

AVANCES EN MINERALES DE ARCILLA

**Libro de resúmenes de la XXV Reunión de la
Sociedad Española de Arcillas**

Zamora, 5-7 de julio de 2018

Editores: Mercedes Suárez Barrios y Juan Morales Sánchez-Migallón

Copyright © 2018 Sociedad Española de Arcillas.



Avances en minerales de arcilla

Libro de resúmenes de la XXV Reunión de la Sociedad Española de Arcillas

Mercedes Suárez Barrios y Juan Morales Sánchez-Migallón (Editores)

ISBN: 978-84-09-03586-1

Impreso en España

Instituciones organizadoras



**VNIVERSIDAD
D SALAMANCA**

CAMPUS DE EXCELENCIA INTERNACIONAL



**VNIVERSIDAD
D SALAMANCA**
Facultad D Ciencias

Departamento D Geología

Instituciones colaboradoras:



**AYUNTAMIENTO
DE ZAMORA**



UNIVERSIDAD DE SALAMANCA

Escuela **politécnica** superior
de **Zamora**

Empresas colaboradoras:



Fariña



Organiza: Sociedad Española de Arcillas

Comité Organizador:

Mercedes Suárez Barrios,
Juan Morales Sánchez-Migallón,
Serafín Monterrubio Pérez,
Ascensión Murciego Murciego,
Begoña Fernández Macarro,
José Nespereira Jato

Comité Científico

La Junta Directiva de la Sociedad Española de Arcillas actúa como Comité Científico. Además, se ha contado con la ayuda de Isabel Carretero (US), Miguel Ángel Vicente (USAL), José Manuel Compañá (USAL), María Victoria Villar (CIEMAT) y Carolina Belver (UAM).

El Comité organizador agradece la ayuda de todas las personas que revisaron los resúmenes.

Editores: Mercedes Suárez Barrios y Juan Morales Sánchez-Migallón

ÍNDICE

Pág.

Prólogo por parte del Presidente de la Sociedad Española de Arcillas.....	1
---	---

Conferencias invitadas

Fábricas en filosilicatos: cuantificación y aplicaciones. Gómez Barreiro, J.	4
Sepiolita como nanoplataforma para el desarrollo de materiales funcionales avanzados Aranda P.	6

Resúmenes de Comunicaciones

• Perturbación geoquímica del contacto bentonita-hormigón en un emplazamiento simulado a escala real de residuos radiactivos después de 13 años. Angulo, M., González Santamaría, D., Rodríguez-Cañas, E., Ortega, A., Ruiz, A.I., Fernández, R., Cuevas, J.	8
• Variabilidad geoquímica y mineralógica de las arcillas de un sondeo localizado en el sur de la Comunidad de Madrid. Artalejo, A., Lominchar, M.A., Vadillo, C. Biosca, B. y Díaz-Curiel, J.M.	10
• Estimación de la zona de daño de una falla mediante el estudio espectralradiométrico de campo (VNIR - SWIR) de los filosilicatos asociados. Balboa, I., Gómez-Barreiro, J., García-Romero, E., Martínez, Y., Suárez, M.	12
• Pirosíntesis, caracterización y actividad antimicrobiana de nanocompuestos de óxido de plata y caolinita. Awad, M. E., López-Galindo, A., Medarević, D., Milenković, M., Ibrić, S., El Rahmany, M. Y Viseras, C.	14
• Aplicación de métodos estadísticos para la interpretación de espectros de reflectancia difusa (VNIR-SWIR) de sedimentos del sector noroccidental de la Cuenca del Duero. Báscones, A., Quirós, A., Suárez, M., García-Meléndez, E., Ferrer-Juliá, M.	16
• Illitización hidrotermal de esmectita en el sistema (NH₄)O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O: influencia de la presencia de amonio. Bentabol, M., Lamarca-Irisarri, D., Hernández Laguna, A., Huertas, F.J.	18
• Caracterización de tobelita rica en Mg obtenida mediante síntesis hidrotermal de caolinita. Bentabol, M., Huertas, F.J.	20
• Halloysita como nanotransportador de fármacos. modelado molecular de la adsorción de isoniazida y praziquantel. Borrego-Sánchez, A., Carazo, E., Sánchez-Espejo, R., García-Villén, F., Aguzzi, C., Viseras, C., Sainz-Díaz, C.I.	22
• Aumento de la permeabilidad intestinal de isoniazida por interacción con montmorillonita. Carazo, E., Sandri, G., Borrego-Sánchez, A.1, García-Villén, F., Sánchez-Espejo, R., Cerezo, P., Viseras, C., Aguzzi, C.	24
• Influencia de la microfábrica-sem en las propiedades terapéuticas de los peloides. Carretero, M.I., Fernández-González, M.V., Delgado, R., Gómez, I., Legido, J.L.	26
• Au/transition metal oxide-sepiolite photocatalysts for the preferential co oxidation under simulated solar light irradiation. Cecilia, J.A, Rodríguez-Aguado, E., Talón, A., Storaro, L., Moretti, E. Rodríguez-Castellón, E.	28
Síntesis y caracterización de nanopartículas basadas en óxidos metálicos para su uso agroambiental. Cieschi, T., Franciso, M., Cuevas, J., Sánchez-Marcos, J., Yunta, F.	30
• Fijación de K hidrotermal a través de transformaciones secuenciales de formación de illita en ambiente lacustre hipersalino reductor (Lago Sochagota, Colombia). Cifuentes, G.R., Jiménez-Millán, J., Quevedo, C.P., Jiménez-Espinosa, R., Nieto, F.	32
• Preparación y caracterización de caolinita-Fe-TiO₂ nanocomposites como fotocatalizadores	

Rives, V., Pérez, M.E., Labajos, F.M., Gil, A., Korili, S.A.	34
• Minerales de la arcilla en la laguna hipersalina de "El Longar" (Lillo, Toledo): paragénesis y cambios composicionales. Del Buey, P., Arroyo, X., Cabestrero, O., Sanz-Montero, M.E.	36
• Facile synthesis and characterization of fluorescing hydrotalcites. Dietmann, K.M., Rives, V.	38
• Preparation and characterization of water soluble Carvacrol prodrug-clay hybrids. Eusepi, P., Marinelli, L., Carazo, E., Aguzzi, C., Cacciatore, I., Di Stefano, A., Viseras, C.	40
• Composites sepiolita/XPS para la producción de envases alimentarios. Fernández-Barranco, C., Esteban, A., Sacristán, M., Yebra-Rodríguez, A.	42
• Smectite transformations under hydrothermal conditions: from real scale tests to natural analogues. Fernández, A.M., Pelayo, M., Rey, J.J., Robredo, L.M., Melón, A., Sánchez-Ledesma, D.M. Pérez Del Villar, L.	44
• Estudio de efectividad de un geofiltro basado en estevensita para la retención de tetraciclina en agua. Fernández, R., Ruiz, A.I., García-Delgado, C., González-Santamaría, D., Yunta, F., Eymar, E., Cuevas, J.	46
• Cristaloquímica de la glauconita de los sedimentos miocénicos del margen occidental de la Cuenca Del Guadalquivir. Fernández-Landero, S., Fernández-Caliani, J.C., Muñoz, F.	48
• Estudio espectroscópico VNIR - SWIR de muestras poliminerálicas. García-Rivas, J., Suárez, M., García-Romero, E.	50
• Materiales híbridos basados en arcillas para la liberación controlada de fármacos neuroprotectores. García-Vázquez, R., Darder, M., De Los Ríos, C., García-Frutos, E. M.	52
• Gestión y valorización de escorias salinas procedentes de la industria del reciclado del aluminio. Gil, A., Santamaría, L., Fuentes, E., Korili, S.A., González, B., Trujillano, R., Rives, V., Pérez, M.E., Labajos, F.M., Vicente, M.A.	54
• Eliminación fotocatalítica de 1,2,4-triclorobenceno catalizada por nanocomposites montmorillonita-TiO₂. González, B., Muñoz, B., Vicente, M.A., Trujillano, R., Rives, V., Gil, A., Korili, S.A.	56
• Fotocatalizadores basados en montmorillonita-TiO₂: preparación y uso para la eliminación de contaminantes en aguas. González, B., Vicente, M.A., Trujillano, R., Rives, V., Pérez-Bernal, M. E., Labajos, F. M., Gil, A., Korili, S.A.	58
• La geología de arcillas en relación con los riesgos de estabilidad en las áreas urbanas de Sevilla Y Carmona. González, I., Galán, E., Miras, A., Romero, A.	60
• Reactividad entre morteros de cemento y bentonita-FEBEX. González-Santamaría, D.E., Angulo, M., Fernández, R., Ruiz, A.I., Ortega, A., Rodríguez-Cañas, E., Cuevas, J.	62
• Evaluación de las propiedades reológicas y térmicas de caolines venezolanos para su posible aplicación en productos terapéuticos y cosméticos. Hernández, A., Meléndez, W., González, G., Sánchez-Espejo, R., López-Galindo, A., Viseras, C.	64
• La barita como mineral indicador de procesos diagenéticos en litofacies transicionales con esmectita magnésica y sepiolita (Cerro de los Batallones, Cuenca de Madrid). Herranz, J.E. y Pozo, M.	66
Homogenización de una barrera de bentonita inicialmente inhomogénea. Iglesias, R.J., Gutiérrez, C., Carbonell, B., Villar, M.V.	68
• Characterization of settleable particulate in a ceramic cluster. Jordán, M.M., Montero, M.A., Pardo, F., Vicente, A.B.	70
• Transformaciones minerales y texturales en arcillas calcinadas por autocombustión de niveles de carbón. Laita, E., Bauluz, B., Yuste, A., Mayayo, M.J.	72
• Propiedades de bentonitas españolas. Lorenzo, A., Manchado, E., García-Romero, E., Suárez, M.	74
• Evaluación temporal de la carbonatación mineral de materiales cerámicos en planta piloto. Martín, D., Aparicio, P., Galán, E.	76
• Modificación de la textura en arcillas sobreconsolidadas de El Viso, (Salamanca): influencia en sus propiedades geotécnicas. Martínez, Y., Suárez, M., Nespereira, J.	78
• Influencia del pH en el apilamiento de las láminas en compuestos tipo hidrotalcita. Misol, A.,	

Labajos, F. M., Morato, A., Trujillano, R., Rives, V.	80
• Mineralogía de arcillas en suelos de las Islas Shetland del Sur (Antártida). Morales Sánchez-Migallón, J., Montory, M., Ferrer, J.	82
• Análisis mineralógico de morteros históricos por FTIR. Estudio preliminar. Pardo, F., Jordán, M. M., García-Esparza, J. A., Montero, M.A.	84
• Análisis de los minerales de la arcilla en perfiles edáficos de la Isla Rey Jorge, Antártida Marítima. Pelayo, M, Schmid, T., López-Martínez, J, Díaz-Puente, J, Millán, R, Rodríguez-Rastrero, M.	86
• Efecto de los procesos redox en embalses de regulación sobre la asociación de minerales de la arcilla de los sedimentos aluviales del río Chicamocha (Colombia). Quevedo, C.P., Jiménez-Millán, J., Cifuentes, G.R., Jiménez-Espinosa, R., Nieto, F.	88
• Bionanocomposites basados en arcilla y biopolímeros para liberación controlada del antidiabético metformina. Rebitski, E. P., Aranda, P., Darder, M., Carraro, R., Ruiz-Hitzky, E.	90
• Métodos de caracterización de la carga estructural en esmectitas y su aplicación al ensayo FEBEX <i>in situ</i>. Rey, J.J., Arroyo, X., Fernández, A.M., Robredo, L.M., Melón, A., Sánchez-Ledesma, D.M.	92
• Structural characterization of the clay/drug system irradiated with UV light. Rocha, M.C , Andrade, T., Furtini, M. B, Silva Filho, E. C, Viseras, C., Osajima, J. A.	94
• Cuantificación mineralógica por el método de Rietveld de hormigones CEM-II en contacto con bentonita compactada. Ruiz, A.I., Manzano, R., González-Santamaría, D., Fernández, R., Cuevas, J	96
• Intercalación de complejos organo-férricos en montmorillonita. Estudio teórico-experimental. Sainz-Díaz, C.I., Bernini, F., Castellini, E., Malferrari, D., Borsari, M., Brigatti M. F.	98
• Reparación y caracterización de fluorhectoritas. factores de influencia. Sánchez, V., Cesteros, Y., Salagre, P.	100
• Influencia de la fuerza iónica y la relación sólido/solución en el intercambio $\text{Na}^+\text{-NH}_4^+$ y $\text{Ca}^{2+}\text{-NH}_4^+$ en montmorillonita. Sánchez-Encinar, A., Vandriessche, A.E.S., Huertas, F.J.	102
• Caracterización de una arcilla para su empleo en la elaboración de peloides. Sánchez-Espejo, R., Borrego-Sánchez, A., Carazo, E., García-Villén, F., Aguzzi, C., Cerezo, P., Viseras, C.	104
• Control de las condiciones de síntesis para la obtención de hidrotalcitas con características predefinidas. Trujillano, R. González-García, I. Morato, A., Rives, V.	106
• Nanocompuestos basados en hidrotalcita Mg-Al. Trujillano, R., Núñez-Llorente, D., Rives, V.	108
• Estudio de la cristalinidad de la illita en las formaciones de la Cuenca del Tajo (Tamajón, Guadalajara). Vadillo, C., Arroyo, X. Y Artalejo, A.	110
Paleoeventos de meteorización química registrados en materiales albienses (Cretácico Inferior) del NE de España. Yuste, A., Camacho, I., Bauluz, B., Mayayo, M.J., Laita, E.	112

Prólogo

Este volumen recoge las contribuciones científicas presentadas en la XXV Reunión de la Sociedad Española de Arcillas que celebramos en Zamora. Nos recibe un campus joven perteneciente a la Universidad de Salamanca, que celebra su 800 aniversario. Agradezco sinceramente esta acogida.

Nuestra reunión científica es ocasión de presentación y discusión de nuestros últimos resultados, así como reflexión sobre el devenir de nuestro campo de trabajo. Somos una Sociedad pequeña con casi 60 años de historia. Durante este periodo hemos tenido el honor de organizar exitosas reuniones internacionales para las asociaciones a las que la SEA está afiliada, y que ponen en valor nuestro papel en el entorno internacional. La 16ICC de 2017 ha sido un reto muy satisfactoriamente afrontado por la SEA, en años complicados para las sociedades científicas y para la ciencia en general. Nuestros investigadores demuestran continuamente su buen hacer, como pone de manifiesto su presencia continua en las publicaciones de las mejores revistas internacionales. Pero no podemos quedarnos en la autocomplacencia, sino que los hitos recientes de la SEA deben servirnos como un breve alto en el camino para dirigir nuestra mirada hacia el futuro.

No hay duda de que la dinámica de la sociedad en que vivimos es más acelerada de lo que en ocasiones deseáramos. En los últimos dos decenios hemos podido ver cómo las agencias financiadoras nacionales e internacionales han focalizado su atención hacia los denominados retos sociales. Esto nos ha obligado a adaptarnos en temáticas y formas de trabajo. Las medidas de gestión de la ciencia de la Agencia Estatal de Investigación nos impulsan hacia mayor colaboración y creación de grupos de mayores dimensiones, organizados alrededor de la transversalidad y la interdisciplinariedad. Una sociedad progresivamente más responsable nos pide cuentas de nuestra actividad y de su repercusión social.

Ante estos retos la SEA ofrece elementos aglutinantes y de apoyo, al congregar bajo un mismo paraguas grupos de trabajo de muy distinta naturaleza, cuyo elemento en común es la arcilla, presente en numerosas disciplinas de ciencias de la tierra, de la salud y de los materiales. La SEA cuenta con varias decenas de grupos de investigación de universidades y OPIs, con los mejores especialistas nacionales y en muchos casos con claro reconocimiento internacional. Animo a que aprovechando nuestra reunión convirtamos esta situación en una posición de ventaja orientada hacia el futuro e intensifiquemos nuestra colaboración científica.

Una mirada al futuro necesariamente tiene que contar con la juventud. La 16ICC acercó a nuestra Sociedad a muchos jóvenes investigadores y les brindó la oportunidad de presentar su ciencia en el principal escenario internacional. En esta XXV Reunión el esfuerzo de la SEA ha permitido que la mitad de los participantes sean jóvenes investigadores. Al tópico de “el futuro es de la juventud” me gustaría agregar que es de aquellos jóvenes que deciden tomar su futuro en sus manos, pues a esta generación, como a todas, nada le será dado gratuitamente. La ciencia necesita liderazgo, compromiso y esfuerzo constante. Un compañero insigne respondía siempre a las excusas de sus doctorandos: “¿Has dormido? Entonces has tenido tiempo”. Realmente es la vida la que hace esta pregunta y sólo el que se enfrenta a su propio destino es capaz de llegar a la meta.

Antes de concluir, quiero agradecer a los compañeros del comité organizador su esfuerzo desinteresado por organizar esta “fiesta científica”. Muchas gracias.

F. Javier Huertas

Presidente de la Sociedad Española de Arcillas

Conferencias invitadas

FÁBRICAS EN FILOSILICATOS: CUANTIFICACIÓN Y APLICACIONES

GÓMEZ BARREIRO, J.,¹

¹ Departamento de Geología, Universidad de Salamanca. Pza. de los Caídos s/n, Salamanca, 37008, jugb@usal.es

El término fábrica se emplea en geología estructural para describir la configuración espacial y geométrica completa de todos los componente constitutivos de una roca. Incluye dos aspectos principales: microestructura y textura (u orientación cristalográfica preferente). Siendo un término sensible a la escala de observación en todos los casos consideramos como elementos de la fábrica aquellos rasgos repetitivos y penetrativos en el volumen estudiado (p.e. Hobbs et al. 1976).

El estudio de las fábricas en las rocas deformadas ha permitido correlacionar los efectos con las causas, es decir la deformación con la geometría/simetría de los esfuerzos, asumiendo determinados comportamientos mecánicos y comparando con las evidencias experimentales. Del mismo modo, un estudio detallado de las fábricas permite constreñir los mecanismos de deformación que han dominado y, las condiciones físico-químicas bajo las cuales se han activado. Los contextos en los que las fábricas se desarrollan son muy variados. En el campo de la geodinámica, el simple efecto de la compactación progresiva o la acomodación de la deformación en una falla, sea esta un pequeña fractura o una zona de subducción, dejan su impronta de manera acumulativa en las rocas, siendo difícil discriminar el camino seguido en cada caso. En este escenario, la composición mineral de la roca es determinante, tanto en la respuesta mecánica, como en la evolución de las asociaciones de fases minerales ante los cambios de las condiciones de presión, temperatura, pH, fluidos, etc. Los filosilicatos juegan un papel determinante en todos estos aspectos.

Si bien desentrañar la historia geológica mediante el estudio de la fábricas es una tarea necesaria (Gómez Barreiro et al. 2010), no lo es menos comprender el impacto que tienen en las propiedades de las rocas. La mayor parte de las rocas presentan una orientación preferente de sus fases. En esto la morfología de los granos minerales es determinante, como es el caso de los filosilicatos. En un agregado policristalino con orientación preferente muchas de sus propiedades macroscópicas tienden a ser anisotrópicas: varían en función de la dirección en la que las medimos (p.e. elasticidad, permeabilidad etc). La práctica mayoría de los cristales son anisótropos frente a ciertas propiedades comunes, siendo la anisotropía a escala de agregado el resultado de la orientación preferente de dichos cristales individuales (Kocks et al. 2000). Esta circunstancia nos permite describir y cuantificar (e incluso predecir) el grado de anisotropía de un agregado siempre que conozcamos las propiedades del monocristal y cuantifiquemos su orientación preferente (Wenk et al. 2017, Gómez Barreiro et al. 2015).

Al deformar una roca sus fases minerales tenderán a adoptar una orientación estable con respecto a la orientación de los esfuerzos aplicados. En fases muy anisométricas como los filosilicatos, dichas posiciones estables están relativamente restringidas, favoreciendo el desarrollo de una textura. Teniendo en cuenta que muchos filosilicatos se encuentran entre las fases más anisótropas que existen en la naturaleza (p.e. Talco/elasticidad; Mainprice et al. 2008) y su amplia distribución en todo tipo de ambientes geodinámicos, la caracterización/cuantificación de las fábricas de los filosilicatos es un objetivo primordial en geología estructural.

En los últimos diez años se han consolidado determinados procedimientos para cuantificar la orientación preferente destacando el EBSD. Sin embargo, la caracterización de fases de baja simetría y/o cristalinidad (p.e. Gómez Barreiro et al. 2010), o bien con características materiales que impiden un buen acabado de la superficie de medida han hecho que la aplicación de EBSD al estudio de filosilicatos haya sido limitado. Otras técnicas de difracción son más adecuadas como la difracción neutrónica y, principalmente la de rayos X. En ambos casos, y empleando radiación de tipo sincrotrón en el segundo, se puede abordar el estudio de volúmenes de roca más significativos, lo cual parece más adecuado si lo que se persigue es caracterizar propiedades macroscópicas. La combinación de estas técnicas y una metodología de refinado basada en Rietveld (Wenk et al. 2010, 2014; Lutterotti et al. 2014; Gómez Barreiro et al. 2015; Kanitpanyacharoen et al., 2015) ha cosechado resultados razonables en la cuantificación de texturas en agregados naturales tradicionalmente complejos como las argilitas y filonitas ricas en talco (Wenk et al 2008; Lutterotti et al., 2010; Gómez Barreiro et al 2015), sirviendo de base para la predicción de sus propiedades macroscópicas, como es el caso de la elasticidad. Este tipo de datos son fundamentales para procesar e interpretar en términos realistas observables geofísicos y mejorar nuestra comprensión del subsuelo.

AGRADECIMIENTOS: Financiación MINECO-FEDER CGL2016-78560-P.

REFERENCIAS

- Gómez Barreiro, J., Martínez Catalán, J.R., Prior, D., Wenk, H.-R., Vogel, S., Díaz García, F., Arenas, R., Sánchez Martínez, S., Lonardelli, I., (2010). Fabric Development in a Middle Devonian Intraoceanic Subduction Regime: The Careon Ophiolite (Northwest Spain). *Journal of Geology*, 118: 163-186.
- Gómez Barreiro, J., Wenk, H.-R., Vogel, S.C. (2015). Texture and elastic anisotropy of a mylonitic anorthosite from the Morin shear zone (Quebec, Canada). *J. Struct. Geol.* 71:100-111.
- Kanitpanyacharoen, W., Vasin, R., Dewhurst, D., Wenk, H.-R. (2015). Linking preferred orientations to elastic anisotropy in Muderong Shale, Australia. *Geophysics* 80, C1-C19.
- Kocks, U.F., Tomé, C., Wenk, HR, 2000. *Texture and Anisotropy. Preferred Orientations in Polycrystals and Their Effect on Materials Properties*. Cambridge Univ. Press, 676pp.
- Lutterotti L., Voltolini M., Wenk H.-R., Bandyopadhyay K., Vanorio T. (2010). Texture analysis of turbostratically disordered Ca-montmorillonite. *Amer. Mineral.* 95, 98-103.
- Lutterotti, L., Vasin, R., Wenk, H.-R. (2014). Rietveld texture analysis from synchrotron diffraction images: I. Basic analysis. *Powder Diffraction* 29, 76-84.
- Mainprice, D., Le Page, Y., Rodgers, J., Jouanna, P. (2008). Ab initio elastic properties of talc from 0 to 12 GPa: Interpretation of seismic velocities at mantle pressures and prediction of auxetic behaviour at low pressure. *Earth Planet. Sci. Let.*, 274: 327-338.
- Wenk, H.R., Voltolini, M., Mazurek, M., Van Loon, LR, Vinsot, A. (2008). Preferred orientations and anisotropy in shales: Callovo-Oxfordian shale (France) and Opalinus Clay (Switzerland). *Clays and Clay Minerals*, 56: 285-306.
- Wenk H.-R., Lutterotti L., Vogel S.C. (2010). Rietveld texture analysis from TOF neutron diffraction data. *Powder Diffraction* 25, 283-296.
- Wenk, H.-R., Lutterotti, L., Kaercher, P., Kanitpanyacharoen, W., Miyagi, L., Vasin, R. (2014). Rietveld texture analysis from synchrotron diffraction images: II. Complex multiphase materials and diamond anvil cell experiments. *Powder Diffraction* 29, 220-232.
- Wenk H.-R., Gómez Barreiro J., and Benítez Pérez J.M. (2017). *The Textures of Rocks in the Earth's Deep Interior: Part I. Understanding Anisotropy and Textures in Earth Materials*. Reference Module in Mat. Sci. and Mat. Eng. Oxford: Elsevier; pp. 1-13.

LA SEPIOLITA COMO NANOPLATAFORMA PARA EL DESARROLLO DE MATERIALES FUNCIONALES AVANZADOS*

ARANDA, P.

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

El uso de arcillas fibrosas, como la sepiolita, como componente de materiales funcionales avanzados está adquiriendo cada vez un mayor interés debido a las propiedades singulares de estos silicatos en los que, la existencia de cavidades estructurales de tamaño nanométrico, la presencia de grupos silanoles regularmente dispuestos en su superficie externa y su elevada superficie específica, pueden ser aprovechadas para incorporar funciones orgánicas específicas, ensamblar diverso tipo de nanopartículas y/o asociar polímeros y biopolímeros, dando lugar a una gran variedad de materiales de interés en numerosos campos de aplicación (Ruiz-Hitzky, et al., 2011). En este campo son pioneros los trabajos del Prof. Eduardo Ruiz-Hitzky quien en su tesis doctoral (Ruiz-Hitzky, 1974) desarrolló un trabajo pionero en los denominados materiales híbridos órgano-inorgánicos, precisamente basados en la modificación de sepiolita con organosilanos de interés en aplicaciones como carga reforzante de polímeros, soporte de catalizadores y adsorbentes específicos. Tras esta incipiente investigación, se desarrollaron nuevos materiales híbridos derivados de sepiolita por reacción con distintos reactivos (epóxidos, isocianatos, etc) y más recientemente el ensamblado con compuestos de origen biológico desarrollando materiales biohíbridos denominados como bionanocomposites (Ruiz-Hitzky, et al., 2013). Otro tipo de funcionalización consiste en el empleo de sepiolita como soporte para la inmovilización de diverso tipo de nanopartículas (Aranda y Ruiz-Hitzky, 2018). En este último campo está siendo muy importante la exploración, tanto de sepiolita como de palygorskita, como nanoplataformas para la inmovilización de nanopartículas (NP), produciendo una gran variedad de materiales nanoestructurados para diversas aplicaciones avanzadas como adsorbentes y catalizadores para la remediación ambiental, materiales fotoactivos, dispositivos electroquímicos y cesión controlada de medicamentos. Los materiales heteroestructurados resultantes suelen ser muy estables y la presencia de la arcilla ofrece la posibilidad de incorporar funcionalidades adicionales, dando lugar a nanoplataformas multifuncionales. Dentro de este campo nuestro Grupo de trabajo en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (<http://www.icmm.csic.es/phbhm/g/>) ha desarrollado una gran variedad de materiales utilizando aproximaciones de síntesis diversas que incluyen desde el ensamblado directo de NP a su formación *in situ*. Así por ejemplo, el crecimiento *in situ* del NP se puede aplicar para producir NP de diversos óxidos (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_3O_4 , ZnO ,...) o de otros sólidos cristalinos como nano-zeolitas, azul de Prusia o hidróxidos dobles laminares, que se anclan a las fibras de arcilla por interacción con sus grupos silanoles. El uso de interfaces orgánico-inorgánicos que involucran, por ejemplo, organoarcillas y /o NP modificadas con funcionalidades orgánicas en su superficie externa (por ejemplo, ferrofluidos preparados a partir de NP de Fe_3O_4 modificadas con ácido oleico) puede simplificar y en ciertos casos también ayudar a controlar la formación del material nanoestructurado buscado. Además, en ciertas condiciones es posible producir el ensamblaje directo de sepiolita y otras NP, tales como nanotubos de carbono, nanopartículas de grafeno o incluso otras partículas de arcillas, usando irradiación con ultrasonidos. Una de las ventajas adicionales de usar sepiolita como nanoplataforma funcional es la posibilidad de incorporar otras especies

asociadas con la arcilla (por ejemplo, moléculas orgánicas, etc.) y así producir materiales multifuncionales.

REFERENCIAS

- Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E. 2018. Immobilization of nanoparticles on fibrous clay surfaces: towards promising nanoplatforms for advanced functional applications. *The Chemical Record*, DOI: 10.1002/tcr.201700113 (en prensa).
- Ruiz-Hitzky, E. 1974. Contribution à l'étude des réactions de greffage de groupements organiques sur les surfaces minérales. Greffage de la sepiolite. Tesis Doctoral. Universidad Católica de Lovaina, Lovaina (Bélgica).
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Álvarez, A., Santaren, J., Esteban-Cubillo, A. 2011. Advanced materials and new applications of sepiolite and palygorskite. Capítulo 17 en: *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research. A New Outlook on these Nanomaterials*. Galán, E. y Singer, A. Editores. Elsevier.
- Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Fernandes, F.M., Wicklein, B., Alcântara, A.C.S., Aranda, P. 2013. Fibrous clays based bionanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 38, 1392-1414.

* Conferencia dedicada al Prof. Eduardo Ruiz-Hitzky con motivo de su nombramiento como Socio de Honor de la Sociedad Española de Arcillas.

Resúmenes de comunicaciones

PERTURBACIÓN GEOQUÍMICA EN EL CONTACTO BENTONITA-HORMIGÓN EN UN EMPLAZAMIENTO SIMULADO A ESCALA REAL DE RESIDUOS RADIATIVOS DESPUÉS DE 13 AÑOS

ANGULO, M.¹, GONZÁLEZ SANTAMARÍA, D.¹, RODRIGUEZ-CAÑAS, E.², ORTEGA, A.¹, RUIZ, A.I.¹,
FERNÁNDEZ, R.¹, CUEVAS, J.¹

¹Facultad Ciencias. Dpto. Geología y Geoquímica, UAM. Cantoblanco, Madrid, 28049,
maria.angulom@uam.es, jaime.cuevas@uam.es, anai.ruiz@uam.es

²Facultad Ciencias. Servicio Interdepartamental Investigación, UAM. Cantoblanco, Madrid, 28049.

El Almacenamiento Geológico Profundo (AGP) supone una de las alternativas con mayor aceptación para el almacenamiento de residuos radiactivos de alta actividad. El AGP se basa en un sistema de barreras de ingeniería, que ha de ser estudiado a fin de garantizar su viabilidad a largo plazo. Como barrera de ingeniería es común emplear bentonita como arcilla de aislamiento de los residuos, y hormigón como soporte estructural de las galerías excavadas en la roca huésped.

En el presente trabajo se aborda la preparación y estudio de muestras de bentonita en contacto con hormigón durante 13 años, procedentes del desmantelamiento de un experimento a gran escala, llevado a cabo en el Grimsel Test Site (GTS, Suiza). El interés por estudiar la interfase hormigón-bentonita, en el contexto de AGP, es evaluar la reactividad en un sistema real y valorar la repercusión en la seguridad del propio almacén al modificar, en un determinado espesor, las propiedades de los materiales empleados para el confinamiento de los residuos.

El objetivo del trabajo se centra en el estudio de dos interfases, denominadas CC-32-5-OC y CC-32-4-OC (Mäder *et al.*, 2015). Estas secciones son de varios centímetros de longitud y se ha tratado de conservar el contacto entre los materiales y sus características texturales. Para la preparación de las muestras, se ha llevado a cabo la congelación-sublimación y su consolidación posterior con una resina de baja viscosidad (Figura 1A). Posteriormente, las muestras se han estudiado mediante la representación de perfiles de composición química obtenidos por SEM-EDX y la identificación de fases minerales asociadas con cambios localizados en la composición química.

La interacción entre la arcilla (bentonita FEBEX) y la pasta de cemento (cemento de alto pH CEM-II-a-L con adición de caliza) se genera por el gradiente químico condicionado por la composición de la disolución acuosa contenida en los poros de ambos materiales. Dada la impermeabilidad relativa, se produce principalmente el flujo difusivo de las especies disueltas (Jenni *et al.*, 2014). El agua de poro de la bentonita tiene un pH entre 8-9, mientras que en el hormigón oscila entre 13-12. Ese gradiente de pH produce un frente alcalino capaz de alterar parcialmente tanto la mineralogía del hormigón como la de la bentonita (Dauzères *et al.*, 2010).

La interfase estudiada no contiene portandita (Ca(OH)₂) ya que con el tiempo se ha disuelto por completo. La perturbación geoquímica observada se distribuye en una región de 2 mm a un lado y a otro de la interfase y se caracteriza por la precipitación de calcita en un espesor < 1mm del lado

del hormigón y un incremento anómalo de la concentración de Mg en la franja de 4 mm que comprende la interfase (Figura 1B). La relación Al/Si en la zona de bentonita se aproxima a la de montmorillonita inicial excepto en la zona de contacto, que es mucho menor. La concentración de Mg en esta franja se ha interpretado como una mezcla brucita/montmorillonita, si bien no se puede descartar en la zona de contacto la presencia de silicatos de magnesio y de geles C-A-S-H. La distribución de esta perturbación es similar a otro conjunto previo de muestras caracterizadas en otras localizaciones de interfases, peor preservadas, en el mismo experimento (Fernández *et al.*, 2017). Actualmente, contando con el estudio de una decena de localizaciones de contacto, se puede afirmar que la perturbación ocasionada en la bentonita tiene un alcance muy limitado.

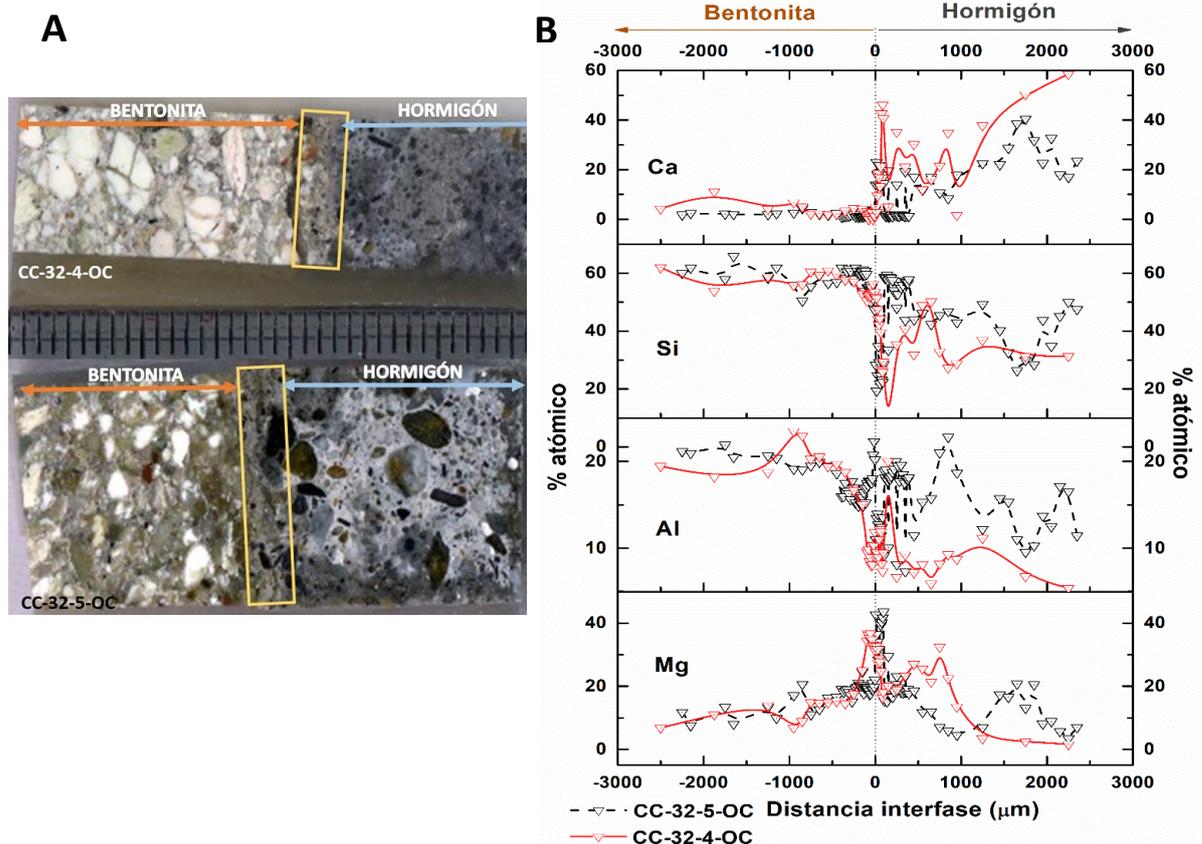


Figura 1. A: Muestras consolidadas en resina, de arriba abajo, CC-32-5-OC Y CC-32-4-OC. Recuadros amarillos, zona delimitada como interfase. B: Perfil longitudinal SEM-EDX que comprende unas 5000 µm y se centra en la interfase dejando a la izquierda la bentonita y a la derecha el hormigón.

REFERENCIAS

- Mäder, U., Kober, F., Abplanalp, H., Baer, T., and Detzner, K. 2015. Shotcrete-Bentonite Interface Sampling. FEBEX-DP Partner Meeting, Stockholm, September 15/16, 2015.
- Jenni, A., Mäder, U., Lerouge, C., Gaboreau, S., Schwyn, B. 2014. In situ interaction between different concretes and Opalinus Clay. *Physics and Chemistry of the Earth*, 70–71, 71-83.
- Dauzeres, A., Le Bescop, P., Sardini, C., Cau Dit Coumes, C. 2010. Physico-chemical investigation of clayey/cement-based materials interaction in the context of geological waste disposal: Experimental approach and results. *Cement and Concrete Research*, 40, 1327-1340.
- Fernández, R., Torres, E., Ruiz, A.I., Cuevas, J., Alonso, M.C., García Calvo, J.L., Rodríguez, E., Torrero, M.J. 2017. *Physics and Chemistry of the Earth*, 99, 49-63.

AGRADECIMIENTOS: El presente trabajo está financiado por la Unión Europea dentro del programa Horizonte 2020 de investigación y formación EUROATOM (H2020-NFRP-2014/2015) bajo el acuerdo de subvención n° 662147 (CEBAMA).

VARIABILIDAD GEOQUÍMICA Y MINERALÓGICA DE LAS ARCILLAS DE UN SONDEO LOCALIZADO EN EL SUR DE LA COMUNIDAD DE MADRID.

ARTALEJO, A.¹, LOMINCHAR, M.A.², VADILLO, C.³ BIOSCA, B.⁴ Y DÍAZ-CURIEL, J.M.⁵

¹ETSI Minas y Energía UPM. C/ de Ríos Rosas, nº 21, Madrid, 28003, a.artalejo@alumnos.upm.es

²Facultad de Ciencias Químicas UCM. Pza. de las Ciencias, Ciudad Universitaria, Madrid, 28040, mlomin01@ucm.es

³CAI Técnicas Geológicas Complutense. C/José Antonio Novais, nº 2, Madrid, 28040, carlosjv@ucm.es

⁴ETSI Minas y Energía UPM. C/ de Ríos Rosas, nº 21, Madrid, 28003, barbara.biosca@upm.es

⁵ETSI Minas y Energía UPM. C/ de Ríos Rosas, nº 21, Madrid, 28003, j.diazcuriel@upm.es

Durante el verano del año 2015 tuvo lugar una campaña de caracterización geofísica (tomografía eléctrica) y geoquímica (emanometría de Rn) de un emplazamiento situado al Sur de Madrid que se encontraba afectado por una pluma de contaminación en fase libre ligera o LNAPL (*Light Non-Aqueous Phase Liquid* según Tomlinson *et al.*, 2015). Gracias a las imágenes tomográficas obtenidas y al registro de piezómetros de control afectados se pudo limitar la extensión de la pluma de contaminante (Artalejo *et al.*, En prensa). Además se localizó una anomalía que presentaba un comportamiento geofísico similar aunque mayor a la producida por la contaminación situada en un punto bastante alejado de la fuente. Para determinar si la causa de esa anomalía era también parte del contaminante que hubiese migrado aguas abajo se realizó un sondeo en el punto donde se localizaba la anomalía. Al no encontrar fase libre durante la realización del sondeo se llevaron a cabo una serie de análisis químicos y mineralógicos a las arcillas encontradas a las siguientes profundidades: 6m (SR3), 9m (SR4) y 13m (SR5).

Para contrastar la tomografía eléctrica de resistividad se obtuvo el valor de conductividad eléctrica en pasta saturada (CEe) en laboratorio, calculada a partir de la conductividad eléctrica (CE con relación suelo:agua 1:5) y de acuerdo con Slavich (1993). También se midió el valor de pH con esa misma proporción de suelo y agua.

Con el objetivo de explicar la coloración oscura de las muestras se obtuvo el porcentaje de materia orgánica (%MO) mediante pérdida de masa en mufla a 400°C. El porcentaje de carbono total (%CT) y de carbono inorgánico (%CI) se midieron a través de analizador de carbono. Empleando ambas medidas se calculó el porcentaje de carbono orgánico total (%COT = %CT - %CI) asumiendo que la materia orgánica del suelo tiene una composición de carbono próxima al 58%.

El análisis de la concentración de elementos metálicos (K, Mg, Ca, Fe, Mn y Al) se hizo mediante digestión ácida por microondas (método EPA 3051A) en un microondas ETHOS ONE y medición a través de espectrómetro de emisión atómica inducido por microondas (MP-AES). La concentración de sulfatos se rigió mediante extracción con agua y medido a través de cromatógrafo iónico.

Los resultados más relevantes de los análisis anteriormente detallados se encuentran recogidos en la siguiente tabla (Tabla 1):

Muestra	pH	CEe (dS/cm)	%MO	%COT	Concentración de elementos metálicos (mg/Kg)						SO ₄ ²⁻ (mg/kg)
					K	Mg	Ca	Fe	Mn	Al	
SR3	7.56	0.8	0.17	0.1	8649	6877	2411	20697	260	22642	84,3
SR4	9.03	1.1	0.48	0.28	11270	6698	32654	22526	424	16676	39,6
SR5	7.82	7.3	0.28	0.16	21166	18062	51083	34821	698	22624	4675

Tabla 1: Análisis químicos de las muestras SR3, SR4 y SR5.

Utilizando el método de polvo desorientado se realizó el análisis por difracción de rayos X (DRX) en difractorómetro Bruker D8 Advance de la mineralogía y el método de agregados orientados para el análisis de arcillas. Se realizaron tres medidas para cada muestra: tratamiento estándar, tratamiento de etilenglicol y tratamiento a 550°C. En la Tabla 2 se recogen los resultados de la difracción de los agregados orientados:

Muestra	Esmectita (%)	Paligorskita (%)	Caolín (%)	Clorita (%)	Micas (%)
SR3	78	5	1	2	14
SR4	24	18	1	2	55
SR5	5	24	2	5	64

Tabla 2: DRX de agregados orientados de las muestras SR3, SR4 y SR5.

En cuanto a la mineralogía de la muestra SR3 contiene principalmente cuarzo, ortoclasa, albita y filosilicatos. La SR4 también presenta cuarzo, filosilicatos y ortoclasa pero contiene un porcentaje de calcita. La SR5 está caracterizada por cuarzo, calcita, ortoclasa, filosilicatos y yeso además parece haber presencia de sulfuros y óxidos de hierro.

A la luz de todos los análisis realizados se aprecia que con la profundidad se produce un aumento de la conductividad eléctrica, la concentración de elementos metálicos y sulfatos. Esto coincide con la mineralogía obtenida a partir de las DRX pues la muestra más profunda (SR5) contiene yesos y sulfuros y óxidos metálicos.

REFERENCIAS

- Tomlinson, D., Thornton, S., Thomas, A., Leharne, S., Wealthall, G. 2015. Types of LNAPL and their properties. Capítulo 2 en: Illustrated handbook of LNAPL transport and fate in the subsurface. Rivett. Environmental Agency: Bristol, UK.
- Artalejo, A., Biosca, B., Díaz-Curiel, J.M., de Miguel, E., Medina, R. En prensa. Applications and limitations of DC induced polarization tomography for the detection of organic pollutants in soils with litho-chemical metallic components. A case study.
- Slavich, P. G., Petterson, G. H. 1993. Estimating the electrical conductivity of saturated paste extracts from 1:5 soil:water suspensions and texture. Australian Journal of Soil Research 31, 73–81.

PIROSÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA DE NANOCOMPUESTOS DE ÓXIDO DE PLATA Y CAOLINITA

AWAD, M. E.^{1,2,3}, LÓPEZ-GALINDO, A.², MEDAREVIĆ, D.⁴, MILENKOVIĆ, M.⁵, IBRIĆ, S.⁴, EL RAHMANY, M.¹, VISERAS, C.^{2,3}

¹Department of Geology, Faculty of Science, Al Azhar University in Cairo, 11884, Egypt, mawad@azhar.edu.eg

²Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT), CSIC-Universidad de Granada, Spain, alberto@ugr.es

³Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica, Universidad de Granada, Spain, cviseras@ugr.es

⁴Department of Pharmaceutical Technology, Faculty of Pharmacy, University of Belgrade, Serbia, ibrice@pharmacy.bg.ac.rs

⁵Department of Microbiology and Immunology, Faculty of Pharmacy, University of Belgrade, Serbia, marinama@pharmacy.bg.ac.rs

La resistencia bacteriana a los antibióticos sigue siendo uno de los mayores desafíos actuales relacionados con enfermedades infecciosas. Los minerales de la arcilla, especialmente montmorillonita, caolinita, halloysita y sepiolita, y sus derivados modificados, han demostrado ser agentes antimicrobianos debido a la atracción electrostática entre las partículas de arcilla y la membrana celular bacteriana, lo que conduce a aislarla del medio circundante y, por tanto, evitar la absorción de nutrientes metabólicos.

En el presente estudio se han sintetizado nanocompuestos de óxido de plata-caolinita (Ag/Kao) por un método térmico directo a partir de cuatro muestras egipcias de caolín natural de alta pureza, con caolinitas de diferentes cristalinidades (Awad et al., 2017). Se mezclaron en seco 3 g de caolín (<125 µm) con 0.75 g de nitrato de plata (20%) y las mezclas resultantes se calentaron hasta 400 °C durante 30 m. Los caolines originales y los nanocompuestos Ag/Kao se han caracterizado mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica, medidas de superficie específica y de carga superficial (potencial Zeta). El efecto inhibitorio de los nanocompuestos se ha investigado en siete bacterias (*Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa* y *Salmonella abony*) y un hongo (*Candida albicans*). Para determinar la Concentración Inhibitoria Mínima (MIC) que previene el crecimiento microbiano tras incubación se utilizó el método de microdilución en caldo Mueller-Hinton, utilizando cinco concentraciones (0.2%, 0.1%, 0.05%, 0.025% y 0.0125%).

