



SOCIEDAD ESPAÑOLA DE ARCILLAS

XXVIII REUNIÓN CIENTÍFICA

Granada, 30 junio – 2 julio 2026

LIBRO DE RESÚMENES

Junta Directiva

<i>Presidente:</i>	Jaime Cuevas Rodríguez
<i>Vicepresidente:</i>	Pilar Aranda Gallego
<i>Secretaria:</i>	Ana Isabel Ruíz García
<i>Presidente Anterior:</i>	Fernando Nieto García
<i>Tesorero:</i>	F. Javier Huertas Puerta
<i>Vocales:</i>	Elisa Laita Florián
	María Victoria Villar Galicia
	José Manuel Moreno Maroto
	Adrián Lorenzo Hernández
	Mercedes Suárez Barrios
	Javier García Rivas
	Blanca Bauluz Lázaro
	Tomás Undabeytia López
	Manuel Pozo Rodríguez

PRESENTACIÓN

La vitalidad de una sociedad científica se refleja en la regularidad de sus actividades y en la participación de sus socios. Bajo este criterio, la Sociedad Española de Arcillas (SEA), fundada a principios de la década de 1970, goza de un estado de salud excepcional.

La SEA destaca por su notable número de miembros y su fuerte liderazgo internacional. Esto se evidencia en su influencia dentro de la Asociación Internacional para el Estudio de las Arcillas (AIPEA), cuyos actuales presidente y tesorero son miembros de la SEA. Asimismo, la Sociedad organiza destacados congresos internacionales (como la primera edición de la nueva serie de congresos "CLAY", que tendrá lugar en Madrid en 2027) y cuenta con una nutrida representación de socios en los comités editoriales de las principales revistas del sector.

La XXVIII Reunión Científica de la SEA, que se celebra en Granada, es un claro ejemplo de este dinamismo, congregando a casi sesenta asistentes (siendo estudiantes el 30%) y 45 comunicaciones. Se impartirán, además, 2 conferencias.

Nuestros miembros han demostrado una gran capacidad para responder a los desafíos científicos actuales, aportando valor añadido a las arcillas para nuevas aplicaciones, investigando estos materiales en entornos extraterrestres y evaluando yacimientos de minerales críticos y estratégicos, entre otros.

Os damos la más cordial bienvenida al Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT), sede oficial tanto de la SEA como de la AIPEA, y expresamos nuestro mayor agradecimiento a su equipo directivo por el apoyo brindado en la organización de este evento.

Armillá (Granada). Junio 2026

F. Javier Huertas y Alberto López Galindo

Exposición de minerales críticos y estratégicos en el IACT

Con motivo de su 40º aniversario, el Instituto Andalúz de Ciencias de la Tierra ha preparado una vitrina conmemorativa sobre minerales estratégicos y críticos. Esta exposición destaca los materiales esenciales para la economía europea y el desarrollo tecnológico, cruciales para la transición ecológica y digital, frente a los actuales desafíos de abastecimiento global.

El montaje divulgativo incluye una selección representativa de estos recursos, subrayando su importancia estratégica bajo los siguientes ejes:

- *Soberanía tecnológica:* Son insumos imprescindibles para sectores de vanguardia como la electrónica de consumo, la economía verde, la industria aeroespacial y la defensa.
- *Evolución del mercado:* Estos materiales presentan una previsión de crecimiento exponencial en su demanda, sumada a procesos de extracción y refinado de alta complejidad técnica.
- *Vulnerabilidad logística:* Su disponibilidad futura en la Unión Europea enfrenta riesgos operativos derivados de una alta dependencia de las importaciones y la concentración de las cadenas de suministro en un número limitado de mercados internacionales.

En este contexto, los minerales de la arcilla y otros filosilicatos, aunque no integran formalmente las listas oficiales de la Unión Europea, se erigen como recursos estratégicos de primer orden. Sus extraordinarias propiedades fisicoquímicas (tales como su morfología, su elevada área superficial y su capacidad de intercambio catiónico) los convierten en materiales insustituibles y transversales. Su versatilidad abarca múltiples sectores, entre otros:

- *Transición ecológica e industria avanzada:* Actúan como aditivos reológicos y nanocompuestos clave para la industria moderna, el desarrollo de plásticos de última generación y la perforación de pozos geotérmicos y petroleros.
- *Medioambiente y agricultura:* Son fundamentales para la descontaminación y el tratamiento de aguas, el sellado e impermeabilización de vertederos, la absorción de derrames químicos y la vehiculización segura de pesticidas y fertilizantes.
- *Farmacia, cosmética y tecnología:* Resultan imprescindibles en la fabricación de cerámicas técnicas, la purificación de aceites, la formulación de cosméticos y como excipientes y protectores gástricos en el sector farmacéutico.

España está posicionada como el principal productor europeo de arcillas especiales. Esta circunstancia resulta estratégica para la Unión Europea, ya que garantiza el abastecimiento, fortalece la autonomía industrial y reduce de manera significativa la dependencia de las importaciones procedentes de Asia y América.



