



Jornada Científica

Sociedad Española de Arcillas

Madrid, 21 de noviembre de 2025

LIBRO DE RESÚMENES

ÍNDICE

CONFERENCIA INVITADA

- Las arcillas: una alternativa sostenible para el desarrollo de materiales nanoestructurados avanzados.
Pilar Arada. 1

COMUNICACIONES

- Distribution of REEs in clay-rich weathering profiles of the Lagoa Real Uranium Province, Brazil: a preliminary study
Nilo Henrique Balzani Lopes, Francisco Javier Rios, Clemente Recio Hernández, Mercedes Suárez Barrios. 3

- Eco-efficient utilization of Tunisian raw materials in zeopolymer synthesis.
Amira Cherif, Noelia Cotón, Fakher Jamoussi, Jacinto Alonso-Azcárate, José Manuel Moreno Maroto. 5

- Posible formación de clorita Al-Mg en 15 años de interacción de hierro y bentonita Ca-Mg-Na.
Jaime F. Cuevas, María J. Turrero, Pedro L. Martín, Elena Torres, Antonio Garralón, Ana I. Ruiz, Almudena Ortega, Carlos Mota-Heredia, Raúl Fernández. 7

- Estudios de alteración de bentonita compactada en ensayos de corrosión.
Leidy Viviana Estrada Pérez, Paula Nieto Chacón, Ana María Fernández Díaz, Úrsula Alonso de los Ríos, Manuel Mingarro Sainz Esquerro, Tiziana Missana. 9

- Valorización de arcillas residuales del lavado de áridos en la formulación de tecnosuelos para obras civiles.
Fernández Caliani, J.C., García Navarro, E., Álvarez Lozano, J., Vergara López, R., Cantero Macías, C., Fernández Landero S. 11

- Anticlogging photocatalytic 2D composite membrane based on vermiculite and anatase nanoparticles.
Krittachai Focus Vejchakul, Makoto Ogawa, Pilar Aranda, Javier Pérez-Carvajal. 13

- Estudio mediante microscopía electrónica de los filosilicatos de la falla de La Barquilla (Salamanca). Datos preliminares.
Javier García Rivas, Adrián Lorenzo, Mercedes Suárez Barrios, Emilia García Romero. 15

- Bionanocomposites basados en arcillas para la liberación de óxido nítrico.
Joab D. Guerrero, Margarita Darder, Pilar Aranda. 17

- Nuevos materiales híbridos de hidroxalúmina sintetizados a partir de escoria de aluminio aplicados en procesos Fenton.
Alejandro Jiménez, Pablo Rodríguez, Carmen S.D. Rodrigues, Raquel Trujillano, Luis M. Madeira, Miguel Ángel Vicente. 19

Aplicación de griffithita como catalizador heterogéneo en la síntesis de imidazoles tetrasustituidos. <i>Alejandro Jiménez, Pablo Rodríguez, Raihamol Erattammottil, Raquel Trujillano, Miguel Ángel Vicente, Alan Johnson, Kannan Vellayan.</i>	21
Comparative Adsorption of Natural Essential Oils on Phyllosilicate and Cyclodextrin Carriers for Skin Drug Delivery. <i>Shamsa Kanwal, Alfonso Hernández-Laguna, Cesar Viseras, C. Ignacio Sainz Díaz.</i>	23
Desarrollo de híbridos basados en arcillas y estructuras metal-orgánicas flexibles <i>Ana Jazmín Leyva Gálvez, Javier Pérez Carvajar, Pilar Aranda.</i>	25
Antimicrobial bionanocomposites based on clay minerals. <i>Celia Martín-Morales , Pilar Aranda, M. Eugenia Eugenio, Raquel Martín Sampedro , David Ibarra, Eduardo Ruiz Hitzky.</i>	27
Síntesis de saponitas a partir de escoria salina de aluminio y diseño de materiales tipo MOF@arcillas. <i>Pablo Rodríguez, Alejandro Jiménez, Raquel Trujillano, Miguel Ángel Vicente, Antonio Gil.</i>	29
La caolinita del yacimiento de Madriguera (Segovia), resultados preliminares. <i>Adrián San Cipriano, Ángel Santamaría-López, Andrea García Vicente, Emilia García Romero, Mercedes Suárez.</i>	31
Adsorptive potential of recycled ceramic bricks for NH ₄ ⁺ retention in landfill engineering barriers. <i>María Tijero Martín, David Arancón García, Ana Isabel Ruiz García, Mercedes Regadío García.</i>	33
Lignin-sepiolite adsorbent foams prepared from black liquor for removal of emerging pollutants. <i>Pollyana Trigueiro, Brenda Azharel Jiménez-López, Raquel Martín-Sampedro, Roberto Leyva Ramos, Margarita Darder, Pilar Aranda.</i>	35
Engineering biocidal quaternized poly(4-vinylpyridine-co-styrene)/montmorillonite composites for reclaimed water disinfection. <i>Tomás Undabeytia, Juan Vázquez, María del Carmen Florido, José Manuel Jiménez Barrera.</i>	37
Características físico-químicas de bentonitas utilizadas como barrera en almacenamientos de residuos radiactivos. <i>María Victoria Villar, Ana María Melón, Natalia Gimeno, Vanesa Gutiérrez, Guillermo García, Natalia Brea.</i>	39
Evolución hidro-mecánica de una barrera de bentonita de dos componentes para el almacenamiento de residuos radiactivos. <i>M. Victoria Villar Galicia, Guillermo García Herrera, Rubén J. Iglesias Martínez.</i>	41

Las arcillas: una alternativa sostenible para el desarrollo de materiales nanoestructurados avanzados

Pilar Arada*

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC), 28049, Madrid (España)

* corresponding author: pilar.aranda@csic.es

Palabras Clave: Esmeectitas, Sepiolita, Nanocompoites, Bionanocomposites, Nanoarquitecturas. **Key Words:** Smectites, Sepiolite, Nanocomposites, Bionanocomposites, Nanoarchitectures.

MATERIALES NANOESTRUCTURADOS BASADOS EN ARCILLAS

Las arcillas destacan como recurso natural de interés, no sólo sus propiedades físicas y químicas, sino también debido a la posibilidad de ser modificadas mediante diversos procesos, lo que ha permitido su uso desde tiempos ancestrales en construcción o decoración y, más recientemente, en otras numerosas aplicaciones industriales. En el ámbito de la Ciencia de Materiales, las arcillas también se muestran cada vez más como una alternativa en el diseño de materiales nanoestructurados funcionales debido a que su versatilidad y disponibilidad global ofrecen amplias ventajas como recurso, permitiendo además abordar retos clave en materia de sostenibilidad e innovación tecnológica en el desarrollo de materiales avanzados, tal y como exige la sociedad moderna. En este contexto, esta comunicación presentará una panorámica global para ilustrar el empleo de arcillas dentro del campo de los materiales nanoestructurados donde incide, cada vez de manera significativa, en áreas tan diversas como el almacenamiento de energía, el atrapamiento de contaminantes orgánicos, de metales pesados o de compuestos radioactivos, la catálisis y la fotocatalisis, la liberación controlada de fármacos, la transfección génica o el desarrollo de una amplia variedad de nanocomposites basados polímeros y biopolímeros, dotados de características avanzadas como por ejemplo pueden ser propiedades ignífugas. Se hará referencia también a aspectos como la posibilidad de aplicación de diferentes tipos de procesamiento que permiten obtener conformados en forma de películas, espumas, o estructuras aún más complejas mediante impresión 3D, lo que puede permitir la preparación de sistemas en los que es posible controlar la estructura y la textura desde la escala nanométrica hasta la macroescala (Padil y col., 2022).

El desarrollo de materiales nanoestructurados basados en arcillas utiliza, en muchos casos, los principios de la denominada Nanoarquitectura (*Nanorachitectonics* en inglés), término acuñado en el National Institute for Materials Science (NIMS) de Japón, que implica la preparación de materiales mediante la disposición de unidades estructurales a nanoescala utilizando diferentes enfoques experimentales (manipulación física y/o química de átomos y moléculas, manipulación inducida por campos, autoensamblaje, etc.) (Ariga, 2012). Un ejemplo paradigmático de esta aproximación es el caso de la creación de materiales heteroestructurados del tipo de los *pillared clay*, o arcillas pilareadas, en la que se consigue el ensamblaje de diversas nanopartículas de óxidos en el espacio interlaminar de arcillas como pueden ser las montmorillonitas y otras esmeectitas. En este sentido, muchos de los minerales arcillosos más abundantes son filosilicatos caracterizados por estructuras 2D, lo que permite el diseño de numerosos materiales nanoestructurados funcionales mediante procesos de intercalación de especies que pueden ir desde iones, moléculas, polímeros y biopolímeros a diverso tipo de nanopartículas, que pueden insertarse en los espacios interlaminares de la arcilla. La variedad de especies que pueden ser intercaladas permite incorporar numerosas funcionalidades, generando materiales híbridos que pueden ser empleados en diversas aplicaciones avanzadas. Entre las aplicaciones más relevantes en las que se están trabajando se incluyen usos en el ámbito de la energía, por ejemplo utilizando arcillas en separadores en baterías de litio, y el medioambiente, donde la incorporación de diverso tipo de nanopartículas permite obtener mejores adsorbentes y catalizadores para procesos de descontaminación, donde en algunos casos es también posible aplicar procesos de fotocatalisis para degradación de los contaminantes adsorbidos o utilizar propiedades magnéticas incorporadas para favorecer la extracción selectiva en medios acuosos. Así mismo, el desarrollo de compuestos de intercalación basados en arcillas tiene gran interés en aplicaciones relacionadas con procesos de liberación controlada de fármacos y otros principios activos para usos en biomedicina, farmacia, cosmética, alimentación o agricultura.

En el caso de las arcillas fibrosas, como sepiolita y la palygorskita, su uso en el desarrollo de materiales nanoestructurados aprovecha las propiedades superficiales como son su elevada área superficial y porosidad, así como la presencia de elevado contenido en grupos silanol en su superficie externa, que permiten la incorporación de una gran variedad de funcionalidad tanto por inserción de especies en sus poros, como mediante la asociación de las mismas en su superficie externa a través de interacciones de diverso tipo, como pueden ser enlaces de hidrógeno, o incluso mediante enlaces de tipo covalente, como ocurre en las denominadas reacciones de injerto con organosilanos, con los grupos silanoles superficiales (Aranda y Ruiz-Hitzky, 2018). La versatilidad de este tipo de arcillas está haciendo que, en los últimos años, el desarrollo de materiales nanoestructurados basados en ellas esté aumentando de manera exponencial siendo cada vez más numerosos los campos de aplicación de este tipo de arcillas, que incluyen desde la modificación con diversas nanopartículas para usos en componentes de dispositivos electroquímicos como nuevos tipos de baterías y pilas de combustible, hasta el posible uso de la sepiolita como vector en procesos de transfección génica.

Finalmente, es también relevante el desarrollo de otro tipo de sistemas nanoestructurados más complejos donde diverso tipo de arcillas se ensamblan a otros componentes nanoparticulados para crear sistemas complejos y dotarlos en muchas ocasiones de propiedades multifuncionales. En este contexto, puede ser especialmente relevante la combinación de arcillas con diverso tipo de residuos agroalimentarios para la valorización de los mismos en procesos que pueden ir desde la transformación de los mismos en biocarbones (*biochars*) que puedan ser aprovechados en procesos de remediación ambiental, o para la producción de aditivos que puedan ser empleados como nanocargas en el desarrollo de bioplásticos y otras aplicaciones.

Con todo ello se pretende mostrar cómo las arcillas constituyen una alternativa de recurso sostenible y versátil que ofrece un gran potencial para el desarrollo de nanomateriales de última generación en la búsqueda de soluciones eficaces y respetuosas con el medio ambiente en muchos ámbitos de aplicación.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al proyecto PID2022-137889OB-I00 financiado por MICIU/AEI/10.13039/501100011033 y FEDER/UE y al Programa de Centros de Excelencia Severo Ochoa por la ayuda CEX2024-001445-S financiada por MICIU/AEI/10.13039/501100011033.

REFERENCIAS

- Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E. (2018): Immobilization of nanoparticles on fibrous clay surfaces: Towards promising nanoplatforms for advanced functional applications. *Chem. Rec.*, **18**, 1125–1137. DOI: 10.1002/tcr.201700113.
- Ariga, K. (editor) (2012): *Manipulation of Nanoscale Materials: An Introduction to Nanoarchitectonics*, Royal Society of Chemistry, Cambridge (UK).
- Padil, V. V. T., Akshay Kumar, K. P., Murugesan, S., Torres-Mendieta, R., Wacławek, S., Cheong, J. Y., Černík, M., Varma, R.S. (2022): Sustainable and safer nanoclay composites for multifaceted applications. *Green Chem.*, **24**, 3081–3114. DOI: <https://doi.org/10.1039/D1GC03949K>.

Distribution of REEs in clay-rich weathering profiles of the Lagoa Real Uranium Province, Brazil: a preliminary study

Nilo Henrique Balzani Lopes (1,2*), Francisco Javier Rios (1), Clemente Recio Hernández (2), Mercedes Suárez Barrios (2)

(1) Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN/CNEN. Belo Horizonte, Minas Gerais (Brasil)

(2) Departamento de Geología, Facultad de Ciencias da Universidad de Salamanca – USAL. Salamanca (España)

* corresponding author: balzaniloh@gmail.com

Key Words: Rare Earth Elements, X-ray Diffraction, X-ray Fluorescence, Mass Spectroscopy

INTRODUCTION

The Lagoa Real Uranium Province (LRUP), located in the southern part of the state of Bahia, is the sixth largest U reserve in the world and hosts the only uranium mine currently active in Brazil. Uranium mineralization is mainly hosted by albitites, which contain $\geq 70\%$ plagioclase. In Lagoa Real, the occurrence of REE-bearing minerals such as titanite, allanite, ilmenite, and monazite has also been documented (Amorim *et al.*, 2021; Fuzikawa *et al.*, 1988). In the LRUP the rocks with higher concentrations of REE-bearing minerals are also those most susceptible to secondary processes. Weathering can lead to the concentration of these elements in sediments or to ionic adsorption into clays (Borst *et al.*, 2020). In Ion-Adsorption Clay Deposits (IACD) the geochemical characteristics of the regolith are inherited from the parent rock, potentially producing REE-enriched profiles. The paragenesis of IACDs is also a crucial factor, as different clay minerals have different adsorption potentials depending on their composition and conditions of formation (Fu *et al.*, 2019; Korolev & Nesterov, 2018).

In this work a mineralogical and geochemical study was performed with the aim of determining if the REE concentration is related to the clay minerals in the alteration profiles.

GEOLOGICAL SETTING

The Lagoa Real region is located within the São Francisco Craton, where the Lagoa Real Igneous-Metamorphic Complex, consisting of São Timóteo granites and gneisses, and associated albitites, is found. This complex is situated within the Paramirim Aulacogen, which represents a tectonic discontinuity corresponding to a pair of superimposed rifts, whose evolution spans from the Paleoproterozoic to the Neoproterozoic (Amorim *et al.*, 2021; Cruz *et al.*, 2007). The Gavião Block, composed of Archean rocks, mainly metagranitoids, orthogneisses, greenstone belts, and metavolcano-sedimentary sequences lies at the base of the aulacogen. Overlying it is the Espinhaço Supergroup (~1.7 Ga), consisting of a sequence of metasedimentary cover rocks with volcanic contributions at its base (Cruz *et al.*, 2007). At the top, the São Francisco Supergroup comprises marine, glaciogenic, and siliciclastic rocks, which gradually transition upward into carbonate rocks with a maximum age of approximately 0.7 Ga (Amorim *et al.*, 2021; Misi & Veizer, 1998).

METHODOLOGY

A group of 26 representative samples, ranging from soil to preserved rock, were collected from weathering profiles representative of 4 drill cores (85A, 95A, 105A, and 8A4). They were classified as rock, regolith, yellow soil, and red soil according to their alteration degree, texture, and properties in hand sample. X-ray diffraction (XRD) analyses were performed using a Bruker D8 Advance ECO diffractometer with a copper tube. The chemical composition of major and trace elements was obtained from X-ray fluorescence (XRF), using a Hitachi XMET8000 Expert GEO spectrometer, equipped with a Rh anode tube and a spot size of 10.7 mm × 9.4 mm on powdered samples. The composition of REE was determined with a mass spectrometer Perkin Elmer/SCIEX, quadrupole ELAN6100 DRC-e.

RESULTS AND DISCUSSION

XRD data allows separating the samples into four groups, according to mineralogical composition and association. Quartz and feldspar appear in all samples with different relative proportions. Group A contains samples with amphibole as a main mineral phase, with minor amounts of mica detected and feldspar abundant, while kaolinite is absent. They correspond to rocks with a very low degree of alteration. In Group B and Group C the samples contain mica and kaolinite, with mica being more abundant in group B and kaolinite in group C. These two groups include slightly altered rocks and yellow soils, respectively. Group D is characterized mainly by the presence of kaolinite, with mica absent or as a minor phase. It corresponds to the majority of red soils studied.

Composition of major elements is related to mineralogical composition. The highest contents of Al_2O_3 is present in the most altered rocks, corresponding to red soils, and mainly to Group D. The same samples shows the lowest amounts of SiO_2 , related to the presence of kaolinite. There is an excellent correlation between these two oxides, showing a Pearson's correlation coefficient (c.c.) of 0.85 with bilateral significance (b.s.) of 0.001. Fe_2O_3 and TiO_2 also have high c.c and low b.s. (0.82 and 0.001, respectively). Fe_2O_3 and TiO_2 also shows positive correlations with Al_2O_3 and negative correlations with SiO_2 , indicating that these oxides are concentrated in soils.

Regarding trace elements, XRF and ICP-MS results indicate higher concentrations of light REEs compared to heavy REEs, ranging between 219 ppm to 3127 ppm and between 24 ppm to 215 ppm, respectively. The highest contents correspond to La and Ce, and notable amounts of Y were also measured.

CONCLUSIONS

Cluster grouping and correlation analysis show that, while the mineralogical separation of Groups A through D can be asserted, there is no association of REE with Al_2O_3 . As Al is highly correlated with kaolinite, this indicates that there is not a strict correspondence between kaolinite and REE. However, there is a positive correlation between REE and P_2O_5 (with a coefficient >0.7). This could lead to the conclusion that the REEs are not controlled or adsorbed into kaolinite or other clay minerals, but rather by controlled by REE-bearing minerals such as monazite, which contains high concentrations of both REE and P in its mineral composition. However, the highest REE concentrations appear in the red soils rich in kaolinite (Group D) of core 84A, due to the very high content of light REE and averaging 0.2%, and these results could indicate that REEs are mainly concentrated in soil samples (Group D).

These results indicate the necessity of developing a wider study with a higher number of samples of each type of rock to allow obtaining conclusions that are statistically supported.

REFERENCES

- Amorim, L. E. D., Rios, F. J., Freitas, M. E., Cutts, K., Geraldies, M. C., Diniz, A. C., Carele, E. (2021): Zircon U–Pb geochronology of Paleoproterozoic Statherian intraplate A-Type magmatic associations of the Lagoa Real Uranium Province, São Francisco Craton (Bahia, Brazil). *Journal of South American Earth Sciences*, 109.
- Borst, A. M., Smith, M. P., Finch, A. A., Estrade, G., Villanova-de-Benavent, C., Nason, P., Marquis, E., Horsburgh, N. J., Goodenough, K. M., Xu, C., Kynický, J., Geraki, K. (2020): Adsorption of rare earth elements in regolith-hosted clay deposits. *Nature Communications*, 11.
- Cruz, S. C. P., Alkmin, F. F., Leite, C. M. M., Jordt-Evangelista, H., Cunha, J. C., Matos, E. C., Noce, C. M., Marinho, M. M. (2007): Geologia e arcabouço estrutural do Complexo Lagoa Real, vale do Paramirim, Centro-Oeste da Bahia. *Revista Brasileira de Geociências*, 37, 128-146.
- Fu, W, Li, X., Feng, Y., Feng, M., Peng, Z., Yu, H., Lin, H. (2019): Chemical weathering of S-type granite and formation of Rare Earth Element (REE)-rich regolith in South China: Critical control of lithology. *Chemical Geology*, 520, 33–51.
- Fuzikawa, K, Alves, J., Maruejol, P., Cuney, M. (1988): The Lagoa Real Uranium Province, Bahia state, Brazil: some petrographic aspects and fluid inclusion studies. *Geochimica Brasiliensis*.
- Korolev, V. A., Nesterov, D. S. (2018): Regulation of clay particles charge for design of protective electrokinetic barriers. *Journal of Hazardous Materials*, 358, 165–170.
- Misi, A., Veizer, J. (1998) Neoproterozoic carbonate sequences of the Una Group, Irecê Basin, Brazil: Chemostratigraphy, age and correlations. *Precambrian Research*, 89, 87–100.

Eco-efficient utilization of Tunisian raw materials in zeopolymer synthesis

Amira Cherif ^{1,2*}, Noelia Cotón ¹, Fakher Jamoussi ², Jacinto Alonso-Azcárate ³, José Manuel Moreno-Maroto ¹

(1) Department of Geology and Geochemistry, Faculty of Sciences, Autonomous University of Madrid, Cantoblanco, 28049, Madrid, Spain

(2) Georesources Laboratory, Water Researches and Technologies Center (CERTE), Bp 273- 8020, Soliman, Tunisia

(3) University of Castilla-La Mancha. Department of Physical Chemistry, Faculty of Environmental Sciences and Biochemistry, Avenida Carlos III, s/n, 45071, Toledo, Spain

* corresponding author: amira.cherif@uam.es

Palabras Clave: Arcilla Tunecina, geopolímero (compuesto de zeolita-geopolímero), residuos, valorización.