Los caolines utilizados están compuestos esencialmente por caolinita (89-96%), con cantidades menores (<5%) de cuarzo, illita y anatasa, y trazas de hematites y halita. En los nanocompuestos, la Ag cristalizó como óxido de plata (Ag₂O) sobre las partículas de caolinita, con un porcentaje que oscila entre el 9 y el 13%. La microscopía electrónica muestra que los nanocompuestos Ag/Kao presentan tamaños en el rango de 50 a 200 nm, con algunas agregaciones de hasta 500 nm. La superficie específica, tanto en los caolines originales como en los nanocompuestos, es relativamente alta para caolinitas: entre 23 y 45 m²/g. Los

nanocompuestos Ag/Kao exhiben puntos de carga cero a $\text{pH}_{(\text{pzc})}$ entre 2.2 y 5.8. A un $\text{pH} = 2$ sus cargas superficiales presentan valores entre +3.6 y +17.0 mV, mientras que se vuelven más negativas al aumentar el pH hasta 12 (entre -53.0 y -62.3 mV).

Las muestras de caolín original no mostraron actividad contra ninguna de las cepas microbianas probadas, incluso con una alta concentración de arcilla en las dispersiones. En cambio, tras 5 días, los nanocompuestos Ag/Kao mostraron buenas actividades de inhibición contra todos los microorganismos analizados. Los mejores resultados se han obtenido para las cepas de bacterias Gram-positivas, según el orden *Enterococcus faecalis* > *Bacillus subtilis* > *Staphylococcus aureus*, siendo la muestra K-3 Ag/Kao la más efectiva. Los valores MIC acumulados de estas cepas son muy sensibles a la carga superficial de los nanocompuestos y también están influenciados por diferencias en su área superficial. Las variaciones observadas en el quimismo de los caolines de partida pueden ser, igualmente, responsables de la variabilidad observada. Con las cepas Gram-positivas, los valores acumulados de MIC muestran una fuerte correlación negativa con Cu ($r^2 = 0.99$) y positiva con Cr ($r^2 = 0.85$), con la variabilidad química de caolín (VQC) ($r^2 = 0.81$, $\text{VQC} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{K}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$) y con TiO_2 ($r^2 = 0.77$).

En las bacterias Gram negativas seleccionadas, la sensibilidad de las cepas siguió este orden: *Escherichia coli* > *Klebsiella pneumoniae* \approx *Salmonella abony* > *Pseudomonas aeruginosa*, siendo la muestra más efectiva la F-2 Ag/Kao. La menor efectividad de todos los nanocompuestos se produce con el hongo *Candida albicans*. Las cepas Gram-negativas son principalmente sensibles a los contenidos de S y CaO, ya que sus valores acumulados de MIC mostraron una fuerte correlación positiva ($r^2 = 0.95$) con azufre y una correlación negativa con CaO ($r^2 = 0.73$).

AGRADECIMIENTOS

Grupo CTS-946 (Junta de Andalucía), Proyecto MINECO CGL2016-80833-R y Egyptian Cultural Affairs and Missions Sector (Plan 2013-2014), Ministerio de Educación Superior. M. Awad reconoce especialmente a Nataša Stojković (Departamento de Microbiología) y Biljana Mihailović (Departamento de Química Farmacéutica, Facultad de Farmacia, Universidad de Belgrado, Serbia) por la asistencia técnica.

REFERENCIAS

Awad M.E., López-Galindo, A., El-Rahmany, M.M., El-Desoky, H.M., Viseras, C. (2017). Characterization of Egyptian kaolins for health-care uses. *Applied Clay Science*, 135, 176–189.

ESTIMACIÓN DE LA ZONA DE DAÑO DE UNA FALLA MEDIANTE EL ESTUDIO ESPECTRORADIOMÉTRICO DE CAMPO (VNIR - SWIR) DE LOS FILOSILICATOS ASOCIADOS.

BALBOA, I. ¹, GÓMEZ-BARREIRO, J. ^{1,2}, GARCÍA-ROMERO, E. ^{2,3}, MARTÍNEZ, Y., SUÁREZ, M. ¹

¹ Departamento de Geología, Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced s/n, Salamanca, 37008. javiergr_89@usal.es; msuarez@usal.es.

² Instituto de Geociencias (IGEO), Universidad Complutense de Madrid – Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Avd. José Antonio Nováis s/n, Madrid, 28040.

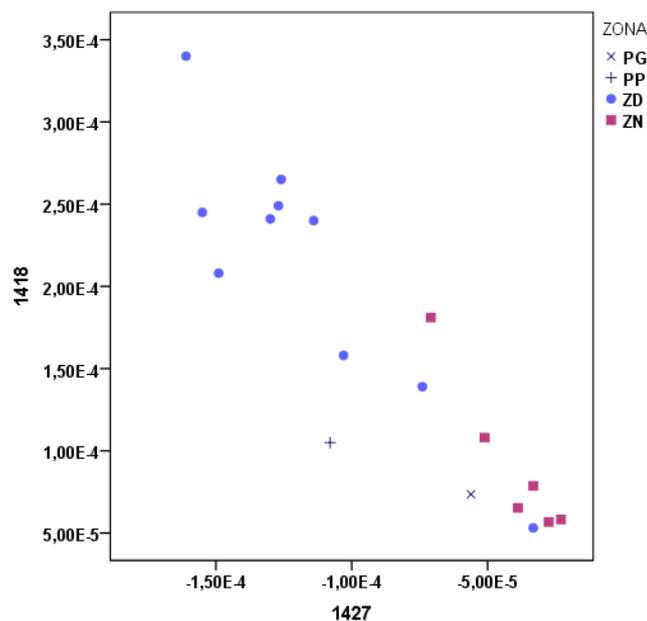
³ Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad Complutense de Madrid. Avd. José Antonio Nováis s/n, Madrid, 28040. mromero@geo.ucm.es.

En este trabajo se presentan resultados preliminares correspondientes al estudio realizado con un espectrorradiómetro de campo sobre muestras correspondientes a distintas partes de una zona de falla en la que se han encontrado variaciones mineralógicas de los minerales arcillosos. El espectrorradiómetro empleado utiliza radiación infrarroja en el rango visible – infrarrojo cercano – infrarrojo de onda corta (VNIR – SWIR) y permite realizar una rápida caracterización mineralógica de muestras tanto en campo como en laboratorio. La posibilidad de aplicar esta técnica directamente sobre las rocas de un afloramiento en zona de falla posibilita la identificación de las distintas áreas relacionadas con dicha falla si entre ellas hay variaciones mineralógicas apreciables.

En los últimos años el conocimiento de las fallas ha evolucionado de modo que actualmente se consideran modelos de arquitectura compleja (Wibberley et al 2008) en los que, de manera simplificada, se pueden identificar la roca sin afectar (protolito), una zona de daño, que es una zona en la que la roca está afectada por la actividad de la falla y que frecuentemente es difícil identificar, y una zona de núcleo, donde se acumula principalmente el desplazamiento y aparecen las rocas más deformadas. Según Choi et al., (2016) en ocasiones es difícil establecer criterios objetivos para la identificación de los límites entre la zona de núcleo y la zona de daño y entre esta y el protolito.

La zona de estudio seleccionada corresponde a una zona de falla tardi-varisca de dirección NE-SW que se localiza en las proximidades de Ciudad-Rodrigo, en la provincia de Salamanca (Díez Fernández et al. 2013) y que afecta tanto a pizarras como a granitos. El análisis estructural detallado permitió identificar la naturaleza anastomosada de la falla que tiene dos ramas, una rama principal y una secundaria, ligadas desde el punto de vista cinemático. Las muestras estudiadas corresponden a dos perfiles, cada uno de ellos transversal a cada una de las citadas ramas. Un total de 18 muestras se han estudiado mediante difracción de Rayos-X y por espectrorradiometría con una sonda de contacto. Las muestras se habían clasificado previamente según criterio de campo en protolitos: pizarra y granito sin afectar por la falla, zona de daño: pizarras dañadas con microfisuraciones y venas y granitos dañados, y zona de núcleo que incluye harinas de falla, una brecha, una catacalsita y una filonita.

La composición mineralógica de las muestras es similar variando las proporciones relativas de los distintos minerales. Se identificaron cuarzo, feldespatos, micas, clorita y proporciones variables de un interestratificado clorita/esmectita que contiene mayor proporción de láminas hinchables hacia el núcleo de la falla. Puesto que este mineral parece relacionado con las transformaciones sufridas por los filosilicatos primarios debidas a la circulación de fluidos hidrotermales en relación con la falla, se han utilizado las bandas de absorción debidas al agua (en estas muestras principalmente al agua interlamilar en las láminas esmectíticas del interestratificado) como posible rasgo diagnóstico. En la Figura 1 se puede observar que estas bandas permiten discriminar entre zona de daño y zona de núcleo con algunas excepciones, probablemente relacionadas no sólo con la actividad de la falla y la circulación de los fluidos, sino también con la heterogeneidad del protolito original.



APLICACIÓN DE MÉTODOS ESTADÍSTICOS PARA LA INTERPRETACIÓN DE ESPECTROS DE REFLECTANCIA DIFUSA (VNIR–SWIR) DE SEDIMENTOS DEL SECTOR NOROCCIDENTAL DE LA CUENCA DEL DUERO

BÁSCONES, A.^{1,2}, QUIRÓS, A.³, SUÁREZ, M.¹, GARCÍA-MELÉNDEZ, E.², FERRER-JULIÁ, M.²

¹ Departamento de Geología. Facultad de Ciencias. Plaza de la Merced, s/n, Salamanca, 37008, msuarez@usal.es

² Área de Geodinámica Externa. Facultad de Ciencias Biológicas y Ambientales. Campus de Vegazana, s/n, León, 24071, abasl@unileon.es

³ Departamento de Matemáticas. Escuela de Ingenierías Industrial e Informática. Campus de Vegazana, s/n, León, 24071, alicia.quiros@unileon.es

La medida de la reflectancia difusa en espectroscopia de laboratorio nos permite conocer la composición química y mineralógica de sedimentos. Los rasgos de absorción que producen los filosilicatos presentes en los sedimentos son el reflejo de su composición química y de su estructura cristalina. Las vibraciones de los enlaces que forman los grupos OH con cationes como Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} y Fe^{2+} producen rasgos de absorción en la región del espectro de radiación electromagnética del visible, infrarrojo cercano e infrarrojo de onda corta (VNIR–SWIR: 400–2500 nm), mientras que los rasgos de absorción en zonas del visible se deben a transiciones electrónicas de la estructura atómica y a absorciones por transferencia de carga relacionadas con los elementos de transición, principalmente con el Fe (Clark, 1999). El rasgo de absorción producido alrededor de 1400 nm representa el primer sobretono de la vibración $2\nu_{\text{OH}}$, mientras que el rasgo sobre 2200 nm es generado por los modos de vibración $(\nu+\delta)\text{Al}_2\text{OH}$ (Petit, et al., 2004; Bishop, et al., 2008).

En este estudio se aplican métodos estadísticos para la interpretación de los espectros de reflectancia difusa a partir de la composición mineralógica. Los materiales estudiados corresponden a sedimentos terciarios y terrazas desarrollados en el borde noroccidental de la Cuenca del Duero y se determinó su composición mineralógica mediante difracción de rayos X. Por otro lado, las curvas espectrales de los sedimentos fueron obtenidas en laboratorio mediante un espectrorradiómetro con sonda de contacto sobre muestras menores de 4 mm de tamaño de grano. A partir de los resultados de composición mineralógica de filosilicatos, obtenida por DRX, y las curvas espectrales desarrollamos modelos estadísticos para la concentración de cada componente mineral en relación con la región del espectro estudiada. Aplicamos la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLSR) para construir modelos de calibración, que proporcionan factores de predicción cuya bondad de ajuste es juzgada mediante una validación cruzada para la predicción de concentraciones de filosilicatos en la región del espectro de los suelos estudiados.

De los minerales mayoritarios presentes en las muestras analizadas, la caolinita es la que exhibe una mejor correlación con los datos espectrales, ya que está presente en alta

concentración en la mayoría de muestras, y produce importantes rasgos de absorción en zonas del espectro infrarrojo debido a los enlaces $\text{Al}_2\text{-OH}$. Los dos primeros factores proporcionados por el modelo PLSR explican conjuntamente el 80% de la variabilidad presente en la concentración de caolinita en relación a las curvas espectrales, y sus coeficientes de regresión muestran los rasgos de absorción en las regiones del espectro de interés para el estudio de la caolinita (Fig.1), y de filosilicatos en general, obteniendo buenos modelos predictivos en relación a su presencia en los suelos analizados (Fig.2).

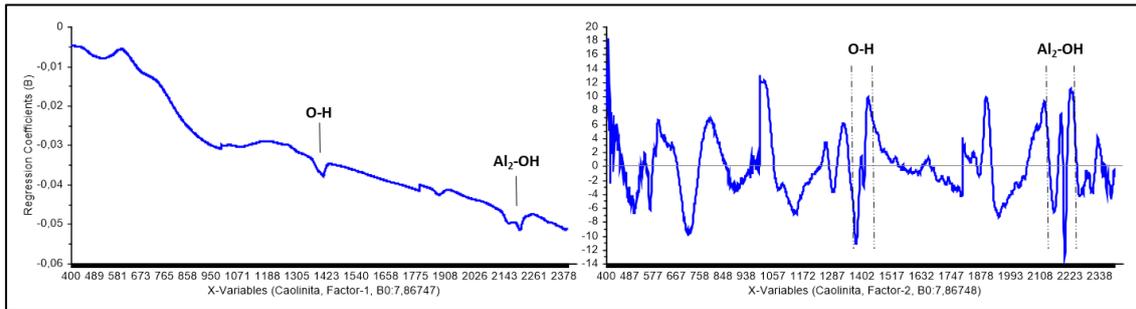


Figura 1: Coeficientes de regresión de los factores 1 y 2 (PLSR) para la concentración de caolinita en regiones del VNIR/SWIR (medida en nm). Se observa que el factor 1 explica una tendencia en la relación de los espectros con la concentración de caolinita, mientras que el factor 2 acomoda las pequeñas variaciones en determinadas frecuencias.

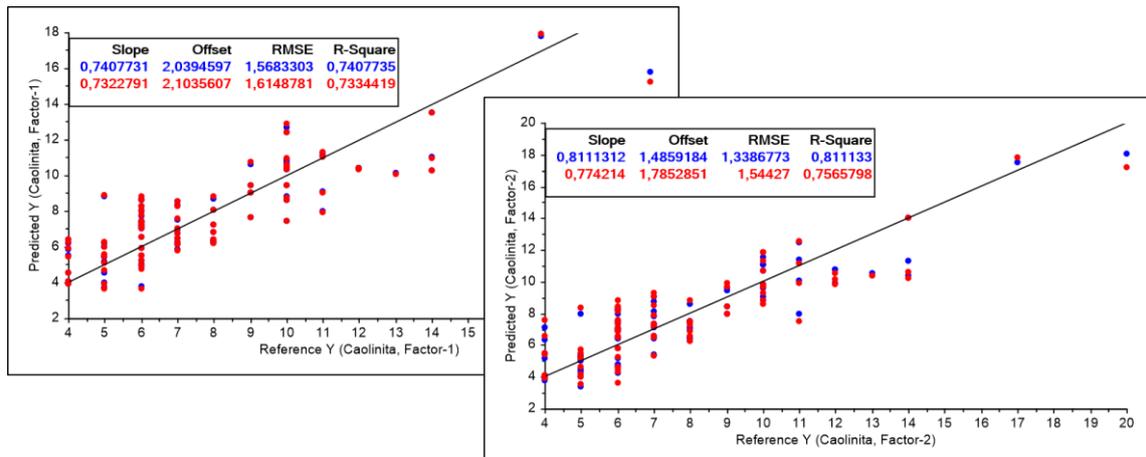


Figura 2: Modelos predictivos de los valores de las muestras calibradas (azul) y validadas (rojo) en relación con la concentración de caolinita. El coeficiente de determinación R-Square demuestra un buen ajuste de los modelos.

AGRADECIMIENTOS:

Trabajo financiado por los proyectos CGL2016-77005-R y ESP2017-89045-R del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades, y el proyecto LE169G18 de la Junta de Castilla y León.

REFERENCIAS

- Bishop, J.L., Lane, M.D., Dyar, M.D., Brown, A.J. 2008. Reflectance and emission spectroscopy study of four groups of phyllosilicates: smectites, kaolinite-serpentines, chlorites and micas. *Clay Minerals*, 43, p. 35-54.
- Clark, R.N. 1999. *Spectroscopy of Rocks and Minerals, and Principles of Spectroscopy*. Capítulo 1 en: *Remote Sensing for the Earth Sciences*. Andrew N. Rencz. Editorial John Wiley & Sons.
- Petit, S., Decarreau, A., Martin, F., Buchet, R. 2004. Refined relationship between the position of the fundamental OH stretching and the first overtones for clays. *Physics and Chemistry of Minerals*, 31, p. 585-592.

ILLITIZACIÓN HIDROTHERMAL DE ESMECTITA EN EL SISTEMA (NH_4^+) - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O : INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE AMONIO.

BENTABOL, M.¹, LAMARCA-IRISARRI, D.², HERNÁNDEZ LAGUNA, A.², HUERTAS, F.J.²

¹ Dpto. Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga. Campus de Teatinos, s/n, Málaga, 29071, bentabol@uma.es

² Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT), CSIC-Universidad de Granada. Avda. de la Palmeras, 4, Armilla, Granada, 18100.

Durante la diagénesis se producen reacciones que afectan tanto a los filosilicatos como a la materia orgánica, ligadas ambas en determinadas condiciones a la generación de hidrocarburos, esto lleva a la fijación de amonio en las illitas y en las micas (Williams y Ferrell, 1991) y a la disolución por ácidos orgánicos (Ramos et al., 2011, 2014). Además, los minerales del grupo de las esmectitas sufren reorganizaciones estructurales que implican el aumento de carga tetraédrica, la adsorción y fijación de K^+ (NH_4^+), que lleva a la formación de capas de illita en interestratificados illita/esmectita (I/S) e illita. Los mecanismos de reacción propuestos se basan en dos procesos: i) disolución/precipitación y ii) transformación en estado sólido. La disolución de un mineral inducida por la acidez del medio, se produce por la interacción de los protones con la estructura del mineral. El amonio es un ácido débil en solución. En condiciones neutras, donde la concentración de hidronio es muy baja ($< 10^{-7}$ M), el amonio contribuye a la disolución de la esmectita. El efecto de los ácidos orgánicos en la disolución de silicatos es parcialmente conocido, pero el papel del amonio, como dador de protones, es completamente novedoso.

Con objeto de estudiar la posible influencia de NH_4^+ en la reacción de transformación de illitización de la esmectita, se ha llevado a cabo la caracterización de una serie de filosilicatos obtenidos bajo condiciones hidrotermales, a partir de sistemas con contenido variable en amonio.

Este trabajo forma parte de una investigación más extensa que cuya finalidad es profundizar en el estudio sobre el mecanismo de disolución y las reacciones de transformación de filosilicatos en contacto con fluidos ricos en materia orgánica y amonio.

Como material de partida se ha utilizado una bentonita natural del yacimiento de La Serrata-Cortijo de Archidona (Cabo de Gata, Almería). Los experimentos se han realizado en el sistema químico $(\text{NH}_4)\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, en reactores de teflón de 50 cm³ (Parr 4744), a distintas temperaturas (100, 150 y 200 °C±3°C), la presión equivalente a la del vapor de agua a esas temperaturas (0.101, 0.476 y 1.554 MPa), tiempo de reacción entre 15 y 90 días y tomando dos concentraciones de amonio diferentes (0.1 y 0.2 M). Una vez terminadas las reacciones los sólidos se caracterizaron por DRX, FTIR y TEM/AEM.

El estudio mediante DRX de los productos sólidos de las reacciones revela que bajo nuestras condiciones experimentales:

- la esmectita incorpora amonio en la estructura, este hecho es corroborado también por FTIR.
- algunas láminas de esmectita se transforman en láminas de illita, esto se hace presente porque tras el tratamiento de las muestras con etilenglicol, el espaciado basal de la esmectita no hincha hasta 17 Å.
- La presencia de un pequeño pico a aproximadamente 10 Å, sugiere la formación de illita (capas no hinchables), esto sólo es observado en las reacciones llevadas a cabo a 200, 150°C y a temperaturas bajas solo aparece a tiempos largos y con la concentración más alta de amonio.
- Como productos de la disolución de la esmectita, se forman, también, clinoptilolita (pH básico) y buddigtonita y cuarzo (pH neutro).

El estudio mediante TEM/AEM de los productos sólidos de las reacciones muestra características estructurales y morfológicas diferentes. Se observaron partículas delgadas con bajo contenido en Si y alto en Al^{IV}, que presentaron análisis químicos correspondientes a fases illíticas, paquetes de partículas con composiciones similares a la esmectita de partida, pero con amonio en la interlámina y partículas poligonales, que corresponden a feldespatos y zeolitas amónicas.

El progreso de la illitization mediante la transformación de las capas de esmectita en capas de illita, necesita protones para que tenga lugar. En nuestro caso estos H⁺ provienen del NH₄⁺, por lo que este hecho apoya la capacidad de hidrólisis de amonio. El aumento de la carga tetraédrica medido por TEM/AEM en pequeños cristales se interpreta como la disolución de la esmectita y la transformación a beidellita y posteriormente a illita (Rozalen, 2006). Nuestros resultados indican que el amonio puede actuar como un catalizador de la disolución y de la transformación de esmectita en condiciones de diagénesis.

AGRADECIMIENTOS: Este estudio ha sido financiado por el Ministerio de Economía, Industria y Competitividad (CGL2011-22567, CGL2014-55108P), con la contribución de los fondos FEDER.

REFERENCIAS

- Ramos M.E., Cappelli C., Rozalén M., Fiore S., Huertas F.J. 2011. Effect of lactate, glycine, and citrate on the kinetics of montmorillonite dissolution. *American Mineralogist* 96, 768-780.
- Ramos E., García-Palma S., Rozalen M., Johnston C.T., Huertas F.J. 2014. Kinetics of montmorillonite dissolution. An experimental study of the effect of oxalate. *Chemical Geology* 363, 283-292.
- Rozalen, M.L. 2006. Mecanismo y velocidad de disolución de la montmorillonita en soluciones de electrolitos inertes. Efecto del pH y de la temperatura. Tesis Doctoral. Universidad de Granada.
- Williams L.B., Ferrell R.E. 1991. Ammonium substitutions in illite during maturation of organic matter. *Clays and Clay Minerals* 39, 400-408.

CARACTERIZACIÓN DE TOBELITA RICA EN Mg OBTENIDA MEDIANTE SÍNTESIS HIDROTERMAL DE CAOLINITA

BENTABOL, M.¹, HUERTAS, F.J.²

¹ Dpto. Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga. Campus de Teatinos, s/n, Málaga, 29071, bentabol@uma.es² Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT), CSIC-Universidad de Granada. Avda. de la Palmeras, 4, Armilla, Granada, 18100, javier.huertas@csic.es

La tobelita, el equivalente amónico a la mica blanca potásica (Higashi, 1982), ha sido descrita frecuentemente en ambientes de baja temperatura y sintetizada experimentalmente a diferentes temperaturas (ej., Sucha, et al., 1998; Harlov, et al., 2001). La síntesis de tobelita y de los términos intermedios entre tobelita y moscovita es relativamente sencillo, utilizando como material de partida caolinita (Bentabol y Ruiz Cruz, 2016a, 2016b). En general, la tobelita natural muestra una ocupación octaédrica cercana a 2 apfu, con contenidos en Fe+Mg bajos (<0.03 apfu en la tobelita descrita por Daniels y Altaner, 1990). Sin embargo, la tobelita de alta temperatura muestra altos contenidos en Fe+Mg (superiores a 0.4 apfu) y una ocupación octaédrica alta (2.1 apfu) (Ruiz Cruz y Sanz de Galdeano, 2008).

En esta investigación, se describe la síntesis de tobelita utilizando como material de partida la caolinita de referencia KGa-2 de Georgia (USA), trabajando en dos sistemas químicos $(\text{NH}_4)_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$. El objetivo fundamental es comprobar la capacidad de la tobelita para alojar cationes divalentes en posiciones octaédricas. Las condiciones experimentales fueron: relación 1:15 solución/sólido, temperatura constante de 200 °C, presión constante de 1.554 MPa (la del vapor agua a esa temperatura), y tiempos de reacción entre 1 y 90 días. La síntesis se lleva a cabo en los dos sistemas usando diferentes concentraciones de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y MgCl_2 (0.064-0.160 mol/L).

Los resultados obtenidos mediante DRX de las muestras en polvo desorientado de los productos sólidos de las reacciones mostraron que la transformación completa de caolinita en tobelita, junto a menores cantidades de serpentina, sólo se forma en el sistema $(\text{NH}_4)_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ y con concentraciones de $\text{Mg}(\text{OH})_2 = 0.08$ mol/L. A concentraciones menores de Mg no se produce la transformación completa de la caolinita, y con mayor cantidad de Mg se forma serpentina como producto principal. En el otro sistema químico, la transformación es mucho menor. El espaciado basal que presenta la tobelita es de 10.35 Å, correspondiente a un politipo 1M, que está cercano a los valores encontrados en tobelitas sintéticas (ej., Eugster y Muñoz, 1966; Shigorova, et al., 1981; Harlov, et al., 2001). En comparación, la tobelita natural muestra generalmente valores menores (10.25 Å, tobelita descrita por Higashi, 1982).

El estudio realizado mediante microscopía electrónica de transmisión reveló que la tobelita sintética está formada por partículas delgadas de diferentes tamaños: partículas pequeñas (400x80 Å), coexisten con partículas de mayores proporciones (2000x400 Å). Los diagramas de

difracción de electrones muestran la presencia de paquetes intercrecidos de diferente orientación, y la presencia de un politipo ordenado 1M.

La fórmula de la tobelita se ha calculado, a partir de AEM, en base a 11 oxígenos y asumiendo una ocupación completa de la interlámina. Estos datos proporcionan una fórmula media: $\text{NH}_4(\text{Fe}_{0.05}\text{Mg}_{0.28}\text{Al}_{1.74})_{\Sigma=2.06}(\text{Si}_{3.14}\text{Al}_{0.86})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, aunque el contenido en Fe+Mg y la ocupación octaédrica varían entre las diferentes partículas analizadas. La fórmula media revela que el contenido en Fe+Mg no puede explicarse únicamente por una sustitución fengítica, sino que tiene lugar una sustitución biotítica también.

REFERENCIAS

- Bentabol, M., Ruiz Cruz, M.D. 2016a. Characterization of tobelite formed from kaolinite under hydrothermal conditions (200 °C). *Applied Clay Science*, 126, 160-172.
- Bentabol, M., Ruiz Cruz, M.D. 2016b. NH_4 for K substitution in dioctahedral mica synthesized at 200°C. *Applied Clay Science*, 126, 268-277.
- Daniels, E.J., Altaner, S.P. 1990. Clay mineral authigenesis in coal and shale from the Anthracite region, Pennsylvania. *American Mineralogist*, 75, 825-839.
- Eugster, H.P., Muñoz, J. 1966. Ammonium micas: possible sources of atmospheric nitrogen. *Science*, 151, 683-686.
- Harlov, D.E., Andrut, M., Pöter, B. 2001. Characterization of tobelite $(\text{NH}_4)\text{Al}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ and (ND_4) -tobelite $(\text{ND}_4)\text{Al}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ using IR spectroscopy and Rietveld refinement of XRD spectra. *Physics and Chemistry of Minerals*, 28, 268-276.
- Higashi, J. 1982. Tobelite, a new ammonium dioctahedral mica. *Mineralogical Journal*, 11, 138-146.
- Ruiz Cruz, M.D., Sanz de Galdeano, C. 2008. High-temperature ammonium white mica from the Betic Cordillera (Spain). *American Mineralogist*, 91, 977-987.
- Shigorova, T.A., Kotov, N.V., Kotel'nikova, Y.N., Shmakin, B.M., Frank-Kamenetskiy, V.A. 1981. Synthesis, diffractometry, and IR spectroscopy of micas in the series from muscovite to the ammonium analogue. *Geochemistry International*, 18, 76-82.
- Sucha, V., Elsass, F., Eberl, D.D., Kuchta, L., Madejova, J., Gates, W.P., Komadel, P. 1998. Hydrothermal synthesis of ammonium illite. *American Mineralogist*, 83, 58-67.

HALLOYSITA COMO NANOTRANSPORTADOR DE FÁRMACOS. MODELADO MOLECULAR DE LA ADSORCIÓN DE ISONIAZIDA Y PRAZIQUANTEL.

**BORREGO-SÁNCHEZ, A.^{1,2}, CARAZO, E.², SÁNCHEZ-ESPEJO, R.², GARCÍA-VILLÉN, F.², AGUZZI, C.²,
VISERAS, C.^{1,2}, SAINZ-DÍAZ, C.I.¹**

¹ Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC-Universidad de Granada. Av. de las Palmeras, 4, Armilla, Granada, 18100, anaborrego@iact.ugr-csic.es

² Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada. Campus de Cartuja, s/n, Granada, 18071, anaborrego@ugr.es

Las arcillas son materiales abundantes en la naturaleza, biocompatibles y de bajo coste. Tienen una gran capacidad de adsorción, de intercambio catiónico e hinchamiento. Sus características están directamente relacionadas con su tamaño y estructura cristalina. En particular, la halloysita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) es un material nanotubular con multicapas resultante de la envoltura de capas 1:1 de caolinita, con dimensiones de 500-1000 nm de longitud y 15-100 nm de diámetro interno. Los nanotubos de halloysita son excipientes comunes en productos farmacéuticos, que se utilizan para modificar la biodisponibilidad de los medicamentos, debido a que pueden retener moléculas orgánicas y, tras su administración, liberar los compuestos bioactivos retenidos bajo condiciones controladas. Además, también pueden aumentar la solubilidad de fármacos poco solubles en agua (Viseras, et al., 2010).

El objetivo de este trabajo fue realizar un estudio computacional de la interacción entre fármacos y los nanotubos halloysita a nivel molecular, como una primera etapa en el desarrollo de nuevos sistemas de liberación de fármacos. Se generaron diferentes modelos sólidos a partir de las coordenadas atómicas de una celda unidad de un nanotubo de halloysita (Guimarães et al., 2010), aplicando condiciones periódicas de contorno para crear una estructura cristalina periódica (Figura 1). En primer lugar, se realizó la optimización de este nanotubo de halloysita mediante cálculos mecano-cuánticos a nivel de la teoría del funcional de la densidad (DFT) con el código CASTEP. Posteriormente, se estudió la adsorción de dos fármacos (isoniazida y praziquantel) en la superficie interna de la halloysita, mediante modelado a nivel molecular con potenciales interatómicos empíricos con el campo de fuerza Compass, el cual ha proporcionado buenos resultados en estudios previos (Borrego-Sánchez, et al., 2016; Borrego-Sánchez, et al., 2017; Borrego-Sánchez, et al., 2018; Carazo, et al., 2017). Los complejos adsorbidos fueron optimizados manteniendo fija la estructura mineral previamente optimizada con CASTEP.

Tras dichos estudios, se observó que las moléculas de isoniazida y praziquantel se pueden adsorber en la superficie interna de la halloysita formando enlaces de hidrógeno con los grupos hidroxilo de la superficie del mineral. Además, la adsorción de isoniazida y praziquantel en la superficie interna del nanotubo de halloysita produce cambios conformacionales en las moléculas y enlaces de hidrógeno entre el grupo carbonilo y átomo de nitrógeno heterocíclico con los átomos de hidrógeno de los hidroxilos de la superficie del mineral en el caso de isoniazida y

enlaces de hidrógeno entre los grupos carbonilo con los grupos hidroxilos de la superficie del mineral en el caso de praziquantel.

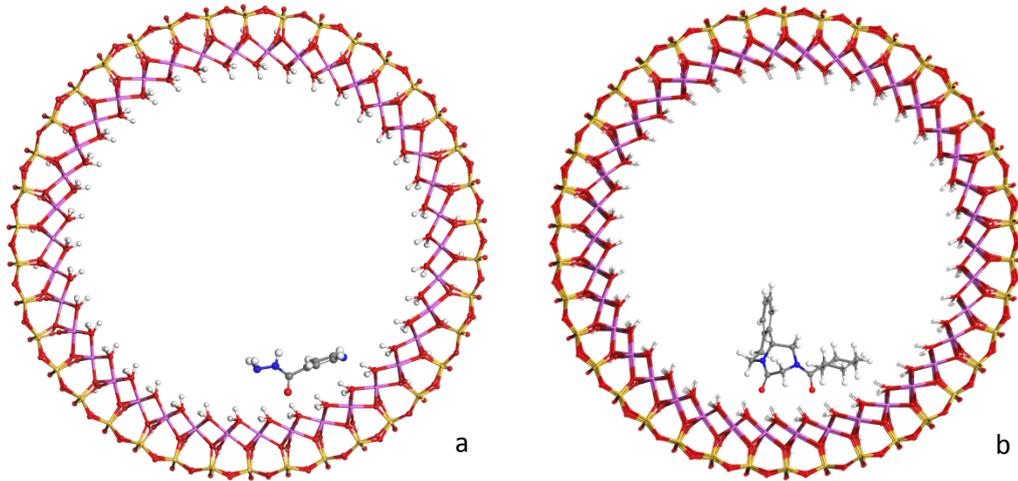


Figura 1: Adsorción de la isoniazida (a) y el praziquantel (b) en la superficie interna del nanotubo de halloysita.

REFERENCIAS

- Borrego-Sánchez, A., Viseras, C., Aguzzi, C., Sainz-Díaz, C.I. 2016. Molecular and crystal structure of praziquantel. Spectroscopic properties and crystal polymorphism. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 92, 266-275.
- Borrego-Sánchez, A., Hernández-Laguna, A., Sainz-Díaz, C.I. 2017. Molecular modeling and infrared and Raman spectroscopy of the crystal structure of the chiral antiparasitic drug Praziquantel. *Journal of Molecular Modeling*, 23, 106-116.
- Borrego-Sánchez, A., Awad, M.E., Sainz-Díaz, C.I. 2018. Molecular Modeling of Adsorption of 5-Aminosalicylic Acid in the Halloysite Nanotube. *Minerals*, 8(2), 61-74.
- Carazo, E., Borrego-Sánchez, A., García-Villén, F., Sánchez-Espejo, R., Aguzzi, C., Viseras, C., Sainz-Díaz, C.I., Cerezo, P. 2017. Assessment of halloysite nanotubes as vehicles of isoniazid. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 160, 337-344.
- Guimarães, L., Enyashin, A.N., Seifert, G., Duarte, H.A. 2010. Structural, electronic, and mechanical properties of single-walled halloysite nanotube models. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 11358 -11363.
- Viseras, C., Cerezo, P., Sánchez, R., Salcedo, I., Aguzzi, C. 2010. Current challenges in clay minerals for drug delivery. *Applied Clay Science*, 48, 291-295.

AUMENTO DE LA PERMEABILIDAD INTESTINAL DE ISONIAZIDA POR INTERACCIÓN CON MONTMORILLONITA

**CARAZO, E.¹, SANDRI, G.², BORREGO-SÁNCHEZ, A.^{1,3}, GARCÍA-VILLÉN, F.¹, SÁNCHEZ-ESPEJO, R.¹,
CEREZO, P.¹, VISERAS, C.^{1,3}, AGUZZI, C.¹**

¹ Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada, Campus de Cartuja, 18071 s/n, Granada, España, ecarazogil@ugr.es

² Departamento de Ciencias del Fármaco, Facultad de Farmacia, Universidad de Pavía, viale Taramelli 12, 27100, Pavía, Italia.

³ Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, Universidad de Granada-CSIC-, Avda. de Las Palmeras 4, 18100, Armilla (Granada), España.

La tuberculosis (TB) es una enfermedad infecciosa causada por el bacilo *Mycobacterium tuberculosis*. En 2016 la TB fue responsable de 1.8 millones de muertes, superando la tasa de mortalidad del virus de la inmunodeficiencia humana (VIH) y la malaria (OMS, 2017). La isoniazida (INH) es el fármaco más utilizado en el tratamiento de la TB y desempeña un papel crucial por su alta y temprana actividad bactericida (Cordes y col., 2016). Sin embargo, su alta solubilidad acuosa y baja permeabilidad, incluyen a la INH en la clase III del Sistema de Clasificación Biofarmacéutica (BCS) (Ramirez y col., 2010). Las posibilidades ofrecidas por los minerales arcillosos como nanovehículos de los fármacos tuberculostáticos de primera línea es un tema de gran interés (Carazo y col., 2017). La montmorillonita (MMT), se ha utilizado con éxito en el diseño de sistemas de administración de diversos fármacos con el fin de mejorar su permeabilidad intestinal y, como consecuencia, su biodisponibilidad oral (Salcedo y col., 2014). El objetivo de este trabajo fue aprovechar las ventajas ofrecidas por una MMT de grado farmacéutico en el diseño de un nuevo sistema de administración oral de INH de bajo costo y seguro, con el fin de aumentar la biodisponibilidad oral de la INH, mejorando su permeabilidad intestinal, lo que llevaría a una reducción de sus efectos tóxicos causados por la alta dosis requerida.

Una cantidad determinada de MMT de grado farmacéutico (Veegum HS[®], Vanderbilt S.A., Estados Unidos) se dispersó en una solución etanólica de INH (Sigma Aldrich, España) manteniendo la proporción fármaco:arcilla 1:1 m/m. Tras 24 horas en agitación magnética, se evaporó el disolvente (Rotavapor[®], Buchi modelo R11) y el producto obtenido (MMT-INH) se secó en estufa.

Se evaluó la citocompatibilidad (Test MTT) del nanohíbrido y los productos puros con la línea celular de adenocarcinoma colorectal humano Caco-2. De cada muestra se testaron diversas diluciones y cada una de ella se comparó con la viabilidad de las células en el medio de cultivo (control +). Las células se mantuvieron en contacto con las muestras en incubadora a 37°C y atmósfera 5% CO₂ durante 24 horas.

La concentración máxima del nanohíbrido MMT-INH que no comprometió la viabilidad celular en el test MTT previo se diluyó 1/1 usando Hank's Balanced Salt Solution (HBSS, pH 7.4) y se llevaron a cabo ensayos de permeabilidad *in vitro* a través de monocapas de células Caco-2. Durante los experimentos, la integridad de la monocapa celular se evaluó mediante medidas de resistencia

eléctrica transepitelial (TEER) utilizando un voltímetro Millicell ERS (Millipore Corp., Bedford, MA, EE. UU.). La INH a la misma concentración que en el nanohíbrido se sometió al mismo ensayo y se usó como control (Figura 1).

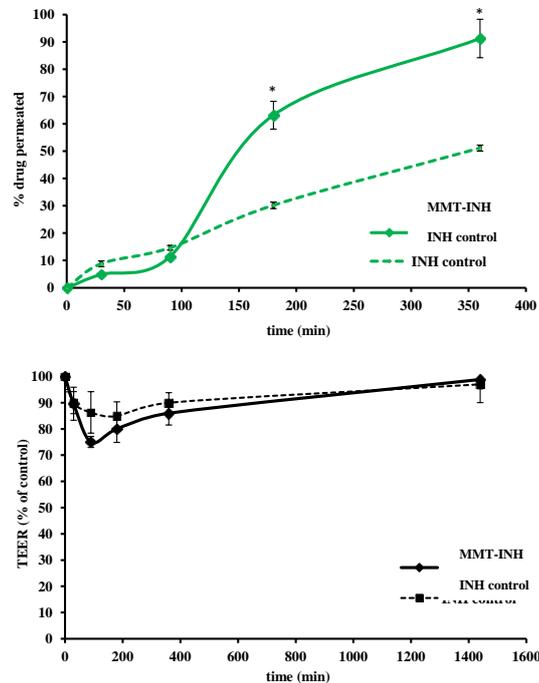


Figura 1: % de INH permeado a través de la monocapa de Caco-2 (arriba) y TEER% (abajo) en MMH-INH e INH como control (valores medios \pm d.e; n = 3) (*p < 0.05).

El sistema híbrido MMT-INH es seguro, incluso a concentraciones de fármaco que comprometen la viabilidad celular en ausencia de MMT. La baja permeabilidad de la INH, que es el principal factor limitante en la biodisponibilidad oral de este fármaco, se mejoró enormemente en el sistema nanohíbrido. Por lo tanto, el uso de MMT como nanoplataforma de la INH podría convertirse en una alternativa prometedora, de bajo costo y biocompatible destinada a mejorar la BD oral de este fármaco.

REFERENCIAS

- Carazo, E., Borrego-Sánchez, A., Aguzzi, C., Cerezo, P., Viseras, C. 2017. Use of Clays as Nanocarriers of First-Line Tuberculostatic Drugs. *Current drug delivery*, 14(7), 902-903.
- Cordes, H., Thiel, C., Aschmann, H. E., Baier, V., Blank, L. M., Kuepfer, L. 2016. A physiologically based pharmacokinetic model of isoniazid and its application in individualizing tuberculosis chemotherapy. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 60(10), 6134-6145.
- Organización Mundial de la Salud (OMS), Global TB Report 2017.
- Ramírez, E., Laosa, O., Guerra, P., Duque, B., Mosquera, B., Borobia, A. M., Frias, J. 2010. Acceptability and characteristics of 124 human bioequivalence studies with active substances classified according to the Biopharmaceutic Classification System. *British Journal of Clinical Pharmacology*, 70(5), 694-702.
- Salcedo, I., Sandri, G., Aguzzi, C., Bonferoni, C., Cerezo, P., Sánchez-Espejo, R., Viseras, C. 2014. Intestinal permeability of oxytetracycline from chitosan-montmorillonite nanocomposites. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 117, 441-448.

INFLUENCIA DE LA MICROFÁBRICA-SEM EN LAS PROPIEDADES TERAPÉUTICAS DE LOS PELOIDES

CARRETERO, M.I.¹, FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, M.V.², DELGADO, R.², GÓMEZ, I.¹, LEGIDO, J.L.³

¹ Dpto. Cristalografía, Mineralogía y Q. Agrícola, Facultad de Química, Universidad de Sevilla.
C/Prof. García González nº 1, Sevilla, 41012, carre@us.es, iangel@us.es

² Dpto. Edafología y Química Agrícola, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada. Campus Universitario de Cartuja s/n, Granada, 18071, mvirginiafernandez@ugr.es, rdelgado@ugr.es

³ Dpto. Física Aplicada, Facultad de Ciencias Del Mar, Universidad de Vigo. Campus Lagoas-Marcosede, Vigo, 36310, xllegido@uvigo.es

Un peloide es un barro madurado, o una suspensión o dispersión fangosa, con propiedades curativas y/o cosméticas, compuesto de una mezcla compleja de materiales de grano fino, agua mineral o agua de mar, y comúnmente compuestos orgánicos de actividad metabólica biológica (Gomes et al., 2013). Los peloides se aplican desde hace mucho tiempo con finalidad terapéutica en algunos balnearios, pero hasta hace algunos años no se han estudiado desde el punto de vista científico, en su composición y propiedades (Carretero et al., 2010; Karakaya et al., 2010; Pozo et al., 2013). En la actualidad muchos balnearios quieren preparar sus propios peloides con el agua mineromedicinal de los mismos, por lo que se están realizando numerosos estudios utilizando arcillas como fase sólida (Carretero et al., 2014; Fernández González et al., 2013, 2017), con el objetivo de obtener peloides con las mejores propiedades terapéuticas. Un peloide óptimo debe presentar alta plasticidad, capacidad de intercambio catiónico, calor específico y retentividad; y baja abrasividad, granulometría y conductividad térmica (Carretero et al., 2013).

Se estudia la posible relación entre la microfábrica al SEM y las citadas propiedades de peloides realizados con tres arcillas industriales denominadas bentonita alumínica (B-Al), bentonita magnésica (B-Mg) y kerolita (K), suministradas por la empresa Süd-Chemie España S.L. y cinco aguas mineromedicinales españolas, dos de mineralización débil, sulfurada sódica (Balnearios de Montemayor y Cuntis); dos de mineralización fuerte, clorurada sódica (Balneario de La Toja y Talaso Atlántico) y una de mineralización extremadamente fuerte, clorurada sódica (Balneario de Cofrentes). La maduración se realizó a 0 días, tres meses y seis meses. La finalidad es determinar si a partir del conocimiento de la microfábrica-SEM de los peloides es posible deducir sus propiedades terapéuticas para uso en balnearios, así como el tiempo de maduración óptimo.

Las propiedades estudiadas muestran valores más óptimos para su uso en peloterapia en los peloides realizados con las bentonitas y las aguas de baja mineralización (Cuntis y Montemayor), seguidos de los realizados con las aguas de mineralización fuerte (La Toja y Talaso Atlántico). Los valores menos idóneos se presentan en los peloides realizados con kerolita, y cuando se utiliza agua de mineralización extremadamente fuerte (Cofrentes) en todos los casos. Los resultados del estudio de la microfábrica-SEM indican que los peloides que tienen propiedades más óptimas para su uso en peloterapia presentan una estructura organizada compuesta por láminas pequeñas (<5 µm), unidas entre sí mediante uniones cara-cara y cara-borde, pudiendo ser clasificadas como modalidades de panal de abejas o castillo de naipes (Fig. 1a). Los peloides que presentan peores propiedades desde el punto de vista de su aplicación en peloterapia tienen una fábrica mucho más cerrada, las láminas no se dispersan y siguen existiendo grandes agregados (Fig. 1b). Con el aumento del tiempo de maduración las partículas aparecen mucho más dispersas y se observan

direcciones preferentes de ordenamiento, hecho que está de acuerdo con las ligeras modificaciones en las propiedades estudiadas. En el caso de los peloides realizados con el agua de Cofrentes, de muy alta salinidad, en todos los casos la fábrica aparece cementada por sales, observándose cristales de halita y yeso (Fig. 1c) con el aumento del tiempo de maduración.

Con este estudio se demuestra la estrecha relación existente entre las propiedades terapéuticas de los peloides y su microfábrica-SEM, hecho que puede ser muy útil para los balnearios que quieran preparar peloides con arcillas y su agua mineromedicinal, ya que únicamente con el estudio de la microfábrica se puede prever el comportamiento de sus propiedades.

