



# **XXVII Reunión de la Sociedad Española de Arcillas**

**Madrid, 19 de Noviembre de 2021**

## **Libro de Resúmenes**



**COMITÉ CIENTÍFICO:**

Junta directiva de la Sociedad Española de Mineralogía

**COMITÉ ORGANIZADOR (Universidad Complutense de Madrid)**

Emilia García Romero

José Fernández Barrenechea

Javier García Rivas

Xabier Arroyo Rey

Pablo del Buey Fernández



**PROGRAMA:**

10:00. Entrega de documentación

11:00. Ceremonia de apertura de la reunión

11:15. Conferencia invitada

***“Pasado y presente en el uso de arcillas: hacia su empleo en materiales avanzados”***

*Impartida por el Dr. Eduardo Ruiz-Hitzky*

12:15. **Acto Homenaje a los Drs. Carmen Hermosín y Juan Cornejo**

13:00. Sesión de posters

14:00. Comida

15:45. Asamblea de la Sociedad, ceremonia de clausura y entrega de Premios a Jóvenes Investigadores



## ÍNDICE

### Conferencia invitada

<b>Pasado y presente en el uso de las arcillas: hacia su empleo como materiales avanzados.</b> Ruiz-Hitzky, E. ....	7
---	---

### Resúmenes de Comunicaciones

- **Caracterización de materiales geológicos del volcán de Cumbre Vieja (La Palma, España) y su posible revalorización como materia prima en aplicaciones ambientales.** Arroyo, X., Andreu, L., López-Andrés, S., García-Lorenzo, M.L., Huertas, M.J. Ancochea, E. .... 13
- **Electrically conductive carbon-clay bionanocomposites: application in food packaging.** Barra, A., Nunes, C., Ferreira, P., Ruiz-Hitzky, E. .... 15
- **Intercalación de fármacos neuroprotectores en laponita.** Bravo, I., de Los Ríos, C., García-Frutos, E.M., Darder, M. .... 17
- **The full crystal structure, x-ray diffraction pattern, infrared spectrum, and mechanical, thermodynamic and optical properties of the monoclinic polymorph of palygorskite mineral determined by periodic DFT.** Colmenero, F., Fernández Díaz, A.M., Timón, V. .... 19
- **Tuperssuatsiaite mineral: crystal structure, infrared spectrum and elastic anomalies.** Colmenero, F., Sejkora, J., Plášil, V. .... 21
- **Alteración experimental a largo plazo de hierro metálico en presencia de bentonita (celdas Fe-bentonita, FB).** Cuevas, J., Turrero, M.J., Ruiz, A.I., Torres, E., Ortega, A., Fernández, R., Mota-Heredia, C. .... 23
- **Evolución termo-hidro-geoquímica de bentonita compactada: II. Cambios mineralógicos y cristalocquímicos en 2,5 años.** Cuevas, J., Villar, M.V., Ruiz, A.I., Ortega, A., Fernández, R., Zabala, A.B., Idiart, A. .... 25
- **Palygorskita biogénica: natural y sintética.** del Buey, P., Cabestrero, O., Sanz-Montero, M.E. .... 27

- **Caracterización geoquímica de la interfase hierro-bentonita en barreras de ingeniería para residuos radiactivos.** Dieguez, M., Cuevas, J., Mota-Heredia, C., Ruiz, A.I., Ortega, A., Fernández, R. .... 29
  
- **Muestreo y caracterización de terrenos en zonas de quema controlada en Doñana.** Fernández, A.M., Inclán, R., Nieto, P., León, F.J., Clavero, M.A., Nombela, E.R., Sevilla del Pozo, M.T., Cobos, J., Cerdá, X. .... 31
  
- **Distribución de arenas en perfiles de suelos en zonas del curso del río Misisipi en las proximidades de Memphis.** García-España, L., Montoya, J.M., Soriano, M.D. .... 33
  
- **Adsorción de Cs-137 en bentonitas: influencia de la textura.** García-Rivas, J., Dias, I., Paiva, I. .... 35
  
- **Análisis térmico de minerales del grupo de la caolinita.** García-Vicente, A., Lorenzo, A., Morales, J., García-Romero, E., Suárez, M. .... 37
  
- **Estudio mediante MEB-EDX de la alteración de la bentonita FEBEX bajo la influencia de soluciones alcalinas procedentes de morteros de cemento.** González-Santamaría, D.E., Justel, A., Fernández, R., Ruiz, A.I., Stavropoulou, A., Rodríguez-Blanco, J.D., Cuevas, J. .... 39
  
- **Síntesis hidrotermal de esmectitas magnésicas y férrico/ferrosas para su evaluación termodinámica y geoquímica en el contexto de un AGP: estudio preliminar.** León, F.J., Fernández, A.M., Nieto, P. .... 41
  
- **Configuraciones cis y trans en pares de muestras naturales y homoiónicas esmectíticas.** Lorenzo, A., García-Vicente, A., García-Rivas, J., Morales, J., García-Romero, E., Suárez, M. .... 43
  
- **Contribución al estudio de la encapsulación de microorganismos mediante el uso de arcillas y biopolímeros.** Martín-Morales, C., Fernández-Méndez, J., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E. .... 45
  
- **Antimicrobial properties of clay-QACs nanocomposites.** Martino, A., Cebrero-Cangueiro, T., Madrid, F., Berástegui-Cabrera, J., Sánchez-Céspedes, J., Pachón-Ibáñez, M.E., Undabeytia, T. .... 47

- **Caracterización preformativa de excipientes arcillosos para su uso en hidrología médica.** Monterde Cortés, I., Sánchez-Espejo, R., García-Villén, F., Borrego-Sánchez, A., López-Galindo, A., Viseras, C. .... 49
  
- **Alteración de bentonita en contacto con acero al carbono.** Mota-Heredia, C., Diéguez, M., Ruiz, A.I., Cuevas, J., Torres, E., Turrero, M.J., Ortega, A., Fernández, R. .... 51
  
- **Caracterización de bentonitas del experimento in situ ABM5 en Äspö Hard Rock Laboratory, Suecia.** Nieto, P., Fernández, A.M., Marco, J., León, F.J., Robredo, L.M., Clavero, M.A., Fernández, S., Missana, T., Alonso, U., Svensson, D., Sellin, P. .... 53
  
- **Materiales sostenibles como barreras de alta atenuación contra la contaminación de residuos: el proyecto HARM.** Regadío, M., Black, J.A., Thornton, S.F. .... 55
  
- **Estudio microreológico de suspensiones de arcillas.** Rieckhof, C., Alonso, U., Missana, T. .... 57
  
- **Desarrollo de stevensitas superparamagnéticas para uso en adsorción de tetraciclina en medios acuosos abiertos.** Sánchez-Monedero, A., Ruiz, A.I., Aranda, P. .... 59
  
- **Adsorción de contaminantes emergentes en hidróxidos dobles laminares sintetizados a partir de aluminio procedente de escorias salinas.** Santamaría, L., Vicente, M.A., Korili, S.A., Gil, A. .... 61
  
- **Palygorskite-based nanostructured materials as nanofillers of improved proton-conducting membranes for fuel-cell applications (PEMFC).** Thmaini, N., Charradi, K., Ahmed, Z., Chtourou, R., Aranda, P. .... 63
  
- **Evolución termo-hidro-geoquímica de bentonita compactada: I. Cambios físicos, microestructurales y geoquímicos en 2,5 años.** Villar, M.V., Gutiérrez-Álvarez, C., Iglesias, R.J., Melón, A., Brea, N., González, A.E., Real, E., Zabala, A.B., Martín, P.L., Idiart, A. .... 65



**CONFERENCIA INVITADA**



## **PASADO Y PRESENTE EN EL USO DE LAS ARCILLAS: HACIA SU EMPLEO COMO MATERIALES AVANZADOS**

**RUIZ-HITZKY, E.**

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC. C/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, 28049, Madrid,  
eduardo@icmm.csic.es

Es bien conocido que las arcillas están estrechamente ligadas a la vida en nuestro planeta y especialmente a la especie humana, que desde tiempo inmemorial ha hecho uso de este recurso, siempre al alcance de su mano independientemente de su localización geográfica-. Desde las tabletas sumerias o egipcias, soporte de las primeras escrituras, su uso en cerámicas, construcción, agricultura, pigmentos, cosmética y medicina, hasta los materiales nanotecnológicos más avanzados, las arcillas y los minerales de la arcilla constituyen una materia prima extraordinariamente abundante, ecológica y muy versátil respecto a sus amplias aplicaciones.

Esta comunicación se inicia con una breve reflexión de como el desarrollo de la vida cotidiana estuvo desde hace siglos vinculado a las arcillas. Se introducirán varios ejemplos de su conocido empleo desde épocas prehistóricas en construcción, decoración y elaboración de figuras artísticas, así como su uso en la elaboración de utensilios tan antiguos como útiles. Citaremos, además, su legendaria aplicación en cosmética y medicina, como es el caso de las estevensitas del Rhassoul (Marruecos) empleadas desde hace siglos como champú natural o las esmectitas bactericidas conocidas como *Green Clays* y *Blue Clays* tradicionalmente empleadas en Costa de Marfil para cicatrizar heridas de manera extraordinariamente eficaz. Igualmente, el clásico botijo español es un dispositivo de arcilla cuyo complejo mecanismo permite controlar el grado de enfriamiento del agua potable, hoy día explicado con fundamento científico. La escritura constituye nada menos que el origen de la Historia, tras la tradición oral imposible de verificación material. Aparte de la escritura cuneiforme o a base de jeroglíficos inicialmente efectuada en tabletas de arcillas, también fue gracias a estos silicatos que se desarrolló el lápiz tradicional, cuya mina resulta del ensamblado de grafito con un mineral de la arcilla como la caolinita.

En el sistema económico actual, la mayoría de los avances tecnológicos están basados en la sociedad del conocimiento, asociada en gran medida a la I+D. La investigación sobre minerales de la arcilla y sus aplicaciones tecnológicas representa un campo paradigmático dependiente tanto de las Ciencias Básicas (Geología, Física, Química, Biología...) como de las Ciencias Aplicadas como la Ciencia de los Materiales, la Nanotecnología, la Medicina o la Ingeniería. Fruto de esta investigación existe un importante grupo de materiales emergentes como son los materiales nanoestructurados, dirigidos a aplicaciones desde la producción y almacenamiento de energía hasta los campos farmacéutico y biomédico. Por ejemplo, esmectitas y silicatos microfibrosos como la sepiolita constituyen unidades elementales de construcción que se pueden ensamblar a la escala nanométrica con componentes de muy variada naturaleza desde polímeros, generando los bien conocidos *nanocomposites* polímero-arcilla, hasta diversas nanopartículas de carbono (grafenos y nanotubos de carbono), metales y óxidos metálicos, para el diseño y preparación de adsorbentes y catalizadores altamente eficientes, dotados de propiedades fotoactivas, eléctricas o magnéticas de interés en gran número de aplicaciones. Este tipo de nanoarquitecturas puede

mostrar características multifuncionales que se pueden aplicar desde la eliminación de contaminantes a la producción y almacenamiento de energía limpia, dispositivos sensores o cargas de polímeros para empleo en alimentación. Otros ejemplos de materiales nanoestructurados desarrollados en nuestro Grupo del ICM-SCIC relacionados con las referencias abajo listadas, se refieren a los materiales biohíbridos y bionanocomposites aplicables en la remoción de contaminantes, administración controlada de fármacos, vectores de transfección no viral de ácidos nucleicos o incluso la inmovilización de partículas virales para mejorar la acción inmunoprotectora de las vacunas.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece la financiación al proyecto PID2019-105479RB-I00 (MCIN/AEI/10.13039/501100011033).

## REFERENCIAS

- Akkari, M., Aranda, P., Ben Rhaiem, H., Ben Haj Amara, A., Ruiz-Hitzky, E. 2016. ZnO/clay nanoarchitectures: synthesis, characterization and evaluation as photocatalysts. *Applied Clay Science*, 131, 131–139.
- Aranda, P., Kun, R., Martín-Luengo, M.A., Letaïef, S., Dékány, I., Ruiz-Hitzky, E. 2008. Titania-sepiolite nanocomposites prepared by a surfactant templating colloidal route. *Chemistry of Materials*, 20, 84–89.
- Barra, A., Santos, J.D.C., Silva, M.R.F., Nunes, C., Ruiz-Hitzky, E., Gonçalves, I., Yildirim, S., Ferreira, P., Marques, P.A.A.P. 2020. Graphene derivatives in biopolymer-based composites for food packaging applications. *Nanomaterials*, 10, 2077.
- Castro-Smirnov, F.A., Piétrement, O., Aranda, P., Bertrand, J.-R., Ayache, J., Le Cam, E., Ruiz-Hitzky, E., Lopez, B.S. 2016. Physical interactions between DNA and sepiolite nanofibers, and potential application for DNA transfer into mammalian cells. *Scientific Reports*, 6, 36341
- Darder, M., González-Alfaro, Y., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E. 2014. Silicate-based multifunctional nanostructured materials with magnetite and Prussian blue: application to cesium uptake. *RSC Advances*, 4, 35415–35421.
- Faustini, M., Nicole, L., Ruiz-Hitzky, E., Sanchez, C. History of organic–inorganic hybrid materials: prehistory, art, science, and advanced applications. *Advances Functional Materials*, 28, 1704158.
- González-Alfaro, Y., Aranda, P., Fernandes, F.M., Wicklein, B., Darder, M., Ruiz-Hitzky, E. 2011. Multifunctional porous materials through ferrofluids. *Advanced Materials*, 23, 5224–5228
- Ruiz-García, C., Pérez-Carvajal, J., Berenguer-Murcia, A., Darder, M., Aranda, P., Cazorla-Amorós, D., Ruiz-Hitzky, E. 2013. Clay-supported graphene materials: application to hydrogen storage. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 18635-18641.
- Ruiz-García, C., Darder, M., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E. 2017. Toward a green way for the chemical production of supported graphenes using porous solids. *Journal of Materials Chemistry A*, 7, 2009–2017.
- Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Aranda, P., Del Burgo, M.A.M., Real, G.D. 2009. Bionanocomposites as new carriers for influenza vaccines. *Advanced Materials*, 21, 4167–4171.
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Álvarez, A., Santarén, J., Esteban-Cubillo, A. 2011a. Advanced materials and new applications of sepiolite and palygorskite. Capítulo 17 en: *Developments in Clay Science*, 3. Galán y Singer Editores. Elsevier. 393-452.
- Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Fernandes, F.M., Zatile, E., Palomares, F.J., Aranda, P. 2011b. Supported graphene from natural resources: easy preparation and applications. *Advanced Materials*, 23, 5250–5255.

- Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Fernandes, F.M., Wicklein, B., Alcântara, A.C.S., Aranda, P. 2013. Bionanocomposites based on fibrous clays. *Progress in Polymer Science*, 38, 1392–1414.
- Ruiz-Hitzky, E., Sobral, M.M.C., Gómez-Avilés, A., Nunes, C., Ruiz-García, C., Ferreira, P., Aranda, P. 2016. Clay-graphene nanoplatelets functional conducting composites. *Advanced Functional Materials*, 26, 7394–7405.



## **RESÚMENES DE COMUNICACIONES**



## **CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES GEOLÓGICOS DEL VOLCÁN DE CUMBRE VIEJA (LA PALMA, ESPAÑA) Y SU POSIBLE REVALORIZACIÓN COMO MATERIA PRIMA EN APLICACIONES AMBIENTALES**

**ARROYO, X.<sup>1</sup>, ANDREU, L.<sup>1</sup>, LÓPEZ-ANDRÉS, S.<sup>1,2</sup>, GARCÍA-LORENZO, M.L.<sup>2</sup>, HUERTAS, M.J.<sup>2</sup>  
ANCOCHEA, E.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Unidad de Técnicas Geológicas. CAI de Ciencias de la Tierra y Arqueometría. UCM. Calle José Antonio Nováis, 12, Madrid, 28040, xarroyo@ucm.es

<sup>2</sup> Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias Geológicas. UCM. Calle José Antonio Nováis, 12, Madrid, 28040

El pasado 19 de septiembre de 2021 comenzó en la isla de La Palma la erupción del volcán situado en la zona de Cabeza de Vaca, en el municipio de El Paso. La erupción, de tipo principalmente estromboliano y fisural con fases intermitentes de explosividad variable, se produjo tras una intensa actividad sísmica y de deformación del terreno en los días previos. El dominio volcánico en el que ha ocurrido esta actividad es el dominio Dorsal que discurre desde Taburiente hasta la punta sur de la isla. Este dominio comprende un sector norte de unos 7 km denominado Cumbre Nueva y uno sur de unos 22 km denominado Cumbre Vieja donde se sitúa la actual erupción.

Los principales objetivos de este trabajo son dos. Por un lado, la caracterización preliminar y en tiempo real de los distintos tipos de materiales que está emitiendo el volcán desde que comenzó la erupción. Con la intención de tener una mayor representatividad de los datos, las muestras tanto de piroclastos como de coladas han sido recogidas en distintos puntos de la zona y en distintos momentos de la actividad volcánica registrada hasta la redacción de este resumen. En concreto se han analizado muestras de cenizas (28R 227584 3173908 del 26-09-2021 y 28R 219548 3159832 del 05-11-2021), lapilli (28R 218209 3167559 del 22-09-2021 y 28R 216166 3168991 del 05-11-2021) y lava solidificada (28R 216340 3168940 del 22-09-2021). Además, se han caracterizado productos volcánicos de tipo restingolita blanca (28R 221258 3168888 del 08-10-2021) y gris (28R 218146 3167543 del 29-10-2021). El segundo objetivo es explorar la posibilidad de transformar y revalorizar los residuos volcánicos (cenizas y lapilli principalmente) en materiales de tipo zeolítico con posibles aplicaciones medioambientales.

Las muestras se han caracterizado desde un punto de vista químico, mineralógico, petrológico y textural. Las técnicas utilizadas han sido: Difracción de rayos X, Microscopía óptica de luz transmitida y reflejada, Microscopía electrónica de barrido con microanálisis, Microsonda electrónica, Fluorescencia de rayos X, Espectrometría de emisión óptica y de masas con fuente de ionización y Análisis térmico. Como resultados preliminares se han obtenido análisis químicos de piroclastos y coladas que al ser proyectados en el diagrama TAS de la IUGS (Le Bas, et al., 1986) clasifican los materiales como Tefritas. La asociación mineral primaria que se ha identificado está compuesta por clinopiroxeno (principalmente diópsido), plagioclasas (principalmente labradorita), anfíboles (principalmente kaersutita), óxidos de Fe-Ti (principalmente titanomagnetita) y

pequeñas cantidades de olivino magnésico. Como minerales accesorios, presentes en distintas proporciones dependiendo del tipo de material, se ha identificado apatito, feldespatoides sódicos, sulfuros de Fe y Cu (principalmente pirita y calcopirita) y como minerales secundarios no magmáticos, cristales de sales (sulfatos de Ca y Na y halita) sobre la superficie del vidrio de los piroclastos (Figura 1). Esta mineralogía ha sido documentada previamente en contextos similares (Ohba, et al., 2002). No se han encontrado minerales de la arcilla (filosilicatos) en las muestras estudiadas.

Las cenizas y el lapilli, tanto procedentes de erupciones volcánicas como de actividades industriales suelen depositarse en vertederos, lo que supone un problema de espacio sobre todo en islas de pequeño tamaño. Además, su traslado a vertederos puede suponer un riesgo, tanto para la salud humana como para los ecosistemas, como consecuencia de la generación de lixiviados con concentraciones elevadas de elementos potencialmente tóxicos. En el caso de los piroclastos procedentes de la erupción de la Palma, su elevado volumen y la dificultad para ser almacenados en la isla supone un reto en la gestión de estos materiales. Estudios previos han analizado la viabilidad de cenizas volcánicas en la síntesis de zeolitas (Belviso, et al., 2021), por lo que, debido a la similitud en su composición con los materiales estudiados en este trabajo, se pretende evaluar su viabilidad en el reciclado y reutilización de las cenizas para la síntesis, mediante fusión alcalina y tratamiento hidrotermal, de materiales zeolíticos con posibles aplicaciones medioambientales.

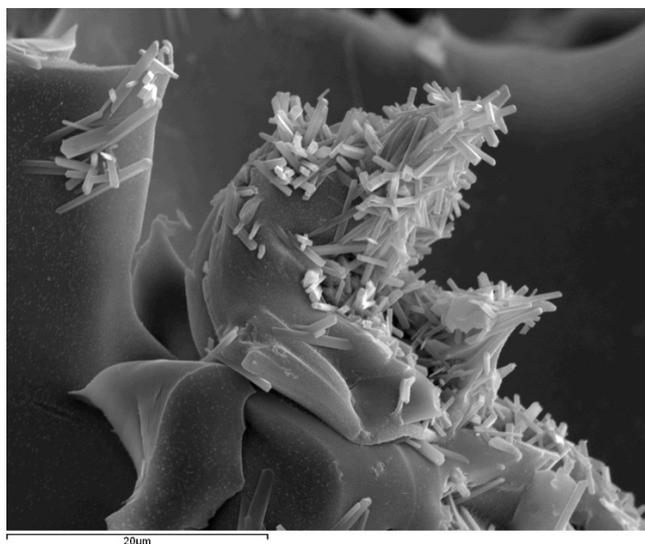


Figura 1: Imagen de electrones secundarios de cristales de anhidrita sobre vidrio de lapilli.

## REFERENCIAS

- Belviso, C., Abdolrahimi, M., Peddis, D., Gagliano, E., Sgroi, M., Lettino, A., Roccaro, P., Vagliasindi, F., Falciglia, P., Di Bella, G., Giustra, M., Cavalcante, F. 2021. Synthesis of zeolite from volcanic ash: Characterization and application for cesium removal. *Microporous and Mesoporous Materials*, 319.
- Le Bas, M. J., Le Maitre, R. W., Streckeisen, A., Zanettin, B. 1986. A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *Journal of Petrology*, 27, 745-750.
- Ohba, T., Nakagawa, M. 2002. Minerals in Volcanic Ash 2: Non-magmatic Minerals. *Global Environmental Research*, 6, 53-59.

## **ELECTRICALLY CONDUCTIVE CARBON-CLAY BIONANOCOMPOSITES: APPLICATION IN FOOD PACKAGING**

**BARRA, A.<sup>1,2</sup>, NUNES, C.<sup>1</sup>, FERREIRA, P.<sup>1</sup>, RUIZ-HITZKY, E.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Department of Materials & Ceramic Engineering, CICECO – Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro. Aveiro, 3810-193, Portugal, abarra@ua.pt, claudianunes@ua.pt, pcferreira@ua.pt

<sup>2</sup> ICMM – Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC. C/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, Madrid, 28049, darder@icmm.csic.es, pilar.aranda@csic.es, eduardo@icmm.csic.es

Pulsed Electric Field (PEF) is a promising and sustainable food processing technology. PEF relies on the application of high voltage pulses to food during microseconds, leading to microbial inactivation through electroporation phenomena. Given the non-thermal nature of PEF (“cold sterilization”), the food organoleptic and nutritional properties are only minimally changed during this process (Arshad, et al., 2021). However, the sterilization occurs inside a treatment chamber, prior to packaging, which represents a high risk of recontamination. Thus, an electrically conductive food packaging material would allow the food sterilization prior to PEF treatment, avoiding the risk of recontamination and promoting the industrial application of PEF (Roodenburg, et al., 2010; Barra, et al., 2019).

In this work, eco-friendly electrically conductive bionanocomposite films are prepared for PEF food packaging application. Carbon-clay electrically conductive fillers were prepared using commercial liquid caramel as carbon source and sepiolite clay as support (Ruiz-García, et al., 2013). Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNT) were used to improve the electrical conductivity. The conversion of liquid caramel into a graphitic material was achieved by pyrolysis at 550 or 800 °C under N<sub>2</sub> atmosphere. X-Ray Diffraction reveals alterations in the sepiolite crystalline structure caused by the thermal treatment. Raman spectroscopy and solid state <sup>13</sup>C NMR confirm the successful conversion of liquid caramel into a graphitic material. Field Emission Scanning Electron Microscopy shows the sepiolite fibers well blended with carbon, Figure 1. Different amounts of the most promising carbon-sepiolite filler were incorporated into an alginate-zein polymeric blend and the bionanocomposite films were obtained by solvent casting. The bionanocomposite with 70 wt% carbon-clay filler presented an electrical conductivity of 329 and 6 μS/cm in-plane and through-plane directions, respectively. However, the mechanical resistance of films, evaluated by tensile tests, decreased in comparison to the control sample due to the high filler loading.