INDICE

NANOMINERALOGÍA: ¿LA NUEVA FRONTERA EN LA EXPLORACIÓN DE METALES CRÍTICOS Y ESTRATÉGICOS? <i>González-Jiménez, J.M.</i>	9
LOS DEPÓSITOS DE ELEMENTOS DE LAS TIERRAS RARAS Y EL PAPEL DE LAS ARCILLAS. <i>Villanova-De-Benavent, C.</i>	11
FORMACIÓN DE CLORITA EN CALCO-ESQUISTOS LIGADA A LA CIRCULACIÓN DE FLUIDOS PROMOVIDA POR LA ACTIVIDAD DE LA FALLA DE PADUL (CORDILLERA BÉTICA). <i>Abad, I., Reolid, M., Jiménez-Millán, J., Nieto, F.</i>	13
ESTABILIZACIÓN TÉRMICA Y MECANISMOS DE INTERACCIÓN EN SISTEMAS HÍBRIDOS DE Cordia globosa CON FILOSILICATOS. <i>Barbosa, A., Faria, D., Araujo, R., Rocha, S., Viseras, C., Cerezo, P., Barbosa, R.</i>	15
DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE EMULSIONES «SURFACTANT-FREE» ESTABILIZADAS CON BENTONITA PARA APLICACIÓN CUTÁNEA. <i>Bonafe', S., Mascherucci, A., Imbriano, A., Pagano, C., De Melo Barbosa, R., García, F., Sánchez-Espejo, R., Sardella, R., Pericoli, L., Viseras, C.</i>	17
CONTACTOS REACTIVOS A LARGO PLAZO EN BARRERAS DE ARCILLA COLOIDALES: CASOS QUE INVOLUCRAN MATERIALES DE HIERRO. <i>Cuevas, J., Fernández, R., Ruiz, A. Martín, P.L., Villar, M.V., Torres, E., Turrero, M.J.</i>	19
BIO-BASED ADSORBENT FOAMS FROM SEPIOLITE AND LIGNIN FOR ENVIRONMENTAL APPLICATIONS. <i>Trigueiro, P., Aranda, P., Darder, M.</i>	21
MECANISMOS DE TRANSFORMACIÓN DE MINERALES DE LA ARCILLA Y PRECIPITACIÓN DE MAGNESITA EN LOS REGISTROS SEDIMENTARIOS DE PLAYA-LAKES HIPERSALINOS. <i>Del Buey, P., Nieto, F., Sánchez-Navas, A., Bauluz, B., Sánchez-Román, M.</i>	23
SEPIOLITE AS ADDITIVE TO ENHANCE THE PERFORMANCE OF CROSS-LINKED POLY (VINYL ALCOHOL)/SULFOSUCCINIC ACID MEMBRANES FOR DIRECT-METHANOL FUEL CELL APPLICATIONS. <i>Dridi, A., Ocon, P., Gonzalez, D.H., Chtourou, R., Charradi, K., Aranda, P.</i>	25
CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS DEL NEÓGENO Y EL PALEÓGENO EN PAÍSES BAJOS. <i>Estrada Pérez L.V., Fernández Díaz A.M., Nieto Chacón P., De Jong, T., Toshniwal, V., Dieudonne A.C.</i>	27
BONDING ON INTERLAYER SPACE OF PYROPHYLLITE AND TALC TO 9 GPA: A QUANTUM CHEMICAL PERSPECTIVE. <i>Vidal-Daza, I., Sanchez-Navas, A., Sainz-Díaz, C.I., Hernández-Laguna, A.</i>	29
HYBRIDS PREPARED WITH MONTMORILLONITE AND SEPIOLITE LOADED WITH Gentiana Lutea EXTRACT. <i>Gentile, G., Mejri, S., Barbosa, R., Cerezo, P., Stefanucci, A., Mollica, A., Viseras, C.</i>	30
IDENTIFICATION OF MIXED-LAYERS DICKITE-KAOLINITE WITH HIGH-RESOLUTION X-RAY DIFFRACTION. <i>García-Vicente, A., García-Romero, E., Suárez, M.</i>	31
IMPRESIÓN 3D POR EXTRUSIÓN DIRECTA (DIRECT INK WRITING, DIW) DE BIONANOCOMPOSITES BASADOS EN SEPIOLITA PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS. <i>Martín-Morales, C., González-Alfaro, Y., Delgado-Pujol, E.J., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E.</i>	33
SISTEMAS HÍBRIDOS BIOPOLÍMEROS-ARCILLAS PARA LA LIBERACIÓN CONTROLADA DE ÓXIDO NÍTRICO PARA EL CONTROL DEL CRECIMIENTO BACTERIANO. <i>Guerrero, Joab D., Martín-Sampedro, Raquel; Ibarra, David; Eugenio, María E., Aranda, Pilar; Darder, Margarita</i>	35
DEL TÉRMINO “CLAY” A LOS MATERIALES ADAPTATIVOS: MINERALES DE LA ARCILLA, ANALOGÍAS FUNCIONALES Y MATERIALES PROGRAMABLES. <i>Ruiz-Hitzky, E.</i>	37