Keywords: Tunisian clay, zeopolymer (zeolite-geopolymer composite), wastes, valorization

INTRODUCTION

The management of industrial waste and the sustainable utilisation of natural resources represent considerable environmental challenges. The production of innovative ceramic materials, such as, for instance, rich in zeolites, has been identified as a promising avenue for the recovery of industrial residues and clays. Zeolites are microporous crystalline materials with particular application in water treatment and catalysis, and their effectiveness is attributable to their unique structure and specific chemical composition. These minerals are generally synthesised under hydrothermal conditions and are distinguished by their stability and their ability to interact with various molecules (Li et al., 2015; Moreno-Maroto & Alonso-Azcárate., 2024). The use of waste-derived materials in their production helps reduce the environmental impact of these products. This study explores the recovery of Tunisian clays and wastes for the production of high-performance, sustainable zeopolymers (zeolite-geopolymer composites) as part of this approach. The objective is to employ extant natural resources, promote waste recycling and develop zeopolymers with a wide range of applications.

METHODOLOGY

The manufacture of the zeopolymers involved seven Tunisian samples, including three clays: SDB and ACBL (kaolinite–illite clays) and JAD (illite–kaolinite clay), all of them rich in SiO₂, Al₂O₃, together with other minor components such as Fe₂O₃, K₂O, MgO, among others. In addition to the clays, four wastes were also investigated: RPKD (phosphate processing residue), BE (waste sediment), BH (drilling residue), and BW (brick waste). The raw materials were subjected to a grinding process. Plasticity was determined to calculate their optimum moisture content for pelletizing. Water was then added to obtain a homogeneous paste. Round granules of around 10 mm were then manually shaped, dried at 105 °C for 24 hours and calcined at 600 °C for two hours. Subsequently, 20 g of each sample were placed in reactors containing a 4 M NaOH solution (6 mL/g), and the mixture was heated at 120 °C for 24 hours (Fig.1). The treated samples were then retrieved and oven-dried, while a part of the treatment solution was preserved for analysis. The materials obtained were characterised. The methods employed included the measurement of mass and volumetric change, compressive strength, density and water absorption. Grinding into powder was also conducted for subsequent mineralogical analysis by X-ray diffraction (XRD) to check for the formation of zeolite.

The raw material with the greatest propensity for zeopolymerization was mixed in proportions of 0, 25, 50, 75 and 100 wt.% with the other raw materials. The resulting formulations were subjected to the same processing steps as the initial samples (Fig.1).

RESULTS AND DISCUSSIONS

The results demonstrate that some samples fractured after the hydrothermal treatment (e.g., clay samples ACBL and JAD), while the intact ones exhibited the formation of lightweight aggregates (e.g., SDB, RPKD, and BH)

(particle density less than 2.0 g/cm³). It was observed that certain samples exhibited an enhancement in mechanical strength subsequent to the hydrothermal process, such as SDB (from 1.78 MPa before treatment to 4.92 MPa after treatment) and BH (from 0.03 MPa before treatment to 1.71 MPa after treatment). Conversely, other samples demonstrated a decline in compressive strength, as evidenced by the RPKD (from 3.53 MPa prior to treatment to 0.89 MPa post-treatment). A significant reduction in water absorption was observed after the treatment. For example, RPKD exhibited a decrease from 24.1% to 14.0%, attributed to a reduction in the internal open porosity, from 37.0% before treatment to 24.7% after treatment. Mineralogical analysis of the treated materials revealed that only the SDB clay exhibited the formation of zeolite A, accompanied by associated minerals such as hydrosodalite, quartz, illite, and amorphous materials. Based on these results, the SDB clay (rich in zeolite A after the hydrothermal treatment) was selected as a reference material to be mixed with the other samples. For instance, when SDB was combined with RPKD, increasing the proportion of RPKD led to higher mechanical strength before treatment (from 1.78 MPa with 0% RPKD to 3.53 MPa with 100% RPKD), but to a decrease after hydrothermal treatment (from 4.92 MPa with 0% RPKD to 0.89 MPa with 100% RPKD). In addition, each sample exhibited a reduction in compressive strength after treatment. For example, the 25RPKD75SDB sample (25% RPKD + 75% SDB) showed a compressive strength of 2.48 MPa before treatment and 2.39 MPa after treatment, whereas the 75RPKD25SDB sample (75% RPKD + 25% SDB) had values of 3.13 MPa before treatment and 0.42 MPa after treatment. This variation in compressive strength can be attributed to the mineralogical composition of the raw material and the conditions of the hydrothermal treatment.

CONCLUSIONS

The study emphasises the potential of Tunisian clays and waste materials as promising resources for the production of zeopolymers. The applied hydrothermal treatment significantly improved the mechanical strength of certain samples. The mechanical properties of the obtained materials were found to be directly impacted by variations in composition, thus emphasising the importance of optimal raw material selection. Furthermore, the formation of zeolites could provide these materials with functional properties that are particularly advantageous for sustainable construction.

These results provide a promising foundation for the sustainable and eco-friendly valorization of natural resources and wastes. The synthesis of zeopolymers thus represents an innovative approach to reducing environmental impact while developing high-performance and durable materials. The ongoing experiments are designed to refine the experimental parameters and develop a more sophisticated understanding of the formation mechanisms of these materials.

These findings are promising and open new prospects for the valorisation and utilisation of Tunisian clays in the development of sustainable and functional materials.

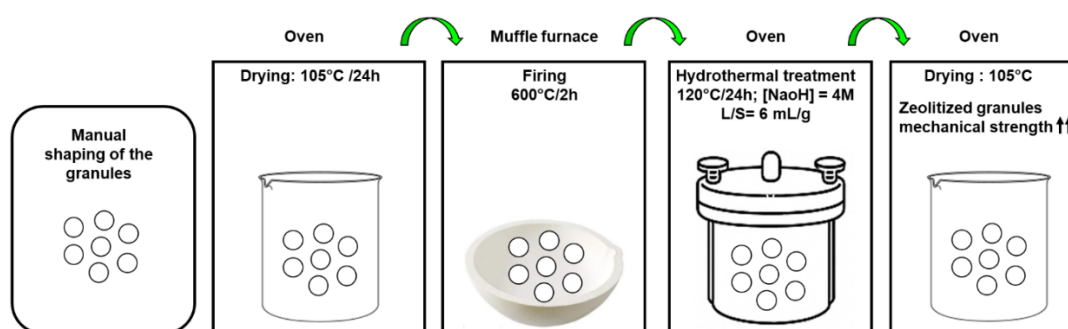


Fig 1. Synthesis procedure of the zeopolymers followed in this study.

REFERENCES

- Li, J., Corma, A., & Yu, J. (2015): Synthesis of new zeolite structures. *Chem. Soc. Rev.*, 44(20), 7112-7127.
- Moreno-Maroto, J.M. & Alonso-Azcárate. (2024): J. Hydrothermal zeolitization: Towards a paradigm shift for producing stronger and more sustainable construction materials. *Constr. Build. Mater.*, 427, 136269.

Posible formación de clorita Al-Mg en 15 años de interacción de hierro y bentonita Ca-Mg-Na.

Jaime F. Cuevas (1*), María J. Turrero(2), Pedro L. Martín(2), Elena Torres(2), Antonio Garralón (2), Ana I. Ruiz (1), Almudena Ortega(1), Carlos Mota-Heredia(1), Raúl Fernández(1)

(1) Departamento de Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid, 28049, Madrid (España)

(2) Grupo de Hidrogeociencias Ambientales. CIEMAT, 28040 Madrid (España)

Palabras Clave: Minerales de la arcilla de 7Å, montmorillonita, interfase hierro-bentonita, barrera de ingeniería, Almacenamiento geológico, Residuos radiactivos.

INTRODUCCIÓN

La corrosión de los contenedores metálicos, diseñados para albergar residuos radiactivos de combustible gastado, juega un papel importante en la reactividad química de sus productos con los componentes de la barrera mineral de ingeniería. El sistema que se ha estudiado comprende la interacción de hierro metal y bentonita, a largo plazo, con objeto de conocer los productos de corrosión del hierro y su impacto en las propiedades de la barrera arcillosa. Este trabajo describe la mineralogía de la arcilla y su composición química en la zona de contacto con el hierro.

En el contexto del proyecto NF-PRO (2008), se llevó a cabo en el CIEMAT (Madrid) un experimento de interacción hierro-bentonita con el objetivo de evaluar la movilidad del hierro (FeMo) y la alteración de la bentonita considerando (i) condiciones saturadas en agua, (ii) condiciones iniciales aeróbicas, (iii) altas tasas de corrosión y (iv) temperatura ambiente. El ensayo estuvo en funcionamiento durante 15 años EURAD-ACED (2024).

EXPERIMENTO Y MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

El experimento se realizó en un contenedor cuadrado de 120 x 120 mm y 16 mm de altura, fabricado en metacrilato y acero inoxidable 316L. La bentonita FEBEX (montmorillonita Ca-Mg-Na procedente de Cabo de Gata, España; ENRESA (1998)) fue compactada hasta una densidad seca de 1,6 g/cm³ y colocada en la celda con su contenido de agua higroscópica (14 % en peso). Se perforaron seis orificios en la bentonita y se introdujo en cada uno un tubo sinterizado de acero poroso rodeado por un anillo de hierro en polvo. La hidratación se realizó con agua de tipo granítico Ca-Na-HCO₃ procedente del Grimsel Test Site (GTS, de Grimsel (Suiza)), a través de los sinterizados (Garralón et al., 2017). El experimento se dismanteló dentro de una cámara con una atmósfera pobre en oxígeno (ambiente subóxico, <1 % en volumen). La muestra cuadrada se dividió en seis secciones, cada una de las cuales incluía la bentonita, el hierro en polvo sinterizado y su halo de corrosión de color negro a marrón y ocre (**Fig.1**). Una de las secciones fue sellada con resina Araldite™ 2020 y se realizaron cortes paralelos y perpendiculares al tubo cilíndrico para estudiar la distribución del espesor de los productos de corrosión hacia la bentonita. Los cortes se estudiaron en superficie mediante μ -XRF, en un radio de 1,5 cm desde el anillo de hierro en polvo, adquiriendo mapas de elementos químicos. Se obtuvieron micro-muestras (< 0,2 g) del contacto, y se estudiaron en polvo mediante difracción de rayos-X prensadas sobre una placa de silicio de fondo cero. Además, se dispersaron muestras en agua con el fin de obtener fracción arcilla < 2 μ m (< 5 mg). La morfología y composición de los agregados minerales en el contacto hierro-bentonita se estudiaron con un equipo SEM EBL (Electron Beam Lithography).

PRODUCTOS DE CORROSIÓN Y MINERALOGÍA DE ARCILLAS

La difusión del halo de tinción de hierro alcanzó entre 1 y 2 mm en la bentonita, medido desde la interfaz con el hierro en polvo. Este halo estaba segmentado por una zona de concentración de Mg entre 0,1 y 0,3 mm y una zona de concentración de Ca entre 0,1(contacto) y 0,5-1 mm (tras la zona rica en Mg, hacia la bentonita), **Fig. 1**. La composición mineralógica del hierro en polvo mostró el predominio de magnetita (50 %), acompañada de goethita (25 %) y siderita (5 %), quedando hierro metálico en una proporción aproximada del 20 % en peso. La bentonita

en contacto con la zona de coloración marrón contenía, además de los minerales propios de la bentonita, magnetita y oxi-hidróxidos como goethita y lepidocrocita, con una cantidad menor de siderita. La bentonita próxima a este contacto presentaba aparentemente la misma composición que la mineralogía original.

La fracción arcillosa estaba prácticamente ausente en el contacto con el hierro en polvo. Sin embargo, la bentonita marrón (1mm de interfase) dentro de la zona Ca-Mg (ver **Fig. 1 a**) muestra evidencia de una reflexión ancha a 7-7.5Å junto con reflexiones basales a 14 y 16Å. La mayor parte de la arcilla expande a 17-18 Å, y colapsa con un pico muy ancho a 14-12Å y otro estrecho a 9.6 Å cuando la arcilla orientada se calcina a 550°C. Los agregados arcillosos en la zona Mg (Mg en verde en los mapas μ -XRF paralelo (**Fig. 1 a**) o perpendicular (**Fig 1 b**) al tubo son esféricos con una corteza rica en Ca y aluminosilicato. En el interior, sin Ca, la composición se ha interpretado como $(\text{Mg}_{2.5}\text{Al}_{0.5})(\text{AlFe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$; respondiendo a una clorita di-tri octaédrica que podría ser el resultado de la intercalación de hidróxidos interlaminares en un ambiente alcalino. El contacto rico en CaCO_3 es característico de una reactividad alcalina, promovida por la transición de un ambiente de corrosión óxico a anódico.

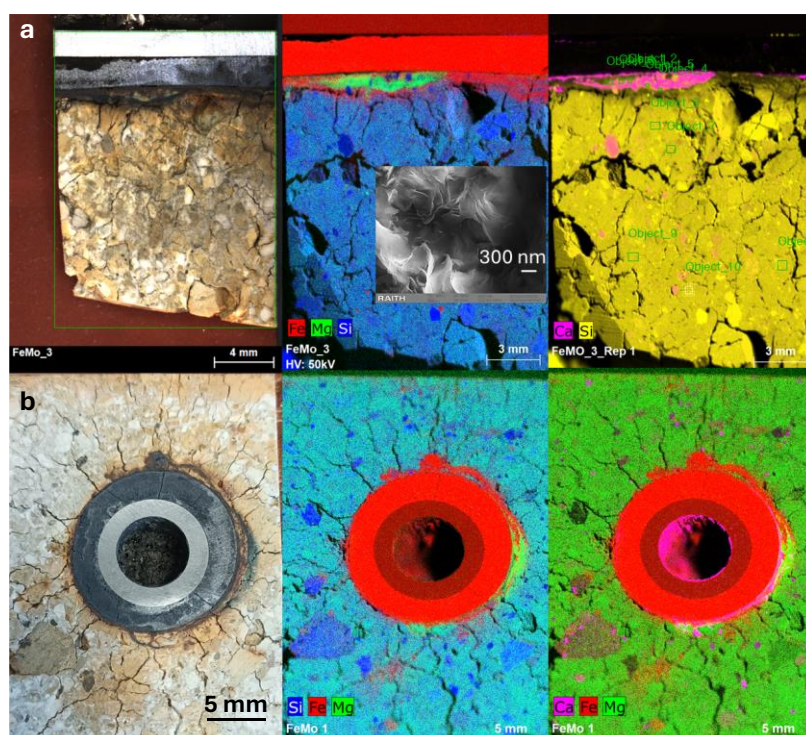


Fig 1. Mapas de elementos químicos obtenidos por μ -XRF en un tubo de sinterizado de acero rodeado por polvo de hierro y confinado en bentonita compactada. Corte a: paralelo al tubo; b: perpendicular al tubo.

REFERENCIAS

- Enresa (1998): FEBEX project: Bentonite: origin, properties and fabrication of the blocks, Publicación Técnica ENRESA 05/98, Enresa, Madrid, 170pp.
- EURAD-ACED (2024). Final technical report on the steel/clay material interactions. <http://www.ejp-eurad.eu/>
- Garraón, A., Gómez, P., Turrero, M.J., Torres, E., Buil, B., Sánchez, L., Peña, J. (2017). Hydrogeochemical characterisation of the groundwater in the FEBEX gallery. NAGRA Arbeitsbericht NAB 16-14, 125pp. URL: <http://www.grimsel.com/gts-phase-vi/febex-dp/febex-dp-literature-publications>
- NF-PRO (2008). Understanding and Physical and Numerical Modelling of the Key Processes in the Near-Field and their Coupling for Different Host Rocks and Repository Strategies. UE Project final Report. N Sci Tech EUR 23730.

Estudios de alteración de bentonita compactada en ensayos de corrosión.

Leidy Viviana Estrada Pérez (1*), Paula Nieto Chacón (1), Ana María Fernández Díaz (1), Úrsula Alonso de los Ríos (1), Manuel Mingarro Sainz-Esquerro (1), Tiziana Missana (1).

*leidyviviana.estrada@ciemat.es

(1) CIEMAT. Av. Complutense, 40, 28040, Madrid (España).

Palabras Clave: Corrosión, Bentonita, Acero, Barrera. **Key Words:** Corrosion, Bentonite, Steel coupons.

INTRODUCCIÓN

La corrosión de los materiales metálicos empleados en los almacenamientos geológicos profundos (AGP) se ha estudiado a lo largo del tiempo con la finalidad de evaluar la viabilidad a largo plazo de las barreras de ingeniería diseñadas para la contención de los residuos radiactivos de alta actividad. En el CIEMAT trabajamos en el estudio de las interacciones entre el contenedor metálico y la barrera de bentonita, que tienen lugar debido a procesos transitorios tipo redox, hidráulicos y térmicos, así como el efecto de la corrosión en los materiales e interfase.

El estudio se realiza mediante ensayos estáticos en un reactor a 80°C con bentonita y acero al carbono en laboratorio, con el objetivo de identificar y comprender los procesos transitorios y productos de corrosión que se generan en la interfase contenedor/bentonita bajo condiciones de saturación de agua, salinidad, potencial redox, temperatura y evolución de gases. Estos procesos pueden alterar las propiedades de la barrera de bentonita, como la permeabilidad y la capacidad de sorción, afectando su comportamiento y la seguridad del sistema como barrera de confinamiento en la retención de radionucleidos en un período prolongado en los AGP (Muñoz et al., 2024).

MATERIALES Y MÉTODOS

Se emplearon dos discos metálicos de acero al carbono de Nagra (Suiza) con un diámetro de 30 mm y un espesor de 1,5 mm. Los discos se colocaron en el interior de una celda (Delrin) junto con bentonita FEBEX natural de Cortijo de Archidona (Almería), compuesta por más del 90% de montmorillonita y minerales accesorios como cuarzo, feldespatos, calcita y tridimita, y presenta hasta un 15% de interestratificados illita/esmectita. La bentonita, molida y tamizada a <0,5 mm, fue compactada a dos densidades de 1,40 y 1,65 g/cm³ con su humedad inicial del 14%. Los experimentos se realizaron en un reactor PARR cerrado a 80 °C, simulando la interfase metal/bentonita (Fernández et al., 2024), durante 135 (ensayo a 1,4 g/cm³) y 390 (ensayo a 1,6 g/cm³) días. Para la saturación de la bentonita se utilizaron 200 mL de agua comercial Lanjarón, que reproduce la composición de agua tipo granítico.

Al inicio y al final del ensayo, los discos metálicos se sometieron a una limpieza con ciclos de etanol, ácido nítrico, ultrasonidos y agua destilada hasta obtener peso constante y así calcular la pérdida de masa y la tasa de corrosión. También se lleva a cabo una caracterización mineralógica, física y geoquímica completa de la bentonita, y se analizó el agua antes y después del experimento. Tras el ensayo, se analizan los gases generados, además de identificar los cambios en la bentonita y la corrosión de los discos. La caracterización y el análisis se realizaron mediante técnicas como difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM), cromatografía de gases y líquida (GC, LC, IC), espectrometría óptica y de masa (ICP-OES/MS).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tras purgar las líneas de salida con Ar y vacío, se tomaron las muestras de gas y agua antes de dismantlar el reactor. La bentonita y los discos metálicos se muestrearon en atmósfera anóxica tras dismantlar el reactor. En la inspección visual de los discos se observan signos de corrosión y, en la bentonita, un frente redox (Fe³⁺/Fe²⁺) por la difusión del Fe²⁺ en la arcilla de color verdoso (Fig. 1a), que es extensivo en toda la bentonita en el ensayo a mayor tiempo.

En la interfase bentonita/discos metálicos se observaron algunas alteraciones mineralógicas tras su estudio mediante DRX, FTIR y SEM. La corrosión observada en los discos metálicos se analizó por DRX y SEM, en los que se identifican minerales como magnetita, siderita, calcita, aragonito, pirrotina, anhidrita y yeso. La bentonita analizada por SEM se han identificado óxidos de hierro (Fig. 1b) de forma bastante abundante entre las partículas de esmectita como producto de corrosión. En el ensayo a 1,6 g/cm³ también se han observado unas morfologías laminares y redondeadas (Fig. 1c) con composiciones de silicato de hierro, lo que podría indicar la presencia de minerales del grupo de la serpentina (tipo cronstedtita), como producto de alteración de la montmorillonita o neoformación.

El Fe²⁺ generado por corrosión puede hidrolizarse y precipitar como Fe(OH)₂; este, con el tiempo, puede transformarse en magnetita mediante la reacción de Schikorr, también puede transportarse por el agua de poro a través de la bentonita. En principio, la velocidad de corrosión aumenta con la temperatura y el tiempo. El análisis de los gases determina que el experimento se inicia en condiciones óxicas y evoluciona a anóxicas, generando gases como CO₂, H₂, CH₄, C₂H₆ cuya concentración varía con el tiempo. El agua reporta un incremento de algunos aniones como carbonatos, bromuros, cloruros, sulfatos; cationes como sodio, potasio, calcio, magnesio; y orgánicos disueltos como formiato, acetato y oxalato.