The use of sepiolite clay as support promoted the filler dispersion into the alginate-zein polymeric matrix. Considering the eco-friendly nature of the carbon-clay fillers and biopolymeric matrices, along with the electrical conductivity of the bionanocomposites, these materials are promising to be applied in PEF processes and therefore it will be further studied for food packaging applications

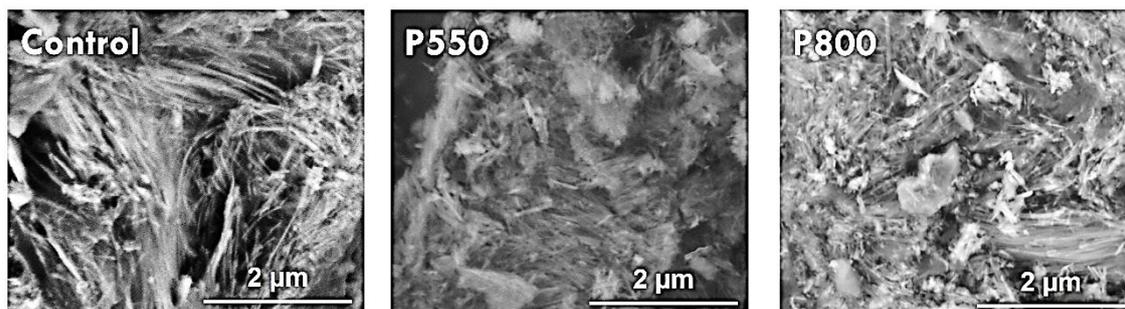


Figure 1. FE-SEM images of carbon-sepiolite precursor (control), and the resulting supported graphitic materials after the thermal treatment at 550 °C (P550) or 800 °C (P800).

## ACKNOWLEDGEMENTS

Thanks are due to M. Darder and P. Aranda for their collaboration. This work was developed within the scope of the project CICECO - Aveiro Institute of Materials, UIDB/50011/2020 & UIDP/50011/2020. A.B. and P.F. are thankful to FCT for grant SFRH/BD/148856/2019 and the Investigator FCT (IF/00300/2015), respectively. C.N. is grateful to Portuguese national funds (OE), through FCT, I.P., in the scope of the framework contract foreseen in the numbers 4, 5 and 6 of the article 23, of the Decree-Law 57/2016, of August 29, changed by Law 57/2017, of July 19. E.R.H. gratefully acknowledges the financial support from AEI (Spain) and FEDER (EU) funds (projects MAT2015-71117-R and PID2019-105479RB-I00, respectively).

## REFERENCES

- Arshad, R.N., Abdul-Malek, Z., Roobab, U., Munir, M.A., Naderipour, A., Qureshi, M.I., Bekhit, A.E.-D.A., Liu, Z.-W., Aadil, R.M. 2021. Pulsed electric field: A potential alternative towards a sustainable food processing. *Trends in Food Science & Technology*, 111, 43-54.
- Roodenburg, B., de Haan, S.W.H., van Boxtel, L.B.J., Hatt, V., Wouters, P.C., Coronel, P., Ferreira, J.A. 2010. Conductive plastic film electrodes for Pulsed Electric Field (PEF) treatment—A proof of principle. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11, 274–282.
- Barra, A., Ferreira, N.M., Martins, M.A., Lazar, O., Pantazi, A., Jderu, A.A., Neumayer, S.M., Rodriguez, B.J., Enăchescu, M., Ferreira, P., Nunes, C. 2019. Eco-friendly preparation of electrically conductive chitosan - reduced graphene oxide flexible bionanocomposites for food packaging and biological applications. *Composites Science and Technology*, 173, 53-60.
- Ruiz-García, C., Pérez-Carvajal, J., Berenguer-Murcia, A., Darder, M., Aranda, P., Cazorla-Amorós, D., Ruiz-Hitzky, E. 2013. Clay-supported graphene materials: application to hydrogen storage. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 18635-18641.

## INTERCALACIÓN DE FÁRMACOS NEUROPROTECTORES EN LAPONITA

BRAVO, I.<sup>1,2</sup>, DE LOS RIOS, C.<sup>2</sup>, GARCÍA-FRUTOS, E.M.<sup>1</sup>, DARDER, M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC. C/ Sor Juana Inés de la Cruz, 3, Madrid, 28049, darder@icmm.csic.es

<sup>2</sup> Instituto Teófilo Hernando y Departamento de Farmacología y Terapéutica, Facultad de Medicina, Universidad Autónoma de Madrid. C/Arzobispo Morcillo, 4, Madrid, 28029

Entre las diferentes estrategias terapéuticas investigadas en la actualidad para el tratamiento de las enfermedades neurodegenerativas tales como el Alzheimer, definitivamente la más importante de ellas, destaca el estudio de fármacos neuroprotectores multidiana. Las terapias multidiana se iniciaron en los 90 y en el transcurso del tiempo se vienen desarrollando nuevos fármacos multidiana con acciones farmacológicas innovadoras. Tal es el caso de una familia de indoles y azaindoles derivadas del alcaloide gramina (Lajarin-Cuesta, et al., 2018), que producen una señal neuroprotectora mediante la regulación de la señal neuronal de  $\text{Ca}^{2+}$  y la activación de la proteína fosfatasa 2A (PP2A). En este contexto, nuestro objetivo es diseñar una formulación galénica apropiada para la administración oral de estos fármacos que mejore el cumplimiento terapéutico, desarrollando para ello materiales híbridos basados en arcillas.

La formación de materiales híbridos por intercalación de fármacos en arcillas laminares es una estrategia ampliamente estudiada para facilitar su administración oral y proporcionar una liberación controlada de los mismos (Viseras, et al., 2010; Rebitski et al., 2020). En este trabajo se describe la preparación de materiales híbridos mediante adsorción de nuevos fármacos neuroprotectores en Laponita<sup>®</sup> (LAP) (Figura 1), empleando el producto comercial Laponita<sup>®</sup> XLG que está indicado para aplicaciones en cosmética y biomedicina por su bajo contenido en metales pesados (Tomás et al., 2018).

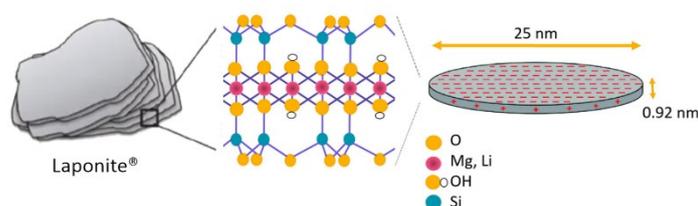


Figura 1: Representación esquemática de la estructura de Laponita<sup>®</sup>.

De entre la familia de fármacos neuroprotectores, se han estudiado en este trabajo las sales oxálicas de los derivados del indol (IND) y del azaindol (AZAIND) (Figura 2). Para evaluar su posible intercalación en la arcilla se hicieron estudios de caracterización por difracción de Rayos-X (DRX), espectroscopía infrarroja y análisis químico elemental. Estos fármacos se intercalan adecuadamente en LAP a través de un mecanismo de intercambio catiónico, tal como confirman los patrones de DRX de los híbridos LAP-IND y LAP-AZAIND. Los difractogramas muestran un cambio en la posición del pico más intenso, atribuido al plano de reflexión (001), hacia ángulos más bajos de  $2\theta$ . El espaciado basal de 1,41 nm en LAP aumenta hasta valores de 1,75 nm para el híbrido LAP-

IND y de 1,54 nm para el LAP-AZAINND. El análisis químico elemental realizado en ambos materiales híbridos (%C: 15,29, %H: 4,67, %N: 1,43 para LAP-IND y %C: 13,06, %H: 2,45, %N: 2,06 para LAP-AZAINND) confirmó una carga similar de fármaco intercalado en la arcilla, con valores de 62,3 meq/100 g LAP-IND y 57,9 meq/100 g LAP-AZAINND. Estas cantidades de fármacos absorbidos son cercanas a la capacidad de cambio catiónico (CCC) de la LAP (63 meq / 100 g), sugiriendo un intercambio prácticamente completo de los cationes sodio en la región interlamina de LAP.

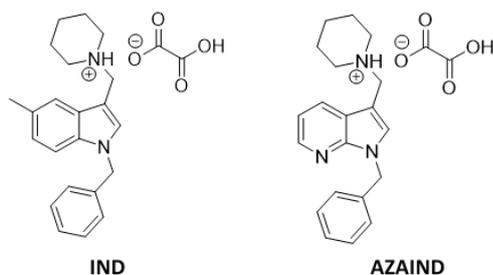


Figura 2: Estructuras químicas de los fármacos neuroprotectores estudiados.

Se hicieron estudios de toxicidad *per se* de los híbridos en la línea neuronal SH-SY5Y y se evaluó su efecto neuroprotector frente a ácido okadaico, inhibidor selectivo de PP2A, comparándolo con los fármacos sin encapsular, observándose que no resultan tóxicos y siguen ofreciendo una neuroprotección similar a la de los fármacos no encapsulados. Los ensayos de liberación de los materiales híbridos llevados a cabo en medios que simulan el tracto gastrointestinal indican una liberación gradual de los fármacos en medio ácido, alcanzando aproximadamente el 25% de IND y el 45% de AZAINND, mientras que en medio neutro que simula el fluido intestinal, la velocidad de liberación se reduce para LAP-IND y se detiene para LAP-AZAINND. Con el fin de optimizar el sistema, se está evaluando su encapsulación en polímeros adecuados para minimizar la liberación en medio ácido y proporcionar una liberación controlada en todo el tracto intestinal.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de este estudio a la Agencia Estatal de Investigación (AEI) mediante el proyecto PID2019-105479RB-I00.

## REFERENCIAS

- Lajarin-Cuesta, R., Arribas, R. L., Nanclares, C., García-Frutos, E. M., Gandía, L., de los Ríos, C. 2018. Design and synthesis of multipotent 3-aminomethylindoles and 7-azaindoles with enhanced protein phosphatase 2A-activating profile and neuroprotection. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 157, 294-309.
- Rebitski, E. P., Darder, M., Sainz-Díaz, C. I., Carraro, R., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E. 2020. Theoretical and experimental investigation on the intercalation of metformin into layered clay minerals. *Applied Clay Science*, 186, 105418.
- Tomás, H., Alves, C. S., Rodrigues, J. 2018. Laponite®: A key nanoplatform for biomedical applications? *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 14, 2407–2420.
- Víseras, C., Cerezo, P., Sánchez, R., Salcedo, I., Aguzzi, C. 2010. Current challenges in clay minerals for drug delivery. *Applied Clay Science*, 48, 291-295.

# THE FULL CRYSTAL STRUCTURE, X-RAY DIFFRACTION PATTERN, INFRARED SPECTRUM, AND MECHANICAL, THERMODYNAMIC AND OPTICAL PROPERTIES OF THE MONOCLINIC POLYMORPH OF PALYGORSKITE MINERAL DETERMINED BY PERIODIC DFT

COLMENERO, F.<sup>1</sup> FERNÁNDEZ, A.M.<sup>2</sup>, TIMÓN, V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Estructura de la Materia, Consejo Superior de Investigaciones Científicas. C/ Serrano 120, Madrid, 28006, francisco.colmenero@iem.cfmac.csic.es; vtimon@csic.es

<sup>2</sup> Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT). Avda. Complutense 40, Madrid, 28040, anamaria.fernandez@ciemat.es

Palygorskite is a hydrated 2:1 type phyllosilicate clay mineral with a fibrous-like morphology found in a wide variety of geological settings, having large commercial applications (pharmaceutical, fertilizer and pesticide industries). Palygorskite occurs as a fine-grained material with poorly crystalline masses. This feature as well as its fibrous morphology hinders the determination of its full crystal structure including the positions of hydrogen atoms. In this work, the hydrogen atom positions are specified for a prototypical structure of dioctahedral monoclinic palygorskite with formula  $(\text{Mg}_4\text{Al}_4\text{O}_2)(\text{Si}_{16})\text{O}_{40}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , where  $\square$  is the octahedral vacancy. Although the crystal structure of magnesium deuterated monoclinic palygorskite at room temperature has been obtained from X-Ray diffraction data (Giustetto and Chiari, 2004), several structures with different hydrogen bonding networks were reported and deuterium atoms have fractional occupations. Here, a unique crystal structure at zero temperature without fractional occupations is determined using first-principles methods based on Periodic Density Functional Theory (DFT), using plane waves and pseudopotentials (Payne, et al., 1992). These methods were highly efficient for this purpose in previous works (Colmenero, et al., 2019). The crystal structure of palygorskite is composed of ribbons of silicate tetrahedra linked by bands of aluminum and magnesium octahedra expanding in *c* direction. The octahedral sites occupied by the Al and Mg atoms are referred to as M2 and M3, respectively, while M1 sites are empty. The silicate ribbons are aligned parallel to the *c* crystallographic axis and linked to form layers parallel to the (011) crystallographic plane. By repeating the unit cell along *a* or *b* directions (Fig. 1A), the presence of channels occupied by water molecules directed along *c* direction is observed.

There are 16 water molecules inside the unit cell structure. Four of these molecules, referred to as bound water, are bonded directly to the magnesium octahedra. The remaining four molecules, referred to as zeolitic water, interact with both the bound water molecules and the tetrahedral sheet. Hydroxyl ions also exist inside the octahedral sites. The positions resulting from the theoretical calculations are shown in Fig. 1A. From the calculated structure the powder X-ray diffraction pattern was determined and compared with that derived from the crystal structure reported by Chiari, et al. (2003), the agreement being satisfactory (Fig. 1B). From the computed crystal structure, the infrared (IR) spectrum of monoclinic palygorskite was also determined. The computed IR spectrum is compared with the experimental spectrum recorded from a sample from

Torrejón el Rubio, Cáceres (Fernández, et al., 2013), in Fig. 2. The agreement is satisfactory, giving support to the computed crystal structure. Since the bands in both spectra showed a high degree of consistence, a normal coordinate analysis of the theoretical spectrum was carried out to assign all the bands in the observed spectrum. The elastic tensor, mechanical properties, equation of state and thermodynamic and optical properties were also obtained. In conclusion, the first-principles theoretical methods were highly successful to determine the full crystal structure of the monoclinic polymorph of palygorskite, for the interpretation of its infrared spectrum, and for the prediction of its mechanical, thermodynamic and optical properties.

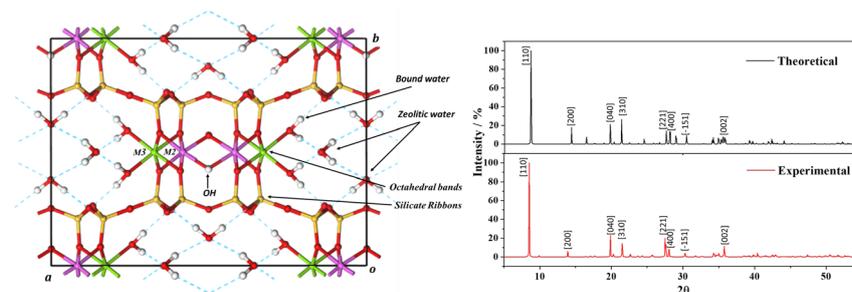


Figure 1: Computed crystal structure and X-ray diffraction pattern of palygorskite.

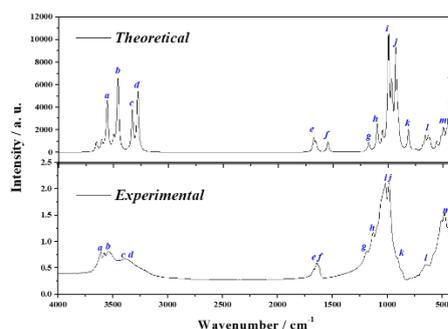


Fig. 2: Computed and experimental infrared spectrum of monoclinic palygorskite.

## AGRADECIMIENTOS

Supercomputer time provided by the CTI-CSIC center is gratefully acknowledged. V.T. was supported by the MICIU under Project FIS2016-77726-C3-1-P.

## REFERENCIAS

- Colmenero, F., Sejkora, J.; Plasil, J. 2019. Crystal Structure, Infrared Spectrum and Elastic Anomalies in Tuperussuatsiaite. *Scientific Reports*, 10, 7510.
- Chiari, G., Giustetto, R., Ricchiardi, G. 2003. Crystal structure refinements of palygorskite and Maya Blue from molecular modelling and powder synchrotron diffraction. *European Journal of Mineralogy* 15, 21–33.
- Fernández, A. M., Timón, V. et al., 2013. Palygorskite from Torrejón el Rubio (Spain) Based on Experimental Techniques and Theoretical DFT Studies. *Informes Técnicos Ciemat*, 1291.
- Giustetto, R., Chiari, G. 2004. Crystal structure refinement of palygorskite from neutron powder diffraction, *European Journal of Mineralogy*, 16, 521–532.
- Payne, M. C., Teter, M. P., Ailan, D. C., Arias, A., Joannopoulos, J. D. 1992. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.* 64, 1045–1097.

## TUPERSSUATSIITE MINERAL: CRYSTAL STRUCTURE, INFRARED SPECTRUM AND ELASTIC ANOMALIES

COLMENERO, F.<sup>1</sup> SEJKORA, J.<sup>2</sup> PLÁŠIL, V.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Estructura de la Materia, Consejo Superior de Investigaciones Científicas. C/ Serrano 120, Madrid, 28006, francisco.colmenero@iem.cfmac.csic.es

<sup>2</sup> Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní museum. Cirkusová 1740, 193 00, Praha 9, Czech Republic, jiri\_sejkora@nm.cz

<sup>3</sup> Institute of Physics ASCR, v.v.i. (FZU). Na Slovance 2, 182 21, Praha 8, Czech Republic, plasil@fzu.cz

Tuperssuatsiite is a trioctahedral manganese-rich phyllosilicate mineral with composition  $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Mn}[\text{Si}_8\text{O}_{20}](\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  belonging to the group of phyllosilicate minerals with modulated layers. In this work the full crystal structure of this mineral (Colmenero, et al., 2019), including the positions of the hydrogen atoms, which has not been feasible so far (Camara, et al., 2002), is determined using first-principles methods based on DFT using plane wave basis sets and pseudopotentials (Payne, et al., 1992). The computed crystal structure is shown in Fig. 1A.

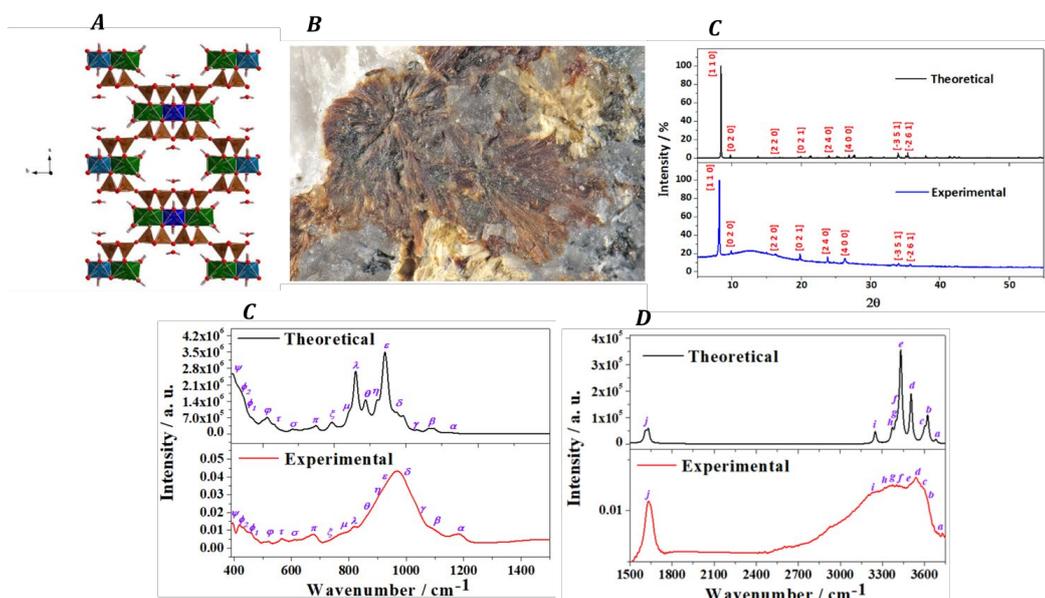


Fig. 1: (A) Computed structure tuperssuatsiite; (B) Tuperssuatsiite sample from Ilímaussaq alkaline complex, Greenland, Denmark (C) Experimental and computed PXRD patterns; (D) Experimental and computed IR spectra from 400 to 1500  $\text{cm}^{-1}$  and 1500 to 3700  $\text{cm}^{-1}$ .

The crystal structure of tuperssuatsiite is composed of ribbons of silicate tetrahedra linked by bands of octahedra expanding in  $c$  direction. The octahedral sites occupied by Na atoms are referred to as M3 (green) and the Fe and Mn atoms occupy partially the M1 and M2 octahedral sites (clear and dark blue). Silicate ribbons form layers parallel to the (011) crystallographic plane. From the computed structure, the powder X-Ray diffraction (PXRD) pattern was derived. As observed in Fig. 1C, the pattern is in very good agreement with the pattern measured from a

sample from Ilímaussaq alkaline complex (Greenland, Denmark) (Fig. 1B). The knowledge of the full crystal structure of tuperssuatsiaite allowed to compute the infrared spectrum. The computed spectrum is compared in Figs 1D and 1E with the spectrum recorded experimentally from the sample from Ilímaussaq alkaline complex. Since both spectra are highly consistent, all the bands in the observed spectrum were rigorously assigned using a theoretical normal mode analysis.

As shown in Fig. 1A, the structure contains channels partially occupied with water. The elastic properties of highly porous crystalline materials are very demanding. In the macroscopic world, the elasticity of materials with empty spaces or air chambers is very interesting due to their applications for shock and acoustic attenuation. The computed mechanical properties of tuperssuatsiaite were highly anomalous and exhibited the negative linear compressibility phenomenon (NLC) (Baughman, et al., 1998) since the dimension of the material increases under compressive pressures. As shown in Fig. 2A, showing the computed compressibility of this mineral as a function of the orientation of the applied strain, the compressibility is negative for a wide range of directions of the applied pressures in (110) plane. Furthermore the *b* and *c* lattice parameters (Figs. 2B and 2C) increase under the effect of isotropic pressures in several pressure ranges, and both increase simultaneously from P=1.87 to 2.45 GPa. Therefore, tuperssuatsiaite displays the highly infrequent negative area compressibility phenomenon.

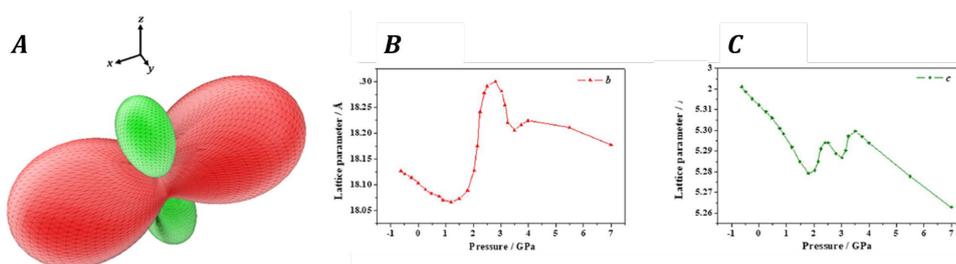


Fig. 2: (A) Compressibility function; *b* (B) and *c* (C) lattice parameters under increasing isotropic pressures.

## AGRADECIMIENTOS

The supercomputer time provided by the CTI-CSIC center is gratefully acknowledged. J.P. acknowledges the support through the project no. LO1603 of the Ministry of Education, Youth and Sports National Sustainability Program I of the Czech Republic. J.S. was supported by the Ministry of Culture of the Czech Republic (long-term project DKRVO 2019–2023/1.II.b).

