). Sin embargo, los granos de este tipo de escoria tienen un tamaño que dificulta su uso en materiales fabricados por extrusión. Puesto que la ceniza volante GICC tiene un tamaño de partícula inferior a las 100 μm y muestra un buen comportamiento en materiales cerámicos prensados (Aineto *et al.*, 2006), se plantea como objetivo de este trabajo, el estudio de su comportamiento en materiales cerámicos extrudidos. Para ello, se han elaborado probetas cerámicas a partir de una mezcla de arcillas industriales con y sin ceniza volante GICC. Las mezclas formuladas son: una mezcla de arcillas como muestra de referencia (M) y esta misma mezcla con una adición del 10 % en peso de ceniza volante GICC (M-CV) que es una cantidad viable desde el punto de vista industrial.

El material arcilloso utilizado (M) procede de la provincia de Toledo y está destinado a la producción industrial de cerámica estructural extruida. Son arcillas comunes de composición illítica constituidas por un 50 % de minerales de la arcilla, un 25 % de cuarzo y un 25 % de feldespato. Dentro de la fracción arcilla, los minerales predominantes son illita (40 %), esmectita (30 %) y caolinita (30 %). Su composición química mayoritaria es: 62.03 % SiO_2 , 18.78 % Al_2O_3 , 4.69 % Fe_2O_3 , 3.90 % K_2O , 1.50 % MgO , 1.22 % CaO , 1.11 % Na_2O , 0.59 % TiO_2 y 5.65 % de pérdida por calcinación. Las cenizas volantes GICC son un residuo generado en el proceso de gasificación de la central térmica GICC de Puertollano (Ciudad Real). Se trata de un polvo grisáceo constituido por esferas vítreas, huecas, de superficie lisa, con un diámetro medio de unas 2 μm , dentro de un rango de 0,5 y 100 μm . Su composición química mayoritaria es: 54.35 % SiO_2 , 23.22 % Al_2O_3 , 3.84 % Fe_2O_3 , 3.90 % K_2O , 0.65 % MgO , 3.50 % CaO , 0.6 % Na_2O , 0.67 % TiO_2 y 3.47 % de pérdida por calcinación. Hay que destacar que estas cenizas son vítreas a diferencia de las cenizas volantes de central térmica convencional que contienen cuarzo, cal o mullita en su composición mineralógica, por lo que su comportamiento térmico también es diferente. A 800 °C, las cenizas volantes GICC comienzan a sinterizar y desvitrifican formando hematites y mullita al calentarse entre 800 y 1050 °C.

Las pastas cerámicas M y M-CV se han elaborado a partir del polvo arcilloso molido por debajo de 620 μm y, en el caso de la mezcla M-CV, las cenizas volantes se han mezclado con el polvo de arcilla en seco. Posteriormente, se ha añadido agua hasta obtener una plasticidad adecuada para ser extruidas. Ambas mezclas presentan una plasticidad similar ya que, a pesar de su carácter no plástico, las cenizas no actúan como desgrasante debido a su pequeño tamaño de partícula (2 μm), el cual está incluido en la fracción de tamaño arcilla. A partir de cada una de estas pastas se han obtenido 40 probetas extrusionadas de 10 cm x 2,5 cm x 1,5 cm que se han cocido a 900 °C. Sobre este material cerámico se ha realizado el estudio mineralógico (DRX), textural (MEB) y tecnológico.

Los resultados muestran que ambas mezclas son similares en cuanto a color y aspecto externo, no presentando deformaciones, inclusiones ni eflorescencias. En cuanto a la mineralogía del producto cocido, aparecen cuarzo y feldespato como minerales que ya había en el material de partida. La diferencia existente entre las dos mezclas es que en la mezcla M queda illita residual mientras que en la mezcla M-CV ha desaparecido totalmente la illita, lo que indica una mejor descomposición de los minerales de la arcilla en la mezcla con ceniza volante.

El estudio de la microestructura por Microscopía Electrónica de Barrido muestra diferencias entre ambas mezclas. En la mezcla M (Fig. 1.A), todavía se conserva la apariencia de un material arcilloso, con presencia de láminas residuales de filosilicatos y porosidad muy abierta, lo que evidencia que no se ha alcanzado la sinterización. La mezcla M-CV (Fig. 1.B) muestra una matriz cerámica sin restos laminares de filosilicatos, con menor porosidad que la mezcla M, aunque sigue siendo una porosidad

abierta, y existe mayor cohesión en la pasta. Entre las partículas se distinguen esferas de tamaño micrométrico que son las cenizas volantes.

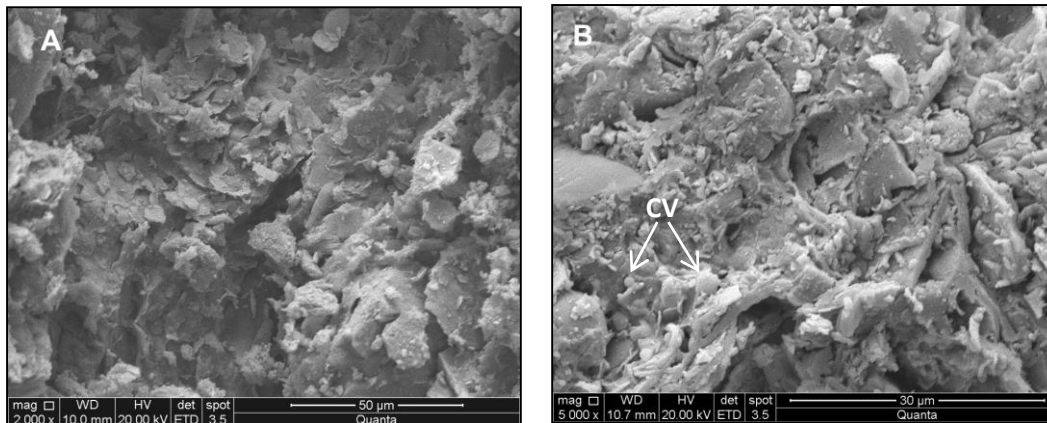


Figura. 1. Microfotografías MEB (SE) de las probetas cocidas a 900 °C. A: Mezcla M; B: Mezcla M-CV. CV: Cenizas volantes GICC

Los resultados de los ensayos tecnológicos realizados en ambas mezclas están dentro de los valores habituales para productos de arcilla roja. La contracción lineal es similar en las probetas crudas de las dos mezclas si bien en las probetas cocidas, la adición de ceniza volante incrementa la contracción. La absorción de agua y el coeficiente de saturación son menores en la mezcla con ceniza volante: la mezcla M tiene una absorción de 11.28 % y un coeficiente de saturación de 0.88 mientras que la mezcla M-CV tiene una absorción de 8.67 % y un coeficiente de saturación de 0.71. La resistencia mecánica en crudo está dentro del mismo rango en ambas mezclas (3.80 MPa en M y 4.37 MPa en M-CV), sin embargo, la resistencia mecánica en cocido es aún mayor en la mezcla M-CV (12.33 MPa) que en la mezcla M (9 MPa). Según Robinson (1977), los valores de absorción de agua, coeficiente de saturación y resistencia mecánica de una pieza cerámica son indicadores de su resistencia a la helada. Si tenemos en cuenta los resultados obtenidos, siguiendo la tabla de valores de Robinson (1977), la mezcla M podría no ser resistente a la helada mientras que la mezcla M-CV sí que se comportaría bien respecto a los procesos de hielo-deshielo.

Así pues, el estudio mineralógico y textural de las probetas cerámicas cocidas revela que la mezcla con ceniza volante GICC ha sinterizado mejor con la consecuente mejora de las propiedades cerámicas observada en los ensayos tecnológicos. El motivo de una mejor sinterización se ha atribuido a la formación de hematites por la desvitrificación de la ceniza volante al calentarse a 800 °C. Esta reacción, al ser exotérmica, produce un aumento de la temperatura en el interior de la pieza que, unido al carácter fundente de esta fase mineral, podría favorecer el proceso de sinterización.

Se concluye que la adición de un 10 % de cenizas volantes GICC en una pasta cerámica mejora sus propiedades tecnológicas, aumentando la resistencia mecánica, en verde y en cocido, y reduciendo la absorción de agua y el coeficiente de saturación en el producto final, sin deformación de las piezas ni variación significativa del color. Este comportamiento se debe a que la mezcla con ceniza volante sinteriza a menor temperatura, lo que permitiría rebajar la temperatura del horno en el proceso de cocción con el consiguiente ahorro energético y económico. Por otro lado, el reciclado de cenizas volantes GICC en la producción de materiales cerámicos permitiría la valorización de un residuo, lo que supone un beneficio ambiental y económico, al evitarse su eliminación en vertederos así como el ahorro de otras materias primas más convencionales.

Acosta, A., Iglesias, I., Aineto, M., Romero, M., Rincón, J. Ma., 2002. Utilisation of IGCC slag and clay steriles in soft mud bricks (by pressing) for use in building bricks manufacturing. *Waste Management*, 22(8): 887-891.

Aineto, M., Acosta, A., Iglesias, I., 2006. The role of a coal gasification fly ash as clay additive in building ceramic. *Journal of the European Ceramic Society*, 26: 373-377.

Iglesias, I. 2010. Estudio de las arcillas cerámicas de Santa Cruz de Mudela y de su comportamiento cerámico con adición de escorias de Central Térmica GICC. Universidad Complutense de Madrid. Tesis Doctoral.

Iglesias, I., García-Romero, E., Acosta, A., 2013. Recycling of residual IGCC slags and their benefits as degreasers in ceramics. *Journal of Environ. Management*, 129: 1-8.

Robinson, G. C., Holman, J. R., 1977. *American Ceramic Society Bulletin*, 56 (12): 1071-1079.

ON THE INTERACTIONS OF AMMONIUM IONS AND PHYLLOSILICATES AT NEUTRAL CONDITIONS. NANOSCALE CHARACTERIZATION

D. Lamarca-Irisarri ¹, J.M. Delgado-Lopez ¹, A.E.S. Van Driessche ² y F.J. Huertas ¹

¹ Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-Univ. Granada), Avda. de las Palmeras 4 18100 Armilla, Granada (Spain)

² Department of Applied Biological Sciences, Vrije Universiteit Brussel. Pleinlaan 2, 1050 Brussel (Belgium)

Biotite is a mineral belonging to the class of phyllosilicates, which is arranged in a T-O-T structure with high negative charge in tetrahedral layers because of the substitution of a quarter of the tetrahedral Si by Al. This charge is compensated by K ions in interlayer positions. Its octahedral layers are composed mainly of divalent cations (Fe, Mg) leading to a trioctahedral disposition.