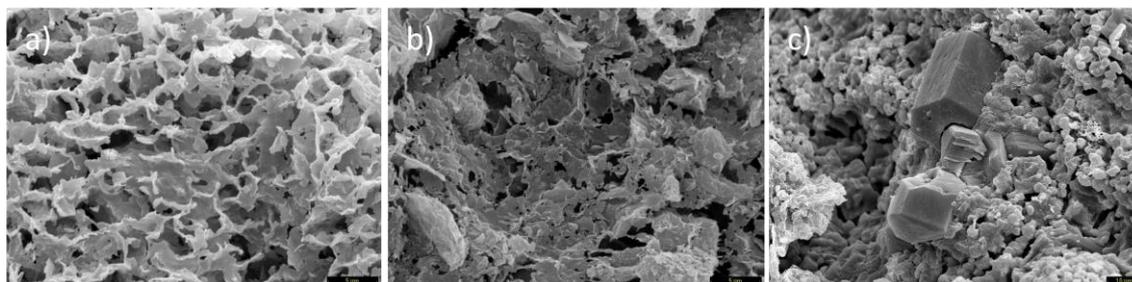


Figura 1: Microfábrica al SEM de peloides realizados con a) B-Mg y agua del Talaso Atlántico, 6 meses de maduración, b) K y agua del balneario de La Toja, 6 meses de maduración, c) B-Al y agua del balneario de Cofrentes, 6 meses de maduración.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado con el proyecto nacional TRA2009_0240 y los grupos de investigación de la Junta de Andalucía RNM349 y RNM127. Al CIC de la Universidad de Granada en cuyas instalaciones fue realizado el estudio de SEM-EDX.

REFERENCIAS

- Carretero, M.I., Pozo, M., Martín-Rubi, J.A., Pozo, E., Maraver, F. (2010). Mobility of elements in interaction between artificial sweat and peloids used in Spanish spas. *Applied Clay Science*, 48, 506–515.
- Carretero, M.I., Gomes, C.S.F., Tateo, F. (2013). Clays, drugs and human health. In: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science*. Elsevier, The Netherlands, pp. 711–764.
- Carretero, M.I., Pozo, M., Legido, J.L., Fernández-González, M.V., Delgado, R., Gómez, I., Armijo, F., Maraver, F. (2014). Assessment of three Spanish clays for their use in pelotherapy. *Applied Clay Science*, 99, 131–143.
- Fernández-González, M.V., Martín-García, J.M., Delgado, G., Párraga, J., Delgado, R., 2013. A study of the chemical, mineralogical and physicochemical properties of peloids prepared with two mineral-medical waters from Lanjarón Spa (Granada, Spain). *Applied Clay Science*, 80–81, 107–116.
- Fernández-González, M.V., Martín-García, J.M., Delgado, G., Párraga, J., Carretero, M.I., Delgado, R., (2017). Physical properties of peloids prepared with medicinal mineral waters from Lanjarón Spa (Granada, Spain). *Applied Clay Science*, 135, 465-474.
- Gomes, C.S.F., Carretero, M.I., Pozo, M., Maraver, F., Cantista, P., Armijo, F., Legido, J.L., Teixeira, F., Rautureau, M., Delgado, R. (2013). Peloids and pelotherapy: Historical evolution, classification and glossary. *Applied Clay Science* 75-76, 28-38.
- Karakaya, M.C., Karakaya, N., Sarioglan, S., Koral, M. (2010). Some properties of thermal muds of some spas in Turkey. *Applied Clay Science*, 48, 531–537.
- Pozo, M., Carretero, M.I., Maraver, F., Pozo, E., Gómez, I., Armijo, F., Martín Rubí, J.A. (2013). Composition and physico-chemical properties of peloids used in Spanish spas: a comparative study. *Applied Clay Science*, 83–84, 270–279.

Au/TRANSITION METAL OXIDE-SEPIOLITE PHOTOCATALYSTS FOR THE PREFERENTIAL CO OXIDATION UNDER SIMULATED SOLAR LIGHT IRRADIATION

CECILIA, J.A.¹, RODRÍGUEZ-AGUADO, E.¹, TALON, A.², STORARO, L.², MORETTI, E.² RODRÍGUEZ-CASTELLON, E.¹

¹ Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain, castellon@uma.es

² Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Ca' Foscari Venezia, INSTM Venice Research Unit, Via Torino 155/B, 30172 Mestre Venezia, Italy, elisa.moretti@unive.it

In the last two decades, polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) have attracted much attention for their potential in small scale and automotive applications. However, PEMFC technology requires high purity H₂ as fuel with CO concentrations below 10 ppm, since the anode Pt catalyst is deactivated in the presence of even traces of carbon monoxide. The preferential oxidation of CO (CO-PROX) is, thus, greatly desired to remove CO impurities from H₂-rich gas at relatively low temperature (usually 40-200 °C) and atmospheric pressure (Cecilia, 2015). Very recently, the CO-PROX reaction under UV and/or visible light irradiation has been proposed by several research groups as an interesting alternative method for removing CO in H₂-rich stream [Moretti, 29015, Yoshida, 20163].

In the present work, sepiolite Pangel (supplied by Tolsa) containing a 10 wt% loading of different transition metal oxides such as ZnO, NiO, Fe₂O₃, MnO₂ and Co₃O₄ (10TM) was used as a support for the preparation of photocatalysts based on Au nanoparticles (nominal loading 1 wt%). Gold nanoparticles were deposited-precipitated on the supports to be used in the preferential oxidation of CO in excess of hydrogen at room temperature and atmospheric pressure both in dark and under simulated solar light irradiation (photo-PROX).

Au/10TMO-sepiolite samples were characterized by many techniques. Surface and bulk chemistry was evaluated using X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron Spectroscopy (XPS). Morphological and textural characterization was carried out by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). Porosity was measured by N₂ physisorption.

The raw sepiolite presents a specific surface area of 182 m²·g⁻¹. After metal oxide incorporation, specific surface area ranges from 130 to 215 m²·g⁻¹. By XRD, metallic oxide species were not detected as a consequence of their high dispersion as also observed by TEM. Gold nanoparticles were not detected either because of the low metal loading and the small crystal size. Figure 1.A shows the diffractograms of the studied materials where sepiolite phase is the unique crystalline phase detected. TEM images show the fibrous structure of sepiolite decorated with dispersed metal transition oxides over its surface. Gold nanoparticles are mainly deposited over the oxide

surface and in a lesser extent over the sepiolite fibres. XPS analyses were also performed but the Mg 2s and Mg 2p peaks hindered gold detection (Au 4f and Au 4d signals) and quantification. The Au/10TM-sepiolite photocatalysts were found active and selective in the test reaction (1.25% CO, 1.25% O₂ and 50% H₂ (vol.%) balanced with He; GHSV 22000 h⁻¹; λ=2). In particular, Au/Ni-sepiolite sample attained the highest CO conversion (above 90%) in light mode as well as a very high selectivity towards CO₂ both in dark (100%) and under simulated solar light (~60%). Figure 1.B shows the conversion and selectivity under dark and light mode for all the studied materials.

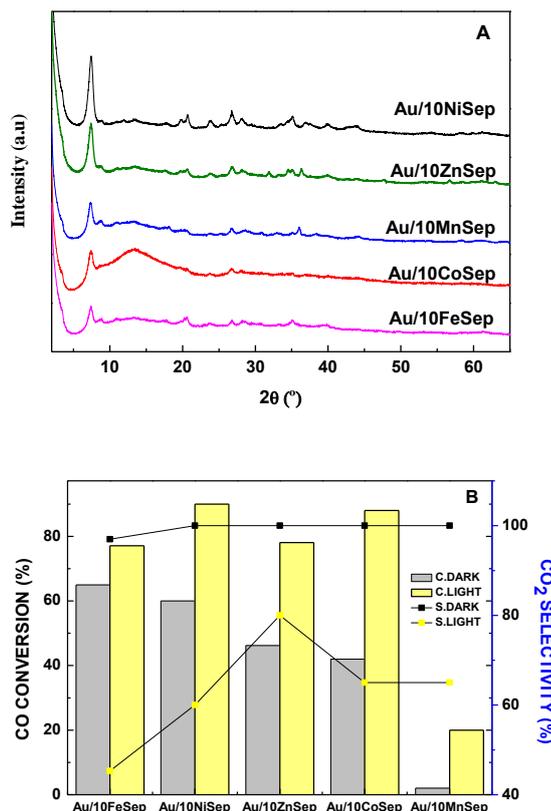


Figure 1. A) X-ray diffractograms and B) plots of conversion and selectivity of the studied materials. Grey bars (CO conversion, dark mode), Yellow bars (CO conversion, light mode). Black symbol (CO₂ selectivity, dark mode) and yellow symbol (CO₂ selectivity, light mode)

REFERENCES

- Cecilia, J.A., Arango-Díaz, A., Franco, F., Jiménez-Jiménez, J., Storaro, L., Moretti, E., Rodríguez-Castellón, E. 2015. CuO-CeO₂ supported on montmorillonite-derived porous clay heterostructures (PCH) for preferential CO oxidation in H₂-rich stream. *Catalysis Today* 253, 126–136.
- Moretti, E., Storaro, L., Talon, A., Riello, P., Infantes-Molina, A., Rodríguez-Castellón, E. 2015. 3-D flower like Ce–Zr–Cu mixed oxide systems in the CO preferential oxidation (CO-PROX): Effect of catalyst composition. *Applied Catalysis B: Environmental*, 168, 385-395.
- Yoshida, Y., Izumi, Y. 2016. Recent Advances in the Preferential Thermal-/Photo-Oxidation of Carbon Monoxide: Noble Versus Inexpensive Metals and Their Reaction Mechanisms. *Catalysis Survey from Asia*, 20, 141–166.

SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS BASADAS EN ÓXIDOS METÁLICOS PARA SU USO AGROAMBIENTAL

CIESCHI, T.¹, FRANCISO, M.¹, CUEVAS, J.², SÁNCHEZ-MARCOS, J.³, YUNTA, F.¹

¹ Departamento de Química Agrícola y Bromatología. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. Calle Francisco Tomás y Valiente, 7. 28049 Madrid, felipe.yunta@uam.es; maria.cieschi@uam.es; marina.defrancisco@uam.es

² Departamento de Geología y Geoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. Calle Francisco Tomás y Valiente, 7. 28049 Madrid, jaime.cuevas@uam.es

³ Departamento de Química Física Aplicada. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. Calle Francisco Tomás y Valiente, 7. 28049 Madrid, jorge.sanchezm@uam.es

La nanotecnología es una de las seis tecnologías de capacitación clave (KETs) para Europa. La agricultura es uno de los escenarios en los que más se puede expandir la nanotecnología ya que en la producción agroindustrial se utilizan todo tipo de agroquímicos de tamaño nanométrico, comúnmente asociados a la fracción arcillosa de los suelos, usados como fertilizantes, herbicidas y pesticidas, entre otros. El objetivo principal de este trabajo es sintetizar y caracterizar diferentes óxidos metálicos para su potencial uso en sistemas agroambientales. La metodología que se ha utilizado incluye: a) sintetizar óxidos metálicos: ferrihidrita y goetita (Yunta et al, 2003), óxido de Mn (Luo et al., 1999) y óxido mixto de Fe/Mn (Lui et al., 2012); b) evaluar el contenido de Fe y Mn y el rendimiento del proceso; c) Evaluar la superficie específica mediante el método BET; d) evaluar el grado de cristalización, el tamaño de partícula (Scherrer, 1918) y el reordenamiento cristalográfico mediante Difracción de Rayos-X (DRX); y e) evaluar el estado de oxidación y la naturaleza magnética de los óxidos de Fe mediante espectroscopia Mössbauer.

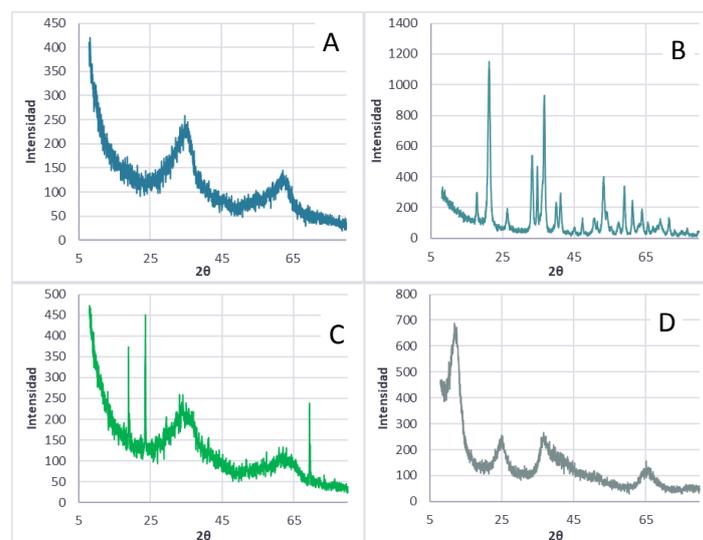


Figura 1. Difractograma de Ferrihidrita(A), Goetita(B), Óxido de Mn(C) y Óxido mixto Fe/Mn(D)

Los rendimientos de la síntesis de los materiales fueron satisfactorios para el caso de la ferrihidrita (89%), óxido de Mn (80%) y óxido mixto de Fe/Mn (102%) y bajo para el caso de la

goetita (37%) debido a la pérdida de producto en el proceso de diálisis. El área superficial de la ferrihidrita ($297,0 \text{ m}^2/\text{g}$), goetita ($79,1 \text{ m}^2/\text{g}$), óxido de Mn ($117,9 \text{ m}^2/\text{g}$) y óxido binario de Fe-Mn ($395,8 \text{ m}^2/\text{g}$) muestra su potencial reactividad en superficie y la correlación con el grado de cristalización que se observa en los difractogramas (Figura 1). Los tamaños de partícula estimados (Sherrer, 1918) fueron de 1,2 nm (plano 110) y 1,4 nm (plano 300) para la ferrihidrita; 18 nm (plano 020), 15 nm (planos 110, 120, 130, 140), 26 nm (planos 021, 041), 19 nm (planos 111, 121, 151) y 20 nm (plano 002) para la goetita; de 1,3 nm, encontrándose alguna fase más cristalina con un tamaño de partícula de 39 nm, para el óxido de Mn; y de 2.81 nm para el óxido mixto Fe/Mn. A partir del análisis de los espectros Mössbauer se observa que la ferrihidrita, la goetita y el óxido binario de Fe/Mn presentan mayoritariamente Fe(III) (Figura 2). La presencia de dobletes paramagnéticos en las muestras de ferrihidrita y en el óxido mixto Fe/Mn confirman el menor tamaño de partícula mientras que la presencia del sextete en la goetita se relaciona con un mayor grado de cristalización y, por tanto, un menor tamaño de partícula.

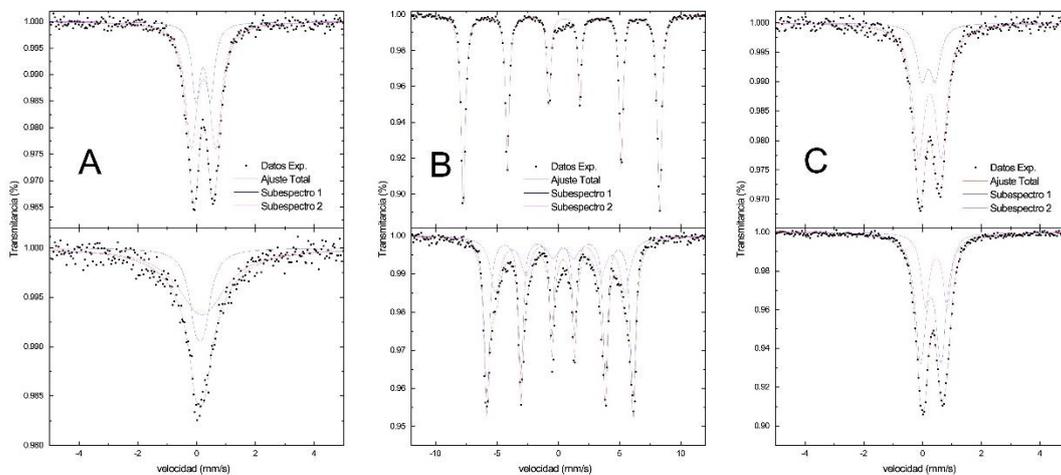


Figura 2. Espectros Mössbauer a temperatura ambiente y a 77 K para Ferrihidrita (A), goetita (B) y óxido binario de Fe/Mn (C)

Puede concluirse que estos 4 óxidos metálicos se pueden clasificar como nanomateriales ya que presentan características propias de estos y están dentro del intervalo de tamaño de nanopartícula (1-100 nm). Los nanomateriales sintetizados presentan propiedades útiles para su utilización en sistemas agroambientales tanto para nanorremediación como para su uso como fertilizantes debido a su bajo grado de cristalización y, por lo tanto, su capacidad de solubilización y aporte de nutrientes (Fe y Mn) a los cultivos.

REFERENCIAS

- Lui, H., Yang, Y., Kang, J., Fan, M., Qu, J. (2012). Removal of tetracycline from water by Fe-Mn binary oxide. *Journal of Environmental Sciences*, 24 (2), 242-247.
- Luo, J., Zhang, Q., Suib, S. L. (1999). Mechanistic and kinetic studies of crystallization of birnessite. *Cell Biochemistry and Biophysics*, 33 (3) 217-25.
- Scherrer, P. (1918). Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, 26, 98-100.
- Yunta, F., Di Foggia, M., Bellido, V., Morales, M., Tessarin, P., López, S., Tinti, A., Kovács, K., Klencsár, Z., Fodor, F., Rombolá, A. D. (2013). Blood meal-based compound. Good choice as iron fertilizer for organic farming. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61 (17), 3995-4003.

FIJACIÓN DE K HIDROTERMAL A TRAVÉS DE TRANSFORMACIONES SECUENCIALES DE FORMACIÓN DE ILLITA EN AMBIENTE LACUSTRE HIPERSALINO REDUCTOR (LAGO SOCHAGOTA, COLOMBIA)

CIFUENTES, G.R.¹, JIMÉNEZ-MILLÁN, J.², QUEVEDO, C.P.¹, JIMÉNEZ-ESPINOSA, R.², NIETO, F.³

¹ Facultad de Ciencias e Ingeniería, Grupo de Investigación Gestión de Recursos Hídricos, Universidad de Boyacá, Campus Tunja (Colombia), grcifuentes@uniboyaca.edu.co, patriciaquevedo@uniboyaca.edu.co

² Departamento de Geología y CEACTierra, Universidad de Jaén. Campus Las Lagunillas, 23071, Jaén (España), jmillan@ujaen.es, respino@ujaen.es

³ Departamento de Mineralogía y Petrología e I.A.C.T., Universidad de Granada-CSIC, 18002, Granada (España), nieto@ugr.es

La asociación mineral de los sedimentos lacustres es el resultado del balance entre un conjunto de procesos detríticos y autigénicos que ocurren en la cuenca de depósito. Las condiciones extremas del medio (salinidad, Eh, pH, actividad microbiológica) actúan como catalizadores de los procesos de neoformación y transformación de minerales en los sedimentos. Dichos procesos pueden afectar significativamente a los principales ciclos elementales y condicionar la interpretación de la asociación mineral como indicadora de condiciones climáticas, ambientales o diagenéticas. La presente comunicación aborda el efecto de las condiciones químicas y físicas extremas de los ambientes lacustres salinos ricos en materia orgánica en el desarrollo de series complejas de transformaciones minerales y su posible incidencia en los principales ciclos biogeoquímicos mediante el estudio de los sedimentos del Lago Sochagota (Paipa, Colombia).

El Lago Sochagota está formado por aguas hidrotermales de facies sulfatadas-cloruradas sódico potásicas relacionadas con el sistema geotérmico asociado al volcán existente en el municipio de Paipa (Colombia). Los relieves del entorno están constituidos por rocas sedimentarias de composición silíceas cretácicas y cuaternarias. Al Sur del lago aparecen los materiales del volcán de Paipa, un edificio piroclástico ácido erosionado de edad Plioceno-Pleistoceno.

Los materiales depositados en el lago son sedimentos microlaminados, de tamaño de grano muy fino, con diferente grado de compactación. Los más compactos son de color claro mientras que los menos compactos muestran tonos más oscuros y se caracterizan por la presencia de abundantes restos de plantas. Los análisis de difracción de rayos X revelan que todos los sedimentos están formados mayoritariamente por cuarzo y caolinita. En algunos casos, pueden apreciarse cantidades significativas de feldespatos. De forma dispersa, entre los microporos del sedimento aparecen microcristales y framboides de pirita que se concentran especialmente en zonas ricas en restos orgánicos. La caracterización mineralógica y química de las fracciones de tamaño de grano menor de 2 μm y menor de 0,2 μm mediante difracción de rayos X, análisis químico de granos individuales (TEM-EDS) y de la muestra total (XRF) han revelado la presencia de una asociación compleja de minerales de la arcilla formada por distintos tipos de

interestratificados y términos finales: caolinita, interestratificado caolinita-esmectita, interestratificado mica-vermiculita dioctaédrica, , interestratificado illita-esmectita e illita.

La combinación de situaciones en las que fluidos especialmente salinos se encuentran en contextos ricos en materia orgánica puede proporcionar ambientes donde la composición química de los fluidos reactivos se encuentra muy alejada de las condiciones de equilibrio de las arcillas detríticas, facilitando el desarrollo acelerado de reacciones que modifican la asociación mineral originalmente depositada y favoreciendo el desarrollo de procesos de neoformación de filosilicatos (Drief et al., 2002), tales como la illitización de baja temperatura (e.g. Andrade et al., 2018). En los sedimentos del Lago Sochagota, la disposición textural y el contexto geológico sugieren que la caolinita y el interestratificado mica-vermiculita dioctaédrica tienen carácter detrítico. La caolinita es el filosilicato presente en los materiales que forman los relieves circundantes y los sedimentos de la principal cuenca fluvial de la región (río Chicamocha) (Quevedo et al., 2018). En los sedimentos estudiados, la caolinita se concentra especialmente en la fracción gruesa. El interestratificado mica-vermiculita dioctaédrica es muy abundante en las fracciones finas del sedimento, su presencia en los sedimentos de menor energía de la cuenca fluvial regional apoya su origen detrítico asociado a la alteración meteórica de los materiales volcánicos del complejo de Paipa. La illita y los interestratificados illita-esmectita y caolinita-esmectita han sido interpretados como minerales autigénicos. Los cristales idiomorfos de caolinita presentan evidencias de inestabilidad y son cubiertos por material cuya textura es menos cristalina. La composición de estas partículas abarca un amplio rango de interestratificados caolinita-esmectita e illita-esmectita. Por ello, se propone que las condiciones salinas y reductoras de las aguas del sedimento promovieron la desestabilización de la caolinita que se alteró a interestratificados caolinita-esmectita e incluso a esmectita beidellítica. El interestratificado mica-vermiculita dioctaédrica pudo sufrir un proceso de alteración a esmectita similar. Las aguas intersticiales ricas en K favorecieron la reacción de la esmectita para formar progresivamente interestratificados illita-esmectita e illita en condiciones alejadas del equilibrio. El mayor orden cristalino de la illita posiblemente permitió su mayor crecimiento y justifica su mayor contenido en la fracción menor de 2 μm que en la menor de 0,2 μm . Las condiciones reductoras del sedimento motivaron la precipitación de pirita que fraccionó preferentemente el Fe del sistema geoquímico, condicionando el carácter aluminico de la asociación mineral de arcillas. Desde el punto de vista geoquímico, la reacción de illitización química del lago Sochagota implica la captación acelerada de K procedente de los fluidos hidrotermales de la región y constituye un ejemplo del papel de las arcillas en la modificación de los ciclos biogeoquímicos.

REFERENCIAS

- Andrade, G., Cuadros, J., Partiti, C., Cohen, R., Vidal-Torrado, P. 2018. Sequential mineral transformation from kaolinite to Fe-illite in two Brazilian mangrove soils. *Geoderma*, 309, 84-99.
- Drief, A., Martínez-Ruiz, F., Nieto, F., Sánchez, N. 2002. Transmission electron microscopy evidence for experimental illitization of smectite in K-enriched seawater solution at 50 degrees C and basic pH. *Clays and Clay Minerals*, 50, 746-756.
- Quevedo, C.P., Jiménez-Millán, J., Cifuentes, G.P., Jiménez-Espinosa, R., Nieto, F. 2018. Efecto de los procesos redox en embalses de regulación sobre la asociación de minerales de la arcilla de los sedimentos aluviales del Río Chicamocha (Colombia). Este volumen.

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CAOLINITA-Fe-TiO₂ NANOCOMPOSITOS COMO FOTOCATALIZADORES PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EMERGENTES

DE MELO, L.B.¹, BONFIM, L.¹, SALTARELLI, M.¹, NASSAR, E.J.¹, DE FARIA, E.H.¹, CIUFFI, K.J.¹,
VICENTE, M.A.², TRUJILLANO, R.², GONZÁLEZ, B.², RIVES, V.², PÉREZ, M.E.², LABAJOS, F.M.²,
GIL, A.³, KORILI, S.³

¹ Univ. Franca, Armando Salles Oliveira, 201, Franca, SP, Brasil, katia.ciuffi@unifran.edu.br

² GIR-QUESCAT, Dep. Química Inorgánica, Univ. Salamanca, 37008 Salamanca, mavicente@usal.es

³ INAMAT–Dep. Ciencias, Univ. Pública de Navarra, 31006 Pamplona, andoni@unavarra.es

Los Contaminantes Orgánicos Emergentes (EOP, por sus siglas en inglés) existen en muchos productos comerciales y se han detectado en diversos entornos acuáticos de todo el mundo. Los EOP se han convertido en un motivo de preocupación porque son potencialmente tóxicos y persistentes y tienden a acumularse en los tejidos humanos (Barbosa et al., 2015; Marçal et al., 2010).

En este trabajo, se utilizó una caolinita natural purificada de São Simão (Brasil) para sintetizar un nuevo nanocompuesto (designado como KaFeTi) partiendo de FeCl₃ e isopropóxido de Ti(IV) a través de una ruta *sol-gel* hidrolítica. Los materiales finales se obtuvieron por tratamiento térmico a diversas temperaturas. Se mezclaron caolinita (10,0 g), etanol (200 cm³), ácido acético (1 cm³) e isopropóxido de Ti(IV) (2,0 cm³) a temperatura ambiente en un vaso de precipitados, y se agitó durante 24 h. La suspensión obtenida se lavó con agua destilada y se centrifugó en ciclos sucesivos para eliminar el alcóxido no anclado y otros reactivos de la superficie de la arcilla. El sólido se secó a 100°C durante 24 h y se separó en cuatro fracciones: una se utilizó tras el secado y las otras tres se calcinaron en aire a 400, 700 y 1000°C, respectivamente, durante 24 h. Estas temperaturas se eligieron a partir del análisis térmico del sólido seco.

El difractograma de rayos X y el espectro infrarrojo mostraron una elevada pureza de la caolinita obtenida. Como era de esperar, debido a la dificultad para hinchar este mineral de arcilla, el tratamiento con FeCl₃ e isopropóxido de Ti(IV) no produjo ningún cambio en el espaciado basal de la caolinita (7,14 Å). En la calcinación, se formó anatasa a 400°C (aunque el análisis resulta bastante difícil, al coincidir en sus posiciones los picos de difracción más relevantes de la anatasa y de la caolinita); a temperaturas más altas la caolinita se amorfizó, y finalmente se transformó en metacaolinita.

La reacción con isopropóxido de Ti(IV) no produjo modificaciones en las bandas del espectro IR asignadas a los grupos hidroxilo interlaminares de la caolinita. Las bandas IR típicas de caolinita desaparecieron tras calcinar a 700 y 1000°C, apareciendo una banda ancha a 1050 cm⁻¹, característica del SiO₂, evidenciando la transformación de la caolinita en metacaolinita. A partir de 700°C también se observó la aparición de dos bandas típicas de vibraciones Fe-O y Fe-O-Ti a 463 y

660 cm^{-1} . Estos resultados sugieren que la funcionalización se produjo por interacción del alcóxido de titanio con los grupos aluminol y silanol externos.

Los espectros de EPR para KaFeTi y KaFeTi400 presentan señales a campo bajo, con señales asociadas a la sustitución isomórfica Fe^{3+} - Al^{3+} dentro de la estructura de caolinita en dos tipos de centros con diferentes grados de distorsión, denominados centros Fe(I) y Fe(II); el Fe(I) presenta señales a $g = 9,0$ y $4,3$ correspondientes a posiciones con distorsión rómbica, mientras Fe(II) presenta señales a $g = 5,0$; $3,8$ y $2,8$ correspondientes a un centro más simétrico. Con el calentamiento, las intensidades de las señales a $g = 5,0$ y $3,8$ disminuyeron, indicando un entorno más distorsionado para el hierro, lo que está de acuerdo con la transformación de caolinita a metacaolinita. Además, para los materiales tratados térmicamente a 700 y 1000°C se puede asignar un efecto isotrópico a $4,3$ asociado a la sustitución de hierro en la estructura anatasa, hecho confirmado por las diferencias observadas para las señales a $g = 2,0$.

La morfología de los materiales, estudiada por SEM, depende de la temperatura de la calcinación. Al comparar el material con Fe con una referencia preparada igual, pero sin este elemento, las diferencias no son significativas. El análisis EDS confirma la presencia de Fe en la estructura de anatasa.

Estos materiales produjeron la rápida degradación del ibuprofeno, probablemente asociada a la dispersión de la fase activa en la superficie de la caolinita. Este efecto se confirmó comparando los resultados de los componentes aislados (TiO_2 y caolinita) y el nanocompuesto, encontrando que la formación del nanocompuesto desempeñó un papel fundamental en las vías de fotodegradación. La degradación del ibuprofeno, en presencia de luz, fue de 94 a 100% para los catalizadores KaFeTi calcinados de 400 a 1000°C . En ausencia del catalizador y de la luz se detectó, por LC-MS, la formación de algunos productos intermedios. La presencia de iones de Fe en el catalizador demostró también ser esencial para aumentar la eficiencia del material. Todo indica que la formación del nanocompuesto de caolinita-Fe- TiO_2 promueve la interacción de las moléculas de ibuprofeno con la superficie del sólido y el TiO_2 dispersado en la matriz promueve la generación de radicales $\text{OH}\cdot$ altamente reactivos.

AGRADECIMIENTOS: MECD (PHBP14/00003) y CAPES (317/15). FAPESP y USAL (2016/50322-2). MINECO y ERDF (MAT2013-47811-C2-R y MAT2016-78863-C2-R), FAPESP (2016/01501-1), CNPq (305398/2015-6). BG agradece un contrato predoctoral de la Universidad de Salamanca.

REFERENCIAS

- Barbosa, L.V., Marçal, L., Nassar, E.J., Calefi, P.S., Vicente, M.A., Trujillano, R., Rives, V., Gil, A., Korili, S.A., Ciuffi, K.J., de Faria, E.H. 2015. Kaolinite–titanium oxide nanocomposites prepared via sol–gel as heterogeneous photocatalysts for dyes degradation. *Catalysis Today*, 246, 133–142.
- Marçal, L., de Faria, E.H., Saltarelli, M., Calefi, P.S., Nassar, E.J., Ciuffi, K.J., Trujillano, R., Vicente, M.A., Korili, S.A., Gil, A. 2010. Amine-functionalized titanosilicates prepared by the sol-gel process as adsorbents of the azo-dye Orange II. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 50, 239–246.

MINERALES DE LA ARCILLA EN LA LAGUNA HIPERSALINA DE “EL LONGAR” (LILLO, TOLEDO): PARAGÉNESIS Y CAMBIOS COMPOSICIONALES

DEL BUEY, P.¹, ARROYO, X.², CABESTRERO, O.¹, SANZ-MONTERO, M.E.¹

¹ Departamento Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias Geológicas (UCM) Calle José Antonio Nováis, nº 12, Ciudad Universitaria, 28040, pablodelbuey@ucm.es (Madrid)

² CAI de Técnicas Geológicas. Calle José Antonio Nováis, nº 12, Ciudad Universitaria (Madrid), 28040 (Madrid)

La laguna de “El Longar” es la única que conserva una reducida lámina de agua durante el estío dentro del humedal salino de Lillo (Toledo) que está formado por tres lagunas someras. Esta laguna, representa un ambiente muy propicio para estudiar los procesos de autigénesis mineral en relación con las comunidades microbianas bentónicas que se desarrollan en su lecho. Sus aguas tienen una composición del tipo $Mg^{2+}-SO_4^{2-}-Cl^-$ (Cabestrero y Sanz-Montero, 2018). El contenido en silicio es bajo, siendo mayor la concentración en el agua intersticial ($8.10-11.80 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) que en la lámina de agua ($0.25-6.60 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$). Se ha constatado que en distintos microambientes generados por la influencia de los tapices microbianos existe autigénesis de carbonatos, sulfatos (Sanz Montero et al., 2015; Cabestrero et al., 2018) y de minerales de la arcilla (Del Buey, et al., 2018). A partir del final de la primavera, y en el verano, a medida que el volumen de agua en la laguna desciende por evaporación, en la orilla se acumulan tapices microbianos en diferente estado de descomposición. Para evaluar la variabilidad lateral de la paragénesis de los minerales de la arcilla, se han recogido muestras de cada uno de estos subambientes y se han caracterizado mediante DRX (Difractómetro Bruker D8 Advance con radiación Cu K α) y MET-AEM (JEOL 3000F). Los resultados obtenidos completan los previamente descritos en Del Buey et al. (2018), y nos han permitido establecer un modelo de distribución espacial (vertical y horizontal) de las arcillas autigénicas (palygorskita, sepiolita y esmectitas).

La paragénesis de minerales de la arcilla es variada y las especies detríticas (cloritas, caolinita, illita y pirofilita) coexisten de manera proporcionalmente inversa con las autigénicas (palygorskita, sepiolita y esmectitas). Esta tendencia implica que la alteración de las especies detríticas va acoplada a la autigénesis de las arcillas magnéticas en las sustancias exopoliméricas (EPS) formadas por las comunidades de microorganismos. Se ha observado que los minerales de la arcilla autigénicos son más abundantes en los microambientes más expuestos a la degradación de los tapices microbianos, ya sea por acción física (deshidratación/bioturbación) o descomposición (sulfato-reducción/metanogénesis). De entre ellos, la palygorskita es más abundante y ubicua en todos los microambientes, por el contrario, la sepiolita y las esmectitas no se detectan en algunos casos. Estos modelos de distribución sugieren que las arcillas autigénicas nucleas y/o crecen mediante distintos mecanismos. No descartándose a priori, la presencia de esmectitas detríticas, precursoras de las autigénicas.

La palygorskita y la sepiolita muestran un amplio rango de composiciones químicas que cubren de manera continua todas las composiciones, entre los extremos puros y las variedades intermedias (palygorskita magnética y sepiolita alumínica) (Suárez y García Romero, 2013). A parte de la diferente proporción de magnesio, que permite distinguir las diferentes variedades, el hierro se incorpora preferentemente en las variedades de palygorskita ideal-magnética y sepiolita alumínica ($y=0-0.6$) en un rango de composiciones determinado ($x= 0.2-0.6$). Las

variedades de palygorskita ideal (Fig. 1) muestran contenidos en hierro muy variables ya que gradan entre ser las más empobrecidas en este elemento ($x=0.1-0.3$) o estar muy enriquecidas ($x=0.6-0.9$). Por otra parte, los análisis llevados a cabo en el MET mediante AEM revelan una composición beidellítica-saponítica para las esmectitas, con una fórmula estructural estándar $(K_{0.18} Ca_{0.11}) (Al_{0.31} Fe_{0.01} Mg_{2.67}) (Si_{3.27} Al_{0.73} O_{10}) (OH)_2 nH_2O$. A parte de las arcillas, solo los carbonatos autigénicos, y de forma muy restringida, incorporan hierro.

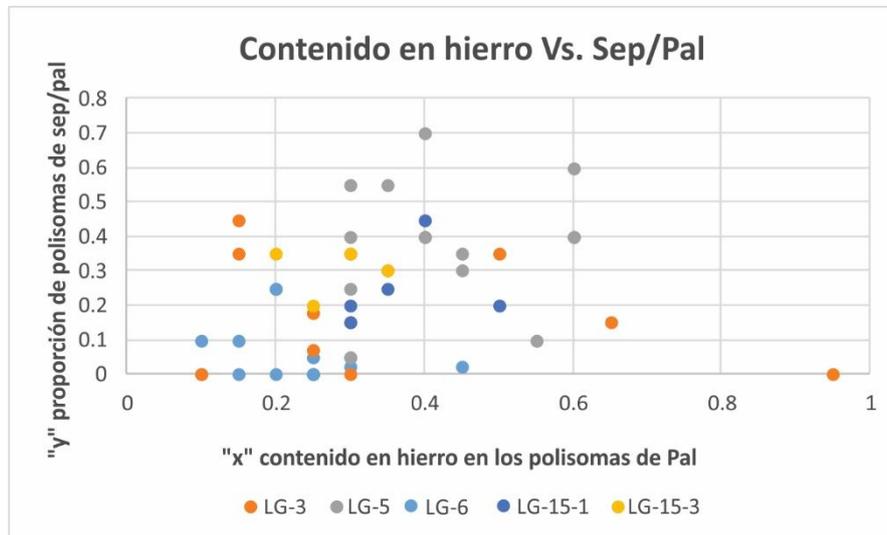


Figura 1. Los valores de “x” se relacionan con el contenido en hierro dentro de los polisomas de palygorskita (Pal) y los valores de “y” con la proporción de los polisomas de sepiolita (Sep) y palygorskita (Suárez y García Romero, 2013).

La principal fuente de hierro proviene de la degradación de las cloritas e illitas, que abundan en estos sedimentos microbianos. El hierro es un nutriente esencial para los microorganismos y su movilidad está directamente influida por el metabolismo de los mismos. Las interacciones microbio-minerales, por tanto, controlan la distribución del hierro en los minerales autigénicos.

Agradecimientos: Agradecemos al Ministerio de Economía y Competitividad la Financiación a través del Proyecto (CGL2015-66455-R). P. del Buey agradece a la UCM el apoyo por su beca predoctoral.

REFERENCIAS

- Cabestrero, O., Sanz-Montero, M.E., 2018. Brine evolution in two inland evaporative environments: influence of microbial mats in mineral precipitation. *Journal of Paleolimnology*, 59(2), 139-157.
- Cabestrero, O., Del Buey, P., Sanz-Montero, M.E., 2018. Biosedimentary and geochemical constraints on the precipitation of mineral crusts in shallow sulfate lakes. *Sedimentary Geology*, 366, 32-46.
- Del Buey, P., Cabestrero, O., Arroyo, X., Sanz-Montero, M.E. 2018. Microbially induced palygorskite-sepiolite authigenesis in modern hypersaline lakes (Central Spain). *Applied Clay Science*, 160, 9-21.
- Sanz-Montero, M.E., Cabestrero, O., Rodríguez Aranda, J.P., 2015. Gypsum microbialites and mat-related structures in shallow evaporitic lakes. *Geological Survey*, 189-190.
- Suárez, M., García-Romero, E., 2013. Sepiolite-Palygorskite: a continuous polysomatic series. *Clays and Clay Minerals*, 61,461-472.

FACILE SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF FLUORESCING HYDROTALCITES

DIETMANN, K. M., RIVES, V.

GIR-QUESCAT, Dpto. Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, Salamanca, 37008,
kdietmann@usal.es

Here we present a fluorescing Mg,Al-Layered Double Hydroxide (LDH) with the hydrotalcite structure which was synthesised via co-precipitation from the corresponding metal nitrate solutions at alkaline pH-value under nitrogen atmosphere (Feitknecht & Gerber, 1942). Samples were aged at 25 °C under constant agitation from 30 min to 24h and with constant bubbling of nitrogen. All synthesised samples were characterised regarding their phase composition, using powder X-Ray diffraction (PXRD), their chemical composition, using Infrared spectroscopy, and particle properties, e.g., specific surface area and particle size distribution. Additionally, thermal analyses coupled with mass spectrometry were carried out to comprehend alterations in samples mass and amount of heat absorbed/evolved over temperature and to detect the gases released during the thermal decomposition of the samples. Ultraviolet–visible spectroscopy was used to compare the excitation energy of the unintercalated fluorescein sodium salt with that of the fluorescing LDH.

PXRD results and infrared spectra confirmed the oriented intercalation of the dianionic form of fluorescein in the interlayer of the Mg,Al-LDH. Results of comparative thermal measurements and UV-vis spectroscopy of the unintercalated fluorescein sodium salt and the fluorescing-LDHs were consistent with those of other dyes, namely, methyl red (Tian et al., 2007) or perylenediimide dye (Chakraborty et al., 2010). Upon intercalation into the LDH the thermostability as well as the photostability of the fluorescent dye were enhanced. The particle size of the fluorescing-LDH could be easily tuned by varying the experimental synthesis conditions and aging time. The easiness and economic synthesis route plus the tuneable particle size anticipate a wide range of applications.

This study is part of a project that has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No 675219.

REFERENCES

Chakraborty, C., Dana, K., Malik, S. (2010). Intercalation of perylenediimide Dye into LDH Cclays: Enhancement of photostability. *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 1996–2004.

- Feitknecht, W., Gerber, M. (1942). Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze III. Über Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd. *Helvetica Chimica Acta*, 25, 131-137.
- Tian, Y., Wang, G., Li, F., Evans, D. (2007). Synthesis and thermo-optical stability of o-methyl red-intercalated Ni-Fe layered double hydroxide material. *Materials Letters*, 61, 1662-1666.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF WATER SOLUBLE CARVACROL PRODRUG-CLAY HYBRIDS

EUSEPI, P.¹, MARINELLI, L.¹, CARAZO, E.², AGUZZI, C.², CACCIATORE, I.¹, DI STEFANO, A.¹,
VISERAS, C.²

¹ Department of Pharmacy, University of Chieti-Pescara. Via dei Vestini, 31, Chieti Scalo, 66100, piera.eusepi@unich.it

² Department of Pharmacy and Pharmaceutical Tecnology, School of Pharmacy, University of Granada. Campus Universitario de Cartuja, Granada, 18071, cviseras@ugr.es

The manipulation of drugs for the production of nanoscale system is finalized to overcome undesirable drug physicochemical properties such as taste and odour, stability and solubility (Stylios, et al., 2005). In addition, nanosystems offer the possibility to modify the rate, time or site of the drug release and prevent or reduce side effects (Aguzzi, et al., 2006). It is widely known the use of pharmaceutical-grade clay minerals to encapsulate drugs such as antibiotics, antifungals, antihypertensives, antiarrhythmics, antiinflammatories, antipsychotics, and anticancers, with technological benefits (Yang, et al., 2016). Drugs molecules are distributed into the nanosized layers formed by repetition of a tetrahedrally coordinated silicate sheet and an octahedrally coordinated magnesium or aluminium hydroxide sheet (Sandri, et al., 2016). In our laboratory new 23 water soluble Carvacrol (CVC) prodrugs (WSCP1-23) were synthesized aimed to deal with the low water solubility of the monoterpenoid. The determination of antimicrobial activity and physicochemical properties, revealed that WSCP1, WSCP2 and WSCP3 were the most active and soluble compounds. Unfortunately, their stability profile measured in gastrointestinal simulated fluids represented the main limitation for future studies.

Aim of this work was the adsorption of WSCP1, WSCP2 and WSCP3 on different clay minerals as a prior step in the development of adequate delivery systems with improved stability properties in physiological conditions. Additionally, a complete characterization of the novel hybrids systems was conducted aimed to get a full description about the nature and degree of WSCP1-3 interaction with minerals clays.

Initially, WSCP1-3 intercalation study on three pharmaceutical-grade clays minerals (Halloysite Nanotubes (HAL) (Sigma Aldrich, Spain); Montmorillonite (VHS) (Veegum® HS, Vanderbilt Minerals, USA); Palygorskyte (PC) (Pharmasorb® Colloidal, BASF, Germany) were performed to select the hybrid systems with most suitable adsorption features into mineral structures. Both HPLC results and thermogravimetric analyses revealed that throughout the tested clay minerals, HAL retained lower amount of drug. Conversely, VHS followed by PC possessed higher loading capacities ranging from 20-25 % for WSCP1- and WSCP3-VHS and 18-20% for WSCP1- and WSCP3-PC hybrids and approximately 45% and 27% for WSCP2-VHS and WSCP2-PC respectively. Additionally, during HAL and VHS adsorption no significative WSCPs hydrolysis was shown, whereas in WSCPs loaded-PC, CVC release was detected. Taking into account both the higher

drug loading values and drugs stability during adsorption process, WSCPs loaded VHS was selected for further studies.

X-ray diffraction patterns of WSCP1-3 loaded-VHS samples evidenced significant changes in comparison with the pristine VHS. The resultant interlayer spaces changed from 12.32 Å in VHS to 17.70 Å in WSCP1-VHS, 18.00 Å in WSCP2-VHS, and 16.40 Å for WSCP3-VHS, clearly suggesting the effective intercalation of drug molecules in the clay mineral interlayer. Fourier transform infrared spectroscopy studies were performed in order to confirm the interaction between WSCPs and mineral clays.

Stability studies in pH 1.2 and 6.8 buffers simulating gastrointestinal fluids before and after WSCP1-3 clay minerals intercalation were carried out to demonstrate the effective enhanced stability of drugs as hybrid systems. Stress studies revealed that WSCP1-3 underwent slower hydrolysis at pH 1.2 with residual difference (RD%) values around 20% for all compounds after 48 h of kinetics. In contrast, the highest degradation rate was obtained at pH 6.8 because total hydrolysis was achieved after 2 h, 24 h, and 48 h of incubation respectively for WSCP2, WSCP1, and WSCP3. After adsorption into clay minerals, a higher stability of WSCPs was achieved specially at pH 6.8 phosphate buffer because the CVC release was delayed over time.

Release studies were carried out (pH 1.2 and 6.8 buffers) to clarify the release behaviours of WSCP1-3 alone and when loaded onto clay minerals. The percentage of drug released increased quickly in the first hour of the experiments until reaching a plateau phase in which the percentage of WSCPs in the buffer media remained constant for 8 h.

In conclusion, adsorption of CVC derivatives onto pharmaceutical-grade clay minerals was successfully executed, especially on VHS. In addition, WSCPs stability in physiological conditions was improved due to the intercalation of WSCP1-3 into VHS interlayers which protected the drugs from hydrolysis in gastrointestinal simulated fluids.

REFERENCES

- Aguzzi, C., Cerezo, P., Viseras, C., Caramella, C. 2007. Use of clays as drug delivery systems: possibilities and limitations. *Applied Clay Science*, 36, 22-36.
- Sandri, G., Bonferoni, M.C., Rossi, S., Ferrari, F., Aguzzi, C., Viseras, C., Caramella, C. 2016. Clay minerals for tissue regeneration, repair, and engineering. Chapter 19 in: *Wound Healing Biomaterials*. Magnus y Agren Editores. Woodhead Publishing.
- Stylios, G.K., Giannoudis, P.V., Wan, T. 2005. Applications of nanotechnologies in medical practice. *Injury*, 36, 6-13.
- Yang, J.H., Lee, J.H., Ryu, H.J., Elzatahry, A.A., Alothman, Z.A., Choy, J.H. 2016. Drug-clay nanohybrids as sustained delivery systems. *Applied Clay Science*, 130, 20-32.