## REFERENCIAS

- Baughman, R. H., Stafström, S., Cui, C., Dantas, S. O. 1998. Materials with Negative Compressibilities in One or More Dimensions. *Science* 279, 1522–1524.
- Cámara, F., Garvie, L. A. J., Devouard, B., Groy, T., Busec, P. R. 2002. The structure of Mn-rich tuperssuatsiaite: A palygorskite-related mineral. *American Mineralogist*, 87, 1458–1463.
- Colmenero, F., Sejkora, J.; Plasil, J. 2019. Crystal Structure, Infrared Spectrum and Elastic Anomalies in Tuperssuatsiaite. *Scientific Report* 10, 7510.
- Payne, M. C., Teter, M. P., Ailan, D. C., Arias, A. & Joannopoulos, J. D. 1992, Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.* 64, 1045–1097.

## ALTERACIÓN EXPERIMENTAL A LARGO PLAZO DE HIERRO METÁLICO EN PRESENCIA DE BENTONITA (CELDAS FE-BENTONITA, FB)

CUEVAS, J.<sup>1</sup>, TURRERO, M.J.<sup>2</sup>, RUIZ, A.I.<sup>1</sup>, TORRES, E.<sup>2</sup>, ORTEGA, A.<sup>1</sup>, FERNÁNDEZ, R.<sup>1</sup>, MOTA-HEREDIA, C.<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> F. Ciencias, UAM. C/Tomás y Valiente 7, 28049, Madrid, jaime.cuevas@uam.es

<sup>2</sup> CIEMAT. Avd. Complutense 40, Madrid, 28040, mj.turrero@ciemat.es

El sistema de barrera de ingeniería (EBS) previsto para el aislamiento de residuos radiactivos de alta actividad considera el uso de un contenedor de acero al carbono. La interacción con la bentonita utilizada como material de sellado y el agua subterránea en un almacenamiento geológico puede inducir fenómenos de alteración en esta interfase del sistema. La bentonita se instala compactada a  $1,6 \text{ g/cm}^3$  con su humedad natural ( $\approx 13 \%$  en peso), de forma que no se encuentra saturada en agua y aloja aire en sus poros. Por otra parte, contiene minerales accesorios como oxi-hidróxidos de Fe(III), hematites y goetita, además de magnetita (Fe(II) y (III)), que conjuntamente con el predominio de Fe(III) octaédrico en la montmorillonita, representa una fuente de aceptores de electrones que facilita la corrosión del hierro en el acero (Hadi, et al., 2019). El calor producido por la desintegración radiactiva y la concentración de cloruros en la interfase van a influir en el desarrollo de esta reacción. A su vez, la interacción de los productos de corrosión con la bentonita, por ejemplo  $\text{Fe}^{2+}$  en disolución, o la precipitación en poros de oxi-hidróxidos y silicatos autigénicos, podrá alterar sus propiedades en función de la evolución química de la fase acuosa.

Las celdas FB (Fe-bentonita) implementadas por el CIEMAT son experimentos de laboratorio de larga duración, Figura 1, de hasta 14 años, diseñados para la interpretación de la zona de corrosión en la interfase de un contenedor de acero y la bentonita FEBEX, tal y como se instalaron en el experimento FEBEX *in situ* (Torres, et al., 2009). Se montaron seis celdas (FB1 a FB6), en agosto de 2006 (Torres, 2011). El objeto de esta comunicación es presentar resultados de las celdas FB4 y FB5, una vez transcurridos 7 y 14 años desde su inicio. Son celdas cilíndricas con un diámetro interno de 7 cm y una longitud interna de 10 cm. Están fabricadas en teflón para evitar la conducción lateral del calor. El cierre superior de las celdas se realiza mediante tapón de acero inoxidable, donde circula agua a temperatura ambiente ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). La parte inferior de las celdas es un calentador plano de acero inoxidable a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  en contacto con una sección de 1,3 cm de polvo de hierro prensado. La hidratación de la bentonita se realiza a través del tapón superior de la celda con agua inyectada desde un depósito presurizado. En la Figura 1 se muestra un diagrama esquemático de la configuración y una imagen de las celdas.

La observación visual en el desmantelamiento y la composición mineralógica de las fases presentes, determinadas por difracción de Rayos-X en las zonas de corrosión, indican que a 7 y 14 años la zona de interfase se ha mantenido seca y que se han formado óxidos en la sección de hierro (hematites y maghemita; 50 % y 20 % en una franja de  $< 2\text{mm}$ ), junto con magnetita ( $< 10 \%$ ). Aparentemente la alteración de la bentonita es mínima. El hierro se oxida y los poros entre granos se rellenan de óxido de color rojo en el primer mm de contacto. A partir de esta zona se desarrolla una franja azulada hasta 3mm con mayores contenidos de Fe metal ( $>70 \%$ ).

Los resultados muestran que, en condiciones no saturadas, los fenómenos de corrosión se relacionan con la distribución de agua y solutos en la bentonita y con la precipitación de cloruros en áreas cercanas al hierro. La secuencia de formación de productos de corrosión se inicia (experimentos previos FB1 a 3) con la formación de hidróxido férrico que evoluciona a goethita y lepidocrocita. Por deshidratación, se forman finalmente hematita y magnetita. La oxidación del hierro puede incrementar el pH en la zona de contacto con la bentonita, lo que estaría relacionado con la presencia de cristobalita.

Apoyándonos en la caracterización del experimento FEBEX *in situ* y en los de corta duración, durante la etapa transitoria de hidratación y calentamiento del sistema, existe una fase inicial de corrosión en condiciones aerobias. Esto se debe tener en cuenta para valorar su influencia en las alteraciones generadas a más largo plazo, cuando predominen condiciones anóxicas.

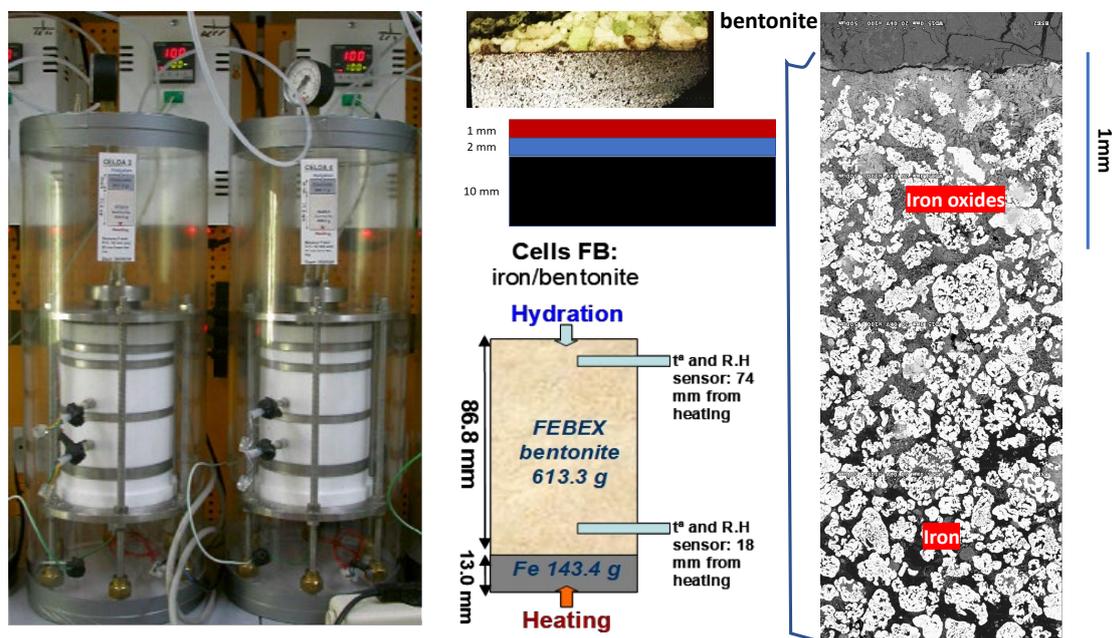


Figura 1: Celdas utilizadas para el estudio de las interfases hierro-bentonita. Diagrama de la configuración de una celda FB, y detalles de microscopía electrónica de barrido del polvo de hierro oxidado en contacto con bentonita.

#### AGRADECIMIENTOS

Investigación financiada por el programa Horizon 2020 de la Unión Europea (No 847593, proyecto EURAD – WP2 ACED).

#### REFERENCIAS

- Hadi, J., Wersin, P., Serneels, V., Greneche, J.-M. 2019. Eighteen years of steel–bentonite interaction in the FEBEX *in situ* test at the Grimsel Test Site in Switzerland. *Clays and Clay Minerals*, 67, 111-131.
- Torres E., Escribano A., Baldonado J.L., Turrero M.J., Martín P.L., Peña J., Villar M.V. 2009. Evolution of the Geochemical Conditions in the Bentonite Barrier and Its Influence on the Corrosion of the Carbon Steel Canister. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1124, 301-306.
- Torres E. 2011. Geochemical processes at the C-steel / bentonite interface in a Deep Geological Repository: experimental approach and modeling. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 478 pp.

## **EVOLUCIÓN TERMO-HIDRO-GEOQUÍMICA DE BENTONITA COMPACTADA: II. CAMBIOS MINERALÓGICOS y CRISTALOQUÍMICOS EN 2,5 AÑOS**

**CUEVAS, J.<sup>1</sup>, VILLAR, M.V.<sup>2</sup>, RUIZ, A.I.<sup>1</sup>, ORTEGA, A.<sup>1</sup>, FERNÁNDEZ, R.<sup>1</sup>, ZABALA, A.B.<sup>2</sup>, IDIART, A.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> F. Ciencias, UAM. C/Tomás y Valiente 7, 28049, Madrid, jaime.cuevas@uam.es

<sup>2</sup> CIEMAT. Avd. Complutense nº 40, Madrid, 28040, mv.villar@ciemat.es

<sup>3</sup> Amphos 21 Consulting S.L. Calle Venezuela, nº 103, Barcelona, 08019,  
Andres.idiart@amphos21.com

Con objeto de contribuir a la reducción de incertidumbres sobre el impacto a largo plazo de los gradientes térmicos, hidráulicos y químicos en bentonita compactada; y como complemento a la contribución de Villar et al., 2021 (este volumen), se han estudiado las variaciones mineralógicas y cristaloquímicas observadas en experimentos de 1 y 2,5 años de duración. Los experimentos han sido desarrollados por el CIEMAT en colaboración con Amphos 21 y UAM para estudiar la evolución de la bentonita a lo largo de 5 años bajo gradientes termo-hidráulicos (TH). Los materiales estudiados son una bentonita sódica procedente de Wyoming (Estados Unidos) y otra cálcico-magnésica de Milos (Grecia), ambas compuestas mayoritariamente por montmorillonita. Se han muestreado secciones de bentonita compactada desde la zona de hidratación ( $21\pm 1^\circ\text{C}$ ) hasta el contacto con una placa calefactora ( $110\pm 1^\circ\text{C}$ ). La hidratación se ha realizado con un agua salina (Na,Ca-Cl 0,5 mol/L) o con agua denominada glacial (Na,Ca,Mg-Cl 0,0001 mol/L) con la bentonita de Wyoming y únicamente salina con la Milos. La mineralogía y propiedades se han estudiado mediante difracción de rayos-X (DRX), análisis termogravimétrico y mediante el estudio de muestras fraccionadas por dispersión y sedimentación para obtener un tamaño  $<0,5\ \mu\text{m}$ . Esta fracción se ha homoionizado en  $\text{Ca}^{2+}$  para determinar su análisis químico por fluorescencia de rayos-X, calculando la fórmula estructural de la montmorillonita. También se ha estudiado mediante resonancia magnética nuclear (MAS-NMR) de  $^{26}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$ . Por otra parte, la evolución de las asociaciones mineralógicas de las bentonitas y su composición se ha observado por microscopía electrónica de barrido. Además, la morfología de los empaquetamientos de láminas esmectíticas se ha estudiado mediante microscopía electrónica de transmisión.

Con respecto a la bentonita de Milos, las muestras contenían más del 25% en peso de impurezas como calcita, dolomita, feldspatos y cuarzo. No se detectaron, como regla general, cambios significativos con respecto a la muestra de referencia al final del experimento. Todos los patrones de DRX presentan la reflexión basal de montmorillonita con un máximo a 1,5 nm (Ca, Mg). No obstante, en las muestras próximas a la hidratación dicha reflexión muestra asimetría hacia ángulos altos indicando la entrada de cierta cantidad de sodio en las interláminas. Se detectó clorita en pequeñas cantidades, muy restringida a una zona de 1-2 mm cerca del calentador, asociada a la disminución del contenido en dolomita, lo que a su vez se relaciona con la incorporación de magnesio en estructuras laminares. También en esta región resulta evidente la precipitación de halita en poros grandes (micrométricos) a distancias a menos de 5 mm del calentador (Figura 1a), producto del intenso proceso de secado y la consecuente acumulación de sales cerca del calentador.

La bentonita de Wyoming contiene también impurezas como plagioclasas, feldespatos K, cuarzo, cristobalita, tridimita y calcita con indicios de pirita y yeso. Se detectó anhidrita sólo en las muestras cercanas al calentador. Todos los patrones DRX tienen la reflexión basal de montmorillonita entre 1,25 y 1,22 nm (Na). Esta reflexión fue de menor intensidad, más ancha y asimétrica en las zonas más calientes, lo que indica cierto grado de sustitución catiónica divalente. La principal diferencia entre hidratación con agua glacial o salina fue la ausencia en la primera de NaCl en el contacto del calentador. Las condiciones anóxicas parecen haber prevalecido en ambos experimentos debido a la presencia de sulfuro (pirita). En ambos experimentos, el sulfato de calcio está presente en la zona caliente, y los precipitados de carbonato de calcio (intercalados en arcilla), están presentes en la zona de hidratación (Figura 1b).

Los resultados del cálculo de fórmulas estructurales, y los datos de NMR confirmaron que ambas bentonitas están constituidas por montmorillonita y mostraron que no se han producido modificaciones significativas en su estructura durante la operación. El Mg octaédrico aumentó cerca del calentador, aunque su contenido fue globalmente menor en la bentonita Wyoming y mayor en la bentonita de Milos. La tendencia general de una disminución de la carga laminar con el tiempo apuntaría a la conservación del carácter montmorillonítico descartando un posible proceso de ilitización, frecuentemente resaltado en la literatura como proceso de alteración de estos materiales. Esto es un hecho positivo de cara a la conservación de las propiedades de la bentonita en condiciones semejantes en el concepto KBS-3V que se prevé construir en Finlandia.

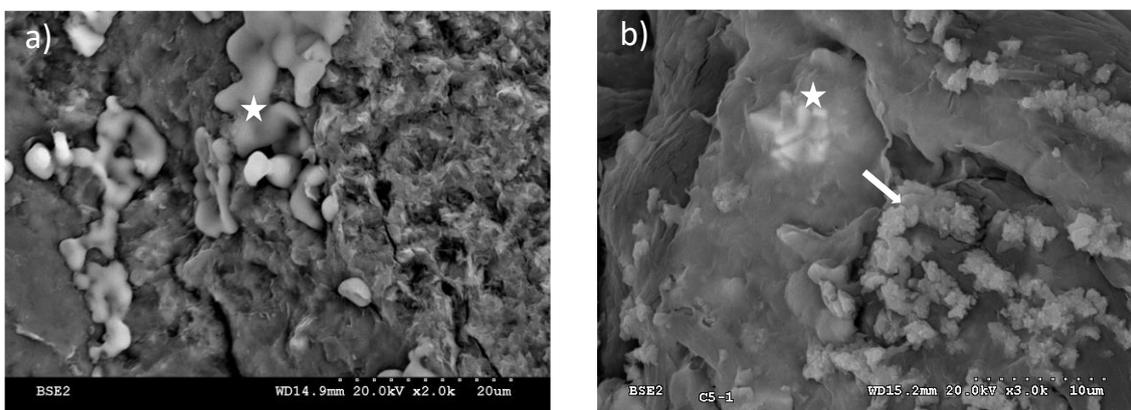


Figura 1: a) Halita (\*) precipitada en la zona caliente de la bentonita de Milos. b): Pirita (\*),  $\text{CaCO}_3$  (flecha) en la zona de hidratación (agua glacial) de la bentonita Wyoming.

#### AGRADECIMIENTOS

Financiado por la agencia finlandesa de gestión de residuos nucleares, POSIVA, y por el programa Horizon 2020 de la Unión Europea (No 847593, proyecto EURAD – WP7 HITEC).

#### REFERENCIAS

Villar, M.V., Gutiérrez-Álvarez, C., Iglesias, R.J., Melón, A., Brea, N., González, A.E., Real, E., Zabala, A.B., Martín, P.L., Idiart, A. 2021. Evolución termo-hidro-geoquímica de bentonita compactada: I. Cambios físicos, microestructurales y geoquímicos en 2,5 años. Libro de resúmenes de la XXVII Reunión de la Sociedad Española de Arcillas, 65-66.

## PALYGORSKITA BIOGÉNICA: NATURAL Y SINTÉTICA.

DEL BUEY, P.<sup>1</sup>, CABESTRERO, O.<sup>2</sup>, SANZ-MONTERO, M.E.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de CC. Geológicas. Calle José Antonio Novais 12, Madrid, 28040, pablodelbuey@ucm.es; mesanz@ucm.es

<sup>2</sup> Centro de Biotecnología, Universidad Católica del Norte. Avda. Angamos, 0610, Antofagasta, Chile, oscar.cabestrero@ucn.cl

Los sistemas de *playa-lake* del centro peninsular representan ambientes sedimentarios efímeros, donde la precipitación mineral se produce en asociación espacial con los tapices microbianos bentónicos que allí se desarrollan. La laguna hipersalina de El Longar (Lillo, Toledo) se caracteriza por una composición hidroquímica del tipo  $Mg^{2+}$ -( $Na^+$ )-(Ca<sup>2+</sup>)-(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)-(Cl<sup>-</sup>), concentraciones salinas variables (2-400 g·L<sup>-1</sup>), bajas concentraciones de Si (0.25-11.80 ppm) y valores de pH entre 7 y 10 (Cabestrero y Sanz-Montero, 2018). Como resultado de la química del medio y la interacción de determinados microorganismos mediante sus procesos metabólicos dentro de los tapices, se forman minerales intrasedimentarios, fundamentalmente sulfatos y arcillas fibrosas. Las sustancias poliméricas extracelulares (EPS) producidas por los microbios fijan la mayor parte de elementos que se hallan en disolución, de tal manera que algunos de estos (Na, Mg, K, Ca, Si, Al) presentan concentraciones mucho más altas en los geles de los tapices que en la salmuera. Del Buey, et al. (2018) propusieron que la deshidratación de las sustancias extracelulares en ambiente lacustre induce la neoformación de palygorskita dentro de los tapices microbianos. Más recientemente, Del Buey, et al. (2021) mediante la liofilización de estas sustancias naturales demostraron que la desecación es un mecanismo efectivo de precipitación de palygorskita en tapices microbianos. En este trabajo preliminar se presentan las características cristaloquímicas de las diferentes palygorskitas, con el fin de comparar las precipitadas en el ambiente lacustre y la obtenida a partir del ensayo de liofilización.

La identificación de los minerales de la arcilla de cuatro muestras orgánicas de El Longar se ha realizado mediante DRX-AO. El procedimiento de extracción y caracterización de las sustancias EPS de dos muestras, mediante DRX polvo y FTIR, se han descrito en Del Buey, et al. (2021). En este trabajo se ha seguido el método de Ye, et al. (2018) que consideran la anchura a media altura del máximo (FWHM) de la reflexión (110) a 10.5Å y la relación área/anchura de éste, como índices de cristalinidad de palygorskita en muestras solvatadas con etilen-glicol. No obstante, estos índices se han podido calcular sólo en muestras de polvo de palygorskita sintética. En cambio, en los agregados orientados de las muestras naturales es necesario realizar una deconvolución previa del máximo de difracción a 10.5Å, correspondiente a palygorskita.

Nuestros resultados muestran que las palygorskitas formadas de forma natural en las sustancias orgánicas de la laguna de El Longar y las obtenidas mediante liofilización presentan diferencias. Los análisis mediante TEM-AEM, reflejan que las palygorskitas naturales se caracterizan por una amplia variabilidad composicional, desde palygorskitas aluminicas hasta sepiolita. Los *laths* de palygorskita incorporan menor proporción de Mg en relación con las sustancias naturales EPS hidratadas, a

partir de las cuales precipitan por deshidratación (Del Buey, et al., 2018). Por último, estos mismos autores describen mediante DRX un grado bajo de ordenamiento interno de las palygorskitas neoformadas en ambiente lacustre. Respecto a la composición cristaloquímica de la palygorskita sintética, obtenida de la liofilización de las sustancias EPS, no se observa ningún hombro en torno a  $670\text{ cm}^{-1}$ , con lo que se interpreta que el contenido en Mg de la palygorskita sintética es bajo. Mediante FTIR, la intensidad del hombro a  $670\text{ cm}^{-1}$  es correlacionable con el incremento del contenido en Mg ( $\text{Mg}_3\text{-OH}$ ) (Suárez y García-Romero, 2006). En relación a los índices de cristalinidad de la palygorskita sintética se han obtenido los siguientes valores:  $\text{FWHM}_{10.5\text{Å}}=0.138\ \Delta^\circ 2\theta$  y  $(\text{Área/Anchura})_{10.5\text{Å}}=0.15$ . El valor numérico de la FWHM decrece con el incremento del grado de ordenamiento.

Las similitudes y diferencias cristaloquímicas encontradas en los dos tipos de palygorskita estudiados se atribuyen a tres factores: la paragénesis mineral en la cual precipitan, la composición y densidad de los grupos funcionales de las sustancias EPS y la forma en la que ocurre la desecación de estas sustancias. En presencia de una gran proporción de sulfatos magnésicos co-genéticos, tanto en el sedimento natural como en las sustancias EPS liofilizadas, la abundancia de palygorskita y/o su contenido en Mg se ven reducidos (Del Buey, et al., 2018). La densidad de grupos amino en las sustancias EPS es un factor más determinante para la formación de la palygorskita que la concentración de Si en las mismas (Del Buey, et al., 2021). En principio, el grado de ordenamiento de la palygorskita aumenta cuantitativamente al someter a estas sustancias a un proceso continuo de desecación, como ocurre durante la liofilización. En la naturaleza, este proceso es discontinuo. Finalmente, estos resultados demuestran que la palygorskita se forma por deshidratación de las sustancias EPS en ambiente lacustre hipersalino. Por tanto, las características cristaloquímicas de las palygorskitas resultantes pueden reflejar las condiciones de su formación en estos ambientes.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al MINECO la Financiación a través del Proyecto (CGL2015-66455-R). P. del Buey agradece a la UCM el apoyo por su beca predoctoral (CT27/16-CT28/16UCM).

## REFERENCIAS

- Cabestrero, Ó., Sanz-Montero, M.E. 2018. Brine evolution in two inland evaporative environments: influence of microbial mats in mineral precipitation. *Journal of Paleolimnology*, 59, 139-157.
- Del Buey, P., Cabestrero, Ó., Arroyo, X., Sanz-Montero, M.E. 2018. Microbially induced palygorskite-sepiolite authenesis in modern hypersaline lakes (Central Spain), *Applied Clay Science*, 160, 9-21.
- Del Buey, P., Sanz-Montero, M.E., Braissant, O., Cabestrero, Ó., Visscher, P.T. 2021. The role of microbial extracellular polymeric substances on formation of sulfate minerals and fibrous Mg-Clays, *Chemical Geology*, 581, 120403.
- Suárez, M., García-Romero, E. 2006. FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet. *Applied Clay Science*, 31, 154-163.
- Ye, C., Yang, Y., Fang, X., Hong, H., Zhang, W., Yang, R., Song, B., Zhang, Z. 2018. Mineralogical and geochemical discrimination of the occurrence and genesis of palygorskite in Eocene sediments of the Northeastern Tibetan Plateau. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 19, 567-581.

## CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE LA INTERFASE HIERRO-BENTONITA EN BARRERAS DE INGENIERÍA PARA RESIDUOS RADIACTIVOS

DIEGUEZ, M.<sup>1</sup>, CUEVAS, J.<sup>1</sup>, MOTA-HEREDIA, C.<sup>1</sup>, RUIZ, A.I.<sup>1</sup>, ORTEGA, A.<sup>1</sup>, FERNÁNDEZ, R.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid. C/Tomás y Valiente 7, 28049, Madrid, mikel.dieguez@uam.es

El desarrollo de barreras de ingeniería consiste uno de los mayores desafíos en la gestión de los residuos radiactivos de alta actividad, siendo los materiales geológicos como las bentonitas especialmente importantes en su desarrollo, debido a sus propiedades de baja permeabilidad, capacidad de intercambio catiónico, hinchamiento y plasticidad (Fernández y Villar, 2010). Sin embargo, antes de su aplicación definitiva como barreras de ingeniería en depósitos de residuos radiactivos, es necesario el estudio de su comportamiento en condiciones de operación similares a aquellas encontradas en depósitos de almacenamiento geológico profundo (AGP).

Para ello, en este trabajo, como prueba de concepto, ha sido realizado un experimento (Figura 1a) por un periodo de 13 meses. Se ha empleado una temperatura de 100 °C, similar a la diseñada como límite para el almacenamiento geológico profundo (AGP). Se ha hidratado una bentonita compactada con una solución salina de composición 62,1 mmol/L Na<sup>+</sup> - 38,9 mmol/L Cl<sup>-</sup> - 22,4 mmol/L SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - 7,5 mmol/L Ca<sup>2+</sup> - 5,1 mmol/L Mg<sup>2+</sup> - 3,7 mmol/L HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> - 1,8 mmol/L K<sup>+</sup> y finalmente, se han evaluado las características físicas, mineralógicas y geoquímicas de la bentonita FEBEX (Caballero et al., 2005), en contacto con hierro en polvo, simulando este último el contenedor metálico en el cual se almacenan los residuos radiactivos. Para su caracterización, se han usado técnicas analíticas de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido con espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (MEB-EDX), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Cromatografía Iónica (CI) y análisis de superficie específica por adsorción de nitrógeno (BET) para evaluar las variaciones en las propiedades de la bentonita FEBEX presente en la celda en función de la distancia a la zona de interfase, contrastando dichos resultados con las propiedades del material inalterado.

El análisis post-mortem reveló que la bentonita FEBEX permanece prácticamente inalterada, exceptuando los primeros milímetros más cercanos a la interfase, observándose en esta zona un aumento en el contenido de Mg en los análisis por EDX (Figura 1b). También se encontró una disminución en la capacidad de intercambio catiónico (CIC) y área superficial específica, así como un aumento en el contenido de sales solubles, de acuerdo con otros experimentos similares (Torres et al., 2017). Siendo estos cambios atribuidos principalmente a la disminución de la humedad de la celda en las zonas más cercanas al calentador producto de un gradiente hidrotermal, mezcla de la bentonita con el polvo de hierro y a un cambio a condiciones de pH alcalinas producto de la corrosión del Fe, lo cual puede dar lugar a la precipitación de silicatos de Mg y a una alteración de las arcillas presentes en la bentonita a una composición de tipo saponítica, acorde a resultados similares revisados por (Wersin et al., 2008).

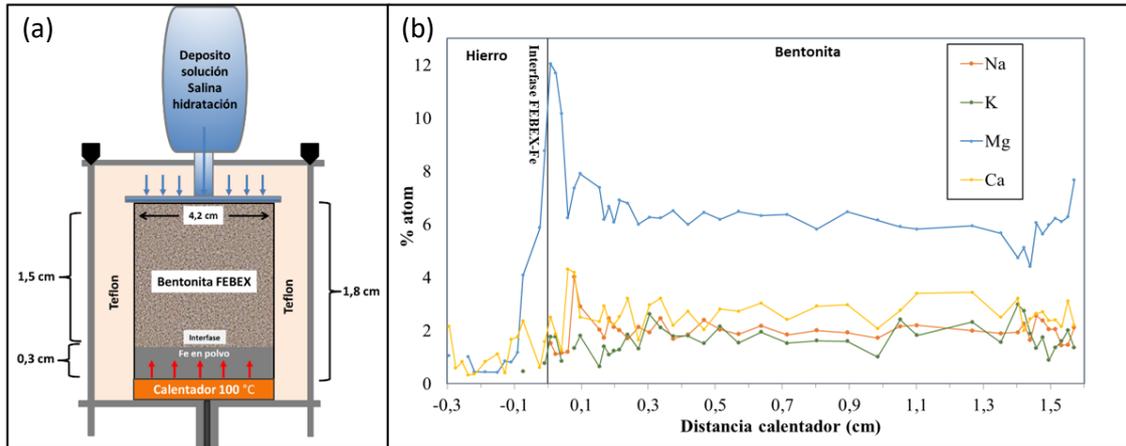


Figura 1a: Esquema celda Bentonita FEBEX-Fe. 1b: Resultados MEB-EDX de elementos mayoritarios a lo largo de la columna.

## AGRADECIMIENTOS

Investigación financiada por el programa Horizonte 2020 de la Unión Europea (No 847593, proyecto EURAD – WP2 ACED).

## REFERENCIAS

- Caballero, E., Jiménez de Cisneros, C., Huertas, F. J., Huertas, F., Pozzuoli, A., Linares, J. 2005. Bentonites from Cabo de Gata, Almería, Spain: A mineralogical and geochemical overview. *Clay Minerals*, 40, 463-480.
- Fernández, A. M., Villar, M. V. 2010. Geochemical behaviour of a bentonite barrier in the laboratory after up to 8 years of heating and hydration. *Applied Geochemistry*, 25, 809-824.
- Torres, E., Turrero, M. J., Moreno, D., Sánchez, L., Garralón, A. 2017. FEBEX In-Situ Test: Preliminary Results of the Geochemical Characterization of the Metal/Bentonite Interface. *Procedia Earth and Planetary Science*, 17, 802-805.
- Wersin, P., Birgersson, M., Olsson, S., Karnland, O., Snellman, M. 2008. Impact of corrosion-derived iron on the bentonite buffer within the KBS-3H disposal concept – The olkiluoto site as case study. SKB Rapport R-08-34, 58pp.

## MUESTREO Y CARACTERIZACIÓN DE TERRENOS EN ZONAS DE QUEMA CONTROLADA EN DOÑANA

FERNÁNDEZ, A.M.<sup>1</sup>, INCLÁN, R.<sup>1</sup>, NIETO, P.<sup>1</sup>, LEÓN, F.J.<sup>1</sup>, CLAVERO, M.A.<sup>1</sup>, NOMBELA, E.R.<sup>1</sup>, SEVILLA DEL POZO, M.T.<sup>1</sup>, COBOS, J.<sup>2</sup>, CERDÁ, X.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Medio Ambiente, CIEMAT. Avda. Complutense 40, Madrid, 28040, anamaria.fernandez@ciemat.es

<sup>2</sup> Departamento de Etología y Conservación de la Biodiversidad, Estación Biológica de Doñana, CSIC. Avda. Américo Vespucio 26, Sevilla, 41092, joaquin.cobos@ebd.csic.es, xim@ebd.csic.es

Este estudio ha sido realizado en el marco del Proyecto CILIFO (Centro Ibérico para la Investigación y Lucha contra Incendios Forestales), y es fruto de una colaboración entre la Estación Experimental de Doñana (EBC) y el CIEMAT. Los objetivos de este proyecto, dirigidos a la conservación de zonas protegidas, son: 1) realizar un seguimiento del proceso de restauración tras un incendio en la zona de las Peñuelas, 2) estudiar el efecto de la quema controlada como efecto de renovación/regeneración de áreas envejecidas, y 3) valorar el impacto de las temperaturas de la quema en el monte blanco de Doñana, analizando su eficacia como medida de mejora del hábitat para el conejo. En CIEMAT se ha estudiado la alteración de los suelos y los daños generados en el terreno a consecuencia de la quema y el efecto de las altas temperaturas.

En el área de estudio, se seleccionaron cuatro parcelas de quema (color rojo) y otras cuatro de referencia (color verde) (Fig. 1). Se propuso un sistema de muestreo consistente en geolocalizar la zona quemada y subdividir la parcela en nueve áreas, tomando en cada una de ellas una muestra de suelo inalterado (cilindros metálicos preservando la textura, humedad y densidad de la muestra), y otras dos muestras del terreno en cilindros de PVC. Entre los días 24 y 26 de octubre de 2020 tuvo lugar la quema controlada de tres parcelas en la reserva biológica de Doñana.

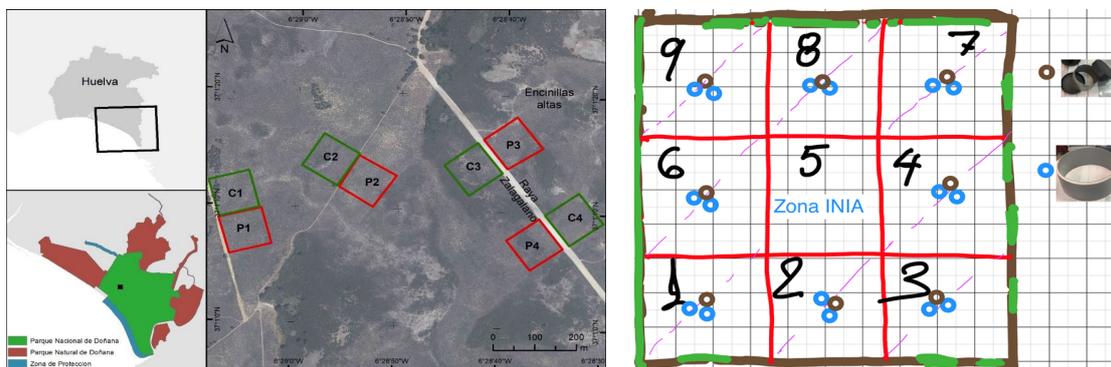


Figura 1: a) Selección de parcelas de 1000 m<sup>2</sup> para la quema controlada: Parcelas quemadas en color rojo (P1 a P4) y parcelas no quemadas en color verde (C1 a C4); b) Distribución de zonas de muestreo de 9 áreas en cada parcela y toma de muestras en cilindros de acero (muestras de suelo inalteradas, círculo marrón) y PVC (muestras de suelo, círculo azul).

Tras el incendio se seleccionaron dos parcelas (P1 y P2) de tres quemadas finalmente, en las que se realizaron tres muestreos (M1, M2, M3). El primer muestreo (M1), realizado el 23 de octubre de 2020, es previo a las quemas. Posteriormente a la quema, el 3 de noviembre de 2020 se realizó el segundo muestreo, y el tercer muestreo el 22 de diciembre de 2020. Las muestras obtenidas en el campo se preservaron envueltas en Parafilm® y en bolsa de plástico zip. Las muestras de suelo se recibieron en los laboratorios del CIEMAT y fueron almacenadas en nevera a 4°C (muestras inalteradas) o en congelador (-18°C) previamente a su análisis en el Laboratorio de Aguas Intersticiales y en Química Analítica. El contenido de los cilindros de PVC se pasó directamente a una bandeja, y se tamizó en húmedo a un tamaño de partícula < 2 mm para determinar el porcentaje de fracción fina y gruesa. La fracción fina se secó al aire y se analizó con diferentes técnicas para determinar las propiedades del suelo.

Visualmente se observa que las muestras son húmedas, arenosas y con algo de materia orgánica. La humedad media del suelo (w.c. %) en las 47 muestras analizadas fue de un  $2.9 \pm 0.3\%$ . Los valores significativamente menores ( $p < 0.05$ ) pertenecen a los del segundo muestreo ( $0.59 \pm 0.09\%$ ), siendo de un 4% en el primero y tercero. Los suelos que componen el área analizada del Parque Natural de Doñana se corresponden con un 92-99% de arenas finas (cuarzo: ~88% y feldspatos: ~6%, Fig. 2), con pequeñas cantidades de arcillas: ~6% (ilita, caolinita y vermiculita) y materia orgánica. Dado su carácter puramente silíceo y la inexistencia de carbonatos, los suelos presentan un pH semi-ácido (pH ~5.3). La salinidad es muy baja (< 35  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), así como el contenido en cloruros y sulfatos. La capacidad de intercambio catiónico (CEC) es muy baja  $1.8 \pm 0.6$  cmol/kg. Los valores de carbono orgánico (DOC ~26.0-4.4 mgC/L) y nitrógeno (DON ~0.7-6.2 mg N/L), son bajos, no existiendo variaciones apreciables entre las muestras húmedas y secas al aire. Con respecto al comportamiento del suelo tras la quema, debido a su carácter silíceo no se aprecian grandes cambios con la temperatura, salvo la pérdida de humedad y aumento del contenido en DOC que se reestablecen a valores pre-quema con el tiempo.

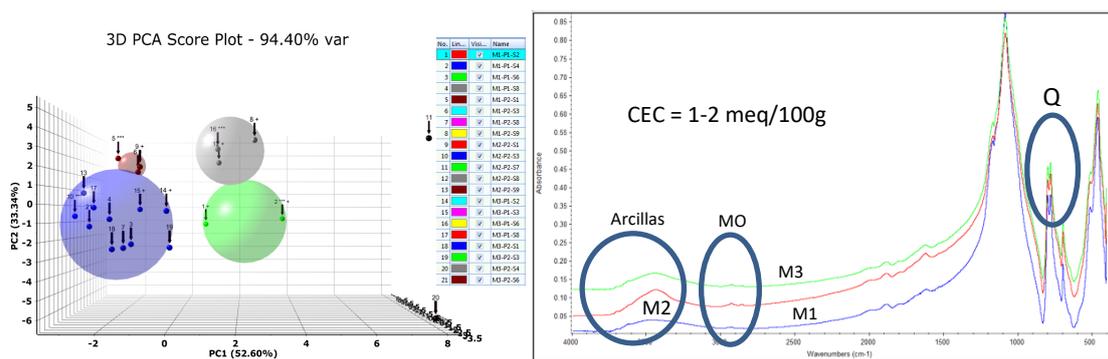


Figura 2: a) DRX: Análisis Clúster, b) Espectros de FTIR antes y después de la quema

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de este estudio al proyecto CILIFO (Programa de Cooperación Transfronteriza Interreg España–Portugal–POCTEP 0753\_CILIFO\_5\_E), y el apoyo técnico y logístico de la ICTS-RBD-CSIC (MICINN y FEDER).

## DISTRIBUCIÓN DE ARENAS EN PERFILES DE SUELOS EN ZONAS DEL CURSO DEL RIO MISISIPI EN LAS PROXIMIDADES DE MEMPHIS

GARCIA-ESPAÑA, L.<sup>1</sup>, MONTOYA, JM.<sup>2</sup>, SORIANO, MD.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Biología Vegetal, Facultad de Farmacia. Universitat de València. Andres Estelles s/n, Valencia 46100, laugars2@alumni.uv.es

<sup>2</sup> Department of Sustainability. 650 East Parkway South Memphis, Tennessee 38104. martin.montoya@cbu.edu

<sup>3</sup> Departamento de biología Vegetal. Universitat Politècnica de València. Cami de Vera s/n, Valencia, 46023, asoriano@prv.upv.es

Se presenta un estudio de la caracterización textural y composicional de sedimentos en 8 perfiles en una sección norte-sur para determinar las principales diferencias del aporte de sedimentos al sistema litoral y los factores que controlan su textura y composición.

El área de estudio se sitúa en la esquina suroeste del estado de Tennessee, en Estados Unidos en la zona del condado de Shelby. y sobre el cuarto Chickasaw Bluff se localiza el punto de confluencia de los ríos Wolf y Mississippi. La llanura aluvial de Mississippi configura uno de los sistemas acuíferos poco profundos de los Estados Unidos. La grieta de Reelfoot y la zona sísmica de Nueva Madrid subyacen a la región y representan un riesgo sísmico importante al igual que social y económicamente.

Geológicamente afloran sedimentos de grano muy fino, de color entre gris amarillento y blanquecino. Presentan restos mal conservados de gasterópodos y bivalvos. Microscópicamente presentan textura dominante de tamaño limo-arena fina, contenidos en una matriz ligeramente alterada de material arcilloso (Sangster, 1990). Se reconocen niveles de antiguas terrazas aluviales sedimentarias que corresponden a depósitos de un antiguo abanico aluvial.



Figura 1: Detalle del aspecto de las arenas (P2, P5, P8). Paisaje aluvial

La zona tiene un clima subtropical húmedo, el invierno está determinado por el aire que proviene de las Planicies y del golfo de México, con cambios drásticos en la temperatura. En la estación invernal, el clima del verano está afectado por el aire proveniente de Texas (caliente y seco), o del Golfo (caliente y húmedo). Julio tiene un promedio de temperatura máxima diaria de 33.4 °C, y

mínima de 22.7 °C. En verano son frecuentes las tormentas al final del día y el calor puede durar hasta principios de otoño. Con inviernos frescos y ocasionalmente fríos, con temperatura máxima promedio en enero de 9.2 °C, y una mínima promedio de -0.4 °C. La precipitación anual es 1,390 mm, bien distribuida durante todos los meses del año.

Superficialmente el subsuelo presenta conectividad de los acuíferos y la estructura geológica poco profunda, con paleocanales y estructuras de fallas poco profundas de las estructuras del subsuelo. Se trata de una zona sísmica donde se han producido distintos terremotos con magnitudes mayores a 2.5, que al golpear un lecho de humedad, de arena suelta, los granos y el agua pueden brotar del suelo. La datación de estos aportes de arena es muy antiguo, el valle central del Mississippi sufrió grandes terremotos en los años 1450 d.C., 900 d.C., 300 a.C., y 2530 a.C. El Misisipi arrastra aluviones compuestos de arenas y gravas que provienen en gran parte de Las Montañas Rocosas. Los sedimentos sólidos vertidos en el golfo de México oscilan entre 312 y 450 millones de toneladas al año, siendo esta la causa de que estos materiales formen las numerosas islas y su delta (Alonso y Fort, 1991). Las características de las matrices son significativas puesto que intervienen en la porosidad, la graduación o distribución de tamaños, la absorción de humedad, la forma y la textura de la superficie, la resistencia a la ruptura, entre otras características. Estos elementos están formados por compuestos químicos que reaccionan químicamente con el agua para producir productos de hidratación con propiedades aglutinantes. La arena es un conjunto de fragmentos sueltos de rocas o minerales de pequeño tamaño. La arena, material compuesto de partículas cuyo tamaño varía entre 20 micras y 2 milímetros, y por arriba de la medida del grano de arena y hasta los 64 mm se denominan grava. El principal componente más común de la arena, es el sílice, generalmente en forma de cuarzo. Sin embargo, la composición varía de acuerdo a las características de las rocas de procedencia. En los lugares estudiados la arena contiene hierro, feldespato y en ocasiones yesos. La arena transportada por el agua, es depositada en meandros, dunas, etc. Los perfiles de ambos subambientes presentan sedimentos entre arenas gruesas y gravas finas mientras que en los perfiles de las zonas bajas están dominados por arenas finas.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universitat Politècnica de Valencia la ayuda prestada a la movilidad.

## REFERENCIAS

- Alonso, A. M.; Fort, R. 1991. Caracterización mineralógica de las arenas miocenas del margen NE de la Cuenca de Madrid: aplicación a los estudios de procedencia. *Estudios Geológicos*, 47(3-4), 157–168. <https://doi.org/10.3989/egeol.91473-4416>
- Askeland, D.R. 2004. Ciencia e ingeniería de los materiales. 7ª Edición. México; International Thomson Ed. 824 p.
- Sangster, D. 1990. Mississippi Valley-type and sedex lead-zinc deposits: a comparative examination. *Trans. Inst of Min Metall (Section B)* , 99, 21-42.

## ADSORCIÓN DE CS-137 EN BENTONITAS: INFLUENCIA DE LA TEXTURA

GARCÍA-RIVAS, J.<sup>1,2</sup>, DIAS, I.<sup>2</sup>, PAIVA, I.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad Complutense de Madrid. Avda. José Antonio Novais, Madrid, 28040, javier.garcia.rivas@ucm.es

<sup>2</sup> Centro de Ciências e Tecnologías Nucleares, Instituto Superior Técnico, Universidad de Lisboa. Carretera Nacional 10, km 139,7, 2695-066, Bobadela, Portugal, isadias@ctn.tecnico.ulisboa.pt, ipaiva@ctn.tecnico.ulisboa.pt

La directiva europea 2011/70/EURATOM obliga a todos los Estados Miembros de la Unión a desarrollar Programas Nacionales que garanticen la implementación de estrategias para una gestión responsable y segura de residuos radioactivos, desarrollando programas de I+D+i que sigan una política de transparencia y que consideren fundamentales la protección de la población, trabajadores y del medioambiente. En Portugal se han desarrollado diferentes trabajos de investigación, dentro del proyecto KADRWaste, con la finalidad de determinar la idoneidad de determinadas localizaciones para albergar un repositorio de residuos radioactivos (Duarte, et al., 2013; Paiva, et al., 2013) así como el uso de materiales geológicos nacionales para el sellado de dicho repositorio (Andrade, et al., 2010).

En el contexto de estudiar la posible aplicabilidad de materiales naturales portugueses como elementos de sellado de residuos radioactivos, se han desarrollado estudios de caracterización de muestras provenientes del mayor depósito continental de bentonitas de Portugal, localizado en Benavila (Alentejo). Para ello, se obtuvieron tres muestras de gran pureza y fueron estudiadas tanto en roca total como en sus fracciones < 63  $\mu\text{m}$ , las cuales fueron separadas por tamizado en húmedo. Mediante difracción de Rayos-X (XRD) se pudieron identificar, así como semicuantificar, los diferentes minerales que conforman dichas muestras. Utilizando técnicas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  se midieron tanto las superficies específicas (SSA) como los diámetros de poro a través del método BET, tanto para las muestras molidas como sin moler. El potencial de interceptación de radiocesio (RIP) se midió en las muestras molidas y no molidas de acuerdo con la metodología de Madruga, et al. (2002).

La caracterización mediante XRD permitió observar que el principal componente mineral de las muestras es esmectita dioctaédrica que, obviamente, incrementa sus porcentajes en las fracciones inferiores a 63  $\mu\text{m}$ , junto a cantidades menores de otros minerales como carbonatos (calcita y dolomita), tectosilicatos (cuarzo, feldespato potásico y plagioclasa), otros filosilicatos (clorita, illita, caolinita e interestratificados clorita/esmectita) y anfíboles.

Las SSA de las muestras molidas presentan unos valores superiores a los de las muestras no molidas. En ambos casos se observa una misma tendencia, siendo las SSA de las muestras de roca total superiores a las de las fracciones < 63  $\mu\text{m}$ . En lo concerniente a los diámetros de poro, las muestras molidas presentan unos valores superiores a las no molidas. Las diferencias entre las fracciones de roca total y las < 63  $\mu\text{m}$  se manifiestan como valores más altos en las primeras que

en las segundas. Estos datos ponen de manifiesto la influencia de la textura en las propiedades de superficie de las bentonitas, ya que son consecuencia de una apertura de la textura debido al proceso de molienda, así como a los cambios texturales experimentados como consecuencia del tamizado.

Los resultados de los experimentos de adsorción–desorción de radiocesio muestran unos resultados muy interesantes. Al contrario de lo que cabría esperar debido a los valores más bajos de sus SSA, las fracciones de roca total molidas presentan unos RIP superiores a los de las fracciones < 63 µm molidas. Esto es consecuencia de las diferencias en los diámetros de poro, ya que un mayor diámetro implica una mayor facilidad para circular los fluidos saturados en Cs-137 y, por ende, mayor facilidad de ser adsorbido por las esmectitas. Esta tendencia se manifiesta igualmente en las fracciones no molidas, pese a que sus RIP son significativamente menores que en las muestras molidas.

Estos resultados demuestran la importancia de la textura de las bentonitas en los resultados de los experimentos de adsorción–desorción de radionucleidos. Tradicionalmente, sólo se considera la influencia del contenido en esmectitas u otros filosilicatos, procediendo, generalmente, a la concentración sistemática de las fracciones finas (con su subsecuente cambio textural) para obtener los RIP de diferentes materiales geológicos, pudiendo, con ello, valorar de forma errónea los resultados.