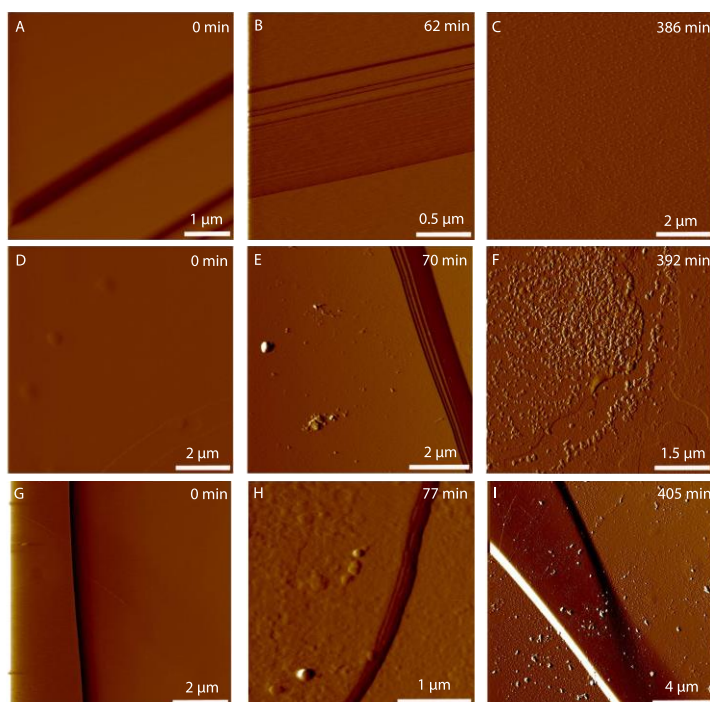
Previous studies (e.g., Köhler et al., 2003; Oelkers et al., 2008) have advocated the influence of pH on mica dissolution: at low and high pH the dissolution rate tended to be higher, while reaching a minimum around neutrality. It is generally accepted that for acidic media hydronium ions play a pivotal role in mineral dissolution, acting as proton donors. While for basic conditions, those associated with mineral dissolution are hydroxyl ions.

Ammonium is a weak acid that in neutral environments, where the concentration of hydronium is very low ($<10^{-7}$ M), contributes to the overall acidity of the solution. In such conditions ammonium ions could act as the main proton donors instead of hydronium ions, aiding in the mineral alteration processes. The ammonium ion is a frequent byproduct of organic matter maturation in sedimentary environments and in some basins its concentration may reach up to 0.1 M (Collins, 1975). Hence, this ion probably plays a (relevant) role during dissolution processes in early diagenetic environments. This hypothesis is supported by results obtained in flow-through experiments on smectites (Lamarca et al., 2014). But those experiments did not provide mechanistic insight of the processes occurring at the mineral-water interface.

One-way of achieving this is by direct observation at the nanoscale, of dissolving surfaces. Unfortunately, smectites particles are difficult to observe by microscopy techniques. Therefore, as a first step to better understand the surface processes involved during ammonium induced phyllosilicate alteration we have opted to characterize by atomic force microscope (AFM) the processes occurring during batch alteration of biotite in the presence of ammonium. Based on the characterization procedure established during this study and previous ones (Cappelli et al., 2013; Cappelli et al., 2015), we will be able to study in the future the surface processes that control smectite dissolution mediated by NH_4 .

Batch experiments were carried out with alteration reactors in which, 50 mL of solution were placed in contact with samples of Bancroft biotite plates of 5x5x1 mm approximately, and heated in an oven at constant temperature of 50 ± 1 °C. Alteration solutions were composed of ammonium acetate at two different concentrations (10^{-4} and 10^{-1} M) buffered to pH = 7 with ammonia. In order to establish a reference experiment, one alteration run was done using only Milli-Q water.

Ex-situ AFM experiments were carried out to characterize the surface topography of the (001) face of biotite plates altered in the presence of NH_4 . Measurements were done with a Nanoscope III (Bruker) using contact mode. Prior to AFM characterization the reacted biotite samples were extracted from their reactors using plastic clips. The sample was abundantly rinsed with Milli-Q water and



subsequently dried with dry nitrogen. This treatment was also done for unreacted samples to ensure this procedure did not cause artefacts on the biotite surface. Once the AFM measurements were finished, samples were returned into their respective reactors.

The evolution of the biotite alteration was studied qualitatively by monitoring the characteristic topographic features of the basal surface, i.e. terraces and step edges, as a function of reaction time. Fig. 1 shows a series of AFM images of the biotite basal (001) surface at different reaction times. Freshly cleaved, unaltered surfaces are dominated by well-defined edges separated by smooth terraces. After ~1 h of reaction the Milli-Q sample remained identical to the initial appearance, whereas the other two samples already showed signs of alteration: surface precipitates are observed for both samples. In the case of 10^{-1} M sample these precipitates are more developed and deposited homogeneously across terraces and steps. Nevertheless, for the 10^{-4} M sample only localized formation of a secondary phase(s) is detected. On the other hand, no evidence of step retreat or etch pit formation is observed.

Noteworthy, after 6 h of interaction of biotite with Milli-Q water we found that precipitates had also formed on the surface, although much smaller in size compared to those observed for the other samples at the same time.

Finally, the comparison between the other two samples shows that at lower ammonium concentration, the coating of precipitates has significantly increased with respect to the previous stage, but still remains lower than that presented by the 0.1 M experiment. Furthermore, significant swelling phenomenon starts to appear in the last sample.

Similar coatings were already described by Pachana et al. (2012) who concluded that the biotite alteration process at low pH (ca. 1) is dominated by the formation of etch pits, while at higher pH values (5.7) the coating becomes dominant process and almost no dissolution features are detected. Consistent with these data, we did not observe the generation of etch pits on the (001) surface of biotite.

At present the origin of the dissolution front has not yet revealed itself, i.e. no step retreat was observed. Most likely this is a direct consequence of the short reaction times employed in this work. Long duration experiments should resolve this caveat. PHREEQC software was used to model the equilibrium of alteration solutions with micas. The model output suggests solutions may be supersaturated in Fe oxy-hydroxides, which might be our main candidates for coating material.

Our experiments seem to suggest that the presence of ammonium in near neutral conditions has a significant effect on the alteration process of phyllosilicates. It seems clear that an increase in ammonium concentration in the alteration solution leads to a higher development in both, particle size and the homogeneity of the coating surface.

In order to further quantify the effect of the ammonium ion on the dissolution-precipitation process we will extend the temperature of alteration to 120°C using in situ hydrothermal AFM.

In addition confocal Raman spectroscopy and microprobe analysis will be done to determine the precise nature of the formed precipitates.

This research was funded by the MINECO (Spain) through projects CGL2011-22567, CGL2014-55108 with FEDER contribution. DLI has benefited from a FPI fellowship associated with the Project.

Cappelli, C., Lamarca-Irisarri, D., Cama, J., Huertas, F.J., Van Driessche, A.E.S. (2015): In situ observation of biotite (001) surface dissolution at pH 1 and 9.5 by advanced optical microscopy. *Beilstein J. Nanotechnol.* 6, 665-673.

Cappelli, C., Van Driessche, A.E.S., Cama, J., Huertas, F.J. (2013): In Situ Observation of Biotite Dissolution at pH 1 Using Advanced Optical Microscopy. *Cryst. Growth Des.* 13, 2880-2886.

Collins, A.G. (1975): Chapter 7. Origin of Oilfield Waters, in: Collins, A.G. (Ed.), *Developments in Petroleum Science*. Elsevier, pp. 193-252.

Köhler, S.J., Dufaud, F., Oelkers, E.H. (2003): An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 3583-3594.

Lamarca, D., Van Driessche, A.E.S., Huertas, F.J. (2014): Alteración de la montmorillonita en condiciones de diagénesis incipiente. Efecto del amonio. *Macla* 19.

Oelkers, E.H., Schott, J., Gauthier, J.-M., Herrero-Roncal, T. (2008): An experimental study of the dissolution mechanism and rates of muscovite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 4948-4961.

Pachana, K., Zuddas, P., Censi, P. (2012): Influence of pH and temperature on the early stage of mica alteration. *App. Geochem.* 27, 1738-1744.

CAPTURA DE CO₂ EN RESIDUOS CERÁMICOS DE LA CONSTRUCCIÓN. RESULTADOS PRELIMINARES

D. Martín, P. Aparicio y E. Galán

Dpto. Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola, Universidad de Sevilla, España

Desde que se produjo la Revolución Industrial los niveles de CO₂ en la atmósfera han aumentado, especialmente en las últimas décadas. La concentración de CO₂ en la atmósfera es actualmente de 391 ppm (IPCC, 2013). Parece que existe una estrecha relación entre la temperatura global promedio y la concentración del CO₂, en la atmósfera que actúa produciendo un efecto invernadero. Se calcula que si se duplicase la proporción del CO₂ en la atmósfera supondría un incremento de 2,5°C de la temperatura media de la Tierra.

De acuerdo con la Agencia Internacional de la Energía, las emisiones de CO₂ aumentarán en un 130% de aquí a 2050. La quema de combustibles fósiles y otras fuentes difusas junto con la deforestación y destrucción de suelos son las principales fuente de emisión de origen antropogénico. Por otro lado, en la naturaleza, las mayores emisiones de CO₂ se dan durante erupciones volcánicas, sobre todo las que tuvieron ciertos volcanes hace millones de años, llegando a cambiar el clima de la Tierra.

Actualmente existen varias alternativas para reducir las emisiones de los gases de efecto invernaderos, en concreto de CO₂ a la atmósfera, que pueden agruparse en tres principalmente: 1) mejorar la eficacia energética, tanto en la generación como en el uso; 2) reducir o anular el contenido de carbono en las fuentes de energía; 3) secuestrar el CO₂ generado mediante sumideros naturales o mediante su captura y almacenamiento, proceso conocido como captura y almacenamiento de CO₂ (CAC) (IPCC, 2005).

Dentro de estas últimas posibilidades tecnológicas se encuentra la carbonatación mineral, en la que se busca la fijación del CO₂ en materiales con alto contenido de metales alcalinotérreos como el calcio y/o magnesio. Los resultados de este proceso de fijación son los más seguros a largo plazo. Un inconveniente que tiene que salvar esta tecnología es hacerlo económicamente rentable y de bajo costo energético. Con este fin, se han empleado residuos de la construcción como material de partida para su carbonatación. En concreto residuos ricos en silicatos de calcio y/o magnesio, que han sido carbonatados a temperatura ambiente, baja humedad relativa y baja presión. Para una segunda etapa de este trabajo se ha diseñado una cámara de reacción, que simule las condiciones necesarias para llevar este proceso de carbonatación a una cantera rehabilitada con materiales de construcción en la que la roca de sellado sean arcillas comunes.

Para esta investigación se seleccionaron tres tipos de ladrillos que fueron analizados por DRX y FRX para la identificación de fases cristalinas y composición química. Las principales fases cristalinas de los ladrillos son: cuarzo, feldespato, mica, gehlenita, wollastonita y kilchoanita. El contenido de CaO oscila entre el 14 y 20% en peso y para el MgO entre 2 al 4%. Los ladrillos fueron triturados con una trituradora de mandíbula y clasificados según el tamaño de partículas en los rangos de > 4 mm, 4-2 mm, 2-1 mm, < 1 mm. La carbonatación con CO₂ de las distintas fracciones se llevó a cabo en un reactor estanco de la marca Parr con humedad relativa del 20% y presión de 10 bares de CO₂, variando los tiempos de reacción (24 horas, 5 días, 10 días y 30 días).