BENTONITAS DE LOS YACIMIENTOS LAGO PELLEGRINI Y AGUARÁ DE LA FORMACIÓN ALLEN, RÍO NEGRO, ARGENTINA: ANÁLISIS COMPARATIVO. <i>Hilgert, M., S., Giuliano, V., Pozo, M., Musso, T.B.</i>	39
ARCILLAS EN CUENCAS SALINAS. INFLUENCIA DE LA DISTRIBUCIÓN DE LA ASOCIACIÓN MINERAL EN EL COMPORTAMIENTO DE FALLAS: LA FALLA DE GALERA (SE DE ESPAÑA). <i>Jiménez-Millán, J., Basa, E.A., Torabi, A., Alaei, B., Jiménez Espinosa, R., García-Tortosa, F.,J.</i>	41
ANÁLISIS ISOTÓPICOS DE OXÍGENO EN MINERALES DE LA ARCILLA DE MUESTRAS POLIMINERÁLICAS MEDIANTE NANOSIMS. <i>Laita, E., Subirana, M.A., Schaumlöffel, D., Reolid, M., Abad, I., Nieto, F., Yuste, A., Bauluz, B.</i>	43
IDENTIFICACIÓN DE HIMs EN BENTONITAS. <i>Lorenzo, A., San Cipriano, A., Suárez, M., García-Romero, E.</i>	45
COMPOSICIONES NATURALES Y SIMULACIÓN ESTRUCTURAL TEÓRICA DE MICAS NH ₄ /K. HUECO DE MISCIBILIDAD ASIMÉTRICO CON MOSCOVITAS/ILLITAS. <i>Nieto, F., Escamilla-Roa, E., Timón, V., Pedrajas, J., Abad, M.M., Bauluz, B.</i>	47
INCORPORACIÓN DE ESTEVENSITA EN UN CEMENTO DE FOSFATO DE MAGNESIO Y POTASIO (MKPC) PARA APLICACIONES DE IMPRESIÓN 3D. <i>Padilla-Encinas, P., Cuevas, J., And Fernández, R.</i>	49
PROPIEDADES CERÁMICAS Y APLICACIONES DE LAS ARCILLAS DE ALHABIA (ALMERÍA). <i>Sánchez-Soto, P.J., Rat, E., Martínez-Martínez, S., Pérez-Villarejo, L., Sánchez-Garrido, J.A., Garzón E., García-Garzón, V., Peiró, F.</i>	51
ARCILLAS FILÍTICAS DEL SURESTE DE ESPAÑA: UNA VISIÓN GENERAL DE LA MEJORA DE SUS PROPIEDADES MEDIANTE ESTABILIZACIÓN QUÍMICA Y BIOCEMENTACIÓN. <i>Garzón E., Sánchez-Soto, P.J., Sánchez-Garrido, J.A.</i>	53
ESTUDIO TÉRMICO MEDIANTE ATD-TG Y DILATOMETRÍA DE UN CONJUNTO DE CAOLINES ESPAÑOLES CON INTERÉS CERÁMICO. <i>Sánchez-Soto, P.J., Martínez-Martínez, S., Pérez-Villarejo, L., Eliche-Quesada, D., Sánchez-Garrido, J.A., Garzón E., Jordán, M.M.</i>	55
CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DEL YACIMIENTO DE BENTONITA DE AGUARÁ (CUENCA DE NEUQUÉN, ARGENTINA). <i>Pozo, M., Musso, T.B., Hilgert, M.S.</i>	57
NANOARQUITECTURAS MULTIFUNCIONALES ORTOVANADATO-ESMECTITA Y SU APLICACIÓN EN LA FOTODEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO EN AGUAS. <i>Rapp, M., Isasi, J., Alcolea, M., Darder, M., Aranda, P.</i>	59
PHOTOTHERMO-CATALYTIC PERFORMANCE OF SEPIOLITE-BASED MATERIALS FOR AIR QUALITY IMPROVEMENT. <i>Dativo, G., Fiorenza, R., Calantropo, L., Scirè, S., Compagnini, G., Ruiz-Hitzky, E.</i>	61
POSIBLES INTERESTRATIFICACIONES ILLITA-CAOLINITA EN EL YACIMIENTO DE MADRIGUERA, SEGOVIA. <i>San-Cipriano, A., García-Rivas, J., Suárez, M., García-Romero, E.</i>	63
RESIDUOS ALUMINOSILICÁTICOS COMO PRECURSORES DE MATERIALES ZEOLITIZADOS PARA LA SORCIÓN DE COBRE(II). <i>Regadío, M., Valiente, M., Cotón, N., Alonso-Azcárate, J., Moreno-Maroto, J.M.</i>	65
SEPIOLITA EN MARTE: EVALUACIÓN DE EVIDENCIAS DE ARCILLAS FIBROSAS RICAS EN MG EN EL CRÁTER JEZERO. <i>Ruiz-Hitzky, E., Moreland, E.L., Suárez, M., García-Romero, E., Cuevas, J., Ruiz, A.I., Ruiz-García, C.</i>	67
POZZOLANIC ACTIVITY AS A COMPLEMENTARY INDICATOR OF THE ORIGIN AND SUITABILITY OF CLAY-RICH FINE CONSTRUCTION AND DEMOLITION WASTE AS RECYCLED AGGREGATE FOR MORTAR PRODUCTION. <i>Tijero-Martín, M., Silva, R.V., De Brito, J., Ruiz, A.I., Regadio, M.</i>	69