## AGRADECIMIENTOS

Investigación financiada por la Fundação para a Ciência e a Tecnologia (Portugal) a través del proyecto UID/Multi/04349/2019.

## REFERENCIAS

- Andrade, E., Madruga, M.J., Bobos, I., Paiva, M.I., Maia, F., Mateus, A., Trindade, R., Freitas, M.C., Gonçalves, M.A. 2010. Characterization of Portuguese geomaterials, the clay component of rañas, as potential liners for low and intermediate radioactive disposal sites. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 286, 777–783.
- Duarte, P., Silva, L., Mateus, A., Fátima Araújo, M., Reis, M., Trindade, R., Paiva, I. 2013. Radiological and geochemical characteristics of an ultramafic massif (NE Portugal) regarding the site aptness to host a near surface repository for low and intermediate level radwaste. *Environmental Earth Sciences*, 68, 547–557.
- Madruga, M. J., Konoplev, A., Konopleva, I. 2002. Methodology improvement of radiocaesium sorption determinations on bottom sediments from Chernobyl contaminated areas. *Radioprotection-Colloques*, 37, 312–319.
- Paiva, I., Trindade, R.B., Gonçalves, M.A., Mateus, A. 2013. Development of a specific methodology to assess suitable sites to receive a repository for L/ILW waste in the Portuguese territory. In: *Proceedings of the ASME 2013 15th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management. Volume 1: Low/Intermediate-Level Radioactive Waste Management; Spent Fuel, Fissile Material, Transuranic and High-Level Radioactive Waste Management*. Brussels, Belgium.

## ANÁLISIS TÉRMICO DE MINERALES DEL GRUPO DE LA CAOLINITA

GARCÍA-VICENTE, A.<sup>1</sup>, LORENZO, A.<sup>1</sup>, MORALES, J.<sup>1</sup>, GARCÍA-ROMERO, E.<sup>2,3</sup>, SUÁREZ, M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Geología, Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced S/N, 37008 Salamanca, andrea\_gar@usal.es, adrianlorenzo@usal.es, juan.morales@usal.es, msuarez@usal.es

<sup>2</sup> Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad Complutense de Madrid. C/José Antonio Novais 12, 28040, Madrid, mromero@ucm.es

<sup>3</sup> Instituto de Geociencias (UCM-CSIC). C/Doctor Severo Ochoa 7, 28040 Madrid.

En este trabajo se ha llevado a cabo una caracterización mediante análisis térmico de 14 caolines de alta pureza. Se realizaron estudios de análisis termogravimétrico (TG) y análisis térmico diferencial (ATD) sobre 14 muestras (IOWA, GEO, K33, K18, Ka2, D.MEX, DI20, C6, C8, H12, HVA, HBD, H14 y HMEX) que representan una variabilidad dentro de los minerales del grupo de la caolinita. Como se puede observar en la Figura 1, la derivada del análisis termogravimétrico (DTG) muestra una importante diferencia en el comportamiento térmico de las muestras estudiadas, permitiendo así realizar agrupaciones en 3 grupos en función de sus efectos endotérmicos y exotérmicos. Los resultados de los análisis térmicos indican claramente que la temperatura de deshidroxilación encontrada difiere en cada caso, por lo que corresponderían a diferentes politipos de caolinita, corroborando así la identificación mineralógica convencional realizada mediante difracción de Rayos-X y el tratamiento estadístico por análisis clúster.

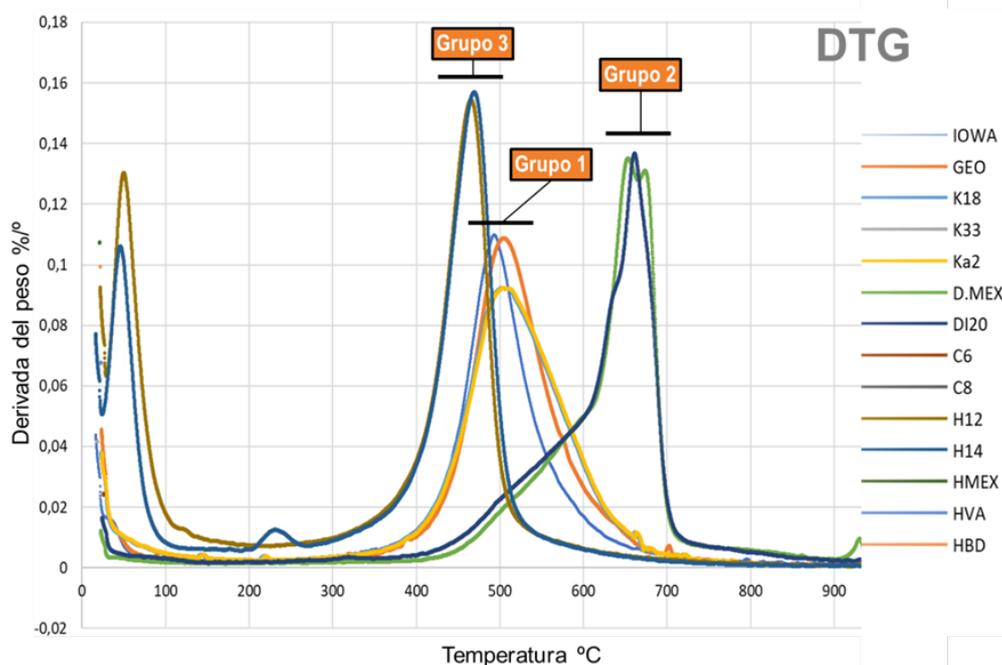


Figura 1. Derivada del Análisis Termogravimétrico (DTG).

El grupo 1 (IOWA, GEO, K33, K18 y Ka2) se caracteriza por presentar un débil efecto endotérmico a baja temperatura relacionado con la pérdida de agua absorbida y un efecto endotérmico

principal a  $\sim 500^{\circ}\text{C}$  característico de la caolinita. Se observa que el comportamiento de las muestras es variable en función del grado de orden/desorden de caolinita, coincidiendo con la caracterización previa realizada mediante difracción de Rayos-X, pudiendo identificarse caolinitas desordenadas y ordenadas según su comportamiento térmico. Cuando el ordenamiento de la caolinita es elevado (muestras K33 y K18), la pérdida de agua absorbida tiene lugar a temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$ , como es el caso de las muestras K33 y K18 y el efecto endotérmico principal tiene lugar aproximadamente a  $500^{\circ}\text{C}$ , manifestándose con un pico simétrico y bien desarrollado tanto en el ATD como en el DTG (Figura 1). Sin embargo, IOWA, GEO y Ka2 pierden el agua absorbida y el agua de constitución a menor temperatura,  $50^{\circ}\text{C}$  y  $480^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, clasificándose en el subgrupo como caolinita desordenada.

El grupo 2 (DMEX, DI20, C6 y C8) se caracteriza por presentar diferencias significativas en las curvas del DTG que permiten su distinción con el grupo 1 (Figura 1). Se observa que la pérdida de agua de constitución tiene lugar a temperaturas más elevadas siendo necesario dos pasos para ello, así como la ausencia de simetría en el efecto endotérmico principal, permiten deducir que se trata de otro politipo del grupo de la caolinita, concretamente dickita. El proceso de deshidroxilación tiene lugar en un rango de temperaturas más elevado que en la caolinita, entre  $600^{\circ}\text{C}$  y  $700^{\circ}\text{C}$ , presentando una hombreira en la curva para la muestra DI20 ( $660^{\circ}\text{C}$  y  $690^{\circ}\text{C}$ ) y un doblete en el caso de la muestra DMEX ( $650^{\circ}\text{C}$  y  $680^{\circ}\text{C}$ ). La pérdida de agua estructural a mayor temperatura podría ser debida a defectos en la secuencia de apilamiento de las láminas 1:1 en este politipo, o bien asociarse a una posible mezcla de configuración cis o trans de las posiciones octaédricas vacantes en el filosilicato dioctaédrico, como sucede en esmectitas (Emmerich, et al., 2001).

El grupo 3 (H12, H14, HMEX, HVA y HBD) se caracteriza por presentar un pico endotérmico en el rango de temperaturas entre  $20^{\circ}\text{C}$  y  $40^{\circ}\text{C}$ , asociado al agua absorbida (Figura 1), con una pérdida de peso entre 3-8%. Este efecto puede asociarse a un cambio de fase, la transformación de halloisita ( $10 \text{ \AA}$ ) a halloisita ( $7 \text{ \AA}$ ) corroborando así la identificación de difracción de Rayos-X. El agua de constitución retenida en la estructura de halloisita se pierde a  $450^{\circ}\text{C}$ , permitiendo así su clara distinción con el grupo de muestras correspondiente a caolinita.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de este estudio al MINECO mediante el proyecto PID-2019-106504RB y a la Junta de Castilla y León mediante el proyecto SA0107P20.

## REFERENCIAS

Emmerich, K., Plötze, M., Kahr, G. 2001. Reversible collapse and  $\text{Mg}^{2+}$  release of de-and rehydroxylated homoionic cis-vacant montmorillonites. Applied Clay Science, 19, 143-154.

## **ESTUDIO MEDIANTE MEB-EDX DE LA ALTERACIÓN DE LA BENTONITA FEBEX BAJO LA INFLUENCIA DE SOLUCIONES ALCALINAS PROCEDENTES DE MORTEROS DE CEMENTO**

**GONZÁLEZ-SANTAMARÍA, D.E.<sup>1</sup>, JUSTEL, A.<sup>1</sup>, FERNÁNDEZ, R.<sup>1</sup>, RUIZ, A.I.<sup>1</sup>, STAVROPOULOU, A.<sup>2</sup>,  
RODRÍGUEZ-BLANCO, J.D.<sup>2</sup>, CUEVAS, J.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Universidad Autónoma de Madrid. C/Francisco Tomás y Valiente 7, Madrid, 28049,  
daniel.g.santamaria@uam.es

<sup>2</sup> Department of Geology, School of Natural Sciences, Trinity College Dublin, Dublin 2, Ireland,  
j.d.rodriguez-blanco@tcd.ie

La bentonita es un elemento clave para el aislamiento de residuos radiactivos de alta actividad, por ello es necesaria una caracterización completa desde sus primeras etapas como material barrera ya que puede sufrir perturbaciones alcalinas en contacto con materiales de base cemento que comprometerían su funcionalidad (Altmaier, et al., 2017).

En el presente trabajo, la bentonita fue expuesta a soluciones alcalinas mediante el contacto directo con tres tipos de morteros de cemento (basados en CEM-I + humo de sílice, CEM-I y CEM-II con adición de carbonato cálcico). A través de la infiltración de agua desde este medio a la bentonita, se generaron tres condiciones alcalinas diferentes representativas de los escenarios considerados en un sistema de barreras de ingeniería. Tras el experimento, se analizaron con microscopía electrónica de barrido acoplada a un detector de rayos X (MEB-EDX) distintas morfologías, así como la composición química semicuantitativa de la superficie mediante el análisis de áreas y zonas puntuales de la matriz. Adicionalmente, el estudio se complementó con técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y análisis estadísticos. De este modo, se cuenta con una amplia descripción basada en más de 300 análisis de la morfología y composición química de la superficie de la bentonita-FEBEX.

En el estudio destacaron dos patrones morfológicos: plaquetas y recubrimientos en forma de costras con un notable contenido en Mg y Ca (Figura 1). Los resultados han demostrado que la morfología, además de la composición química de la bentonita, cambia en función del tipo de mortero de cemento empleado, permitiendo una evaluación diferenciada de las perturbaciones producidas por cada uno de éstos.

Se detectó un aumento de Mg en todas las muestras de bentonita, destacando en aquellas sometidas a las soluciones más alcalinas procedentes de los morteros basados en CEM-I y CEM-II. Considerando los resultados de los análisis por DRX y FTIR, se trata de fases ricas en Mg tales como silicatos de magnesio hidratados (M-S-H), esmectitas trioctaédricas y/o capas de brucita intercaladas. Adicionalmente, se encontró un mayor incremento de Ca en las bentonitas expuestas a los fluidos procedentes del mortero de cemento elaborado con CEM-II donde las morfologías tipo costra mostraron los mayores contenidos de Ca y Mg. En base a los análisis

complementarios estos recubrimientos podrían consistir en mezclas de carbonatos junto con M-S-H. Sin embargo, para una determinación más detallada de estas morfologías sería necesario realizar estudios que abordaran la escala nanométrica.

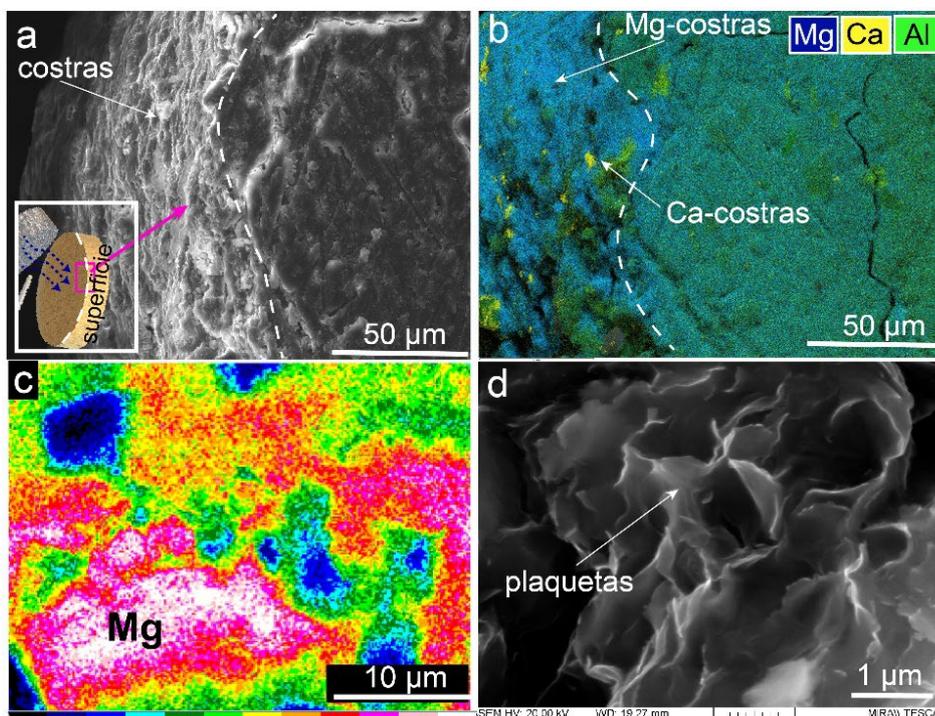


Figura 1: Caracterización MEB-EDX de la superficie de la bentonita-FEBEX. a) Imagen tomada con electrones secundarios (SE). b) Mapa EDX de Mg-Ca-Al. c) Mapa EDX con la intensidad de Mg. d) Imagen SE de plaquetas características de esmectitas (Figura modificada de González-Santamaría, et al., 2021).

Los conocimientos adquiridos en este estudio ayudarán a la evaluación y a la investigación en curso sobre el rendimiento de la bentonita-FEBEX dentro de los sistemas de barrera de ingeniería para el aislamiento de residuos radiactivos de alta actividad.

## AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido financiado por la Unión Europea dentro del programa Horizonte 2020 de investigación y formación EUROATOM (H2020-NFRP-2014/2015) bajo el acuerdo de subvención nº 662147 (CEBAMA).

## REFERENCIAS

- Altmaier, M., Montoya, V., Duro, L., Valls, A. 2017. Proceedings of the First Annual Workshop of the HORIZON 2020 CEBAMA Project. KIT Scientific Reports, 7734, 312pp.
- González-Santamaría, D.E., Justel, A., Fernández, R., Ruiz, A.I., Stavropoulou, A., Rodríguez-Blanco, J.D., Cuevas, J., 2021. SEM-EDX study of bentonite alteration under the influence of cement alkaline solutions. Applied Clay Science, 212, 106223.

## SÍNTESIS HIDROTHERMAL DE ESMECTITAS MAGNÉSICAS Y FÉRRICO/FERROSAS PARA SU EVALUACIÓN TERMODINÁMICA Y GEOQUÍMICA EN EL CONTEXTO DE UN AGP: ESTUDIO PRELIMINAR

LEÓN, F.J.<sup>1</sup>, FERNÁNDEZ, A.M.<sup>1</sup>, NIETO, P.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CIEMAT, Departamento de Medio Ambiente, Madrid, España, 28040, FcoJavier.Leon@ciemat.es

Las esmectitas son una de las familias de filosilicatos más comunes presentes en la corteza terrestre. Sus características y propiedades les confieren un gran interés en múltiples aplicaciones, entre las que se encuentra el almacenamiento de residuos radiactivos de alta actividad (RRAA). Las bentonitas, formadas esencialmente por minerales del grupo de la esmectita (60-95%), han sido seleccionadas como barreras de ingeniería en un almacenamiento geológico profundo (AGP). El sistema de barreras se compone del residuo, el contenedor, la barrera de arcilla, la formación geológica en la que está construido el almacenamiento y finalmente la biosfera. La corrosión del contenedor implicaría la liberación de iones Fe(II) al sistema circundante, por lo que conocer las características y propiedades de estas arcillas con distintas concentraciones de Fe(II)/Fe(III) y estudiar su capacidad para retener en su estructura radionucleidos en función de las condiciones redox se antoja fundamental para evaluar la seguridad del almacenamiento. El uso de arcillas naturales en este tipo de estudios presenta unas desventajas fundamentales como son la variabilidad en su composición química y mineralógica, por eso, la realización de síntesis de arcilla se ha incrementado en estos últimos años con el objetivo de obtener minerales bien cristalizados con composiciones y propiedades bien controladas. De esta manera, se presenta un estudio preliminar de síntesis de esmectitas magnésicas trioctaédricas y férricas dioctaédricas con el objetivo final de sintetizar a gran escala esmectitas con distintos contenidos de Fe(II) y Fe(III) para la investigación de sus propiedades de oxidación-reducción (redox) en el marco de un AGP.

La síntesis de los diferentes tipos de arcillas se ha llevado a cabo modificando los métodos bibliográficos de Decarreau (1983) para las esmectitas magnésicas, y Decarreau *et al.* (2008) y Baron (2016) para las esmectitas férricas, combinando los métodos hidrotermales con altas temperaturas y largos tiempos de síntesis con el calentamiento mediante radiación microondas o en estufa. Independientemente de la esmectita a preparar, la síntesis comienza con la preparación de un coprecipitado silicometalico en forma de gel que se obtiene mediante la reacción en medio ácido de una disolución de silicato de sodio y otra de una sal metálica, en este caso, cloruro de magnesio o cloruro de hierro (III). El gel para la síntesis de esmectitas magnésicas se ha sometido tanto a calentamiento mediante radiación microondas (a temperaturas entre 150-175°C, durante 6, 12 y 25 horas, con un pH inicial comprendido entre 10.3 y 12.5), como al calentamiento en estufa en reactores tipo PARR (a temperaturas de 150°C, durante 35 y 39 días, con un pH inicial comprendido entre 10.2 y 10.9). Para la síntesis de esmectitas férricas se ha utilizado únicamente el tratamiento hidrotermal en estufa donde el gel se ha introducido en reactores tipo PARR a temperaturas de 150°C, con unos intervalos de tiempo comprendidos entre 31 y 35 días y con un pH inicial de 12.5.



## CONFIGURACIONES CIS Y TRANS EN PARES DE MUESTRAS NATURALES Y HOMOIÓNICAS ESMECTÍCAS

LORENZO, A.<sup>1</sup>, GARCÍA-VICENTE, A.<sup>1</sup>, GARCÍA-RIVAS, J.<sup>2</sup>, MORALES, J.<sup>1</sup>, GARCÍA-ROMERO, E.<sup>2,3</sup>, SUÁREZ, M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Geología, Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced, S/N, 37008 Salamanca. adrianlorenzo@usal.es, andrea\_gar@usal.es, juan.morales@usal.es, msuarez@usal.es

<sup>2</sup> Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad Complutense de Madrid. Avda. José Antonio Novais, 28014, Madrid, javier.garcia.rivas@ucm.es, mromero@ucm.es

<sup>3</sup> Instituto de Geociencias (UCM-CSIC). C/ Dr. Severo Ochoa 7, 28040, Madrid

Los minerales dioctaédricos se caracterizan por tener 2 de cada 3 posiciones octaédricas ocupadas, dejando una sin ocupar, conocida como vacante. La disposición de dicha vacante con respecto a los grupos OH<sup>-</sup> va a determinar si la capa octaédrica tiene una configuración *cis*-vacant (de aquí en adelante *cv*) o *trans*-vacant (de aquí en adelante *tv*). Si la vacante está situada transversalmente a los grupos OH<sup>-</sup>, la esmectita tendrá una configuración *tv*, mientras que si la vacante está situada adyacente a los grupos OH<sup>-</sup>, la esmectita tendrá una configuración *cv*. La principal diferencia entre las muestras con una configuración *cv* y *tv* se observa en la temperatura de deshidroxilación ( $T_{DHX}$ ). Aquellas con una configuración *tv* tendrán una  $T_{DHX}$  en un rango de 500°C a 550°C. Sin embargo, las muestras con una configuración *cv* tendrán una  $T_{DHX}$  en un rango de 650°C a 700°C (Drits, et al., 1995). Se ha llevado a cabo un estudio termogravimétrico de 15 pares de muestras naturales-homoiónicas con dos objetivos. Por un lado, caracterizar sus configuraciones *tv* y *cv* y, por tanto, la capa octaédrica. Por otro lado, observar si existen diferencias sustanciales en las configuraciones *tv* y *cv* entre las muestras naturales y las muestras homoiónicas.

Las muestras estudiadas en este trabajo se corresponden a 15 bentonitas naturales de muy alta pureza compuestas principalmente por minerales del grupo de la esmectita y pequeñas impurezas de cuarzo y feldspatos. Estas muestras se homoiionizaron sustituyendo los cationes interlaminares por Ca<sup>2+</sup>. Los datos del análisis termogravimétrico tuvieron un pretratamiento con los siguientes pasos: primero, se seleccionaron los datos en un rango de temperatura comprendido entre 250°C y 800°C, donde se encuentra el pico relacionado con la deshidroxilación. En segundo lugar, utilizando el programa PeakFit v4.12, se substrajo el background y, en las muestras en las que fue necesario, se les aplicó un tratamiento de suavizado de la curva. Finalmente, con el programa Fityk (Wojdyr, 2010) se eliminaron los puntos con un valor de la derivada del peso en el eje Y negativo. Una vez listos los datos, se pasó a deconvolucionar la curva con Fityk. Para ello se añadieron y ajustaron de forma automática funciones Pseudo-Voigt hasta conseguir un valor de  $R^2 > 0,999$ . De estas funciones se obtuvieron dos parámetros fundamentales para conocer los porcentajes de *cv* y *tv*: el valor del área contenida bajo la curva de la función y el valor de la temperatura máxima. Los porcentajes de *tv* y *cv* se obtienen sumando por separado las áreas de las funciones con una  $T^a < 600^\circ\text{C}$  (*tv*) y las áreas de las funciones con una  $T^a > 600^\circ\text{C}$  (*cv*) y ponderando éstas con respecto al total de todas las áreas.

En la Tabla 1 se recogen los porcentajes de tv y cv para los 15 pares de muestras.

Muestra	%tv	%cv	Muestra	%tv	%cv	Muestra	%tv	%cv
APA	63,40	36,60	MILNa	55,34	44,66	SAN	70,33	29,67
APA Ca	70,07	29,93	MILNa Ca	30,27	69,73	SAN Ca	75,54	24,46
As1	97,27	2,73	NAu-1	100,00	0,00	SBId-1	100,00	0,00
As1 Ca	75,26	24,74	NAu-1 Ca	100,00	0,00	SBId-1 Ca	100,00	0,00
CHA	100,00	0,00	NAu-2	99,25	0,75	SUD	74,39	25,61
CHA Ca	100,00	0,00	NAu-2 Ca	100,00	0,00	SUD Ca	73,80	26,20
COU(V)	100,00	0,00	NG-1	100,00	0,00	SWY3	38,77	61,23
COU(V) Ca	100,00	0,00	NG1 Ca	100,00	0,00	SWY3 Ca	45,01	54,99
CTO	100,00	0,00	PUT	81,64	18,36	TAMA	86,76	13,24
CTO Ca	100,00	0,00	PUT Ca	89,71	10,29	TAMA Ca	75,76	24,24

Tabla 1: Porcentajes de las configuraciones tv y cv de los 15 pares de muestras.