Las alteraciones que se producen en los diferentes ensayos de carbonatación fueron seguidas por DRX, y distintas técnicas de aproximación para observar los cambios en la superficie y la morfología de las nuevas fases (la lupa binocular, microscopio electrónico de barrido). Las variaciones en superficie específica se siguió por BET, y el contenido de carbono a partir del cual dedujeron las captaciones de CO₂, determinó con un analizador elemental, calcímetro de Bernard y análisis termogravimétrico.

Durante los ensayos realizados se ha detectado la presencia de calcita y la destrucción parcial de silicatos. La carbonatación ha sido proporcional al tiempo de reacción. La superficie específica de los ladrillos alterados aumentó con los tratamientos, posiblemente porque el ácido carbónico formado en el ambiente condujo a la destrucción de las estructuras de silicatos de calcio. Se observó una capa de carbonato sobre la superficie de las partículas de ladrillos tratados y el crecimiento de cristales

grandes rellenando los poros. El mayor grado de carbonatación se obtuvo en las fracciones de > 4 mm, durante 30 días de reacción, cuando se consiguió una captura de CO_2 de hasta un 11%.

En conclusión, el ácido carbónico que se forma en la reacción ataca a los silicatos, destruyéndolos parcialmente, liberando calcio que dará lugar a la formación de carbonatos (calcita). La destrucción de los silicatos provoca un aumento de la superficie específica, que es proporcional al tiempo de reacción. El estudio morfológico confirmó la presencia de capas de calcita en la superficie del ladrillo alterado y la aparición de cristales de calcita que rellenan los poros. El contenido de carbonatos está en relación directa con el tiempo de reacción y el tamaño de partícula.

IPCC, 2013: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp, doi:10.1017/CBO9781107415324.

IPCC, 2005: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp.

Esta investigación es financiada por el gobierno de Andalucía (proyecto RDCCO2 P12-RNM-568).

DESARROLLO DE UN NUEVO TIPO DE CLÍNKER DE CEMENTO QUE INCORPORA SUBPRODUCTOS PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA LADRILLERA

S. Martínez-Martínez ¹, L. Pérez-Villarejo ¹, D. Eliche-Quesada ², E. Garzón ³, J.M. Galdón-Requena ⁴, P.J. Sánchez-Soto ⁵

¹ *Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales, Escuela Politécnica Superior de Linares, Universidad de Jaén, 23700 Linares, Jaén*

² *Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales, Escuela Politécnica Superior de Jaén, Universidad de Jaén, 23071 Jaén*

³ *Departamento de Ingeniería, Universidad de Almería, 04120 Almería*

⁴ *INSTITUTO DE INNOVACIÓN, CIENCIA Y EMPRESA, S.L., Carretera de Madrid, km 332, nº 13, Centro Tecnológico Nuevo Jaén, 1ª Planta, 23009 Jaén*

⁵ *Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)-Universidad de Sevilla, Isla de la cartuja, 41092 Sevilla*

El objetivo de este trabajo es la valorización y reutilización de subproductos y residuos industriales procedentes en la industria cerámica para ser empleados en cantidades masivas como sustitución de materia prima en la industria cementera.

La ley vigente en materia de residuos [1] insta a las industrias a la reutilización y valorización de los residuos frente a otras técnicas de gestión con el propósito de reducir el consumo de energía y de materias primas básicas, así como la eliminación final de residuos. En el contexto mundial global en el que la producción de residuos se encuentra en continuo aumento y en el que la actividad económica vinculada a los residuos alcanza cada vez mayor importancia, tanto por su envergadura como por su repercusión directa en la sostenibilidad del modelo económico, el Sexto Programa de Acción Comunitario en Materia de Medio Ambiente exhortaba a la revisión de la legislación sobre residuos, a la distinción clara entre residuos y no residuos, y al desarrollo de medidas relativas a la prevención y gestión de residuos, incluido el establecimiento de objetivos.

El clínker de cemento está fabricado con dos componentes básicos: arcilla y caliza, aunque además se puede añadir un tercer componente con una gran variabilidad de composición, ya que el cemento es capaz de admitirlo en su composición. Por otra parte, la generación de problemas medioambientales asociados a la fabricación de cemento Portland, entre los que se encuentran los gases y partículas, el agotamiento de las materias primas, así como su alta demanda energética y el incremento de los costes asociados a ella, están llevando a la investigación de nuevos materiales cementantes y al empleo en su fabricación de residuos y subproductos procedentes de otras industrias como materias primas.

La industria de cemento requiere de un gran consumo de energía. El energético es el principal factor de costo, significando aproximadamente un 30-40% del costo total de producción [2]. En su producción se producen emisiones atmosféricas que provienen, primariamente, de las reacciones físicas y químicas de las materias primas y, secundariamente, de la quema de combustibles fósiles. Así, la producción de 1 tonelada de cemento conlleva la emisión de una tonelada de CO₂ aproximadamente, dependiendo del combustible empleado. Debido a la gran preocupación por el medio ambiente y a la gran importancia de las emisiones de CO₂ en el efecto invernadero, se plantean distintas posibilidades para reducir las emisiones en la industria cementera.

La industria de cerámica estructural genera durante su proceso de fabricación una serie de piezas defectuosas de arcilla cocida que, llevadas a tamaño de partícula pequeño (chamota), pueden ser empleadas de nuevo en el proceso productivo. Se trata de materiales que proceden de los ladrillos crudos, aquellos que no se han cocido correctamente o los que tienen algún tipo de rotura o de defecto originado durante su fabricación. En la actualidad estos residuos se desechan y puede llegar a representar, mediante su incorporación como materia prima para la elaboración de clínker de cemento, un ahorro en el consumo de materias primas naturales.

Indicar que tanto la arcilla como la chamota utilizadas en esta investigación han sido proporcionadas por la empresa Ladrillos Bailén, S.L., localizada en la ciudad de Bailén (Jaén). En el caso de la caliza, la empresa suministradora ha sido Áridos Anaya, S.L., localizada en Castellar (Jaén). La arcilla

utilizada para la fabricación de la chamota, así como para las dosificaciones de clínker estudiadas, se obtiene de la mezcla de tres tipos de arcillas en partes iguales: roja, rubia y negra.

Para el estudio de las nuevas formulaciones de clínker de cemento se ha procedido a realizar en primer lugar una caracterización de las materias primas y de la chamota. Concretamente se ha realizado, tanto para las materias primas como para la chamota, un análisis mineralógico mediante Difracción de rayos X (DRX) y la determinación de su composición química mediante Fluorescencia de rayos X (FRX). Los resultados del análisis mineralógico (DRX) de la chamota nos permiten establecer que se trata principalmente de cuarzo con presencia de óxidos de hierro (hematites) y de hercinita. En cuanto al análisis químico (FRX) de la chamota, podemos observar que predomina el contenido en sílice (59.77%) identificado en la DRX como cuarzo, casi un 9% de hierro en forma de hematites y el aluminio (20.10%) y magnesio (2.27%) presentes se encuentran en forma de hercinita. También hay algunos elementos en baja proporción como son el potasio, el sodio y el calcio.

Para el diseño de las formulaciones del clínker se emplearon las ecuaciones de Bogue modificadas y los módulos de cal (Lime Saturation Factor LSF), sílice (Sílica Modulus SM) y alúmina (Alumina Modulus AM), los cuales nos permiten identificar el porcentaje máximo que es posible añadir de chamota, manteniéndonos dentro de los valores límite que nos marca la normativa vigente de cementos Portland (UNE 80304:2006).

De esta forma se han diseñado cuatro formulaciones diferentes de clínker de cemento, partiendo de la composición típica (75% caliza – 25% arcilla) y con unos rangos de variación del 4, 8, 12 y 16,5% en peso de chamota. Esta adición de chamota a la formulación del clínker nos permite disminuir la cantidad necesaria de arcilla hasta casi una cuarta parte, con el consiguiente ahorro en materia prima.

Al realizar las formulaciones hemos observado que, para no salirnos de los límites que establece la norma (UNE 80304:2006), no podemos añadir con las composiciones que tienen nuestra caliza, arcilla y chamota empleadas, más de un 16,5% en peso de chamota.

Además de conseguir, a medida que aumenta el % de chamota, disminuir la fase alita (C_3S) y aumentar la fase belita (C_2S), se puede observar que aumentan también las fases amorfas o vítreas, compuestas por el aluminato tricálcico (C_3A) y el aluminoferrato tetracálcico (C_4AF). Esto tendrá repercusión en las propiedades mecánicas del cemento, disminuyéndolas a edades tempranas pero aumentándolas mucho a largo plazo.

Podemos considerar que, vista la modificación que sufre la composición del clínker de cemento a medida que aumenta el % de chamota añadido, estamos acercándonos a un tipo de cemento con alto contenido en belita, el cual tiene como una de sus propiedades más características la menor necesidad de temperatura de clinkerización para su formación (1250°C). Esto conllevaría asociado una disminución de los gases de efecto invernadero (CO_2), ya que no es necesario emplear tanta cantidad de combustibles fósiles para llegar a los 1400°C que necesita el cemento Portland con alto contenido en alita [2].

1. España. 2011. Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. Boletín Oficial del Estado, 29 de julio de 2011, núm. 181, págs. 85650-85705. Actualización de 07/04/2015.
2. LEA'S. Chemistry of cement and concrete. Cuarta Edición. Editado por Peter C. Hewlett. Editorial Elsevier. Enero 2004.

OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE ARCILLAS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (MÉTODO DE POLVO)

A. Ortega ¹, P. Aparicio ², F. Rodríguez y B. Portillo ¹

¹ SGI Laboratorio de Rayos X (CITIUS). Universidad de Sevilla

² Dpto. Cristalografía Mineralogía y Q. Agrícola. Facultad de Química. Universidad de Sevilla.

Existen muchas variables experimentales que pueden influir en la reproducibilidad de las medidas obtenidas mediante difracción de Rayos X (DRX), tales como: homogeneidad de la muestra, orientaciones preferentes, así como otros factores que dependen de la geometría del difractómetro utilizado y de la preparación de la muestra. La influencia de estos factores en la reproducibilidad de las medidas obtenidas, afecta en consecuencia a la identificación y cuantificación de las fases presentes en la muestra.

El objetivo de este estudio es optimizar el método de preparación de muestras por DRX (método de polvo) de tal forma que permita obtener resultados en las medidas reproducibles. Con objeto de determinar la influencia del operador en la preparación de las muestras, éstas fueron preparadas por dos usuarios distintos (A y B). Una vez analizados los resultados de ambos operadores se procedió a modificar la metodología para conseguir minimizar las diferencias observadas. Además se compararon estos resultados con los obtenidos mediante carga trasera.

El estudio se realizó en cuatro fases. En todas ellas, a excepción de la primera, todas las medidas se han realizado con un difractómetro de polvo $\theta:\theta$ marca Bruker (modelo D8 Advance A25) de anticátodo de Cu, juego de rendijas incidentes variable o fijas, rendijas soller, filtro de Ni en el haz difractado, detector lineal, opción de giro de la muestras durante el análisis e intercambiador de muestras automático de 90 posiciones. Por tanto la influencia de los factores geométricos del difractómetro puede descartarse. Además, con objeto de asegurar la alineación del equipo se han realizado ajustes periódicos del equipo con estándares como el Behenato de Plata, Corindón y Hexafluoruro de Lantano.