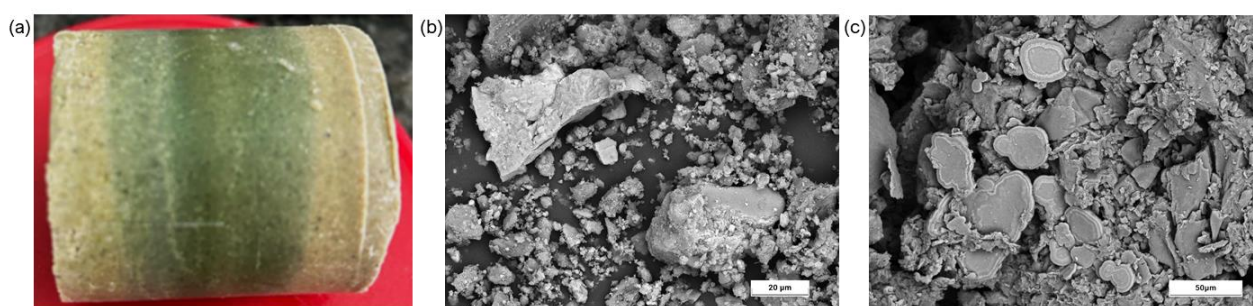


Fig 1. a) Bentonita compactada con frente de oxidación al final del experimento a 1,4 g/cm³, b) imagen de SEM de la bentonita compactada a 1,4 g/cm³, c) imagen de SEM de la bentonita compactada a 1,6 g/cm³ con estructuras laminares redondeadas (silicatos de hierro) y esmectitas.

CONCLUSIONES

Los dos estudios estáticos a 80 °C de bentonita compactada 1,4 g/cm³ y 1,6 g/cm³ con discos de acero al carbono presentan óxidos de hierro, principalmente magnetita (Fe²⁺Fe³⁺₂O₄) como producto de corrosión. Sólo en el ensayo a compactación 1,6 g/cm³, se ha detectado la neoformación de un filosilicato tipo serpentina en la interfase bentonita/metal, que es un filosilicato de hierro no expansible tipo 1:1 (d(001) = 7 Å). Debido a la corrosión del metal, la bentonita presenta un frente redox (Fe³⁺/Fe²⁺) por la difusión del Fe²⁺ en la arcilla (color verdoso), cuya extensión aumenta con el tiempo, siendo mayor en el ensayo a 1,6 g/cm³, cuya duración es 390 días. Respecto a los discos metálicos la pérdida de masa por corrosión fue de 0,18 y 0,52 g en 135 y 390 días, respectivamente; resultando una tasa de corrosión de 83 µm/año, observándose en ambos experimentos con bentonita compactada a 1,4 y 1,6 g/cm³. Debido a que la alteración de la arcilla es puntual en la interfase y con un espesor de 2 mm, las propiedades expansivas y de adsorción se mantiene intactas en la barrera.

AGRADECIMIENTOS

This work was co-funded by the European Union under Grant Agreement N° 101166718 (EURAD2).

REFERENCIAS

- Muñoz A.G., Abdelouas A., Alonso U., Fernández A.M., Bernier-Latmani R., Cherkouk A., Gaggiano R., Hesketh J., Smart N., Padovani C., Mijndonckx K., Montoya V., Idiart A., Pont A., Riba O., Finck N., Singh A.R., King F. and Diomidis N. (2024): WP15 ConCorD state-of-the-art report (container corrosion under disposal conditions). Front. Nucl. Eng. 3:1404739. DOI:10.3389/fnuen.2024.1404739
- Fernández A.M., Alonso U., Nieto P., Mingarro M., Missana T., Muñoz A., Finck N., Müller N., Schild D., Singh A.R., Šachlová S., Kašpar V., Dobrev D., Götz D., Kolomá K., Večerník P., Zuna M., Matulová M. (2024): Final version as of 29.04.2024 of deliverable D15.12 of the HORIZON 2020 project EURAD. EC Grant agreement no: 847593.

Valorización de arcillas residuales del lavado de áridos en la formulación de tecnosuelos para obras civiles

Fernández Caliani, J.C. (*), García Navarro, E., Álvarez Lozano, J., Vergara López, R., Cantero Macías, C. y Fernández Landero S.

(1) Departamento de Ciencia de la Tierra. Universidad de Huelva, Campus de El Carmen, 21071, Huelva (España)

* autor de correspondencia: caliani@uhu.es

Palabras Clave: caracterización geotécnica, valorización de residuos, estructuras de tierra, sellado de vertederos

Key Words: geotechnical characterization, waste valorisation, earth structures, landfill capping

INTRODUCCIÓN

La valorización de residuos no peligrosos (RNP) como sustitutos de materiales de construcción convencionales es una estrategia esencial para reducir la huella ambiental del sector. Uno de los residuos más voluminosos de esta industria es el lodo o suspensión arcillosa resultante del proceso de lavado de áridos. Este material se gestiona usualmente mediante depósito en balsas que ocupan grandes extensiones de terreno y conllevan un impacto ambiental significativo (Fig. 1). Por otro lado, la ingeniería civil requiere un gran suministro de materiales con propiedades geotécnicas específicas para la construcción de infraestructuras. La producción de tecnosuelos a partir de RNP puede reducir tanto el volumen de residuos como el consumo de recursos naturales. Este trabajo evalúa la idoneidad técnica y ambiental de tecnosuelos formulados con arcillas residuales de una planta de áridos, para su uso en obra civil como el sellado de vertederos y la construcción de estructuras de tierra (rellenos y terraplenes).



Fig 1. Evacuación de lodos residuales de una planta de lavado de áridos

MATERIALES Y MÉTODOS

Se ensayaron diversos RNP como componentes de los tecnosuelos: 1) Arcillas de lavado de áridos (ALA) procedentes de la planta Áridos de la Luz (San Juan del Puerto, Huelva). 2) Escorias granuladas (EG) del complejo metalúrgico de Atlantic Copper (Huelva). 3) Arenas de moldeo (AM) de la fundición Roma (Mérida, Badajoz). 4) Biosólidos compostados (BSC) gestionados por EMASESA (Sevilla). La caracterización de estos materiales se llevó a cabo por DRX (muestra total y fracción arcilla), FESEM-EDS (probetas pulidas) e ICP-OES (digestión multiácida), empleando materiales de referencia certificados para asegurar la precisión de los resultados.

La línea de valorización como tecnosuelo de cobertura para vertederos se centró en el diseño de un sistema bicapa, compuesto por una capa protectora de baja permeabilidad (80 cm), y un horizonte orgánico superior (20 cm) que permita el desarrollo de las plantas, cumpliendo con la directiva de vertederos de la UE (1999/31/EC). Para la capa protectora, se evaluaron varias mezclas de ALA (10%, 20%, 30% en peso seco) y AM mediante ensayos de compactación Proctor (UNE 103500:1994), hinchamiento en edómetro (UNE 103601:1996, UNE 103602:1996) y permeabilidad (UNE-EN ISO 17892-11:2020). La mezcla con propiedades geotécnicas más óptimas fue enmendada con un 10% de BSC y sometida a un ensayo de crecimiento vegetal con *Brassica juncea*.

En la segunda línea de valorización, orientada a la construcción de terraplenes y rellenos estructurales, se evaluaron distintas mezclas de ALA (25%, 28%, 33%, 36% y 45% en peso seco) y EG para obtener un material con la resistencia mecánica y capacidad portante requeridas por las especificaciones geotécnicas (PG-3) para materiales tolerables. Los ensayos realizados incluyeron: granulometría (UNE-EN ISO 17892-4:2019), límites de Atterberg (UNE-EN ISO 17892-12:2019), ensayos de compactación Proctor (UNE 103-500:1994) e índice CBR para evaluar la capacidad de soporte del suelo (UNE 103502:1995). Para ambas aplicaciones, se realizaron ensayos de lixiviación (UNE-EN 12457-4:2003) y las concentraciones de elementos traza potencialmente tóxicos (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Se y Zn) en los lixiviados se analizaron por ICP-MS.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El residuo ALA está compuesto esencialmente por caolinita (~70%), illita (~20%) y proporciones accesorias de esmectita, cuarzo, feldespatos y óxidos de hierro. Presenta un pH ligeramente ácido (6,2) y una baja conductividad eléctrica (0,24 mS/cm). La EG corresponde a una escoria fayalítica constituida por una matriz vítrea con cristales de magnetita y gotas de mata atrapadas durante el enfriamiento. La AM es una arena silíceas de reacción alcalina (pH ~10,3), con esmectita (8-12%) y cantidades accesorias de mica, feldespatos y calcita. Finalmente, el BSC destaca por su alto contenido en materia orgánica (54%) y nutrientes esenciales (2,6% N, 4,2% P y 1,2% K).

Tecnosuelo para cubiertas de vertederos

La mezcla compuesta por 90%AM y 10%ALA fue la más eficiente para la capa protectora subsuperficial del sistema bicapa de cobertura. Con esta formulación se logró un coeficiente de permeabilidad ($k = 1,48 \times 10^{-6}$ cm/s) adecuado para minimizar la infiltración de agua y favorecer la escorrentía lateral. El índice CBR alcanzó un valor medio-alto (23,2), lo que evidencia una buena capacidad portante y resistencia a la deformación. El aporte de la arcilla caolinífera fue esencial para reducir la porosidad y la permeabilidad del tecnosuelo, sin comprometer la estabilidad ni inducir riesgos de hinchamiento. El horizonte superior se formuló con una mezcla de 81%AM, 9%ALA y 10%BSC, lográndose un contenido de materia orgánica de ~5% y los nutrientes esenciales necesarios. Los ensayos de crecimiento con *Brassica juncea* validaron la capacidad del tecnosuelo para establecer una cubierta vegetal, y así reducir la erosión superficial. Además, los ensayos de lixiviación demostraron una baja movilidad de elementos traza, confirmando la viabilidad ambiental del producto final.

Tecnosol para rellenos y terraplenes

La mezcla formada por 25%ALA y 75%EG mostró el mejor comportamiento como material de relleno estructural. Esta formulación alcanzó la máxima compactación en relación con el resto de proporciones ensayadas. La arcilla actuó como un aglutinante eficiente, mejorando la cohesión interna de la mezcla al rellenar los huecos entre las partículas gruesas de escoria. Los resultados confirmaron que el tecnosuelo cumple con los criterios de material tolerable para la construcción de rellenos y terraplenes (PG-3). Su resistencia al corte se caracteriza por una cohesión de 77,44 kPa y un ángulo de rozamiento interno (ϕ) de 25°. Las concentraciones de elementos traza en los lixiviados se mantuvieron por debajo de los límites regulatorios, garantizando que su uso no genera impactos negativos en aguas superficiales o subterráneas.

CONCLUSIONES

Los resultados demuestran el potencial de ALA como materia prima secundaria para la producción de tecnosuelos aplicables en obras civiles. La arcilla funciona como un agente de mejora geotécnica en mezclas con materiales residuales más gruesos (AM y EG), aportando cohesión y reduciendo la permeabilidad. La mezcla 25%ALA+75%EG mostró una resistencia y compactabilidad adecuadas para su uso en rellenos estructurales, mientras que el tecnosuelo 81%AM+9%ALA+10%BSC permitió desarrollar una cubierta bicapa con baja permeabilidad en la capa protectora y buen soporte vegetal en la capa superior. En ambos casos, los tecnosuelos presentan una huella ambiental insignificante, con lixiviados contaminantes por debajo de los límites regulatorios.

Agradecimientos. Se agradece a las empresas Áridos de la Luz, Atlantic Copper, Fundición Roma y EMASESA la colaboración prestada al facilitarnos las muestras requeridas. Este trabajo ha sido financiado parcialmente por el Proyecto P-18-TP-3505 de la Junta de Andalucía.

Estudio mediante microscopía electrónica de los filosilicatos de la falla de La Barquilla (Salamanca). Datos preliminares.

Javier García-Rivas (1*), Adrián Lorenzo (2), Mercedes Suárez Barios (2), Emilia García-Romero (1, 3)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España)

(2) Departamento de Geología. Universidad de Salamanca, 37008, Salamanca (España)

(3) Instituto de Geociencias (IGEO). Universidad Complutense de Madrid – Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 28040, Madrid (España)

* corresponding author: javier.garcia.rivas@ucm.es

Palabras Clave: Falla de la Barquilla, Interestratificados, Clorita, Esmectita, SEM, TEM. **Key Words:** Barquilla Fault, Mixed-layer, Chlorite, Smectite, SEM, TEM.

INTRODUCCIÓN

Se hace un estudio microtextural y cristalquímico mediante microscopía electrónica, tanto de barrido (SEM) como de transmisión (TEM), con objeto de evaluar la variación mineralógica de los filosilicatos que aparecen en la zona de falla de La Barquilla (Salamanca), localizada en el entorno de Ciudad Rodrigo (Díez Fernández et al., 2013). Se trata de una zona de falla asociada a una zona de deformación regional tardi-varisca de dirección NE-SW, que afecta tanto a pizarras como a rocas graníticas.

MATERIALES Y METODOLOGÍA

Se han seleccionado un total de 18 muestras recogidas en dos cortes transversales realizados en la zona de falla. La falla es de naturaleza anastomosada con una rama principal y otra secundaria, ambas ligadas desde el punto de vista cinemático. Las muestras recogidas son representativas tanto de la zona de núcleo (ZN), como de la roca encajante afectada por la actividad de la falla, o zona de daño (ZD).

En trabajos previos (Balboa et al., 2018) se constató que, en todos los casos, las muestras están compuestas por cuarzo, feldespatos y distintos filosilicatos. Las tomadas en el protolito pizarroso tienen mica y clorita como filosilicatos principales, mientras que en el protolito granítico los filosilicatos son principalmente mica junto con pequeñas cantidades de caolinita y clorita. Además, en todas las muestras, aunque en proporciones variables, se identifica un interestratificado que contiene una importante proporción de láminas cloríticas junto con un componente esmectítico. Se confirma que las variaciones mineralógicas más importantes tienen lugar en los filosilicatos, tanto en la proporción relativa de interestratificados en la roca, como en el tipo y proporción de las láminas que componen los interestratificados. En las muestras clasificadas como protolito los interestratificados aparecen en muy pequeña proporción, mientras que llegan a ser mayoritarios en las zonas de núcleo.

Los equipos utilizados tanto para el estudio textural como cristalquímico fueron JEOL JEM 2100, operado con un voltaje de aceleración de 200 kV, y una resolución de 0.25 nm, equipado con un espectrómetro OXFORD ISIS EDX y microanálisis INCA (Oxford Instruments) y un JEOL JSM-6330F (field emission) operado a 10 kV. Ambos equipos pertenecen al Centro Nacional de Microscopía Electrónica Luis Bru de la Universidad Complutense de Madrid. Se calcularon fórmulas estructurales a partir de los análisis químicos (AEM) obtenidos con TEM en base a $O_{20}(OH)_4$ y $O_{20}(OH)_{16}$. El Fe fue calculado como Fe^{3+} , aunque no se puede excluir la posibilidad de presencia de Fe^{2+} .

Previo al estudio por microscopía, se realizó una caracterización mineralógica por difracción de Rayos-X (XRD), con un difractómetro Bruker D8-Advance-ECO tanto sobre las muestras de polvo total, como sobre agregados orientados de la fracción menor de 2 μm rodados en condiciones ambientales, solvatados con etilén-glicol y tratados térmicamente (calentados a 550 °C durante 2 horas).

RESULTADOS

El estudio microtextural realizado con SEM y TEM confirma la mineralogía encontrada con XRD. Los granos de cuarzo y feldespatos presentan, generalmente rasgos de disolución (Fig. 1a), a la vez que se observan películas de SiO₂ recubriendo superficies. Las partículas laminares (micas y cloritas) están en avanzado estado de alteración. Son abundantes los paquetes de láminas abiertas con diferentes grados de alteración, entre las que se intercalan láminas alabeadas que corresponden a láminas hinchables. En los estados de alteración más avanzados las láminas alabeadas son mayoritarias, cubriendo superficies y adquiriendo el aspecto de plaquitas, alabeadas, con terminaciones puntiagudas (Fig. 1a).

Mediante TEM, se aprecian algunos cristales más o menos inalterados de mica y de clorita, pero los más abundantes son aquellos en los que, dentro de un mismo cristal, aparecen pequeños dominios con espaciados variables entre 10 Å (correspondientes a esmectita colapsada) y 14 Å. Las imágenes (Fig. 1, b) ilustran perfectamente la variación de espaciados dentro de un mismo cristal. Los análisis químicos puntuales muestran variaciones composicionales dentro de la misma partícula. Las fórmulas estructurales de las partículas laminares, calculadas a partir de los análisis realizados con AEM no ajustan correctamente ni como cloritas ni como esmectitas, sino como fases intermedias, lo que hace suponer que corresponden a los interestratificados desordenados (R=0) clorita-esmectita, con distintas proporciones de láminas hinchables, detectados con XRD.

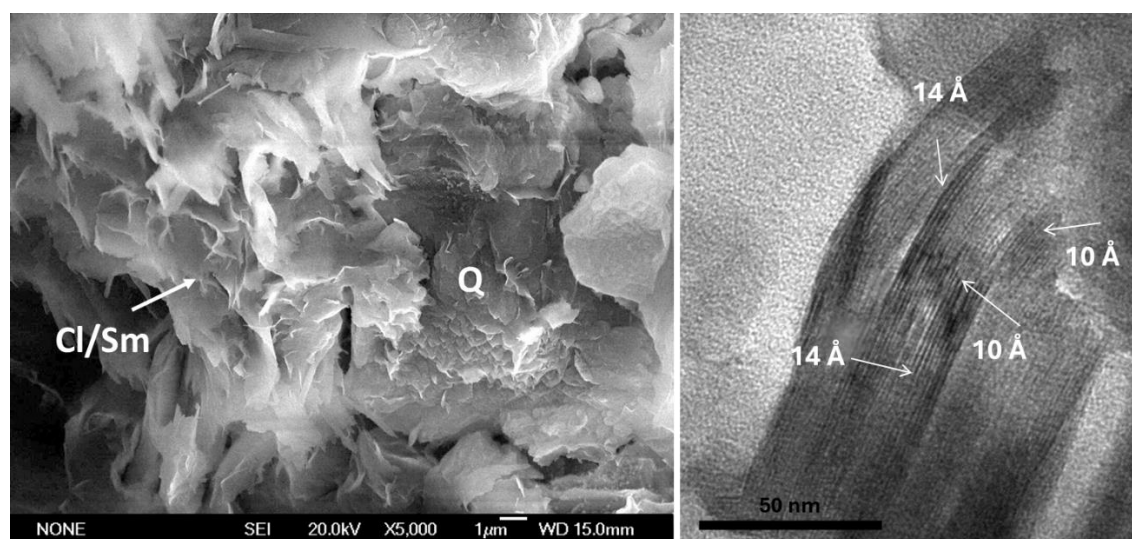


Fig 1. Imagen SEM. paquetes de láminas abiertas, entre las que se intercalan otras alabeadas, junto con interestratificados y cuarzos disueltos. Q: cuarzo, Cl/Sm: interestratificados Clorita/esmectita.. **Fig. 2.** Imagen TEM. Nótese los pequeños dominios con espaciados reticulares de 10 y 14 Å

CONCLUSIONES

Todas estas observaciones indican que los filosilicatos presentes en el protolito pizarroso se encuentran en diferentes estados de alteración y han evolucionado a partir de micas, pero sobre todo de cloritas, hacia esmectitas en relación con la circulación de fluidos hidrotermales en la zona de falla. Esta alteración ha dado lugar a interestratificados desordenados R=0 clorita-esmectita, con distintas proporciones de láminas hinchables, dependiendo del estado de alteración de la roca en la que aparecen, lo cual es función de su proximidad a la zona de núcleo.

REFERENCIAS

- Balboa, I.; Suárez, M., Gómez-Barreiro, J., García-Romero, E. (2018). Análisis de la composición mineralógica de una zona de falla en Ciudad Rodrigo, Salamanca. *Macla* 23, pp. 11-12.
- Díez Fernández, R., Gómez Barreiro, J., Martínez Catalán, J. R., Ayarza, P., (2013): Crustal thickening and attenuation as revealed by regional fold interference patterns: Ciudad Rodrigo basement area (Salamanca, Spain). *J. Struct. Geol.* 46: 115-128.