Como podemos observar, los 15 pares de muestras tienen un carácter mayoritariamente tv, a excepción de 3 muestras: MILNa Ca que tiene el porcentaje tv más bajo de todas con un 30,27% y el par de muestras SWY3 y SWY3 Ca con 38,77% y 45,01% de tv, respectivamente. Un total de 13 muestras (6 pares de muestras y una homoiónica) presentan una configuración totalmente tv. Comparando los porcentajes entre las muestras naturales y homoiónicas, cabe destacar que las muestras homoiónicas presentan un mayor %tv (82,36%) que las naturales (78,9%), con una variación media entre los pares de un 5,71%. El cambio más grande entre muestras se registra en el par MILNa-MILNa Ca, con una diferencia del 25,07%.

Estos resultados nos indican una clara tendencia a que la capa octaédrica de las muestras presente una configuración mayoritariamente tv. Este efecto aumenta al homoiionizar las muestras, por lo que se podría llegar a pensar que una pequeña parte de los cationes interlaminares migra hacia posiciones octaédricas, modificando así las configuraciones tv y cv (Emmerich, et al., 2001)

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de este estudio al MINECO mediante el proyecto PID-2019-106504RB y a la Junta de Castilla y León mediante el proyecto SA0107P20.

## REFERENCIAS

- Drits, V. A., Besson, G., Muller, F. 1995. An improved model for structural transformations of heat-treated aluminous dioctrahedral 2:1 layer silicates. *Clays and Clay Minerals*, 43(6), 718-731.
- Emmerich, K., Plötze, M., Kahr, G. 2001. Reversible collapse and Mg<sup>2+</sup> release of de- and rehydroxylated homoionic cis-vacant montmorillonites. *Applied Clay Science*, 19, 143-154.
- Wojdyr, M. 2010. Fityk: a general-purpose peak fitting program. *Journal of Applied Crystallography*, 43, 1126-1128.

## CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO DE LA ENCAPSULACIÓN DE MICROORGANISMOS MEDIANTE EL USO DE ARCILLAS Y BIOPOLÍMEROS

MARTÍN-MORALES, C.<sup>1,2</sup>, FERNÁNDEZ-MÉNDEZ, J.<sup>3</sup>, ARANDA, P.<sup>1</sup>, RUIZ-HITZKY, E.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC. C/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, 28049 Madrid

<sup>2</sup> Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid. C/ Francisco Tomás y Valiente 7, 28049 Madrid, Celia.martinm@estudiante.uam.es

<sup>3</sup> Facultad de Ciencias Biológicas, UCM. c/José Antonio Novais, 12, 28040 Madrid, jorgfe09@ucm.es

Los procesos relacionados con la encapsulación celular de microorganismos o especies bioactivas como enzimas, están siendo ampliamente estudiados debido a su interés aplicativo a fin de proteger a la especie encapsulada para mantener su bioactividad (Vasilieva, et al., 2016). El objetivo buscado es confinar espacialmente la especie encapsulada en un material biohíbrido con propiedades atractivas, destacando la protección ante entornos agresivos, la simplificación en la recuperación de los productos procesados por la entidad encapsulada u otras aplicaciones como biosensores (Darder, et al., 2010; Rooke, et al., 2011). Entre los numerosos sistemas que se pueden emplear para lograr estos encapsulamientos, las arcillas y ciertos bionanocomposites derivados de estos silicatos son de especial interés ya que han mostrado ser biocompatibles y eficaces en su aplicación en campos como la liberación de especies bioactivas, transfección génica, preparación de biorreactores o adyuvantes de vacunas, entre otros (Ruiz-Hitzky, et al., 2015).

En el presente trabajo se han explorado varios sistemas basados en bionanocomposites derivados de sepiolita como substratos para la encapsulación de cianobacterias. El objetivo es poder recrear un ambiente biocompatible, a fin de permitir la supervivencia de los microorganismos en el interior del sistema poroso estructurado. Dado que estos microorganismos deben proseguir con su función fotosintética para poder mantenerse con vida, es preciso que el material anfitrión permita el suficiente paso de luz para captar la energía necesaria para el proceso. Adicionalmente, deben presentar unas propiedades texturales adecuadas para permitir el paso de nutrientes del medio y la eliminación de metabolitos a éste. Se han preparado dos tipos de sistemas, combinando sepiolita (Pangel S9, Tolsa SA) con alginato o con quitosano. Se han procesado los bionanocomposites resultantes en forma de espumas, películas o microesferas. En una primera serie de ensayos se prepararon composites quitosano-sepiolita, ya que en estudios previos llevados a cabo en el Grupo de Investigación se había comprobado que ciertas algas microcelulares como la *Chlorella vulgaris* y la *Anabaena sp.* PCC7120 eran capaces de colonizar las espumas de dicho bionanocomposite (resultados de Darder, et al., no publicados). En nuestro caso, en una primera serie de ensayos se prepararon nuevamente espumas quitosano-sepiolita mediante liofilización, introduciendo a posteriori las cianobacterias. Sin embargo, en esta ocasión los materiales resultantes se disgregaron fácilmente en medio líquido optando por otras alternativas para su mejora. Otro ensayo de encapsulación de cianobacterias utilizando este mismo tipo de biocomposite se efectuó empleando soportes conformados como películas e introduciendo los microorganismos en la mezcla quitosano-sepiolita antes del proceso de secado. Ante la escasa viabilidad observada en las cianobacterias con este composite, se empleó el bionanocomposite alginato-sepiolita. En este caso se prepararon

materiales procesados como microesferas, aprovechando la propiedad bien conocida del alginato de generar procesos de entrecruzamiento con soluciones de  $\text{CaCl}_2$  que insolubilizan a este biopolímero. En la Fig. 1 se aprecia a nivel macroscópico el aspecto del material, confirmándose la presencia de las cianobacterias (Fig. 1a). La coloración verde del sistema biohíbrido resultante permite seguir su viabilidad con el tiempo ya que los hidrogeles formados constituyen una matriz translúcida, biocompatible y consistente donde el microorganismo podría desarrollarse. Igualmente se observa a nivel microscópico (FE-SEM) la integración de cianobacterias en la matriz del biocomposite (Fig. 1b). A pesar de las ventajas de estos materiales biohíbridos, el límite difusional es considerable, provocando dificultades a las cianobacterias para adquirir el nutriente y difundir productos al medio, por lo que el sistema ha de ser aún optimizado. A este nivel de desarrollo del presente trabajo, como principal conclusión podemos afirmar que los resultados preliminares obtenidos confirman la oportunidad de emplear bionanocomposites basados en minerales de la arcilla para inmovilizar microorganismos como las cianobacterias mediante encapsulación, para aplicaciones más allá de la producción de biomasa.

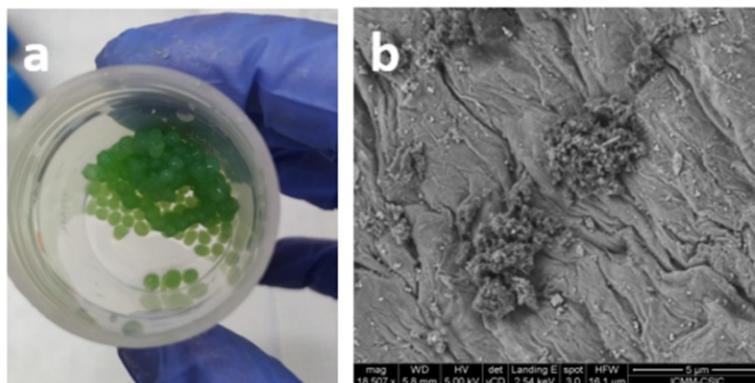


Figura 1: a) Aspecto de microesferas alginato-sepiolita con cianobacterias; y b) imagen de FE-SEM del corte de una de las microesferas donde se distingue la presencia de cianobacterias integradas.

#### AGRADECIMIENTOS

Se agradece la financiación a los proyectos PID2019-105479RB-I00 (MCIN/AEI/10.13039/501100011033), 4C Fuels (UCM), y al Convenio CSIC-UAM para formación de estudiantes de Grado. Gracias a la Dra. Mercedes Echaide Torreguitar (UCM) como tutora del proyecto 4C Fuels.

#### REFERENCIAS

- Darder, M., Aranda, P., Burgos-Asperilla, L., Llobera, A., Cadarso, V., Fernández-Sánchez, C., Ruiz-Hitzky, E., 2010. Functional materials based on algae encapsulated in sol-gel matrices. *Journal of Materials Chemistry* 20, 9362-9369.
- Rooke, J., Léonard, A., Sarmiento, H., Meunier, C., Descy, J. and Su, B. 2011. Novel photosynthetic  $\text{CO}_2$  bioconverter based on green algae entrapped in low-sodium silica gels. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 951-959.
- Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Alcântara, A.C.S., Wicklein, B., Aranda, P. 2015. Recent advances on fibrous clay-based nanocomposites. *Advances in Polymer Science*, 267, 39-86.
- Vasilieva, S., Lobakova, E., Lukyanov, A. and Solovchenko, A. 2016. Immobilized microalgae in biotechnology. *Moscow University Biological Sciences Bulletin*, 71, 170-176.

## ANTIMICROBIAL PROPERTIES OF CLAY-QACs NANOCOMPOSITES

MARTINO, A.<sup>1</sup>, CEBRERO-CANGUEIRO, T.<sup>2</sup>, MADRID, F.<sup>1</sup>, BERÁSTEGUI-CABRERA, J.<sup>2</sup>, SÁNCHEZ-CÉSPEDES, J.<sup>2</sup>, PACHÓN-IBÁÑEZ, M.E. <sup>2</sup>, UNDABEYIA, T.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología (IRNAS-CSIC). Avda. Reina Mercedes 10, 41012 Sevilla, undabeyt@irnase.csic.es

<sup>2</sup> Instituto de Biomedicina (IBIS). C/ Antonio Maura Montaner, 41013 Sevilla.

Nanomaterials with inherent antimicrobial and/or biocidal activity are increasingly demanded in fields such as food packaging, medical devices and water purification systems. Clay minerals are nanostructured materials since one of their dimensions is within the range of 1-100 nm. They can be modified by anchoring biocidal molecules on their surface. Quaternary ammonium compounds (QACs) have been reported to have antimicrobial activity, that is dependent on their structure and size (Undabeytia, et al., 2014). In the current work, the bactericidal activity of a series of QACs-clay nanocomposites made of QACs differing in their structure was examined.

The QACs selected were octadecyltrimethylammonium (ODTMA), didodecyldimethylammonium (DDAB) and dodecyldimethylammonium (DAB). The strains selected were *Escherichia coli* and *Streptococcus faecalis*, a Gram-negative- and Gram-positive-bacteria, respectively. Their Minimum Inhibitory Concentrations (MICs) were determined by broth microdilution (CLSI guidelines M100Ed31 2020). The critical micellar (vesicular) concentrations were determined with a tensiometer using Du Nuoy ring detachment method. A sodium bentonite with a CEC of 0.8 mmol/g was used. Sorption isotherms of the surfactants on the clay were determined by addition of surfactant concentrations (0-6 mM) to a 0.5% clay suspension under constant stirring. The suspensions were shaken for 24 h and lyophilized. Modeling of the sorption isotherm allowed to determine the optimal surfactant:clay ratio for preparation of complexes at 50, 75 and 100% loading of the maximum surfactant sorbed amount. The surface charge of the complexes was measured. The bactericidal activity was measured by using the spread-plate method after 1 h incubation with a bacteria suspension of  $5 \times 10^5$  CFU/mL. The nanoclay:bacteria ratio used was 1:200 (w:v).

The MICs for *E. coli* were 62.5 mg/L for the three surfactants. However, MICs values were much lower in the case of *S. faecalis* bacteria: 7.8 mg/L for the DAB surfactant and below for the other two surfactants. MICs values were below the cmc for DAB (1246.8 mg/L) and ODTMA (117.8 mg/L) with the exception of the toxicity exerted to *E. coli* by DDAB whose critical vesicular concentration was 28.6 mg/L. At these concentrations, these results point to a different mechanism of toxicity than membrane dissolution by surfactant vesicles coexisting in dynamic equilibrium with membrane-partitioned surfactants provoking cell lysis as reported for high surfactant concentrations. The extremely high toxicity of the QACs is more in accordance with membrane permeabilization to the surfactant by its partitioning into the outer membrane followed by translocation altering the cell metabolism and cellular division (Inacio, et al., 2015).

NANOCOMPOSITE	Zeta potential (mV)	<i>E. coli</i> (CFU/mL)	<i>S. faecalis</i> (CFU/mL)
Clay-DAB (0.15)	-22.3	1.89x10 <sup>5</sup> a	3.65x10 <sup>5</sup> a
Clay-DAB (0.37)	-20.97	5.37x10 <sup>5</sup> a	3.75x10 <sup>5</sup> a
Clay-DAB (0.52)	-5.12	5.44x10 <sup>4</sup> a	4.5x10 <sup>3</sup> b
Clay-DDAB (0.38)	-26.97	5.38x10 <sup>5</sup> a	3.15x10 <sup>5</sup> a
Clay-DDAB (0.79)	+46.67	5.59x10 <sup>4</sup> b	0c
Clay-DDAB (1.39)	+48.10	3.40x10 <sup>3</sup> c	0c
Clay-ODTMA (0.54)	+31.6	1.90x10 <sup>4</sup> b	3.20x10 <sup>5</sup> a
Clay-ODTMA (0.91)	+42.22	4.04x10 <sup>4</sup> b	0c
Clay-ODTMA (1.28)	+45.4	9.66x10 <sup>3</sup> c	0c

Table 1: Surface charge of nanocomposites prepared at several loading (mmol/g, in brackets) and their bactericidal activity expressed as viable bacterial cells. The initial bacteria concentration was 5x10<sup>5</sup> CFU/mL. Means followed by the same letter are not significantly different according to Student's test at  $P=0.05$ .

Under the experimental conditions used, the bactericidal activity of the nanocomposites was not due to certain fraction of surfactant desorbed yielding concentrations beyond the MIC. The poor activity of the DAB complexes indicate that surface charge is a critical parameter (Table 1). A positive charge on the complex surface is necessary for adherence of the bacteria due to the negatively charge of the cytoplasmatic membrane. Surprisingly, the bactericidal effect was independent of the type of surfactant after reversal charge of the clay surface loaded by the surfactant. The toxicity mechanisms of the nanocomposites are still under study. Clearly, greater toxicity was developed against *S. faecalis* over *E. coli* accordingly to surfactant's MIC values.

The results indicate that effective nanocomposites can be designed by using QACs. The loading of the clay has to yield reversal charge of the clay surface. After reaching certain positive charge, an increase in the loading of the surfactants on the clay does not enhance the bactericidal activity. This is of particular interest because it avoids using larger surfactant concentrations which is the more expensive component of the nanocomposite. Therefore, a correlation between the threshold for zeta potential and the bactericidal activity has to be determined for further optimization in the preparation of bactericidal nanocomposites.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge to *Junta de Andalucía* for financial support (grant P18-RT-5098).

## REFERENCES

- Undabeytia T., Posada, R., Nir, S., Galindo, I., Laiz, L., Saiz-Jiménez, C., Morillo, E. 2014. Removal of waterborne microorganisms by filtration using clay-polymer complexes. *Journal of Hazardous Materials*, 279, 190-196.
- Inacio, A.S., Domingues, N.S., Nunes, A., Martins, P.T., Moreno, M.J., Estronca, L.M., Fernandes, R., Moreno, A.J.M., Borrego, M.J., Gomes, J.P., Vaz, W.L.C., Viera, O.V. 2016. Quaternary ammonium surfactant structure determines selective toxicity towards bacteria: mechanisms of action and clinical implications in antibacterial prophylaxis. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* 71, 641-654.

## CARACTERIZACIÓN PREFORMULATIVA DE EXCIPIENTES ARCILLOSOS PARA SU USO EN HIDROLOGÍA MÉDICA

**MONTERDE CORTÉS, I.<sup>1</sup>, SÁNCHEZ-ESPEJO, R.<sup>1,2</sup>, GARCÍA-VILLÉN, F.<sup>1</sup>, BORREGO-SÁNCHEZ, A.<sup>1</sup>,  
LÓPEZ-GALINDO, A.<sup>2</sup>, VISERAS, C.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Facultad de Farmacia, Universidad de Granada. Campus de Cartuja S/N, Granada, 18071,  
cviseras@ugr.es

<sup>2</sup> Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-UGR). Avda. de las Palmeras 4, Armilla, Granada,  
18100

Los excipientes inorgánicos constituidos por arcillas son bien conocidos en el ámbito farmacéutico, no obstante, su origen natural y las dificultades de su correcta caracterización sean limitantes de un empleo generalizado. Un uso poco conocido es como excipientes de formas semisólidas de uso en Hidrología Médica, en la formulación de peloides; “productos medicinales naturales de consistencia semisólida, constituidos por la interposición de sólidos orgánicos y/o inorgánicos en agua mineromedicinal que preparados convenientemente y administrados por vía tópica, en forma de aplicaciones locales o baños y en virtud de una serie de acciones biofísicas y/o bioquímicas se emplean en terapéutica para el tratamiento o prevención de ciertas patologías, o bien, para corregir sus efectos en el organismo” (Viseras y Cerezo, 2006). Como componentes de estas formulaciones deben cumplir con una serie de requisitos y propiedades técnicas (López-Galindo, et al., 2007). En el presente estudio, se han caracterizado 5 muestras arcillosas para evaluar su posible uso en este ámbito.

En concreto se estudiaron cinco muestras de arcillas (C6, ARB-11, AT-4, IGNIS y OL-400) de la cuenca del Maestrazgo (Teruel) (Aguilar, et al., 1971), suministradas por la empresa Euroarce. Se seleccionó la fracción menor de 150  $\mu$  para llevar a cabo los análisis. La composición mineralógica y química fue determinada por difracción de rayos X y fluorescencia de rayos X. Como ensayo tecnológico se determinó el volumen aparente de las muestras, siguiendo el procedimiento descrito en la Real Farmacopea Española (RFE, 2015). Para el estudio del pH y de las propiedades reológicas se prepararon suspensiones de arcilla/agua purificada al 50% (m/m) (8000 rpm, 10 min). Los análisis reológicos se llevaron a cabo mediante un viscosímetro rotacional (Thermo Scientific® HAAKE, RV1) a 25°C y en un rango de 0-600 s<sup>-1</sup>.

Los resultados mineralógicos y químicos mostraron que las muestras estaban compuestas principalmente por caolinita, cuarzo e illita (Tabla 1), y como fases asociadas contenían feldespato potásico y plagioclasa. La muestra OL-400 es la que presentó mayor contenido en filosilicatos.

	% Caolinita	% Cuarzo	% Illita
C6	15	75	7
ARB-11	34	41	21
AT-4	43	31	22
IGNIS	46	26	26
OL-400	70	5	21

Tabla 1: Composición mineralógica de las muestras estudiadas.

Todas las muestras estudiadas presentaron propiedades de flujo aceptables, a la vista de los resultados del volumen aparente.

Las suspensiones presentaron un valor de pH en torno a 3.5-4, salvo la elaborada con la muestra IGNIS, cuyo valor fue de 7.24. Las curvas de flujo fueron las típicas de fluidos no-Newtonianos dilatantes, con comportamiento anti-tixotrópico (Figura 1), típico de filosilicatos 1:1 del tipo de caolinita.

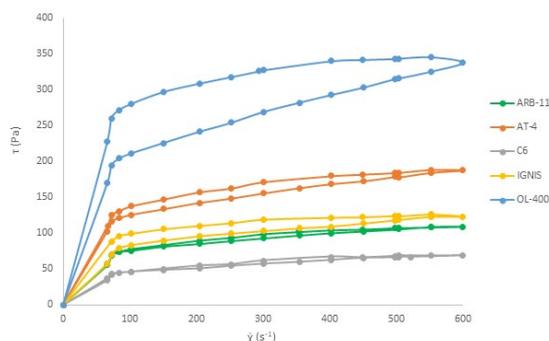


Figura 1: Curvas de flujo de los sistemas estudiados.

A partir de las curvas de flujo se obtuvieron los valores de viscosidad aparente, siendo la muestra OL-400 la que presentó el mayor valor ( $1.50 \pm 0.024$  Pa·s,  $250$  s<sup>-1</sup>).

A la vista de los resultados se puede concluir que las muestras estudiadas se pueden emplear como ingredientes de formulaciones semisólidas tópicas de tipo peloides. En etapas siguientes del estudio se formularán suspensiones con aguas mineromedicinales para conocer las propiedades térmicas de cesión de calor y químicas de liberación de iones.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de este estudio al Proyecto P18-RT-3786 (Junta de Andalucía) y al grupo de investigación CTS946.

## REFERENCIAS

- Viseras, C., Cerezo, P. 2006. Aplicación de peloides y fangos termales. Capítulo 18 en: Técnicas y tecnologías en hidrología médica e hidroterapia. Hernández Torres Editor. AETS-Instituto de Salud Carlos III (Madrid).
- López-Galindo, A., Viseras, C., Cerezo, P. 2007. Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products. *Applied Clay Science*, 36, 51-63.
- Aguilar, M.J., Ramírez del Pozo, J., Riba, O. 1971. Algunas precisiones sobre la sedimentación y paleoecología del Cretácico Inferior de la zona de Utrillas-Villarroya de los Pinares (Teruel). *Estudios geológicos*, 27, 497-512.
- RFE. 2015. Ministerio de Sanidad, Servicios Sociales e Igualdad. "Real Farmacopea, Española", 5ª edición.

## ALTERACIÓN DE BENTONITA EN CONTACTO CON ACERO AL CARBONO

MOTA-HEREDIA, C.<sup>1</sup>, DIÉGUEZ, M.<sup>1</sup>, RUIZ, A.I.<sup>1</sup>, CUEVAS, J.<sup>1</sup>, TORRES, E.<sup>2</sup>, TURRERO, M.J.<sup>2</sup>,  
ORTEGA, A.<sup>1</sup>, FERNÁNDEZ, R.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> F. Ciencias, UAM. C/Tomás y Valiente 7, 28049, Madrid, carlos.mota@uam.es

<sup>2</sup> CIEMAT. Avda. Complutense nº 40, Madrid, 28040, mj.turrero@ciemat.es

El concepto de almacenamiento geológico profundo (AGP) basado en el uso de cánister fabricados en acero al carbono y rodeado de una barrera de bentonita, es la elección de algunos países como Francia, Suiza o España, entre otros (Torres, 2011) para encapsular residuos radiactivos de alta actividad. El calor producido por los residuos radiactivos calienta el cánister a temperaturas de 100°C dado el dimensionado del diseño. La bentonita, en contacto directo, es sometida a un gradiente térmico que decrece hacia el contacto con la galería de roca encajante del AGP. Además, las aguas subterráneas que se infiltran desde la roca encajante hidratan la barrera de bentonita. Por consiguiente, se produce un gradiente hidrotermal. Debido a este gradiente se producen diversas interacciones en la interfase metal-arcilla.