SMECTITE TRANSFORMATIONS UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS: FROM REAL SCALE TESTS TO NATURAL ANALOGUES

FERNÁNDEZ, A.M., PELAYO, M., REY, J.J., ROBREDO, L.M., MELÓN, A.,
SANCHEZ-LEDESMA, D.M. PÉREZ DEL VILLAR, L.

CIEMAT. Avda./ Complutense 40, 28040 Madrid (SPAIN), anamaria.fernandez@ciemat.es

Bentonites are an essential component of a multi-barrier system securing the long-term safety of the final disposal of nuclear wastes. Therefore, an important issue for performance assessment is to demonstrate the long-term preservation of the bentonite properties over the long term. The dismantling of the second part of the FEBEX *in situ* test provided the opportunity to quantify the modifications of the bentonite after iron and Ca-Mg-bentonite interactions and heat (100°C) at real conditions of a HLW repository system after 18 years of experiment (Fernández et al., 2017). These modifications were compared with those observed in bentonite samples obtained from the Murrón de Mateo bentonite deposit (Spain). This deposit can be considered as a natural analogue of the bentonite barrier behaviour because it was intruded by a rhyodacitic volcanic dome that induced a metasomatic process by means of hydrothermal Fe-Mg-rich fluids (Pelayo et al., 2018).

Chemical and mineralogical investigations of the FEBEX *in situ* test confirmed those reactions identified in previous up- and large-scale tests: Fe-corrosion, Mg-accumulation, cation exchange, and dissolution/precipitation, which were observed by different techniques: XRD, FTIR, TG-DSC, SEM and HRTEM.

Despite saturation of the FEBEX bentonite (a dioctahedral cis-vacant Ca-Mg-montmorillonite) was not reached, the highest salinity values were detected at the liner/Heater#2 contact, together with the precipitation of carbonates and an increase of Ca/Mg at interlayer sites, Na being depleted. These processes indicate ion advective-diffusive transport during the saturation process towards the heater. At the bentonite-heater interface, Fe(II) was involved in the bentonite-water interactions after oxygen consumption and anoxic corrosion. In addition, significant Mg accumulation was observed at the very contact to the liner/Heater#2, which is related with the presence of saponite (trioctahedral Mg-smectite), brucite, a Fe-rich chlorite, and a modification in the dehydroxylation temperature of the smectite (Table 1). The entrance of Mg²⁺ to octahedral sites was enhanced by the Fe oxidation close to liner/Heater#2 interface, a process that provoked the deprotonation of smectite, increasing the layer charge. This layer charge was compensated by the migration of Al³⁺ into tetrahedral sheets, an increase in interlayer cations (Fe²⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺ for Na⁺) and, finally, the migration of Fe²⁺ and Mg²⁺ to octahedral sites.

The rearrangements in crystal lattice structure due to Mg²⁺ adsorption at octahedral sites and the migration of Al³⁺ into tetrahedral sheets, produced order-disorder phenomena, regardless of the Fe content. High-charge interstratified clay minerals with a cis-trans vacant configuration were formed due to the segregation and spatial clustering of Mg²⁺ ions. Thus, both a solid-state transformation, producing high-charge bi-substituted layers similar to vermiculite ones; as well as dissolution-precipitation transformation, with the crystallization of a Mg-phase (saponite, brucite and chlorite), seems to be inferred. Due to an increase in potassium content is observed neither in the solid phase or pore water solutions, a further transformation of the high-charge smectite to illite (illitization) is not expected or it will be insignificant (Fernández et al., 2017).

Samples	FEBEX Ref.	BB-47-9	BMS-47-2 mont.	RV-42 Green	Liner Red (BBIL-42) Nontronite	Heater Black BSH	P. Black (BB) Fe-rich Chlorite
Al(VI)-Fe(VI) ^(*)	Al-cis-vacant	cis-trans vacant	cis-trans vacant	cis-trans	Al,Fe-cis-vacant	cis-trans vacant	--
Si/Al(IV)	83	20-36	16	21	4	15	3
Mg _{tot} +Fe/Al (VI)	0.49	0.31-0.48	0.48	0.78	1.83	0.32	2.52
Mg _{tot} /Al (VI)	0.35	0.19-0.38	0.38	0.62	0.31	0.32	0.13
Dehydroxylation temperature	648 °C	598 °C 648 °C	536 °C 658 °C	528 °C 650 °C	652 °C	547 °C 648 °C	588 °C
Saponite	--	?	√	√	--	√	--
Brucite	--	--	--	√	--	√	--
vMgFe-OH	--	--	--	--	√	√	√
% Fe(II)	0.15 (7%)	n.d.	0.03 (1%)	0.48 (21%)	0.13 (6%)	0.27 (12%)	100%

Table 1: Structural characteristics detected in the samples at contact with the liner/Heater#2 and in the bentonite protrusions.

A similar behaviour was observed in the Al-smectites from the Morrón de Mateo bentonite deposit, which were transformed into Fe-rich montmorillonites, beidellites and smectites with an intermediate composition between beidellite and saponite as consequence of temperature and a supply of Fe-Mg rich solutions (Pelayo et al., 2018). In these altered smectites, a double dehydroxylation peak was also observed as detected in the FEBEX samples, indicating the high Fe content and the Al³⁺ by Si⁴⁺ substitutions at tetrahedral sites, i.e., the beidellitic character (Figure 1). Even in some samples saponite was detected. Furthermore, the activation energy of dehydroxylation from altered samples was found lower than that of the reference samples.

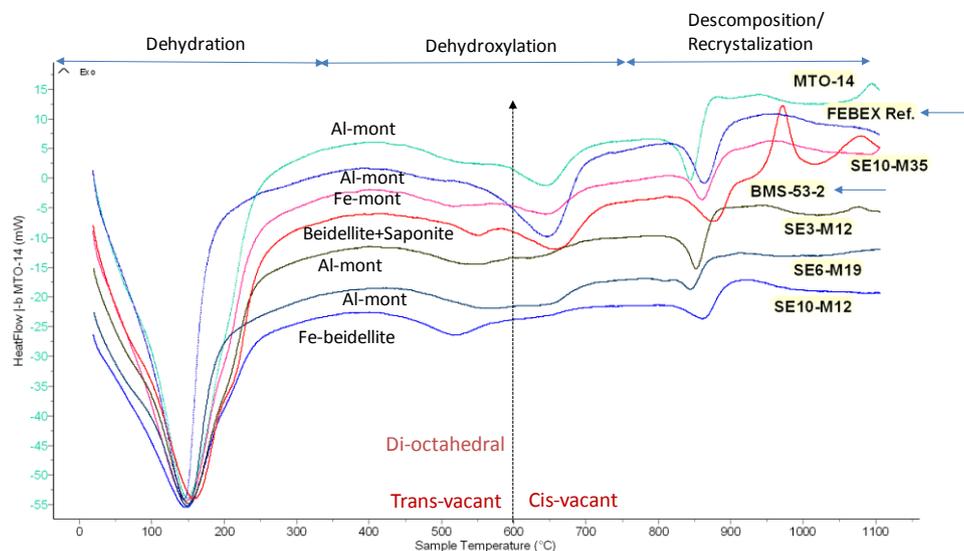


Figure 1: DSC curves of bentonites from the FEBEX *in situ* test and Morrón de Mateo.

REFERENCES

- Fernández, A.M., Sánchez-Ledesma, D.M., Melón, A., Robredo, L.M., Rey, J.J. Labajo, M., Clavero, M.A., Fernández, S., González, A.E., 2017. Thermo-hydro-chemical (THC) behaviour of a Spanish bentonite after dismantling of the FEBEX *in situ* test at the Grimsel Test Site. Nagra Report NTB 16-25.
- Pelayo, M., Marco, J.F., Fernández, A.M., Vergara, L., Melón, A., Pérez del Villar, L., 2018. Infrared and Mössbauer spectroscopy of Fe-rich smectites from Morrón de Mateo bentonite deposit (Spain). Clay Minerals, in press.

COMPOSITOS SEPIOLITA/XPS PARA LA PRODUCCIÓN DE ENVASES ALIMENTARIOS

FERNÁNDEZ-BARRANCO, C.¹, ESTEBAN, A.², SACRISTÁN, M.², YEBRA-RODRÍGUEZ, A.³

¹ BANDESUR ALCALÁ S.A., Pol. Ind. El Chaparral s/n, Santa Ana (Alcalá la Real, Jaén), 23692, cristina@bandesur.com

² TOLSA S.A., Crta. Madrid a Rivas Jarama 35, Madrid, 28031, msacristan@tolsa.com

³ Dpto. Geología y CEACTierra, Universidad de Jaén, Campus Las Lagunillas s/n, Jaén, 23071, ayebra@ujaen.es

Las espumas poliméricas son materiales porosos formados por la inclusión de un material gaseoso en una matriz densa de polímero. La interesante combinación de propiedades técnicas unida a su baja densidad hace que este tipo de materiales haya sido ampliamente utilizado en distintas industrias (Bureiko et al., 2015, Martínez-Pérez et al., 2006). De entre ellos, el poliestireno extruido (XPS) muestra propiedades adecuadas para su uso en embalajes en general (por la facilidad de conformado de las piezas, su excelente capacidad de absorber energía de impacto y su baja densidad aparente) y en envases alimentarios en particular. La espuma de XPS se obtiene al combinar la acción de un agente nucleante y un agente espumante, a altas temperaturas y presiones en una extrusora tipo tándem, obteniéndose tantas celdas como núcleos se formen. El número y morfología de celdas presentes determina en gran medida las propiedades técnicas del material. Por ejemplo, para los mismos valores de densidad de una espuma, la conductividad térmica (transferencia de calor) es mayor cuando aumenta el tamaño de las celdas (Almanza et al., 2004); es decir, las espumas tendrán mayor capacidad de aislamiento cuanto menor sea el tamaño de las celdas.

La presencia de agentes nucleantes reduce la energía libre de nucleación, lo que produce una mayor densidad de celdas, pero de menor tamaño. Para conseguir este efecto se han utilizado diferentes tipos de nanopartículas, como montmorillonita (Lee et al., 2005) o nanotubos de carbono (Zeng et al., 2010). En este trabajo se ha evaluado el uso de sepiolita (Clay MB XPS, ADINS, TOLSA, S.A.) como agente nucleante en la fabricación de espumas de XPS (Sep/XPS) para producir envases para la industria alimentaria. Los resultados se han comparado con los de espumas fabricadas con talco (Granic 2281, GRC GROUP) (Talco/XPS). Se han obtenido láminas de XPS a partir de poliestireno virgen (general purpose polystyrene, GPPS) en una extrusora tipo tándem, con una densidad de 200 g/m², utilizando para ello una dosificación del 1% en peso de agente nucleante. El espesor de la lámina extruida es de 3.5 mm. A la salida de la extrusora, el material se orienta tanto en MD (machine direction) como en TD (transversal direction). A partir de las láminas se termoconformaron envases alimentarios. Las propiedades mecánicas de los envases de espuma han sido obtenidas en un dinamómetro digital MTC - 100/500 (L), mediante ensayos de compresión en los dos ejes de los envases: MD (correspondiente al eje más largo del envase y coincidente con MD en extrusión) y TD (correspondiente al eje más corto, también TD en extrusión). La morfología de las celdas ha sido estudiada mediante microscopía óptica

(microscopio LEICA DMRM) y microscopía electrónica de barrido (Phenom™ G2 pro SEM 5 Kv, Eindhoven, Holanda).

Las propiedades mecánicas de las espumas (y por lo tanto de los envases obtenidos mediante termoconformado) muestran que, en todos los casos, es necesaria la aplicación de fuerzas mayores en los envases fabricados con Sep/XPS para producir la misma deformación. Es decir, la sepiolita utilizada como agente nucleante confiere mayor resistencia a las espumas estudiadas. Ninguna de las muestras (fabricadas con sepiolita o con talco) pierde flexibilidad, ya que todos los envases analizados se deforman completamente durante el ensayo, pero sin llegar a romper. El análisis del porcentaje de celda abierta (open cell, OC) evidencia que no hay diferencia significativa en este parámetro (valor medio de 10%). De acuerdo con este resultado, el análisis de microscopía óptica y electrónica confirma que los rangos de tamaño (250-300 μm) y densidad son similares en espumas nucleadas con sepiolita y con talco, y que además no se aprecian celdas rotas o colapsadas. Sin embargo, las muestras fabricadas con Talco/XPS presentan mayor número de *struts* (zonas de acumulación del polímero por la unión de varias celdas). Además, en las muestras de Sep/XPS se observa un crecimiento preferencial de celdas en la dirección TD, ya que las celdas aparecen más orientadas que en la dirección MD.

REFERENCIAS

- Almanza, O., Rodríguez-Pérez, M.A., De Saja, J.A. 2004. Measurement of the thermal diffusivity and specific heat capacity of polyethylene foams using the transient plane source technique. *Polymer International*, 53, 2038-2044.
- Bureiko, A., Trybala, A., Kovalchuk, N., Starov, V. 2015. Current applications of foams formed from mixed surfactant–polymer solutions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 222, 670-677.
- Lee, L.J., Zeng, C., Cao, X., Han, X., Shen, J., Xu, G. 2005. Polymer nanocomposite foams. *Composites Science and Technology*, 65, 2344-2363.
- Martinez-Perez, C.A., Garcia-Casillas, P.E., Romero, P., Juárez, C., Martinez-Villafane, C.A., Moller, A.D., Romero-García, J. 2006. Porous biodegradable polyurethane scaffolds prepared by thermally induced phase separation. *Journal of Advanced Materials*, 1, 5-11.
- Zeng, C., Hossieny, N., Zhang, C., Wang, B. 2010. Synthesis and processing of PMMA carbon nanotube nanocomposite foams. *Polymer*, 51, 655-664.

ESTUDIO DE EFECTIVIDAD DE UN GEOFILTRO BASADO EN ESTEVENSITA PARA LA RETENCIÓN DE TETRACICLINA EN AGUA

FERNÁNDEZ, R., RUIZ, A.I., GARCÍA-DELGADO, C., GONZÁLEZ-SANTAMARÍA, D., YUNTA, F.,
EYMAR, E., CUEVAS, J.

Universidad Autónoma de Madrid, Campus de Cantoblanco, Madrid, 28049,
raul.fernandez@uam.es; anai.ruiz@uam.es; carlos.garcia@irnasa.csic.es;
daniel.g.santamaria@uam.es; felipe.yunta@uam.es; enrique.eymar@uam.es;
jaime.cuevas@uam.es

La tetraciclina es un antibiótico común, considerado como un contaminante emergente debido a su presencia tanto en aguas naturales como residuales. Los efectos adversos de los antibióticos en ecosistemas acuáticos radican en la evolución genética microbiana para adquirir resistencia ante los antibióticos, reduciendo así su potencial terapéutico.

Las concentraciones de tetraciclina determinadas en efluentes de aguas residuales han ido aumentando en los últimos años con mayor incidencia en zonas urbanas y ganaderas, y habitual encontrar rangos en el orden de $\mu\text{g/L}$ y hasta mg/L en sitios muy contaminados. Los tratamientos convencionales para la depuración de aguas residuales no son capaces de biodegradar la tetraciclina de forma efectiva y entre el 50-80% de esta molécula orgánica sale de las depuradoras sin sufrir modificaciones químicas. El presente trabajo evalúa la capacidad de adsorción de una mezcla de arena-estevensita, utilizada en un diseño experimental como geofiltro para la retención de este contaminante en efluentes acuosos.

La adsorción de tetraciclina en distintos materiales (carbón activo, nanotubos, arcillas) normalmente es menor al aumentar el pH en el rango de 2 a 9. Sin embargo, la estevensita utilizada en este trabajo, una arcilla distribuida por Tolsa S.A. con nombre comercial Minclear 100, presenta mayor adsorción al aumentar el pH en el rango de 2 a 8. Este es un aspecto muy favorable debido a que las aguas contaminadas con tetraciclina normalmente presentan un pH entre 6 y 8.

Se realizó por triplicado un ensayo de transporte en columna preparando una mezcla de arena-estevensita en relación de masa 10:1 y rellenando la columna con arena y filtros de teflón, geotextil y polipropileno para generar un medio poroso manteniendo confinada la estevensita. Se hizo pasar a través de la columna mediante una bomba de inyección una disolución de tetraciclina de 1 g/L en NaNO_3 0.1 M a pH 7, a un ritmo constante de 2 mL/minutos. Los efluentes se recogieron en jeringuillas y se calculó el volumen acumulado pesando las jeringuillas en una balanza y asumiendo una densidad de la disolución de 1 g/mL. La concentración de tetraciclina recogida en cada jeringuilla (aproximadamente 5 mL) se filtró con un filtro de 0.45 μm , se diluyó cuando fue necesario y se determinó mediante sus valores de absorbancia en un espectrofotómetro a 254 nm, realizando previamente una recta de calibración.

La concentración relativa de tetraciclina (C_i/C_0) en el efluente aumenta al aumentar el volumen infiltrado y alcanza un valor estable en torno a 0.6 después de aproximadamente 200-250 volúmenes de poro cuando el número de moléculas de tetraciclina supera ya la capacidad de intercambio catiónico de la estevensita (Figura 1). El intercambio catiónico en la interlámina de esmectitas se considera el mecanismo dominante para adsorber la tetraciclina según estudios precedentes, sin embargo, la estevensita presenta mucha mayor capacidad de adsorción por lo que se hace necesaria una caracterización estructural de la arcilla que nos permita comprender en detalle el mecanismo de adsorción.

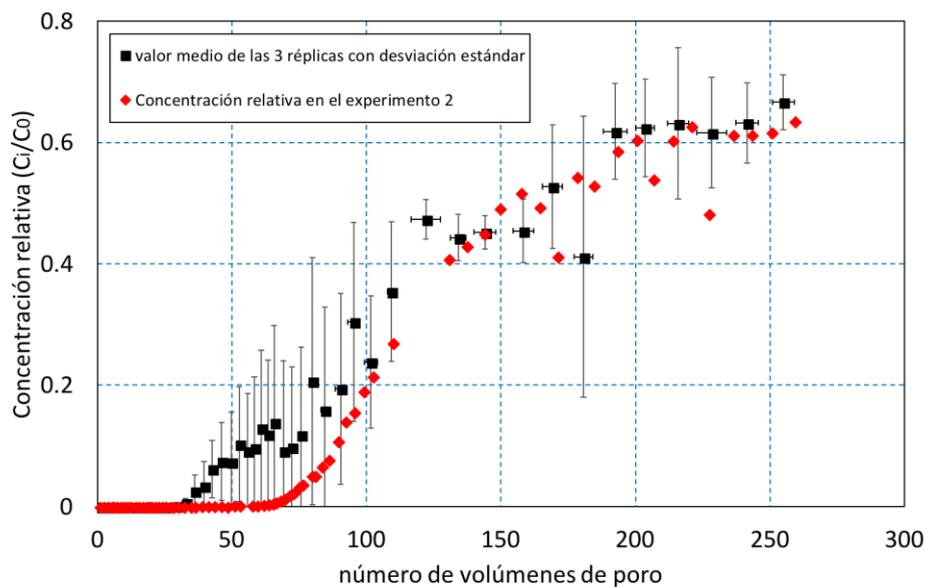


Figura 1: Evolución de la concentración relativa en función del volumen de poro.

La caracterización mineralógica por difracción de rayos X en agregados orientados presenta una pérdida de la reflexión (001) a 15 Å que corresponde con el espacio ocupado por cationes divalentes en la interlámina, sugiriendo una posible exfoliación de las láminas de esmectita. Sin embargo, la capacidad de intercambio catiónico permanece prácticamente constante antes y después del experimento en 62 ± 6 cmol(+)/kg.

Adicionalmente, se realizó un ensayo de desorción haciendo pasar una disolución de $Mg(NO_3)_2$ 0.5 M a pH 2 en una columna en la que previamente se había utilizado para adsorber tetraciclina. El experimento demostró mucha facilidad para liberar la tetraciclina adsorbida.

A falta de una caracterización estructural más detallada, los resultados presentan una óptima capacidad de adsorción/desorción mediante el sistema de retención propuesto. El geofiltro podría ser utilizado en efluentes contaminados para la retención de tetraciclina y regenerado mediante ciclos de desorción aumentando su vida útil y recuperando la tetraciclina adsorbida.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y competitividad a través del proyecto AGL2016-78490-R.

CRISTALOQUÍMICA DE LA GLAUCONITA DE LOS SEDIMENTOS MIOCÉNICOS DEL MARGEN OCCIDENTAL DE LA CUENCA DEL GUADALQUIVIR

FERNÁNDEZ-LANDERO, S.¹, FERNÁNDEZ-CALIANI, J.C.², MUÑIZ, F.³

¹ Facultad CC. Experimentales, Universidad de Huelva, 21071- Huelva, sandra.landero@alu.uhu.es

² Facultad CC. Experimentales, Universidad de Huelva, 21071- Huelva, caliani@uhu.es

³ Facultad de Química, Universidad de Sevilla, 41012-Sevilla, fmuniz@us.es

La sucesión estratigráfica del Neógeno superior en el extremo noroccidental de la Cuenca del Guadalquivir (sector Lepe-Ayamonte, Huelva) presenta un horizonte de arenas verdes glauconíticas, datado como Tortoniense superior (Galán et al., 1995). Con este trabajo se pretende contribuir al conocimiento del proceso de glauconitización mediante un estudio cristalquímico basado en análisis puntuales por microsonda de electrones, sobre concentrados de glauconita separada por métodos granulométricos y magnéticos.

En los sedimentos estudiados, la glauconita está acompañada por cuarzo, feldespatos, minerales de la arcilla (esmectita, illita y caolinita) y fases accesorias, tales como ilmenita, rutilo, hematites y jarosita. La glauconita aparece reemplazando foraminíferos bentónicos y planctónicos, restos de equinodermos y de briozoos, fragmentos subsféricos u ovoidales atribuidos a pellets fecales, y algunos clastos abiogénicos. Así mismo, existen diseminaciones de glauconita en los moldes de algunos icnofósiles (*Thalassinoides*, *Teichichnus*, *Spongeliomorpha*) de un nivel limo-arenoso intensamente bioturbado, infrayacente al horizonte glauconítico.

El esqueleto de los foraminíferos glauconitizados presenta una composición media de Fe₂O_{3(t)} (29,11%), MgO (4,11%) y K₂O (7,20%) mayor que el relleno de las cámaras (25,67%, 2,99% y 5,17%, respectivamente), mientras que su contenido medio de Al₂O₃ es algo inferior (6,06% frente a 7,68%). Los pellets de glauconita se caracterizan por una alta concentración media de K₂O (7,97%), con proporciones de Fe₂O_{3(t)} y MgO similares a las paredes y septos de los foraminíferos. La fórmula estructural de la glauconita varía en función del sustrato considerado (Tabla 1), e incluso se aprecia una acusada variación composicional según el dominio (cámara o septo) de los bioclastos.

Sustrato	Fase	Fórmula estructural
Pellets fecales	Glauconita	$(K_{0,74}Na_{0,01}Ca_{0,01})_{0,76}(Fe^{3+}_{1,57}Mg_{0,47})_{2,04}(Si_{3,53}Al_{0,39}Fe^{3+}_{0,08})_4O_{10}(OH)_2$
Foraminíferos (septos)	Glauconita	$(K_{0,68}Na_{0,01}Ca_{0,02})_{0,71}(Fe^{3+}_{1,59}Al_{0,06}Mg_{0,45})_{2,10}(Si_{3,51}Al_{0,46}Fe^{3+}_{0,03})_4O_{10}(OH)_2$
Foraminíferos (cámaras)	Esmectita	$(K_{0,54}Na_{0,01}Ca_{0,02})_{0,57}(Fe^{3+}_{1,47}Al_{0,34}Mg_{0,41})_{2,23}(Si_{3,57}Al_{0,43})_4O_{10}(OH)_2$

Tabla 1: Fórmula estructural promedio de las fases implicadas en el proceso de glauconitización. Hierro total expresado como Fe (III).

La carga laminar neta de la glauconita pelletal (entre 0,67 y 0,82 pfu) y de los septos de los foraminíferos (0,61-0,78 pfu) es indicativa de un elevado grado de madurez, lo cual refleja un largo período de residencia en el fondo marino antes de su enterramiento. En cambio, el relleno las cámaras es más deficiente en cationes interlaminares (carga laminar media 0,57 pfu), y en algunos casos podría tratarse de una esmectita rica en Fe, poco evolucionada, o una fase interestratificada (Fig. 1). Así pues, la formación autigénica de glauconita y su estado de maduración no sólo está controlado por las condiciones del medio deposicional sino también por la naturaleza del sustrato.

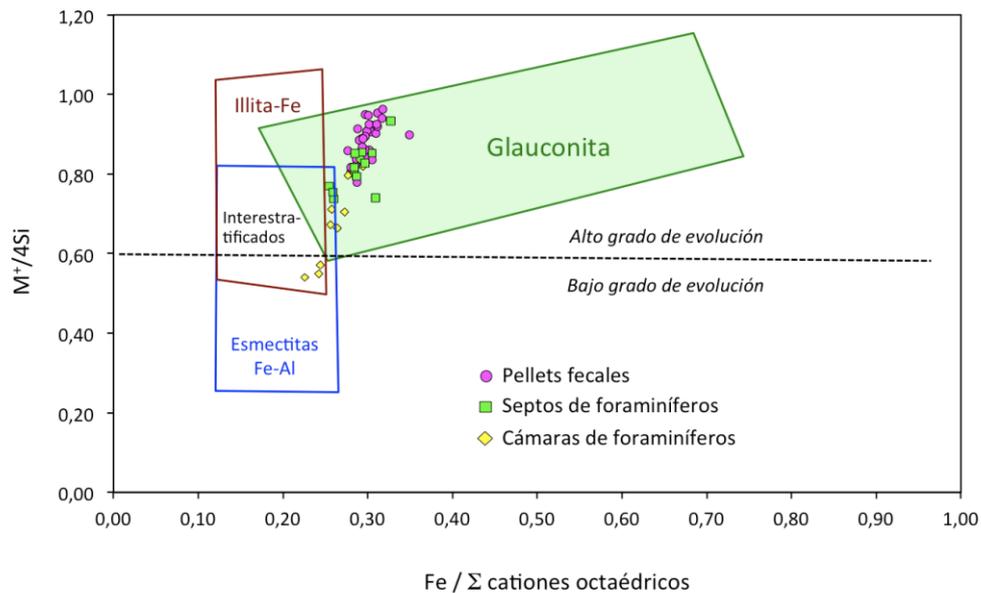


Figura 1: Proyección de la composición de los granos analizados en un diagrama $M^+/4Si$ vs suma de cationes octaédricos, modificado de Meunier y El Albani (2007) (M^+ = carga interlaminares).

La edad de la glauconita coincide con un período de intensa oxidación de las masas de pirita aflorantes en el zócalo paleozoico (Velasco et al., 2013), que debió aportar un importante flujo de hierro a la cuenca sedimentaria, favoreciendo así el proceso de glauconitización.

Finalmente, algunos granos de glauconita presentan evidencias cristaloquímicas de haber sufrido procesos deposicionales que alteraron su composición original, como una disminución de Fe y K (glauconitización inversa) en los bordes de granos y en los márgenes de las fracturas, o bien un apreciable enriquecimiento de Fe (III) en la glauconita pelletal del relleno de algunas estructuras de bioturbación ferruginizadas.

REFERENCIAS

- Galán, E., González, I., Mayoral, E., y Muñiz, F. (1995). Contribution of clay mineralogy to the paleoenvironmental interpretation of Upper Miocene detrital sediments. Southwestern of the Iberian Peninsula. Euroclay'95. Leuven, Book of Abstracts, p. 311-312.
- Meunier, A. y El Albani, A. (2007). The glauconite/Fe-illite/Fe-smectite problem: a critical review. Terra Nova, 19, 95-104.
- Velasco, F., Herrero, J.M., Suárez, S., Yusta, I., Álvaro, A., y Tornos, F. (2013). Supergene features and evolution of gossans capping massive sulphide deposits in the Iberian Pyrite Belt. Ore Geology Reviews, 53, 181-203.

ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO VNIR - SWIR DE MUESTRAS POLIMINERÁLICAS

GARCÍA-RIVAS, J.^{1,2}, SUÁREZ, M.¹, GARCÍA-ROMERO, E.^{2,3}

¹ Departamento de Geología, Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced s/n, Salamanca, 37008. javiergr_89@usal.es; msuarez@usal.es.

² Instituto de Geociencias (IGEO), Universidad Complutense de Madrid – Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Avd. José Antonio Nováis s/n, Madrid, 28040.

³ Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad Complutense de Madrid. Avd. José Antonio Nováis s/n, Madrid, 28040. [mromero@geo.ucm.es](mailto:romero@geo.ucm.es).

La espectroscopía infrarroja en el rango visible – infrarrojo cercano – infrarrojo de onda corta (VNIR – SWIR) es una técnica instrumental de gran utilidad para llevar a cabo una rápida caracterización de muestras que está adquiriendo una mayor importancia en tiempos recientes. Esta técnica se puede realizar *in situ* en el campo a través de la utilización de espectrorradiómetros de campo permitiendo la obtención de un gran volumen de datos en un periodo de tiempo corto en comparación con el tiempo requerido para la obtención de muestras y su posterior estudio en el laboratorio. Así mismo, también se pueden obtener datos de espectroscopía VNIR – SWIR gracias a imágenes hiperespectrales obtenidas mediante teledetección, facilitando aún más el estudio de zonas de difícil acceso o pertenecientes a cuerpos extraterrestres.

Sin embargo, esta técnica presenta un problema. En el rango VNIR – SWIR se observan principalmente las vibraciones de los grupos OH⁻, concentradas en el rango comprendido entre 1400 y 1800 nm, así como vibraciones y combinaciones de vibraciones del H₂O, las cuales se localizan entre 1900 y 2300 nm. Los rasgos de absorción originados por estas vibraciones son característicos de diversos minerales, tales como son los filosilicatos, el yeso y los carbonatos (Gaffey, 1986; Cloutis *et al.*, 2006; Bishop *et al.*, 2008), que pueden solapar sus rasgos de absorción, impidiendo identificar el origen de estos cuando dichos minerales se encuentran en la misma muestra como una mezcla mineral compleja. Es por esto mismo por lo que el estudio y mejor comprensión de muestras poliminerálicas a través de esta técnica es de tan gran importancia.

En este trabajo se han estudiado muestras provenientes de suelos de las proximidades de Esquivias (Toledo), cuya mineralogía está formada por minerales de neoformación y detríticos. La mineralogía de las muestras fue estudiada mediante difracción de rayos-X (DRX) con un difractómetro Siemens D-500, siguiendo la metodología clásica de estudio de las arcillas. Los difractogramas de rayos X se utilizaron para llevar a cabo una semicuantificación mediante el método de los poderes reflectantes. Los espectros VNIR – SWIR se obtuvieron utilizando un espectrorradiómetro ASD FieldSpec 4 Standard-Res. El tratamiento y extracción de los espectros se realizó mediante el uso del software ViewSpecPro. El tratamiento estadístico se realizó utilizando el software SPSS.

Mediante DRX, se identificaron los minerales que las componen: calcita, caolinita, cuarzo, dolomita, esmectita, feldespato potásico, illita, plagioclasa y yeso, así como trazas de clorita.

La fracción molida utilizada para la caracterización mediante DRX se utilizó para la obtención de los espectros VNIR – SWIR, en aras de poder realizar una comparativa directa entre los mismos y los resultados de la semicuantificación. Los espectros permiten comprobar lo descrito previamente, es decir, el solapamiento de los rasgos de absorción característicos de los minerales que componen las muestras. Esto llevó a la realización de la segunda derivada de los espectros, ya que dicho procedimiento permite separar bandas de absorción muy próximas entre sí, así como aquellas que presentan una intensidad mínima. Las intensidades relativas de la segunda derivada, que establece una base de los espectros respecto a $Y = 0$, se utilizaron para realizar una matriz de correlación con el contenido mineral obtenido mediante la semicuantificación de DRX.

El yeso se correlaciona significativamente con los rasgos de absorción localizados a 1445, 1485, 1535, 1746, 1945, 1975, 1990, 2065, 2170, 2217 y 2265 nm, de acuerdo a múltiples referencias bibliográficas. Los dos carbonatos identificados (calcita y dolomita) se correlacionan significativamente con las bandas de absorción localizadas a 1470, 1905 y 2341 nm, mientras que la calcita se correlaciona también con la banda de absorción localizada a 2217 nm, debido a la presencia de arcillas mezcladas con dicho mineral. Las arcillas presentan dos tendencias de correlaciones diferentes: la esmectita, por un lado, presenta correlaciones significativas con las mismas bandas de absorción que los carbonatos (1470, 1905 y 2341 nm), así como con la banda de absorción localizada a 1413 nm. El resto de los filosilicatos (caolinita e illita), presentan correlaciones significativas con los rasgos de absorción localizados a 1390, 2108, 2202, 2255 y 2295 nm; el origen de estos rasgos aparece referido en la bibliografía excepto el localizado a 2108 nm. Finalmente, la plagioclasa presenta un grado de correlación significativo con las bandas de absorción localizadas a 1390 y 2308 nm, debido a procesos de alteración que ha sufrido este mineral, transformándose en arcillas (Clark *et al.*, 2007).

AGRADECIMIENTOS

El trabajo ha sido financiado por el proyecto CGL2016-77005-R del MINECO. Javier García-Rivas quiere agradecer el contrato predoctoral BES-2013-065092 del MINECO.

REFERENCIAS

- Bishop, J.L., Lane, M.D., Dyar, M.D., Brown, A.J. (2008). Reflectance and emission spectroscopy study of four groups of phyllosilicates: smectites, kaolinite-serpentine, chlorites and micas. *Clay Minerals*, 43, 35–54.
- Clark, R.N., Swayze, G.A., Wise, R.A., Livo, K.E., Hoefen, T.M., Kokaly, R.F., Sutley, S.J. (2007). USGS Digital Spectral Library splib06a, Data Series 231. US Geological Survey.
- Cloutis, E.A., Hawthorne, F.C., Mertzman, S.A., Krenn, K., Craig, M.A., Marcino, D., Methot, M., Strong, J., Mustard, J.F., Blaney, D.L., Bell III, J.F., Vilas, F. (2006). Detection and discrimination of sulfate minerals using reflectance spectroscopy. *Icarus*, 184, 121–157.
- Gaffey, S.J. (1986). Spectral reflectance of carbonate minerals in the visible and near infrared (0.35-2.55 microns): calcite, aragonite, and dolomite. *American Mineralogist*, 71, 151–162.

MATERIALES HÍBRIDOS BASADOS EN ARCILLAS PARA LA LIBERACIÓN CONTROLADA DE FÁRMACOS NEUROPROTECTORES

GARCIA-VÁZQUEZ, R.¹, DARDER, M.^{1*}, DE LOS RÍOS, C.², GARCÍA-FRUTOS, E. M.¹

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

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

La enfermedad de Alzheimer (EA) es una enfermedad neurodegenerativa relacionada con el envejecimiento, que en la actualidad no tiene cura. Se trata de una enfermedad multifactorial, es decir, muchos procesos patológicos se desencadenan produciendo un daño neuronal. Por ello, uno de los objetivos es encontrar fármacos que presenten actividad multidiana, como la nueva familia de compuestos derivados del 7-azaindol sintetizados por el grupo de De los Ríos (Lajarin-Cuesta, et al., 2018). Esta familia ha mostrado un interesante perfil neuroprotector en varios modelos in vitro de neurodegeneración. Con el fin de facilitar su administración oral y proporcionar una liberación controlada de los mismos, en este trabajo se describe la preparación de materiales híbridos mediante ensamblaje de estos nuevos fármacos neuroprotectores y dos arcillas de diferente morfología. Para encapsular estos compuestos se han empleado la arcilla laminar montmorillonita (MMT, obtenida como Cloisita®Na de Southern Clay Products con CCC de 93 mEq/100 g) y la arcilla tubular halloysita (HNT, obtenida de Imerys Tableware, NZCC Halloysite Premium), ya que han demostrado ser buenos materiales para su uso en farmacología en la liberación controlada de fármacos (Leporatti, 2017; Lvov, et al., 2016; Park, et al., 2008; Rebitski, et al., 2018; Viseras, et al., 2010). De entre la familia de fármacos neuroprotectores, se han estudiado en este trabajo los derivados del 7-azaindol con diferente sustitución en la posición 5. Para la evaluación de la intercalación del fármaco en la arcilla se hicieron estudios de caracterización del híbrido por difracción de rayos X, análisis térmico, espectroscopía infrarroja y análisis químico elemental.

Estos fármacos neuroprotectores, que se presentan en forma de sal catiónica, se intercalan adecuadamente en la MMT a través de un mecanismo de intercambio catiónico (Figura 1), tal como confirman los patrones de DRX de los materiales híbridos preparados. Los difractogramas muestran claramente un cambio en la posición del pico más intenso, atribuido al plano de reflexión (001), hacia ángulos más bajos de 2θ . El espaciado basal de 1,20 nm en la MMT inicial aumenta hasta valores de alrededor de 1,9-2,0 nm en los híbridos, según el fármaco intercalado, y no se observan picos adicionales relacionados con la presencia de un gran exceso de compuesto orgánico cristalino en la superficie externa de la arcilla. Los híbridos basados en MMT presentan una cantidad de fármaco de alrededor de 130 mEq por 100 g de montmorillonita, es decir, un poco más elevada que la capacidad de cambio catiónico (CCC) de la arcilla, pudiendo quedarse una pequeña parte del fármaco asociado a la superficie externa de la MMT. En cuanto a los híbridos basados en HNT, la cantidad de fármaco absorbido es mayor cuanto menor es la proporción de HNT con respecto a fármaco, llegando a una

absorción del 10 % de fármaco por cada 100 g de halloysita. Comparando la termogravimetría de los materiales híbridos y de los fármacos, se observa que cuando los fármacos se encuentran intercalados entre las láminas de la MMT aumenta su estabilidad térmica.

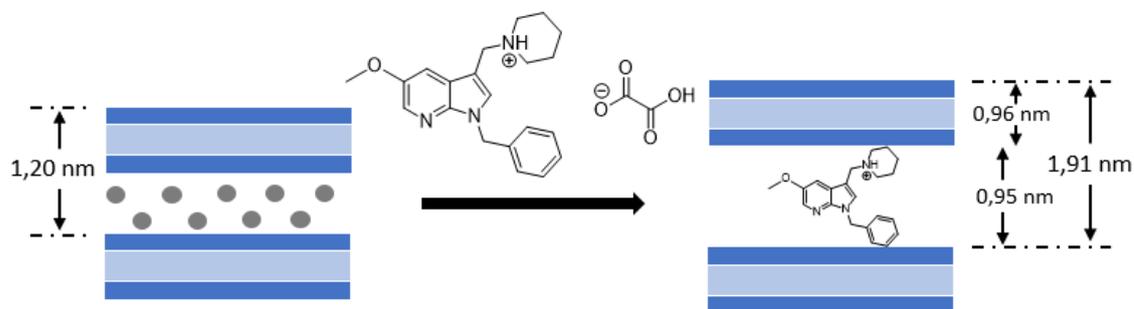


Figura 1: Esquema de intercalación en montmorillonita sódica de uno de los fármacos neuroprotectores estudiados.

Se hicieron estudios de toxicidad *per se* de los híbridos en cultivos de células de neuroblastoma humano y se evaluó su efecto neuroprotector frente al inhibidor de la proteína fosfatasa 2A (PP2A) ácido okadaico, comparándolo con los fármacos sin encapsular. Los resultados obtenidos hasta el momento muestran que los híbridos no resultan tóxicos y que además, siguen ofreciendo una neuroprotección similar.

Los ensayos de liberación de los materiales híbridos llevados a cabo en agua bidestilada muestran sólo una pequeña liberación de los fármacos retenidos (3-5%), mientras que los ensayos preliminares realizados en sistemas que simulan el tracto gastrointestinal, en medios con valores de pH 1,2, 6,8 y 7,4, parecen indicar una liberación gradual de estos fármacos y en mayor proporción. En base a estos resultados, estos sistemas parecen prometedores para la administración oral de fármacos con actividad multidiana para el tratamiento de la enfermedad de Alzheimer.

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*, en evaluación.
- Leporatti, S. 2017. Halloysite clay nanotubes as nano-bazookas for drug delivery. *Polymer International*, 66, 1111-1118.
- Lvov, Y.M., DeVilliers, M. M., Fakhrullin, R. F. 2016. The application of halloysite tubule nanoclay in drug delivery. *Expert Opinion on Drug Delivery*, 13, 977-986.
- Park, J. K., Choy, Y. B., Oh, J. M., Kim, J. Y., Hwang, S. J., Choy, J. H. 2008. Controlled release of donepezil intercalated in smectite clays. *International Journal of Pharmaceutics*, 359, 198-204.
- Rebitski, E. P., Aranda, P., Darder, M., Carraro, R., Ruiz-Hitzky, E. 2018. Intercalation of metformin into montmorillonite. *Dalton Transactions*, 47, 3185-3192.
- Viseras, C., Cerezo, P., Sanchez, R., Salcedo, I., Aguzzi, C. 2010. Current challenges in clay minerals for drug delivery. *Applied Clay Science*, 48, 291-295.

GESTIÓN Y VALORIZACIÓN DE ESCORIAS SALINAS PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA DEL RECICLADO DEL ALUMINIO

GIL, A.¹, SANTAMARÍA, L.¹, FUENTES, E.¹, KORILI, S.A.¹, GONZÁLEZ, B.², TRUJILLANO, R.², RIVES, V.², PÉREZ, M.E.², LABAJOS, F.M.², VICENTE, M.A.²

¹ INAMAT–Departamento de Ciencias, Universidad Pública de Navarra, Pamplona, 31006.

andoni@unavarra.es

² GIR–QUESCAT–Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, Salamanca, 37008. mavicente@usal.es

Las escorias salinas de aluminio son residuos peligrosos generados durante los procesos de reciclaje del aluminio mediante fusión térmica (Gil, 2005, 2007; Gil y Korili, 2010). La sal, normalmente NaCl y KCl, es necesaria en estos procesos para evitar la oxidación del aluminio por el contacto directo con la llama y favorecer la extracción de las impurezas que presenta el material a reciclar. Una vez fundido el aluminio, se presenta el inconveniente de gestionar este residuo. El residuo presenta en su composición aluminio metálico, sales y óxidos diversos. Su contenido concreto depende de la cantidad de sal utilizada en el proceso de fusión, que a su vez depende del tipo de material utilizado para reciclar. La fracción de óxidos, conocida como productos no metálicos, *NMP* en su denominación inglesa, es la más abundante, con la presencia de elevadas cantidades de óxido de aluminio. Esta fracción puede valorizarse directamente o, mediante tratamientos químicos, tratar de extraer el aluminio presente como óxido y utilizarse en la síntesis de materiales con diversas aplicaciones como relleno de polímeros, adsorbentes y catalizadores (Gil et al., 2014, Gil y Korili, 2016, Gil et al., 2018).

El objetivo del trabajo es presentar los avances realizados por nuestros grupos de investigación en la gestión y valorización de este residuo industrial y su uso como adsorbente de cationes de metales pesados y contaminantes orgánicos, así como la síntesis de arcillas aniónicas adsorbentes a partir del aluminio extraído mediante disoluciones acuosas de NaOH (Gil et al., 2018).

Agradecimientos: MINECO y FEDER (MAT2016-78863-C2-R). AG agradece al Banco Santander por la financiación a través del Programa de Intensificación de la Investigación. LS agradece un contrato predoctoral de la Universidad Pública de Navarra. BG agradece un contrato predoctoral de la Universidad de Salamanca.

REFERENCIAS

- Gil, A. 2005. Management of the salt cake from secondary aluminum fusion processes. *Industrial & Engineering Chemical Research*, 44, 8852-8857.
- Gil, A. 2007. Management of salt cake generated at secondary aluminum melting plants by disposal in a controlled landfill: characteristics of the controlled landfill and a study of environmental impacts. *Environmental Engineering Science*, 24, 1234-1244.

- Gil, A., Albeniz, S., Korili, S.A. 2014. Valorization of the saline slags generated during secondary aluminium melting processes as adsorbents for the removal of heavy metal ions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 251, 43-50.
- Gil, A., Arrieta, E., Vicente, M.A., Korili, S.A. 2018. Synthesis and CO₂ adsorption properties of hydrotalcite-like compounds prepared from aluminum saline slag wastes. *Chemical Engineering Journal*, 334, 1341-1350.
- Gil, A., Korili, S.A. 2010. Management of the salt cake generated at secondary aluminium melting plants. In: *Environmental Management*, Sarkar, S.K. (editor), Sciyo, 149-158.
- Gil, A., Korili, S.A. 2016. Management and valorization of aluminum saline slags: current status and future trends. *Chemical Engineering Journal*, 289, 74-84.

FOTOCATALIZADORES BASADOS EN MONTMORILLONITA-TiO₂: PREPARACIÓN Y USO PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUAS

GONZÁLEZ, B.¹, VICENTE, M.A.¹, TRUJILLANO, R.¹, RIVES, V.¹, PÉREZ-BERNAL, M. E.¹, LABAJOS, F. M.¹, GIL, A.², KORILI, S.A.²

¹ GIR-QUESCAT-Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca,
Salamanca, 37008, bei@usal.es

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

La montmorillonita es un mineral tipo filosilicato 2:1 perteneciente al grupo de las esmectitas, capaz de adsorber o intercambiar moléculas o cationes entre sus capas, así como de adsorberlos en su superficie externa. El TiO₂ es el fotocatalizador más empleado, ya que muestra propiedades óptimas, como alto rendimiento, bajo coste, inercia química, fotoestabilidad y biocompatibilidad, por lo que se utiliza en la degradación fotocatalítica de contaminantes. El TiO₂ puede incorporarse a las esmectitas mediante pilarización. En trabajos de investigación se ha descrito un mejor comportamiento catalítico de las arcillas pilareadas con TiO₂ que de las correspondientes partículas aisladas de TiO₂.

El agua cubre aproximadamente tres cuartas partes de la superficie terrestre; sin embargo, varios factores limitan la cantidad de agua potable disponible para el consumo humano. Las actividades humanas pueden afectar negativamente a la calidad del agua como consecuencia del derrame de contaminantes químicos y/o biológicos, causando enfermedades, discapacidad, muerte e incluso la desaparición de especies animales y vegetales (Qadir, et al., 2010). Por lo tanto, la eliminación de contaminantes del medio ambiente es esencial. Debido a su bajo coste inicial, simplicidad de diseño, versatilidad y facilidad de operación, la adsorción en materiales porosos con una superficie específica alta ha sido el método predominante para lograr dicha eliminación (Fernández, et al., 2003 y Efremenko y Sheintuch, 2006). La adsorción implica el cambio del contaminante del líquido a la fase sólida, pero no su degradación, la cual es muy deseable. El desarrollo de nuevos materiales para la eliminación de contaminantes emergentes, sustancias en las que se incluyen productos farmacéuticos, esteroides, hormonas, productos para el cuidado personal, antisépticos, surfactantes, etc., es un punto clave para la sostenibilidad del medio ambiente y también para la salud humana.