HYBRIDS PREPARED WITH MONTMORILLONITE AND SEPIOLITE LOADED WITH NIACINAMIDE FOR SYNERGISTIC ANTI-ACNE TREATMENT. <i>Toffoletti, M., Mejri, S., Cerezo, P., Casiraghi, A., Barbosa, R., Viseras, C.</i>	71
MODELING OF FILTRATION SYSTEMS WITH IMMOBILIZED ENZYMES FOR THE REMOVAL OF EMERGING CONTAMINANTS. <i>Undabeytia, T., Nir, S., Jiménez-Barrera, J.M.</i>	73
EFFECTO DE LA DESHIDRATACIÓN PROLONGADA EN LA MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LA BENTONITA. <i>Villar, M.V., Melón, A.M., García-Herrera, G., Gutiérrez-Rodrigo, V., Brea, N.</i>	75
EFFECTO DE LA ACTIVACIÓN DE MINERALES DE LA ARCILLA EN LA FERTILIDAD DE SUELOS DE SIERRA MORENA (JAÉN). <i>Barcos López, G., Yebra Rodríguez, A., Aranda Sanjuán, V., Jiménez Millán, J.</i>	77
PROTÓLISIS EN LAS CARAS DE PIROFILITA Y SU PAPEL EN LA DISOLUCIÓN ÁCIDA: ESTUDIO DFT. <i>Bentabol, M., Pérez del Valle, C., Hernández-Laguna, A., Huertas, F.J.</i>	79
ADSORPTION OF VOLATILE ESSENTIAL OILS ON MONTMORILLONITE SURFACES FOR DELIVERY SYSTEMS IN SKIN TREATMENTS. <i>Shamsa-Kanwal, Nathaly Valarezo, Alfonso Hernández-Laguna, Alberto López-Galindo, Fátima García-Villén, Cesar Viseras-Iborra, C., Ignacio Sainz-Díaz</i>	81
DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF THERMAL MUD FORMULATIONS BASED ON CLAYS AND SATURNIA MINERAL MEDICINAL WATER. <i>Metani, K., Minasso, R., Sánchez, R., Ruggeri, M., Sandri, G., Viseras, C.</i>	83
LINALOOL INTERCALATION INTO MONTMORILLONITE, CLOISITENA, CLAY MINERAL BY MOLECULAR MODELLING. <i>Asal Mehryari Leilami, Shamsa-Kanwal, César Viseras-Iborra, C. Ignacio Sainz-Díaz</i>	85
MOLECULAR MODELING OF GERANIOL INTERCALATION INTO CLOISITENA CLAY MINERAL. <i>Rojin Behesht Nejad, Shamsa-Kanwal, Cesar Viseras-Iborra, C. Ignacio Sainz-Díaz</i>	87
RECONSTRUCCIÓN DEL CAMBIO AMBIENTAL DURANTE LA CRISIS DE SALINIDAD DEL MESSINIENSE A PARTIR DE LAS ASOCIACIONES DE MINERALES DE ARCILLA. <i>Martínez-Ruiz, F., Jiménez-Espejo, F.J., Rodríguez-Tovar, F.J., Mortazavi, S.S., Villasante-Marcos, V., Sierro, F.J.</i>	89
CARACTERIZACIÓN DE MACAULAYITA MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN. HOMENAJE A JEFF WILSON. <i>Huertas, F.J., Martín-Torres, J., Rodger, J.</i>	91
DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE MUCÍLAGO DE CHÍA (<i>Salvia Hispanica</i> L.) REFORZADAS CON MONTMORILLONITA. <i>Faria, D.B., Moraes, M.A., Silva C.F., Malalasekera, W., Viseras, C., Barbosa, R.M</i>	93
FUNCIONALIDAD DE ARCILLAS LAMINARES EN TINTAS DE QUITOSANO/PVA PARA LA IMPRESIÓN 3D DE ANDAMIOS PARA LA CURACIÓN DE HERIDAS. <i>Zecca Laura, Valarezo Nathaly, García-Villén Fátima, Barbosa Raquel, Cerezo Pilar, Viseras César</i>	95
ESTUDIO DE LOS FILOSILICATOS DE LAS PIZARRAS URANINÍFERAS DE VILLAVIEJA. <i>García-Rivas, J., Santamaría, A., Martínez, E., García-Romero, E., Suárez, M.</i>	97
DEVELOPMENT OF INNOVATIVE LIP BALM FORMULATIONS BASED ON CLAY-GRAPE POMACE EXTRACT HYBRID MATERIALS. <i>Mejri, S., Gentile, G., Barbosa, R., Cerezo, P., Viseras, C.</i>	99

NANOMINERALOGÍA: ¿LA NUEVA FRONTERA EN LA EXPLORACIÓN DE METALES CRÍTICOS Y ESTRATÉGICOS?