En este trabajo se presentan los cambios en la propiedades de bloques compactados a 1,6 g/cm<sup>3</sup> de bentonita MX-80 y bentonita FEBEX con humedad natural del 7 y 13 % respectivamente, en contacto con acero al carbono a 100°C e hidratación salina. Para ello se han utilizado celdas hidrotermales provistas de un calentador en la parte inferior de la celda y un sistema de infiltración de disolución salina en la parte superior, permitiendo la generación de un gradiente hidrotermal (Figura 1a). Para limitar la exposición al oxígeno atmosférico, los experimentos se han realizado bajo atmosfera inerte en cámara de guantes tanto durante el tiempo experimental, como en su desmantelamiento y toma de muestras sensibles a la oxidación (Figura 1b). Los tiempos experimentales han sido de 1 mes para la bentonita MX-80 y 6 meses para la bentonita FEBEX. Se ha utilizado una disolución salina sintetizada de carácter Na-Cl-SO<sub>4</sub>, con una concentración 44,8 mmol/L de Na<sup>+</sup>, 40,6 mmol/l de Cl<sup>-</sup> y 13,9 mmol/L de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> además de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y K<sup>+</sup> en concentraciones menores. Esta disolución ha sido diseñada a partir del estudio de aguas en diferentes localizaciones europeas con experimentos subterráneos.

La porosidad de los bloques de bentonita condiciona el transporte de solutos, a la vez que la composición mineralógica de la misma facilita la corrosión de la superficie de acero, debido a la presencia de aire y agua de poro con concentraciones significativas de sulfatos (MX-80) y cloruros (FEBEX), además de minerales accesorios en la bentonita como hematites o goetita (Hadi, et al., 2019).

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido muestran una zona de alteración en la interfase acero-bentonita de hasta 1 mm de espesor. Los análisis de Energías dispersivas de Rayos-X determinan un enriquecimiento en hierro variable en el primer milímetro de la bentonita (Figura 1c).

Las propiedades físicas de la bentonita se ven afectadas por la generación del gradiente hidrotermal, que produce una disminución de la humedad y el aumento de la densidad seca en dirección al calentador.

Actualmente se está trabajando en completar la caracterización de estas celdas experimentales con análisis de difracción de Rayos-X, capacidad de intercambio catiónico, y distribución de sales solubles.



Figura 1a: esquema de la celda experimental. 1b: imagen de celdas experimentales en cámara de guantes. 1c: Imagen SEM de interfase acero-bentonita MX-80.

## AGRADECIMIENTOS

Investigación financiada por el programa Horizonte 2020 de la Unión Europea (No 847593, proyecto EURAD – WP2 ACED).

## REFERENCIAS

- Hadi, J., Wersin, P., Serneels, V., Greneche, J-M. 2019. Eighteen years of steel–bentonite interaction in the FEBEX in situ test at the Grimsel Test Site in Switzerland. *Clays and Clay Minerals*, 67, 111-131.
- Torres E. 2011. Geochemical processes at the C-steel / bentonite interface in a Deep Geological Repository: experimental approach and modeling. Unpublished PhD. Universidad Complutense de Madrid. 478 pp.

## CARACTERIZACIÓN DE BENTONITAS DEL EXPERIMENTO IN SITU ABM5 EN ÄSPÖ HARD ROCK LABORATORY, SUECIA

NIETO, P.<sup>1</sup>, FERNÁNDEZ, A.M.<sup>1</sup>, MARCO, J.<sup>2</sup>, LEÓN, F.J.<sup>1</sup>, ROBREDO, L.M.<sup>1</sup>, CLAVERO, M.A.<sup>1</sup>,  
FERNÁNDEZ, S.<sup>1</sup>, MISSANA, T.<sup>1</sup>, ALONSO, U.<sup>1</sup>, SVENSSON, D.<sup>3</sup>, SELLIN, P.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Medio Ambiente, CIEMAT. Avda. Complutense 40, 28040, Madrid,  
Paula.Nieto@ciemat.es

<sup>2</sup> Instituto de Química-Física Rocasolano, CSIC. C/ Serrano 119, 28006, Madrid,  
jfmarco@iqfr.csic.es

<sup>3</sup> Department of Research and Safety Assessment, SKB—Svensk Kärnbränslehantering. Brahegatan  
47, 10240 Estocolmo, Suecia, daniel.Svensson@skb.se; patrik.sellin@skb.se

El experimento *in situ* ABM (Alternative Buffer Material) se realiza en el Äspö Hard Rock Laboratory en Suecia con el objetivo de analizar la estabilidad a largo plazo de diferentes bentonitas, sometidas a condiciones adversas de temperatura, en un almacenamiento geológico profundo (AGP). Para ello, se estudian cambios en las propiedades de bentonitas debidos a su interacción con el agua subterránea de la formación granítica hospedante, así como con los materiales de la propia estructura creada para su confinamiento (hormigón, acero, etc.), o causados por la temperatura, procesos de disolución/precipitación, corrosión, reacciones químicas y microbiológicas y generación de gases.

El experimento ABM es un ensayo *in situ* a gran escala que consiste en un cilindro central de acero al carbono (calentador) rodeado de 28 bloques de distintas bentonitas compactadas en forma de anillos en torno al calentador con una capa de arena en el exterior. Este sistema se situó a 500 m de profundidad en el seno de una roca granítica. Las bentonitas se hidrataron de forma continua con agua artificial salina ( $I = 0.91$  M), de composición idéntica al agua subterránea de la formación granítica de Äspö, que emergía de una fractura de forma natural en la misma zona del ensayo. La duración total del experimento fue de 4.4 años. Durante los 3.5 primeros años el ensayo se mantuvo a una temperatura constante de 50°C, en el último año se incrementó gradualmente la temperatura a 150°C hasta, finalmente, alcanzar los 250°C en los últimos 6 meses.

En el CIEMAT se han analizado cinco bentonitas naturales de diferentes procedencias y características: MX-80, Ibeco Seal, Rockle, Febex y Asha 505. Las bentonitas MX-80 y Asha 505 son bentonitas sódicas; las bentonitas Ibeco Seal y Rokle son de tipo cálcico y la Febex es de tipo cálcico-magnésico. Las muestras han sido analizadas mediante diferentes técnicas con el fin de determinar los cambios en las propiedades físicas, fisicoquímicas, mineralógicas y geoquímicas de las bentonitas tras el desmantelamiento del experimento.

Después de 4.4 años de hidratación artificial y calentamiento de los materiales, la humedad ha aumentado en promedio de un 10-15% hasta un 28-32%; y la densidad seca ha disminuido, de 1.80-1.93 g/cm<sup>3</sup> a 1.50-1.60 g/cm<sup>3</sup>, con una tendencia a aumentar según cercanía al calentador. La mineralogía se ha estudiado mediante DRX, FTIR, SEM, XPS y espectroscopía Mössbauer y, en

general, no se aprecian grandes variaciones composicionales entre las muestras y su correspondiente referencia, ni según la distancia de la muestra al calentador. No obstante, los espectros de FTIR muestran una pérdida de carbonatos en la Ibeco tras el experimento. Los análisis geoquímicos muestran un incremento general en el contenido en hierro, siendo bastante mayor la cantidad de Fe(III) que de Fe(II) en todas las muestras. Por espectroscopía Mössbauer se observa en la bentonita Rokle una transformación de goethita a hematita, así como la generación de productos de corrosión en las muestras más próximas al calentador (Figura 1a). La superficie específica BET disminuye en todas las muestras (cercasas al granito o al calentador). Al analizar el agua intersticial mediante la técnica de *squeezing*, se aprecia que la composición química cambia en las bentonitas, incrementándose su salinidad y fuerza iónica (0.69-0.91 M), pasando de ser tipo Na-Cl a tipo Na-Ca-Cl, similar al agua subterránea granítica de saturación, con excepción de la MX-80 que mantiene su composición tipo Na-Cl con menor fuerza iónica (0.26 M). En cuanto a sus propiedades físico-químicas, es importante resaltar que hay una variación en los cationes de cambio en las bentonitas, homogeneizándose su composición en todas ellas al interactuar con el agua subterránea granítica salina tipo Na-Ca-Cl. Se incrementa el Ca y disminuye el Na en las Na-bentonitas (MX-80 y Asha), y disminuye el Ca y aumenta el Na en las Ca-bentonitas (Rokle e Ibeco), respecto a su valor de referencia antes del ensayo (Figura 1b). Los cambios observados en las bentonitas podrían afectar sus propiedades de estabilidad y retención de radionucleidos.

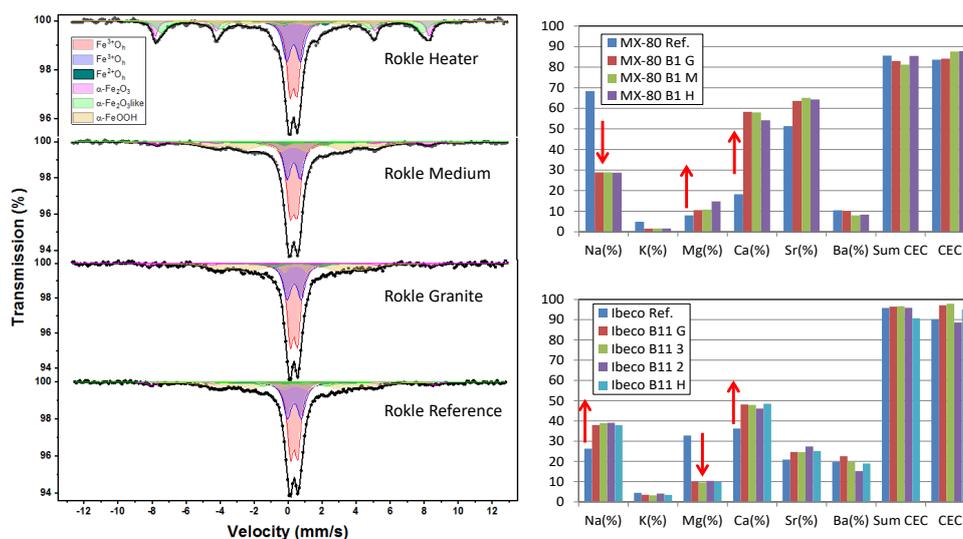


Figura 1: a) Espectros Mössbauer: transformación de goethita a hematita e incremento de productos de corrosión en la zona del calentador; b) Variación de los cationes de cambio en bentonitas sódicas (MX-80) y cálcicas (Ibeco).

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de este estudio al proyecto de la UE EURAD-Concord (Grant Agreement nº 847593), perteneciente al programa marco Horizonte 2020.

## REFERENCIAS

Fernández, A.M., Marco, J.F., Nieto, P., León, F.J., Robredo, L.M., Clavero, M.A., Fernández, S., Alonso, U., Missana, T., Svensson, D., Sellin, P., 2021. Characterization of Bentonites from the in situ ABM5 Heater Experiment at Äspö Hard Rock Laboratory, Sweden. Minerals (submitted).

## MATERIALES SOSTENIBLES COMO BARRERAS DE ALTA ATENUACIÓN CONTRA LA CONTAMINACIÓN DE RESIDUOS: EL PROYECTO HARM

REGADÍO, M.<sup>1</sup>, BLACK, J.A.<sup>2</sup>, THORNTON, S.F.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Depto. de geología y Geoquímica, Universidad Autónoma de Madrid. Avda. Francisco Tomás y Valiente 7, Madrid, 28049, mercedes.regadio@uam.es

<sup>2</sup> Dept. of Civil and Structural Engineering, University of Sheffield. Mappin St, Sheffield, S1 3JD, United Kingdom, j.a.black@sheffield.ac.uk

<sup>3</sup> Dept. of Civil and Structural Engineering, University of Sheffield. Mappin St, Sheffield, S1 3JD, United Kingdom, s.f.thornton@sheffield.ac.uk

Globalmente, el 70% de los residuos ( $\approx 1,4 \times 10^9$  toneladas) son depositados en alguna forma de vertedero (Kaza, et al., 2018). Los vertederos son una gran fuente de contaminación y enfermedad, directamente relacionados con la degradación de la tierra y la contaminación del agua. Para evitar estos problemas, se instalan barreras alrededor de los residuos que evitan que el líquido contaminante producido se escape. Las barreras geológicas naturales que se usan en vertederos son arcillas compactadas, las cuales pueden agrietarse al sufrir cambios de volumen debido a la hidratación/deshidratación, lo que provoca problemas de ingeniería.

Este trabajo presenta un nuevo diseño de barreras en vertederos que combina (1) arcillas con (2) materiales no expansivos ni cohesivos procedentes de residuos industriales. Así, al mismo tiempo que se estudia prevenir la contaminación de vertederos, se pretende minimizar la producción de un tipo de residuos. Los residuos industriales utilizados son: áridos finos mixtos de la construcción y cenizas de fondo en plantas de biomasa. Para saber si se podrían usar dichos residuos sin perjuicio ambiental, se realizaron ensayos de conformidad en las que se lixiviaron con agua. Los ensayos demostraron que los residuos son inertes y no peligrosos, ya que las cantidades de metales movilizadas del residuo al medio acuoso estaban por debajo de los valores límite legislados (Tabla 1).

Ambos residuos se usaron como aditivos a tres arcillas naturales de distintas características: (1) *London clay*: rica en esmectita y arcilla de muy alta plasticidad, (2) *Oxford clay*: rica en illita, fósiles y materia orgánica, arcilla de alta plasticidad y capacidad tampón de pH (carbonatos) y (3) *Coal measures clay*: rica en caolinita, arcilla de plasticidad intermedia y ácida. *London clay* es el material que mejores características de atenuación y contención presentaba, por su mayor capacidad de sorción y su menor conductividad hidráulica, respectivamente. Sin embargo, es el que tenía mayor susceptibilidad a contraerse excesivamente (su índice de plasticidad es 50, el doble del óptimo para barreras de vertedero arcillosas) y facilidad para alterar sus minerales arcillosos (Regadío, et al., 2020).

Para estudiar la eficacia a largo plazo de estos materiales como barreras, se realizaron experimentos de permeabilidad con un lixiviado de vertedero real en una centrífuga geotécnica. La rotación de la centrífuga (300 rpm, 2 m radio del rotor) hace que los tiempos de estudio se reduzcan significativamente, ya que 19 días de modelo experimental equivalen a 33 años de prototipo. Barreras hechas por compactación Proctor británica con *London clay* y aditivos de áridos finos (20%) mostraron una conductividad hidráulica de  $0.81 \times 10^{-9}$  m/s durante 33 años (por debajo del máximo legal de  $1 \times 10^{-9}$  m/s). En cuanto a la capacidad de estas mezclas aditivo-

arcilla para atenuar los contaminantes, el amonio y la materia orgánica fueron atenuados en 1,5 m de barrera después del equivalente a 33 años permeando el lixiviado de vertedero (1500 mg/L de amonio y 2100 mg/L de carbono orgánico). Durante este tiempo, las barreras de áridos finos/*London clay* (20/80) no mostraron mecanismos de fallo.

	Lixiviación por lotes en un ratio agua-residuo de 10 L/kg (CEN-EN 12457:2002 Part 4)		Lixiviación a través de columna en un ratio agua-residuo de 0,1 L/kg (CEN-EN 14405:2017)	
<b>Cr</b>	<0,5	<10	<0,1	<2,5
<b>Ni</b>	<0,4	<10	<0,12	<3
<b>Cu</b>	<2	<50	<0,6	<30
<b>Zn</b>	<4	<50	<1,2	<15
<b>As</b>	<0,5	<2	<0,06	<0,3
<b>Se</b>	<0,1	<0,5	<0,04	<0,2
<b>Mo</b>	<0,5	<10	<0,2	<3,5
<b>Cd</b>	<0,04	<1	<0,02	<0,3
<b>Sb</b>	<0,06	<0,7	<0,1	<0,15
<b>Ba</b>	<20	<100	<4	<20
<b>Hg</b>	<0,01	<0,2	<0,002	<0,03
<b>Pb</b>	<0,5	<10	<0,15	<3
<b>Unidades</b>	mg/kg	mg/kg	mg/L	mg/L
<b>Clasificación</b>	Residuos inertes	Residuos no peligrosos	Residuos inertes	Residuos no peligrosos

Tabla 1: Concentraciones máximas de metales como valores límite de lixiviación (Council Decision 2003/33/EC).

Este nuevo diseño de barreras contra la contaminación combina la contención hidráulica de los lixiviados con la disminución de su carga contaminante (o atenuación). Los datos sirven para desarrollar directrices de diseño y construcción de barreras que proporcionan: (1) una salida al mercado de residuos industriales, (2) una solución más duradera y sostenible para reducir los riesgos de contaminación, y (3) un menor consumo de recursos naturales (arcillas).

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de la Unión Europea mediante el Programa Marco de Investigación e Innovación H2020-MSCA-IF-2016 bajo el acuerdo de subvención No 743880.

## REFERENCIAS

- CEN-EN 12457:2002 Part 4. Characterisation of waste Leaching Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges Part 4: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 10 mm (without or with size reduction).
- CEN-EN 14405:2017. Characterization of waste - Leaching behaviour tests - Up-flow percolation test (under specified conditions).
- Council Decision 2003/33/EC of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC.
- Kaza, S., Yao, L.C., Bhada-Tata, P., Van Woerden, F. 2018. 'What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050', ©World Bank.
- Regadio, M., Black, J.A., Thornton, S.F. 2020. The role of natural clays in the sustainability of landfill liners. *Detritus*, 12, 100-113. DOI: 10.31025/2611-4135/2020.13946.

## ESTUDIO MICROREOLÓGICO DE SUSPENSIONES DE ARCILLAS

RIECKHOF, C.<sup>1</sup>, ALONSO, U.<sup>1</sup>, MISSANA, T.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CIEMAT. Avda. Complutense 40, Madrid, 28040, [cynthiaemilia.riekhof@ciemat.es](mailto:cynthiaemilia.riekhof@ciemat.es)  
[ursula.alonso@ciemat.es](mailto:ursula.alonso@ciemat.es), [tiziana.missana@ciemat.es](mailto:tiziana.missana@ciemat.es)

Las esmectitas son materiales adecuados para la fabricación de barreras de ingeniería en almacenamientos geológicos profundos (AGP) de residuos radiactivos (RR) de alta actividad, por su alta capacidad de hinchamiento y retención de contaminantes. La entrada de agua a través de la formación geológica producirá la hidratación y el hinchamiento de la barrera de bentonita compactada, favoreciendo la formación de un gel en la superficie, la dispersión de la arcilla y su eventual erosión a través de las fracturas de la barrera geológica del AGP.

La erosión de la barrera de bentonita provocaría una pérdida de masa en el sistema, comprometiendo la seguridad del almacenamiento y, formándose partículas de tamaño coloidal, se podría favorecer la migración de radionucleidos. Estos procesos vendrán determinados por las características físico-químicas de la arcilla, por sus propiedades estructurales y por el equilibrio químico que se establezca con el agua subterránea y con la formación geológica. A día de hoy no se dispone de un modelo teórico que describa el comportamiento de erosión de arcillas compactadas en fracturas. Estudios previos de expansión y de sedimentación de arcillas compactadas en fracturas artificiales (Alonso, et al., 2019) sugieren que ambos procesos dependen de la naturaleza coloidal de las arcillas y de su respuesta visco-elástica y, por tanto, relacionados con su comportamiento reológico.

El objetivo de este trabajo es analizar el comportamiento micro-reológico de suspensiones de distintas arcillas (20 g/L) mediante medidas de dispersión dinámica de luz (DLS). En la Figura 1 se esquematiza el tipo de análisis que se lleva a cabo con esta técnica, relativamente moderna, que se considera una técnica *pasiva* en la que el esfuerzo sobre el fluido lo realiza el movimiento browniano de micro- o nano-partículas que se añaden a las suspensiones y se emplean como sonda. Las frecuencias angulares ( $\omega$ ) se derivan de las fluctuaciones del movimiento térmico de estas nano-partículas en la suspensión o fluido.

Hay que destacar que esta técnica se había aplicado a otros tipos de suspensiones coloidales y polímeros naturales y fluidos pero no existen estudios previos de aplicación a suspensiones concentradas de esmectitas, por lo que la aplicación representaba un desafío experimental.

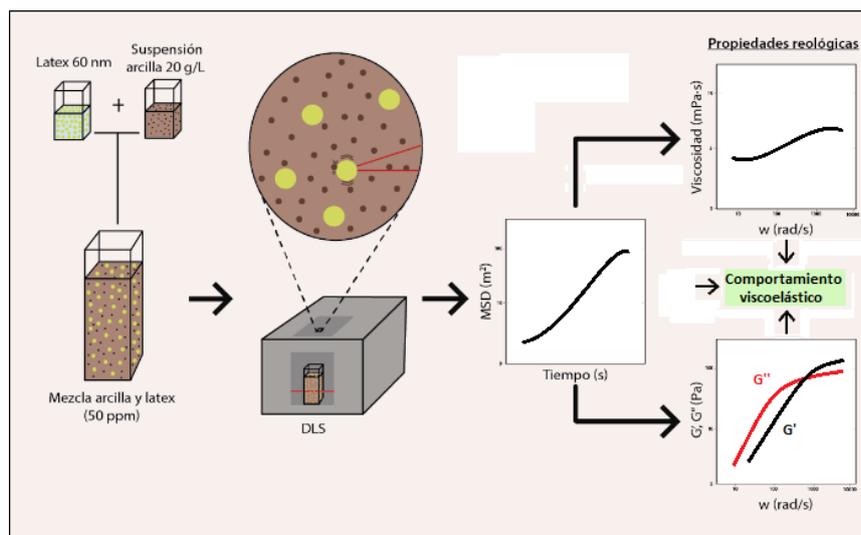


Figura 1: Esquema de metodología de medición de la micro-reología de arcillas mediante dispersión dinámica de luz (DLS).

Para el estudio se prepararon suspensiones de diferentes esmectitas naturales (montmorillonitas FEBEX, MX-80, SWy-3, Nanocor y saponita MCA-C) en agua desionizada. Para analizar su comportamiento micro-reológico, se añadió una concentración conocida (50 ppm) de látex de poliestireno con un tamaño de partícula de 60 nm.

Las medidas de DLS se realizaron con un aparato Brookhaven NanoBrook 90Plus Zeta, en el que se incide la muestra con un haz de luz y se mide el desplazamiento cuadrático medio (MSD) de las partículas de látex mezcladas a la suspensión, a partir de las fluctuaciones en la intensidad de la luz dispersada de estas partículas. El tiempo de estabilidad seleccionado para las medidas fue de 5 s y un tiempo de medida de 10-20 s.

A partir de los MSD medidos para nano-partículas de látex en las diferentes suspensiones de arcilla se han derivado valores de micro-viscosidad, y determinado los módulos elástico ( $G'$ ) y viscoelástico ( $G''$ ) a diferentes frecuencias.

Los resultados de micro-viscosidad obtenidos se han comparado con medidas de viscosidad convencional realizadas en las mismas suspensiones con un viscosímetro vibracional A&D SV-10, a frecuencia de  $200 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ . Se discuten los valores micro-reológicos obtenidos en relación al comportamiento esperable de expansión y sedimentación de las arcillas en fracturas de una formación geológica de una AGP.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de este estudio a la empresa de gestión de residuos nucleares sueca SKB mediante el proyecto BENERO.

## REFERENCIAS

Alonso, U., Missana, T., García Gutiérrez, M., Morejón, J., Mingarro, M., María Fernández, A. 2019. CIEMAT studies within POSKBAR project Bentonite expansion, sedimentation and erosion in artificial fractures. SKB Technical Report TR-19-08, 135pp.