Bionanocomposites basados en arcillas para la liberación de óxido nítrico

Joab D. Guerrero ^{1,2*}, Margarita Darder ¹, Pilar Aranda ¹

(1) Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, C/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, 28049, Madrid, España

(2) Escuela de doctorado, Universidad Autónoma de Madrid, C/ Fco. Tomas y Valiente, 2, Fuencarral-El Pardo, 28049 Madrid

* corresponding author: jdavid.guerrero@csic.es

Palabras Clave: Arcillas, Liberación de fármacos, Óxido nítrico, Bionanocomposites. **Key Words:** Clays, Drug delivery, Nitric oxide, Bionanocomposites

INTRODUCCIÓN

El óxido nítrico (NO) es una molécula producida fisiológicamente, involucrada en procesos clave como la regulación del tono vascular, la neurotransmisión y la respuesta inmunitaria. Su potencial terapéutico como agente antiinflamatorio y antimicrobiano ha sido ampliamente reconocido; sin embargo, su aplicación enfrenta importantes desafíos debido a su corta vida, su naturaleza gaseosa y su toxicidad en concentraciones elevadas (Moncada y Higgs 1995). Para superar estas limitaciones, se han desarrollado estrategias de administración dirigida que permitan una liberación controlada y localizada de NO, optimizando su eficacia terapéutica y reduciendo efectos adversos sistémicos (Ghaffari-Bohlouli et al., 2024). En este ámbito, materiales provistos de grupos funcionales apropiados (tiol, amina secundaria, etc.) han emergido como plataformas versátiles para la liberación de NO. En estos sistemas se puede atrapar el NO por formación de compuestos S-nitrosotiol, N-diazeniodiolato, N-nitrosamina, etc. y controlar su liberación de manera regular, manteniendo concentraciones dentro del rango terapéutico durante períodos prolongados (Carpenter y Schoenfisch, 2012; Meyer et al., 2016). En este contexto, el presente estudio se centra en la exploración de materiales híbridos basados en arcillas, en particular sepiolita (Sep) y montmorillonita (MMT), que incorporan el aminoácido L-cisteína (Cys) provisto de un grupo tiol, como potenciales sistemas de liberación controlada de NO (Fernandes et al., 2013), aprovechando la elevada superficie específica de las arcillas y su estructura porosa. La incorporación de estos híbridos en matrices poliméricas como la nanocelulosa permite el desarrollo de materiales bionanocomposites, donde los biopolímeros ofrecen propiedades como la biocompatibilidad (Darder et al., 2007), necesarias para aplicaciones biomédicas.

METODOLOGÍA

En este estudio se han empleado una montmorillonita sódica tipo Wyoming comercializada por Southern Clay Products como Cloisita Na⁺ y una sepiolita de Vallecas-Vicálvaro comercializada por Tolsa SA con el nombre de Pangel S9. Se ha empleado también el biopolímero goma xantana (Xg), así como L-cisteína para incorporar funcionalidades tiol en los híbridos preparados, suministradas ambas por Sigma-Aldrich. Los biohíbridos conformados por adsorción previa de Xg en Sep (Ruiz-Hitzky et al. 2009) se modifican activando los grupos carboxílicos de Xg con carbodiimida/succinimida para el posterior anclaje covalente de L-cisteína (Cys). En el caso de MMT, se intercala Cys entre su estructura laminar. Posteriormente, estos biohíbridos Sep-Xg-Cys o MMT-Cys se incorporan en nanocelulosa para producir películas bionanocomposites con diferente contenido en arcilla. Finalmente, en ambos casos se forman derivados S-nitrosotioles mediante reacción del material con tert-butilnitrito en un baño de hielo durante 1 hora y el material seco se obtiene mediante liofilización.

RESULTADOS

Para la obtención de compuestos S-nitrosotiol soportados en las dos arcillas estudiadas, fue necesaria la incorporación de moléculas provistas de grupos tiol como es el caso del aminoácido Cys (Fig. 1). En el caso de MMT, se ha llevado a cabo la intercalación de Cys en la arcilla, la cual ha sido confirmada mediante difracción de rayos X. Se observó un incremento del espaciado basal desde 1,15 nm hasta 1,43 nm, lo que indica una distancia interlaminar de 0,47 nm. En el caso de la sepiolita, se ha adsorbido previamente Xg para recubrir las fibras y aportar

puntos para el anclaje covalente de Cys, el cual ha sido confirmado mediante FTIR y EDX. Una vez incorporadas las moléculas de NO unidas a los grupos tiol, la liberación del NO se determina mediante el reactivo de Griess, pudiendo cuantificar el color rosa producido con un espectrofotómetro UV-vis. Posteriormente, se estudiarán los tiempos de liberación en ambos sistemas, en comparación con Cys-NO libre. Es esperable que tanto el híbrido Sep-Xg-Cys como el sistema MMT-Cys presenten un incremento en el tiempo de liberación del NO debido a una mayor estabilidad en estos materiales.

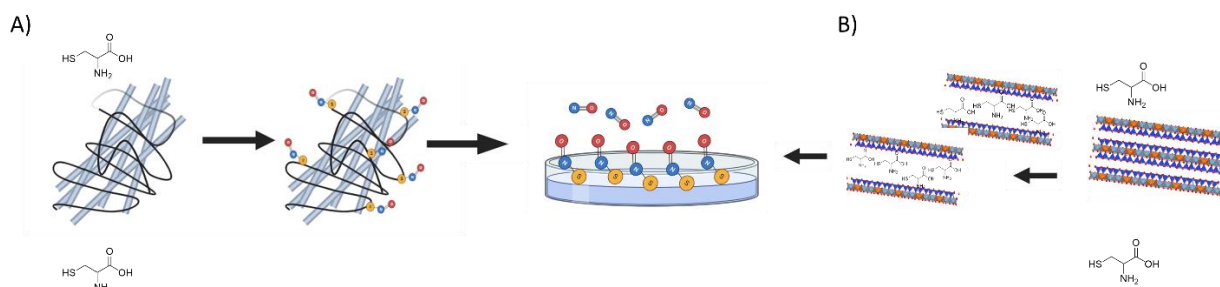


Fig. 1 Esquema de conformación de los híbridos a) Sp-Xg-Cys y b) MMT-Cys empleados para para cargar y liberar NO mediante la formación de grupos S-nitrosotioles.

CONCLUSIONES

Las arcillas montmorillonita y sepiolita resultan buenos soportes de moléculas y polímeros con grupos funcionales adecuados para el anclaje de NO, como en este caso la L-cisteína. Esto permite almacenar NO y liberarlo posteriormente de una forma localizada. La incorporación de estos híbridos en matrices biopoliméricas, p.ej. celulosas, permitirá preparar materiales bionanocomposites reforzados que presentan biocompatibilidad y son adecuados para aplicaciones biomédicas, por ejemplo, como apósitos de heridas con carácter antimicrobiano.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece la financiación recibida de la AEI y de la UE (proyecto PID2022-137889OB-I00 y beca predoctoral de J.D.G. CSIC PRE23_ICMM_11). Los autores agradecen también al programa de Centros de Excelencia Severo Ochoa por la ayuda CEX2024-001445-S financiada por MICIU/AEI /10.13039/50110001103. También agradecemos a las Plataformas Temáticas Interdisciplinares Plásticos Sostenibles hacia una Economía Circular (SusPlast) y Sostenibilidad y Economía Circular (SosEcoCir) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

BIBLIOGRAFÍA

- Carpenter, A.W., Schoenfisch, M. H. (2012): Nitric oxide release: part II. Therapeutic applications. Chem. Soc. Rev., **41**, 3742-3752. <https://doi.org/10.1039/c2cs15273h>.
- Darder, M., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E. (2007): Bionanocomposites: A new concept of ecological, bioinspired, and functional hybrid materials. Adv. Mat., **19**, 1309-1319. <https://doi.org/10.1002/adma.200602328>.
- Fernandes, A. C., Antunes, F., Pires, J. (2013): Sepiolite based materials for storage and slow release of nitric oxide. New J. Chem., **37**, 4052-4060. <https://doi.org/10.1039/c3nj00452j>.
- Ghaffari-Bohlouli, P., Jafari, H., Okoro, O. V., Alimoradi, H., Nie, L., Jiang, G., Kakkar, A., Shavandi, A. (2024): Gas therapy: generating, delivery, and biomedical applications. Small Methods, **8**, 2301349. <https://doi.org/10.1002/smt.202301349>.
- Meyer, B., Genoni, A., Boudier, A., Leroy, P., Ruiz-Lopez, M.F. (2016): Structure and stability studies of pharmacologically relevant S-nitrosothiols: a theoretical approach. J. Phys. Chem. A, **120**, 4191-4200. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b02230>.
- Moncada, S., Higgs, E. A. (1995): Molecular mechanisms and therapeutic strategies related to nitric oxide. FASEB J., **9**, 1319-1330. <https://doi.org/10.1096/fasebj.9.13.7557022>.
- Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Aranda, P., Martín Del Burgo, M. A., del Real, G. (2009): Bionanocomposites as New Carriers for Influenza Vaccines. Adv. Mat., **21**, 4167-4171. <https://doi.org/10.1002/adma.200900181>.

Nuevos materiales híbridos griffithita@hidrocalumita sintetizados a partir de escoria de aluminio aplicados en procesos Fenton.

Alejandro Jiménez (1*), Pablo Rodríguez (1), Carmen S.D. Rodrigues (2), Raquel Trujillano (1), Luis M. Madeira (2), Miguel Ángel Vicente (1)

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

(2) LEPABE, ALiCE, Facultad de Ingeniería, Universidad de Oporto, Porto (Portugal)

* alej@usal.es

Palabras Clave: Griffithita, Hidrocalumita, Escoria Salina, Fenton Heterogéneo. **Key Words:** Griffithite, Hydrocalumite, Salt cake, Heterogeneous Fenton Process.

INTRODUCCIÓN

Uno de los residuos más abundantes generados durante la producción de vino es el agua residual de las destilerías, que tradicionalmente es sometida a procesos biológicos con el fin de minimizar su impacto en el medio ambiente. Este tratamiento da lugar a un nuevo residuo llamado “biodigested wine distillery wastewater (BDW)”, que presenta aún cierto riesgo medioambiental (Ratna et al., 2021). Una alternativa para minimizar el impacto de BDW la constituyen los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) basados en procesos Fenton heterogéneos (Ratna et al., 2021), en los que se puede utilizar una amplia variedad de catalizadores. Los hidróxidos dobles laminares (LDHs) y sus productos de calcinación (óxidos mixtos, MMOs) presentan un gran potencial en estos procesos debido a sus excelentes propiedades y bajo coste de producción (Jiménez et al., 2025). La hidrocalumita (tipo peculiar de LDH) y sus productos de calcinación también han sido aplicados en POAs (Jiménez et al., 2025). Además, este LDH puede ser sintetizado a partir de escoria salina de aluminio, que se genera durante la producción secundaria de aluminio (reciclaje del metal) y está catalogado como residuo peligroso en la normativa europea de residuos (Gil, 2005). Otros materiales laminares con potenciales aplicaciones en los procesos Fenton son las arcillas tipo esmectita, como la saponita y la montmorillonita, especialmente aquellas de alto contenido en hierro (Djeffal et al., 2014). En este trabajo se han diseñado materiales híbridos griffithita@LDH para ser empleados como catalizadores heterogéneos en procesos Fenton de descontaminación de aguas.

EXPERIMENTAL

La escoria salina fue suministrada gratuitamente por IDALSA y fue tratada de acuerdo con la metodología reportada previamente por Jiménez et al. (2022), mientras que la griffithita fue suministrada por Minerals Unlimited. Se trata de una roca basáltica que contiene en torno a un 10% de mineral arcilloso, saponita rica en hierro. En el trabajo se utilizó la fracción menor de 2 μm , que fue obtenida por decantación acuosa del material original tras ser sometido este a un proceso de molienda. La hidrocalumita y los materiales híbridos, 50%Griffithita@50%Hidrocalumita, fueron sintetizados por el método de coprecipitación en atmósfera controlada de N_2 y utilizando agua descarbonatada y como fuente de aluminio la disolución procedente del tratamiento de la escoria salina con NaOH. Una porción de hidrocalumita, otra del material híbrido griffithita@hidrocalumita y una de griffithita fueron calcinadas en atmósfera de aire a temperatura de 750 °C. Todos los catalizadores fueron caracterizados por diversas técnicas.

El proceso Fenton se llevó a cabo en un reactor discontinuo con camisa de vidrio conectado a un baño termostático (VWR, modelo 89202–912) y se llenó con 150 ml de aguas residuales. Las condiciones experimentales fueron pH=3, T=25 °C, relación H_2O_2 :COD (demanda química de oxígeno)=2.1 y dosis de catalizador=0.5 g/l.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de PXRD pusieron de manifiesto que el método de coprecipitación permite obtener hidrocalumita pura y también el material híbrido griffithita@hidrocalumita, ya que se observaron los principales picos de

difracción de ambas fases. Por otra parte, tras el proceso de calcinación a 750 °C, la composición mineralógica de las muestras también fue determinada por PXRD. En la muestra de hidrocalumita calcinada se identificaron las fases mayenita, CaO y CaOHCl, mientras que en la griffithita calcinada se identificaron cuarzo, CaSiO₃, Fe₃O₄ y Fe₂O₃. En el material híbrido calcinado se observó la presencia de fases como mayenita, Fe₃O₄ y Fe₂O₃, entre otras. La actividad catalítica y fotocatalítica de estas fases ha sido reportada previamente.

La superficie específica (S_{BET}) de los materiales calcinados varió entre 4 m²/g para la hidrocalumita calcinada y 26 m²/g para la griffithita. La S_{BET} del material híbrido calcinado fue intermedia entre la hidrocalumita y la griffithita con un valor de 12 m²/g. Por otra parte, los resultados de microscopía electrónica pusieron de manifiesto la presencia de agregados de partículas de tamaño variable y lisas con forma de escama para la hidrocalumita y el material híbrido calcinados, mientras que para la griffithita calcinada los agregados de partículas tenían tamaños más homogéneos y un aspecto mucho más rugoso que los de la hidrocalumita y el material híbrido. Estos resultados ponen de manifiesto la potencial aplicación de estos materiales en procesos de purificación de BDW mediante procesos Fenton heterogéneos.

La Fig. 1A muestra la eliminación de carbono orgánico total (TOC) mediante proceso Fenton heterogéneo utilizando los catalizadores preparados en el presente trabajo. El catalizador que mejores resultados mostró fue la griffithita calcinada a 750 °C, eliminando más de un 55% del TOC inicial tras 120 minutos de reacción, seguido del material híbrido calcinado (eliminación de TOC ~48%) y finalmente la hidrocalumita que eliminó ~30% del TOC inicial. El catalizador que mejores resultados presentó fue sometido a un estudio cíclico de reutilización, observándose que era eficaz tras 5 ciclos (Fig. 1B).

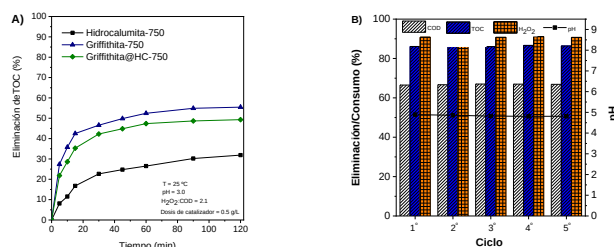


Fig. 1. Purificación de BDW mediante el uso de los catalizadores calcinados a 750 °C (A) y estudio de reutilización del catalizador griffithita-750 (B).

CONCLUSIONES

Se han preparado precursores de catalizadores heterogéneos con potencial aplicación en procesos tipo Fenton heterogéneo por el método de coprecipitación controlada utilizando como fuente de aluminio escoria salina. También se ha desarrollado por primera vez un material híbrido griffithita@hidrocalumita. Los productos de calcinación permiten eliminar entre un 30 y un 60% del TOC presente en aguas residuales de destilerías sometidas previamente a una biodigestión. El sólido que mejores resultados mostró fue la griffithita calcinada a 750 °C, siendo eficaz tras 5 ciclos de reutilización.

AGRADECIMIENTO

Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades–Agencia Estatal de Investigación (PID2023–146935OB–C22).

REFERENCIAS

- Djeffal, L., Abderrahmane, S., Benzina, M., Siffert, S., Fourmentin, S. (2014): Efficiency of natural clay as heterogeneous Fenton and photo-Fenton catalyst for phenol and tyrosol degradation. *Desalin. Water Treat.*, **52**, 2225–2230. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.799440>.
- Gil, A. (2005): Management of the salt cake from secondary aluminum fusion processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 8852–8857. DOI: 10.1021/ie050835o.
- Jiménez, A., Trujillano, R., Gil, A., Rives, V., Vicente, M.Á. (2025): Hydrocalumite and hydrocalumite-type compounds: A special type of layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.*, **267**, 107707. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2025.107707>.
- Ratna, S., Rastogi, S., Kumar, R. (2021): Current trends for distillery wastewater management and its emerging applications for sustainable environment. *J. Environ. Manage.*, **290**, 112544. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112544>.

Aplicación de griffithita como catalizador heterogéneo en la síntesis de imidazoles tetrasustituidos.

Alejandro Jiménez (1), Pablo Rodríguez (1), Raihamol Erattammottil (2), Raquel Trujillano (1*), Miguel Ángel Vicente (1), Alan Johnson (2), Kannan Vellayan (2)

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

(2) Departamento de Química, Government College Kattappana. 685508, Kerala (India)

*rakel@usal.es

Palabras Clave: Griffithita, Química Verde, Imidazoles. **Key Words:** Griffithite, Green Chemistry, Imidazoles.

INTRODUCCIÓN

Los compuestos tipo imidazol presentan una amplia aplicación en medicina y ciencia de materiales (Holešová et al., 2011; Raihamol et al., 2025), lo que ha provocado un aumento de la demanda de los mismos. En este sentido, surge la necesidad de desarrollar metodologías sintéticas que permitan obtener estos compuestos de forma económica y respetuosa con el medio ambiente. La catálisis heterogénea se presenta como una excelente opción para llevar a cabo dicha síntesis. Diversos materiales, tales como MCM–41, ZrCl₄, ZSM–5 o arcillas tipo esmectita (montmorillonita y saponita) han sido empleados como catalizadores en esta síntesis (Raihamol et al., 2025). Los materiales arcillosos ofrecen varias ventajas, como alta superficie específica, porosidad, y acidez o basicidad ajustables mediante modificaciones químicas sencillas. Un tipo peculiar de saponita es la denominada griffithita, que presenta un alto contenido de hierro en las posiciones octaédricas y combina acidez de Lewis y Brønsted junto con actividad redox. Estas características la convierten en una excelente candidata para ser aplicada como catalizador heterogéneo en síntesis de imidazoles (Komadel et al. 2000).

EXPERIMENTAL

La griffithita (Griffith Park, California, USA) fue suministrada por Minerals Unlimited. Se trata de una roca basáltica que contiene en torno a un 10% de mineral arcilloso, saponita rica en hierro. En el trabajo se utilizó la fracción arcillosa menor de 2 µm, que fue obtenida por decantación acuosa del material original tras ser sometido este a un proceso de molienda. La fracción menor de 2 µm fue sometida también a un proceso de calcinación en atmósfera de aire a 750°C. Tanto la griffithita original como la calcinada a 750°C fueron evaluadas como catalizadores heterogéneos en la síntesis de imidazoles tetrasustituidos. Con el fin de evaluar la influencia del hierro en el proceso catalítico, también se utilizó una saponita sin hierro, saponita de Ballarat.

La reacción química llevada a cabo se muestra en la Fig. 1, haciendo reaccionar 1 mmol de cada reactivo y 1.3 mmol de acetato amónico (sin usar ningún disolvente). Se estudió la influencia de la naturaleza del aldehído y de la anilina. Dicha reacción fue monitoreada mediante cromatografía de capa fina y el producto obtenido fue caracterizado mediante resonancia magnética nuclear (RMN ¹H). Se evaluó la influencia de la temperatura de reacción, del tiempo de reacción y la dosis de catalizador, así como la reutilización del catalizador.

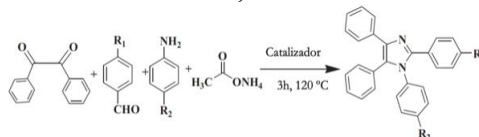


Fig 1. Reacción general de síntesis de imidazoles tetrasustituidos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización mineralógica de las muestras (Fig. 2) puso de manifiesto la presencia de las fases cristalinas anortita, augita y magnetita en la roca basáltica, no pudiéndose descartar la presencia de cuarzo debido al solapamiento de algunos picos de difracción. Por otra parte, el difractograma de la fracción menor de 2 µm pone de manifiesto que la única fase identificada es la griffithita. Su composición química indicó un alto contenido de hierro (16.3% de Fe₂O₃ y 2.2% de FeO) debido a una alta sustitución isomórfica de Mg²⁺ por Fe²⁺ y/o Fe³⁺,

siendo la relación Mg/Fe inferior a 5:1 (Raihamol et al., 2025). Finalmente, el proceso de calcinación a 750°C provoca el colapso de la estructura laminar y la segregación de Fe₃O₄. Estos resultados ponen de manifiesto el potencial uso de estos catalizadores en la síntesis de imidazoles, donde las diferentes especies de hierro pueden actuar como centros ácidos de Lewis.

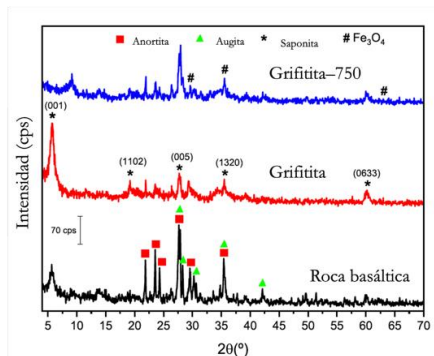


Fig 2. Difractograma de rayos X en polvo de los catalizadores heterogéneos.