GONZÁLEZ-JIMÉNEZ, J.M.¹

¹ Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT-CSIC). Av. de las Palmeras, 4, Armilla, 18100, jm.gonzalez.j@csic.es

Los depósitos minerales son volúmenes de roca que contienen metales en concentraciones y cantidades suficientes para su explotación económica. Su génesis puede entenderse como el resultado del alineamiento óptico de diversos factores geológicos comunes que operan a distintas escalas espaciales y temporales (Richard, 2013). Estos incluyen una fuente fértil en metales, procesos geodinámicos que promueven la movilización de elementos, una arquitectura litosférica que controla la circulación de fluidos y/o fundidos mineralizantes y condiciona la precipitación de los metales, así como procesos de preservación que permiten la conservación de la mineralización una vez formada (McCuaig y Hronsky, 2014). Sin embargo, los avances en nanociencia y en técnicas analíticas de ultra alta resolución han transformado esta visión clásica, permitiendo acceder un dominio crítico en la metalogénesis: la escala nanométrica. El uso de metodologías de nanoanálisis in situ —incluyendo microscopía electrónica de transmisión (HRTEM), tomografía por sonda atómica (APT), nanoSIMS y espectroscopías basadas en sincrotrón (XFM)— ha impulsado la consolidación de la nanometalogenia dentro de la nanogeociencia (González-Jiménez et al., 2024). Este campo de conocimiento tiene como objetivo identificar, caracterizar e integrar los procesos que operan a escala nanométrica dentro de marcos metalogenéticos tridimensionales y evolutivos (3D–4D), a escalas de distrito, corteza y litosfera, conectando procesos atómicos y nanoestructurales con la arquitectura geológica regional. Así, es ahora relativamente bien conocido que en numerosos sistemas mineralizantes formados bajo diversas condiciones fisicoquímicas en el manto superior y la corteza, una parte significativa de los metales de interés económico no se encuentra solo en fases cristalinas macroscópicas, sino organizada en forma de nanomateriales (González-Jiménez et al., 2025). Estos incluyen clústeres atómicos, nanopartículas minerales, nanominerales, así como nanofluidos y nanofundidos, documentados tanto en minerales metálicos —sulfuros y óxidos— como en minerales de ganga de origen magmático o hidrotermal, incluyendo olivino, piroxenos, anfíboles, cuarzo, calcedonia y sericita.

La presencia de estos nanomateriales, en muchos casos estructural y composicionalmente análogos a los sintetizados en entornos industriales, tiene implicaciones fundamentales. En primer lugar, su existencia sugiere que los procesos de transporte, partición, concentración y deposición de metales no pueden ser plenamente explicados mediante modelos clásicos basados exclusivamente en especies iónicas o fundidos homogéneos, sino que requieren incorporar mecanismos de transporte coloidal y procesos de cristalización no clásica, en los que agregados nanoestructurados actúan como unidades dinámicas de movilidad elemental y nucleación mineral (Schettino et al, 2023; Cano et al. 2023,2025). En este marco, los nanomateriales son una forma mucho más eficiente para aumentar la capacidad de magmas y fluidos hidrotermales para transportar metales, contribuyendo a episodios de enriquecimiento extremo generadores de zonas mineralizadas de alta ley (p.ej. mineralizaciones tipo bonanza). En segundo lugar, la identificación de nanomateriales

con características similares en las mineralizaciones económicas y sus rocas encajantes introduce una dimensión completamente nueva en la exploración mineral. Estas firmas nanoescalares pueden actuar como indicadores altamente sensibles, permitiendo anticipar la presencia de sistemas mineralizantes no aflorantes y deducir su estilo metalogenético. Esto abre la posibilidad de desarrollar estrategias de exploración más precisas, más eficientes y potencialmente más sostenibles, al reducir la dependencia de costosas campañas geofísica, de muestreo geoquímico o perforación. En tercer lugar, la caracterización detallada de poblaciones de nanomateriales enriquecidos en metales críticos y estratégicos también ofrece una vía prometedora para reevaluar la viabilidad económica de numerosos depósitos de baja ley. La distribución de los metales a escala submicroscópica y su organización en fases nanoestructuradas pueden ser determinantes en su recuperabilidad metalúrgica, abriendo nuevas oportunidades para ampliar el espectro de recursos explotables en un contexto de creciente demanda global de materias primas críticas.