Para poder trabajar con muestras con un grado de homogeneidad mineralógica alto, para la primera fase del estudio se utilizó un estándar de caolinita (>95%) (KGa-1b). Para el resto de fases del estudio se utilizó una mezcla de fases con alto grado de pureza (formada por un 15% de Zincita, 45% de Biotita y 35% de Caolinita), preparada en molino con etanol, evitando así la amorfización de las fases presentes en la muestra. Se ha utilizado biotita en lugar illita por la dificultad de encontrar esta pura en la naturaleza.

Fase 1ª: Se han realizado múltiples medidas con caolinita (KGa-1b) preparando la muestra mediante carga lateral. Para cada repetición se midieron las intensidades y d_{hkl} de las reflexiones 001 y 002. Inicialmente se observó como las intensidades de ambos picos difieren para cada usuario con una desviación estándar relativa en la intensidad de la reflexión 001 del 18%, y de la reflexión 002 del 11%, debida principalmente a la intensidad del golpe, ya que una mayor intensidad en el golpe favorece una mayor orientación. Tras estos resultados se repite el ensayo fijando el número de golpes a un número fijo (10 golpes por carga de espátula) obteniéndose una disminución de la desviación estándar relativa en la intensidad de la reflexión 001 a un 9% y de la reflexión 002 a un 6,5%. Al finalizar esta fase se ha comprobado que la preparación de la muestra mediante carga lateral disminuye la orientación preferente (Figura 1 a y b).

Fase 2: Se han efectuado múltiples medidas con la mezcla de caolinita, biotita y zincita preparando la muestra mediante carga lateral. Se ha elegido esta mezcla porque la caolinita tiene cierta tendencia a orientarse, la biotita se orienta mucho y la zincita que prácticamente no se orienta, de esta forma se obtendrá información sobre cómo se comporta las distintas fases con la carga lateral, preparadas según las conclusiones de la primera fase del estudio. Para cada repetición se midieron las intensidades y d_{hkl} de las reflexiones 001 de caolinita y biotita, y 101 de zincita. En esta fase se ha obtenido una desviación estándar relativa del 9% en la intensidad de la reflexión 001 de la biotita, del 7% para la reflexión 001 de la caolinita y del 2% para la reflexión 101 de la zincita (Figura 1c).

Fase 3: Se han realizado múltiples medidas con la mezcla de caolinita, biotita y zincita preparando la muestra mediante carga trasera. En este caso se obtuvo una desviación estándar relativa en la

intensidad de la reflexión 001 de la biotita del 15%, para la reflexión 001 de la caolinita del 12% y para la reflexión 101 de la zincita del 10%. Además se ha observado una variación considerable en la posición de los picos del 0,5% frente al 0,1% como máximo que se observaba al preparar las muestras por carga lateral (Figura 1d).

Fase 4: En esta fase de se ha evaluado la exactitud de los resultados obtenidos, para ello se han calculado los valores de intensidad de la caolinita y de la biotita con respecto al de la zincita para cada uno de las repeticiones realizada de las fases 2 y 3. Es decir la intensidad de una reflexión de una fase con capacidad de orientarse en una dirección con respecto a la de una fase que apenas se orienta. En este punto se ha obtenido una desviación estándar relativa en la intensidad relativa de la reflexión 001 de la biotita del 8%, para la reflexión 001 de la caolinita del 6% para los datos obtenido al preparar la muestra mediante carga lateral, frente a un 13% en ambos casos a los resultados obtenidos mediante la preparación de la muestra en portamuestras de carga trasera.

En resumen, la preparación mediante carga lateral es más idónea para la identificación y cuantificación de filosilicatos mediante DRX (método de polvo) que la preparación mediante carga trasera. Los errores obtenidos para la cuantificación son del orden del 10% para fases fácilmente orientables, o del 5% para fases menos orientables en el caso de preparar las muestras mediante carga lateral, frente a errores de aproximadamente el 15% independientemente del tipo de fase en el caso de la carga trasera. Se ha comprobado que la reproducibilidad se ve afectada por varios factores que influyen directamente en el fenómeno de orientación preferente, que es la causa de las variaciones en las intensidades de los picos principales. El método de preparación propuesto consiste en cargar inicialmente dos puntas de espátulas de muestra en el portamuestras, que posteriormente se extiende para que al poner el vidrio rectangular encima no se aplaste ni se compacte la muestra. Una vez tapada la abertura del portamuestras se le dan diez golpecitos lateralmente para que caiga toda la muestra en un lado del orificio. Posteriormente se repite el proceso añadiendo una espátula cada vez.

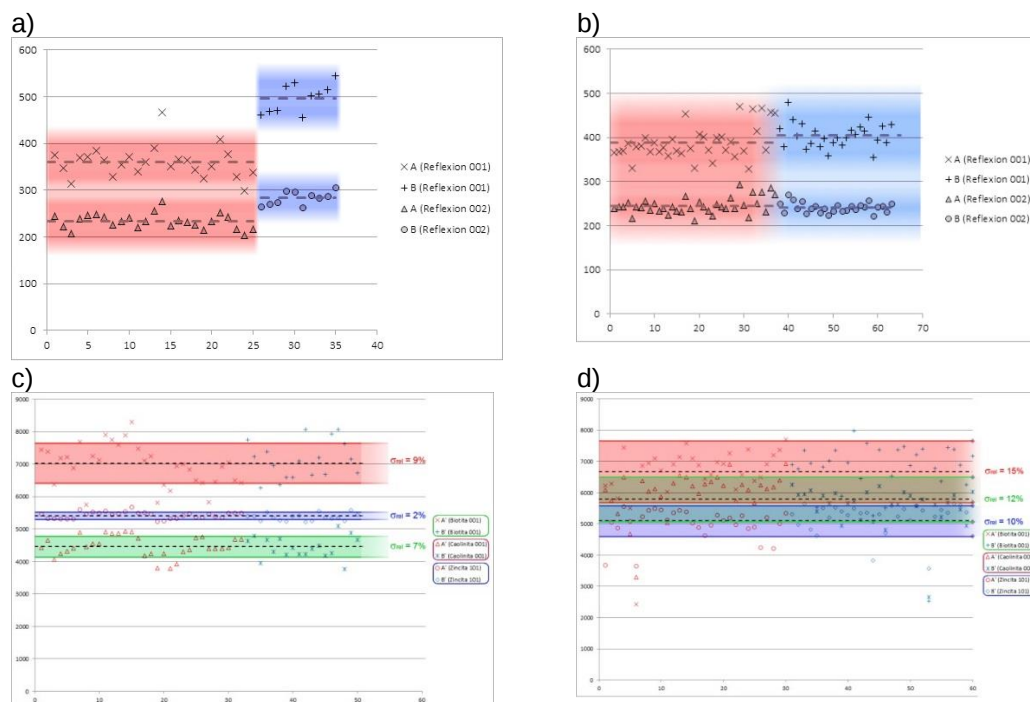


Figura 1: (a) Influencia operador (A o B) en la intensidad (kcps) de la reflexión 00x de la Caolinita frente al número de repeticiones (1ª Fase-1ª Tanda) (Carga lateral); (b) Intensidad (kcps) de la reflexión 00x de la Caolinita frente al número de repeticiones (1ª Fase-2ª Tanda) (Carga lateral); (c) Comparativa de la intensidad (kcps) de la Reflexión 001 de la Biotita, 001 de la Caolinita y 101 de la Zincita frente al número de repeticiones (Carga lateral) (2ª Fase); (d) Comparativa de la intensidad (kcps) de la Reflexión 001 de la Biotita, 001 de la Caolinita y 101 de la Zincita frente al número de repeticiones (Carga trasera) (3ª Fase).

ANÁLISIS CUANTITATIVO DE MINERALES DE LA ARCILLA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X MEDIANTE UN NUEVO PROGRAMA (Q-CLAY) BASADO EN EL MÉTODO DEL ESTÁNDAR INTERNO

A. Ortega ¹, P. Aparicio ² y E. Galán ²

¹ SGI Laboratorio de Rayos X (CITIUS). Universidad de Sevilla

² Dpto. Cristalografía Mineralogía y Q. Agrícola. Facultad de Química. Universidad de Sevilla.

La cuantificación de fases cristalinas en muestras complejas por difracción de rayos X, mediante el método de polvo cristalino, se basa en el hecho de que la intensidad de los efectos de difracción en el diagrama de cada una de ellas depende de su concentración. Pero existe un gran número de variables que afectan estas relaciones y que influyen además en la reproducibilidad de los resultados. Entre ellas, aquellas que dependen de la propia naturaleza de las fases cristalinas (composición química y sustituciones isomórficas, coeficiente de absorción másico del material, grado de orden estructural de los minerales, tamaño de los cristales y orientaciones preferentes, etc), junto a otras que dependen del equipo, condiciones experimentales y preparación de las muestras. En caso de los minerales de la arcilla son particularmente difíciles de normalizar todos aquellos parámetros que dependen de la composición, ordenación y tamaño de partícula.

El objetivo fundamental de este trabajo ha sido desarrollar un método para la cuantificación de los minerales habituales presentes en caolines (caolinita, illita, cuarzo y feldespatos) mediante DRX por método de polvo. Si bien, para facilitar la aplicación del método se ha partido de moscovita en vez de illita, dada la dificultad de encontrar este mineral puro, y como feldespato se ha elegido un feldespato potásico tipo ortosa, cuando es conocido que en un caolín podrían también existir plagioclasas alcalinas.

La metodología para cuantificar se basa en rectas de calibrado obtenidas a partir del método del estándar interno y con objeto de facilitar la cuantificación se ha creado una aplicación informática denominada Q-CLAY. El programa Q-CLAY consta de un ejecutable y dos librerías externas, una de ellas contiene los parámetros de las rectas de calibrado para cada fase, y la otra contiene el ángulo donde debería encontrarse el pico de difracción para cada una de las fases y un rango de variación independiente para cada una de ellas.

Los materiales usados para el desarrollo de la metodología experimental han sido el caolín de St. Austell (UK), que presenta más del 95% de caolinita, cuarzo y ortosa, procedentes de la colección del Museo de Geología de la Universidad de Sevilla, y moscovita procedente de Vilariño (La Coruña, Galicia). Como estándar interno se ha utilizado zincita (CAS N 1314-13-2).

Las mezclas se prepararon con 2,4 g de muestra y 0,6 g de estándar interno, homogenizándolas en un molino de bolas, en alcohol para minimizar la posible amorfización de los distintos minerales. Se han realizado mezclas K90-X10, K50-X50 y K10-X90, donde K = Caolinita; X = Cuarzo, Feldespato o Moscovita, y el número que sigue a la K o la X es la concentración de la fase en la mezcla, excluyendo la proporción fija de zincita. Se han preparado también mezclas trifásicas, donde el contenido en caolinita ha sido siempre del 50% y finalmente se han preparado mezclas con cuatro fases (denominadas monitores) con caolinita, cuarzo, feldespatos y moscovita.