La caracterización térmica puso de manifiesto que la saponita se descompone en 3 etapas: 1ª hasta 400°C con eliminación del agua de hidratación, 2ª entre 400 y 800°C con deshidroxilación y 3ª por encima de 800°C con segregación de SiO₂ y Fe₃O₄. El análisis de propiedades texturales mostró que la superficie específica (S_{BET}) oscilaba entre 13 y 63 m²/g, siendo máxima para la griffithita (63 m²/g) y mínima para la roca basáltica (13 m²/g). La griffithita calcinada presentó una S_{BET} de 26 m²/g. Los resultados de microscopía electrónica mostraron la presencia de partículas de diferentes tamaño y morfología variable (Raihamol et al., 2025).

La tabla 1 muestra el rendimiento de la reacción utilizando diferentes catalizadores. La muestra que mayor rendimiento proporcionó fue la griffithita calcinada a 750°C. Utilizando este catalizador se determinó que la temperatura óptima de reacción es 120°C, el tiempo óptimo 3 horas y la dosis de catalizador 30 mg. El catalizador mantuvo su actividad durante 4 ciclos (Raihamol et al., 2025).

Catalizador	Sin catalizador	Saponita Ballarat	Roca basáltica	Griffithita	Griffithita-750
Rendimiento (%)	0	40	72	78	86

Tabla 1. Rendimiento de la reacción de síntesis de imidazoles utilizando diferentes catalizadores heterogéneos.

Los resultados demostraron que tanto las características de la anilina como las del aldehído influyeron considerablemente en el resultado de la reacción. En general, los grupos electronegativos de los aldehídos tendían a aumentar la electrofilicidad, mientras que los grupos ligeramente electronegativos de las aminas podían mejorar la reactividad, pero una fuerte desactivación podía reducir los rendimientos (Raihamol et al., 2025).

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el presente trabajo ponen de manifiesto que los catalizadores heterogéneos basados en saponita rica en hierro (griffithita) son altamente efectivos en la síntesis sin disolventes de imidazoles tetrasustituídos. Las condiciones experimentales óptimas para llevar a cabo dicha síntesis son temperatura de reacción de 120°C, tiempo de reacción de 3 horas y una dosis de catalizador de 30 mg. Además, el catalizador es activo durante al menos 4 ciclos y tanto su preparación como su aplicación es respetuosa con el medio ambiente.

REFERENCIAS

- Holešová, S., Parík, P., Ludwig, M., (2011). Clay-Supported 2-Phenyl-1H-imidazole Derivatives for Heterogeneous Catalysis of Henry Reaction. *J. Heterocyclic Chem.* 48, 907–914. <https://doi.org/10.1002/jhet.669>.
- Komadel, P., Madejová, J., Laird, D.A., Xia, Y., Stucki, J.W. (2000). Reduction of Fe(II) in griffithite. *Clay Miner.* 35, 625–634.
- Raihamol, E.T., Jiménez, A., Vicente, M.A., Alan, M.J., Kannan, V. (2025). Fe-rich saponite as a catalyst for the solvent free synthesis of tetrasubstituted imidazoles. *Appl. Clay. Sci.*, 277, 107956. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2025.107956>.

Comparative Adsorption of Natural Essential Oils on Phyllosilicate and Cyclodextrin Carriers for Skin Drug Delivery

Shamsa Kanwal(1,2,4), Alfonso Hernández-Laguna (3), Cesar Viseras (1,4*) C. Ignacio Sainz-Díaz (3,4)

(1) Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica. Facultad de Farmacia, Universidad de Granada, Granada, (Spain). (Shamsa.kanwal@unich.it)

(2) Department of Innovative Technologies in Medicine and Dentistry, University “G. d'Annunzio” of Chieti-Pescara, Via dei Vestini 31, Chieti, 66100, (Italy).

(3) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, IACT-CSIC, Av. De las Palmeras, 4, 18100-Armilla, Granada, Spain

(4) Raw Materials, Human and Environmental Health, UGR, Associated Unit of the CSIC by the IACT-CSIC, Avda. de Las Palmeras No. 4, 18100, Armilla, Granada, (Spain) a.h.laguna@csic.es.

Correspondence: Cesar Viseras, Email: cviseras@ugr.es

Key Words: Arcillas, ciclodextrinas, aceites esenciales, liberación de fármacos/ Clays, Cyclodextrins, Essential oils, Drug delivery

INTRODUCTION

Essential oils have been used for centuries in skin treatments due to their wide-ranging pharmacological properties. However, their practical application is often limited by volatility, low water solubility, and chemical instability (Pezantes Orellana et al., 2025). To overcome these drawbacks and achieve controlled, sustained delivery, confinement within solid matrices providing restricted spaces has emerged as an effective strategy (Abdelmohsen and Elmaidomy, 2025; Yihan et al., 2025). Geraniol and linalool, two octadienol isomers commonly found in natural essential oils, possess notable therapeutic activities that can be enhanced by protecting them from degradation through adsorption or encapsulation systems enabling controlled delivery (Khallaf et al., 2025; Rai et al., 2022). Cyclodextrins and natural clay minerals are excellent host materials for such purposes. Molecular modelling methods provide a good tool for predicting experiments and interpreting and explaining some experimental behavior.

OBJECTIVES

This work aims to compare the adsorption and desorption behaviors of geraniol and linalool within two host systems — β -cyclodextrin (β -CD) and montmorillonite (MNT) — both individually and within a combined β -CD–MNT–drug composite.

METHODS

Molecular modeling studies were conducted using the INTERFACE force field (FF). The method was validated by reproducing the experimental crystal lattice parameters of the β -cyclodextrin–geraniol and β -cyclodextrin–linalool inclusion complexes. Both isomers exhibited similar structural and energetic behavior.

RESULTS AND DISCUSSION

Encapsulation of geraniol and linalool within β -cyclodextrin cavities was found to be energetically more favorable than intercalation into the interlayer space of montmorillonite (Figure 1), although external surface adsorption of the drugs on MNT remains feasible. The formation of a macro-composite comprising β -cyclodextrin, montmorillonite, and the drug molecules proved to be the most energetically favorable configuration for

encapsulation, surpassing the stability of β -cyclodextrin–drug complexes alone (Figure 1). This is consistent with previous experimental works on adsorption of bioactive organic molecules on the cyclodextrin-clay minerals combination (Masaro et al., 2024). Our calculations predict the increase of d(001) spacing with the intercalation of cyclodextrin. This value is dominated by the cyclodextrin rings intercalation and the adsorption of geraniol and linalool occurs into the cyclodextrin rings. These results can be a useful information for experiments.

In terms of release, the clay mineral exhibited superior delivery performance in aqueous media compared to β -cyclodextrin,. Our calculations predict that these bioactive compounds can be released to external aqueous media, such as hydrogels and reaching the skin surface during their application in therapeutic thermal media. These natural composites therefore represent promising candidates as therapeutic additives for topical and dermal treatments. Therefore, these results enhance to future experimental works with these composites for geraniol and linalool delivery and bioactivity of these systems for thermal baths therapy.

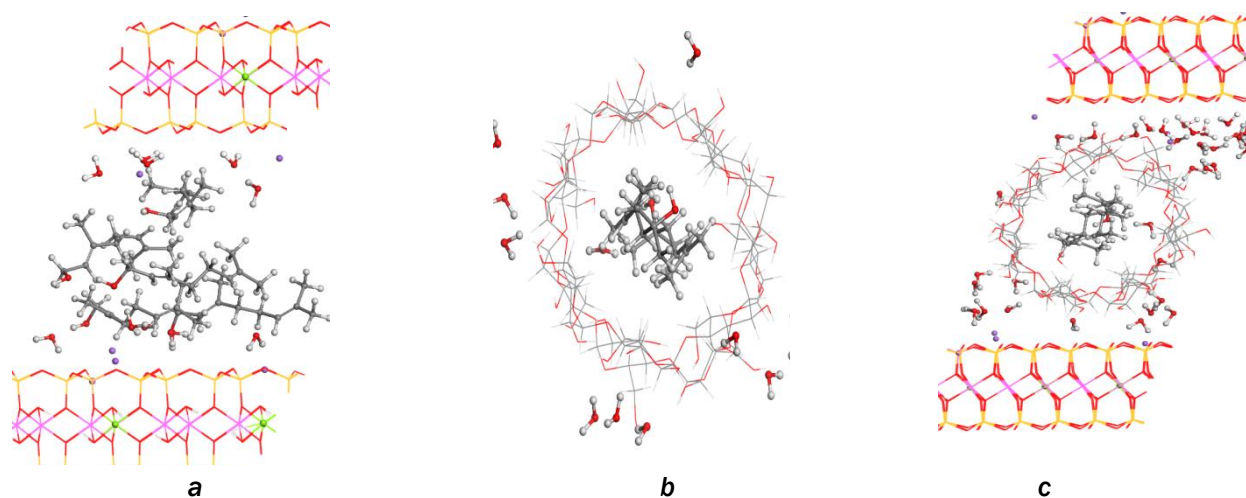


Fig 1. Modelled structures showing drug encapsulation in montmorillonite (a), β -cyclodextrin(b), and the hybrid composite (c).

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors are thankful for the support offered by the Spanish Project PID2022-137603013-100 (Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades). This work was supported by National Recovery and Resilience Plan (NRRP), funded by the European Union– Next Generation and from the Terme di Saturnia SpA.

REFERENCES

- Abdelmohsen, U.R., Elmaidomy, A.H., 2025. Exploring the therapeutic potential of essential oils: A review of composition and influencing factors. *Frontiers in Natural Products* 4, 1490511.
- Khallaf, I.S., Malak, L.G., Bayoumi, S.A., Farag, S.F., Sayed, A.M., Mohamed, S.A., Nasr, A.A., Ibrahim, R.Y., Zahran, E.M., Bringmann, G., 2025. Antiparasitic efficacy of geraniol from Apiaceae family in scabies treatment. *Scientific Reports* 15, 16928.
- Massaro, M., Pettignano, A., Muratore, N., Fustes-Dămoc, I., Cavallaro, G., Lazzara, G., Meo, P.L., Mija, A., Sánchez-Espejo, R., Iborra, C.V. 2024. Cyclodextrin-grafted-hectorite based nanomaterial for antibiotics and metal ions adsorption. *Applied Clay Science*, 250, 107271.
- Pezantes Orellana, C., Andrea German Bermúdez, F., Montalvo, J., Packer, T., Orellana-Manzano, A., 2025. Evaluating efficacy, safety, and innovation in skin care applications of essential oils: a systematic review. *Frontiers in Medicine* 12, 1589691.
- Rai, V.K., Chanda, D., Chanotiya, C.S., Yadav, N.P., 2022. A combination of linalool and linalyl acetate synergistically alleviates imiquimod-induced psoriasis-like skin inflammation in BALB/c mice. *Frontiers in pharmacology* 13, 913174.
- Yihan, W., Jinjin, D., Yingqi, W., Guanai, M., Xiwu, Z., 2025. Advances in plant essential oils and drug delivery systems for skincare. *Frontiers in Pharmacology* 16, 1578280.

Engineering biocidal quaternized poly(4-vinylpyridine-co-styrene)/montmorillonite composites for reclaimed water disinfection

Tomás Undabeytia (1*), Juan Vázquez (2), María del Carmen Florido (2), José Manuel Jiménez-Barrera (1).

(1) Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS-CSIC), 41012, Sevilla (Spain).

(2) Faculty of Chemistry, Seville University, 41012, Sevilla (Spain).

* corresponding author: undabeytia@irnase.csic.es

Palabras Clave: Composite, bactericida, filtración, aguas regeneradas. **Key Words:** Composite, bactericide, filtration, reclaimed waters.

INTRODUCTION

The increasing demand for water resources driven by agricultural, domestic, and recreational activities, combined with the accelerating effects of climate change in the Mediterranean region, is intensifying water stress and reducing the availability of freshwater for essential uses. This scenario underscores the urgent need to explore alternative water sources, among which reclaimed water stands out as a promising solution.

In this study, we propose the development of novel filtering materials with biocidal properties, designed to enhance water regeneration processes. These materials will be based on composites formed by the integration of clay minerals—specifically montmorillonite—with synthetic polymers functionalized with biocidal groups. The approach involves the derivatization and characterization of commercially available polymers through the incorporation of various functional groups with antimicrobial activity. The interaction between these functionalized polymers and the clay matrix will be investigated to assess the structural and functional compatibility of the composite. The final objective is to evaluate the potential application of these materials in filtration systems aimed at the removal of pathogenic microorganisms from reclaimed water.

MATERIALS AND METHODS

Montmorillonite clay (SWy-2, MMT) was obtained from the Source Clays Repository (The Clay Minerals Society, Columbia, MO, USA). Poly(4-vinylpyridine-co-styrene) (P4VP-co-ST) was used as the polymeric matrix and fully quaternized using methyl iodide and decyl iodide. Composite materials were prepared by melt blending the quaternized polymer with montmorillonite at polymer-to-clay weight ratios of 10% and 20%. The clay-polymer complexes were characterized by XRD, FTIR, SEM, TG-DTG and zeta potential analysis.

E. coli and *Streptococcus faecalis* strains were obtained from the Spanish Type Culture Collection (CECT, Valencia, Spain). LB medium, standard agar, KF agar, and Coliform agar were supplied by Merck (Darmstadt, Germany). LIVE/DEAD™ BacLight™ kits were purchased from Life Technologies. Toxicity tests involved 1 h incubation of 10⁶ CFU/mL bacterial suspensions with the composites, followed by centrifugation (1000 rpm, 10 min, 4 °C). Viable cells were quantified by spread-plating and CFU counting after 24 h incubation at 37 °C.

Column filtration tests were carried out using a 50:1 (w/w) mixture of quartz sand and either clay-polymer composites or granular activated carbon (GAC). Glass columns (21 cm × 2 cm) with a porous bottom plate were packed with 73.5 g of fine quartz sand and 1.5 g of the active material, forming a 13 cm filtration bed. The column pore volume was 12.9 mL, and flow was maintained at 1.3 m/h using a peristaltic pump. Two types of water were filtered: (i) bacterial suspensions of *E. coli* and *S. faecalis* from stock cultures, and (ii) secondary effluent from a WWTP, after sedimentation (secondary decanter) and sand filtration. Eluted bacteria were quantified by the spread plate method. Data were fitted to a model considering convection and adsorption, excluding mechanical and molecular dispersion.

RESULTS AND DISCUSSION

The PVP-decyl polymer showed greater antibacterial activity than the methylated version after 1 h of incubation, suggesting a faster action. However, no differences were observed after 24 h, indicating a kinetic effect. The composites appear to act bacteriostatically rather than bactericidally. To clarify this, surface-attached cells were recovered following Lavergne et al. (2014) and analyzed by flow cytometry using SYTO 9 and propidium iodide. Cells from PVP-CH₃ composites were mostly dead, while those from PVP-decyl remained viable. Therefore, PVP-co-ST CH₃ 20% composites were selected for filtration tests (Fig. 1).

Table 1. Bactericidal effect of polymer solutions after 1 and 24 hours of incubation, expressed as the percentage of viable cells in the supernatant. Initial concentrations of *E. coli* and *S. faecalis* were 10^6 CFU/mL.¹

Polymer	<i>E. coli</i>		<i>S. faecalis</i>	
	1 h	24 h	1 h	24 h
P4VP-co-ST-CH ₃ -10%	34.87a	0b	34.03a	0.74b
P4VP-co-ST-CH ₃ -20%	34.55a	0b	30.17a	2.53b
P4VP-co-ST-DEC-10%	0b	0b	0b	0b
P4VP-co-ST-DEC-20%	0b	0b	0b	0b

1. Means followed by the same letter are not significantly different.

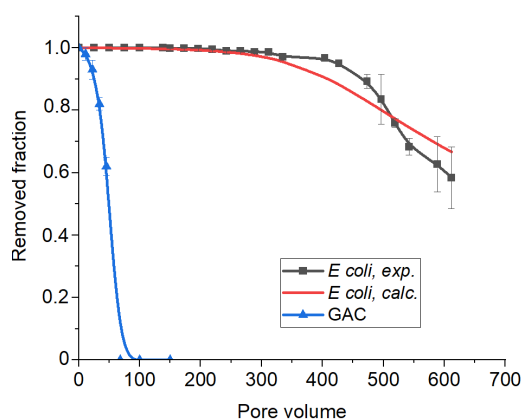


Fig 1. Removal of *E. coli* by filtration through columns containing GAC or polymer–clay composites, and corresponding model fitting. Initial concentration of *E. coli* was 7.98×10^6 CFU/mL.

Filtration using GAC columns showed poor bacterial removal compared to the polymer–clay composites, with similar results for *S. faecalis* (not shown). Model fitting parameters allowed prediction of bacterial breakthrough under different conditions. The model's validity was confirmed using wastewater from a WWTP (Table 2).

Table 2. Experimental and theoretical values of the removed fraction of bacteria after several filtration volumes. The initial concentrations of *E. coli*, total coliforms and streptococci were 2.3×10^5 CFU/100 mL, 5.60×10^5 CFU/100 mL and 4.70×10^5 CFU/100 mL, respectively.¹

Pore volume	<i>E. coli</i>	Experimental values		Theoretical values	
		Total coliforms	Streptococci	Total coliforms	Streptococci
92	100	100	100	99.43	100
508	92.17	93.57	95.7	94.86	99.73
600	90.26	93.11	94.81	93.19	99.55

1. Experimental errors in the measurements were ± 0.4 .

REFERENCES

Lavergne, C., Beaugnard, L., Dupuy, C., Courties, C., Agogu , H. (2014): An efficient and rapid method for the enumeration of heterotrophic prokaryotes in coastal sediments by flow cytometry. J. Microbiol. Methods, **105**, 21-38. DOI: 10.1016/j.jmimet.2014.07.002

Antimicrobial bionanocomposites based on clay minerals

Celia Martín-Morales (1*, 2), Pilar Aranda (1), M. Eugenia Eugenio (3), Raquel Martín-Sampedro (3), David Ibarra (3) and Eduardo Ruiz-Hitzky (1)

(1) Madrid Institut of Materials Sciences, CSIC, c/Sor Juana Inés de la Cruz 3, 28049 Madrid (España).

(2) UAM doctoral school, postgraduate studies center, Autonomous University of Madrid, c/ Francisco Tomás y Valiente 2, 28049 Madrid (España)

(3) Institute of Forest Science, ICIFOR (INIA-CSIC), Ctra. de la Coruña, km 7.5, Madrid, 28040, Spain

*corresponding author: celia.martin@csic.es

Keywords: biomaterials, clays, controlled release

Palabras clave: biomaterials, arcillas, liberación controlada

INTRODUCTION

The growing global resistance to antimicrobials requires the development of innovative strategies that optimize the efficacy of existing therapeutic agents (Magennis et al., 2016). With this premise, several materials have been developed with the aim of achieving sustained release kinetics that maximize antimicrobial effectiveness while minimizing adverse effects (de Oliveira et al., 2023).

This study focuses on the design of bionanocomposites based on the nanometric assembly of the polysaccharide chitosan and natural silicates from the clay family (Carretero & Pozo, 2009; Ruiz-Hitzky et al., 2019). Specifically, montmorillonite (a smectite) and sepiolite (a microfibrillar clay mineral) are used, incorporating chlorhexidine, a broad-spectrum antimicrobial and antifungal agent, for application in sustained-release systems.

METHODS

To begin with, chlorhexidine digluconate, 20% solution in water, supplied by Sigma Aldrich, was adsorbed or included in the clays: i) Na-montmorillonite (MONT) sample (marketed by Southern Clay Products, Inc., as Cloisite® Na), and ii) natural sepiolite (SEP) marketed by TOLSA S.A. as Pangel S9 ('rheological grade'). To do this, specific amounts of clay were taken and suspended in a solution of chlorhexidine (CHX) in water. The clay-CHX dispersions were stirred in an orbital shaker for 48 hours, 25°C, and then the solutions were centrifuged, separating the solid from the supernatant, the recovered solid being left to dry in an oven at 65°C at the ambient atmosphere for a minimum of 12 h.

The inclusion of the CHX in clay minerals was verified by elemental chemical analysis (in the case of sepiolite, CHX was mainly adsorbed on the surface, and in montmorillonite, it was intercalated between the layers). After this, bionanocomposites can be generated. To this end, the active-clay was added to a chitosan solution in acetic acid and stirred until uniform mixture was achieved. Then, films were prepared. To do this, a few millilitres (depending on the desired thickness) of the chitosan-clay mixture with chlorhexidine were taken and deposited in a Petri dish. They were left to air dry for 24-72 hours.

Once the films were formed, their mechanical properties were measured using Instron equipment. In addition, antimicrobial capacity was evaluated through microbiological halo test using a strain of *Staphylococcus aureus*. A 9 mm diameter circle of the film was placed on the agar plate seeded with bacteria, and the halo generated was measured over time.

RESULTS

Among the formulations studied, materials based on sepiolite with a high content of chitosan, were found to have the best mechanical properties. This film presented a homogeneous and compact morphology, according to results obtained by SEM-EDX (Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), which confirmed the formation of homogeneous matrices. Antimicrobial activity against *Staphylococcus aureus* was significant,

generating halos that have a relationship between halo area (Ah) and the total area that occupies the material (At) more than 27 times ($Ah/At=27$). (Fig.1).