En este trabajo se han preparado y probado nuevos materiales basados en una montmorillonita pilareada con óxidos de titanio y modificada con cationes metálicos, eficientes como fotocatalizadores y adsorbentes de contaminantes. Con este fin, los cationes dopantes se incorporaron a la montmorillonita pilareada, estudiando los cambios en las propiedades estructurales, texturales y superficiales en comparación con los de la arcilla pilareada no dopada, así como el cambio en las propiedades fotocatalíticas. Para alcanzar este objetivo, las disoluciones de Ti⁴⁺ fueron dopadas con diversos cationes, en concreto Fe³⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Nd³⁺, In³⁺ y Ag⁺, antes de

la etapa de polimerización. Los catalizadores finales se usaron para la degradación de diversos contaminantes orgánicos, en concreto el colorante azul de metileno y el antibiótico trimetoprim.

Los sólidos preparados tienen alto espaciado basal y gran área superficial. Los difractogramas mostraron las reflexiones típicas de la montmorillonita expandida y los espectros infrarrojos revelaron sus bandas características. La incorporación de policaciones de Ti dopados mejora la eficiencia de los catalizadores, alcanzando conversiones ligeramente superiores en experimentos con o sin luz frente a azul de metileno. La adsorción del antibiótico trimetoprim alcanzó porcentajes de eliminación del 75% tras 5 ó 10 minutos, en comparación con los 150 minutos necesarios para la arcilla natural. El modelo cinético de pseudo-segundo orden y la isoterma de Langmuir son los que mejor describen el mecanismo de adsorción. Los experimentos de fotodegradación muestran la efectividad de las muestras, para la arcilla pilareada dopada con Fe se alcanza una degradación del 50% tras 240 minutos en presencia de catalizador y luz, mientras que para el dopado con Cr este porcentaje se obtiene después de solo 120 minutos sin luz, llegando al 70% en presencia de luz.

REFERENCIAS

- Efremenko, I., Sheintuch, M. 2006. Predicting solute adsorption on activated carbon: phenol. *Langmuir*, 22, 3614-3621.
- Fernández, E., Hugi-Cleary, D., López-Ramón, M., Stoeckli, F. 2003. Adsorption of phenol from dilute and concentrated aqueous solutions by activated carbons. *Langmuir*, 19, 9719-9723.
- Qadir, M., Wichelns, D., Raschid-Sally, L., McCornick, P.G., Drechsel, P., Bahri, A., Minhas, P.S. 2010. The challenges of wastewater irrigation in developing countries. *Agricultural Water Management*, 97, 561-598.

ELIMINACIÓN FOTOCATALÍTICA DE 1,2,4-TRICLOROBENCENO CATALIZADA POR NANOCOMPOSITES MONTMORILLONITA-TiO₂

GONZÁLEZ, B.¹, MUÑOZ, B.¹, VICENTE, M.A.¹, TRUJILLANO, R.¹, RIVES, V.¹, GIL, A.², KORILI, S.A.²

¹ GIR–QUESCAT–Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, Salamanca, 37008, bei@usal.es

² INAMAT–Departamento de Química Aplicada, Universidad Pública de Navarra, Pamplona, 31006

El uso de la luz solar para la eliminación de contaminantes en aguas despierta gran interés. Los contaminantes emergentes han aumentado en los últimos años en los efluentes de las plantas de tratamiento. En este trabajo se presentan nuevos materiales basados en nanocomposites montmorillonita-TiO₂, comparando sus propiedades fotocatalíticas en la degradación de 1,2,4-triclorobenceno (TCB), un contaminante detectado en aguas superficiales.

El proceso de preparación se realiza añadiendo a temperatura ambiente 2 mL de isopropóxido de titanio, que forma rápidamente partículas de TiO₂ entre las láminas arcillosas y sobre su superficie, sobre una dispersión de 2 g de arcilla en 200 mL de agua, manteniéndola bajo ultrasonidos o bajo agitación en un agitador magnético durante 24 h. Los sólidos así preparados se separaron por centrifugación, se lavaron con agua destilada varias veces, se secaron en estufa a 70°C y se calcinaron a 500°C, denominándose MTi1 y MTi2, respectivamente.

La fotólisis del compuesto degrada hasta un 90% tras 150 minutos de tratamiento. Para comparar la eficacia de los dos catalizadores y de la arcilla natural, se han realizado experimentos utilizando dichas muestras en la oscuridad y bajo radiación UV. Comparando los experimentos realizados en la oscuridad, se observa que la eliminación producida por el sólido MTi2 es inicialmente nula, y se sitúa en torno al 10 % tras 90 minutos de reacción, mientras que el sólido MTi1 elimina de manera inmediata el 35% del TCB, permaneciendo este valor constante con el tiempo. En contraste, la arcilla natural solo elimina un 5% tras los 240 min de estudio. En estas condiciones, no cabe esperar que el TCB se degrade por lo que su eliminación se debe, con casi total seguridad, a un proceso de adsorción, pues el TCB que se adsorba sobre los sólidos desaparece de la disolución, con lo que no es detectado al analizar ésta por espectroscopia UV-Vis. Resulta evidente que la incorporación de Ti produce un aumento de la eliminación, mientras que la diferencia de comportamiento entre los dos sólidos preparados se debe a sus diferentes propiedades fisicoquímicas y a la naturaleza de las especies de titanio depositadas.

Al aplicar radiación UV, la eliminación aumenta de forma acusada, llegando a eliminar un 40% con la arcilla natural tras los primeros 210 min y alcanzando una eliminación de más del 90% con el sólido MTi1 tras 45 min de reacción, frente a aproximadamente el 80% para la muestra MTi2, siendo mayor para el sólido MTi1 en todo el intervalo de tiempo considerado. Lógicamente, el proceso principalmente responsable de dicha eliminación debe ser la fotodegradación.

Por lo tanto, puede indicarse que el catalizador preparado bajo ultrasonidos presenta un mejor comportamiento que el preparado por el método tradicional. El comportamiento catalítico de

materiales arcillosos en los que se incorporan partículas de TiO_2 está fuertemente condicionado por la dispersión de estas partículas en la superficie del mineral (Papoulis et al., 2010, 2013, 2014). Los resultados obtenidos confirman este hecho, asumiendo que la dispersión obtenida por el método de ultrasonidos es mejor que la alcanzada por el método tradicional.

REFERENCIAS

- Papoulis, D., Komarneni, S., Nikolopoulou, A., Tsois-Katagas, P., Panagiotaras, D., Kacandes, H.G., Zhang, P., Yin, S., Satog, T., Katsuki, H. 2010. Palygorskite- and Halloysite- TiO_2 nanocomposites: Synthesis and photocatalytic activity. *Applied Clay Science*, 50, 118–124.
- Papoulis, D., Komarneni, S., Panagiotaras, D., Stathatos, D., Christoforidis, K.C., Fernández-García, M., Li, H., Shu, Y., Sato, T., Katsuki, H. 2014. Three-phase nanocomposites of two nanoclays and TiO_2 : Synthesis, characterization and photocatalytic activities. *Applied Catalysis B*, 147, 526–533.
- Papoulis, D., Komarneni, S., Panagiotaras, D., Stathatos, E., Toli, D., Christoforidis, K.C., Fernandez García, M., Li, H., Yin, S., Sato, T., Katsuki, H. 2013. Halloysite- TiO_2 nanocomposites: Synthesis, characterization and photocatalytic activity. *Applied Catalysis B*, 132–133, 416–422.

LA GEOLOGÍA DE ARCILLAS EN RELACIÓN CON LOS RIESGOS DE ESTABILIDAD EN LAS ÁREAS URBANAS DE SEVILLA Y CARMONA

GONZÁLEZ, I., GALÁN, E., MIRAS, A., ROMERO, A.

Dpto. Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola, Universidad de Sevilla. C/ Prof. García González, nº 1, Sevilla, 41012, igonza@us.es

Los estudios geológicos detallados del área urbana de una ciudad y de sus alrededores aportan datos fundamentales que pueden evitar problemas en las edificaciones y otras obras civiles, si se tienen en cuenta las propiedades geotécnicas del suelo donde se pretende construir. Este trabajo presenta un documento actual sobre aspectos geológicos básicos del área urbana de Sevilla y Carmona y sobre las características geotécnicas de los suelos. El objetivo es delimitar las zonas de riesgos por problemas de estabilidad donde no es aconsejable la construcción de grandes obras civiles.

Se han tomado como base los mapas geológicos de los materiales terciarios a escala 1:50.000 y 20 perfiles representativos del desarrollo vertical de las diferentes facies existentes (132 muestras). Además se han estudiado otras 168 muestras procedentes de 78 sondeos realizados durante la investigación previa de las obras del metro. También se recopilaron datos geomorfológicos, sedimentológicos, estructurales, etc., que pudieran ser útiles para definir las áreas potencialmente peligrosas. Los trabajos de laboratorio han incluido la caracterización química, granulométrica y mineralógica de los materiales terciarios y cuaternarios, así como algunas medidas de parámetros geotécnicos.

Los materiales que componen el Neógeno en esta zona de la Cuenca del Guadalquivir pueden dividirse en varios conjuntos litoestratigráficos: Margas azules, Limos y Margas, Limos y Arenas, Calcarenitas, Margas verdes, y Arenas básales. Los problemas de estabilidad en los materiales terciarios pueden estar originados por: a) la composición mineralógica de los materiales, b) la alternancia litológica, y c) la neotéctica en la zona de los Alcores.

En el primer caso, los materiales más problemáticos son las Margas azules por el alto porcentaje de la fracción $<2\mu\text{m}$, y su elevado contenido en minerales expandibles (esmectitas). Estos materiales pueden ocasionar deslizamientos que afectan a las infraestructuras de la zona (Fig. 1).

La alternancia de Limos y Margas en la zona de El Aljarafe puede generar niveles freáticos colgados, lo que origina fenómenos de subsidencias y colapsos, especialmente cuando hay sobreexplotación de estos acuíferos por la presencia indiscriminada de urbanizaciones en la zona. La alternancia de materiales blandos (margas azules) y otros más consistentes como las calcarenitas provocan deslizamientos de bloques en épocas de lluvias torrenciales, especialmente debido a que esas margas son ricas en arcillas expandibles. Estos fenómenos han provocado daños estructurales en edificios de la zona, por ejemplo en el Parador Nacional de Carmona.



Figura 1. Deslizamientos rotacionales asociados a las margas azules con alto contenido en esmectitas. a) En el pueblo de Olivares; b) afectando a la carretera de Carmona.

En relación con la geotectónica, la deformación que afecta a estos materiales es únicamente de fractura y sin ningún tipo de desplazamiento, dando lugar a diaclasas abiertas subverticales que suelen estar rellenas de yeso u óxidos de hierro. Desde el punto de vista geotécnico, el diaclasado de estos materiales pliocenos en el escarpe del Aljarafe debe tenerse muy en cuenta, tanto en sus orientaciones preferentes como en la densidad de fracturación. Estas discontinuidades pueden motivar, en ocasiones favorables, el desprendimiento de paneles en los taludes excavados y su deslizamiento en vertiente. En los alrededores de Carmona se observan dos generaciones de diaclasas: una más antigua de dirección NE-SO a E-O y otra más reciente de dirección NO-SE. Además los daños podrían agravarse por fenómenos sísmicos como el ocurrido en 1504, que afectó a gran parte de su patrimonio monumental.

En el área urbana de Sevilla, los problemas geotécnicos están causados por la litología, el tamaño de partícula de los materiales y la mineralogía de arcillas. En la zona N y SE predominan aluviales cuaternarios con una litología arenosa y el predominio de illita en la fracción arcilla. En cambio, en las zonas E y S los materiales son más arcillosos y las esmectitas pueden ser mayoritarias en la fracción arcilla frente a illita y clorita+caolinita, lo que puede generar problemas en la estabilidad geotécnica de las infraestructuras de la zona. Estas afirmaciones están de acuerdo con los resultados de parámetros geotécnicos obtenidos.

CONCLUSIONES

Las Margas azules presentes en el área urbana de Sevilla y alrededores constituyen un problema geotécnico acusado por su composición rica en minerales expandibles.

La alternancia litológica de arcillas y limos en el Aljarafe y de calcarenitas y margas en Carmona llevan asociados problemas de caídas de bloques y deslizamientos, especialmente en las cornisas, debido a la pendiente que favorece dichos movimientos

La neotectónica no es un problema importante en el área estudiada debido a que las diaclasas no tienen desplazamientos acusados.

En el área urbana de Sevilla la zona más problemática es la de Sevilla Este, por lo que deben realizarse estudios geotécnicos detallados para cualquier obra de ingeniería civil en esa zona.

REACTIVIDAD ENTRE MORTEROS DE CEMENTO Y BENTONITA-FEBEX

GONZÁLEZ-SANTAMARÍA, D.E.¹, ANGULO, M.¹, FERNÁNDEZ, R.¹, RUIZ, A.I.¹, ORTEGA, A.¹, RODRIGUEZ-CAÑAS, E.¹, CUEVAS, J.¹

¹ Universidad Autónoma de Madrid. Cantoblanco, s/n, Madrid 28049,
daniel.g.santamaria@uam.es

Se ha diseñado un conjunto de experimentos de laboratorio a pequeña escala que reproducen el contacto entre bentonita y hormigón, presente en los sistemas de barreras de ingeniería (Engineered Barrier Systems, EBS) para el aislamiento de residuos nucleares, con el fin de estudiar la reactividad química generada entre la bentonita-Febex y diferentes tipos materiales de base cemento potencialmente contemplados para su uso en los EBS. Actualmente, la comunidad científica investiga qué tipo de materiales de base cemento son los óptimos, siendo uno de los objetivos del presente estudio evaluar su comportamiento a pequeña escala espacio-temporal. Tres tipos de morteros de cemento (MC) elaborados con cemento ordinario portland (OPC), CEM-I, CEM-II y CEM-I de bajo pH, han sido confinados junto con la bentonita en columnas de metacrilato de 18 mm de altura y 20 mm de diámetro. En ellas, a través de los MC se ha infiltrado agua subterránea (Figura 1) del entorno granítico de Grimsel (GTS, Suiza), dónde se han ubicado experimentos de demostración a escala real empleando materiales similares. Se han puesto en funcionamiento un total de 6 columnas (dos réplicas por cada tipo de MC) durante un periodo aproximado de 6 meses. El procedimiento de muestreo, corte y preparación de las secciones se describe en González-Santamaría et al., 2018. Para la elaboración de los tres tipos de MC se ha utilizado una relación agua/cemento 0.8, con arena silícea y OPC en proporción 3:1 respectivamente. La caracterización analítica de las muestras ha consistido en: (a) técnicas XRD y GI-XRD; (b) SEM-EDX para identificar minerales en la interfase y analizar el perfil longitudinal de los materiales confinados; (c) medidas de superficie específica, así como (d) concentración de sílice, bicarbonatos e iones mayoritarios del efluente recogido tras atravesar la columna.

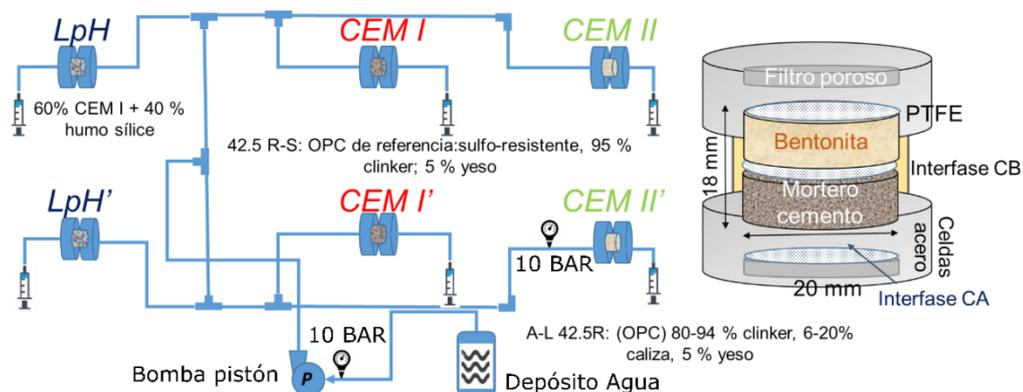


Figura 1. Esquema del experimento (izq) y descripción de las columnas (dcha). Interfase CB: cemento-bentonita; Interfase CA: cemento-agua.

Los datos obtenidos del efluente muestran una conductividad hidráulica en el orden de 10^{-13} m/s, $\text{pH} = 8.2 \pm 0.3$ y una concentración de sílice de 13.6 ± 1.3 mg/L. Éstos resultados son similares en

todos los experimentos y están de acuerdo con la permeabilidad y constitución mineralógica de la bentonita. Los perfiles longitudinales muestran el desarrollo de anomalías de Mg hacia la bentonita desde el contacto con el MC (alcance~500 μm). Por otro lado, la intensidad de los procesos de carbonatación identificados en los MC (alcance~200 μm) sigue la secuencia: LpH < CEM II < CEM I (Figura 2 y 3). La distribución de las relaciones Ca/Si y Mg/Si en las interfaces mostró una descalcificación importante en la interfase con el agua (CA) y la formación de un frente con mayor relación Mg/Si, sobre a bentonita, en los experimentos CEM-I y CEM-II.

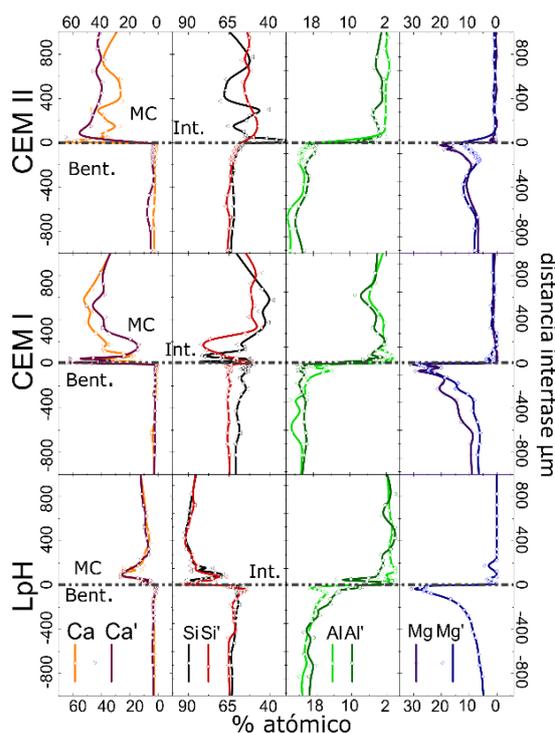


Figura 2. Perfil longitudinal SEM-EDX. MC: mortero de cemento. Bent: bentonita-Febex. Int: interfase mortero de cemento-bentonita.

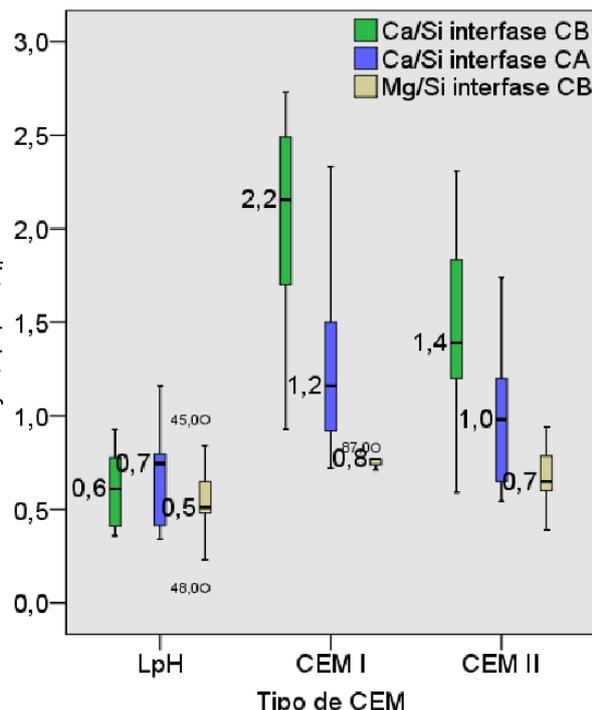


Figura 3. Análisis EDX de las relaciones elementales Mg/Si (en la bentonita) y Ca/Si en las interfaces CB y CA (en el lado correspondiente a los morteros de cemento) para cada tipo de experimento.

Los resultados obtenidos mediante XRD y GI-XRD muestran la presencia de calcita en la interfase CB (en el lado correspondiente a los MC), siendo más relevante en los experimentos con CEM-I y CEM-II, confirmando los resultados SEM-EDX respecto a la carbonatación observada en la interfase CB (Figura 2 y 3). Los datos obtenidos contribuirán junto con los experimentos a escala real, *in situ* en el GTS, a una mayor comprensión de la perturbación alcalina de los EBS.

AGRADECIMIENTOS: El presente trabajo está financiado por la Unión Europea dentro del programa Horizonte 2020 de investigación y formación EUROATOM (H2020-NFRP-2014/2015) bajo el acuerdo de subvención n° 662147 (CEBAMA).

REFERENCIAS

González-Santamaría, D.E., Angulo, M., Ruiz, A.I., Fernández R., Ortega, A. y Cuevas, J. 2018. Low-pH cement mortar-bentonite perturbations in a small-scale pilot laboratory experiment. Clay Minerals. In press.

EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS Y TÉRMICAS DE CAOLINES VENEZOLANOS PARA SU POSIBLE APLICACIÓN EN PRODUCTOS TERAPÉUTICOS Y COSMÉTICOS

**HERNÁNDEZ, A.¹, MELÉNDEZ, W.², GONZÁLEZ, G.¹, SÁNCHEZ-ESPEJO, R.^{3,4}, LÓPEZ-GALINDO, A.⁴,
VISERAS, C.^{4,5}**

¹ Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). Apartado 20632, Caracas, Venezuela, 1020, hernandezsantome@gmail.com

² Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Los Chaguaramos, Caracas, Venezuela, 1053, william.melendez@ciens.ucv.ve

³ Aguas Termales de Graena. C/ San Antonio, 5, Cortes y Graena, Granada, 18517, ritaespejo@hotmail.com.

⁴ Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-UGR), Avda. de las palmeras, 4, Armilla, Granada 18011, alberto@iact.ugr-csic.es

⁵ Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada. Campus de Cartuja, s/n, Granada, 18071, cviseras@ugr.es

El caolín es una arcilla ampliamente utilizada en la industria y está compuesta fundamentalmente por caolinita, un mineral de arcilla con propiedades de interés para aplicaciones en el área de la salud, entre ellas, tratamientos terapéuticos y cosméticos (Rebelo et al., 2011). Para el desarrollo de formas semisólidas de administración tópica es importante el estudio de la cristalinidad, tamaño de partícula y viscosidad, y en particular, para la formulación de peloides, las propiedades térmicas (Quintela et al., 2012; Sánchez-Espejo et al., 2014). Al sur de Venezuela, en el estado Bolívar, los yacimientos de caolinita están localizados dentro del Escudo de Guayana, de edad Precámbrica. Éste se sitúa al sur del río Orinoco y ocupa aproximadamente el 50% de la superficie de Venezuela. En el presente estudio, 10 muestras provenientes de estos yacimientos fueron estudiadas, con el fin de evaluar su posible aplicación en el ámbito de la salud. La composición mineralógica y química fue determinada por difracción de rayos X (DRX) y fluorescencia de rayos X (FRX) respectivamente. La morfología fue determinada por microscopía electrónica de barrido (MEB). Para el estudio de las propiedades reológicas y térmicas se prepararon suspensiones de caolín con agua purificada (50% m/m).

Los resultados obtenidos indicaron que más de la mitad de las muestras contenían un porcentaje superior al 75% de caolinita, y fases minoritarias de cuarzo, gibbsita, halloisita, hematita, anatasa y rutilo (Tabla 1). El Índice de Hinckley varió de 1.5 a 0.4, siendo las muestras A88, B88, Tu1, Tu2 y MC las más cristalinas (>1) y AM1, AM2 y COP las de menor cristalinidad (<0.7). Las placas de caolinita fueron euédrales a subédrales, en ocasiones, se apreciaron asociaciones en forma de “hojas de libro”, y comúnmente formando aglomerados. La morfología tubular estaba asociada a la halloisita. Las muestras COP, TB fueron las que presentaron menor tamaño de partícula ($\approx 0.25 \mu\text{m}$). En cuanto a la reología de las suspensiones (Figura 1), las muestras presentaron curvas de flujo características de fluidos no-Newtonianos, con comportamiento tanto pseudoplástico (TU1,

MC, TB), como dilatante (TU2, A88, B88, PIJ, AM1, AM2, COP), y tixotropía. A partir de las curvas de flujo se obtuvieron los valores de viscosidad aparente que variaron entre 0.03 y 3.96 (Tabla 1). En lo que se refiere a las propiedades térmicas, las suspensiones presentaron valores de calor específico entre 2.42 y 3.00 J/°K g (Tabla 1). Además, todas las muestras se mantuvieron a una temperatura por encima de 32°C (temperatura de la piel) durante un tiempo superior a 20 minutos, considerado el tiempo mínimo de aplicación, asegurándose la transferencia de calor hacia la piel durante el tratamiento.

En base a los resultados obtenidos, las muestras estudiadas presentaron una composición mineralógica, propiedades reológicas y térmicas adecuadas para aplicaciones terapéuticas y cosméticas.

Muestra	Composición mineralógica			IH	Viscosidad (Pa·s)	Cp (J/°K g)	t _{32°C} (min)	T _{20min} (°C)
	% Caolinita	% Cuarzo	% Otros					
MC	75	1	26	1.2	1.82	2.64	24.3	34.1
COP	92	1	9	0.4	0.70	2.42	23.6	33.7
TU1	94	0	6	1.3	1.13	2.75	23.7	33.7
TU2	99	0	1	1.2	1.44	2.61	23	33.4
A88	88	6	18	1.4	0.32	2.97	25.9	34.8
B88	92	1	9	1.5	2.98	3.00	26.1	34.7
TB	94	4	10	0.7	3.96	2.62	26.2	34.8
AM1	74	8	34	0.6	0.49	2.70	24.7	34.2
AM2	49	11	62	0.5	0.45	2.53	23.3	33.7
PIJ	73	3	30	0.9	0.03	2.78	26.1	35

Tabla 1: Composición mineralógica, cristalinidad (Índice de Hinckley= IH), viscosidad aparente (250 s⁻¹, 25°C) y parámetros térmicos (Cp, t_{32°C}, T_{20min}) de las muestras estudiadas.

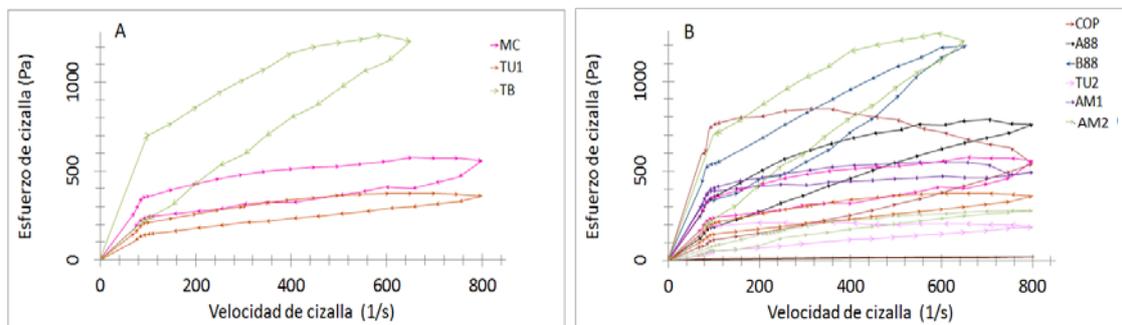


Figura 1: Curvas de flujo de las muestras con comportamiento pseudoplástico (A) y dilatante (B).

REFERENCIAS

- Quintela, A., Terroso, D., De Silva, E.F., Rocha, F. 2012. Certification and quality criteria of peloids used for therapeutic purposes. *Clay Minerals*, 47, 441-451.
- Rebello, M., Viseras, C., López-Galindo, A., Rocha, F., da Silva, E.F. 2011. Rheological and thermal characterization of peloids made of selected Portuguese geological materials. *Applied Clay Science*, 52, 219-227.
- Sánchez-Espejo, R., Aguzzi, C., Cerezo, P., Salcedo, I., Lopez-Galindo, A., Viseras, C. 2014. Folk pharmaceutical formulations in western Mediterranean: Identification and safety of clays used in pelotherapy. *Journal of ethnopharmacology*, 155, 810-814.

LA BARITA COMO MINERAL INDICADOR DE PROCESOS DIAGENÉTICOS EN LITOFACIES TRANSICIONALES CON ESMECTITA MAGNÉSICA Y SEPIOLITA (CERRO DE LOS BATALLONES, CUENCA DE MADRID)

HERRANZ, J.E.¹, POZO, M.¹

¹ Dpto. de Geología y Geoquímica (FFCC-UAM). Campus de Cantoblanco, C/ Francisco Tomás y Valiente, 7, Madrid, 28049, juan.herranz@uam.es

El desarrollo, durante el Neógeno, de importantes depósitos de arcillas magnésicas (principalmente sepiolita y bentonita magnésica) es uno de los rasgos más destacados de la Cuenca de Madrid. Estos yacimientos tienen un gran interés en diversas aplicaciones industriales, así como en el estudio genético de los minerales de la arcilla magnésicos. El trabajo llevado a cabo en el Cerro de los Batallones ha permitido caracterizar con precisión el tránsito entre diferentes litofacies de arcillas magnésicas, desde niveles ricos en esmectitas magnésicas a otros constituidos por sepiolita. Un detalle de interés ha sido la detección (empleando MEB) de cristales de barita de pequeño tamaño (<30 μm); los cuales aparecen de forma dispersa en las muestras, formando agregados incluidos en la matriz arcillosa (Figura 1A).

La barita se desarrolla, en ambientes continentales, como resultado de la mezcla de dos fluidos (Hanor, 2000), uno rico en Ba^{2+} liberado de silicatos con potasio (como feldspatos o micas) y otro rico en sulfatos (normalmente por disolución de anhidritas o yesos). Los niveles ricos en yesos son comunes en la Cuenca de Madrid, y el contacto de las aguas con dichos niveles aportaría suficiente contenido en sulfatos. La presencia de fluidos ricos en Ba^{2+} es más difícil de explicar, aunque dada la pequeña cantidad de barita observada en las muestras (en ningún caso ha sido detectada mediante DRX) bastaría una pequeña concentración de Ba^{2+} , ya fuera procedente de minerales detríticos o de fluidos que lo contuvieran en disolución.

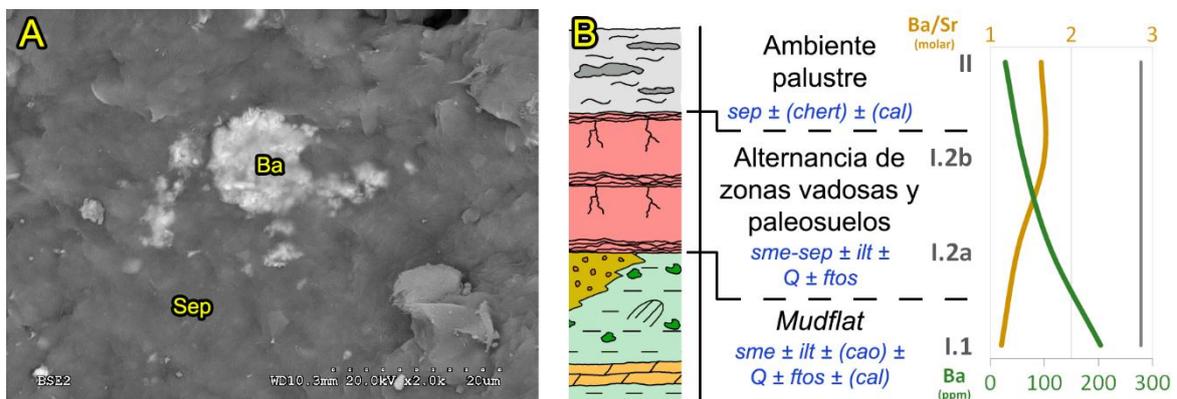


Figura 1: (A) Fotografía de MEB de un agregado de cristales de barita. Su composición se ha confirmado mediante análisis EDX. (B) Esquema general de la columna litoestratigráfica con los valores promedio del contenido en Ba^{2+} (curva verde) y de la relación molar Ba/Sr (curva naranja). Como referencia se indica la relación Ba/Sr (molar) de los valores NASC (gris).

Los análisis geoquímicos muestran una reducción de las concentraciones de Ba y de Sr, al pasar de los depósitos esmectíticos de mudflat a los sepiolíticos palustres, con un progresivo empobrecimiento del Ba respecto al Sr (Figura 1B). Paralelamente, el ambiente sedimentario pasa de salino-alcalino en los depósitos de mudflat (litofacies I.1), a condiciones palustres (litofacies II), con una mayor participación de las aguas subterráneas y de actividad biológica. También es destacable el paso de los tonos verdosos apreciables en los depósitos de mudflat (I.1), típicos de condiciones reductoras, a tonos rojizos con presencia de oxihidróxidos de hierro y sepiolita en el episodio transicional (I.2). La aparición de cristales de barita se ha registrado en las litofacies que forman la transición (litofacies I.2) entre la unidad esmectítica y la sepiolítica.

La presencia de Ba parece estar relacionada con las de esmectita y sepiolita (coeficiente de Pearson de 0.768 y -0.829 respectivamente, con un nivel de significación de 0.01 para ambas), con las que muestra una correlación moderada. Por el contrario, se observa una mala correlación con minerales heredados, como feldespatos ($r=0.088$) e illita ($r= 0.579$). Además, la relación Ba/Sr es inferior a los valores NASC (hay que tener presente que el Sr es más soluble que el Ba) para todas las muestras analizadas (ver figura 1B). Estos datos indicarían que la entrada de Ba en la zona de estudio no estaría asociada exclusivamente a la llegada de minerales heredados (feldespatos y micas), sino que en parte tendría que haber llegado en disolución con las aguas procedentes del área madre. Estas aguas tendrían un contenido escaso (o nulo) de sulfatos pues, de lo contrario, el Ba^{2+} disponible habría precipitado antes de llegar a la cuenca y su presencia en esta se ajustaría mejor a la de los minerales detríticos.

Otro factor limitante para la precipitación de barita serían las condiciones redox, a las que el Ba es sensible. En este sentido, el Ba encontraría más facilidad para permanecer en disolución en el contexto de la litofacies I.1 (que presenta unas condiciones más reductoras), lo que aumentaría el tiempo permanencia del Ba en los fluidos, factor que ayudaría a los procesos de ad-absorción de los minerales de la arcilla. Por otro lado, la formación de barita se vería favorecida por las condiciones (más oxidantes) de la litofacies I.2, aunque no precipitaría hasta que el Ba disuelto reaccionara con los sulfatos en disolución. No obstante, considerando que en este punto el bario se podría encontrar ad-absorbido en el espacio interlamina de las esmectitas magnésicas, sería necesaria su removilización para la formación de barita. Sin embargo, los mecanismos de intercambio catiónico y removilización del Ba no serían favorables, dada la evolución de los ambientes hacia condiciones menos salinas y, por tanto, hacia una menor actividad iónica (Renock, et al. 2016).

Asumiendo las interpretaciones expuestas, la liberación del Ba pasaría necesariamente por la inestabilización y disolución de la esmectita, lo cual estaría vinculado con la aparición de sepiolita (poco ordenada) que aprovecharía para su formación el Mg procedente de la capa octaédrica de la esmectita y la sílice aportada por las aguas subterráneas.

REFERENCIAS

- Hanor, J.S. 2000. Barite–celestine geochemistry and environments of formation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40, 193-275.
- Renock, D., Landis, J.D., Sharma, M. 2016. Reductive weathering of black shale and release of barium during hydraulic fracturing. *Applied Geochemistry*, 65, 73-86.

EVOLUCIÓN DE UNA BARRERA DE BENTONITA INICIALMENTE INHOMOGÉNEA DURANTE SU HIDRATACIÓN

IGLESIAS, R.J.¹, GUTIERREZ, C.¹, CARBONELL, B.¹, VILLAR, M.V.¹

¹ CIEMAT. Av. Complutense, 40. Madrid, 28040. (rubenjavier.iglesias@ciemat.es)

En el marco de actuación del proyecto europeo de investigación BEACON (Bentonite Mechanical Evolution), cuyo objetivo es estudiar el comportamiento mecánico de la bentonita, como un material de barrera que garantice la seguridad de un almacenamiento geológico de residuos radiactivos, se están llevando a cabo una serie de ensayos consistentes en evaluar la respuesta de una barrera no homogénea de bentonita al ser hidratada.

La no homogeneidad de la bentonita se ha considerado en este trabajo en relación a dos materiales en contacto cuyas densidades secas y estructuras difieren notablemente entre sí. Se trata de recrear una barrera de bentonita en la que están en contacto bloques de bentonita compactada y pellets de bentonita de alta densidad y diferentes granulometrías. La densidad inicial de los bloques es mayor que la del conjunto de pellets. En ambos casos se ha utilizado bentonita FEBEX procedente de la región de Cabo de Gata (SE de España).

Para simular estas condiciones se encuentran en marcha dos tipos de ensayos complementarios que nos permiten obtener información tanto cualitativa como cuantitativa sobre la evolución, a escala de laboratorio, del proceso de homogenización de dichos materiales al ser hidratados. Los ensayos se realizan en celdas cuyo volumen interno se mantiene constante. Concretamente se trata de una Celda Transparente (CT) de acero inoxidable y metacrilato (Figura 1), en la que se pueden observar y registrar los cambios texturales que se producen con la hidratación; y otra celda edométrica de gran tamaño (MGR), en la que se puede obtener información acerca de parámetros tales como el volumen de agua tomada y las presiones ejercidas por la bentonita a medida que ésta se satura (Figura 2).



Figura 1: Celda Transparente (izquierda), e imágenes de su interior (Foto central: contacto entre pellets y bloque antes de comenzar la hidratación. Foto derecha: contacto después de dos meses de ensayo).

En ambos ensayos se rellena la mitad inferior de cada celda con pellets de bentonita FEBEX, cuya granulometría es variable (e inferior a un tamaño de partícula de 9,5 mm), buscando una densidad seca próxima a $1,30 \text{ g/cm}^3$; mientras que la mitad superior de cada celda se completa con un bloque de bentonita FEBEX, compactado a una densidad seca de aproximadamente $1,60 \text{ g/cm}^3$. Posteriormente se procede a la hidratación con agua destilada a través de la superficie inferior (pellets). La inyección de agua se produce de forma muy lenta y controlada, para simular las condiciones en un almacenamiento real.

En el ensayo desarrollado dentro de la CT la toma de fotografías se realiza a intervalos de tiempo programados, tratando posteriormente las imágenes para determinar cambios texturales, desplazamientos de partículas, avances del frente de hidratación y cualquier otra información visual que pueda obtenerse. Existe además un registro continuo del agua que entra en la celda para poder correlacionar las imágenes con las diferentes fases de la hidratación. Respecto al ensayo MGR, además de existir un registro del agua entrante, se puede observar la evolución de la presión de hinchamiento sobre una célula de carga ubicada en su parte superior (Figura 2, derecha).

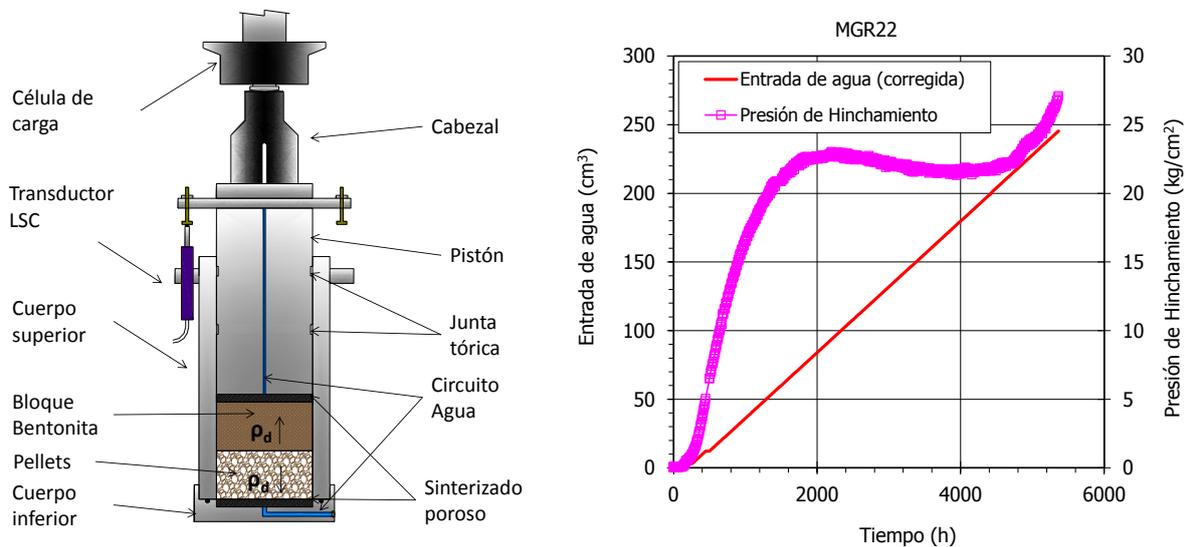


Figura 2: Esquema del Edómetro de Materiales Gruesos (izquierda) y evolución de la entrada de agua y presión de hinchamiento en dicho ensayo MGR (derecha).

Se aprecia una paulatina homogenización (Figura 1, derecha) respecto a la reducción de huecos en la zona correspondiente a los pellets, y ligeras variaciones en el tamaño de dichos agregados; e incluso leves desplazamientos y reajustes de algunas partículas. La velocidad de saturación es muy lenta, a pesar de la elevada porosidad en la zona correspondiente a los pellets. De forma análoga la presión de hinchamiento sigue aumentando después de más de 200 días.

Hasta la finalización de los ensayos y los correspondientes análisis postmortem, que ayuden a determinar el estado de ambos tipos de bentonitas, no se dispondrá de conclusiones concluyentes. Se prevé la realización de determinaciones de humedad, densidad seca, difracción de Rayos X para medida del espaciado basal y porosimetría por intrusión de mercurio en diferentes posiciones para determinar el grado de homogenización alcanzado y los cambios microestructurales producidos.

CHARACTERIZATION OF SETTLEABLE PARTICULATE IN A CERAMIC CLUSTER

JORDÁN, M.M.¹, MONTERO, M.A.¹, PARDO, F.², VICENTE, A.B.³

¹ Departamento de Agroquímica y Medio Ambiente, Universidad Miguel Hernández. Avda. de la Universidad s/n, Elche (Alicante), 03202, manuel.jordan@umh.es

² Departamento de Ciencias de la Educación, Universidad Cardenal Herrera (CEU), C/ Grecia, 31, Castellón, 12006, francisco.pardo@uch.ceu.es

³ Departamento de Ciencias Agrarias y del Medio Natural, Universitat Jaume I, Avda. Vicente Sos Baynat s/n, Castellón, 12080, avicente@camn.uji.es

Settleable particulate is characterised by coarse powder with high sedimentation rates and short atmospheric lifetime. The increased concentrations of settleable particles in industrial areas are related to mining and raw materials processing. The origin of this type of particle is associated primarily with the activities of transfer, handling, mining, transport and treatment of raw materials, but can also be influenced by natural processes such as the resuspension of soil by wind action (Vicente et al., 2007). The aim of this paper was to perform a study of the changes in the concentrations of settleable particles in an area located in a ceramic cluster in the province of Castellón (Spain) to evaluate the atmospheric deposition of particles in the study period. For this purpose settleable particulate concentrations were obtained over a period of 3 years and then a mineralogical analysis was carried out to determine particles source.

A standard MCV-PS2 settleable captor (PS Standard Britannic captor) was used to obtain monthly settleable particle samples. This open polyethylene funnel collector with an 800 cm² aperture was maintained for monthly periods between January 2015 and December 2017. After these capture periods, particles deposited on the funnel were washed with ultra pure water. The total suspension taken from each sampling was immediately filtered (0.45 µm diameter pore, Millipore HAWP), dried and weighed. The mineralogical analysis of monthly samples of the settleable particles was conducted using the power X-ray diffraction technique. For the quantitative analysis, the standardless quantitative method (SQM) described by Rius et al. (1987) was modified and applied using the computer program MENGE.

The concentration level of settleable particulate detected in the study area is shown in table 1. The samples did not exceed the legal limit of 300 mg/m²-day. There was no appreciable seasonal variation in the levels of settleable particulate concentration. The mineralogical analysis of settleable particles showed a degree of homogeneity of the mineralogical composition of the samples in the study area (Table 2). The main mineral phases in this study were illite/mica (41.7%) followed by quartz (17%) and kaolinite (15%).

Month	2015	2016	2017
January	120	167	45
February	115	162	201
March	241	81	228
April	213	260	293
May	175	97	103
June	103	89	187
July	227	97	136
August	122	158	135
September	167	46	185
October	107	164	103
November	111	243	190
December	56	42	46

Table 1: Concentration of settleable particulate (mg/m²·day)

These mineral phases were associated with an anthropogenic origin in the area, as there are a number of companies engaged in the operation, crushing and fragmentation of clay, especially involving illite and kaolinite. Although the study area is in a ceramic cluster, in general, concentrations of settleable particles were below the legal limit. Anthropogenic activities in the area gave rise to these levels of particulate concentration; these were traffic, several exploitation activities, crushing of raw materials, their transport and their atomisation. The main mineral phases obtained in the settleable particulate sensor in this study were quartz, illite and kaolinite (Table 2), resulting from the activities of milling and grinding of raw materials used in the ceramic industry.

Mineral phases	Percentage
Quartz	17.0
Calcite	9.1
Plagioclase Na - Ca	5.5
Dolomite	4.0
Illite / mica	41.7
Hematite	0.7
Kaolinite / chlorite	15.2
K Feldspar	6.8

Table 2: Mineralogical composition of settleable particulate

REFERENCIAS

- Rius, J., Plana, F. and Palanques, A. (1987). A standardless X-ray Diffraction Method for the Quantitative Analysis of Multiphase Mixtures. *Journal of Applied. Crystallography*. 20, 457-460.
- Vicente, A. B., Jordán, M. M., Pallarés, S., and Sanfeliu, T. (2007). PM10 and Pb evolution in an industrial area of Mediterranean basin. *Environmental Geology*. 51, 1413-1424.