La validación se realizó comparando los resultados obtenidos por DRX con los de las muestras preparadas. Además se compararon los análisis químicos, determinados por fluorescencia de rayos-X, que se derivarían de los resultados obtenidos por DRX con los que realmente corresponderían a las mezclas, partiendo de los análisis químicos de los componentes usados.

Al validar el método utilizando las muestras monitores se observa que, a excepción de la moscovita, el grupo de rectas de calibrado de las mezclas bifásica da mejores resultados, en general, que las rectas del grupo de mezclas trifásicas. Sin embargo para la cuantificación de moscovita se tomaron las rectas de calibrado de las mezclas trifásicas.

Una vez validado el método se ha aplicado a cuatro caolines que presentaban las fases minerales antes citadas, excepto moscovita puesto que la fase micácea era una illita.

En la figura 1 se comparan las concentraciones de SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , y pérdida por calcinación de las cuatro rocas caoliníferas, obtenidas mediante fluorescencia de rayos-X (FRX) y gravimetría (PC), con respecto de las concentraciones teóricas derivadas de las concentraciones de fases presentes obtenidas mediante Q-CLAY (AMDRX). Como se puede observar, los resultados derivados de la cuantificación mediante DRX son bastante coherentes con los obtenidos por FRX. Las diferencias se pueden deber fundamentalmente al hecho que en la cuantificación mediante DRX se ha normalizado al 100% y se supone que toda la muestra es cristalina, cuando realmente debe de existir algún material amorfo, y por otra parte a que se está calculando las composiciones químicas a partir de las formulas estequiométricas teóricas, es decir se está suponiendo que no existen sustituciones isomórficas, y finalmente de que para la mica se ha trabajado con la formula química teórica de una moscovita. Por tanto, si se tienen en cuenta todas estas matizaciones, se puede concluir que los resultados obtenidos mediante DRX concuerdan razonablemente con los obtenidos por FRX.

En conclusión, la aplicación de método de estándar interno en la implantación de la nueva aplicación informática desarrollada Q-Clay, puede suponer un avance en la cuantificación de fases cristalinas de arcillas mediante DRX. La aplicación Q-Clay podría analizar los datos de un difractograma y emitir un informe con la cuantificación de fases cristalinas presentes en una muestra, aunque no se trate de un caolín, como en el caso que ha servido para su validación. Sólo habría que cambiar las dos librerías CALIBRACION y FASES por las correspondientes a ese otro tipo de muestra. Sin embargo la aplicación informática puede perfeccionarse lo que será objeto de nuevos trabajos.

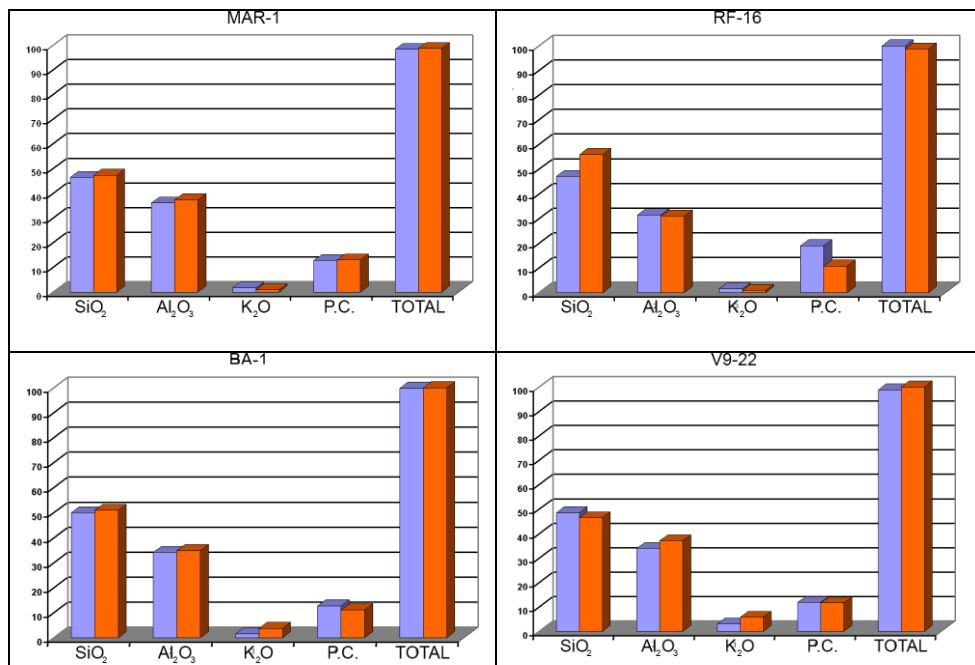


Figura 1. Comparativa de concentraciones químicas en peso obtenidas mediante FRX (azul) y AMDRX (naranja) en rocas caoliníferas.

MICAS DE DISEÑO PARA LA ADSORCIÓN DE METALES PESADOSF.J. Osuna ¹, A. Cota ², E. Pavón ³ y M.D. Alba ¹¹ Instituto Ciencia de los Materiales de Sevilla (CSIC-US). Avda. Americo Vespucio, 49. 41092 Sevilla² Centro de Investigación, Tecnología e Innovación, Universidad de Sevilla. Avda. Reina Mercedes, 4C. 41012 Sevilla³ Centro de Desarrollo de Nanociencia y nanotecnología, CEDEMA, 9170124 Santiago, Chile.

Desde la segunda mitad del siglo XX, la Humanidad se ha enfrentado a un gran desarrollo científico y tecnológico que ha causado un incremento en la contaminación ambiental. Ello ha obligado a reconocer la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías para el control de la contaminación y asegurar la salud y longevidad tanto del ser humano como del ecosistema terrestre. Como ejemplo podemos mencionar que, en la actualidad, son motivos de preocupación y actuación de la Junta de Andalucía la creciente contaminación por metales pesados de nuestros litorales debido a actividades humanas tales como explotaciones mineras en tierra firme, procesos de metalurgia, producción de compuestos químicos, descargas de residuos domésticos, operaciones de dragado o explotaciones minerales en zonas costeras o explotaciones submarinas. Los metales pesados no son biodegradables por lo que permanecen en el medio durante largos períodos, siendo los principales metales a considerar: arsénico, cadmio, cromo, cobre, mercurio, níquel, plomo y zinc. Por otro lado, nos encontramos con una elevada concentración de metales pesados en las aguas residuales urbanas, asociándose las fuentes de contaminación a pequeñas industrias establecidas en zonas urbanas o en polígonos industriales carentes de plantas de tratamiento, a talleres de automóviles, al pequeño y mediano comercio, a grandes infraestructuras como puertos y aeropuertos, a grandes áreas comerciales, al baldeo y limpieza de calles o a las de tipo propiamente doméstico.

Aunque en las últimas dos décadas la emisión de estos contaminantes ha bajado notablemente en la Unión Europea, la toxicidad y los graves daños que producen al medio ambiente y a los seres vivos siguen siendo un problema en los países desarrollados. En la bibliografía encontramos un gran número de artículos sobre el uso de arcillas para la adsorción de metales pesados, además el interés sobre este campo se ha incrementado notablemente en la última década, como muestra el aumento en el número de citas de artículos relacionados. El interés en el empleo de arcillas viene dado por su capacidad de intercambio catiónico (CEC), es decir, por su capacidad de intercambiar los cationes interlaminares con cationes presentes en una disolución.

La capacidad de intercambio catiónico de las arcillas depende tanto de la carga laminar como de la expansión de sus laminas, de modo que al aumentar la carga laminar la expansión de las láminas también aumenta y por tanto también su CEC. Cuando la carga laminar es alta, las láminas colapsan y atrapan el catión siendo imposible su intercambio. Teniendo esto en cuenta, lo ideal sería conseguir sintetizar una arcilla dentro del rango de las Micas naturales pero con capacidad de hinchamiento e intercambio catiónico.

La familia denominada fluoroflogopitas sódicas sintéticas de alta carga, Na-Mica-n ($n=2-4$), son filosilicatos 2:1 de alta pureza que, a diferencia de otras micas naturales, conservan a pesar de su alta carga debido a sustituciones isomórficas de Si por Al, la capacidad de expandir e intercambiar cationes. No presentan los inconvenientes inherentes a las arcillas naturales de baja carga laminar (esmeclitas), descritas anteriormente, como una capacidad baja de adsorción y fuerzas de unión arcilla - ión interlaminar relativamente bajas, que limitaban la efectividad de estos materiales en la adsorción de contaminantes. Poseen, sin embargo, una capacidad de intercambio catiónico comparable al de las zeolitas ricas en aluminio y en particular la Na-Mica-4 ha generado un alto interés debido a su excepcional capacidad y selectividad de adsorción de cationes tóxicos. En la actualidad, se está investigando aún su capacidad en la descontaminación de agua y captura de residuos radiactivos mediante intercambio catiónico.

El objetivo de este trabajo es el estudio de la inmovilización de cationes de metales pesados en contacto con las micas sintéticas, con carga laminar entre 2 y 4, tal y como se obtienen. Este objetivo no solo intenta la inmovilización de estos cationes peligrosos si no también, y por primera vez, pretende la evaluación de las propiedades de los materiales que modulan su capacidad inmovilizadora así como el efecto del contraión.

Se sintetizaron mediante el método cerámico, micas expansibles de fórmula general $\text{Na}(\text{Si8-nAln})\text{Mg6O20F4}$ ($n=2$ y 4 , Na-Mica- n). La capacidad de intercambio catiónico teórica de la Na-Mica-2 y de la Na-Mica-4 son 2475,25 meq/Kg y 4694,84 meq/Kg, respectivamente.

Para la adsorción de los diferentes metales pesados se emplearon nitrato de plomo (II), nitrato de cadmio (II) y nitrato de mercurio (II). Para ver el efecto del contraíón se realizó un intercambio con los cloruros de plomo (II), de cadmio (II) y de mercurio (II). Se le ofrecieron a las micas concentraciones iniciales de disolución correspondientes a 1.5 y 2 veces su CEC.

A las disoluciones iniciales y finales se les midieron la concentración de los diferentes metales mediante ICP-MS.

Los cambios estructurales se analizaron mediante Difracción de Rayos-X y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM/EDX).

La cantidad de metal pesado así como el mecanismo de adsorción (intercambio catiónico o adsorción en sitios específicos) dependen de la carga laminar, naturaleza del catión de metal pesado, contraíón y concentración inicial de la disolución.

Por tanto, se ha demostrado que las micas sintéticas sin posterior funcionalización actúan como buenos adsorbentes, con capacidad de adsorción por encima de las arcillas naturales, que en determinadas condiciones experimentales superan su capacidad de intercambio catiónico, fijando los cationes por un mecanismo alternativo.

Agradecemos a la Junta de Andalucía y a los fondos FEDER por su financiación (proyecto nº. P12-FQM-56774, programa Andalucía Talent Hub y beca de Excelencia).