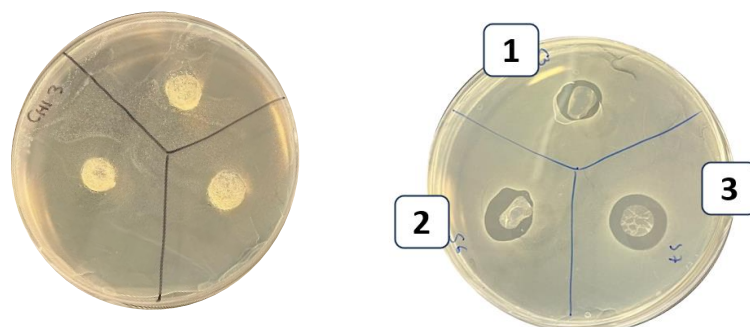


Fig 1. A) Control SEP-CHI films in antimicrobial halo test. B) SEP-CHX-CHI film from low (1) to high (3) CHX content

CONCLUSIONS

The affinity between the polysaccharide and the two clays studied allowed an efficient stabilization of the active ingredient, mainly through electrostatic interactions and hydrogen bonding. These systems demonstrated high physicochemical stability and promising potential for topical applications, positioning these bionanocomposite materials as attractive candidates for biomedical applications in the development of next-generation dressings.

ACKNOWLEDGMENTS

Authors thank financial support to the Agencia Estatal CSIC and to the Agencia Estatal de Investigación, MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (Spain) and “ERDF A way of making Europe” (EU) through the projects PIE 202460E199 and PID2022-137889OB-I00, respectively. Thanks also to the Severo Ochoa Centres of Excellence program through Grant CEX2024-001445-S (MCIN/AEI/10.13039/501100011033, Spain). We thank Dr. Francisco Sánchez del Valle from the Central Defense Hospital Gómez Ulla (Madrid, Spain) for his valuable advice and discussion of the results.

REFERENCES

- Carretero, M. I., Pozo, M. (2009). Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry: Part I. Excipients and medical applications. *Appl. Clay Sci.*, **46**(1), 73-80. DOI: 10.1016/j.clay.2009.07.017.
- de Oliveira, L. H., de Lima, I. S., dos Santos, A. N., Trigueiro, P., Barreto, H. M., Cecília, J. A., Osajima, J. A., da Silva-Filho, E. C., Fonseca, M. G. (2023). Monitoring the antimicrobial activity of bentonite-chlorhexidine hybrid. *Materials Today Communications*, **34**, 105352.
- Magennis, E., Hook, A., Davies, M., Alexander, C., Williams, P., & Alexander, M. R. (2016). Engineering serendipity: High-throughput discovery of materials that resist bacterial attachment. *Acta Biomaterialia*, **34**, 84-92.
- Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Wicklein, B., Castro-Smirnov, F. A., Aranda, P. (2019). Clay-based biohybrid materials for biomedical and pharmaceutical applications. *Clays and Clay Minerals*, **67**(1), 44-58.

Síntesis de saponitas a partir de escoria salina de aluminio y diseño de materiales tipo MOF@arcillas.

Pablo Rodríguez (1*), Alejandro Jiménez (1), Raquel Trujillano (1), Miguel Ángel Vicente (1), Antonio Gil (2)

(1) GIR–QUESCAT. Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Salamanca, 37008, Salamanca

(2) Departamento de Ciencias, INAMAT², Universidad Pública de Navarra, E-31006 Pamplona

* pabloromi@usal.es

Palabras Clave: Saponita, Química Verde, MOFs. **Key Words:** Saponite, Green Chemistry, MOFs.

INTRODUCCIÓN

La creciente generación de residuos derivados del reciclaje del aluminio, en particular las escorias salinas, constituye un desafío ambiental y una oportunidad para el aprovechamiento de recursos secundarios. Estas escorias, clasificadas como residuos peligrosos, contienen una fracción significativa recuperable de dicho elemento, por lo que su valorización representa una vía sostenible para el desarrollo de materiales funcionales basados en aluminio (Jiménez et al., 2022). Por tanto, se propone emplear el aluminio recuperado en la síntesis de estructuras metal-orgánicas (MOFs), materiales porosos y cristalinos con elevada área superficial y versatilidad química. No obstante, su aplicación se ve limitada por su estabilidad en medios acuosos y su difícil manipulación en sistemas reales, por ello, se plantea la obtención de composites híbridos MOF@arcilla, combinando las propiedades estructurales de los MOFs con la alta estabilidad y bajo coste de las arcillas naturales y sintéticas, incluyendo tanto arcillas catiónicas (montmorillonita, sepiolita o saponita) como aniónicas (hidróxidos dobles laminares o LDH) (Liu et al., 2020; Parsapour et al., 2023). Estos materiales híbridos pretenden combinar las propiedades que presentan por separado cada uno de los componentes que los forman, orientándose a la eliminación de contaminantes emergentes en aguas tales como ibuprofeno, cafeína o tetraciclina.

METODOLOGÍA

Se propone la síntesis de arcillas esmectíticas del tipo saponita, utilizando el aluminio recuperado en la valorización de las escorias salinas mediante síntesis asistida por microondas, a 180°C y con tiempos de reacción de 1, 2 y 3 horas, con el objetivo de evaluar la influencia del tiempo de tratamiento en la cristalinidad y las propiedades texturales de los materiales obtenidos.

Además, se propone la síntesis de distintas saponitas variando el catión divalente presente en la capa octaédrica, obteniéndose saponitas de Mg^{2+} , Ni^{2+} y mixtas $Mg^{2+}-Co^{2+}$, donde el contenido de Co^{2+} se ajustó al 10, 20 y 30 % respecto al Mg^{2+} , con el fin de estudiar la influencia del dopaje progresivo en la estructura laminar. Esta variación composicional permitirá optimizar sus propiedades como soporte en la síntesis de materiales híbridos MOF@arcilla, destinados a la adsorción y fotodegradación de contaminantes emergentes en aguas.

Por otro lado, se pretende realizar la síntesis de dos MOF basados en aluminio: el CAU-23 y MIL-53, para lo que se utilizará síntesis asistida por microondas como principal metodología de preparación. El objetivo se centrará en obtener las condiciones óptimas de síntesis de ambos compuestos para su posterior aplicabilidad.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización de las saponitas sintetizadas mediante difracción de rayos X en polvo (Fig. 1) permitió confirmar que las reflexiones obtenidas corresponden inequívocamente a una estructura esmectítica del tipo saponita en todas las muestras analizadas (Mg^{2+} , Ni^{2+} y $Mg^{2+}-Co^{2+}$). Por otro lado, no se observó una dependencia significativa de la cristalinidad con el tiempo de síntesis en ninguno de los casos.

Asimismo, se detectó una disminución notable en la cristalinidad al incorporar cobalto en la estructura laminar. En las saponitas mixtas $Mg^{2+}-Co^{2+}$, dicha disminución no mostró variaciones apreciables con el aumento del porcentaje de Co^{2+} incorporado, manteniéndose constante la intensidad relativa de las señales de difracción.

La caracterización térmica puso de manifiesto que, en general, todas las saponitas sintetizadas se descomponen en 3 etapas: 1ª hasta 400°C con eliminación del agua de hidratación, 2ª entre 400 y 800°C con deshidroxilación y 3ª

superior a 800°C, con colapso de la estructura laminar y posible formación de fases amorfas o silicatos secundarios.

El análisis de propiedades texturales puso de manifiesto que la superficie específica (obtenida a partir de isothermas de adsorción de N₂ a -196°C) para las saponitas de Mg²⁺ osciló entre los valores de 250-400 m²/g (mayor superficie específica a mayor tiempo de síntesis). Por otro lado, las saponitas de Ni²⁺ presentaron valores entre 250-350 m²/g. Finalmente, las saponitas mixtas de Mg²⁺ y Co²⁺ presentaron resultados de aproximadamente 300 m²/g (en este caso las muestras fueron previamente calcinadas para su uso como catalizadores Fenton).

Asimismo, se realizó la caracterización estructural de los materiales tipo MOF seleccionados, MIL-53 y CAU-23 mediante PXRD (Fig. 1). Considerando la pureza y cristalinidad de los sólidos obtenidos se establecieron las condiciones óptimas de síntesis: 125°C y 90 min para el CAU-23, y 125°C y 5 min para el MIL-53:

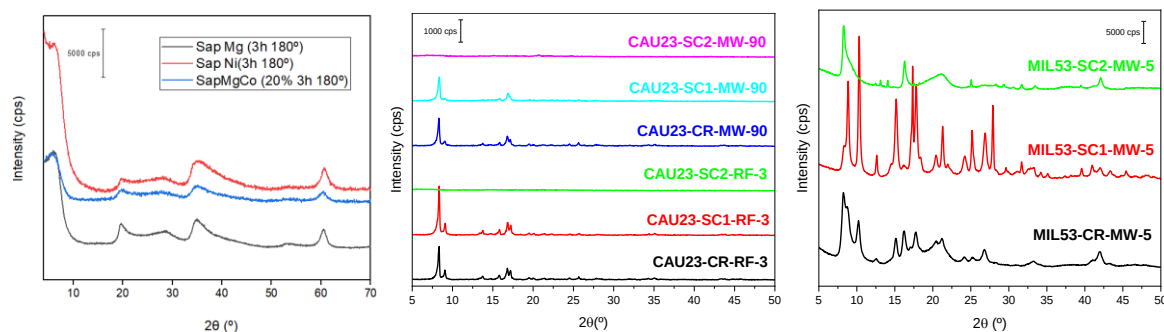


Fig 2. Difractograma de rayos X en polvo de las saponitas sintetizadas (*izda.*) y de los MOF sintetizados CAU-23 (*centro*) y MIL-53 (*dcha.*).

CONCLUSIONES

Se obtuvieron resultados satisfactorios en la síntesis de saponitas de Mg²⁺, Ni²⁺ y Mg²⁺-Co²⁺ (10–30 % Co) empleando escorias salinas como fuente de aluminio, confirmandose su correcta formación mediante PXRD, análisis térmicos e isothermas de adsorción. Asimismo, se optimizaron las condiciones de síntesis de los MOFs MIL-53 y CAU-23. De cara al futuro, se propone la obtención de materiales híbridos MOF@saponita, combinando las propiedades estructurales de las arcillas con la funcionalidad de los MOFs para su aplicación en la adsorción o fotodegradación de distintos contaminantes acuosos como ibuprofeno, cafeína o tetraciclina.

AGRADECIMIENTO

Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades–Agencia Estatal de Investigación (PID2023–146935OB–C21 y PID2023–146935OB–C22).

BIBLIOGRAFÍA

- Liu, Y., Xu, X., Shao, Z., & Jiang, S. P. (2020): Metal-organic frameworks derived porous carbon, metal oxides and metal sulfides-based compounds for supercapacitors application. *Energy Storage Mater.*, **26**, 1-22. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.12.019>.
- Jiménez, A., Rives, V., Vicente, M. A., Gil, A. (2022): A comparative study of acid and alkaline aluminum extraction valorization procedure for aluminum saline slags. *J. Environ. Chem. Eng.*, **10**, 107546. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107546>
- Parsapour, F., Moradi, M., Bahadoran, A. (2023). Metal-organic frameworks-derived layered double hydroxides: From controllable synthesis to various electrochemical energy storage/conversion applications. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **313**, 102865. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.102865>

La caolinita del yacimiento de Madriguera (Segovia), resultados preliminares.

Adrián San Cipriano (1*), Ángel Santamaría-López (1), Andrea García-Vicente (1), Emilia García-Romero (2), Mercedes Suárez (1)

(1) Departamento de Geología, Facultad de Ciencias. Universidad de Salamanca (USAL), 37008, Salamanca (España)

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad Complutense de Madrid. Av. José Antonio Novals, Madrid, 28014

*Corresponding autor: asancipriano@usal.es

Palabras Clave: Caolinita, Semicuantificación, DRX, FRX, Interestratificación

INTRODUCCIÓN

El yacimiento de Madriguera (Segovia) se ha explotado en repetidas ocasiones desde la edad media, bien para extraer materiales de construcción o como fuente de grafito o hierro. El interés actual del yacimiento reside en los APS (Fosfato-Sulfatos de Aluminio) y en la caolinita gracias a su gran demanda en el mercado actual debido a sus numerosas propiedades y aplicaciones. El yacimiento ha sido estudiado con el objetivo de obtener una caracterización mineralógica, geoquímica y de respuesta espectral de los materiales allí presentes, los cuales aparecen mezclados entre sí en diferentes proporciones, lo que dificulta una caracterización y cuantificación directa de cara a exploración y explotación de estos. Para lograr esta caracterización se han empleado difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), espectroscopía de reflectancia en el intervalo de longitud de onda visible-infrarrojo cercano y de onda corta (espectrorradiometría VNIR-SWIR) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

METODOLOGÍA

Se han estudiado 60 muestras del yacimiento de Madriguera. En primer lugar, se ha realizado una caracterización mineralógica mediante DRX de polvo desorientado de “roca total” de todas las muestras, seguido de un estudio de DRX de la fracción menor a 2µm, a partir de una suspensión de la muestra en agua desionizada, de 12 muestras seleccionadas de forma aleatoria, siguiendo la metodología habitual en ambos casos.

A continuación, se ha llevado a cabo una caracterización química mediante FRX empleando dos protocolos de medición: uno especializado en elementos mayores y otro en elementos traza comunes y tierras raras. Posteriormente, se ha realizado el análisis de las muestras mediante espectrorradiometría VNIR-SWIR. El estudio textural de las muestras se ha completado con imágenes de electrones secundarios mediante microscopía electrónica de barrido SEM.

El procesamiento de los datos obtenidos con las diferentes técnicas, así como su tratamiento estadístico, se ha llevado a cabo mediante el uso de software especializado (SPSS v.14, SpecView, Diffrac-EVA v.4, X'pert HighScore 2.0, ViewSpect Pro y Spectragryph), la semicuantificación, en concreto, se ha llevado a cabo mediante un ajuste manual de intensidades en el software Diffrac-EVA v.4.

RESULTADOS Y DISCUSION

La caracterización mineralógica mediante DRX indica que los contenidos en caolinita varían entre un 10% y un 43%, de tal forma que aquellas muestras con contenidos más minoritarios de caolinita son las más ricas en APS. Respecto a las demás fases minerales de la paragénesis: el cuarzo varía entre un 10% y un 39%, illita entre un 11 y un 45% y los APS muestran valores inferiores al 40% generalmente, excepto en un grupo de muestras anormalmente ricas en APS donde llegan a más de un 65% de abundancia. El feldespato presenta valores constantes inferiores a un 10% y se han identificado cantidades menores (inferiores a un 2-3%) de óxidos de hierro, grafito muy desordenado “d3” y gibbsita. El estudio textural mediante SEM muestra cómo el aspecto general característico de las muestras estudiadas consiste en masas de agregados laminares de illita y caolinita, que muchas veces no permiten una clara distinción, con cristales de morfologías variables de APS acumulados, generalmente, a favor de los planos de la pizarra alterada.

En los difractogramas se identifican hombreras localizadas a $d=9.63\text{\AA}$, junto a reflexión basal de la illita, que desaparecen cuando la muestra se calienta a 550°C , lo que es un comportamiento característico de la caolinita. Esto parece indicar, teniendo en cuenta el aspecto textural de masas de agregados laminares, la existencia de interestratificados illita-caolinita que podrían deberse a transformaciones en estado sólido de los minerales. No obstante, se requieren estudios de detalle para poder determinar el alcance y significado de estos indicios.

Los resultados de la caracterización química muestran una excelente correlación entre los elementos mayores y los valores obtenidos en la caracterización mineral. Respecto a los elementos menores y trazas, en general no se observan elevadas correlaciones con ningún elemento o mineral, con dos excepciones: el Sr y el Ni.

La elevada correlación entre Sr y SO_3^{2-} ($\text{CCP}=0.588$ con significación bilateral de 0.000), no es de extrañar ya que el Sr es una sustitución relativamente frecuente en los minerales del grupo de la alunite (Dill, 2001).

El Ni, por su parte, muestra un coeficiente de correlación de 0.856 con la caolinita, con muy baja significación bilateral. Este valor tan elevado podría deberse a varios factores, como que el proceso que concentra el Ni sea el mismo que concentra la caolinita, o esté relacionado con él, o que el Ni se encuentre adsorbido sobre la superficie de la caolinita o, incluso, que este se encontrase formando parte de la red cristalina de la caolinita. Sin embargo, análisis puntuales recientes mediante microscopía electrónica de transmisión han revelado que el Ni no se encuentra relacionado con los cristales de caolinita.

Los espectros obtenidos durante la caracterización espectral muestran cómo, debido a 1) la mezcla de minerales en proporciones variables, 2) la presencia de enlaces atómicos similares en diferentes minerales que da lugar a solapamiento de bandas de absorción y 3) la presencia de minerales que, si bien no presentan una firma espectral característica, interfieren en los rasgos de absorción de otros minerales (como el grafito o el cuarzo) “oscureciendo” el espectro, no se puede relacionar la intensidad de los rasgos de absorción de la caolinita con el contenido determinado mediante DRX. Debido a ello se ha calculado una firma espectral a partir de los datos de segunda derivada de los espectros obtenidos que permite identificar contenidos superiores a un 20% de caolinita, con un 91.8% de precisión y que puede utilizarse para la cuantificación de este mineral de forma rápida tanto en exploración como en la explotación del yacimiento y que podría, tras las correspondientes comprobaciones, ser aplicable a otros yacimientos de naturaleza similar.

REFERENCIAS

Dill, H. G. (2001). The geology of aluminium phosphates and sulphates of the alunite group minerals: a review. *Earth Science Reviews*, 53(1-2), 35-93.

Adsorptive potential of recycled ceramic bricks for NH_4^+ retention in landfill engineering barriers

María Tijero-Martín(1*), David Arancón García (1), Ana Isabel Ruiz García (1), Mercedes Regadío García (1)

(1) Department of Geology and Geochemistry. Universidad Autónoma de Madrid, 28049, Madrid (Spain)

* corresponding author: maria.tijero@estudiante.uam.es

Key Words: Construction and demolition waste, ammonium, engineering barriers.

INTRODUCTION

Construction and demolition waste (CDW) is highly heterogeneous, with a mineral fraction accounting for approximately 60–70% of its composition. This fraction is mainly composed of concrete, ceramics, and soil, with ceramic materials being the second most abundant component, and ceramic bricks the predominant element within this category (Ministerio de la Presidencia, 2008).

This study focuses on the valorization of ceramic bricks derived from CDW, taking advantage of their adsorptive properties for the retention of contaminants in landfill environments. Their high porosity enables the adsorption of NH_4^+ and promotes oxygen diffusion, which stimulates bacterial denitrification processes (Li et al., 2021). The main objective is to assess the feasibility of using these bricks as reactive barriers for ammonium removal in leachates.

METHODOLOGY

Crushed ceramic brick powder, obtained using a disc mill, was used as the barrier material. The model contaminant was NH_4Cl , used in solutions for adsorption isotherms and calibration. Tests were performed in duplicate using batch extraction, mixing 5 ± 0.3 g of powder with 25 ml of solution, followed by shaking, centrifugation, and analysis of the supernatant for pH and ammonium concentration, estimated by difference. Quantification was carried out using an ammonium ion-selective electrode. External specific surface area was determined by the BET method (0.1 ± 0.03 g), and cation exchange capacity (CEC) was measured using the CuTrien^{2+} method (0.100 ± 0.005 g), with spectrophotometric reading at 577 nm after filtering the supernatant ($0.45 \mu\text{m}$).

RESULTS AND DISCUSSION

Initial tests with ammonium concentrations ranging from 0.001 to 1 M helped identify the optimal range for representing the adsorption isotherm. Greater NH_4^+ retention was observed at low concentrations (≤ 0.01 M), while at higher concentrations (1 M), the electrode produced inconsistent readings. The resulting isotherm showed an H-type shape, indicating strong adsorbate–adsorbent interaction, with a maximum adsorption capacity of approximately 700 mg/kg for initial concentrations of 1,800 mg/L (0.1 M) (Fig. 1). The distribution coefficient (K_d) was 1.57 L/kg in the 0.001–0.01 M range, and 0.27 L/kg between 0.01–0.1 M. Although lower than that of adsorbents such as sodium smectite ($K_d \approx 14$ L/kg) (Regadío et al., 2015), the brick powder showed higher values than clay–sand mixtures (10–15% clay) ($K_d \approx 0.075$ – 0.224 L/kg) (Thornton et al., 2001), suggesting its potential in mixed barrier formulations.

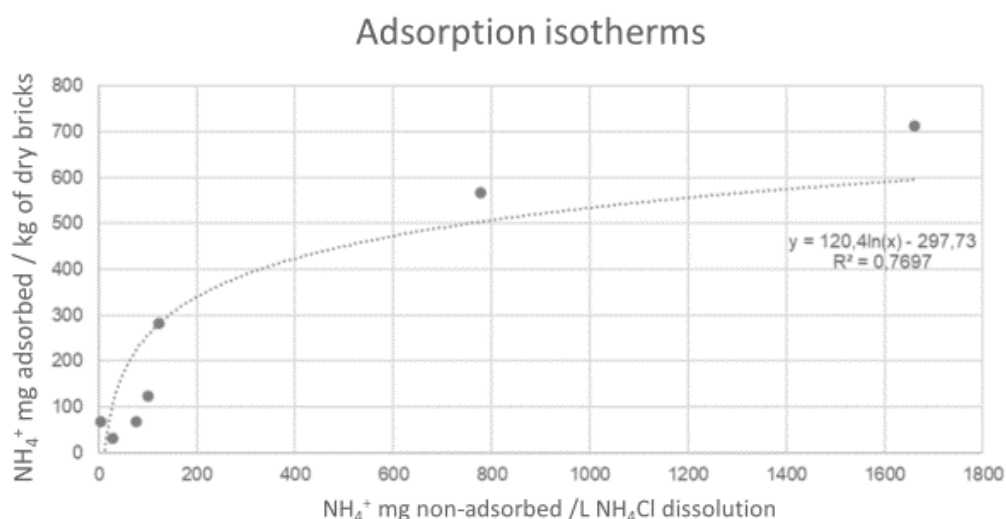


Fig 1. Isotherm of NH_4^+ adsorption in dry brick powder samples.