TRANSFORMACIONES MINERALES Y TEXTURALES EN ARCILLAS CALCINADAS POR AUTOCOMBUSTIÓN DE NIVELES DE CARBÓN

LAITA, E., BAULUZ, B., YUSTE, A., MAYAYO, M.J.

IUCA- Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza. Pedro Cerbuna, 12, Zaragoza, 50009, elisa.laita12@gmail.com

Las arcillas aluminicas con caolinita y/o pirofillita suponen la materia prima más importante en la fabricación de gres y pavimentos cerámicos de alta calidad así como de cerámica refractaria. Dada la importancia industrial que tienen, conocer las transformaciones minerales y texturales que se producen en estos materiales al someterlos a procesos de calcinación es de gran interés.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos al estudiar las transformaciones minerales y texturales que tienen lugar en arcillas aluminicas que fueron calcinadas de manera natural por un proceso de autocombustión de carbón. Las muestras estudiadas fueron tomadas de un afloramiento perteneciente a la base de la Formación Escucha, situado en la Cordillera Ibérica (NE de España), cerca de la mina de carbón de Ariño (Teruel). En dicho afloramiento, los materiales se disponen de manera estratiforme alternando capas de arcillas calcinadas y de carbón subituminoso. Materiales similares en estudios previos indican que las arcillas de esta zona inicialmente estaban formadas por cuarzo, caolinita, illita, micas, materia orgánica y óxidos de hierro y/o titanio (Bauluz et al., 2008), que la temperatura alcanzada por estos materiales debió ser superior a 1050°C y que los periodos de calcinación fueron superiores a 100h (Alastuey et al., 1993).

Las muestras presentan una alta porosidad así como un aspecto vítreo en muestra de mano. Además, se diferencian dos tipos de muestras: unas con tonos rojizos (arcilla calcinada roja) y otras de color negro que presentan vetas amarillas (arcilla calcinada negra). Con el fin de determinar las fases minerales presentes en estas arcillas, se realizó un estudio cualitativo por difracción de rayos X (DRX). Una vez conocidos los minerales presentes en cada muestra, se hizo una cuantificación mineral siguiendo el procedimiento de Hillier (2003) basado en el uso de estándares. Tras determinar el porcentaje de cada mineral presente en las muestras, la proporción de fase vítrea fue determinada por diferencia (hasta el 100%). Posteriormente, las muestras fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) para poder determinar las transformaciones minerales y texturales, así como para analizar la composición química de las fases presentes.

El estudio cualitativo por DRX indica que las arcillas calcinadas rojas están formadas por cuarzo, hematites, mullita, cristobalita, cordierita y esseneita y que las arcillas calcinadas negras presentan esas mismas fases minerales y, además, contienen yeso y hercynita. Por otro lado, la cuantificación mineral (Figura 1) permite observar que la fase mineral dominante en ambos tipos de muestras es la mullita y que se ha formado gran cantidad de fase vítrea debido al proceso de autocombustión del carbón.

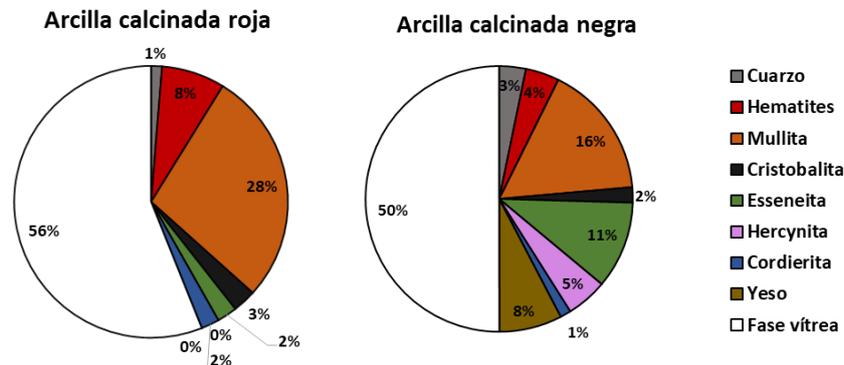


Figura 1: Cuantificación mineral de las arcillas calcinadas.

El estudio de las muestras por FESEM ha permitido observar que son muy heterogéneas tanto composicional como texturalmente. Las imágenes de microscopio electrónico muestran minerales que ya fueron identificados previamente por DRX como mullita, hematites, fases silíceas, esseneita, cordierita y hercynita. Algunas de estas fases se presentan con diversas morfologías, formando exsoluciones o reemplazamientos dependiendo de la zona de la muestra observada. Además, también se identifican otras fases como pirita, piroxenos de calcio, hierro y magnesio y óxidos de calcio, que no fueron detectadas por DRX.

Los análisis químicos de las fases neoformadas indican que ninguna de ellas se ajusta a su fórmula teórica y que existen composiciones intermedias entre unas fases y otras. Por ejemplo, los cristales de mullita presentan un mayor contenido en aluminio (21%) y menor en silicio (26%) que la mullita teórica (38%Al y 13.18%Si).

Por tanto, el proceso de autocombustión del carbón que ha afectado a las arcillas de la base de la Formación Escucha ha generado un proceso de fusión provocando la desestabilización de prácticamente todas las fases iniciales que estaban presentes en las muestras estudiadas y la formación de abundante fase vítrea. Además, tal y como indican los análisis por DRX y FESEM, con el posterior enfriamiento se ha producido la cristalización de fases nuevas (de composiciones químicas y texturas complejas) a partir de la fase vítrea.

REFERENCIAS

- Alastuey, A., Bastida, J., Fernández Turiel, J.L., Querol, X., Signes, M. 1993. Mineralogía de las arcillas calcinadas de la base de la Fm. Escucha en el área de Foz-Calanda. Cuadernos de Geología Ibérica, 17, 171-184.
- Bauluz, B., Mayayo, M.J., Yuste, A., González López J.M. 2008. Genesis of kaolinite from Albian sedimentary deposits of the Iberian Range (NE Spain): analysis by XRD, SEM and TEM. Clay Minerals, 43, 459-475.
- Hillier, S. 2003. Quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by X-ray powder diffraction (XRPD). International Association of Sedimentology Special Publications, 34, 213-251.

PROPIEDADES DE BENTONITAS ESPAÑOLAS

LORENZO, A.¹, MANCHADO, E.¹, GARCÍA-ROMERO, E.^{2,3}, SUÁREZ, M.¹

¹ Departamento de Geología. Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced s/n, 37008 Salamanca. adrianlorenzo@usal.es, a87578@usal.es, msuarez@usal.es

² Departamento de Mineralogía y Petrología Universidad Complutense de Madrid, C/ José Antonio Nováis, 12. Madrid 28040. mromero@uclm.es

³ Instituto de Geociencias (IGEO-CSIC). C/ Severo Ochoa, 7, 28040 Madrid

En este trabajo se estudian las propiedades de los yacimientos de bentonitas que están en explotación actualmente en España. Puesto que se trata de arcillas especiales de aplicación en el sector de los minerales ab/adsorbentes, las propiedades estudiadas son la Capacidad de Cambio de Cationes (CCC) y la Superficie Específica. Las muestras estudiadas corresponden a los yacimientos de Cabo de Gata (Almería), Cuenca del Tajo (Madrid-Toledo) y Tamame de Sayago (Zamora).

En primer lugar se ha realizado una caracterización mineralógica mediante Difracción de Rayos-X (DRX), utilizando un equipo Bruker D8 Advance y siguiendo la metodología habitual del estudio de minerales arcillosos, y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) utilizando un equipo JEOL JSM 6335F. El estudio de la CCC se ha realizado por percolación de una disolución de acetato amónico, analizando mediante ICP los cationes cambiados en la solución de percolación obtenida tras cuatro lavados. La superficie específica se ha calculado a partir del análisis de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ obtenidas con un equipo automático Micromeritics ASAP 2010 utilizando una tabla de presiones prefijada y previa desgasificación de las muestras hasta una presión residual de 2µm de Hg.

Los resultados de DRX han confirmado que las muestras de Cabo de Gata y Tamame de Sayago están formadas principalmente por esmectitas dioctaédricas, mientras que las procedentes de la Cuenca del Tajo son trioctaédricas, como es bien conocido (Caballero et al., 1985, de Santiago et al., 1998 y 2000, Manchado, 2012, Pelayo et al., 2016, García-Romero y Huertas, 2017). Las bentonitas más puras han resultado ser las de los yacimientos de Los Trancos y Cortijo de Archidona, ambas en Cabo de Gata. El resto presenta impurezas fundamentalmente de cuarzo y de feldespatos. Las muestras de los yacimientos almerienses de Morrón de Mateo y Los Jiménez tienen, además de estos minerales una pequeña cantidad de zeolitas (Tabla 1).

Los datos de superficie específica obtenidos a partir del análisis de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ presentan una gran variedad dentro del conjunto de muestras estudiadas. Las bentonitas con mayor superficie específica son las procedentes de la Cuenca del Tajo, especialmente las correspondientes a las denominadas Arcillas Rosas procedentes del yacimiento situado al sur de la localidad de Esquivias, que tienen una superficie mayor de 250 m²g⁻¹. En el extremo opuesto la bentonita de Tamame de Sayago presenta una superficie especialmente baja para una bentonita de alta pureza (~66% de esmectita) ya que apenas supera los 30 m²g⁻¹. Dentro

de las muestra procedentes del Cabo de Gata las correspondientes a las canteras de Los Trancos y Los Jiménez tienen mayor superficie (entre 85 y 120 m²g⁻¹) que las de Cortijo de Archidona y Morrón de Mateo cuya superficie es próxima a 65 m²g⁻¹.

ZONA	YACIMIENTO	MINERALES MAYORITARIOS
Cabo de Gata	Cortijo de Archidona	Esmectita dioctaédrica ± plagioclasa
	Los Jiménez	Esmectita dioctaédrica + plagioclasa + zeolita
	Los Trancos	Esmectita dioctaédrica + <<plagioclasa
	Morrón de Mateo	Esmectita dioctaédrica + zeolita + <<plagioclasa
Cuenca del Tajo	Esquivias (Arcillas rosas)	Esmectita trioctaédrica
	Cerro del Águila (Arcillas Verdes)	Esmectita trioctaédrica + cuarzo + illita
Tamame de Sayago	Tamame de Sayago	Esmectita dioctaédrica + cuarzo + mica

Tabla 1: Minerales mayoritarios presentes en las muestras de los distintos yacimientos estudiados.

Con respecto a la CCC, las muestras estudiadas presentan, en general muy buenos valores de esta propiedad ya que, exceptuando una muestra de Cortijo de Archidona que contiene mayor porcentaje de impurezas, el resto se aproxima o supera ampliamente los 100 meq/100g. Destacan las muestras procedentes de las canteras de Morrón de Mateo y Los Jiménez (178 y 168 meq/100g, respectivamente). En estas muestras, la presencia de un cierto contenido de zeolitas como impurezas contribuye a la capacidad de cambio de cationes de los materiales.

AGRADECIMIENTOS: Proyecto MINECO CGL2016-77005-R.

REFERENCIAS

- Caballero, E., Reyes, E., Yusta, A., Huertas, F.J., Linares, J. (1985). Las bentonitas de la zona de Cabo de Gata (Almería). *Geoquímica y mineralogía. Acta Geológica Hispanica*, 20, 267-287.
- de Santiago Buey, C., Suárez Barrios, M., García Romero, E., Domínguez Díaz, M.C., Doval Montoya, M. (1998). Electron microscopic study of the illite-smectite transformation in the bentonites from Cerro del Águila (Toledo, Spain). *Clay Minerals*, 33 (2-3), pp. 501-510.
- de Santiago Buey, C., Suárez Barrios, M., García Romero, E., Doval Montoya, M. (2000). Mg-rich smectite "precursor" phase in the Tagus basin, Spain. *Clays and Clay Minerals*, 48 (3), pp. 366-373.
- Manchado Macías, E. (2012). *Arcillas Especiales de Tamame de Sayago (Zamora): Mineralogía, Génesis y Propiedades*. Tesis Doctoral, Universidad de Salamanca. 573 pp.
- Pelayo, M., García-Romero, E., Labajo, M. A., & Pérez del Villar, L. (2016). Evidence of montmorillonite/Fe-rich smectite transformation in the Morrón de Mateo bentonite deposit (Spain): Implications for the clayey barrier behaviour. *Applied Clay Science*, 131, 59-70.
- García-Romero, E. y Huertas, F.J. (2017). 16th International Clay Conference. Field Trip Guide to Bentonites from Cabo de Gata (Almería, Spain). Ed. SEA. 35 pp.

EVALUACIÓN TEMPORAL DE LA CARBONATACIÓN MINERAL DE MATERIALES CERÁMICOS EN PLANTA PILOTO

MARTÍN, D., APARICIO, P., GALÁN, E.

Dpto. Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola, Universidad de Sevilla.
Calle Profesor García González, 1, Sevilla, 41012, dmartin5@us.es

El calentamiento global se ha convertido en uno de los grandes problemas de la Tierra que debe ser solucionado a corto o medio plazo. El principal gas de efecto invernadero derivado de estos procesos es el CO_2 . Actualmente existen varias alternativas para reducir las emisiones de CO_2 a la atmósfera, entre las que se encuentra la captura y almacenamiento de CO_2 (CAC) (Metz et al., 2005). Una de las opciones CAC es la carbonatación mineral, que es el procedimiento más seguro de almacenamiento de CO_2 a largo plazo. Sin embargo, un inconveniente que tiene esta tecnología es hacerlo económicamente rentable y con bajo costo energético. Con este fin, se ha experimentado la carbonatación de residuos cerámicos de la construcción en una cámara de reacción (Figura 1), sellada con arcillas, lo que podría extrapolarse, mediante el correspondiente escalado, a la posible recuperación de una cantera de arcilla agotada que fuera rellena de residuos cerámicos, sellada con arcilla.

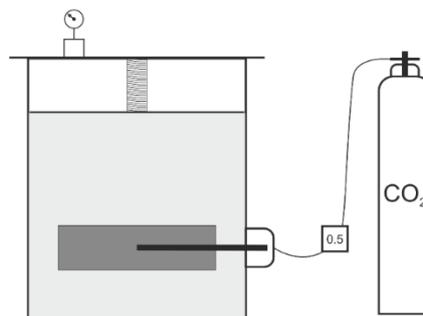


Figura 1: Esquema de la cámara de reacción diseñada para la reacción de ladrillos con el CO_2 . En gris oscuro se representa la capa de ladrillo y en gris claro la arcilla común.

En estudios previos (Martín et al., 2016, 2018a) se caracterizaron los residuos cerámicos utilizados (ladrillos de una ladrillera de La Puebla de Cazalla, Sevilla), la carbonatación a escala de laboratorio, así como el proceso en la cámara antes descrita tras cuatro meses de reacción, trabajando a baja presión de 0.5 bares de CO_2 y temperatura ambiente y sellando la cámara con “margas azules” procedentes de la cuenca del Guadalquivir (Gerena, Sevilla) (Martín et al., 2018b).

Como los resultados fueron bastante prometedores, el estudio se ha prolongado en el tiempo y en este trabajo se presentan los resultados obtenidos tras 4, 6, 9 y 12 meses de reacción.

El seguimiento del proceso de carbonatación se ha seguido mediante DRX, C-elemental y ATD-TG y SEM/EDX.

Se ha observado que en los ladrillos se ha producido una destrucción parcial de los silicatos de alta temperatura (wollastonita y diópsido) y de anhidrita, formándose carbonato cálcico (calcita) (Figura 2). El porcentaje de captura de CO₂ en los ladrillos alcanza el 15% tras los 12 meses de reacción. Al mismo tiempo aparece illita en estos residuos, como producto de alteración de la ortosa.

En la roca sellante, marga azul, se observa un mayor contenido de carbonatos a mayor proximidad y contacto con los residuos cerámicos y a mayor tiempo de reacción, pero también se produce una destrucción parcial de las esmectitas de la marga.

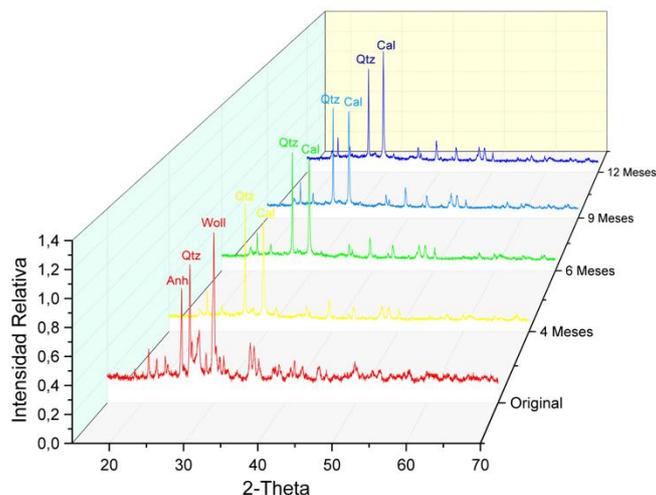


Figura 2: Evolución de la mineralogía del ladrillo empleado para la carbonatación mineral.

REFERENCIAS

- Martín, D., Aparicio, P., Galán, E. (2018a). Accelerated Carbonation of Ceramic Materials. Application to Bricks from Andalusian Factories (Spain). *Constr. Build. Mater.* In press.
- Martín, D., Aparicio, P., Galán, E., 2018b. Mineral carbonation of ceramic brick at low pressure and room temperature. A simulation study for a superficial CO₂ store using a common clay as sealing material. *Appl. Clay Sci.* 161, 119–126.
- Martín, D., Aparicio, P., Galán, E. (2016). Capture of CO₂ by construction waste, in: Carmina, B., Pasero, M. (Eds.), 2nd European Mineralogical Conference. “Mineral, Rocks and Fluids: Alphabet and Words of Planet Earth”. Abstracts Book. Rimini, Italy, pp. 317–317.
- Metz, B., Davidson, O., De Coninck, H., Loos, M., Meyer, L., IPCC (2005). IPCC special report on carbon dioxide capture and storage, IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Intergovernmental Panel on Climate Change, Geneva (Switzerland). Working Group III.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto de Excelencia de la Junta de Andalucía (RDCCO2Project, P12-RNM-568), y por el V Plan Propio de Investigación de la Universidad de Sevilla, que financia el contrato de formación de Domingo Martín.

MODIFICACIÓN DE LA TEXTURA EN ARCILLAS SOBRECONSOLIDADAS DEL VISO, (SALAMANCA): INFLUENCIA EN SUS PROPIEDADES GEOTÉCNICAS

MARTÍNEZ, Y.¹, SUÁREZ, M.¹, NESPEREIRA, J.¹

¹ Departamento de Geología. Facultad de Ciencias, Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced, s. n., Salamanca, 37008, yesimartinez@usal.es, msuarez@usal.es

Las arcillas sobreconsolidadas, independientemente de su origen marino o continental, comparten episodios geológicos englobados en el denominado Ciclo Geotécnico (Chandler, 2000): sedimentación, consolidación, bioturbación, erosión, diagénesis, tectónica... Pero dado que en estos procesos intervienen los minerales constitutivos del suelo, ¿es de esperar que tengan un mismo comportamiento geomecánico suelos con ciertas variaciones composicionales? Este estudio quiere contribuir al conocimiento de la influencia de la composición mineralógica y la textura en el comportamiento geotécnico de materiales sobreconsolidados. Para ello se han elegido como material de estudio las Arcillas del Viso, que afloran en la zona norte de la ciudad de Salamanca, correspondientes a la Unidad del Viso, en el Mioceno Medio-Superior.

Para lograr el objetivo se han llevado a cabo un conjunto de ensayos normalizados de identificación y clasificación, comparando la muestra en cuatro estados diferentes: 1) muestra natural, 2) reconstituida, 3) obtenida por sedimentación a partir de una suspensión con agua destilada y 4) obtenida por sedimentación a partir de una suspensión con agua carbonatada. La comparación de las muestras 1, 2 y 3 permite analizar la influencia de la textura sobre materiales con la misma composición mineralógica, mientras que la comparación con la muestra 4 hace posible estudiar la influencia de la presencia de carbonatos en el proceso de sedimentación. A parte de las pruebas de identificación habituales empleadas en Mecánica de Suelos, se realizaron ensayos de consolidación unidimensional y de resistencia al corte. Adicionalmente, se analizaron la composición mineralógica y microestructura de la muestra original y del material resultante al simular un proceso de sedimentación en aguas carbonatadas, con la aplicación de las técnicas de difracción de rayos X y adsorción-desorción de N₂, respectivamente.

A partir de la difracción de rayos X de la muestra natural se identificaron y semicuantificaron por el método de los poderes reflectantes (Martín-Pozas, 1975) los siguientes minerales: filosilicatos (29% esmectitas, 30% illita y 6% caolinita), 33% cuarzo y 2% feldespatos. Las muestras sedimentadas con y sin carbonatos presentan composición mineralógica parecida, a excepción de que en esta última las esmectitas no difractan con la misma intensidad. Este comportamiento ocurre por la pérdida de organización laminar y la formación de interacciones tipo cara-borde de las esmectitas en un medio básico. A pesar de tener la misma composición mineralógica, la muestra natural y sedimentada con agua destilada se clasifican como arcillas de alta plasticidad y la muestra sedimentada con carbonatos como limo de alta plasticidad, según la clasificación del sistema unificado de clasificación de suelos (SUCS). La diferencia obedece a la disminución del índice de plasticidad que provoca la adición de carbonatos.

Dependiendo de la muestra, los valores de las propiedades de superficie varían significativamente. La muestra 3 presenta el mayor volumen de microporos ($0.00755 \text{ cm}^3/\text{g}$) y la mayor superficie específica ($66 \text{ m}^2/\text{g}$) debido a su esponjamiento con respecto a la muestra natural sobreconsolidada, seguida de las muestras natural y reconstituida ($0.00585 \text{ cm}^3/\text{g}$ - $60 \text{ m}^2/\text{g}$ y $0.00468 \text{ cm}^3/\text{g}$ - $50 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente). Estas muestras tendrían el mismo tipo de textura, si bien la sobreconsolidación influye no solo en la presión de preconsolidación que se observa en los ensayos de deformabilidad, sino también en la porosidad, como es lógico. La muestra sedimentada con carbonatos tiene unas propiedades de superficie muy diferentes, con mucho menor volumen de microporos = $0.00144 \text{ cm}^3/\text{g}$ y superficie $31 \text{ m}^2/\text{g}$, debido a la delaminación de esmectitas y al cambio de textura relacionado con la floculación.

Las modificaciones en la textura y microtextura inducidas por la sedimentación con agua carbonatada han dado lugar a una variación considerable de la resistencia al corte de la arcilla, aumentando su resistencia entre un 17,8% a 50KPa y 36,78% a 200KPa cuando se compara con la muestra 3. En la figura 1 se observa la modificación de la cohesión y de los ángulos de rozamiento en relación con la modificación de la textura a través de la comparación con el diámetro medio de poro obtenido a partir de las isoterma de adsorción de N_2 . Como se puede observar, hay una relación directa entre el ángulo de rozamiento y el diámetro medio de poro, e inversa entre esta variable y los coeficientes de cohesión, presentando la muestra natural sobreconsolidada los valores más bajos.

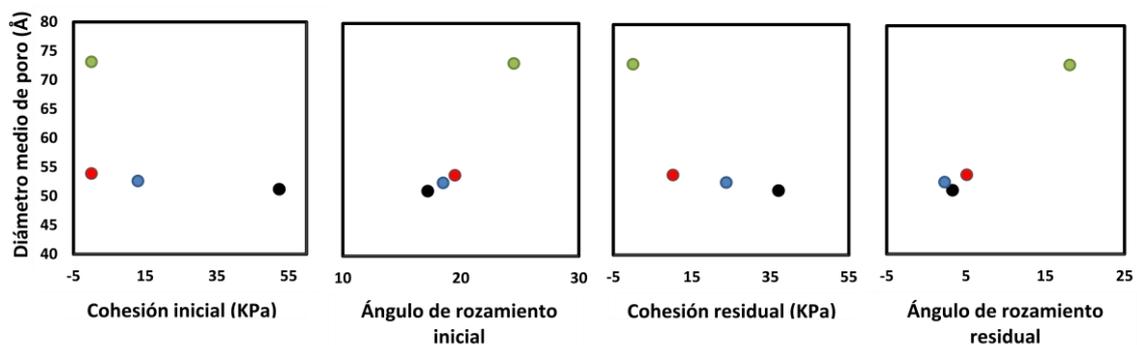


Figura 1. Representación de los valores de ángulos de rozamiento y coeficientes de cohesión frente al diámetro medio de poro (muestras 1: negro, 2: azul, 3: roja y 4: verde).

En resumen, se puede decir que la modificación de la textura de la muestra, mediante la puesta en suspensión (tanto en agua destilada como en solución carbonatada) y la posterior sedimentación, han cambiado las propiedades geotécnicas del material, poniendo de manifiesto la importancia de la textura en el comportamiento de los suelos.

REFERENCIAS

- Chandler, R. J. 2000. Clay sediments in depositional basins: the geotechnical cycle. Quarterly Journal of Engineering Geology & Hydrogeology, 33, 7-39.
- Martín-Pozas, J. 1975. Análisis cuantitativo de fases cristalinas por DRX. En: Difracción de muestras policristalinas. Método de Debye-Scherrer. José A. Saja (Ed): I.C.E. Universidad de Valladolid.

INFLUENCIA DEL pH EN EL APILAMIENTO DE LAS LÁMINAS EN COMPUESTOS TIPO HIDROTALCITA

MISOL, A., LABAJOS, F. M., MORATO, A., TRUJILLANO, R., RIVES, V.

GIR-QUESCAT, Dpto. Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, Salamanca, 37008,
alex_aspa6@usal.es

Los Hidróxidos Dobles Laminares (LDHs), también denominados arcillas aniónicas, de fórmula general $[M^{2+}_x M^{3+}_{1-x} (OH)_2] A^-_x \cdot nH_2O$, se caracterizan por su composición química, espaciado interlamilar y por la secuencia de apilamiento (Rives, 2001). Estos factores condicionan sus propiedades y por tanto sus posteriores aplicaciones. Por otra parte, estos factores vienen condicionados en gran medida por el procedimiento de síntesis utilizado. En esta etapa el pH, que juega un papel esencial en la velocidad de precipitación y por tanto la cristalinidad del sólido, depende principalmente de los cationes empleados (Kloprogge, et al., 2004), de forma que ajustando el pH del medio de reacción es posible influir en el apilamiento de las láminas del LDH.

En este trabajo se aborda la preparación de LDHs con Zn^{2+} y Al^{3+} en relación 2/1 (muestra ZA2) en las láminas empleando distintos procedimientos con el objetivo de evaluar su repercusión sobre el sólido final. En todos los casos se emplean distintas aminas que proporcionan un medio de precipitación básico, a fin de evitar especies inorgánicas en el medio distintas de las del compuesto laminar final. Se estudia el efecto que tiene la distinta naturaleza de la amina y su dureza como base sobre el tamaño de los cristales y el apilamiento de las láminas octaédricas. Para su preparación, a una disolución del compuesto nitrogenado se añade una disolución diluida de los nitratos metálicos precursores, manteniendo el pH a 10.0 ± 0.5 durante la precipitación, con agitación constante y en atmósfera de nitrógeno. El sólido obtenido se caracteriza mediante DRX, FT-IR, TG/DTA y el estudio de la distribución del tamaño de las partículas y sus propiedades superficiales.

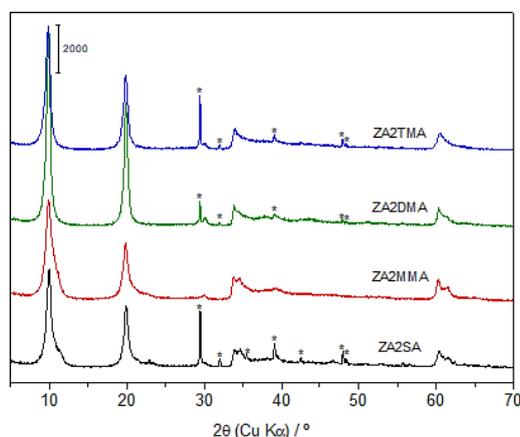


Figura 1: Difractogramas de rayos X de los sólidos obtenidos por los distintos medios de síntesis. ZA2SA, Sin Aminas; ZA2MMA, con MonoMetilAmina; ZA2DMA, con DiMetilAmina; ZA2TMA, con TriMetilAmina. (*) $NaNO_3$

Los resultados obtenidos mediante DRX indican que se obtienen compuestos policristalinos con estructura tipo hidrotalcita. En la Tabla 1 se recogen los tamaños de cristal calculados a partir de los patrones de difracción de rayos X (Figura 1), junto con los datos de pH inicial de síntesis. La representación de la evolución del tamaño del cristal en la Figura 2 indica una dependencia del mismo con la fuerza básica de la amina (pK_a), asociada al carácter primario, secundario o terciario de la misma.

MUESTRA	Condiciones del medio	pH inicial	Tamaño de cristal / Å	Láminas apiladas
ZA2SA	Sin amina (con NaOH_{aq})	10.00	120	14
ZA2MMA	Monometilamina (MMA)	12.88	84	9
ZA2DMA	Dimetilamina (DMA)	13.08	156	18
ZA2TMA	Trimetilamina (TMA)	12.50	126	14

Tabla 1: Tamaño de cristal y pH inicial que proporciona la amina al medio.

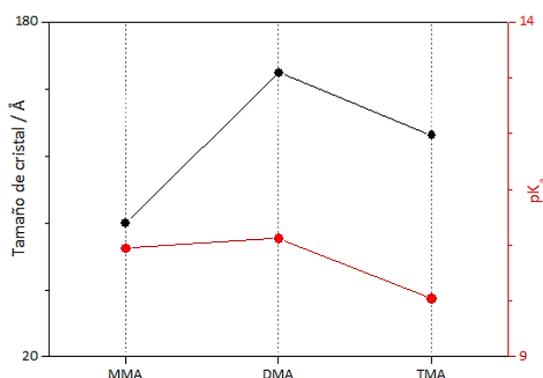


Figura 2: Evolución del tamaño de cristal de los sólidos obtenidos en las diferentes síntesis y los pK_a de las aminas del medio.

El estudio demuestra que, si bien en todos los casos se obtienen compuestos tipo hidrotalcita de estructura muy cristalina y apilamiento regular, la utilización de DMA, con una mayor fuerza básica, produce un sólido más homogéneo y reproducible, como lo demuestran estudios complementarios sobre la obtención de estos compuestos tras distintos tratamientos térmicos de envejecimiento.

Los autores agradecen a la Fundación “Memoria de D. Samuel Solórzano Barruso” la financiación recibida con el proyecto FS/15-2016. A.M. agradece un contrato predoctoral a la Junta de Castilla y León y al Fondo Social Europeo.

REFERENCIAS

- Kloppogge, J. T., Hickey, L., Frost, R. L. 2004. The effects of synthesis pH and hydrothermal treatment on the formation of zinc aluminum hydroxaltes. *Journal of Solid State Chemistry*, 177, 4047–4057.
- Rives, V. (Ed.) 2001. *Layered Double Hydroxides: Present and Future*. Nova Sci. Pub., Inc., New York.

MINERALOGÍA DE ARCILLAS EN SUELOS DE LAS ISLAS SHETLAND DEL SUR (ANTÁRTIDA)

MORALES SÁNCHEZ-MIGALLÓN, J.¹, MONTORY, M.², FERRER, J.²

¹ Departamento de Geología (Área de Cristalografía y Mineralogía), Facultad de Ciencias, Universidad de Salamanca. juan.morales@usal.es

² Lab. Biotecnología Hidroambiental, Departamento de Recursos Hídricos, Facultad de Ingeniería Agrícola, Universidad de Concepción, Chile. mmontory@udec.cl, jferrer@udec.cl

Los suelos son elementos fundamentales del ambiente, aportando los nutrientes básicos que requieren los ecosistemas para mantenerse. El continente antártico tiene unas características únicas en la Tierra, combinando una variedad de ecosistemas, distribuciones geográficas, biodiversidad y cambios climáticos diarios. La hostilidad climática y ambiental que presenta este continente es lo que ha favorecido su conservación, haciendo de este territorio uno de los más prístinos del planeta. A pesar de esto, la presencia humana se ha ido incrementando en las últimas décadas. La instalación de bases de investigación y un aumento significativo del turismo, sobre todo en los últimos años, han contribuido al aumento de la concentración de compuestos organoclorados, metales pesados y materiales plásticos en el seno de estos suelos. Aunque la formación de suelos en las condiciones extremas que se dan en el continente antártico es bien conocida (Everett, 1976), son escasos los grupos dedicados a investigar los procesos que dan origen a estos horizontes edáficos. Con motivo de una campaña de recolección de muestras (ECA-53, 2016) para analizar la calidad de los suelos que se forman de manera paulatina en aquel continente, 19 de aquellas muestras fueron analizadas desde un punto de vista mineralógico consistente en análisis de difracción de rayos X (Bruker Endeavor D4) tanto de las muestras de “roca total” como de los agregados orientados de la fracción <math> < 2\mu\text{m}</math>. La localización de las muestras se puede ver en la Figura 1.

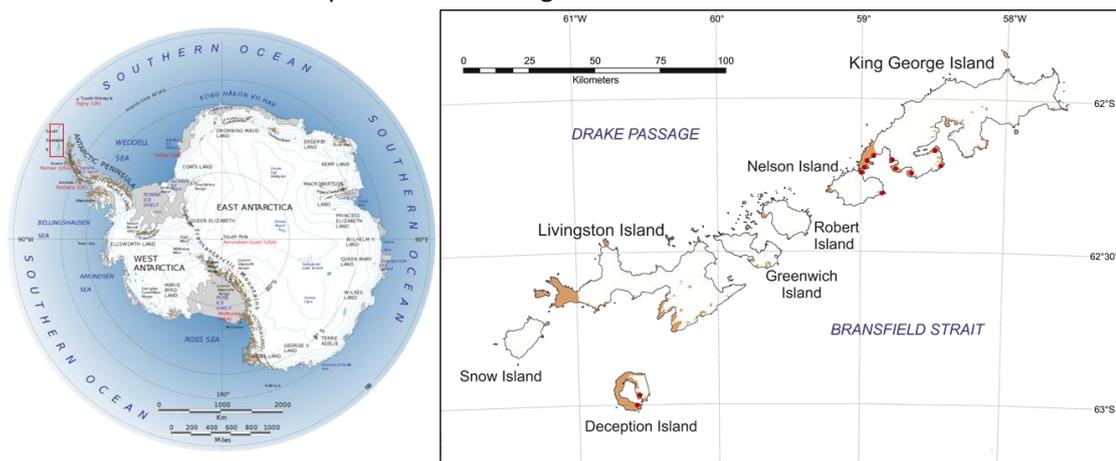


Figura 1: Localización de las muestras recopiladas en las Islas Shetland del Sur. Los puntos rojos indican las zonas de muestreo.

Las arcillas, junto con la materia orgánica y el agua, son los componentes principales de los suelos, que se forman normalmente por la degradación y meteorización de las rocas preexistentes. En las Islas Shetland del Sur predominan las rocas ígneas, con episodios volcánicos formados por

andesitas, basaltos y lavas ácidas, e intrusiones formadas principalmente por gabros, dioritas y granodioritas (Hobbs, 1968). Los minerales que forman los suelos deben, indudablemente, estar relacionados con aquellas rocas. El objetivo de estos análisis fue comprender la formación y el desarrollo de los suelos, que requieren la presencia de minerales con alta capacidad de cambio para el desarrollo de los diferentes horizontes edáficos. Los resultados de los análisis de difracción de rayos X se muestran en la Tabla 1.

Muestra	Roca total	Fracción arcilla
1	And, Ol, Diop	Sm, I, K
2	Q, And, Laum, Diop, Chlor	Sm, I, Chlo
3	And, Hem, Lau, Q, Mag	Sm, I, Chlo
4	And, Ol, Diop	Sm, Chlo, K
5	And, Ol, Diop	Sm, K
6	Q, And, Lau, Diop, Clor, K,	Sm, I, Chlo
7	And, Heu, Q, Diop	Sm, I, Chlo
8	And, Ol, Diop, Bitow	Sm, K,
9	And, Q, Diop	Sm, Chlo, K
10	Q, And, Aug, Hem, Diop, Hed, Anorth	Sm, K
11	Q, And, Diop, Anorth, Na-K-Feld, Enst	Sm, Chlo, K
12	Q, And, Hedem, Dop, Diop, Laum	Sm, K
13	Q, Aug, Diop, And, Na-K-Feld, K-Feld	Sm, K, Chlo
14	Q, And, Diop, Enst, Hed, Na-K-Feld	Sm, Chlo, K, I
15	Q, And, Aug, Na-K-Feld, Magn, Laum, Anorth	Sm, Chlo, K
16	And, Mag, Goe	Sm, Chlo, K
17	Q, And, Diop, Anorth, Ab, Laum, Chab	Sm, Chlo, K, I
18	Q, And, Anorth, Orth, Enst, Cal, Musc, Phill	Sm, K, I
19	Q, And, Anorth, Orth, Enst, Chlo, Aug, Musc	Sm, K, I

Tabla 1: Listado de los resultados de DRX (Ab: albita; Act: actinolita; And: andesina; Anorth: anortita; Bitow: bitownita; Chlo: clorita; Diop: diópsido; Enst: enstatita; Hed: hedembergita; Hem: hematites; Heu: heulandita; I: illita; K: caolinita; Laum: laumontita; Mag: magnetita; Musc: moscovita; Na-K-Feld: feldespatosódico-potásico; Ol: olivino; Q: cuarzo; Sm: esmectita).

Todas las muestras analizadas mostraron la presencia, con relativa abundancia, de minerales arcillosos en distintas proporciones. Un estudio en detalle de estos minerales nos ayudará a comprender la formación y desarrollo de los suelos y probablemente conocer las condiciones en las que se formaron (Vennum y Nejedly, 1990; Spinola et al., 2017).

REFERENCIAS

- Hobbs, G.J. 1968. The geology of the South Shetland Islands: IV. The geology of Livingston Island. London, British Antarctic Survey, 34p.
- Everett, K.R. 1976. A survey of the soils in the region of the South Shetland Islands and adjacent parts of the Antarctic Peninsula. Institute of Polar Studies, Report 58. Ohio State Univ, Columbus 44p.
- Vennum, W.R. y Nejedly J.W. 1990 Clay mineralogy of soils developed on weathered igneous rocks, West Antarctica, New Zealand Journal of Geology and Geophysics, 33:4, 579-584.
- Spinola, D. N., Pi-Puig, T., Solleiro-Rebolledo, E., Egli, M., Sudo, M., Sedov, S. y Kühn, P. 2017. Origin of clay minerals in Early Eocene volcanic paleosols on King George Island, Maritime Antarctica. Scientific reports, 7(1): 6368.

ANÁLISIS MINERALÓGICO DE MORTEROS HISTÓRICOS POR FTIR. ESTUDIO PRELIMINAR

PARDO, F.¹, JORDÁN, M. M.², GARCÍA-ESPARZA, J. A.³, MONTERO, M.A.²

¹ Departamento de Ciencias de la Educación. Calle Grecia, 31, 12006 Castellón de la Plana, Castellón, francisco.pardo@uchceu.es

² Departamento de Agroquímica y Medio Ambiente. Avda. de la Universidad s/n 03202 Elche (Alicante), manuel.jordan@umh.es

³ Departamento de Ingeniería Mecánica y Construcción. Av. de Vicent Sos Baynat, s/n 12071 Castellón de la Plana, España, juan.garcia@emc.uji.es

La caracterización de antiguos morteros es de interés para la arqueología, específicamente en el campo de la restauración y conservación de monumentos. Los factores que afectan a la calidad de los morteros vienen determinados según diferentes autores por el condicionante del tiempo y el proceso de producción y/o de la disponibilidad de materiales y recursos naturales. Estudios recientes ofrecen un análisis preciso de la tecnología y las incompatibilidades de las intervenciones contemporáneas en morteros históricos, así como en la idoneidad y la durabilidad de ciertos morteros de cal. Establecer la composición exacta de los morteros históricos e identificar la relación de la técnica de producción de mortero, puede servir de reconocimiento de una identidad histórica, raramente valorada o conocida. De ahí la necesidad de un mayor conocimiento y la reversión del proceso de eliminación de revestimientos externos que altera la constitución y la apariencia externa de los edificios vernáculos (García-Esparza, et al., 2018).

El área de estudio es el Macizo del Penyagolosa, en la provincia de Castellón, donde se toman 5 muestras representativas de morteros de Centros Históricos y en Construcciones Periféricas (masías y molinos). Las muestras se analizaron principalmente mediante FTIR siguiendo el procedimiento de Jordá, et al., 2015. El objetivo de este estudio fue caracterizar morteros vernáculos mediante el análisis FTIR utilizando como técnicas convencionales la FRX y la DRX para caracterizarlos químicamente y mineralógicamente.

Las muestras analizadas (Tablas 1 y 2) indican claramente dos tipologías de mortero (cal o yeso), así como la mineralogía de la mezcla y los conglomerantes inorgánicos que conformaron originalmente el mortero. La muestra 1 presenta un porcentaje elevado de haloisita, seguido en menor cantidad de calcita y apatito. La FRX de esta muestra coincide con el análisis FTIR dando valores elevados de CaO y SiO₂. El análisis químico muestra la presencia de P₂O₅ y Cl procedentes de estos mismos minerales y SO₃ y Na₂CO₃ relacionados con la hanskita. En referencia a la muestra 2 cabe destacar que se trata de un mortero de yeso. Se puede observar claramente la basanita siendo ésta originada durante la transformación de anhidrita en yeso. Seguramente debido a una cocción deficiente y a los factores climáticos acontecidos desde la formación del mortero. A la vez en esta segunda muestra se observan feldspatos que mediante DRX podemos indicar que se trata de albitas y ortoclasas.

%	1	2	3	4	5
Cuarzo	4.90	0.69	0.69	-	2.03
Calcita	11.86	1.34	1.34	25.35	39.06
Haloisita	43.92	13.86	13.86	13.25	14.30
Apatito	11.03	-	-	-	8.83
Na ₂ CO ₃	6.73	-	-	-	12.34
Feldespatos	4.54	18.65	18.65	10.84	3.31
Hematita	4.59	3.92	3.92	7.44	5.69
Hanskita	6.97	-	-	8.45	-
Hornblenda	3.34	-	-	-	-
Óxido Mn	-	3.36	3.36	-	-
Zeolita	-	10.21	10.21	-	-
Apofilita	-	2.91	2.91	-	3.03
Basanita	-	32.46	32.46	9.85	-
Magnesita	-	2.39	2.39	-	-
Jadeita	-	8.33	8.33	-	-
Celestina	-	-	-	13.52	-
Caolinita	-	-	-	-	1.56

Tabla 1: Resultados del análisis FTIR.

La tercera muestra es similar a la segunda muestra, aunque el porcentaje de SO₃ es algo superior, así como la ortoclasa. En referencia a la cuarta muestra se puede observar que se trata de un mortero de cal donde predomina la calcita seguida por la haloisita y la celestina. La FRX muestra la predominancia de CaO y SiO₂ junto con Na₂O debido a la presencia de hanskita. La quinta muestra corresponde a un mortero de cal y se percibe claramente el SiO₂ de las arenas del mortero. La DRX de esta muestra indica importante presencia de cuarzo y calcita, así como de ortoclasa e illita.

%	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Cl ⁻
1	2,12	7,19	0,08	1,59	0,91	49,4	0,03	2,02	0,09	0,11
2	3,61	8,98	-	38	1,34	34,4	0,01	1,48	-	-
3	3,54	9,73	-	40	1,64	33,9	0,03	1,53	-	-
4	6,91	23,2	-	0,36	4,54	44,9	-	3,02	0,50	1,34
5	7,11	23	-	0,07	2,49	39,8	0,28	13,1	-	-

Tabla 2: Composición Química (FRX).

La caracterización de los morteros vernáculos mediante el análisis FTIR identifica los minerales mayoritarios de las muestras y junto a la FRX y la DRX, puede indicar la composición exacta de los morteros históricos optimizando la restauración y conservación de monumentos preservando nuestro patrimonio.

REFERENCIAS

- García-Esparza, J. A., Pardo, F., Palmero, L. M. (2018). A multi-analysis characterization of medieval and vernacular coating mortars in rural Valencia (Spain): An experimental study for a Heritage Action Plan. *Journal of Cultural Heritage*, 31, 83-96.
- Jordá, J. D., Jordán, M. M., Ibanco-Cañete, R., Montero, M. A., Reyes-Labarta, J. A., Sánchez, A., Cerdá, M. (2015). Mineralogical analysis of ceramic tiles by FTIR: A quantitative attempt. *Applied Clay Science*, 115, 1-8.

ANÁLISIS DE LOS MINERALES DE LA ARCILLA EN PERFILES EDÁFICOS DE LA ISLA REY JORGE, ANTÁRTIDA MARÍTIMA

PELAYO, M¹, SCHMID, T¹, LÓPEZ-MARTÍNEZ, J², DÍAZ-PUENTE, J¹, MILLÁN, R¹,
RODRIGUEZ-RASTRERO, M¹

¹ CIEMAT. Avenida Complutense, 40, Madrid, 28040, m.pelayo@ciemat.es;
thomas.schmid@ciemat.es; fj.puente@ciemat.es; rocio.millan@ciemat.es;
manuel.rodriguezrastrero@ciemat.es

²Universidad Autónoma de Madrid. Carretera de Colmenar km 15, Madrid, 28049,
jeronimo.lopez@uam.es

Del total de la superficie del archipiélago de las Shetland del Sur, al norte del continente antártico, un 10% corresponde a áreas libres de hielo. Entre estas áreas, se encuentra la Península Fildes, situada en el extremo suroeste de la Isla Rey Jorge, con aproximadamente 30 km² de superficie descubierta de hielo. Los materiales aflorantes comprenden rocas volcánicas del Cenozoico, incluyendo lavas basálticas, andesíticas y dacíticas, aglomerados, lapilli y tobas. Las condiciones térmicas del archipiélago son fuertemente limitantes para el desarrollo edáfico, a pesar de las elevadas precipitaciones. Igualmente, los procesos geomorfológicos son muy activos en la zona de estudio, generando una amplia variedad de geoformas glaciares y periglaciares (López-Martínez et al., 2012), lo que determina, en general, una escasa estabilidad de las superficies, necesaria para la edafogénesis. En estas condiciones, los procesos criogénicos están presentes de forma generalizada en la formación de suelos (Michel et al., 2014); no obstante, las temperaturas estivales más suaves en esta zona de la Antártida, frecuentemente por encima de los 0°C, favorecen una mayor cobertura vegetal y, consecuentemente, una meteorización de naturaleza bioquímica más significativa que en otras zonas antárticas. Dichas condiciones de meteorización, previsiblemente, habrán de reflejarse en la mineralogía de las arcillas presentes en los suelos.