<http://www.ceip.at/>

Fuente: Web of Science™: <http://apps.webofknowledge.com>

Alba, M.D.; Castro, M. A.; Naranjo, M.; Orta, M.M.; Pavon, E; Pazos, M.C. J. Phys. Chem. C (2011), 115, 20084-20090.

Yamaguchi, T.; Ikuta, K.; Taruta, S.; Kitajima, K. Mater. Sci. Eng. B (2012), 177, 524-527.

Alba, M.D.; Castro, M.A.; Naranjo, M.; Pavon, E. Chem. Mater. (2006), 18, 2867-2872.

PAPEL DE LA VERMICULITA EN LA FORMACIÓN DE DEPÓSITOS SUPERGÉNICOS NO SULFURADOS DE ZINC

M.B. Rivera ¹, M.I. Giráldez ², J.C. Fernández-Caliani ¹

¹ Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva

² Departamento de Química, Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva

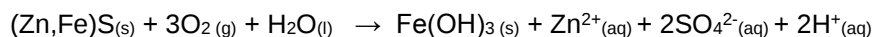
Los depósitos no sulfurados de Zn más comunes en la naturaleza se forman por alteración supergénica de sulfuros primarios (esencialmente esfalerita) asociados a rocas carbonatadas, y consisten en mineralizaciones de carbonatos, silicatos y óxidos de Zn que generalmente se presentan rellenando depresiones y cavidades kársticas. Los minerales más representativos de estos depósitos son smithsonita (ZnCO_3), hidrocinquita [$\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$] y hemimorfita [$\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$]. Además, en asociación con estas fases, suelen encontrarse ciertos filosilicatos de la arcilla portadores de Zn (Boni y Mondillo, 2015; Choulet et al., 2015), tales como esmectitas (sauconita) y más raramente cloritas (baileycloro), serpentinas (fraipontita) y micas (hendricksita).

Estos depósitos secundarios de “calaminas”, antiguo vocablo minero con que se designaban las menas supergénicas de Zn, se explotaron intensamente durante el siglo XIX en numerosas regiones europeas, incluyendo la zona zincífera del norte de España y la sierra minera de Cartagena-La Unión. En los últimos años se aprecia un renovado interés minero por estos recursos, gracias a los avances en las técnicas hidrometalúrgicas de lixiviación-extracción por solventes y *electrowinning* (Abkhoshk et al., 2014), que actualmente permiten beneficiar las menas no sulfuradas de Zn con rentabilidad económica.

En este trabajo se documenta la presencia y se discute el origen de la vermiculita en unas mineralizaciones no sulfuradas de Zn existentes en el sector central de la Sierra de Aracena (Huelva). Se trata de un depósito supergénico originado por alteración meteórica de mineralizaciones exhalativo-sedimentarias (SEDEX) de Zn-Pb-Ag, estratoligadas a dolomías y calizas impuras del Cámbrico Inferior (Rivera et al., 2015). En algunos puntos con mayor enriquecimiento supergénico se han determinado por ICP-MS concentraciones de Zn que alcanzan hasta 2,6% en peso de la muestra total, junto con elevados contenidos de otros elementos traza como Pb, Cd y Ag. Las menas de Zn identificadas por DRX y SEM-EDS en la zona de oxidación son hemimorfita e hidrocinquita, acompañadas por proporciones variables de goethita, hematites, cuarzo, barita, cerusita, mica, talco y vermiculita.

La vermiculita se presenta en láminas subidiomorfas, de contorno hexagonal, con un tamaño de hasta 20 μm de arista. Los análisis microquímicos cuantitativos (EPMA) de cristales seleccionados han revelado que la vermiculita contiene hasta 9,11% de ZnO, lo que representa 0,52 átomos por fórmula unidad. Los datos experimentales (extracciones químicas secuenciales) y los cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) evidencian que el Zn se aloja primordialmente en las posiciones estructurales de las capas trioctaédricas de la vermiculita (Fernández-Caliani et al., 2013).

Según esto, la vermiculita desempeñó un papel relevante en la retención y enriquecimiento supergénico de Zn. Previamente, los iones Zn^{2+} fueron liberados por disolución oxidativa de esfalerita [(Zn,Fe)S] mediante la siguiente reacción:

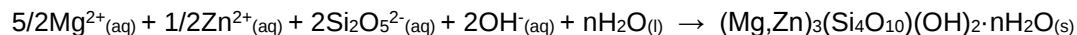


Al mismo tiempo, los iones H^{+} producidos por esta reacción proporcionó la acidez necesaria para disolver, al menos localmente, los carbonatos de las dolomías encajantes de la mineralización primaria, según la reacción:



e hidrolizar los silicatos (micas, anfíboles, feldespatos) que contenían las rocas carbonatadas como minerales accesorios, con la subsecuente liberación de cationes (principalmente Mg^{2+} y Ca^{2+}) y sílice soluble a la solución acuosa.

Por último, una vez que la acidez de la solución fue neutralizada, tuvo lugar la formación de vermiculita con una proporción notable de Zn estructuralmente ligado a la capa octaédrica, de acuerdo con la siguiente reacción:



En conclusión, la cristalización de vermiculita puede contribuir al secuestro de una fracción significativa del Zn geodisponible en la zona de oxidación de los sulfuros primarios y, por consiguiente, a su enriquecimiento supergénico en los suelos residuales y en las arcillas asociadas a los depósitos de menas no sulfuradas de este metal base.

Abkhoshk E., Jorjani E., Al-Harabsheh M.S., Rashchi F. y Naazeri M. (2014). Review of the hydrometallurgical processing of non-sulfide zinc ores. *Hydrometallurgy*, 149, 153-167.

Boni M. y Mondillo N. (2015). The "calamines" and the "others": the great family of supergene nonsulfide zinc ores. *Ore Geol. Rev.*, 67, 208-233.

Choulet F., Buatier M., Barbanson L., Guégan R. y Ennaciri A. (2015). Zinc-rich clays in supergene non-sulfide zinc deposits. *Miner. Deposita*, DOI 10.1007/s00126-015-0618-8.

Fernández-Calani J.C., Timón, V., Rivera M.B., Giráldez M.I. y Pérez-López R. (2013). Experimental and theoretical evidence of zinc structurally bound in vermiculite from naturally metal-enriched soils. *Clay Min.*, 48, 529–541.

Rivera M.B., Fernández-Calani, J.C. y Giráldez M.I. (2015). Geoavailability of lithogenic trace elements of environmental concern and supergene enrichment in soils of the Sierra de Aracena Natural Park (SW Spain). *Geoderma*, 259-260, 164-173.

CARACTERIZACIÓN DE UNA TURBA PARA SU EMPLEO EN BALNEOTERAPIA

R. Sánchez-Espejo¹, F. Tedone¹, P. Cerezo², C. Aguzzi², A. López-Galindo¹, C. Viseras^{1,2}

¹Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC-UGR. Av. De las Palmeras 4, Armilla, 18100 Granada

²Facultad de Farmacia. Universidad de Granada. Campus de Cartuja, 18011 Granada

La turba es un combustible fósil de color pardo oscuro, aspecto terroso y poco peso, formado en condiciones anaerobias como resultado de la transformación química de restos orgánicos en medio acuoso, estando constituida mayoritariamente por lignina y celulosa. En particular, la turba es un tipo de peloide usado en aplicaciones tópicas en balneoterapia (San Martín Bacaicoa, 1994) con efectos terapéuticos asociados a la aplicación de calor pero también a su composición química (Beer et al. 2003). La turba comparte con otros tipos de peloides, y en particular con los fangos terapéuticos, tanto la vía de administración (tópica), como las patologías a las que están destinados (reumatológicas y dermatológicas), no obstante sean notorias las diferencias composicionales, y en particular, la de la fase dispersa, constituida en la turba por sólidos fundamentalmente orgánicos, mientras que en los fangos terapéuticos son sobretodo minerales de la arcilla.

Con estas premisas, el trabajo plantea la caracterización de una turba procedente de la empresa Turbera del Agia, (Padul, Granada) en vistas a su empleo como materia prima en la elaboración de peloides sintéticos mixtos turba/fango, formulados con proporciones variables de fase orgánica y minerales de la arcilla, en busca de una optimización de las propiedades tecnológicas, biofarmacéuticas y terapéuticas del preparado aplicado. En concreto, en el trabajo se presentan los resultados obtenidos en la caracterización de los componentes minerales presentes en la turba, llevada a cabo mediante difracción de rayos X, empleando un difractómetro Philipss X-Pert (Philips, Holanda), con rendija automática (CuK α , 4–701 2 θ , 61/min, 40 kV) en muestra total desecada a 40 °C (TS) y tras calcinación a 750 °C (4 horas) (TS-C). La formulación de peloides mixtos requiere del mezclado y homogeneización de los sólidos orgánicos e inorgánicos previa a su dispersión en el agua mineromedicinal, para lo cual es imprescindible la desecación previa de los componentes en condiciones que no alteren la composición. Con este objetivo se procedió a evaluar el efecto de la desecación en estufa a diferentes temperaturas de la turba y posterior análisis del contenido en humedad y de la combustión de la materia orgánica presente, mediante análisis termogravimétricos (TG, DTG) empleando un dispositivo Mettler Toledo mod. TGA/DSC1 con sensor FRS5 y microbalanza de precisión (0,1 μ g) (Mettler-Toledo GMBH) en atmosfera de aire, intervalo de 35 a 950 °C y velocidad de 10°C/min. Con la muestra desecada a 100 °C se prepararon suspensiones en agua mineromedicinal del Balneario de Graena (Granada, España) usando turba y una arcilla de grado farmacéutico (Veegum® F; Vanderbilt Minerals, USA), estudiando sus propiedades reológicas.

Los minerales presentes en la turba eran fundamentalmente yeso, mica, cuarzo y feldespatos, con trazas de clorita. Tras la calcinación, y como era de esperar, el yeso desaparecía dando lugar a anhidrita (Figura 1).

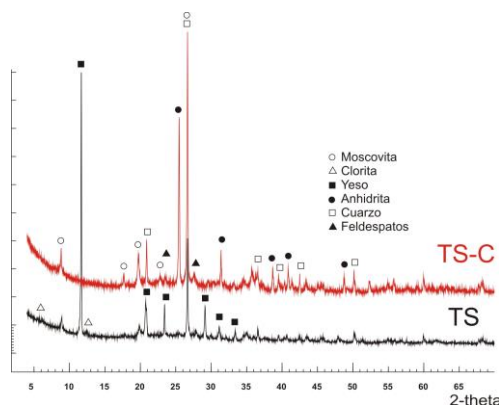


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de las muestras de turba.

Los TG y DTG permitieron establecer que tras la desecación a 40 °C la turba aún contiene aproximadamente un 40 % m/m de agua, reduciéndose a valores en torno al 10 % m/m al calentar a 100 °C, sin que se produzca una mayor desecación a 120 °C o alcanzados los 200 °C (Figura 2).