En conjunto, estos avances desafían de manera directa los modelos convencionales que se han venido usando históricamente para explicar los depósitos minerales y abren nuevas perspectivas para comprender mejor su génesis. El estudio de procesos geológicos a nanoescala se perfila, por tanto, como una frontera transformadora dentro de la geología económica contemporánea, con implicaciones profundas tanto para la exploración mineral como para el desarrollo de estrategias más eficientes y sostenibles de gestión de recursos minerales críticos y estratégicos.

Una parte de los resultados presentados en esta comunicación ha sido obtenida gracias a la financiación del proyecto español NANOMET (PID2022-138768OB-I00), financiado por el MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y cofinanciado por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER), “Una manera de hacer Europa”, de la Unión Europea.

REFERENCIAS

- Cano, N., González-Jiménez, J. M., Camprubí, A., Morales-Casique, E., González-Partida, E., 2025. Transient non-soluble noble metal transport in hydrothermal ore systems. *Nature Communications*. <https://doi.org/10.1038/s41467-025-57740-7>.
- Cano, N., González-Jiménez, J. M., Domínguez-Carretero, D., González-Partida, E., Proenza, J. A., 2023. Nanomaterial accumulation in boiling brines enhances epithermal bonanzas. *Scientific Reports*, 13, 14985. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-41756-4>.
- González-Jiménez, J. M., Ferreira, A. R., González-Pérez, I., Schettino, E., Yesares, L., Marchesi, C., Gervilla, F., 2024. Nanometalogenia de metales críticos. XI Congreso Geológico de España, Ávila, España. *Geo-Temas*, 20, 710.
- McCuaig, T. C., Hronsky, J. M. A., 2014. The mineral system concept: The key to exploration targeting. *Society of Economic Geologists Special Publication*, 18, 153–176. DOI:10.1080/03717453.2017.1306274.
- Richard, S. M., 2013. Giant ore deposits formed by optimal alignments and combinations of geological processes. *Nature Geoscience*, 6, 911–916. DOI:10.1038/ngeo1920.
- Schettino, E., González-Jiménez, J. M., Marchesi, C., Palozza, F., Blanco-Quintero, I. F., Gervilla, F., Braga, R., Garrido, C. J., 2023. Mantle-to-crust transfer by nanomelts. *Communications Earth & Environment*. <https://doi.org/10.1038/s43247-023-00918-y>.

LOS DEPÓSITOS DE ELEMENTOS DE LAS TIERRAS RARAS Y EL PAPEL DE LAS ARCILLAS

VILLANOVA-DE-BENAVENT, C.¹

¹ Dept. Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Facultat de Ciències de la Terra, Universitat de Barcelona. C/ Martí i Franquès, s/n, Barcelona, 08028, cvillanovadb@ub.edu

Desde hace una década, la inminente transición energética y digital ha incrementado la demanda de las denominadas “materias primas críticas” o “estratégicas” a nivel mundial, especialmente la de los elementos de las tierras raras (ETR, del La al Lu: REE, más el Y: REY). Actualmente, éstos provienen principalmente de carbonatitas y rocas alcalinas (sobre todo las ligeras, LREE), y de los depósitos de adsorción de iones (IAD: *ion adsorption REE deposits*). La extracción y procesamiento de los ETR en ambos tipos de depósitos están altamente concentrados en China, por lo que la necesidad urgente de diversificar las fuentes primarias de ETR se ha convertido en una cuestión fundamental de autonomía estratégica y seguridad nacional. Los IAD son la principal fuente de ETR pesadas (HREE, incluyendo el Y) del mundo, y se caracterizan por: a) unas leyes de 140-6500 ppm REY (típicamente, ~800 ppm), b) métodos de procesamiento y extracción de la mena relativamente sencillos (no requiere trituración, mediante intercambio iónico con una solución acuosa diluida de sulfato de amonio a temperatura ambiente), y c) unos contenidos en U y Th bajos, comparados con otros depósitos de ETR (Sanematsu y Watanabe, 2016; Goodenough, et al., 2017).

Los ETR tienen valencia +3, excepto el Ce (+3, +4) y el Eu (+3, +2), y tienen un radio iónico grande (0.85-1.06 Å), parecido al del Ca²⁺, Na⁺ o Th⁴⁺, por lo que presentan números de coordinación elevados (no pueden entrar en las posiciones tetraédricas ni octaédricas). Existen más de 270 minerales con ETR como componente esencial, la mayoría silicatos, y también carbonatos, óxidos y fosfatos. Sin embargo, la mena de ETR en los IAD son arcillas (principalmente caolinita y halloysita), que adsorben los ETR en su superficie (Sanematsu y Watanabe, 2016).