En este trabajo se exponen las características de los minerales de la arcilla procedentes de muestras de siete perfiles edáficos obtenidos en la Península Fildes, con objeto de determinar posibles procesos de neoformación de dichos minerales que puedan asociarse a una edafogénesis incipiente. Para ello, se han analizado diversos parámetros físico-químicos de los suelos, y se ha realizado la caracterización morfológica (MEB y MET) y mineralógica (DRX) de la muestra total y de la fracción menor de 2 µm. Los perfiles edáficos presentan un desarrollo muy limitado, con espesores promedio de 4 cm en el horizonte superficial y entre 12 y 30 cm en el conjunto de horizontes C. Dominan texturas gruesas, variando entre franco-arenosa y franco-areno-arcillosa. El contenido en materia orgánica es escaso y variable, presentando valores promedio de 0.5% (máximo de 1.1%) en los horizontes superficiales y 0.3% en los horizontes C. Los valores de pH varían desde 5.9 en el horizonte A (lo que puede relacionarse con su mayor proporción de materia orgánica), hasta 8.3 en horizontes C. El análisis mineralógico indica que las muestras están constituidas por filosilicatos, plagioclasas, cuarzo, menores contenidos de piroxenos y, ocasionalmente, zeolitas, además de goetita, cristobalita y magnetita. El contenido en plagioclasas siempre es mayor que el de cuarzo; mientras que el porcentaje en filosilicatos es muy variable, con contenidos que varían entre 25 y 65%. En los distintos perfiles no se observan tendencias significativas en el contenido en filosilicatos con la profundidad. La presencia de zeolitas, como minerales secundarios, ya ha sido puesta de

manifiesto en trabajos anteriores en la isla Rey Jorge (Queralt et al., 1989). En las muestras estudiadas se han identificado clinoptilolita, analcima y laumontita, presentando contenidos totales de hasta 30%. La fracción menor de 2 μm está constituida por esmectita, clorita e illita. La esmectita está presente en todas las muestras y es el filosilicato mayoritario, excepto en tres de los perfiles, en los que presenta contenidos similares o mayores de clorita. En estos tres perfiles se observa una disminución del contenido en esmectita en profundidad, que se corresponde con un aumento en clorita. Además, estos perfiles muestran una proporción más alta en cuarzo. Nejedly y Vennum (1990) atribuyeron el alto contenido en clorita en suelos de la Península Fildes a un bajo grado de desarrollo del suelo, con prevalencia de la meteorización física en relación a la alteración química. Por otro lado, Simas et al. (2006) pusieron de manifiesto en un estudio sobre suelos de esta zona, la existencia de meteorización química, que promueve la disolución de minerales primarios y la neoformación de fases secundarias. En este sentido, mediante MEB se ha observado la alteración de plagioclasas a minerales de la arcilla del tipo esmectita y que éstas presentan morfologías en láminas alabeadas irregulares, observándose en alguna muestra una textura en láminas empaquetadas. Observaciones mediante MET, indican que las esmectitas forman agregados irregulares plegados a modo de copos y con terminaciones en punta de pincel, relacionados por diversos autores con su origen neoformado (García-Romero et al., 2005).

Por tanto, las observaciones realizadas mediante MEB y MET sugieren un origen neoformado en diversos minerales de la arcilla, lo que indica condiciones muy incipientes de desarrollo edáfico que no se manifiestan en rasgos morfológicos dentro de los perfiles estudiados, siendo la ligera incorporación de materia orgánica en los horizontes superficiales, el único proceso edafogenético observable morfológicamente. Datos de nuevos perfiles edáficos actualmente en estudio, procedentes de una campaña reciente, permitirán complementar la información relativa a los procesos incipientes de desarrollo edáfico.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía, Industria y Competitividad a través del proyecto CTM2014-57119-R (CONGEO-UAM).

REFERENCIAS

- García-Romero, E., Vegas, J., Baldonado, J.L., Marfil, R. 2005. Clay minerals as alteration products in basaltic volcanoclastic deposits of La Palma (Canary Island, Spain). *Sedimentary Geology*, 174, 237-253.
- López-Martínez, J., Serrano, E. Schmid, T. Mink, S., Linés, C. 2012. Periglacial processes and landforms in the South Shetland Islands (northern Antarctic Peninsula region). *Geomorphology*, 155-156, 62-79.
- Michel, R.F.M., Schaefer, C.E.G.R., López-Martínez, J., Simas, F.N.B., Haus, N.W., Serrano, E., Bockheim, J.G. 2014. Soils and landforms from Fildes Peninsula and Ardley Island, Maritime Antarctica. *Geomorphology*, 225, 76-86.
- Nejedly, J.W., Vennum, W.R. 1990. Clay mineralogy of soils developed on weathered igneous rocks, West Antarctica. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 33, 579-684.
- Queralt, I., Martí, J, Solé, A., Plana, F. 1989. Zeolitización de rocas andesíticas. *Estudios Geológicos*, 45, 293-298.
- Simas, F.N.B., Schaefer, C.E.G.R., Melo, V.F., Guerra, M.B.B., Saunders, M., Gilkes, R. 2006. Clay-sized minerals in permafrost-affected soils (Cryosols) from King George Island, Antarctica. *Clays and Clay Minerals*, 54, 721-736.

EFFECTO DE LOS PROCESOS REDOX EN EMBALSES DE REGULACIÓN SOBRE LA ASOCIACIÓN DE MINERALES DE LA ARCILLA DE LOS SEDIMENTOS ALUVIALES DEL RÍO CHICAMOCHA (COLOMBIA)

QUEVEDO, C.P.¹, JIMÉNEZ-MILLÁN, J.², CIFUENTES, G.R.¹, JIMÉNEZ-ESPINOSA, R.², NIETO, F.³

¹ Facultad de Ciencias e Ingeniería, Grupo de Investigación Gestión de Recursos Hídricos, Universidad de Boyacá, Campus Tunja (Colombia), patriciaquevedo@uniboyaca.edu.co, grcifuentes@uniboyaca.edu.co

² Departamento de Geología y CEACTierra, Universidad de Jaén. Campus Las Lagunillas, 23071, Jaén (España), jmillan@ujaen.es, respino@ujaen.es

³ Departamento de Mineralogía y Petrología e I.A.C.T., Universidad de Granada-CSIC, 18002, Granada (España), nieto@ugr.es

Los sedimentos aluviales pueden actuar como tampones de las aguas superficiales y filtros de los compuestos contaminantes de las aguas de los ríos procedentes de residuos urbanos, actividades agrícolas e industriales. En este contexto, las interacciones agua-sedimento pueden atenuar o acentuar las cargas de nutrientes y contaminantes de las aguas superficiales y subterráneas de los sistemas río-sedimento aluvial (Noel et al., 2017). La heterogeneidad de las texturas de los sedimentos y de su composición mineralógica crea gradientes químicos y físicos que yuxtaponen condiciones oxidantes y reductoras. La fijación de algunos elementos químicos está estrechamente asociada a la evolución de dichas condiciones, condicionando la acumulación, liberación y el transporte de sustancias potencialmente contaminantes tóxicas. Por ello, el conocimiento de los controles espaciales, hidrológicos, mineralógicos y biogeoquímicos sobre la variación de las condiciones redox es crítico para la comprensión del funcionamiento de los sedimentos aluviales como sumideros o liberadores de elementos que puedan afectar a los ecosistemas. Esta comunicación pretende contribuir al conocimiento del papel biogeoquímico que juegan los sedimentos de los sistemas aluviales mediante el estudio de los embalses de regulación del cauce de la cuenca alta del río Chicamocha (Paipa, Colombia).

La cuenca alta del río Chicamocha está ubicada en la zona central del Departamento de Boyacá, comprendiendo un área aproximada de 2200 Km² situada en la alta montaña de los Andes ecuatoriales de Colombia. El tramo del río analizado parte del nacimiento de los ríos La Vega y Jordán y recibe aguas abajo los aportes de varios tributarios: río Piedras, río Tuta, río Sotaquirá y Lago Sochagota. Los principales usos del agua del río son doméstico, industrial, agrícola y actúa como receptor de vertidos industriales, agrícolas y de los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales de los municipios de Tunja y Paipa. Las aguas del río también se ven afectadas por los aportes naturales sulfatados de origen hidrotermal procedentes de la cuenca del Lago Sochagota. Con el fin de regular los aportes que modifican la composición de las aguas del río que pueden impedir su explotación fueron construidos dos embalses. El embalse de "La Playa", en la parte alta del tramo estudiado, fue diseñado para regular vertidos de aguas residuales antrópicas y recoge aguas afectadas por el uso de fertilizantes fosfatados en tareas agrícolas, generando una

zona de ribera rica en vegetación. Estas aguas presentan facies cloruradas-sulfatadas sódico-potásicas, con altas concentraciones en fosfatos y amonio, indicando su origen residual. El embalse del “Lago Sochagota” fue concebido para diluir los aportes sulfatados naturales de origen hidrotermal de la cuenca de la quebrada Salitre (Cifuentes et al., 2017, 2018). Las áreas fuente de la cuenca aluvial del río Chicamocha contienen mayoritariamente rocas sedimentarias de composición silíceas cuya edad oscila entre el Cretácico y Cuaternario. También se nutre de los materiales que constituyen el volcán de Paipa, un edificio volcánico explosivo erosionado formado por depósitos piroclásticos ácidos de edad Plioceno-Pleistoceno.

Los sedimentos aluviales próximos al cauce del río Chicamocha son arenas con organización interna poco definida. Estos materiales presentan una asociación mineral simple formada mayoritariamente por cuarzo y caolinita. El embalse del curso alto (La Playa) modifica la dinámica fluvial propiciando el depósito de materiales de tamaño de grano menor que desarrollan una microlaminación definida por la alternancia de bandas ricas en restos orgánicos con láminas siliciclásticas compuestas por caolinita, interestratificado mica-vermiculita dioctaédrica, esmectita alumínica, que incorpora hasta 0,4 átomos por fórmula unidad de Fe, y óxidos de Fe y Ti. En las muestras de tamaño más fino, pueden observarse algunos microframboides de pirita y concentraciones de vivianita rodeados por la laminación del sedimento. Por otro lado, los sedimentos del curso bajo del río afectados por la descarga del Lago Sochagota se caracterizan por la presencia adicional en la asociación mineral de illita y framboides dispersos de pirita. El embalse de “La Playa” ha permitido el depósito de sedimentos de tamaño de grano fino ricos en materia orgánica que generan condiciones anóxicas y que interacciona con aguas de elevada salinidad. Estas condiciones favorecieron la desestabilización de la caolinita y la formación de esmectitas alumínicas que incorporan Fe. Por otra parte, las condiciones reductoras y de elevada salinidad de las aguas de los sedimentos del embalse “Lago Sochagota” favorecieron la formación de illita, interestratificados illita-esmectita y numerosos framboides de pirita. La descarga periódica al río Chicamocha afecta a la composición de los sedimentos aluviales del tramo bajo de la cuenca estudiada, incorporando granos detríticos de illita y framboides de pirita, ausentes en otros tramos del río. Los resultados de este estudio apoyan la hipótesis de que los sedimentos ricos en materia orgánica que se generan en los embalses de regulación de la cuenca alta del Río Chicamocha constituyen zonas importantes de actividad biogeoquímica en las cuencas aluviales que regulan la disponibilidad de elementos sensibles a las reacciones redox, tales como el Fe, y determina la estabilidad y distribución de esmectita, illita y pirita en los sedimentos.

REFERENCIAS

- Cifuentes, G.R., Jiménez Espinosa, R., Quevedo, C.P., Jiménez Millán, J. 2017. El ciclo del azufre en sedimentos de lagos con aportes hidrotermales y antrópicos: el Lago Sochagota (Boyacá - Colombia). *Macla*, 22, 27-28.
- Cifuentes, G.R., Jiménez-Millán, J., Quevedo, C.P., Jiménez-Espinosa, R., Nieto, F. 2018. Fijación de K hidrotermal a través de transformaciones secuenciales de formación de illita en ambiente lacustre hipersalino reductor (Lago Sochagota, Colombia). Este volumen.
- Noel, V., Boye, Ravi, K., Kukkadapu, R.K., Bone, S., Lezama Pacheco, J.S., Cardarelli, E., Janot, N., Fendorf, S., Williams, K.H., Bargar, J.R. 2017. Understanding controls on redox processes in floodplain sediments of the Upper Colorado River Basin. *Science of the Total Environment*, 603-604, 663-675.

BIONANOCOMPOSITES BASADOS EN ARCILLA Y BIOPOLIMEROS PARA LIBERACIÓN CONTROLADA DEL ANTIDIABÉTICO METFORMINA

REBITSKI, E. P.¹, ARANDA, P.¹, DARDER, M.¹, CARRARO, R.², RUIZ-HITZKY, E.¹,

¹Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, 28049 Madrid, España,
edianapr@icmm.csic.es

²Instituto de Investigación Biomédica del Hospital Universitario de La Princesa, 28005 Madrid, España

La metformina (MF) es el fármaco de primera línea indicado para el tratamiento de diabetes tipo 2 (Figura 1). Recientemente, numerosos estudios han evidenciado que la metformina puede tener además una acción directa sobre el crecimiento y proliferación de células cancerosas, que incluyen tumores en mama, colon, glioma, ovario y endometrio (Morales y Morris, 2015). A pesar de todos estos beneficios asociados a este fármaco, uno de los principales problemas que presenta su administración estriba en una biodisponibilidad absoluta del 50-60% y un tiempo de vida media biológica de 6,2 horas, requiriendo por tanto tratamientos en dosis elevadas para mantener un efecto terapéutico óptimo. En la mayoría de los casos, esto resulta en diversos efectos colaterales en los pacientes frecuentemente asociados a problemas gastrointestinales. En este contexto, hay una gran necesidad de desarrollar sistemas que sean capaces de ofrecer una liberación prolongada, disminuyendo así esos efectos colaterales. Basándose en estas premisas, hemos estudiado la posibilidad de utilizar arcillas laminares, como la montmorillonita (MMT), como sustrato para la MF (Rebitski et al., 2018), habida cuenta de que diversos minerales de la arcilla han demostrado ser sustratos eficientes y farmacológicamente aceptados para producir sistemas de administración controlada de fármacos (Viseras et al., 2010). La MF se intercala en una montmorillonita sódica homoiónica siguiendo un mecanismo de intercambio iónico, aunque es posible obtener materiales con contenido de MF hasta tres veces la capacidad de cambio catiónico (CCC) del mineral de arcilla ya que esta puede quedar asociada externamente en la misma (Tabla 1). El exceso de MF adsorbido en el exterior de la arcilla se puede eliminar fácilmente lavando con agua, lo que lleva a un compuesto de intercalación que contiene una cantidad de MF próxima a 93 mEq por 100 g de montmorillonita (es decir, la CCC de la montmorillonita tipo Wyoming utilizada en el trabajo, Cloisite®Na suministrada por Southern Clay Products).

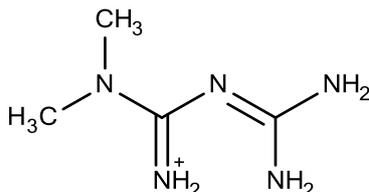


Figura 1: Especie predominante de metformina hasta pH 12.

En los materiales híbridos resultantes, las moléculas de MF se disponen en el espacio interlamilar formando una monocapa de especies mono protonadas, permaneciendo fuertemente enlazadas al substrato inorgánico.

Muestras	Sin lavar meq MF per 100 g MMT	Lavadas meq MF per 100 g MMT	Muestras
MMT-MF/5	40.02	30.9	MMT-MF/5w
MMT-MF/10	52.2	51.6	MMT-MF/10w
MMT-MF/25	83.0	72.0	MMT-MF/25w
MMT-MF/50	127.8	78.3	MMT-MF/50w
MMT-MF/100	219.9	81.3	MMT-MF/100w
MMT-MF/200	238.6	81.8	MMT-MF/200w
MMT-MF/300	243.6	94.2	MMT-MF/300w
MMT-MF/500	264.7	101.8	MMT-MF/500w

Tabla 1: Cantidad de MF adsorbida en montmorillonita-Na

La administración del fármaco a partir de los compuestos de intercalación MMT-MF que contienen diferentes cantidades de MF se ha evaluado en tres medios con valores de pH que imitan el tracto gastrointestinal. Los sistemas ensayados muestran una liberación rápida a bajo valor de pH (el típico del estómago), apuntando a la necesidad de optimizar los sistemas de liberación para alcanzar una liberación gradual y controlada. Actualmente, estamos explorando varios sistemas en los que el híbrido MMT-MF se asocia a biopolímeros para producir sistemas de liberación más controlada. Uno de los sistemas ensayados implica la preparación de microesferas de bionanocomposites en los que el híbrido MMT-MF se asocia a los polisacáridos pectina y quitosano. Los sistemas resultantes han demostrado ser más efectivos y estables en medio ácido y la presencia de quitosano puede tener ventajas adicionales relacionadas con sus propiedades mucoadhesivas para aumentar su permanencia en el tracto intestinal (Ribeiro et al., 2014).

Los resultados preliminares de liberación obtenidos con las esferas quitosano-pectina/MMT-MF parecen prometedores como candidatos para la administración oral de metformina con respecto al tratamiento de la diabetes tipo 2, así como para otras aplicaciones de la MF.

Agradecimiento: MINECO (España, proyecto MAT2015-71117-R) y CNPQ (Brasil, beca 204360/2014-5).

REFERENCIAS

- Morales, D.R., Morris, D. 2015. Metformin in Cancer Treatment and Prevention. *Annual Review of Medicine*, 66, 17–29.
- Rebitski, E.P., Aranda, P., Darder, M., Carraro, R., Ruiz-Hitzky, E. 2018. Intercalation of metformin in montmorillonite. *Dalton Transactions*, 47, 3185–3192.
- Ribeiro, L.N.M., Alcântara, A.C.S., Darder, M., Aranda, P., Araújo-Moreira, F.M., Ruiz-Hitzky, E. 2014. Pectin-coated chitosan-LDH bionanocomposite beads as potential systems for colon-targeted drug delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, 463, 1–9.
- Viseras, C., Cerezo, P., Sanchez, R., Salcedo, I., Aguzzi, C. 2010. Current challenges in clay minerals for drug delivery. *Applied Clay Science*, 48, 291–295.

MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LA CARGA ESTRUCTURAL EN ESMECTITAS Y SU APLICACIÓN AL ENSAYO FEBEX IN SITU

REY, J.J., ARROYO, X., FERNÁNDEZ, A.M., ROBREDO, L.M., MELÓN, A., SANCHEZ-LEDESMA, D.M.

CIEMAT. Avda./ Complutense 40, 28040 Madrid (SPAIN), jesusjavier.rey@ciemat.es

La carga laminar es un parámetro relevante en esmectitas y otros minerales de la arcilla por su capacidad para reflejar los cambios fisicoquímicos en condiciones metaestables. Por ello, su determinación es fundamental, existiendo en la literatura diferentes métodos. En el contexto del proyecto FEBEX-DP, la carga estructural se ha obtenido para detectar posibles cambios estructurales en función de la temperatura y el grado de hidratación de la bentonita FEBEX.

El Proyecto FEBEX es un ensayo *in situ* a escala real con una duración de 18 años, el cual se ha realizado en el Laboratorio Subterráneo de Grimsel (Suiza). Se configuró como un sistema de bentonita compactada, compuesta principalmente de esmectita (> 92% en peso de montmorillonita), aislando el combustible (simulado por calentadores) de la roca encajante. Su principal objetivo es demostrar la viabilidad del sistema de barrera de ingeniería (EBS) para aislar residuos nucleares de alto nivel (HLW) en una roca cristalina. Por lo tanto, uno de los objetivos de FEBEX fue la verificación de la estabilidad a largo plazo de la barrera de arcilla después de años de hidratación y calentamiento natural (hasta 100 °C). En este trabajo, para probar el comportamiento de la barrera de arcilla, se ha estudiado la evolución de la carga laminar de las esmectitas (ξ), como uno de los parámetros principales que controla las propiedades de la esmectita, por ejemplo el hinchamiento, la capacidad de intercambio catiónico (CEC) o el intercambio iónico entre la arcilla y los fluidos en el EBS.

Durante la última fase del proyecto (Proyecto FEBEX-DP), se realizó el desmantelamiento del segundo calentador y se analizaron diferentes secciones de bentonita. En este estudio, las muestras pertenecen a secciones ubicadas a diferentes distancias, tanto vertical como lateralmente, y con o sin influencia de calor para obtener posibles variaciones de la carga laminar a lo largo de la barrera, lo que podría implicar cambios estructurales en la esmectita.

Para caracterizar la carga laminar se han utilizado 5 metodologías diferentes: a) método de fórmula estructural mediante datos de fluorescencia de rayos X (SFM_{XRF}), b) método de fórmula estructural determinado por microscopía de transmisión de electrones (SFM_{TEM}), c) el método de los alquilamonios (AAM) de acuerdo con la estimación rápida propuesta por Olis *et al.* (1990), d) el método de espectroscopia infrarroja (IRM), tal como lo propusieron Petit *et al.* (1998), y e) valores totales de CEC medidos con una solución de trietilentetramina de cobre 0,01 M según Ammann *et al.* (2005). En la Figura 1 se muestran los parámetros de cálculo de dos de ellos.

Los resultados de carga laminar se encuentran en el campo de las esmectitas. Los valores de CEC oscilaron entre 88 y 110 meq/100 g, mientras que los valores de ξ variaron entre 0,32 y 0,39 eq / $O_{10}(OH)_2$. Todas las metodologías utilizadas muestran que no hay variaciones significativas en la carga de la capa de las esmectitas analizadas. Los resultados son muy homogéneos exceptuando los datos de la SFM_{TEM} , que presentan algo de disparidad. Esto se puede explicar por las características del análisis en TEM, ya que con esta técnica las medidas no son valores promedio de todas las partículas de los minerales de la arcilla, como ocurre con el resto de metodologías empleadas.

No se han encontrado cambios significativos en la carga estructural de las partículas de esmectita después de los 18 años de hidratación y calentamiento, salvo la tendencia a incrementarse en la interfase bentonita-calentador. Por lo tanto, la bentonita del ensayo FEBEX *in situ* ha mantenido sus propiedades y desempeño como una barrera de ingeniería.

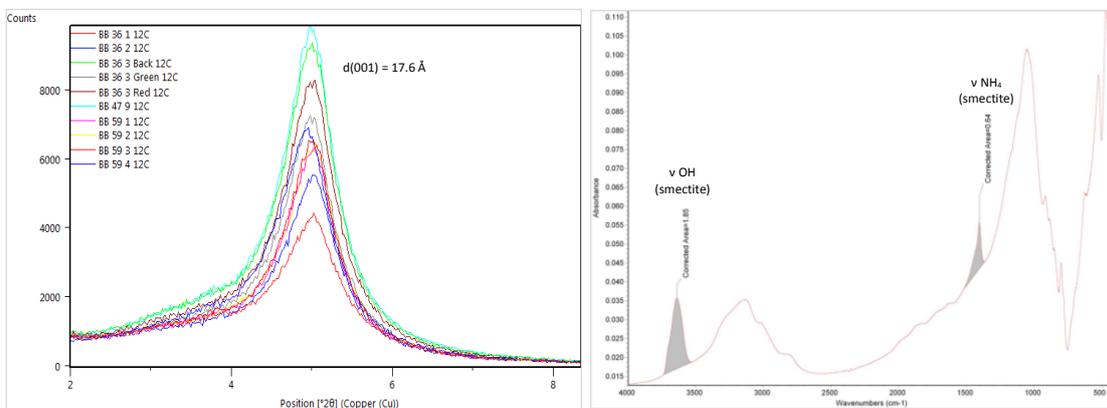


Figura 1. Métodos de determinación de carga estructural en esmectitas:

a) Espaciado basal de la esmectita tras el reemplazo de Mg en la interlámina por alquilamonios de cadenas de 12 carbonos. b) Áreas empleadas para el cálculo por el método FTIR- NH_4 -Li (muestra seca).

REFERENCIAS

- Amman, L., Bergaya, F., Lagaly, G. 2005. Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited. *Clay Minerals*, 40, 441-453.
- Olis, A.C., Malla, P.B., Douglas, L.A. 1990. The rapid estimation of the layer charges of 2:1 expanding clays from a single alkylammonium ion expansion. *Clay Minerals*, 25, 39-50.
- Petit, S., Righi, D., Madejová, J., and Decarreau, A. 1998. Layer charge estimation of smectites using infrared spectroscopy. *Clay Minerals*, 33, 579-591.

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF THE CLAY/DRUG SYSTEM IRRADIATED WITH UV LIGHT

ROCHA, M.C¹, ANDRADE, T.¹, FURTINI, M. B¹, SILVA FILHO, E. C¹, VISERAS, C.², OSAJIMA, J. A.¹

¹Interdisciplinary Laboratory for Advanced Materials – LIMAV, UFPI, 64049-550, Teresina, PI, Brazil, monsueto07@hotmail.com, thais.g.andrade@hotmail.com, marcelofurtini@ufpi.edu.br, edsonfilho@ufpi.edu.br, josy_osajima@cnpq.pq.br

²Andalusian Institute of Earth Sciences (CSIC-University of Granada), 18011, Armilla, Granada, Spain, cviseras@ug.es

The montmorillonite has been reported as an array capable of promoting the photostability of intercalated substances in its structure. It is important to emphasize that the intercalation/inclusion process is able to decrease the visible light fraction absorbed by the drug and, consequently, to inhibit reactions of photodegradation (Ambrogi et al, 2012). Clays are materials of natural origin, abundant and have high surface area. Other important characteristics such as ion exchange capacity, favorable rheological properties, atoxicity and low chemical reactivity contribute to the use of clay minerals in pharmaceutical formulations (Dong et al, 2014; Carretero and Pozo, 2010). Among the antibiotics, tetracyclines (TC) is one of the most widely used in the world and the most commonly used antibiotics in aquaculture and veterinary medicine (Cervini et al., 2016). Although tetracycline is widely used, degradation by light is feasible. Thus, the enhancement of photostability may be useful to increase drug efficacy and safety. The objective of this study was to investigate the structural characterization of the montmorillonite (VHS) and tetracycline (TC) irradiated with UV light. Firstly, the adsorption experiment was performed using 2.0 g of clay in 2 g/L of tetracycline (TC) under stirring (136 rpm) at room temperature for 1 h. The radiation test were performed using reactor in an radiation box provided with a temperature control of 25 °C ± 1 °C under a lamp of mercury 125 W without bulb, 10,00±0,2 μW cm⁻², monitored by luxmeter. The samples were irradiated in petri dish for until 200 h under UV light. The systems clay/drugs were characterized by X-ray diffraction (XRD) techniques in the Shimadzu Labx-XRD 600 with Cu-Kα radiation (λ = 1,5406 Å), 2θ in the interval between 5° until 75°, with scanning rate of 2°/min. The thermogravimetric analysis (TG/DTG) was performed in equipment SDT Q600 of TA Instruments. For each test, masses were used between 6,000 ± 1.00 mg of sample, heated to 900 °C with a heating rate of 10 °C.min⁻¹, under argon atmosphere, with a flow rate of 50.00 mL.min⁻¹. The XRD patterns of montmorillonite (Figure 1) showed changes and evidenced significant changes in some reflections. The reflection corresponding to the planes (001), (110), (100), (004) and (330) of the montmorillonite changed to larger angles. The peak corresponding to plane (004) disappeared after interaction with tetracycline which indicates possibly a partial exfoliation or delamination (Trigueiro et al, 2018). The reduction of the interplanar spacing observed in the interaction of the clay/drug is correlated with the removal of water molecules during the exchange between intercalations and molecules (Sturini et al, 2016). The TG and DSC of the irradiated and non-irradiated samples showed a different mass loss of 7.75%, confirming that there was a change in the structure of the material between the

clay and the drug as a function of the exposure time. Therefore, it is concluded that light was able to modify the clay/drug structure according to the exposure time.

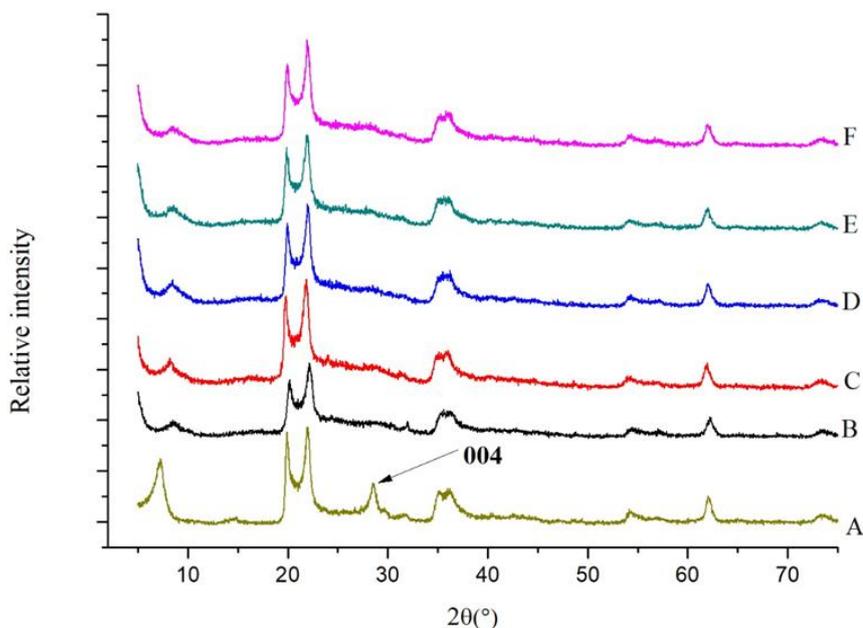


Figure 1 –DRX: VHS (A), TC/VHS (B), and systems TC/VHS in function of UV exposure times, 25 h (C), 55 h (D), 100 h (E) e 200 h (F), respectively.

REFERENCIAS

- Ambroggi, V.; Latterini, L.; Nocchetti, M.; Pagano, C.; Ricci, 2012. M. Montmorillonite as an agent for drug photostability. *Journal of Materials Chemistry.*, 22, 22743–22749.
- Carretero, M.I., Pozo, M. 2010. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries Part II. Active ingredients, *Applied Clay Science* 47, 171-181.
- Cervini, P; Machado, L. C. M; Ferreira, A. P. G.; Ambrozini, B.; Cavaleiro, E. T. G. 2016. Thermal decomposition of tetracycline and chlortetracycline. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 118, p. 317-324.
- Dong, Y., Ng, W.K., Hu, J., Shen, S., Tan, R.B.H. 2014. Clay as a matrix former for spray drying of drug nanosuspensions, *International Journal of Pharmaceutics* 465, 83–89.
- Sturini, M., Speltini, A., Maraschi, F., Profumo, A., Tarantino, S., Gualtieri, A.F., Zema, M., 2016. Removal of fluoroquinolone contaminants from environmental waters on sepiolite and its photo-induced regeneration, *Chemosphere* 150, 686-693.
- Trigueiro, P., Pedetti, S., Rigaud, B., Balme, S.,d MarcJanot, J., Santos, I.M.G., Gougeon, R., Fonseca, M. G., Georgelin, T., Jaber, M. 2018. Going through the wine fining: Intimate dialogue between organics and clays, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 166, 79-88.

CUANTIFICACIÓN MINERALÓGICA POR EL MÉTODO DE RIETVELD DE HORMIGONES CEM-II EN CONTACTO CON BENTONITA COMPACTADA

RUIZ, A.I., MANZANO, R., GONZALEZ-SANTAMARIA, D., FERNÁNDEZ, R., CUEVAS, J.

¹ Dpto. Geología y Geoquímica, Fac. Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, anai.ruiz@uam.es

El almacenamiento geológico profundo (AGP) se fundamenta en el denominado principio multibarrera, que consiste en interponer una serie de barreras artificiales y naturales entre los residuos radioactivos de alta actividad y la biosfera. Actualmente, es la solución internacionalmente aceptada como más segura y viable para la disposición final de dichos residuos. Dentro del repositorio coexisten materiales de muy distinta reactividad química, tales como bentonita, hormigón, acero y los materiales geológicos. El hormigón es uno de los materiales que se emplea como barrera de ingeniería en los AGP debido a las adecuadas propiedades mecánicas e hidráulicas que presenta pero se puede degradar, en parte, por la agresividad de las aguas intersticiales de las formaciones.

El presente estudio consiste en identificar y cuantificar las fases mineralógicas presentes en los materiales de base cemento empleados en los experimentos SERIE (SurfacE Reactivity Interface Experiments) dentro del proyecto H2020 CEBAMA (Cement Based Materials).

Estos ensayos diseñados a pequeña escala y corto plazo, se conciben para interpretar la reactividad que se observe en contactos similares en un AGP: hormigón y bentonita en presencia de agua granítica procedente de Grimsel, Suiza. Una vez desmontadas las celdas, fueron seccionadas en tres muestras (Figura 1).

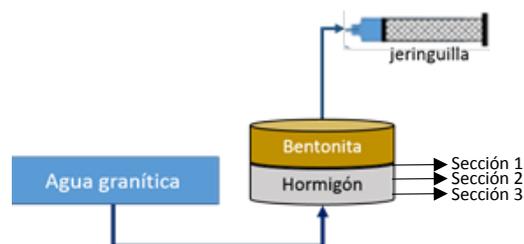


Figura 1: Esquema de los experimentos SERIE.

La difracción de rayos X de polvo combinada con el método de Rietveld es la herramienta más adecuada para obtener la cuantificación mineralógica de materiales relacionados con el sector cementero (García Aranda et al, 2012). Es por esto, que se empleará esta herramienta con el fin de entender y en consecuencia evaluar los cambios mineralógicos producidos en los materiales de base cemento en los ensayos SERIE estudiados.

El conocimiento del contenido de fase amorfa es importante y necesario en el caso de materiales relacionados con el cemento para seguir el proceso de hidratación. La determinación de este material no-difractante en una muestra multifásica por el método de Rietveld, se determina agregando una cantidad conocida de un patrón interno (ZnO) y considerándose a este patrón como una fase más en el refinamiento (Gualtieri, 1999). Si la muestra examinada tiene fase(s) amorfa(s), la fase cristalina presente en la muestra tiene un

porcentaje refinado con el método de Rietveld menor que el de la pesada de la muestra. En consecuencia, la fracción del patrón será sobreestimada. El procedimiento relaciona el contenido de fase amorfa con la pequeña sobreestimación del estándar cristalino en el refinamiento de Rietveld.

Los factores de acuerdo obtenidos en los ajustes llevados a cabo mediante el método de refinamiento empleado, permiten validar la cuantificación tanto mineralógica de las fases presentes como de material amorfo en las muestras estudiadas (Figura 2).

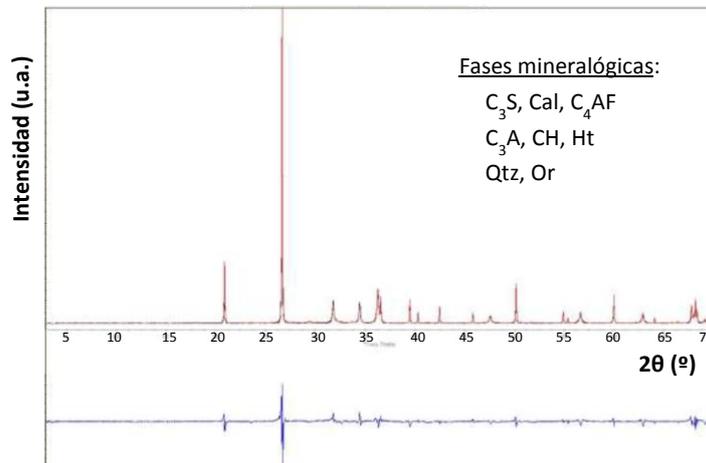


Figura 2. Perfiles de difracción de rayos X (observado y calculado) y la diferencia entre ellos de la sección del hormigón más próxima a la bentonita.

Las fases mineralógicas mayoritarias identificadas se corresponden, como cabía esperar, con las fases mayoritarias presentes en el cemento de partida CEM II (silicato tricálcico, calcita y ferrito aluminato tetracálcico) y cuarzo. Se encontró además que el principal producto de hidratación formado es la portlandita, seguido de la hidrotalcita. La portlandita aparece en todas las secciones de los experimentos, mientras que la hidrotalcita sólo aparece en las secciones más próximas a la interfase hormigón-bentonita. -Cabe también destacar el proceso de carbonatación que se produce hacia la bentonita.

En el ensayo llevado a cabo se observa que la cantidad de material amorfo que aparece en todas las secciones del hormigón es bastante similar, estando estos valores comprendidos entre un 20 y un 30%, dato que concuerda con estudios anteriores realizados en cementos Portland hidratados (Snellings et al, 2014).

REFERENCIAS

- G. Aranda, M.A, G. De la Torre, M.A., León-Reina, L. 2012. Rietveld Quantitative Phase Analysis of OPC Clinkers, Cements and Hydration Products. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 74, 169-209.
- Snellings, R., Bazzoni, A., Scrivener, K. 2014. The existence of amorphous phase in Portland cements: Physical factors affecting Rietveld quantitative phase analysis. *Cement and Concrete Research*, 59, 139-146.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo está 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).

INTERCALACIÓN DE COMPLEJOS ORGANO-FÉRRICOS EN MONTMORILLONITA. ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL.

SAINZ-DIAZ, C.I.¹, BERNINI, F.², CASTELLINI, E.², MALFERRARI, D.², BORSARI, M.², BRIGATTI, M. F.²

¹Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-UGR), Av. de las Palmeras, 4, 18100-Armilla, Granada, España, ci.sainz@csic.es

² Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, Università' degli Studi di Modena e Reggio Emilia, Via Campi 183, I-41125 Modena, Italia.

Los filosilicatos son buenos candidatos para obtener materiales nanofuncionalizados debido a sus propiedades de absorción. La alta capacidad de intercambio catiónico y sus propiedades de hinchamiento de los filosilicatos 2:1 permite la formación de organo-arcillas donde la presencia de agua en el espacio confinado de la interlámina es crítico. Los complejos de hierro con ligandos como la fenantrolina y otros derivados de diimina posee interesantes propiedades catalíticas y analíticas. Los organo complejos de Fe binucleares con un puente μ -oxo tiene un especial interés debido al papel crítico que tiene el centro binuclear unido por el puente μ -oxo en la actividad catalítica de algunas proteínas con Fe, tales como, la hemeritina y la ribonucleotido-reductasa (Bernini et al. 2015).

En el presente trabajo, se presenta el estudio de polimorfismo cristalino del complejo binuclear de Fe (III) con 1,10-fenantrolina unido por un puente μ -oxo. Asimismo se ha realizado un estudio de intercalación e inmovilización de este complejo en la interlámina de montmorillonita (Figura 1). Se han encontrado dos fases de intercalación. Una primera fase de intercambio catiónico hasta alcanzar la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la arcilla y una segunda fase donde el complejo se intercala como sulfato hasta alcanzar el doble de la CIC de la arcilla. Se ha explorado además su aplicación para la adsorción selectiva de compuestos azufrados contaminantes (Bernini et al. 2017).

El trabajo experimental se ha completado con cálculos computacionales a nivel atómico y molecular a nivel mecano-cuántico basado en la teoría del funcional de la densidad electrónica (DFT) aplicando condiciones periódicas de contorno. Los modelos de montmorillonita funcionalizados con los complejos de Fe (III) de fenantrolina reproducen los patrones de difracción de rayos-X de polvo experimentales, tanto del complejo semisaturado (con la cantidad de complejo igual a la CIC), como del complejo saturado (con doble cantidad de complejo de Fe (III) que su CIC). Se ha encontrado un cambio conformacional de los anillos de fenantrolina de dichos complejos.

Esta complementariedad teórico-experimental ha permitido entender el diferente comportamiento observado experimentalmente durante la intercalación del complejo en la arcilla y el papel de las aguas de hidratación y coordinación de dichos complejos, así como la

interpretación de algunas propiedades fisico-químicas de estos materiales nanoestructurados y nanofuncionalizados.

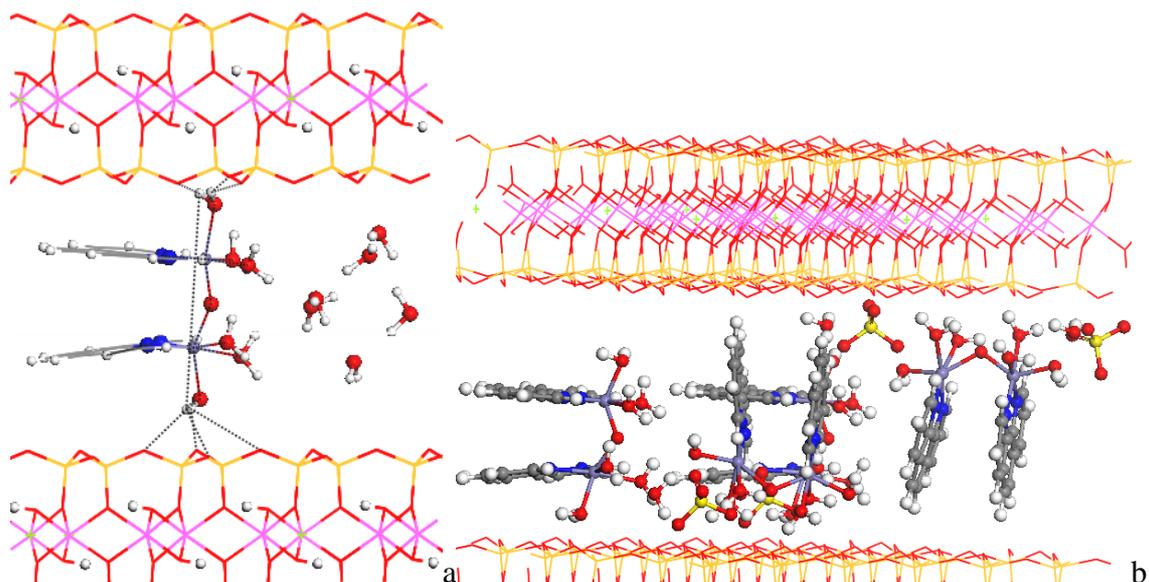


Figura 1: Complejo organo-férrico intercalado en el espacio interlaminar de montmorillonita, semisaturado (a) y saturado (b).

REFERENCIAS

- Bernini, F., Castellini, E., Malferrari, D., Borsari, M., Brigatti, M.F. 2015. Stepwise structuring of the adsorbed layer modulates the physico-chemical properties of hybrid materials from phyllosilicates interacting with the μ -oxo- Fe^{+3} -phenanthroline complex. *Microporous and Mesoporous Materials* 211, 19-29.
- Bernini, F., Castellini, E., Malferrari, D., Castro, G.R., Sainz-Díaz, C.I., Brigatti, M.F., Borsari, M., 2017. Effective and Selective Trapping of Volatile Organic Sulfur Derivatives by Montmorillonite Intercalated with a μ -oxo Fe(III)-Phenanthroline Complex. *Applied Materials & Interfaces*, 9, 1045-1056.

REPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE FLUORHECTORITAS. FACTORES DE INFLUENCIA

SÁNCHEZ, V., CESTEROS, Y., SALAGRE, P.

Universitat Rovira i Virgili, Departament de Química Física i Inorgànica. C/ Marcel·li Domingo, S/N, Tarragona, 43007, vladimir.sanchez@urv.cat

Las hectoritas son materiales arcillosos del tipo esmectitas trioctaédricas $\text{Li}_x(\text{Mg}_{3-x}\text{Li}_x)\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. En concreto, las fluorhectoritas se obtienen al sustituir los grupos $-\text{OH}$ de la estructura por $-\text{F}$. Este paso no es tan trivial, ya que no se pueden introducir por simple intercambio sino que hay que introducirlo durante la síntesis del material lo que supone tiempos largos a $800\text{ }^\circ\text{C}$ (24 h) o bien tiempos cortos a $850\text{ }^\circ\text{C}$ (Barrer y Jones, 1970). El interés de las fluorhectoritas radica en que debido a la electronegatividad del F sería previsible un aumento de la fuerza ácida en los materiales protonados (González, et al., 2014), característica que junto a otras propiedades de superficie y porosidad confieren a este material un potencial interés para su utilización en catálisis. Nuestro objetivo es estudiar la influencia del tipo de reactivos, homogeneidad de la mezcla de reacción, tiempo y temperatura de reacción en la obtención de fluorhectoritas.

Los materiales de partida que se han utilizado han sido: SiO_2 "fumed", SiO_2 precipitada sinterizada, MgO , MgF_2 y LiF no sinterizados y sinterizados. La sílice precipitada y el MgO se han sinterizado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h, y el MgF_2 y LiF a $150\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h. Con estos reactivos se han llevado a cabo reacciones a dos temperaturas: a $800\text{ }^\circ\text{C}$, en cuyo caso se mezclaron SiO_2 , MgO , MgF_2 y LiF , sinterizados y no sinterizados, en proporciones molares 8:4:2:2 a diferentes tiempos (1, 2, 3, 6, 12 y 24 h) y a $850\text{ }^\circ\text{C}$: en cuyo caso se mezclaron SiO_2 , MgO y LiF sinterizados y no sinterizados en proporciones molares 8:4:12 a diferentes tiempos (0,5, 1, 2 y 2,5 h). Los reactivos mezclados y molturados fueron suspendidos en acetona y llevados 15' a ultrasonidos. Los materiales obtenidos después del tratamiento térmico fueron sometidos a 24 h de hinchamiento y posteriormente fueron caracterizados por difracción de rayos X. Adicionalmente a la muestra con un mayor % de hectorita se le ha determinado la relación Si/F por ESEM-EDS, su capacidad de intercambio catiónico y su área superficial (BET) mediante fisisorción de nitrógeno.

Siguiendo las condiciones dadas por Barrer y Jones a 24 h y $800\text{ }^\circ\text{C}$, pero utilizando los reactivos no sinterizados se obtuvo una compleja mezcla de fases, identificadas como cuarzo, silicatos de magnesio y silicatos de litio. En contraste, a $850\text{ }^\circ\text{C}$ y 2h se obtuvo la fase hectorita (presumiblemente fluorada) junto con otras fases. Se repitieron los experimentos utilizando ultrasonidos para la mezcla de reactivos. En la muestra de $850\text{ }^\circ\text{C}$ aumentó el % de la fase hectorita.

Para intentar mejorar el % de hectorita obtenido era necesario hacer un seguimiento de su evolución en el tiempo y ver la importancia de la utilización de los reactivos sinterizados. Para ello se realizaron cuatro experimentos, dos a 12 h a $800\text{ }^\circ\text{C}$ y dos a 1 h a $850\text{ }^\circ\text{C}$, usando reactivos con y sin sinterización previa. La utilización de reactivos no sinterizados produjo a $800\text{ }^\circ\text{C}$ más fases de

descomposición y a 850 °C en ninguna de las dos muestras se formó hectorita. En la Tabla 1 se muestran las fases obtenidas a 800 °C a 1, 2, 3, 6, 12 y 24 h, utilizando reactivos sinterizados y a 850 °C a 0,5, 1 y 2h con reactivos no sinterizados.