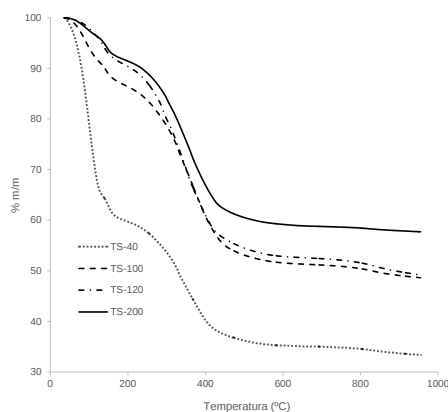


Figura 2. Curvas de TG de las muestras de turba.

Como se aprecia en las curvas de DTG (Figura 3), la evaporación del agua tiene lugar en dos etapas sucesivas. La primera etapa se corresponde con agua débilmente unida y es sensible a la previa desecación de la muestras, mientras que la segunda etapa, en la que se elimina el agua fuertemente unida y que corresponde con un valor aproximado del 5 % m/m de la masa total permanece prácticamente inalterada, con independencia de la temperatura de desecación previa de la muestra. A partir de 200 °C se produce la combustión de la materia orgánica, con tres picos de DTG correspondientes a la degradación de los polisacáridos (265-300 °C), seguida de la formación de carbón (330-360 °C) y de su oxidación (390-420 °C), valores similares a los obtenidos en sistemas similares (Chen et al., 2011). Las muestras desecadas a 40 °C y 100 °C presentan perfiles de DTG prácticamente superponibles, mientras que la desecación a temperaturas superiores induce un aumento progresivo de las temperaturas de los picos, que se explica como resultado de una posible degradación de los componentes orgánicos de la turba.

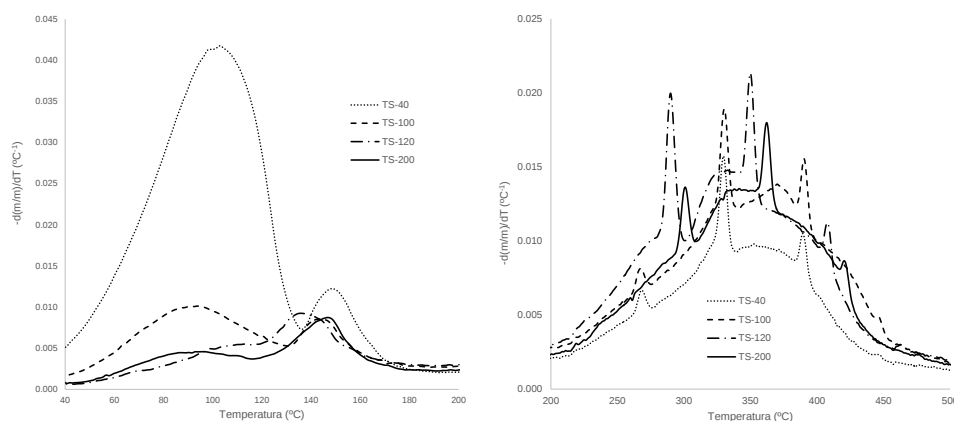


Figura 3. Curvas de DTG de las muestras de turba.

Dado que la cantidad de humedad residual es similar cuando se deseca a 100 °C o a 120 °C, pero en el segundo caso podrían alterarse la composición, los estudios posteriores se realizaron con turba desecada a 100 °C. Las curvas de flujo obtenidas permitieron la determinación de valores de viscosidad aparente y umbrales de deformación que son coherentes con el empleo típico de los sistemas. Los resultados obtenidos permiten plantear el diseño y desarrollo de formulaciones mixtas constituidas por turba, arcilla y agua mineromedicinal en las que sea posible establecer sinergias de las propiedades aportadas por la fase sólida inorgánica y orgánica.

Beer, A.M., Junginger, H.E., Lukanov, J., Sagorchev, P. Evaluation of the permeation of peat substances through human skin in vitro. *International Journal of Pharmaceutics* 253 (2003) 169–175.
Chen, H., Zhao, W., Liu, N. Thermal Analysis and Decomposition kinetics of Chinese forest peat under nitrogen and air atmospheres. *Energy Fuels* 25 (2011) 797-803.

San Martín Bacaicoa. Peloides en general. Características Físicas, efectos biológicos e indicaciones terapéuticas. Capítulo 24. En: *Curas Balnearias y Climáticas*. Manuel Armijo y Josefina Martín Bacaicoa, Editorial Complutense. Madrid. 1994. Pp. 313-331.

ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN TÉRMICA DE UNA FILITA MEDIANTE ANÁLISIS TÉRMICO Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE ALTA TEMPERATURA

P.J. Sánchez-Soto ¹, S. Martínez-Martínez ², L. Pérez-Villarejo ², D. Eliche-Quesada ³, E. Garzón ⁴

¹ Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)-Universidad de Sevilla, Isla de la cartuja, 41092-Sevilla

² Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales, Escuela Politécnica Superior de Linares, Universidad de Jaén, 23700-Linares, Jaén

³ Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales, Escuela Politécnica Superior de Jaén, Universidad de Jaén, 23071-Jaén

⁴ Departamento de Ingeniería, Universidad de Almería, 04120-Almería

Dentro de un amplio estudio sobre yacimientos de filitas del sureste de la Península Ibérica, en las provincias de Almería, Málaga y Granada, en el presente trabajo se han estudiado muestras de filitas procedentes de uno de estos yacimientos (Berja, Almería). El objetivo de la investigación ha sido el estudio de la evolución térmica de las mismas para conocer el desarrollo y evolución de fases cristalinas con la temperatura con vistas a sus posibles aplicaciones, en particular como materia prima cerámica.

Las muestras estudiadas presentaron color grisáceo, tacto untuoso y una manifiesta esquistosidad que las hace exfoliables. Muestras representativas se sometieron a molienda previa para su homogeneización y obtención de muestras más pulverulentas que se pasaron por un tamiz de 63 μm . Una parte se molió después empleando un mortero de ágata, secándose a 110 °C. Para el análisis de la composición química de los materiales, utilizando pastillas prensadas, se empleó la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX) con ayuda de un espectrómetro secuencial Siemens SRS-3000 provisto de tubo de Rh. Para el análisis mineralógico por Difracción de Rayos X (DRX) se utilizó un difractómetro Siemens, modelo D-501, con radiación $\text{CuK}\alpha$, filtrada a través de Ni, provisto de monocromador de grafito, a 26 mA y 36 kV.

Los análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (ATD) se llevaron a cabo de forma simultánea en un equipo TG/DTA 6300 Seiko Instruments, modelo EXSTAR 6000, empleando una velocidad de calentamiento de 10°C/min, alúmina calcinada como referencia para el ATD, en atmósfera estática de aire, hasta 1000 °C. De la curva TG se obtuvo su derivada (DTG). La Difracción de Rayos X (DRX) de alta temperatura (Termodifractometría) se realizó desde temperatura ambiente hasta 1000 °C en aire registrando el difractograma cada 50 °C empleando un equipo Philips X'Pert, provisto de cámara de alta temperatura con dispositivo de control Anton Paar HTK 1200, radiación $\text{CuK}\alpha$ y filtro de Ni, a 40 kV y 40 mA, barrido de 0.05° ($^{\circ}2\theta \text{ s}^{-1}$) desde 5 a 80 ° y goniómetro θ - θ , con detector X'Celerator.

Los resultados del análisis mineralógico de la muestra original mediante DRX han permitido establecer que la illita se encuentra en proporción mayoritaria (40-50 %), así como clorita (posiblemente clinocloro) y cuarzo en proporción media (30-15 %) junto a feldespatos (microclina) y óxidos de hierro (goetita y hematites) en baja proporción relativa (10-5 %). También se ha identificado una fase mineral de tipo interestratificada posiblemente con esmectitas, como esmectita-clorita según el análisis por DRX, aunque dicha fase no aparece en todas las muestras estudiadas. En cuanto al análisis químico por FRX, en general predomina el contenido en sílice (~ 48 %), en parte de sílice libre como cuarzo identificado por DRX, sobre el de alúmina (~ 22 %) asociado a los silicatos presentes. Se encuentran también otros elementos en baja proporción relativa, fundamentalmente óxidos de hierro (~ 8 %), alcalinos, asociados a la illita, y alcalinotérreos, asociándose estos últimos a la clorita identificada por DRX junto a una parte del contenido en óxido de hierro. La pérdida de peso por tratamiento térmico a 1000 °C de las muestras secadas a 110 °C se asocia a la deshidroxilación de los silicatos laminares presentes, pero que no supera el 8 % en peso.

Los resultados de ATD-TG-DTG han mostrado dos efectos térmicos importantes, centrados a 640 °C y 730 °C, así como una mayor contribución de la pérdida de peso por análisis TG entre 500-900 °C, con dos efectos DTG con máximos a 630 °C y 725 °C. Todos estos resultados se asocian al proceso de deshidroxilación de los grupos OH de los silicatos presentes en las muestras, siendo característicos de las cloritas la deshidroxilación de la capa de grupos OH tipo brucita antes que la

capa de tipo mica, solapándose esta última con la propia de la illita identificada por DRX y que produce, como resultado, un mayor porcentaje de pérdida de peso por encima de 700 °C en calentamiento dinámico. El proceso es más complejo al existir la fase interestratificada, ya que también da lugar a una eliminación de grupos OH por tratamiento térmico, aunque en menor proporción relativa. El cuarzo se detecta por el efecto térmico característico $\alpha \rightarrow \beta$ de su transformación de fase a 573 °C.

La aplicación de la Termodifractometría ha permitido estudiar de forma continua, bajo condiciones de tratamiento térmico en condiciones dinámicas de calentamiento, el desarrollo y evolución de las fases cristalinas con la temperatura. Se puede destacar que los difractogramas registrados a 600 °C muestran la presencia de clorita, illita, cuarzo y feldespatos (microclina), además de la fase interestratificada, con pocos cambios con respecto a la muestra original sin someter a tratamiento térmico (30 °C). Los espaciados característicos de clorita desaparecen por encima de 600 °C, lo que concuerda con la evolución observada por TG-DTG y el efecto endotérmico asociado de ATD. En una segunda etapa, los espaciados de clorita (en parte deshidroxilada) desaparecen a partir de 650 °C y a temperaturas superiores, lo que coincide con el efecto endotérmico más intenso de ATD centrado a 730 °C y el máximo del diagrama DTG a 725 °C. La clorita ya no se detecta a la temperatura de 800 °C.

En cuanto a la illita, presenta cambios más acusados en el intervalo de temperaturas 700-800 °C, cuando tiene lugar el segundo efecto endotérmico de ATD y el resto de pérdida de peso, según la curva de TG, y la formación de una fase deshidroxilada. Se comprueba que la fase interestratificada no se destruye por el tratamiento térmico y persiste a 600 °C, seguramente ya deshidroxilada, desapareciendo a 800 °C como se aprecia según la Termodifractometría. El cuarzo (α) siempre está presente, pero a partir de 600 °C debe ser como fase β de acuerdo con su característica transformación de fase observada por ATD.