Los minerales de las arcillas tienen una alta capacidad de adsorción por su tamaño de grano y su superficie específica. Sus propiedades superficiales dependen de su composición química, el tipo de átomos en su superficie (O y H), la carga y la presencia y tipo de cationes intercambiables. Las estructuras 1:1 de la caolinita y la halloysita tienen una superficie siloxano (capa tetraédrica) y una hidroxilo (OH de los octaedros), sin posiciones interlaminares, por lo que solamente cuentan con superficies de carga variable por la ausencia de sustituciones isomórficas. La adsorción de ETR depende de las características del mineral, del pH (relacionado con el punto de carga cero) y la fuerza iónica (salinidad) del agua del suelo. Además, una caolinita formada durante la meteorización puede tener un mayor poder de adsorción que una de origen hidrotermal, más cristalina, y por lo tanto, con menor área superficial y menos sitios de adsorción (Villanova-de-Benavent, et al., 2026; y referencias incluidas). Los estudios recientes demuestran que los ETR forman complejos acuosos (de esferas externas) de coordinación 9 (LREE) u 8 (HREE) en las superficies de la caolinita (p.ej., Borst, et al., 2020).

Los IAD se forman por meteorización química de rocas graníticas en climas tropicales. Algunos minerales primarios de ETR del granito (p.ej., allanita, titanita) son alterados hidrotermalmente y reemplazados por fluorocarbonatos (p.ej., bastnäsita), más solubles que los silicatos, óxidos o fosfatos primarios, en las condiciones de pH presentes durante la meteorización. Una vez liberados, los ETR son transportados en forma de ETR^{3+} , complejos orgánicos o inorgánicos, en el agua que percola hacia abajo en el perfil de meteorización, donde se pueden incorporar en minerales secundarios (p.ej., en la estructura de fluorocarbonatos secundarios, o adsorbidos en arcillas) a causa de un incremento de pH. Por ello, los perfiles de meteorización resultantes consisten en dos horizontes: a) el superior, la zona lixiviada (con anomalía positiva de Ce por oxidación); y b) el inferior, la zona de acumulación, donde se concentran la mayoría de ETR intercambiables (Sanematsu y Watanabe, 2016; y referencias incluidas).

Además, los depósitos de bauxitas, actualmente fuentes de Al y Ga, y los residuos derivados de la extracción de Al mediante el proceso Bayer (*red muds* o lodos rojos), están siendo estudiados como fuentes complementarias de ETR, en especial los de tipo kárstico localizados al norte del Mediterráneo, Irán y China, con contenidos de hasta 4500 ppm REY (promedio ~870 ppm). En las bauxitas kársticas, los ETR se encuentran en fosfatos y carbonatos micrométricos, así como adsorbidos en los oxihidróxidos de Al (Domínguez-Carretero, et al., 2026) y caolinita, de la misma forma que en los IAD. De hecho, los ETR en algunos paleosuelos de la Península Ibérica también han sido interpretados como adsorbidos en caolinita (Laita, et al., 2024). En ambos tipos de depósitos, los IAD y las bauxitas kársticas, es fundamental conocer qué proporción de los ETR se encuentra en forma de minerales propios y adsorbidos en arcillas, para el diseño de un método de extracción eficaz y sostenible, que condiciona la viabilidad del proyecto.

REFERENCIAS

- 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., Kynicky, J., Geraki, K. 2020. Adsorption of rare earth elements in regolith-hosted clay deposits. *Nature Communications*, 11, 4386.
- Domínguez-Carretero, D., Aiglsperger, T., Villanova-de-Benavent, C., Torró, L., Pujol-Solà, N., Llovet, X., Bover-Arnal, T., Tisora, À., Domènech, C., Ramírez, A., Rodríguez, J., Dold, B., Proenza, J.A. 2026. The hyper-enriched rare earth elements karst bauxites of the Sierra de Bahoruco, SW Dominican Republic. *Economic Geology*, <https://doi.org/10.5382/econgeo.5214>.
- Goodenough, K., Wall, F., Merriman, D. 2017. The rare earth elements: demand, global resources, and challenges for resourcing future generations. *Natural Resources Research*, 27, 201–216.
- Laita, E., Bauluz, B., Yuste, A. 2024. The role of clay minerals in the concentration and distribution of critical metals in lateritic palaeosols from NE Iberia. *Applied Clay Science*, 249, 107264.
- Sanematsu, K., Watanabe, Y. 2016. Characteristics and genesis of ion adsorption-type rare earth element deposits. Capítulo en: *Reviews in Economic Geology* vol. 18. Verplanck y Hitzman Editores. Society of Economic Geologists.
- Villanova-de-Benavent, C., Smith, M.P., Lyons, P., Marquis, E. 2026. Rare earth element adsorption experiments onto kaolinite in water, NaCl, Na₂SO₄ and NaHCO₃ solutions: implications regarding ion adsorption rare earth element deposit formation. *Clay Minerals*, 61, <https://doi.org/10.1180/clm.2026.10021>.