Horas Nombre	FH 800 sinterizadas				FH 850 no sinterizadas		
	3 FH800s ₃	6 FH800s ₆	12 FH800s ₁₂	24 FH800s ₂₄	0,5 FH850ns ₀₅	1 FH850ns ₁	2 FH850ns ₂
Li _{0,7} (Mg _{5,3} Li _{0,7})Si ₈ O ₂₀ F ₄	X	X					X
SiO ₂		X	X	X	X	X	X
Li ₂ SiO ₃ / Li ₂ Si ₂ O ₅		X	X		X	X	X
MgO			X			X	
MgSiO ₃ / Mg ₂ SiO ₄							X
Mg ₇ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	X	X	X	X	X	X	X

Tabla 1. Fases presentes en cada muestra. Las X en negrita simbolizan las fases mayoritarias.

Los mejores % de hectorita, presumiblemente fluorada, se han obtenido a las 3 h a 800 °C y a las 2 h a 850 °C con reactivos sinterizados y no sinterizados respectivamente. Sin embargo, la obtenida a 850 °C fue más impura. Las características de la muestra FH800s₃ se muestran en la Figura 1.

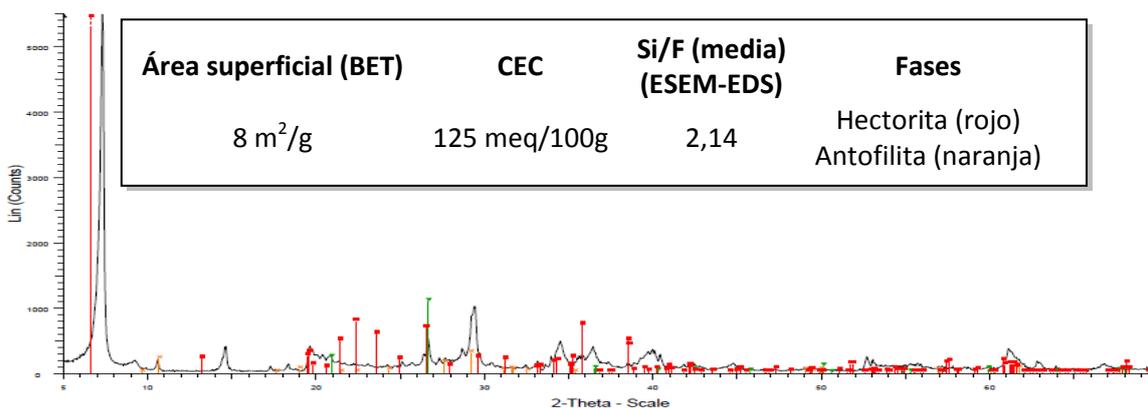


Figura 1. Difractograma y datos de caracterización de FH800s₃.

Del estudio realizado podemos concluir que partiendo de materiales previamente sinterizados y calentando a 800 °C durante 3h se ha obtenido un sólido con una relación molar media Si/F próxima a la esperada (2) y una cantidad significativa de una fase hectorita que a tiempos más largos descompone. A 850 °C, el % más alto de hectorita se obtuvo a las 2 h, pero resultó ser bastante impura.

Agradecemos la financiación al Ministerio de Economía y Competitividad de España y fondos FEDER (CTQ2015-70982-C3-3-R).

REFERENCIAS

- Barrer, R. M., Jones, D.L. 1970. Synthesis and properties of fluorhectorites. Journal Chemical Society A, 1531-1537.
- González, M.D, Salagre, P., Linares, M., García, R., David Serrano, D., Cesteros, Y. 2014. Effect of hierarchical porosity and fluorination on the catalytic properties of zeolite beta for glycerol etherification. Applied Catalysis A: General 473, 75– 82.

INFLUENCIA DE LA FUERZA IÓNICA Y LA RELACIÓN SÓLIDO/SOLUCIÓN EN EL INTERCAMBIO Na^+ - NH_4^+ y Ca^{2+} - NH_4^+ EN MONTMORILLONITA.

SANCHEZ-ENCINAR, A.¹, VANDRIESSCHE, A.E.S.², HUERTAS, F.J.¹

¹ Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC-Universidad de Granada. Av. de las Palmeras, 4, 18100 Armilla, Granada, a.sanchez@csic.es

² Institut des Sciences de la Terre, CNRS, Université Grenoble-Alpes (France)

Las esmectitas son minerales muy abundantes en suelos y sedimentos, cuya naturaleza expansiva y carga negativa las hacen extremadamente reactivas. Contribuyen a la capacidad de retención de agua, cambio iónico y propiedades adsorbentes. La capacidad de retención de compuestos orgánicos e inorgánicos mediante reacciones de adsorción y/o cambio iónico ejerce un control sobre la concentración de nutrientes y contaminantes en las soluciones intersticiales, así como en la movilidad y disponibilidad de estos para las plantas. La montmorillonita ha sido estudiada como modelo para conocer los mecanismos de adsorción de cationes debido a su alta capacidad de intercambio catiónico (Sposito, 1981; Fletcher y Sposito, 1989), pero los estudios se han centrado fundamentalmente en metales en formas catiónicas y elementos mayores como Li, Na, K, Mg y Ca (Huertas et al., 2001).

En ambientes sedimentarios, el amonio se libera durante la degradación de la materia orgánica, en condiciones de diagénesis (Williams et al., 1992). El amonio es un catión cuyo radio iónico (1.43 Å) y carga son similares al K^+ (1.33 Å), por lo que su comportamiento es similar a este último. Es el caso de las micas blancas que pueden retener amonio por sustitución del potasio (e.g., Ruiz Cruz y Sanz de Galdeano, 2008), al que llega a reemplazar completamente en la tobelita (Higashi, 1982). Por otra parte, en suelos y aguas subterráneas tiene origen antrópico, derivado del uso como fertilizante en exceso, o como desecho industrial o residuo agropecuario, comportándose como un contaminante, ya que puede transformarse en nitratos y nitritos y no se degrada en condiciones anaerobias.

Existen algunos estudios centrados en la adsorción de cationes mayores (Na^+ y Ca^{2+}) en montmorillonita, utilizando distintas relaciones sólido/solución y variando la fuerza iónica (Tertre et al., 2011). Sin embargo, y hasta la fecha, no hay estudios del proceso de intercambio de iones con NH_4^+ . Por este motivo el principal objetivo de este estudio es cuantificar el proceso de intercambio del ion NH_4^+ con los iones Na^+ y Ca^{2+} en la esmectita y determinar la capacidad de esta para retener amonio o retardar su movilidad.

Se han realizado isotermas de intercambio iónico a temperatura ambiente de $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ y de $\text{Ca}^{2+}/\text{NH}_4^+$, utilizando montmorillonita saturada en Na^+ y Ca^{2+} respectivamente. Se ha trabajado con dos relaciones sólido/solución (m/V: 2.5 y 25 g/L) y diferente fuerza iónica (normalidad total de 0.15, 0.10 y 0.01 N). Para cada serie se han obtenido 15 puntos experimentales. La concentración de cationes (Na^+ , Ca^{2+} y NH_4^+) en solución se ha determinado después de 7 días de equilibrado. Los cationes adsorbidos se midieron en la solución resultante por

desplazamiento de estos mediante solución de MgCl_2 (1 N) tras 7 días. Los análisis se han realizado por cromatografía iónica.

Los resultados experimentales mostraron que la montmorillonita presenta mayor selectividad por el NH_4^+ que por el Na^+ . La afinidad del NH_4^+ por la montmorillonita saturada en Na^+ aumenta con la normalidad total y con la relación m/V. En el caso de la montmorillonita saturada en Ca^{2+} , se ha observado una mayor selectividad por el Ca^{2+} que por el NH_4^+ . La afinidad del calcio aumenta a medida que se incrementa la fuerza iónica y la relación m/V.

De manera general, la selectividad de la montmorillonita muestra un aumento con el radio (cationes monovalentes) y con la carga iónica, tal como se observa para la serie alcalina y alcalinotérrea. A partir de las isotermas se podrán estimar las constantes de selectividad.

Agradecimientos: Este trabajo ha sido financiado con el proyecto MEIC CGL2014-55109P, con contribución de fondos FEDER. ASE es beneficiario de un contrato predoctoral del MEIC.

REFERENCIAS

- Fletcher, P., Sposito, G. 1989. The chemical modelling of clay/electrolyte interactions for montmorillonite. *Clay Minerals*, 24, 375-391.
- Higashi, J. 1982. Tobelite, a new ammonium dioctahedral mica. *Mineralogical Journal*, 11, 138-146.
- Huertas, F.J., Carretero, P., Delgado, J., Linares, J., Sampert, J. 2001. An Experimental study on the ion-exchange behaviour of the smectite of Cabo de Gata (Almería, Spain): FEBEX Bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 239, 409-416
- Ruiz Cruz, M.D., Sanz de Galdeano, C. 2008. High-temperature ammonium white mica from the Betic Cordillera (Spain). *American Mineralogist*, 91, 977-987.
- Sposito, G. 1981. *The Thermodynamics of Soil Solutions*. Oxford Univ. Press, New York.
- Terte, E., Prêt, D., Ferrage, E. 2011. Influence of the ionic strength and solid/solution ratio on Ca(II)-for- Na^+ exchange on montmorillonite. Part 1: Chemical measurements, thermodynamic modeling and potential implications for trace elements geochemistry. *Journal of Colloid and Interface Science*, 353, 248-256.
- Williams, L.B., Wilcoxon, B.R., Ferrel R.E., Sassen, R. 1992. Diagenesis of ammonium during hydrocarbon maturation and migration, Wilcox Group, Louisiana, U.S.A. *Applied Geochemistry*, 7, 123-134

CARACTERIZACIÓN DE UNA ARCILLA PARA SU EMPLEO EN LA ELABORACIÓN DE PELOIDES

SÁNCHEZ-ESPEJO, R.¹, BORREGO-SÁNCHEZ, A.², CARAZO, E.³, GARCÍA-VILLÉN, F.³, AGUZZI, C.³,
CEREZO, P.³, VISERAS, C.^{2,3}

¹ Aguas Termales de Graena, S.A. C/ San Antonio, 5, Cortes y Graena, Granada, 18517,
ritaespejo@hotmail.com

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

³ Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica, Facultad de Farmacia, Universidad de
Granada. Campus de Cartuja, s/n, Granada, 18071

Las arcillas se han utilizado y se siguen utilizando en un amplio rango de aplicaciones farmacéuticas y cosméticas, debido a sus especiales propiedades (Viseras et al., 2007; Carretero et al., 2013; Moraes et al., 2017). Pueden estar presentes como principios activos o bien como excipientes, y frecuentemente formando parte de formulaciones semisólidas de aplicación tópica, incluyendo los peloides. Un peloide puede definirse como un “lodo o dispersión de lodo madurada con propiedades curativas y/o cosméticas, compuesto de una mezcla compleja de materiales naturales de grano fino de origen geológico y/o biológico, agua mineral o agua de mar, y comúnmente compuestos orgánicos procedentes de la actividad metabólica biológica” (Gomes et al., 2013). Son administrados por vía tópica, en forma de aplicaciones locales o baños, para el tratamiento de ciertas patologías musculoesqueléticas y cutáneas. Se pueden clasificar como fangos o lodos, limos, turbas, biogleas, sapropelli y gyttja (Gomes et al., 2013). Entre ellos, resultan particularmente interesantes por su amplia difusión, los denominados “fangos termales”, en los que las arcillas son el principal componente sólido. Estos fangos termales pueden aparecer como resultado del arrastre de partículas minerales por el agua emergente y su posterior sedimentación en superficie (fangos naturales) o, lo que es más usual, ser preparados en el centro termal por la interposición intencionada de la fase sólida en el agua mineromedicinal (fangos artificiales). Dado que las propiedades de un fango dependen en gran medida del tipo de arcilla interpuesta, resulta imprescindible la adecuada caracterización de la misma. Además, como ingredientes de productos terapéuticos, deberán cumplir con los requisitos y controles establecidos en las farmacopeas y asimismo, deberán controlarse las impurezas químicas, la contaminación microbiana y la granulometría, como otras propiedades técnicas (López-Galindo et al., 2007; Sánchez-Espejo et al., 2014). Por otro lado, puesto que se trata de sistemas de aplicación tópica, deben someterse a ensayos destinados a conocer sus propiedades reológicas para su adecuada aplicación sobre la piel.

Con estas premisas, el objetivo de este trabajo fue caracterizar una arcilla comercial (GC) para evaluar su posible uso como sustancia farmacéutica, principalmente en el ámbito de la peloterapia.

La muestra seleccionada fue secada a 45°C antes de ser usada para los distintos ensayos. La caracterización mineralógica y química se llevo a cabo mediante difracción de rayos X y fluorescencia de rayos X. Se determinó el tamaño de partícula, la superficie específica y la capacidad de intercambio catiónico, además de las propiedades técnicas como son el volumen de sedimentación y la capacidad de hinchamiento. Paralelamente, se prepararon dos suspensiones arcilla/agua purificada (al 15% y al 25% m/m) para el estudio de las propiedades reológicas.

De acuerdo con los resultados de la caracterización mineralógica y química, se puede decir que la fase mineral de la muestra estaba principalmente constituida por esmectita, con illita en pequeña proporción. Los valores de superficie específica y de capacidad de intercambio catiónico resultaron acordes con el contenido en esmectita de la muestra. La muestra presentó una distribución granulométrica unimodal, con diámetros de partícula principalmente alrededor de las 10 μm , por lo que sería necesario tomar medidas de prevención y control en lo que se refiere a la manipulación y exposición al polvo. En cuanto al volumen de sedimentación y la capacidad de hinchamiento, la muestra cumplió con los requerimientos establecidos en la monografía de la "Bentonita" en farmacopea. Las curvas de flujo de las suspensiones fueron las típicas de fluidos no-Newtonianos, con comportamiento tixotrópico en el caso de la suspensión más concentrada y anti-tixotrópico en la de menor concentración. A partir de las curvas de flujo se obtuvieron los valores de viscosidad aparente (250 s^{-1}), siendo de 10.32 Pa·s y 1.58 Pa·s, respectivamente. Como era de esperar, la suspensión al 25 % m/m presentó un valor de viscosidad aparente mucho mayor, al igual que de área de histéresis.

A la vista de los resultados, se puede concluir que la muestra estudiada presenta propiedades adecuadas para poder emplearse como ingrediente de formulaciones semisólidas tópicas, y por tanto, de peloides, aunque sería preciso realizar análisis complementarios para determinar las propiedades térmicas y la liberación de iones, para asegurar su eficacia terapéutica.

REFERENCIAS

- Carretero, M.I., Gomes, C.S.F., Tateo, F. 2013. Clays, Drugs, and human health. Chapter 5.5 en: Handbook of Clay Science. Bergaya, F. y Lagaly, G. (Eds.). Elsevier, Amsterdam, pp. 711-764.
- Gomes, C.S.F., Carretero, M.I., Pozo, M., Maraver, F., Cantista, P., Armijo, F, Legido, J.L., Teixeira, F., Rautureau, M., Delgado, R. 2013. Peloids and Pelotherapy: Historical Evolution, Classification and Glossary. Applied Clay Science, 75-76, 28-38.
- 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.
- Moraes, J.D.D., Bertolino, S.R.A., Cuffini, S.L., Ducart, D.F., Bretzke, P.E., Leonardi, G.R. 2017. Clay minerals: Properties and applications to dermocosmetic products and perspectives of natural raw materials for therapeutic purposes-A review. International Journal of Pharmaceutics, 534, 213-219.
- Sánchez-Espejo, R., Aguzzi, C., Cerezo, P., Salcedo, I., López-Galindo, A., Viseras, C. 2014. Folk pharmaceutical formulations in western Mediterranean: Identification and safety of clays used in pelotherapy. Journal of Ethnopharmacology, 155, 810-814.
- Viseras, C., Aguzzi, C., Cerezo, P., Lopez-Galindo, A. 2007. Uses of clay minerals in semisolid health care and therapeutic products. Applied Clay Science, 36, 37-50.

NANOCOMPUESTOS BASADOS EN HIDROTALCITA Mg-Al

TRUJILLANO*, R., NÚÑEZ-LLORENTE, D., RIVES, V.

¹ GIR-QUESCAT, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37008-Salamanca, rakel@usal.es

Los nanocomposites de matriz polimérica con propiedades mecánicas, térmicas, de barrera y retardantes al fuego mejoradas se utilizan en grandes cantidades para diversas aplicaciones (Zhang y col., 2003). El objetivo de este trabajo es investigar el posible efecto de la longitud de la cadena hidrocarbonada de aniones sulfonato intercalados en la región interlaminar de una hidrotalcita preparada por síntesis directa, sobre las propiedades de nanocomposites nailon-hidrotalcita preparados por el método de intercalación-polimerización *in situ*. El sulfonato intercalado modifica la hidrofobicidad de la hidrotalcita, favoreciendo su interacción con el monómero caprolactama, que posteriormente se polimeriza a nailon. Los sólidos obtenidos han sido caracterizados mediante distintas técnicas para determinar sus propiedades estructurales y texturales.

Se han preparado dos hidróxidos dobles laminares (LDHs) con estructura tipo hidrotalcita, ambos con cationes Mg^{2+} y Al^{3+} en las láminas y con dos aniones diferentes en la interlámina, dodecilsulfonato (DS) y octadecil sulfonato (ODS) siguiendo el método descrito en la bibliografía (Trujillano y col., 2002), obteniendo las muestras designadas MgAIDS y MgAlODS y se ha seguido el método de polimerización *in situ* para la obtención del nanocomposite. En el compuesto laminar previamente expandido por el sulfonato, se introducen monómeros de la caprolactama. Las muestras intercaladas se denominaron MgAIDSCapro y MgAlODSCapro. Posteriormente, se inició la polimerización, que produce el desapilamiento de la estructura laminar consiguiéndose así una buena dispersión (Okada y col, 1990). Se colocó una pequeña porción de muestra (MgAIDSCapro o MgAlODSCapro) en una ampolla de vidrio cerrada que se introdujo en la mufla microondas para llevar a cabo la reacción de polimerización a 250°C durante 10 horas. Una vez acabado el tratamiento se extrajo la muestra y se dejó enfriar. Una vez enfriada, se rompió la ampolla de vidrio y se recuperó el sólido obtenido.

En la Figura 1 se incluyen los difractogramas de la muestra MgAIDS y de las preparadas a partir de ella, así como el de nailon preparado como referencia. Se señalan los índices de Miller correspondientes a los máximos de difracción relevantes.

La estabilidad de los nanocomposites obtenidos se estudió mediante análisis térmicos, TG-DTA. En la curva DTA de la muestra MgAlODSNailon se registra un efecto exotérmico a 200°C, que indica el inicio de la descomposición térmica de la muestra, y comienza a mayor temperatura para la muestra de MgAIDSNailon. La diferencia en las temperaturas a las que ocurren estos efectos térmicos durante la calcinación de ambas muestras sugiere que el nanocomposite con una menor separación interlaminar es más estable térmicamente.

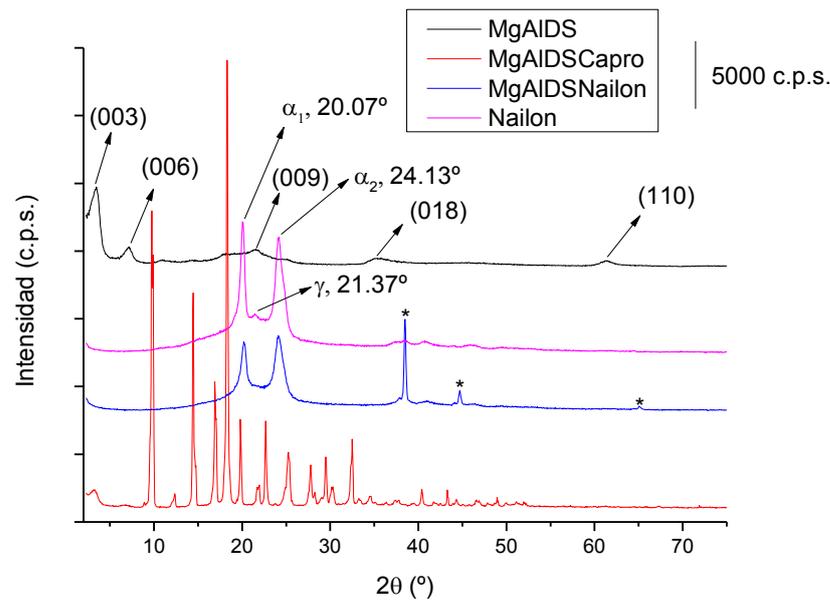


Figura 1: Difractogramas de rayos X de las muestras MgAIDS, MgAIDSCapro, MgAIDSNylon y nylon (*portamuestras de Aluminio).

Entre 350°C a 600°C la curva TG de la muestra MgAIDSNylon presenta una pérdida de masa cercana al 85%. La curva presenta una serie de inflexiones asociadas a una descomposición por etapas con la formación de productos intermedios poco estables. El inicio de esta última pérdida de masa está asociado a varios efectos exotérmicos en la curva del DTA, siendo los más intensos los centrados a 368 y 375°C para el MgAIDSNylon y a 352 y 361°C para el MgAIDSNylon, respectivamente, lo que indica de nuevo la mayor estabilidad térmica del composite preparado a partir de la muestra MgAIDS.

REFERENCIAS

- Okada, A., Kawasumi, M., Usuki, A., Kojima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O. 1990. Synthesis and properties of nylon-6/clay hybrids. In: Schaefer DW, Mark JE, editors. Polymer based molecular composites. MRS Symposium Proceedings, Pittsburgh, 171, 45–50.
- Trujillano, R., Holgado, M.J., Rives, V. 2002. Alternative synthetic routes for NiAl Layered double hydroxides with alkyl and alkylbenzene sulfonates. *Studies in Surface Science and Catalysis* 142, 1387-1394. R. Aiello, G. Giordano and F. Testa (Editors).
- Zhang, Z., Friedrich, K. 2003. Artificial neural networks applied to polymer composites: a review, *Composites Science & Technology*, 63, 2029-2044.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el proyecto concedido en el curso 2017-2018 a la Fundación Memoria de D. Solórzano Barruso

CONTROL DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS PARA LA OBTENCIÓN DE HIDROTALCITAS CON CARACTERÍSTICAS PREDEFINIDAS

TRUJILLANO*, R. GONZÁLEZ-GARCÍA, I. MORATO, A., RIVES, V.

GIR-QUESCAT, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37008-Salamanca, rakel@usal.es

El control de los procedimientos de síntesis está directamente relacionado con el crecimiento de los cristales y las propiedades químicas, estructurales y de textura de las hidrotalcitas (Li y col., 2018). Este tipo de sólidos, también denominados LDHs, son de suma importancia para su uso en muchas aplicaciones industriales específicas (Chubar y col., 2017; Willinton y col., 2017; Mishra y col., 2018). En este trabajo se define la puesta a punto de un método efectivo (rápido, barato y limpio) para obtener hidrotalcitas con características predefinidas. Con la finalidad de configurar un protocolo preciso para el método de síntesis de dichos sólidos con características predefinidas se ha sintetizado mediante coprecipitación (Rives, 2001) una hidrotalcita Mg-Al-CO₃ y la suspensión original ha sido envejecida mediante tres métodos diferentes:

- 1.-Agitación de la mezcla de reacción al aire en condiciones de laboratorio durante 24 horas (muestra M11) o 6 días (muestra M12),
- 2.-En un horno convencional durante 24 o 48 horas (muestras M21 y M22, respectivamente),
- 3.-Tratamiento hidrotermal mediante irradiación de microondas durante 2, 3, 5, 7 o 10 horas (muestras **M31, M32, M33, M34 y M35**).

Los resultados de análisis químico elemental, difracción de rayos X en polvo (PXRD), espectroscopía FT-IR y análisis térmico (TG y DTA) demuestran que todos los sólidos obtenidos tienen estructura laminar tipo hidrotalcita con relación Mg/Al cercana a 2 y carbonato como anión interlaminar.

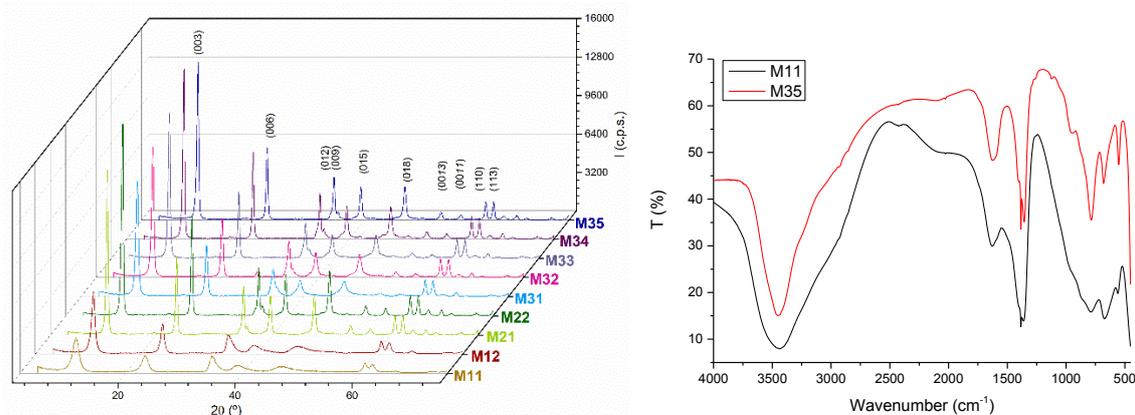


Figura 1: PXRD de las muestras (izquierda) y espectros FT-IR de las muestras M11 y M35 (derecha)

Las medidas de superficie específica y distribución del tamaño de partículas por difracción láser de los sólidos finales se han comparado para precisar los parámetros necesarios para obtener sólidos con características previamente elegidas.

Muestra	Distribución de tamaño de partícula $d_{(0.9)}$ (μm)			Datos de superficie específica y porosidad					
	*	**	Relación (%)	V_m^*	S_{BET}^{**}	S_t^{***}	S_{mp}^+	V_p^{++}	D_p^{+++}
M11	483	422	87	13.72	60	60	-	157	6
M12	386	72	19	22.54	98	90	8	416	13
M21	414	12	3	7.11	31	32	-	58	8
M22	378	13	3	5.03	22	21	1	39	8
M31	254	34	13	14.21	62	55	7	203	13
M32	372	26	7	12.35	54	47	7	141	17
M33	301	38	13	11.13	48	46	3	120	10
M34	212	25	12	8.60	37	34	3	84	9
M35	392	19	5	7.74	34	33	1	69	9

*Sin tratamiento de ultrasonidos; **tras 20 minutos de tratamiento de ultrasonidos

*volumen de monocapa (mL/g); ** S_{BET} (m^2/g); ***superficie externa (m^2/g); +superficie de microporos (m^2/g); ++volumen de poros (mm^3/g); +++diámetro promedio de poros (nm)

Tabla 1: Datos de distribución de tamaños de partículas y de superficie específica y porosidad

La muestra M35, obtenida tras diez horas de irradiación microondas tiene características químicas, estructurales y texturales muy similares a la M22 que ha sido sometida a 48 horas de tratamiento hidrotermal convencional.

REFERENCIAS

- Chubar, N., Gilmour, R., Gerda, V., Micušík, M., Omastova, M., Heister, K., Man, P., Fraissard, J., Zaitsev, V. 2017. Layered double hydroxides as the next generation inorganic anion exchangers: Synthetic methods versus applicability. *Advances in Colloids and Interface Science*, 245, 62-80.
- Li, P., Yu, F., Altaf, N., Zhu, M., Li, J., Dai, B., Wang, Q. 2018. Two-Dimensional Layered Double Hydroxides for Reactions of Methanation and Methane Reforming in C1 Chemistry. *Materials* 11, 221-249.
- Mishra, G., Dasha, B., Pandey, S. 2018. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. *Applied Clay Science*, 153, 172–186.
- Rives, V. Study of Layered Double Hydroxides by Thermal Methods. 2001. In *Layered Double Hydroxides: Present and Future*; Rives, V., Ed. Nova Science Publishers: New York. Chapter 4, pp. 115-137.
- Willinton Y., Hernández, J. L., Van Der Voort, P. 2017. Recent advances on the utilization of layered double hydroxides (LDHs) and related heterogeneous catalysts in a lignocellulosic-feedstock biorefinery scheme. *Green Chemistry*, 19, 5269-5302.

ESTUDIO DE LA CRISTALINIDAD DE LA ILLITA EN LAS FORMACIONES DE LA CUENCA DEL TAJO (TAMAJÓN, GUADALAJARA)

VADILLO, C.¹, ARROYO, X.¹, ARTALEJO, A.²

¹ CAI Técnicas Geológicas. Universidad Complutense de Madrid. Calle José Antonio Novais, nº 12, Madrid, 28040, Madrid
carlosjv@ucm.es

¹ CAI Técnicas Geológicas. Universidad Complutense de Madrid. Calle José Antonio Novais, nº 12, Madrid, 28040, Madrid
xarroyo@ucm.es

² ETSI Minas y Energía UPM. Calle de Ríos Rosas, nº 21, Madrid, 28003, Madrid
a.artalejo@alumnos.upm.es

El Índice de Kübler (índice de la cristalinidad de la illita) es uno de los principales parámetros que habitualmente se utilizan para el estudio de la diagénesis y el metamorfismo de bajo grado en secuencias de rocas pelíticas (Warr y Cox, 2016). El principal objetivo de este trabajo es la aplicación del Índice de Kübler de micas-illitas contenidas en distintas formaciones del área de Tamajón (Guadalajara), como herramienta para evaluar el grado de maduración de las rocas y los procesos que han sufrido. Uno de los principales problemas que existe a la hora de correlacionar cristalinidades obtenidas en distintos laboratorios y equipos, es la gran disparidad de los datos obtenidos. Por ello, otro de los objetivos de este trabajo es la calibración y estandarización del método de análisis del Índice de Kübler utilizando los estándares internacionalmente disponibles “*Crystallinity Index Standards*” (CIS) (Warr y Ferreiro, 2015).

El área de estudio pertenece a la zona noroeste de la Cuenca del Tajo, más concretamente, al sistema de Somosierra-Ayllon (Capote, Gonzalez y De Vicente, 1987). Este sistema está caracterizado por un metamorfismo de bajo grado y una ausencia de plutones tardihercínicos. En total se han analizado 5 muestras.

El equipo empleado para la obtención de los datos de Difracción de Rayos X ha sido un difractómetro Bruker modelo D8 ADVANCE. Los diagramas de difracción de polvo desorientado para caracterizar la mineralogía de la muestra total se han obtenido en un intervalo angular de 2 a 65° 2θ, un tamaño de paso de 0,02° y un tiempo por paso de 1s. Los difractogramas de agregados orientados de la fracción inferior a 2 micras se han rodado en un intervalo angular de 2 a 35° 2θ, un tamaño de paso de 0,02° y un tiempo por paso de 0.8s. El análisis semicuantitativo se ha realizado siguiendo el método de Chung (1975) y utilizando el programa informático EVA de Bruker. Para la estimación semicuantitativa de cada fase arcillosa presente se ha utilizado el método de los poderes reflectantes aplicados sobre las áreas medidas en reflexiones características de cada mineral en el agregado orientado tratado con etilenglicol. La cristalinidad de la illita se ha medido en la reflexión (001) a 10Å de los perfiles de difracción obtenidos en los agregados orientados secados al aire. Para ello se ha calculado la anchura a media altura (FWHM)

mediante la descomposición del perfil con una sola curva asimétrica a través del programa informático PROFIT de Philips.

Los resultados de la caracterización mineralógica mediante DRX se muestran en la Tabla 1.

Muestra	Q	FdK	Plag	Calcita	Dol	Yeso	Ap	Py	Fe _x O _y	Filo	IK
Muestra 11	46	3	6	-	-	-	-	2	-	43	0.30
Muestra 12	60	22	4	-	-	1	1	-	3	9	1.05
Muestra 13	74	13	4	1	-	-	-	-	1	7	1.05
Muestra 16	-	4	6	4	71	-	-	-	-	15	1.44
Muestra 18	50	4	6	-	-	-	-	3	5	32	0.31

Tabla 1. Análisis semicuantitativo expresado en porcentajes de las fases cristalinas de la mineralogía total y de arcillas por DRX. Q: cuarzo, Fdk: feldespato potásico, Plag: plagioclasa, C: calcita, Dol: dolomita y ankerita, Ap: apatito, Py: pirita, Fe_xO_y: óxidos de hierro entre los que se incluye goethita, hematites y magnetita, Filo: minerales de la arcilla entre los que se incluye la mica-illita IK: Índice de Kübler corregido por CIS.

La cristalinidad de la illita obtenida para las formaciones estudiadas se detallan a continuación: Muestra 11 de pizarras: 0.099° 2θ, Muestra 12 de lutitas: 0.661° 2θ, Muestra 13 de areniscas: 0.66° 2θ, Muestra 16 de margas: 0.952° 2θ, Muestra 18 de arenas: 0.104° 2θ.

A la vista de los Índices de Kübler obtenidos y una vez corregidos mediante los patrones CIS (Tabla 1), se puede concluir que las muestras 11 y 18, de edad paleozoica y terciaria respectivamente, indican un grado de maduración similar de tipo epizona.

Las muestras 12 y 13, del triásico y de la parte baja del Cretácico Superior, es la que representa un grado de maduración similar al de tipo Diagénesis.

La muestra 16, de la parte alta Cretácico Superior, es la que presentan una peor cristalinidad indicando grados de maduración menos desarrollados correspondientes a un contexto de Diagénesis.

REFERENCIAS

- Capote, R., Gonzalez Casado, J.M, De Vicente, G. (1987). Análisis poblacional de la fracturación tardihercínica en el Sector Central. Sistema Central Ibérico. Cuadernos do Laboratorio Xeolóxico de Laxe, 11, 305-311.
- Chung, F.H. (1975). Quantitative interpretation of X-Ray diffraction patterns. III. Simultaneous determination of a set of reference intensities. Journal of Applied Crystallography, Vol.8, No.1, pp. 17-19, ISSN 0021-8898.
- Warr, L. N., Ferreiro Mählmann, R. (2015), Recommendations for Kübler Index Standardization. Clay Minerals 50, 283-286.
- Warr, L. N., Cox, S. C. (2016). Correlating illite (Kübler) and chlorite (Árkai) "crystallinity" indices with metamorphic mineral zones of the South Island, New Zealand.

PALEOEVENTOS DE METEORIZACIÓN QUÍMICA REGISTRADOS EN MATERIALES ALBIENSES (CRETÁCICO INFERIOR) DEL NE DE ESPAÑA

YUSTE, A., CAMACHO, I., BAULUZ, B., MAYAYO, M.J., LAITA, E.

Instituto Universitario de Ciencias Ambientales de Aragón / Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza. Pedro Cerbuna, 12, Zaragoza, 50009, alfon@unizar.es

Este trabajo se centra en la caracterización mineralógica, textural y geoquímica del depósito de bauxitas kársticas de La Ginebrosa, situado en la Cuenca del Maestrazgo (Teruel), de edad Albiense (Cretácico inferior). Estos materiales forman parte de la Formación Escucha. En el NE de la Península Ibérica han sido documentados procesos de meteorización química intensa durante el Barremiense (Cretácico inferior), que dieron lugar a la formación de bauxitas y arcillas caoliníferas (e.g. Bauluz et al., 2014; Yuste et al., 2015). La bauxita estudiada, de aproximadamente 7,5 m de espesor (Galán et al., 1976), presenta textura pisolítica con pisolitos mayoritariamente blancos de hasta 2 cm de diámetro. Por encima de la bauxita, aparece una sucesión de aproximadamente 6 m de espesor que consiste en arcillas grises con pátinas y acumulaciones irregulares de óxidos y oxi-hidróxidos de hierro. En la parte superior de la sucesión se distingue un nivel de unos 10 cm de espesor con nódulos carbonatados centimétricos y nódulos blancos redondeados similares a los pisolitos de la bauxita. Por encima de este nivel aparece una capa de arcillas negras (10-30 cm de espesor) con restos de carbón.

La difracción de rayos X (DRX) muestra que la bauxita está constituida por caolinita, gibbsita e indicios de boehmita, junto con hematites, goethita, rutilo y anatasa. Las muestras arcillosas están constituidas fundamentalmente por caolinita, acompañada de hematites, goethita, rutilo y cantidades menores de illita y diásporo. En el nivel con nódulos carbonatados también se ha identificado gibbsita. La cristalinidad de la caolinita en la bauxita es mayor que la de las arcillas suprayacentes, lo que es atribuible a la mayor intensidad de la meteorización química sufrida por la bauxita. Los valores de cristalinidad de la caolinita del nivel arcilloso con nódulos carbonatados son muy similares a los de la bauxita, lo que indicaría también una mayor intensidad de la meteorización con respecto al resto de arcillas. Las características petrográficas de las bauxitas permiten inferir un origen autóctono multiestadial con variaciones en las condiciones físico-químicas que favorecerían la precipitación de diferentes fases minerales en diferentes proporciones, así como variaciones en las condiciones de saturación de agua. Por otra parte, la caracterización microtextural mediante el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) del núcleo de los pisolitos presentes en la bauxita, indica que la bauxita se originó a partir de la meteorización de un material parental similar a las arcillas que constituyen la sucesión que aparece por encima de la bauxita. Las observaciones al FESEM también han puesto de manifiesto la presencia de caolinita nanométrica que, en la bauxita y el nivel arcilloso con nódulos carbonatados, tiene carácter euhedral, indicando un origen autigénico, mientras que en el resto de las muestras arcillosas es subeuhedral, quizás en relación con la menor intensidad de la meteorización o, al menos en parte, con un origen detrítico, en acuerdo con los datos de

cristalinidad. En todas las muestras se han observado agregados vermiculares y “booklets” de caolinita autigénica, así como caolinita creciendo entre las láminas de exfoliación de filosilicatos tipo mica, lo que también se puede atribuir a un origen autigénico, como se ha descrito en arcillas cretácicas y bauxitas próximas (Bauluz et al., 2014; Yuste et al., 2015). Las fases aluminicas gibbsita y boehmita, indiferenciables mediante el FESEM, están presentes en la bauxita tanto en los pisolitos como en la matriz y pueden aparecer cementando “booklets” de caolinita o estar cubiertas por agregados vermiculares de caolinita, lo que sería debido a procesos de caolinitización posteriores, citados en bauxitas próximas (Yuste et al., 2015), y posiblemente, ligados a la circulación de soluciones ácidas favorecidas por la presencia de materiales ricos en materia orgánica y carbón. Además, cabe destacar la presencia de gibbsita autigénica en los nódulos blancos similares a los pisolitos de la bauxita observadas en el nivel arcilloso con nódulos carbonatados. Formando parte de estos nódulos se ha observado, además, la presencia de agregados de caolinita entre los que se aprecian escasas láminas de composición tipo illita, cementados por la calcita micrítica que constituye dichos nódulos, lo que podría indicar que se trata de nódulos de origen edáfico. Las características anteriores parecen confirmar que a techo de la sucesión arcillosa se registró un periodo de meteorización química intensa que habría conducido a una bauxitización incipiente.

A partir de análisis químicos, se ha determinado el Índice Químico de Alteración (CIA, Nesbitt y Young, 1982) que presenta valores más elevados en las bauxitas, que en las muestras arcillosas, éstas muestran valores más heterogéneos y más bajos, excepto en el nivel con nódulos carbonatados, con valores similares a los de la bauxita. Por su parte, la caracterización geoquímica ha permitido constatar que Al y Ti constituyen un par de carácter relativamente inmóvil durante la bauxitización, así como la pérdida de elementos de las tierras raras (REE) que tiene lugar durante dicho proceso. En este sentido, también se ha observado que los elementos pesados de las tierras (HREE) tienen un comportamiento más inmóvil durante la bauxitización y que algunas fases aluminofosfatadas (goyacita-crandallita), identificadas al FESEM, pueden jugar un papel importante en el control de la distribución de los REE en estos procesos.

La presencia en la Formación Escucha de los depósitos bauxíticos estudiados, junto con las evidencias mostradas de transformaciones minerales debidas a procesos de meteorización intensa en la sucesión arcillosa suprayacente, reflejan la existencia de periodos cálidos y húmedos durante el depósito de estos materiales en la Cordillera Ibérica.

REFERENCIAS

- Bauluz, B., Yuste, A., Mayayo, M.J., Canudo, J.I., 2014. Early kaolinization of detrital Weald facies in the Galve Sub-basin (Central Iberian Chain, north-east Spain) and its relationship to palaeoclimate. *Cretaceous Research*, 50, 214-227.
- Galán, E.; López Aguayo, F., Aza, S., 1976. Bauxitic clays of NE Teruel (Spain). *Seventh Conf. Clay Mineralogy and Petrology, Karlovy Vary*, 1976, 487-497.
- Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1982. Early proterozoic climates and past plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299, 715–717.
- Yuste, A., Bauluz, B., Mayayo, M.J., 2015. Genesis and mineral transformations in Lower Cretaceous karst bauxites (NE Spain): climatic influence and superimposed processes. *Geological Journal*, 50, 839-857.

Índice de autor@s

Bonfim, L.	34	Di Stefano, A.	40
Cacciatore, I.	40	Díaz-Curiel, J.M.	10
García-Frutos, E. M.	52	Díaz-Puente, J.	86
Labajos, F. M.	58	Dietmann, K. M.	38
Montory, M.	82	El Rahmany, M.	14
Viseras, C.	64	Esteban, A.	42
Aguzzi, C.	22, 24, 40, 104	Eusepi, P.	40
Andrade, T.	94	Eymar, E.	46
Angulo, M.	8, 62	Fernández, A.M.	44, 92
Aparicio, P.	76	Fernández, R.	8, 46, 62, 96
Aranda, P.	90	Fernández-Barranco, C.	42
Arroyo, X.	36, 92, 110	Fernández-Caliani, J.C.	48
Artalejo, A.	10, 110	Fernández-González, M.V.	26
Awad, M. E.	14	Fernández-Landero, S.	48
Balboa, I.	12	Ferrer, J.	82
Báscones, A.	16	Ferrer-Juliá, M.	16
Bauluz, B.	72, 112	Franciso, M.	30
Bentabol, M.	18, 20	Fuentes, E.	54
Bernini, F.	98	Furtini, M. B.	94
Biosca, B.	10	Galán, E.	60, 76
Borrego-Sánchez, A.	22, 24	García-Delgado, C.	46
Borrego-Sánchez, A.	104	García-Esparza, J. A.	84
Borsari, M.	98	García-Meléndez, E.	16
Brigatti M. F.	98	García-Rivas, J.	50
Cabestrero, O.	36	García-Romero, E.	12, 50, 74
Camacho, I.	112	García-Vázquez, R.	52
Carazo, E.	22, 24, 40, 104	García-Villén, F.	22, 24, 104
Carbonell, B.	68	Gil, A.	34, 54, 56, 58
Carraro, R.	90	Gómez, I.	26
Carretero, M.I.	26	Gómez-Barreiro, J.	12
Castellini, E.	98	González Santamaría, D.	8
Cecilia, J.A,	28	González, B.	34, 54, 56, 58
Cerezo, P.	24, 104	González, G.	64
Cesteros, Y.	100	González, I.	60
Cieschi, T.	30	González-García, I.	106
Cifuentes, G.R.	32, 88	González-Santamaría, D.	46, 62, 96
Ciuffi, K.J.	34	Gutiérrez, C.	68
Cuevas, J.	8, 30, 46, 62, 96	Hernández Laguna, A.	18
Darder, M.	52, 90	Hernández, A.	64
De Faria, E.H.	34	Herranz, J.E.	66
De Los Ríos, C.	52	Huertas, F.J.	18, 20, 102
De Melo, L.B.	34	Ibrić, S.	14
Del Buey, P.	36	Jiménez-Espinosa, R.	32, 88
Delgado, R.	26	Jiménez-Millán, J.	32, 88

Jordán, M. M.	70, 84	Quirós, A.	16
Korili, S.A.	34, 54, 56, 58	Rebitski, E. P.	90
Labajos, F.M.	34, 54, 80	Rey, J.J.	44, 92
Laita, E.	72, 112	Rives, V.	34, 38, 54, 56, 58, 80, 106, 108
Lamarca-Irisarri, D.	18	Robredo, L.M.	44, 92
Legido, J.L.	26	Rocha, M.C ,	94
Lominchar, M.A.	10	Rodríguez-Aguado, E.	28
López-Galindo, A.	14, 64	Rodríguez-Cañas, E.	8, 62
López-Martínez, J.	86	Rodríguez-Castellón, E.	28
Lorenzo, A.	74	Rodríguez-Rastrero, M.	86
Malferrari, D.	98	Romero, A.	60
Manchado, E.	74	Ruiz, A.I.	8, 46, 62, 96
Manzano, R.	96	Ruiz-Hitzky, E.	90
Marinelli, L.	40	Sacristán, M.	42
Martín, D.	76	Sainz-Díaz, C.I.	22, 98
Martínez, Y.	12, 78	Salagre, P.	100
Mayayo, M.J.	72, 112	Saltarelli, M.	34
Medarević, D.	14	Sánchez, V.	100
Meléndez, W.	64	Sánchez-Encinar, A.	102
Melón, A.	44, 92	Sánchez-Espejo, R.	22, 24, 64, 104
Milenković, M.	14	Sánchez-Ledesma, D.M.	44, 92
Millán, R.	86	Sánchez-Marcos, J.	30
Miras, A.	60	Sandri, G.	24
Misol, A.	80	Santamaría, L.	54
Montero, M.A.	70, 84	Sanz-Montero, M.E.	36
Morales, J.	82	Schmid, T.	86
Morato, A.	80, 106	Silva Filho, E. C.	94
Moretti, E.	28	Storaro, L.	28
Muñiz, F.	48	Suárez, M.	12, 16, 50, 74, 78
Muñoz, B.	56	Talón, A.	28
Nassar, E.J.	34	Trujillano, R.	34, 54, 56, 58, 80, 106, 108
Nespereira, J.	78	Vadillo, C.	10, 110
Nieto, F.	32, 88	Vandriessche, A.E.S.	102
Núñez-Llorente, D.	108	Vicente, A.B.	70
Ortega, A.	8, 62	Vicente, M.A.	34, 54, 56, 58
Osajima, J. A.	94	Villar, M.V.	68
Pardo, F.	70, 84	Viseras, C.	14, 22, 24,40, 94, 104
Pelayo, M.	44, 86	Yebra-Rodríguez, A.	42
Pérez Del Villar, L.	44	Yunta, F.	30, 46, 72, 112
Pérez, M.E.	34, 54		
Pérez-Bernal, M. E.	58		
Pozo, M.	66		
Quevedo, C.P.	32, 88		