Los espaciados de DRX de los feldespatos (microclina) comienzan a desaparecer por encima de 800 °C, lo que está de acuerdo con la formación de fase vítrea o líquida cuyo contenido debe aumentar al elevar la temperatura e incorporarse a dicha fase los iones alcalinos y alcalinotérreos, grandes formadores de fase vítrea. El termodifractograma de la muestra estudiada a 1000 °C indica que la illita deshidroxilada sigue persistiendo a esa temperatura, además del cuarzo, relictos de microclina y óxido de hierro, con abundante fase vítrea como se deduce del fondo del diagrama asociado a dicha fase amorfa.

Asimismo, el análisis del ciclo térmico empleado, temperatura y tiempo de tratamiento, aunque se trata de un estudio cinético preliminar, permite comprobar la influencia del tiempo de tratamiento térmico en la evolución de las fases cristalinas, de tal modo que a temperaturas relativamente bajas (600 °C) pero con un tiempo de tratamiento de 3 horas, se consiguen efectos similares a los observados a temperaturas más elevadas (1000 °C).

Los resultados obtenidos que se presentan en esta comunicación son de interés para evaluar la estabilidad térmica de las filitas, constituidas por una mezcla compleja de minerales, y obtener datos de relevancia sobre evolución térmica de las fases interestratificadas que se encuentran presentes, un aspecto escasamente estudiado en la bibliografía. No obstante, el análisis realizado con estas filitas puede revestir más complicación debido a la influencia del tamaño y distribución de las partículas y al efecto de la composición química y mineralógica al estudiar otras filitas de los yacimientos considerados.

Se agradece la financiación recibida por la Junta de Andalucía al Grupo de investigación TEP 204.

MINERALOGÍA DE LA FRACCIÓN ARCILLA EN SUELOS CON HORIZONTE ARGÍLICO DESARROLLADOS SOBRE CALIZAS EN VALENCIA

MD. Soriano, L. García-España y I. Lloret

*Escuela Técnica Superior de Agronomía y del Medio Natural. Universitat Politècnica de Valencia.
46021 Valencia*

Introducción. Los materiales del Jurásico se encuentran ampliamente representados en el NO de la provincia de Valencia. Con formaciones de directriz ibérica En el jurásico medio y superior se definen formaciones como la de Chelva, Loriguilla, o la formación de calizas con oncolitos de Higuieruelas (Bauluz et al., 2011). El régimen de humedad de los suelos se encuentra entre xérico y ústico, con tipos climáticos que van de subhúmedo a semiárido con termoclima desde supra a mesomediterráneo y ombroclima de seco a subhúmedo. Los suelos con horizontes argílicos se desarrollan en áreas forestales en relieves suaves o en plataformas estructurales con una vegetación Mesomediterránea Castellano-Aragonesa basófila de la carrasca. Se asocian a Leptosoles suelos de escaso espesor y elevado contenido en arcilla.

Material y métodos. El muestreo de suelos y roca madre se realizó sobre materiales calizos distribuidos en distintas zonas de la provincia de Valencia con distintos tipos climáticos.

Se determinó la clase textural de los suelos (método de la pipeta de Robinson), materia orgánica y sus fracciones, pH y CE, carbonatos, CIC (MAPA, 1988), Los espectros de Infrarrojo (IR) de las fracciones arcilla del suelo se obtuvieron mediante un Espectrómetro IR BRUKER Equins 55. El análisis cuantitativo se realizó midiendo la absorbancia de las bandas.

Se seleccionaron en diferentes puntos de muestreo en la provincia de Valencia perfiles de suelos con horizontes argílicos representativos de Luvisoles sobre materiales calizos de edad Jurásica. Se muestrearon quince perfiles seleccionados tomando muestras a diferentes profundidades según la descripción del perfil, estudiando cada uno de los horizontes muestreados para ver la variación del contenido de arcilla y estudiar las características mineralógicas de dicha fracción comparado con la roca subyacente.

Se estudió la composición granulométrica y clase textural de los materiales (método de la pipeta de Robinson), materia orgánica, pH y CE, carbonatos, ESP, mineralogía de la fracción arcilla (difractómetro Diano, XRD 8000) (MAPA, 1988). Para el estudio de la mineralogía de la fracción arcilla, previamente a su extracción por sifonado tras el tiempo conveniente, se eliminaron los agentes cementantes para una buena dispersión.

Se han preparado agregados orientados, saturados con Mg^{2+} sin tratamiento y con etilenglicol, tratamiento térmico a 550°C y también saturado en K^+ . Se utilizó difracción de rayos X, realizando la estimación semicuantitativa de los minerales (Martín-Pozas et al, 1969), y empleando microscopia electrónica de barrido (HITACHI mod. S-4100).

Resultados. Sobre estos materiales se distinguen Luvisoles crómicos, cálcicos y órticos (figura 1) (F.A.O., 1998) con un total de 15 perfiles. Los valores de CIC y materia orgánica son elevados y bajo el contenido en carbonato cálcico. En los Luvisoles órticos la composición mineralógica consta mayoritariamente de illita y caolinita con relaciones I/K de 4,2 tanto en horizontes Ah como Bt, con interestratificados illita-vermiculita y clorita-vermiculita, y trazas de clorita principalmente en los horizontes profundos (tabla 1). En los luvisoles crómicos el contenido en arcilla suele ser mayor y presentan una coloración mas rojiza debido al menor contenido de materia orgánica. Es frecuente la presencia de montmorillonita junto a clorita y vermiculita acompañando a los mayoritarios illita y caolinita, con una relación I/K entre 3,7 y 1,4. Los elevados valores de CIC se asocian con altos contenidos de materia orgánica asociada a la presencia de arcillas 2.1. Los minerales interestratificados mayoritarios son illita-esmectita y illita-vermiculita y clorita-smectita. Por espectroscopia de infrarrojo aparece dominancia de las bandas a 3400 cm^{-1} , características de los grupos OH, con distinta intensidad en los perfiles seleccionados, indicando la variación entre los tipos de arcilla mayoritarios. Por microscopía electrónica de barrido se aprecian los minerales de la arcilla y su estado de alteración.

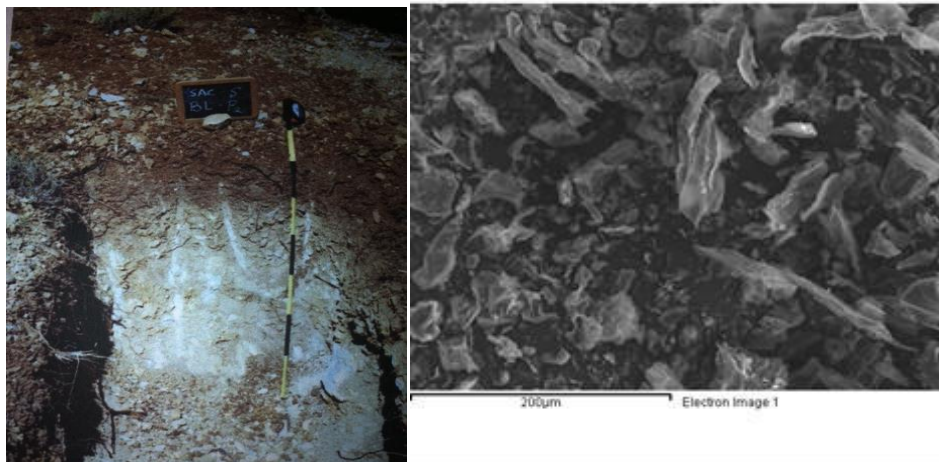


Figura 1. Perfil de Luvisol. P-XV. **Figura 2.** Minerales de la fracción arcilla

La tabla 1 muestra la composición semicuantitativa de los minerales que se han encontrado en la fracción arcilla de los perfiles estudiados, con dominancia de minerales del grupo de la illita y caolinita, con escaso contenido de clorita y esmectita.

Tabla 1. Composición mineralógica de la fracción arcilla en los puntos de muestreo. ES Esmectita; I Illita, K Caolinita, C Clorita.

Perfil	I	K	C	ES
P-V	++	++	-	+
P-VII	+++	+++	+	++
P-X	+	+++	+	++
P-XII	+++	+++	-	+
P-XIV	+++	++	++	++
P-XV	++	+++	-	++

Bauluz, B., Yuste, A., Mayayo, M.J., González López, J.M. (2011): Very early kaolinization of Weald facies sedimentary deposits in the Iberian Range (NE Spain): Possible origin related to a climatic weathering event. Euroclay 2011- Book of Abstracts, p.45.

Brindley, G.W. (1980): Quantitative X-ray mineral analysis of clays. In: *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. (Brindley, G.W., Brown, G. eds.). Mineralogical Society Monograph, vol. 5, London, 411-438.

F.A.O. (1998): *World Reference Base for Soil Resources. World Soil Resources Report. 84*. ISSS-AISS-IBG. ISRIC, 88 p.

MAPA, (1988): *Métodos Oficiales de Análisis*. Vol. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Madrid.

Martin-Pozas, J.M., Martin-Vivaldi, J.L., & Rodriguez-Gallego, M. (1989): Análisis cuantitativo de los filosilicatos de la arcilla por difracción de rayos X. Real Soc. Española Física y Química, Serie B.L.V.: 109-112.

Soriano, MD. (1988): Estudio de los Luvisoles desarrollados sobre materiales calizos en la provincia de Valencia. Tesis Doctoral. Universidad de Valencia 325 p.

A

Acosta	31
Adelino	7
Aguzzi	12, 13, 17, 47
Akkari	9
Alba	43
Aparicio	35, 39, 41
Aranda	9

B

Barba-Brioso	15
Báscones	10
Belhouchat	12
Ben Haj Amara	9
Ben Rhaïem	9
Borrego-Sánchez	13

C

Campos	15
Carazo	17
Celis	7, 21
Cerezo	13, 17, 47
Cornejo	7
Cota	43
Cox	19, 21
Cuevas	27

D

Delgado-Lopez	34
Durán	19

E

Eliche-Quesada	37, 49
----------------	--------

F

Facenda	21
Fernández	27
Fernández-Caliani	45

G

Galán	2, 15, 35, 41
Galdón-Requena	37
Gámiz	29, 21
García-España	51
García-Meléndez	11
García-Rivas	23
García-Romero	23, 31
Garzón	37, 49
Giráldez	45
Gómez-Pantoja	25
González D.	27
González I.	15

H

Hanh	27
Hermosín	7, 19, 21
Herranz	29
Huertas	33

I

Iglesias	31
----------	----

L

Lamarca-Irisarri	33
Lloret	51
López-Cabeza	21
López-Galindo	47

M

Martín	35
Martínez-Martínez	37, 49
Morillo	25

O

Ortega	27, 39, 41
Osuna	44

P

Pavón	44
Pérez-Villarejo	37, 49
Portillo	39
Pozo	29

R

Rincón	31
Rivera	44
Rodríguez	39
Romero	15
Ruiz	27
Ruiz-Hitzky	9

S

Sainz-Díaz	4, 13
Sánchez del Río	2
Sánchez-Espejo	51
Sánchez-Soto	41, 53
Soriano	53
Suárez	11, 23

T

Tedone	47
--------	----

U

Undabeytia	25
------------	----

V

Valenzuela-Calahorra	17
Van Driessche	33
Velarde	21
Viseras	12, 13, 47

Z

Zaghoulane-Boudiaf	12
--------------------	----



<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/> Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).