Brick powder increased the pH of distilled water from 7 to 10, stabilizing with increasing NH_4^+ concentration. Its specific surface area was $8.34 \pm 0.49 \text{ m}^2/\text{g}$, within acceptable ranges but lower than that of montmorillonite ($43.2 \pm 2.38 \text{ m}^2/\text{g}$) (Dogan et al., 2007). The measured CEC was $11.19 \pm 0.32 \text{ meq}/100 \text{ g}$, a low value compared to montmorillonite or vermiculite (75–120 meq/100 g), but higher than kaolinite and halloysite (6–8 meq/100 g). Finally, due to its lack of plasticity, brick powder could help adjust the plasticity index in mixtures with expansive clays (de Souza et al., 2020), supporting its use in landfill barrier systems.

CONCLUSIONS

Although the K_d values, specific surface area, and CEC of brick powder are not high compared to other adsorbents, its incorporation into mixtures with bentonite for landfill barriers is feasible without compromising efficiency. Since these mixtures typically contain up to 10% bentonite (Eid et al., 2009), using brick would help reduce costs and minimize the consumption of natural resources that are not always locally available. Moreover, it promotes the valorization of an inert waste that would otherwise end up in a landfill without any beneficial use.

REFERENCES

- Li, Y., Wang, S. & Zhang, Y. (2021): Adsorption of ammonium by recycled brick aggregates: Mechanisms and performance. *J. Environ. Manage.*, 287, 112282. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.112282.
- Ministerio de la Presidencia (2008): Real Decreto 105/2008, de 1 de febrero, por el que se regula la producción y gestión de los residuos de construcción y demolición. Boletín Oficial del Estado, núm. 38, de 13 de febrero de 2008. <https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2008-2486>
- Dogan, M., Alkan, M., Demirbas, Ö. & Ozdemir, Y. (2007): Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.*, 124(1–3), 89–101. DOI: 10.1016/j.cej.2006.08.015.
- Regadío, M., García-González, C. & Rodríguez, J. (2015): Adsorption of ammonium by clay-based materials: Influence of mineralogy and particle size. *Appl. Clay Sci.*, 114, 219–225. DOI: 10.1016/j.clay.2015.06.001.
- Thornton, S.F., Lerner, D.N. & Tellam, J.H. (2001): Attenuation of ammonium in the subsurface of a landfill leachate plume. *J. Contam. Hydrol.*, 53(3–4), 337–362. DOI: 10.1016/S0169-7722(01)00164-2.
- Eid, H.T., Stark, T.D. & Evans, W.D. (2009): Design of compacted clay liners for waste containment facilities. *Geotech. Spec. Publ.*, 187, 1–10. DOI: 10.1061/41021(335)1.
- de Souza, M.J., da Silva, M.G. & Vieira, M.G.A. (2020): Influence of plasticity index on the performance of clay liners. *Geotech. Geol. Eng.*, 38, 543–552. DOI: 10.1007/s10706-019-00947-6.

Lignin-sepiolite adsorbent foams prepared from black liquor for removal of emerging pollutants

Pollyana Trigueiro (1*), Brenda Azharel Jiménez-López (2), Raquel Martín-Sampedro (3), Roberto Leyva-Ramos (2), Margarita Darder (1), Pilar Aranda (1)

(1) Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), CSIC, Madrid 28049, Spain

(2) Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí 78260, Mexico

(3) Instituto de Ciencias Forestales (ICIFOR-INIA), CSIC, Madrid 28040, Spain

* corresponding author: pollyanatrigueiro@gmail.com

Key Words: Kraft lignin, Pulping black liquor, Sepiolite, Highly porous foams, Crosslinking, Adsorption capacity.

INTRODUCTION

The search for more biocompatible materials has intensified due to environmental demands. Biopolymer-based materials are notable for their biodegradability, biocompatibility, renewability, non-toxicity, and ability to undergo chemical modification (Alcántara et al., 2014). Among biopolymers, lignin is the most abundant phenolic biopolymer on Earth and plays a vital role in reinforcing the cell walls of lignocellulosic biomass (Jiménez-López et al., 2024). Historically regarded as a waste product in the papermaking industry, the black liquor (BL) containing lignin has gained significant attention as a valuable renewable raw material, with potential applications in the production of biofuels, bioplastics, and high-value-added chemicals. This waste can be profited to develop bionanocomposite foams by combining directly BL with the fibrous clay sepiolite (Sep) (Jiménez-López et al., 2024). In the present study, we compare several crosslinking agents to improve the foams stability and resistance in water, studying also the addition of the polysaccharide locust bean gum (LBG). The foams were evaluated as adsorbents for the removal of emerging pollutants.

METHODOLOGY

BL/Sep foams were initially prepared by mixing appropriate amounts of Sep (Pangel S9 supplied by Tolsa SA) with 10 mL of BL solution to achieve 4, 7, 14, and 20 wt% concentrations under sonication (Sonics Vibra-Cell ultrasound device). Epichlorohydrin and cremophor (Sigma-Aldrich) were added to final concentrations of 15% and 8% w/v, respectively, while stirring. After 30 minutes, the suspension was poured into steel molds and placed in an oven at 50 °C for 3 days. As a more ecofriendly alternative, BL/Sep foams were prepared by incorporation of the polysaccharide locust bean gum (LBG) (Sigma-Aldrich), by mixing 1 g of LBG, 0.5 g of BL, and 0.5 g of Sep. Crosslinking agents (FeCl₃, ZnCl₂ and citric acid) were added at a ratio of 1:0.5 with respect to the weight of LBG. The mixture was stirred by dispersion in an Ultra Turrax high-shear disperser for other 10 minutes. The resulting gels were poured into plastic molds and frozen. Subsequently, the materials were lyophilized for 72 hours. The foams capacity to adsorb acetaminophen (ACT), as a model emerging pollutant, was determined using an initial ACT concentration of 500 mg/L, at pH = 3 and ionic strength of 0.01 N, and a known mass of foam (25-50 mg). After adsorption, the equilibrium concentration was quantified by means of UV-vis spectrophotometry.

RESULTS

Foams made from black liquor and sepiolite were synthesized using emulsion templating or freeze-drying techniques (Fig. 1). In the former method, we made use of a traditional crosslinker, epichlorohydrin, together with the emulsifier cremophor obtaining foams characterized by a closed-cell structure and a heterogeneous morphology, showing macropores with an average pore diameter ranging from 6 to 300 µm, and porosity from 55% to 98%. The incorporation of BL resulted in an improvement of the mechanical properties. Considering that crosslinkers such as epichlorohydrin are known to produce cytotoxic effects (Petitjean et al., 2020), we proposed an alternative methodology based on the incorporation of the polysaccharide LBG together with citric acid, FeCl₃, and ZnCl₂ as crosslinkers, aiming at making it more environmentally friendly. LBG is a natural polysaccharide formed by a main mannose chain with galactose side branches, which has significant industrial and environmental value because it

combines biocompatibility, sustainability, and functional versatility and can be crosslinked, either physically or chemically, to produce versatile matrices suitable for various applications. The use of citric acid, a green crosslinking agent, together with the ionic crosslinkers iron chloride and zinc chloride allowed the development of resistant foams by the formation of bridges between polysaccharides, lignin, and sepiolite, enhancing stability, rigidity, and diffusion resistance in the resulting material (Montazeri and Norouzbeigi, 2024). The porosity was created by ice-templating followed by freeze-drying, producing nanostructured materials with low density and high porosity that show high adsorption capacity.

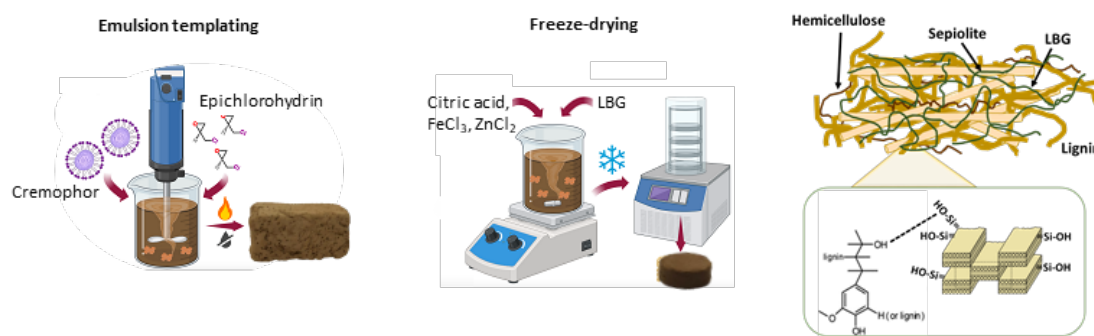


Fig. 1. Methods used to prepare BL/sep foams, and proposed interaction between Sep and lignin.

The polymeric chains of these foams contain functional groups such as hydroxyl, carboxyl, and phenolic groups, which prompted an investigation into their ability to adsorb pollutants. Specifically, the adsorption capacity of the bionanocomposite foams, BL/Sep and LBG/BL/Sep, was evaluated in aqueous solutions of the drug ACT. The BL/Sep bionanocomposites were able to adsorb from 0.07 to 0.16 mmol ACT/ g, where the maximum adsorption was observed for the material containing 7% of sepiolite. The LBG/BL/Sep foams were tested for their stability in water, showing high stability for those crosslinked with iron chloride, zinc chloride, and citric acid. The materials will now be evaluated for their sorption capacity for ACT for comparison to the BL/Sep foams.

CONCLUSIONS

This study introduces a simple and eco-friendly method for producing lignin-sepiolite foams suitable for large-scale manufacturing, based on the valorization of the industrial residue black liquor. The investigation of crosslinkers for biopolymers and lignin is vital for advancing sustainable technologies and developing new eco-friendly materials. Crosslinking enhances the properties of these natural compounds, improving their resistance and durability, which broadens their applications in biodegradable packaging, biomaterials, composites, and environmental adsorbents.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge funding received from the AEI and the EU (project PID2022-137889OB-I00) as well as the Severo Ochoa Centers of Excellence program for grant CEX2024-001445-S funded by MICIU/AEI /10.13039/50110001103. We also thank the Interdisciplinary Platforms for Sustainable Plastics towards a Circular Economy (SusPlast) and for Sustainability and Circular Economy (SosEcoCir) of the Spanish National Research Council (CSIC). P.T. acknowledges the National Council for Scientific and Technological Development (CONAcyT) (Grant 200494/2025-2).

REFERENCES

- Alcântara, A.C.S., Darder, M., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E., 2014. Polysaccharide–fibrous clay bionanocomposites. *Appl Clay Sci* **96**, 2–8. doi.org/10.1016/j.clay.2014.02.018.
- Jiménez-López, B.A., Martín-Sampedro, R., Leyva-Ramos, R., Darder, M., Aranda, P., 2024. Nanoarchitectonics of lignin-sepiolite bionanocomposite foams for application in environmental remediation. *Sustainable Chemistry for the Environment* **6**. doi.org/10.1016/j.scenv.2024.100096.
- Montazeri, M., Norouzbeigi, R., 2024. Fabrication and Characterization of Renewable Alginate-Lignin Aerogel for Efficient Oil Absorption. *J Polym Environ* **32**, 2937–2951. doi.org/10.1007/s10924-023-03121-4.
- Petitjean, M., Aussant, F., Vergara, A., Isasi, J.R., 2020. Solventless crosslinking of chitosan, xanthan, and locust bean gum networks functionalized with β -cyclodextrin. *Gels* **6**, 1–13. doi.org/10.3390/gels6040051.

Engineering biocidal quaternized poly(4-vinylpyridine-co-styrene)/montmorillonite composites for reclaimed water disinfection

Tomás Undabeytia (1*), Juan Vázquez (2), María del Carmen Florido (2), José Manuel Jiménez-Barrera (1).

(1) Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS-CSIC), 41012, Sevilla (Spain).

(2) Faculty of Chemistry, Seville University, 41012, Sevilla (Spain).

* corresponding author: undabeytia@irnase.csic.es

Palabras Clave: Composite, bactericida, filtración, aguas regeneradas. **Key Words:** Composite, bactericide, filtration, reclaimed waters.

INTRODUCTION

The increasing demand for water resources driven by agricultural, domestic, and recreational activities, combined with the accelerating effects of climate change in the Mediterranean region, is intensifying water stress and reducing the availability of freshwater for essential uses. This scenario underscores the urgent need to explore alternative water sources, among which reclaimed water stands out as a promising solution.

In this study, we propose the development of novel filtering materials with biocidal properties, designed to enhance water regeneration processes. These materials will be based on composites formed by the integration of clay minerals—specifically montmorillonite—with synthetic polymers functionalized with biocidal groups. The approach involves the derivatization and characterization of commercially available polymers through the incorporation of various functional groups with antimicrobial activity. The interaction between these functionalized polymers and the clay matrix will be investigated to assess the structural and functional compatibility of the composite. The final objective is to evaluate the potential application of these materials in filtration systems aimed at the removal of pathogenic microorganisms from reclaimed water.

MATERIALS AND METHODS

Montmorillonite clay (SWy-2, MMT) was obtained from the Source Clays Repository (The Clay Minerals Society, Columbia, MO, USA). Poly(4-vinylpyridine-co-styrene) (P4VP-co-ST) was used as the polymeric matrix and fully quaternized using methyl iodide and decyl iodide. Composite materials were prepared by melt blending the quaternized polymer with montmorillonite at polymer-to-clay weight ratios of 10% and 20%. The clay-polymer complexes were characterized by XRD, FTIR, SEM, TG-DTG and zeta potential analysis.

E. coli and *Streptococcus faecalis* strains were obtained from the Spanish Type Culture Collection (CECT, Valencia, Spain). LB medium, standard agar, KF agar, and Coliform agar were supplied by Merck (Darmstadt, Germany). LIVE/DEAD™ BacLight™ kits were purchased from Life Technologies. Toxicity tests involved 1 h incubation of 10⁶ CFU/mL bacterial suspensions with the composites, followed by centrifugation (1000 rpm, 10 min, 4 °C). Viable cells were quantified by spread-plating and CFU counting after 24 h incubation at 37 °C.

Column filtration tests were carried out using a 50:1 (w/w) mixture of quartz sand and either clay-polymer composites or granular activated carbon (GAC). Glass columns (21 cm × 2 cm) with a porous bottom plate were packed with 73.5 g of fine quartz sand and 1.5 g of the active material, forming a 13 cm filtration bed. The column pore volume was 12.9 mL, and flow was maintained at 1.3 m/h using a peristaltic pump. Two types of water were filtered: (i) bacterial suspensions of *E. coli* and *S. faecalis* from stock cultures, and (ii) secondary effluent from a WWTP, after sedimentation (secondary decanter) and sand filtration. Eluted bacteria were quantified by the spread plate method. Data were fitted to a model considering convection and adsorption, excluding mechanical and molecular dispersion.

RESULTS AND DISCUSSION

The PVP-decyl polymer showed greater antibacterial activity than the methylated version after 1 h of incubation, suggesting a faster action. However, no differences were observed after 24 h, indicating a kinetic effect. The composites appear to act bacteriostatically rather than bactericidally. To clarify this, surface-attached cells were recovered following Lavergne et al. (2014) and analyzed by flow cytometry using SYTO 9 and propidium iodide. Cells from PVP-CH₃ composites were mostly dead, while those from PVP-decyl remained viable. Therefore, PVP-co-ST CH₃ 20% composites were selected for filtration tests (Fig. 1).

Table 1. Bactericidal effect of polymer solutions after 1 and 24 hours of incubation, expressed as the percentage of viable cells in the supernatant. Initial concentrations of *E. coli* and *S. faecalis* were 10^6 CFU/mL.¹

Polymer	<i>E. coli</i>		<i>S. faecalis</i>	
	1 h	24 h	1 h	24 h
P4VP-co-ST-CH ₃ -10%	34.87a	0b	34.03a	0.74b
P4VP-co-ST-CH ₃ -20%	34.55a	0b	30.17a	2.53b
P4VP-co-ST-DEC-10%	0b	0b	0b	0b
P4VP-co-ST-DEC-20%	0b	0b	0b	0b

1. Means followed by the same letter are not significantly different.

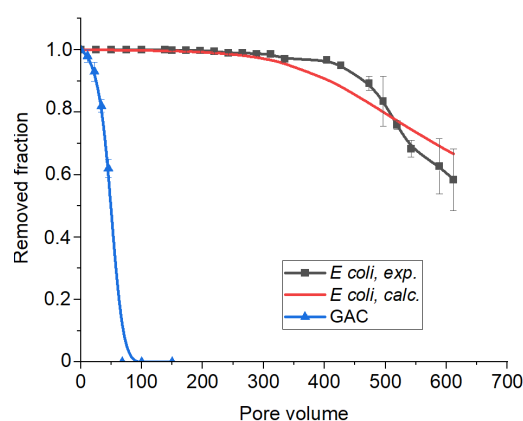


Fig 1. Removal of *E. coli* by filtration through columns containing GAC or polymer–clay composites, and corresponding model fitting. Initial concentration of *E. coli* was 7.98×10^6 CFU/mL.

Filtration using GAC columns showed poor bacterial removal compared to the polymer–clay composites, with similar results for *S. faecalis* (not shown). Model fitting parameters allowed prediction of bacterial breakthrough under different conditions. The model's validity was confirmed using wastewater from a WWTP (Table 2).

Table 2. Experimental and theoretical values of the removed fraction of bacteria after several filtration volumes. The initial concentrations of *E. coli*, total coliforms and streptococci were 2.3×10^5 CFU/100 mL, 5.60×10^5 CFU/100 mL and 4.70×10^5 CFU/100 mL, respectively.¹

Pore volume	<i>E. coli</i>	Experimental values		Theoretical values	
		Total coliforms	Streptococci	Total coliforms	Streptococci
92	100	100	100	99.43	100
508	92.17	93.57	95.7	94.86	99.73
600	90.26	93.11	94.81	93.19	99.55

1. Experimental errors in the measurements were ± 0.4 .

REFERENCES

Lavergne, C., Beaugiard, L., Dupuy, C., Courties, C., Agogu , H. (2014): An efficient and rapid method for the enumeration of heterotrophic prokaryotes in coastal sediments by flow cytometry. J. Microbiol. Methods, **105**, 21-38. DOI: 10.1016/j.jmimet.2014.07.002

Anticlogging photocatalytic 2D composite membrane based on vermiculite and anatase nanoparticles

Krittchai Focus Vejchakul (1,2*), Makoto Ogawa (2), Pilar Aranda (1), Javier Pérez-Carvajal (1)

(1) Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco, E-28049 Madrid, Spain

(2) School of Energy Science and Engineering, Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology (VISTEC), 555 Moo 1 Payupnai, Wangchan, Rayong 21210, Thailand

corresponding author: Krittchai.v_s20@vistec.ac.th

Palabras Clave: Separación por membrana, Nanomateriales 2D, Vermiculita, Nanopartículas de anatasa. **Keywords:** Membrane separation, 2D Nanomaterials, Vermiculite, Anatase nanoparticles

INTRODUCTION

Clay-based membranes represent a promising material for water treatment due to the natural abundance and low cost of clay. However, membrane fouling is inevitable during operation, leading to decreased performance. When contaminant particles or molecules deposit within the membrane pores, these become partially blocked or fully clogged. Photocatalysis offers a potential solution by degrading organic contaminants into carbon dioxide, water, or other non-toxic compounds.(Olorunnisola *et al.*, 2025; Ding *et al.*, 2017) In this study, we propose mitigating membrane fouling through the incorporation of a photocatalyst into a clay-based membrane.

Among the available membrane fabrication methods, vacuum filtration was selected as a common and efficient approach.(Kang *et al.*, 2025) Layer packing and film thickness were controlled by adjusting particle concentration and dispersibility.(Liu *et al.*, 2020) Additionally, an asymmetric composite membrane structure was fabricated through vacuum filtration to optimize performance. Nanofiltration membranes with anticlogging properties were prepared using vermiculite and anatase/vermiculite heterostructures.

MATERIALS AND METHODS

Vermiculite ($\text{Mg, Fe}^{2+}, \text{Al})_3(\text{Al, Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$; CEC ~ 150 meq/100 g, obtained from Benahavis (Málaga, Spain), was purified and then delaminated through intercalation with cetyltrimethylammonium ions (CTAB, Sigma-Aldrich), reported procedure from Letaief *et al.* (2006) To introduce photocatalytic activity, titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles were incorporated into the vermiculite via intercalation and polycondensation of titanium isopropoxide (TTIP, Tokyo Chemical Industry), followed by thermal treatment to crystallize anatase and remove CTAB.