## DESARROLLO DE STEVENSITAS SUPERPARAMAGNÉTICAS PARA USO EN ADSORCIÓN DE TETRACICLINA EN MEDIOS ACUOSOS ABIERTOS

SÁNCHEZ-MONEDERO, A.<sup>1,2</sup>, RUIZ, A.I.<sup>2</sup>, ARANDA, P.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC. C/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, 28049, Madrid, andrea.sanchezmonedero@estudiante.uam.es, pilar.aranda@csic.es

<sup>2</sup> Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid. c/ Francisco Tomás y Valiente 7, 28049, Madrid, anai.ruiz@uam.es

En los últimos años son numerosos los estudios relacionados con la eliminación de los denominados contaminantes emergentes, ya que constituyen un grupo de sustancias naturales o sintéticas que se liberan al medio ambiente sin ninguna regulación. Probablemente el grupo de contaminantes emergentes más relevante es el de los medicamentos, ya que cada vez se encuentran en mayor concentración en las aguas residuales numerosos analgésicos, antiinflamatorios, antibióticos, antiepilépticos y barbitúricos. Uno de los contaminantes más frecuentemente encontrado es el grupo de las denominadas tetraciclinas, un antibiótico de amplio espectro que resulta ser el más frecuentemente usado en la ganadería. Hasta el momento, las estaciones de depuración de aguas residuales no cuentan con un proceso para eliminarlos de forma efectiva aunque se han propuesto metodologías como degradación fotocatalítica, o electrofotocatalítica, procesos de membrana como la ultrafiltración o la ósmosis inversa, así como el uso de distintos tipos de adsorbentes entre los que se encuentran diversos tipos de arcillas (montmorillonita, kaolinita, rectorita, palygorskita, sepiolita,..), siendo de particular interés el empleo de stevensitas comerciales debido a la rapidez y eficacia de los procesos de adsorción como han puesto de relevancia varios estudios (Antón-Herrero, et al. (2018), Cuevas, et al. (2018) y Fernández, et al. (2019). El principal problema que presenta el empleo de este tipo de material es que ha de emplearse en procesos de filtración en columna debido a la dificultad de su recogida del agua tras el proceso de adsorción. Por ello, en el trabajo que aquí se presenta se ha explorado la modificación de la stevensita para convertirla en un material superparamagnético mediante la incorporación de nanopartículas de magnetita a fin de facilitar su separación del medio acuoso tras el proceso de adsorción, en concreto utilizando un campo magnético externo, con el objetivo final de tener un sistema efectivo que pueda ser empleado directamente en aguas abiertas.

La arcilla utilizada en este trabajo procede de la cuenca de Madrid y es comercializada con el nombre de Minclear N100TM por TOLSA S.A., presentando una composición mayoritaria en stevensita (> 90%), junto con algunas impurezas de otros minerales (5% dolomita, < 5% de cuarzo y feldespatos) (Cuevas, et al., 2018). A esta arcilla se le han ensamblado nanopartículas de magnetita utilizando dos aproximaciones. Por un lado, se sintetizaron nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (NPs) en presencia de ácido oleico y a partir de ellas se preparó un ferrofluido a partir del cual se ensamblaron a la arcilla siguiendo el protocolo descrito en la patente de Ruiz-Hizky, et al. (2010), y usado por González-Alfaro, et al. (2011) para desarrollar varios tipos de materiales superparamagnéticos, obteniéndose materiales con distinto contenido en NPs. Por otro lado, se prepararon las NPs directamente en presencia de la arcilla, adaptando en este caso el protocolo

utilizado por Darder, et al. (2014) para preparar adsorbentes superparamagnéticos basados en sepiolita para eliminación de iones  $\text{Cs}^+$ . Los materiales fueron caracterizados mediante diversas técnicas de caracterización físico-químicas que incluyen DRX, microscopías FE-SEM, TEM, y determinaciones del área superficial específica y propiedades magnéticas. Además, se obtuvieron las isothermas de adsorción de tetraciclina en los distintos materiales y se compararon con la arcilla sin modificar. Los resultados muestran que el material más eficaz es el preparado mediante el uso del ferrofluido con un contenido en NPs del 10%, ya que presenta las propiedades buscadas de superparamagnetismo, sin reducir en exceso la capacidad de adsorción de tetraciclina. Los ensayos de retención en columna de tetraciclina presente en un medio que simula un agua residual confirman que la retención de tetraciclina por gramo de sólido es ligeramente mayor en el producto no modificado. Sin embargo, cuando el proceso de adsorción se lleva a cabo en un medio acuoso abierto ambos materiales son capaces de adsorber rápidamente la tetraciclina hasta alcanzar la saturación del adsorbente (< 2 horas), aunque sólo es posible su retirada eficaz y rápida del medio (en este caso utilizando un campo magnético externo) en el caso del material que incorpora las NPs. El siguiente paso será explorar la posible recuperación de la tetraciclina adsorbida y la reutilización del adsorbente con vistas a su aplicación en medios abiertos (p.ej., piscinas o balsas de depuradoras).

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de este estudio a los proyectos PID2019-105479RB-I00 y AGL2016-78490-R (AEI y FEDER) y al Convenio CSIC-UAM para formación de estudiantes de Máster.

## REFERENCIAS

- Antón-Herrero, R.; García-Delgado, C.; Alonso-Izquierdo, M.; García-Rodríguez, G.; Cuevas, J.; Eymar, E. 2018. Comparative adsorption of tetracyclines on biochars and stevensite: Looking for the most effective adsorbent. *Applied Clay Science*, 160, 162-172.
- Cuevas, J.; Dirocie, N.; Yunta, F.; García Delgado, C.; González Santamaría, D.E.; Ruiz, A.I.; Fernández, R.; Eymar, E. 2019. Evaluation of the sorption potential of mineral materials using tetracycline as a model pollutant. *Minerals*, 9), 453-474.
- Darder, M.; González-Alfaro, Y.; Aranda, P.; Ruiz-Hitzky, E. 2014. Silicate-based multifunctional nanostructured materials with magnetite and Prussian blue: application to cesium uptake. *RSC Advances*, 4, 35415-35421.
- Fernández, R.; Ruiz, A.I.; García-Delgado, C.; González-Santamaría, D.E.; Antón-Herrero, R.; Yunta, F.; Poyo, C.; Hernández, A.; Eymar, E.; Cuevas, J. 2018. Stevensite-based geofilter for the retention of tetracycline from water. *Science of the Total Environment*, 645, 146-155.
- González-Alfaro, Y.; Aranda, P.; Fernandes, F.M.; Wicklein, B.; Darder, M.; Ruiz-Hitzky, E. 2011. Multifunctional porous materials through ferrofluids. *Advanced Materials*, 23, 5224-5228
- Ruiz-Hitzky, E.; Aranda, P.; González-Alfaro, Y. 2010. Method for obtaining materials with superparamagnetic properties ES2365082B1 (Prioridad 08/03/2010).

## ADSORCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES SINTETIZADOS A PARTIR DE ALUMINIO PROCEDENTE DE ESCORIAS SALINAS

SANTAMARÍA, L.<sup>1</sup>, VICENTE, M.A.<sup>2</sup>, KORILI, S.A.<sup>1</sup>, GIL, A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> INAMAT<sup>2</sup>-Departamento de Ciencias, Edificio de los Acebos, Universidad Pública de Navarra. Campus de Arrosadía, 31006, Pamplona, leticia.santamaria@unavarra.es, sofia.korili@unavarra.es, andoni@unavarra.es

<sup>2</sup> GIR-QUESCAT, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced S/N, 37008, Salamanca, mavicente@usal.es

Una serie de hidróxidos dobles laminares (HDL) fueron sintetizados para estudiar su capacidad de adsorción de contaminantes emergentes presentes en agua. Diclofenaco y ácido salicílico fueron seleccionados como representantes de contaminantes emergentes. Para la síntesis de las arcillas aniónicas se utilizó aluminio extraído de escorias salinas. Las escorias, consideradas un residuo peligroso (Gil y Korili, 2016), fueron sometidas a un proceso de extracción alcalino consistente en tratarlas con una disolución de NaOH 2 M en condiciones de reflujo durante 1 h. La filtración posterior permitió separar la disolución acuosa que contiene Al<sup>3+</sup> (en forma de [Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>) del residuo sobrante no disuelto. Los HDL fueron sintetizados con diferentes cationes divalentes y con una razón atómica Me<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup> de 3:1 por el método de coprecipitación. Posteriormente las muestras fueron sometidas a un proceso de calcinación de 4 h a 400 °C y caracterización mediante las técnicas disponibles en nuestros laboratorios (adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C, DRX, TG, XPS, SEM, entre otras). En el estudio de adsorción (cinético y de equilibrio), donde se estudiaron diferentes parámetros como el pH, la masa de adsorbente (véase Figura 1) o la concentración de medicamento, se pudo analizar la importancia del “efecto memoria” de estas arcillas en su capacidad adsorbente. Las muestras sintetizadas con Zn<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> mostraron tener mayor capacidad de adsorción para los dos medicamentos que las obtenidas con Co<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup>, resultados que pueden ser explicados por la dificultad para recuperar la estructura laminar a temperatura ambiente de estos dos materiales (Santamaría, et al., 2020).

Las arcillas aniónicas sintetizadas muestran importantes mejoras no solo al reducir los costes de producción, sino especialmente por proporcionar una alternativa de uso a un residuo peligroso que podría causar un problema de contaminación en el medioambiente. El hecho de que los HDL sintetizados se conviertan en un producto de valor añadido y se hayan utilizado con fines de remediación medioambiental nos acerca a un sistema de economía circular en el que se reduce el flujo lineal de materiales y se regenera el ciclo de vida de un material.

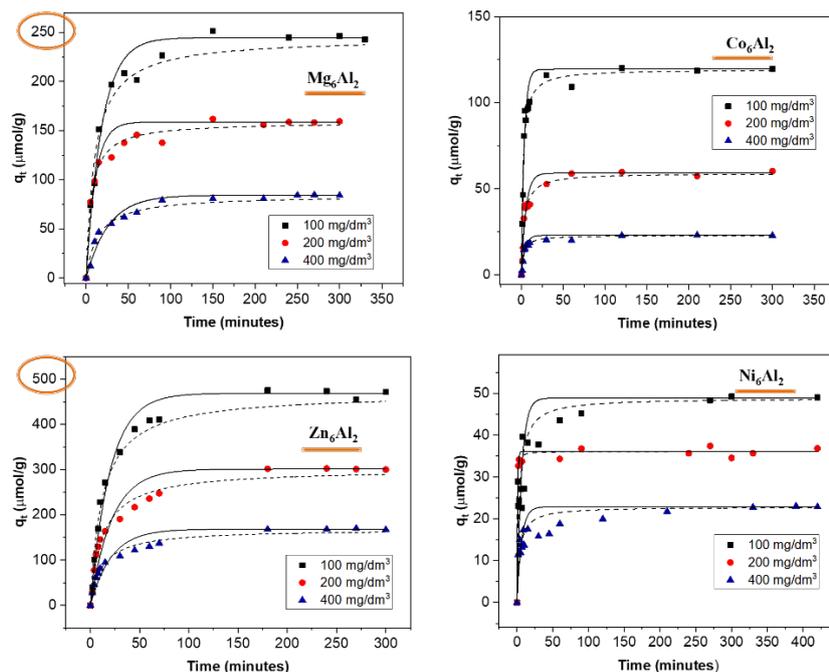


Figura 1: Resultados del estudio cinético para el diclofenaco adsorbido sobre las muestras con diferentes cantidades de adsorbente. Se incluyen también los ajustes de pseudo-primero (línea continua) y pseudo-segundo orden (línea discontinua).

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de este estudio al Ministerio de Ciencia e Innovación (MCIN/AEI/10.13039/501100011033) a través del proyecto PID2020-112656RB-C21. AG agradece al Banco Santander por la financiación a través del Programa de Intensificación de la Investigación. LS agradece a la Universidad Pública de Navarra por una ayuda económica a través de un contrato post-doctoral.

## REFERENCIAS

- Gil, A., Korili, S.A. 2016. Management and valorization of aluminum saline slags: Current status and future trends. *Chemical Engineering Journal*, 289, 74–84.
- Santamaría, L., Devred, F., Gaigneaux, E.M., Vicente, M.A., Korili, S.A., Gil, A. 2020. Effect of the surface properties of  $\text{Me}^{2+}/\text{Al}$  layered double hydroxides synthesized from aluminum saline slag wastes on the adsorption removal of drugs. *Microporous and Mesoporous Materials*, 309, 110560.

## **PALYGORSKITE-BASED NANOSTRUCTURED MATERIALS AS NANOFILLERS OF IMPROVED PROTON-CONDUCTING MEMBRANES FOR FUEL-CELL APPLICATIONS (PEMFC)**

**THMAINI, N.<sup>1,2</sup>, CHARRADI, K.<sup>2</sup>, AHMED, Z.<sup>2</sup>, CHTOUROU, R.<sup>2</sup>, ARANDA, P.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, c/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, 28049 Madrid, pilar.aranda@csic.es

<sup>2</sup> Nanomaterials and Systems for Renewable Energy Laboratory, Research and Technology Center of Energy, Technoparc Borj Cedria, BP 095 Hammam Lif, Túnez, thmaininoura@gmail.com

Proton-conducting membranes (PEMs) are considered key-components in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC). Nafion, amongst perfluorinated polymers, is the most commonly used electrolyte in PEMFC due to its chemical and electrochemical stability and high proton conductivity. Low stability of Nafion at high temperature (above 80°C) and the decrease of conductivity influence the fuel cell's performances and so, several approaches have been tested to improve the performance of Nafion at temperatures up to 100°C. Amongst other nanomaterials incorporated into the Nafion membranes are diverse type of nanoparticles (NP), such as TiO<sub>2</sub> (Hammami, et al., 2013; Sacca, et al., 2016), SiO<sub>2</sub> (Ahmed, et al., 2016) or clay minerals, such as smectites (Felice, et al., 2019) or fibrous clays (Beauger, et al., 2013). Besides a reinforcement improvement and a reduction of cross-over effect, the presence of the clay can contribute to the water uptake of the membrane, which is an important parameter to take into consideration for the required proton conductivity in PEMFC applications. A novel interesting approach is the use of modified clays incorporating the nanoparticles as they may introduce also a solution for water management in the Nafion membranes, especially at temperatures above 100°C, as we have recently reported in PEMFC incorporating sepiolite-layered double hydroxide heterostructured materials (Charradi, et al., 2019). The approach is promising as fibrous clays, sepiolite and palygorskite, are able to assemble numerous types of nanoparticles using variated protocols of synthesis (Aranda and Ruiz-Hitzky, 2018). In this context, we are introducing in this communication a new type of composite Nafion-based membranes incorporating as filler nanoarchitected materials consisting in TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> NP assembled to palygorskite fibers.

Palygorskite PFI-1 from Gadsden County (Florida, USA), furnished by the Source Clays Repository of The Clay Minerals Society (Columbia, MO), was modified with TiO<sub>2</sub> NP following a colloidal route based on the one reported by Aranda, et al. (2008). The TiO<sub>2</sub> nanoparticles were generated via a sol-gel process on the external surface of palygorskite. Then, SiO<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized using a similar sol-gel process, onto the TiO<sub>2</sub>-palygorskite particles to produce the final SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>-palygorskite particles. The prepared systems were characterized by XRD, FTIR, SEM and TEM. Then, TiO<sub>2</sub>-Paly and SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>-Paly samples were used as filler to produce Nafion composite membranes. Characterization by electrochemical impedance spectroscopy confirms that proton conductivity of Nafion is improved in the composite membranes within the

40-120°C temperature range, being the improvement larger for membranes with a 6% SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>-Paly than TiO<sub>2</sub>-Paly. In this respect, the presence of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> with the palygorskite fiber clay in the Nafion membrane seems to facilitate water retention and therefore enlarges the temperature range of application of the Nafion membranes above 80°C.

## ACKNOWLEDGEMENTS

Authors acknowledge financial of PID2019-105479RB-I00 (AEI, Spain & FEDER, EU funds) and COOPA20373 (CSIC, Spain) projects.

## REFERENCES

- Ahmed, Z., Matos B. R., de Florio D. Z., Rey J. F. Q., Santiago E. I. 2016. Nafion-mesoporous silica composite electrolyte: properties and direct ethanol fuel cells performance. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 5, 1–5.
- Aranda, P., Kun, R., Martín-Luengo, M.A., Letaïef, S., Dékány, I., Ruiz-itzky, E. 2008. Titania-sepiolite nanocomposites prepared by a surfactant templating colloidal route. *Chemistry of Materials*, 20, 84–89.
- Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E. 2018. Immobilization of nanoparticles on fibrous clay surfaces: towards promising nanoplatfoms for advanced functional applications. *The Chemical Record*, 18, 1125–1137.
- Beauger, C., Lainé, G., Burr, A., Taguet, A., Otazaghine, B., Rigacci, A. 2013. Nafion-sepiolite composite membranes for improved proton exchange membrane fuel cell performance. *Journal of Membrane Science*, 130, 167–179.
- Charradi, K., Ahmed, Z., Escudero Cid, R., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E., Ocón, P., Chtourou, R. 2019. Amelioration of PEMFC performance at high temperature by incorporation of nanofiller (sepiolite/layered double hydroxide) in Nafion membrane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 10666–10676.
- Felice, C., Ye, S., Qu., D. 2019. Nafion-montmorillonite nanocomposite membrane for the effective reduction of fuel crossover. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 1514–1519.
- Hammami, R., Ahmed, Z., Charradi, K., Beji, Z., Assaker, I.B., Naceur, J., Auvity, B., Squadrito, G., Chtourou, R. 2013. Elaboration and characterization of hybrid polymer electrolytes Nafion TiO<sub>2</sub> for PEMFCs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 11583–11590.
- Sacca A., Carbone A., Gatto I., Pedicini R., Freni A., Patti A., Passalacqua E. 2016. Composites Nafion-titania membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications at low relative humidity levels: Chemical physical properties and electrochemical performance. *Polymer Testing*, 56, 10–18.

## **EVOLUCIÓN TERMO-HIDRO-GEOQUÍMICA DE BENTONITA COMPACTADA: I. CAMBIOS FÍSICOS, MICROESTRUCTURALES Y GEOQUÍMICOS EN 2,5 AÑOS**

**VILLAR, M.V.<sup>1</sup>, GUTIÉRREZ-ÁLVAREZ, C.<sup>1</sup>, IGLESIAS, R.J.<sup>1</sup>, MELÓN, A.<sup>1</sup>, BREA, N.<sup>1</sup>, GONZÁLEZ, A.E.<sup>1</sup>, REAL, E.<sup>1</sup>, ZABALA, A.B.<sup>1</sup>, MARTIN, P.L.<sup>1</sup>, IDIART, A.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> CIEMAT. Avda. Complutense 40, Madrid, 28040, mv.villar@ciemat.es

<sup>2</sup> Amphos 21 Consulting S.L. Calle Veneçuela 103, Barcelona, 08019, Andres.idiart@amphos21.com

Finlandia planea el almacenamiento geológico de combustible nuclear gastado según el concepto KBS-3V, que incluye el uso de bentonita compactada como una de las barreras de ingeniería. Las funciones de seguridad que esta barrera debe cumplir pueden verse comprometidas si los gradientes térmicos, hidráulicos y químicos que se generan en un almacenamiento dan lugar a alteraciones mineralógicas de la bentonita. Para reducir estas incertidumbres se está llevando a cabo una campaña experimental en CIEMAT en colaboración con Amphos 21 y UAM para estudiar la evolución de la bentonita a lo largo de 5 años bajo gradientes termo-hidráulicos (TH). Los ensayos se realizan en una serie de celdas TH (Figura 1) en las que la bentonita compactada en su interior con una densidad seca de 1,57 g/cm<sup>3</sup> y una humedad de 17% se calienta en su base a una temperatura de 90-110°C mientras se hidrata y se enfría a 20°C por su parte superior. Se están utilizando una bentonita procedente de Wyoming (Estados Unidos) y otra de Milos (Grecia), ambas compuestas mayoritariamente por montmorillonita, predominantemente monovalente (Na) y divalente (Ca, Mg) respectivamente. Para la hidratación se utiliza un agua sintética glacial muy diluida y una salina. Las celdas están instrumentadas con sensores de humedad relativa, temperatura y presión, lo que permite seguir la evolución de estos parámetros. En esta contribución se presentan parte de los resultados obtenidos tras 1 y 2,5 años de operación, mientras que la contribución Cuevas et al. (2021) se centra en la caracterización mineralógica.

La temperatura en el interior y exterior de la celda alcanzó rápidamente valores estables, generándose un gradiente térmico casi lineal. La humedad relativa (HR) aumentó gradualmente a lo largo del eje del bloque de bentonita, y la presión ejercida contra las paredes de la celda al hinchar la bentonita aumentó de manera acoplada a la HR. Al desmontar las celdas se observaron acusados gradientes de humedad y de densidad seca. La humedad a menos de 5 cm de la superficie de hidratación después de 2,5 años resultó similar a la medida tras 1 año, y en este lapso de tiempo sólo se produjo aumento de humedad en la zona próxima al calentador. Sin embargo, los gradientes de densidad tras 1 y 2,5 años eran similares, lo que muestra la irreversibilidad de las deformaciones experimentadas por el hinchamiento local en las primeras fases de la hidratación. Los valores de presión medidos antes del desmontaje de los ensayos concuerdan con las densidades y humedades determinadas en las mismas posiciones.

La porosimetría de intrusión de mercurio permite identificar para las dos bentonitas dos familias de poros predominantes con tamaños en el rango de los macroporos y los mesoporos, separadas aproximadamente por el tamaño 200 nm. La relación entre el índice de poros correspondiente a

poros inferiores (mesoporos y microporos) y superiores (macroporos) a este tamaño es mayor para la bentonita de Wyoming que para la de Milos, pero como resultado del tratamiento TH esta relación aumentó en todas las muestras. La presión de hinchamiento y la permeabilidad medidas tras el desmontaje de los ensayos TH se relacionan con la densidad seca de las muestras de acuerdo a la tendencia esperada para la bentonita no tratada, lo que indica que estas propiedades no se vieron irreversiblemente afectadas por el tratamiento TH.

El tipo de agua de hidratación, la redistribución de minerales solubles originalmente presentes en la bentonita y las reacciones de intercambio catiónico condicionaron los cambios observados en la composición de los extractos acuosos. La salinidad de los extractos acuosos se mantuvo similar a la inicial en la parte superior, más saturada, de los bloques de bentonita, mientras que aumentó acusadamente hacia el calentador, especialmente en las celdas saturadas con agua salina. Este aumento de salinidad se debe al proceso de secado cerca del calentador, que promueve la acumulación de sales por evaporación. La máxima concentración de sulfato, siempre acompañada de máximos en la concentración de sodio y calcio solubles, también se registró cerca del calentador, excepto en la celda con bentonita de Milos, donde se localizó a 3 cm de él. Aunque la disolución de yeso/anhidrita durante la preparación de muestras dificulta la correcta interpretación de los cationes intercambiables, sí se ha observado un aumento del magnesio intercambiable cerca del calentador y, en el caso de la bentonita de Wyoming, una disminución del calcio intercambiable en las zonas más saturadas.

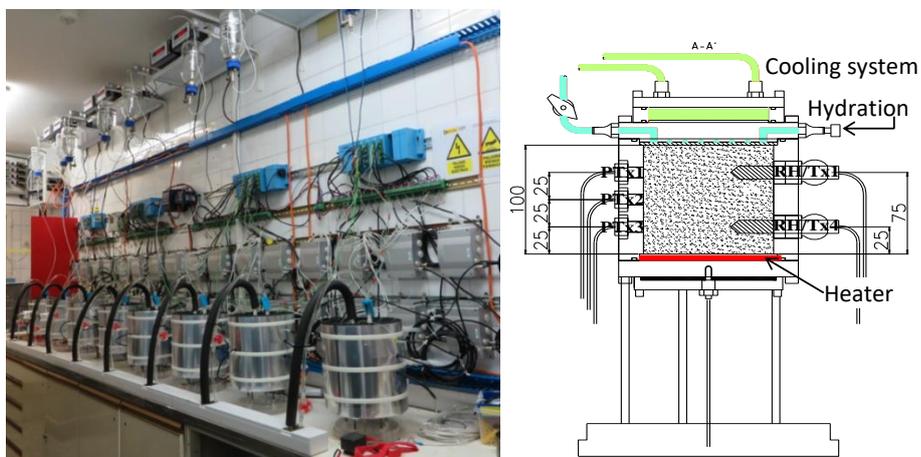


Figura 1: Celdas TH en operación con su aislamiento térmico y esquema de una de ellas.

## AGRADECIMIENTOS

Financiado por la agencia finlandesa de gestión de residuos nucleares, POSIVA, y por el programa Horizon 2020 de la Unión Europea (No 847593, proyecto EURAD – WP7 HITEC).

## REFERENCIAS

Cuevas, J., Villar, M.V., Ruiz, A.I., Ortega, A., Fernández, R., Zabala, A.B., Idiart, A. 2021. Evolución termo-hidro-geoquímica de bentonita compactada: II. Cambios mineralógicos y cristalquímicos en 2,5 años. Libro de resúmenes de la XXVII Reunión de la Sociedad Española de Arcillas, 25-26.