RESULTS AND DISCUSSION

Initial attempts to fabricate a homogeneous membrane from the vermiculite–anatase heterostructure were unsuccessful. To address this, a bilayer membrane was constructed: a vermiculite film as the bottom layer of a two-dimensional vermiculite membrane with a thickness of $2.8 \mu\text{m}$ and a vermiculite–anatase heterostructure as the top layer. The resulting bilayer membrane had a thickness of $5.8 \mu\text{m}$.

The separation performance was evaluated using a methylene blue solution, comparing the vermiculite membrane, the bilayer membrane and a bare polycarbonate membrane. The bilayer membrane exhibited a rejection ratio of 98% before clogging. Furthermore, it could be regenerated by UV irradiation without removing it from the filtration setup, obtaining a rejection ratio of 95% in a second run, unlike the pure vermiculite membrane, which gets damaged during the regeneration process after clogging. The comparison of separation performance and membrane appearance after filtration is shown in Fig.1.

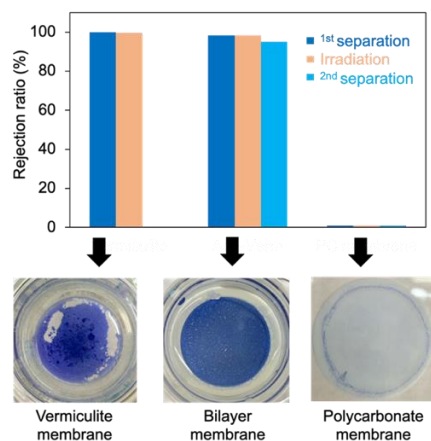


Fig. 1 Comparison of separation performance from Vermiculite membrane, Anatase-Vermiculite membrane, and the bare polycarbonate membrane. The rejection ratio was derived from the concentration of the eluted sample after separation.

CONCLUSIONS

Photocatalytic composite membranes were prepared from vermiculite and anatase nanoparticles through the vacuum filtration method. A hybrid heterostructure of vermiculite and anatase was prepared from delamination of vermiculite, then incorporation of titanium isopropoxide into vermiculite, and thermal treatment. A bilayer membrane (a thickness of 5.8 μm) was constructed by a vermiculite film as the bottom layer of a two-dimensional vermiculite membrane (thickness of 2.8 μm) and a vermiculite–anatase heterostructure as the top layer. The bilayer has anticlogging properties to regenerate the membrane using UV irradiation, while the vermiculite membrane was damaged during the regeneration process by UV irradiation.

ACKNOWLEDGMENTS

Authors thank financial support to the MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (Spain) and “ERDF A way of making Europe” (EU) through the project PID2022-137889OB-I00. Thanks also to the Severo Ochoa Centres of Excellence program through Grant CEX2024-001445-S (MCIN/AEI/10.13039/501100011033, Spain).

K.F.V acknowledges Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology (VISTEC), Thailand, for the scholarship to his Ph.D. study and J.P.-C. also acknowledges financial support from RYC2022-037460-I Ramon y Cajal contract, funded by AEI (MCIN/AEI/10.13039/501100011033)

REFERENCES

- Olorunnisola, C. G., Olorunnisola, D., Adesina, M. O., Alfred, M. O.; Egbedina, A. O., Oluokun, O. O. (2025): Clay-based photocatalytic membranes: low-cost alternative materials for water treatment. *Mater. Adv.* **6**, 4623-4645. DOI: 10.1021/acsenvironau.4c00088.
- Ding, L., Wei, Y., Wang, Y., Chen, H., Caro, J. (2017): A Two-Dimensional Lamellar Membrane: MXene Nanosheet Stacks. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **56**, 1825-1829. DOI: 10.1002/anie.201609306
- Kang, J., Kwon, O., Kim, J. P., Kim, J. Y., Kim, J., Cho, Y., Kim, D. W. (2025): Graphene Membrane for Water-Related Environmental Application: A Comprehensive Review and Perspectives. *ACS Environ. Au* **5**, 35-60. DOI: 10.1021/acsenvironau.4c00088.
- Tian, M., Wang, L., Wang, J., Zheng, S., Wang, F., Shao, N., Wang, L. (2022): A Two-Dimensional Lamellar Vermiculite Membrane for Precise Molecular Separation and Ion Sieving. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **10**, 1137-1148. DOI: 10.1021/acssuschemeng.1c05951.
- Letaïef, S., Martín-Luengo, M. A., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E. (2006): A Colloidal Route for Delamination of Layered Solids: Novel Porous-Clay Nanocomposites. *Adv. Funct. Mater.* **16**, 401-409. DOI: 10.1002/adfm.200500190.
- Liu, P., Hou, J., Zhang, Y., Li, L., Lu, X., Tang, Z. (2020): Two-dimensional material membranes for critical separations. *Inorg. Chem. Front.* **7**, 2560-2581. DOI: 10.1039/D0QI00307G

Características físico-químicas de bentonitas utilizadas como barrera en almacenamientos de residuos radiactivos

María Victoria Villar (1*), Ana María Melón (1), Natalia Gimeno (1), Vanesa Gutiérrez (1), Guillermo García (1), Natalia Brea (1)

(1) Departamento de Medioambiente. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), 28040, Madrid (España)

* corresponding author: mv.villar@ciemat.es

Palabras Clave: Barrera de bentonita, Superficie específica, CEC. **Key Words:** Bentonite barrier, Specific surface area, CEC.

INTRODUCCIÓN

El almacenamiento geológico de residuos radiactivos incluye el uso de bentonita compactada como una de las barreras de ingeniería. Desde los años 70 numerosos estudios se han dedicado a la caracterización de bentonitas de diferente origen para este uso, así como al análisis de su comportamiento en condiciones representativas de las de un almacenamiento. Dada la inminente construcción de estas instalaciones en algunos países y el volumen de material que se empleará, se hace necesario identificar propiedades que sean buenos indicadores del comportamiento del material y a la vez fáciles y rápidas de determinar. Este trabajo es una primera aproximación a esta búsqueda, y explora, para varias bentonitas, la relación entre diferentes propiedades físico-químicas tradicionalmente relacionadas con el potencial de hinchamiento y retención.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las bentonitas utilizadas y su procedencia se recogen en la Tabla 1, en la que se incluyen los cationes intercambiables y la capacidad de cambio catiónico (CEC). Para la determinación de los cationes se ha utilizado Cs como catión intercambiable a partir de una disolución 0.5 M CsNO₃ a pH 8.2, y la CEC se ha calculado espectrofotométricamente a partir de los valores de absorbancia a 578 nm de las soluciones obtenidas utilizando una solución 0.01 de [Cu(trien)]²⁺.

Tabla 1. Humedad higroscópica (*w*), cationes intercambiables y CEC (meq/100 g) y superficie específica externa (S.E.) de varias bentonitas

Referencia	<i>w</i> (%)	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	CEC	S.E. (m ² /g)
FEDEX (España)	13.5	28	3.3	33	33	98	55
Ibico (Grecia)	12.7	20	2.0	12	24	65	45
MX-80 (EEUU)	8.7	56	2.2	6	21	80	26
MX-80 pellets	6.0	62	1.6	7	17	78	31
Bara-Kade (India)	8.0	56	2.7	4	21	82	31

La superficie específica externa recogida en la Tabla 1 se ha determinado mediante adsorción de nitrógeno aplicando el método BET para su cálculo. La superficie específica total se ha determinado por adsorción de azul de metileno y por el método de la higroscopicidad a humedades relativas de 0.75 y 0.42.

RESULTADOS

La Fig. 1 muestra resultados de superficie específica total obtenida para algunas de las muestras con el método del azul de metileno (izquierda) y el de la higroscopicidad (derecha). Se observa que los valores obtenidos con ambos métodos no son los mismos, siendo en general los valores con el azul de metileno más bajos, excepto para la bentonita FEDEX. Con

el azul de metileno los valores más bajos se obtienen para la bentonita Ibeco, para la que sin embargo se obtienen valores similares a las otras bentonitas con el método de la higroscopicidad. Como era de esperar, todos los valores de superficie específica total son mayores que los de superficie específica externa obtenidos mediante adsorción de nitrógeno, puesto que éste no penetra la interlámina de la esmectita. Un análisis de correlación preliminar entre todos los parámetros considerados (los incluidos en la Tabla 1 más los valores de superficie específica total obtenidos con diferentes métodos), muestra que la superficie específica total, determinada con cualquier método, está positivamente correlacionada con la CEC, mientras que sólo la determinada con el método de la higroscopicidad está bien correlacionada con la superficie específica externa. Ha de recordarse que, mientras que el método del azul de metileno implica la dispersión previa de la muestra, en el método de la higroscopicidad la muestra en polvo sólo tiene acceso a agua en fase vapor, por lo que la separación de agregados es probablemente más dificultosa, lo que podría explicar su mejor correlación con la superficie específica externa, que está relacionada con la agregación y tamaño de partículas.

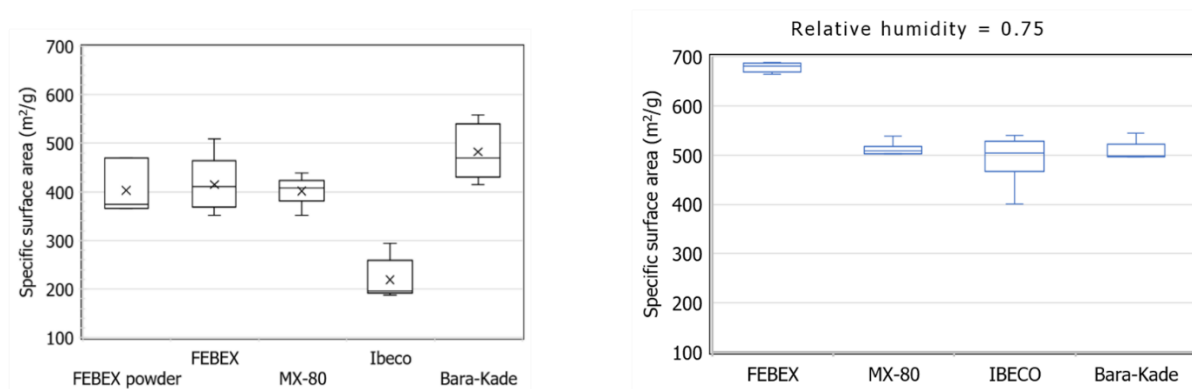


Fig 1. Superficie específica total de varias bentonitas determinadas mediante el método de azul de metileno (izquierda) y el de la higroscopicidad (derecha).

Otro parámetro que podría estar relacionado con los mencionados es el índice de hinchamiento determinado según el estándar ASTM D5890-19. De hecho, se ha observado una buena correlación entre este índice y la CEC en una serie de muestras de bentonita MX-80 expuestas a condiciones representativas de la barrera durante 12 años en un ensayo a gran escala en condiciones naturales, donde un calentador simula el contenedor de residuos y la barrera se hidrata con agua subterránea (Villar et al. 2025). Se prevé la determinación de este índice en el grupo de bentonitas de la Tabla 1 para continuar explorando las relaciones entre diferentes propiedades físico-químicas de estos materiales.

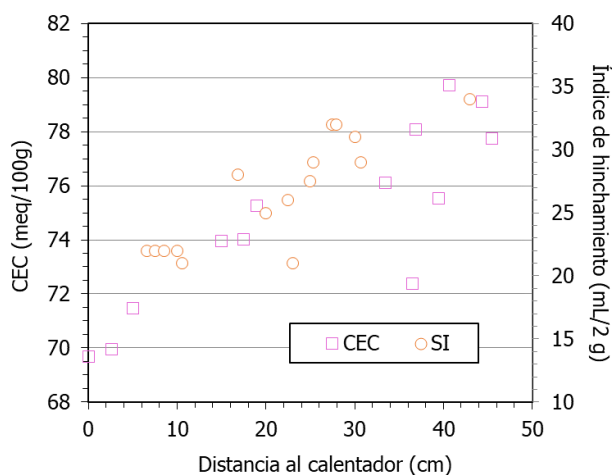


Fig. 2. CEC e índice de hinchamiento para una serie de muestras de una barrera de bentonita MX-80 tomadas tras 12 de años de operación

REFERENCIAS

- ASTM D5890-19. Standard Test Method for Swell Index of Clay Mineral Component of Geosynthetic Clay Liners.
- Villar, M.V., Gutiérrez, V., Melón, A.M. (2025). Muestreo y caracterización de pellets de bentonita sometidos a elevadas temperaturas. *Macla*, **28**, 236-237. ISSN 2659-9864.

Evolución hidro-mecánica de una barrera de bentonita de dos componentes para el almacenamiento de residuos radiactivos

M. Victoria Villar Galicia (1*), Guillermo García Herrera (1), Rubén J. Iglesias Martínez (1)

(1) Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), 28040, Madrid (España)

* corresponding author: mv.villar@ciemat.es

Palabras Clave: Barrera de bentonita, Densidad, Saturación. **Key Words:** Bentonite barrier, Density, Saturation.

INTRODUCCIÓN

Algunos conceptos de almacenamiento geológico profundo de residuos radiactivos consideran la instalación de barreras de bentonita alrededor de los contenedores de dichos residuos, constituidas por dos componentes: bloques altamente compactados, que proporcionan soporte mecánico al contenedor, y un material granular de relleno formado por pellets de bentonita que ocupan el resto de la galería (NAGRA, 2019). Aunque la barrera de bentonita presenta una tendencia natural hacia la homogeneización, diversas observaciones a largo plazo, tanto en ensayos a gran escala como en laboratorio, han evidenciado que puede persistir un cierto grado de heterogeneidad en la densidad y humedad de la barrera incluso tras alcanzar la saturación completa (Bernachy-Barbe et al. 2022). Para optimizar el diseño y la instalación de los componentes de la barrera resulta necesario considerar el efecto de dicha heterogeneidad sobre sus funciones de seguridad (permeabilidad, hinchamiento). Con el objetivo de comprender mejor el comportamiento e interacción de ambos elementos, se ha estudiado la evolución hidro-mecánica de un material de barrera de bentonita compuesto por una mezcla de pellets y polvo, y un bloque compactado, mediante dos ensayos de hidratación en laboratorio realizados a volumen constante.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los ensayos se realizaron utilizando un bloque de bentonita MX-80 y una mezcla de pellets y polvo de bentonita tipo Wyoming en una proporción en masa 70/30 (Fig. 1). Ambos componentes presentaban la misma densidad seca inicial (1.5 g/cm^3) y un contenido de agua similar (7–9%). El bloque se obtuvo mediante compactación del polvo.

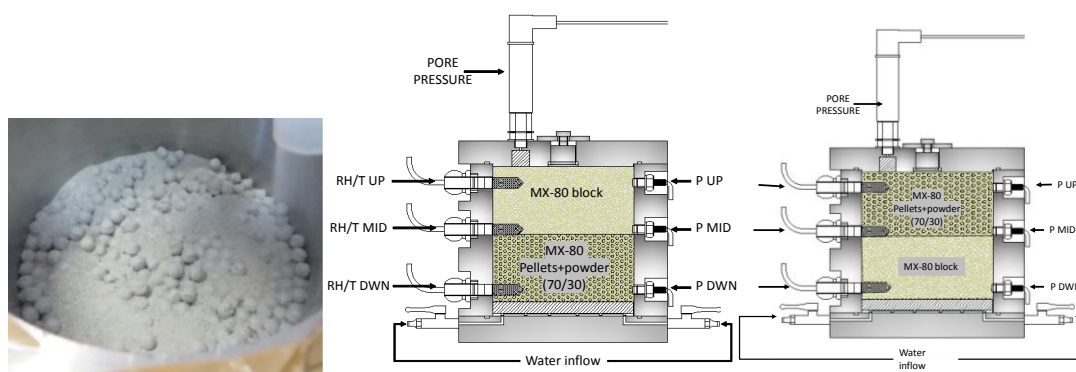


Fig. 1. Mezcla de pellets/polvo (izquierda), configuración de la celda CT31 (medio) y CT32 (derecha).

Los ensayos se llevaron a cabo en un dispositivo experimental compuesto por una celda cilíndrica de acero inoxidable ($15 \times 15 \text{ cm}$), el sistema de hidratación y los sistemas de control y adquisición de datos. En el ensayo CT31, el bloque compactado de bentonita se situó en la parte superior de la celda y la mezcla de pellets/polvo en la parte inferior, mientras que en el ensayo CT32 se dispusieron en sentido inverso (Fig. 1). La celda estaba instrumentada con sensores de humedad relativa y temperatura (RH/T), sensores de presión radial y un sensor de presión de poro en la parte superior. La muestra se hidrató con agua desionizada inyectada a una presión constante de 0.014 MPa a través de una piedra porosa situada en la base de la celda.

RESULTADOS

Dada la mayor permeabilidad inicial de la mezcla pellets/polvo, debida a la menor densidad de los canales formados por el polvo que rodea los pellets, la entrada de agua se produjo a un mayor ritmo en la celda CT31. Aunque en ambas celdas el patrón de incremento de humedad relativa fue el mismo, la humedad relativa a una distancia determinada de la superficie de hidratación alcanzó el 100% antes en la celda CT31. La toma de agua máxima se alcanzó, en ambos casos, sobre los 600 días. Las presiones radiales y la presión de poro en la parte superior no se estabilizaron completamente hasta después de haberse alcanzado la saturación total (600-700 días).

Las celdas se desmontaron tras 922 y 844 días de ensayo (CT31 y CT32, respectivamente). Se extrajo la columna de bentonita del interior de la celda (constituida por los dos componentes, bloque y mezcla pellets/polvo) y se muestreó por secciones horizontales para las diferentes determinaciones post mórtem. Las columnas presentaban un aspecto homogéneo, de color oscuro, indicativo del alto grado de saturación final. No se apreciaban los pellets individualmente y la separación entre la zona de pellets/polvo y bloque no se identificaba claramente (Fig. 2, izq.). En ambos ensayos, los valores de humedad y densidad seca en los 3 cm próximos a la hidratación fueron muy similares (Fig. 2). La parte superior de las celdas presenta una diferencia notable en ambos parámetros, siendo mayor la densidad seca y menor la humedad en la celda CT32 (mezcla) que en la celda CT31 (bloque), quizá debido a la mayor duración de esta última y su cinética más rápida.

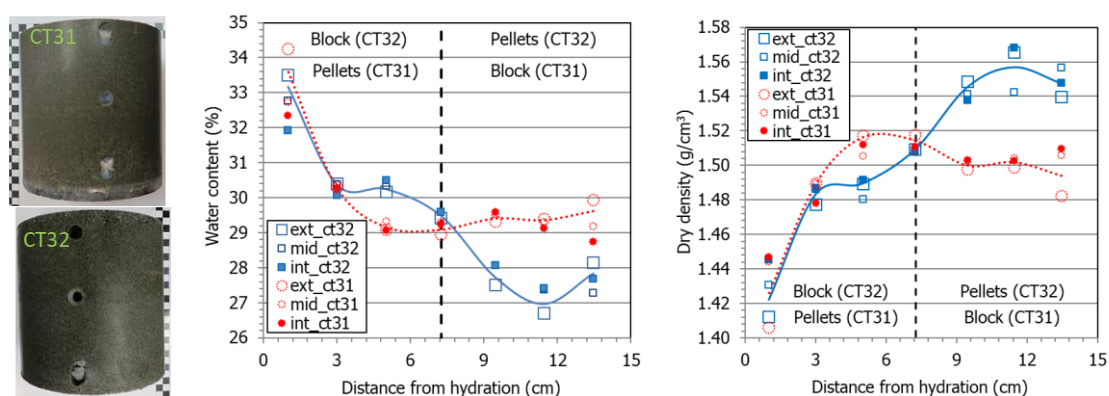


Fig. 2. Aspecto final de los bloques y humedad y densidad seca final medidas en las muestras extraídas (ext: a 6.1 cm del eje; mid: a 3.4 cm del eje; int: en el eje).

CONCLUSIONES

La hidratación a través de la mezcla fue, inicialmente, más rápida que a través del bloque, dada la elevada macroporosidad de la mezcla, con el polvo actuando como una vía preferente debido a su baja densidad. En ambos casos se alcanzó la saturación total y la estabilización de presiones radiales y presión de poro.

A pesar de que la densidad seca y el contenido en agua iniciales eran muy similares en la parte de los pellets y en la del bloque, tras la saturación y estabilización persistieron inhomogeneidades debidas al proceso de hidratación, caracterizadas por una mayor humedad y una menor densidad en las zonas más próximas a la superficie de hidratación. Los gradientes de humedad y densidad seca no se vieron afectados por el límite entre la zona de pellets y el bloque, que aparece tras la saturación perfectamente sellado.

REFERENCIAS

- NAGRA (2019). Implementation of the Full-scale Emplacement Experiment at Mont Terri: Design, Construction and preliminary results. NAGRA Technical Report NTB 15-02.
- Bernachy-Barbe, F., Bosch, J.A., Campos, G., Carbonell, B., Daniels, K.A., Ferrari, A., Graham, C., Guillot, W., Gutiérrez-Álvarez, C., Harrington, J.F., Iglesias, R.J., Kataja, M., Kröhn, K.P., Kröhn, M., Mašín, D., Najser, J., Pingel, J.L., Real, E., Schäfer, T., Svodoba, J., Sun, H., Tanttu, J., Villar, M.V., Wiczorek, K. (2022). Experimental work on bentonite evolution in the frame of BEACON – final report of WP4. BEACON Deliverable D4.3. European Commission. <https://www.beacon-h2020.eu/deliverables/>