FORMACIÓN DE CLORITA EN CALCO-ESQUISTOS LIGADA A LA CIRCULACIÓN DE FLUIDOS PROMOVIDA POR LA ACTIVIDAD DE LA FALLA DE PADUL (CORDILLERA BÉTICA)

ABAD, I.¹, REOLID, M.¹, JIMÉNEZ-MILLÁN, J.¹ NIETO, F.²

¹ Departamento de Geología y CEAITEMA, Universidad de Jaén. Campus Las Lagunillas s/n, Jaén, 23071 miabad@ujaen.es, mreolid@ujaen.es, jmillan@ujaen.es

² Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada. Fuentenueva sn, Granada, 18002, nieto@ugr.es

Una de las fallas activas de la Zona Interna de la Cordillera Bética (S Península Ibérica) es la Falla de Padul. Abad et al. (2022) identificaron minerales de la arcilla autigénicos en las cataclasitas carbonatadas (clorita, talco y esmectita), como consecuencia de procesos de interacción fluido-roca a temperaturas por debajo de los 220 °C. En esta ocasión, se ha estudiado un afloramiento de calco-esquistos afectados por la falla. Este afloramiento permite la caracterización de los procesos de transformación mineral que han experimentado estas rocas como consecuencia del metamorfismo dinámico promovido por esta falla de carácter extensional, en un ambiente de baja temperatura, contribuyendo además a una visión más global de los cambios que afectaron a las dolomías, que son la litología predominantemente afectada por esta estructura.

La Falla de Padul tiene una longitud aproximada de 13 km, dirección NW-SE y un buzamiento predominante de unos 60-65° SW. Separa los relieves de Sierra Nevada (bloque levantado) del graben de Padul (bloque hundido). Se caracteriza por un escarpe continuo sobre las dolomías triásicas que evidencia que es una falla activa. Los materiales muestreados son calco-esquistos permo-triásicos de la base de la formación carbonatada de la Unidad del Trevenque (Sanz de Galdeano y López-Garrido, 1999). Se han estudiado 15 muestras, entre rocas de falla y roca fresca, en un afloramiento ubicado por encima de la urbanización de El Puntal. Los calco-esquistos se encuentran intercalados con rocas más carbonatadas, dolomías, afectadas todas ellas por la falla, pero son fácilmente reconocibles por su textura foliada en las partes menos carbonatadas.

El protolito de las rocas de falla está formado por calcita y/o dolomita y silicatos: mica, feldespatos, algo de cuarzo y clorita puntual. La presencia de moscovita y biotita, identificadas en el microscopio electrónico de barrido son las responsables de la apariencia foliada de las rocas. En algunos de los calco-esquistos muestreados en el plano de falla o muy próximo al mismo se ha identificado claramente clorita y por difracción de rayos-X pudo determinarse la presencia de esmectita y el interestratificado illita/esmectita R1. Las rocas de falla muestran un aspecto textural muy distinto, una mezcla con carbonatos, mayoritariamente calcita, filosilicatos (clorita, biotita y moscovita) más orientados, cuarzo y feldespatos, pero de aspecto fragmentado. La clorita se encuentra formando agregados, en la mayor parte de los casos junto a biotita intercrecida con tamaños en torno a varias decenas de µm. Estas cloritas se han analizado en el microscopio electrónico de transmisión para evitar contaminación por los intercrecimientos identificados a escala micrométrica. Son cloritas ricas en Mg y con un contenido en Fe < 1.2 apfu. La aplicación de los geotermómetros de Bourdelle

et al. (2013), Lanari et al. (2014) e Inoue et al. (2018) han permitido estimar la temperatura de formación de éstas, con predominancia de valores < 225 °C. En el caso de las cloritas, más escasas, del protolito, las temperaturas son, sin embargo, mayoritariamente > 225 °C; esto último es coherente con el metamorfismo regional de grado bajo que aconteció en esta zona con anterioridad a la aparición de la falla.

Estas rocas, como las dolomías triásicas (Abad et al., 2022) previamente estudiadas en esta zona de falla, han experimentado un enriquecimiento en minerales de la arcilla favorecido por la dinámica de la falla. Concretamente, se trata de clorita, esmectita e interestratificado illita/esmectita R1. La presencia de biotita en el protolito y de los intercrecimientos biotita/clorita en las rocas de falla apunta a una transformación capa a capa de biotita a clorita facilitada por las similitudes estructurales y químicas, transformación que ya fue documentada en las dolomías a escala nanométrica. En cuanto a las temperaturas obtenidas a partir de las cloritas, existe también coherencia entre los datos de las dolomías y de los calco-esquistos, lo que tiene sentido por pertenecer ambos a la Unidad del Trevenque, ocupando los calco-esquistos una posición estratigráfica inferior. Aunque los valores predominantes en ambos casos son < 225 °C, hay cloritas en los calco-esquistos que se aproximan a los 300 °C. El desarrollo de la zona de falla debió promover el ascenso de fluidos hidrotermales que facilitaron estas transformaciones. Si se tiene en cuenta que el despegue extensional de la Falla de Padul alcanza los 10-12 km de profundidad y su actividad comenzó hace unos 7 Ma (Stich et al., 2024), se puede estimar que los fluidos circulantes tendrían $T \approx 250$ -300 °C en las zonas más profundas y que estas transformaciones minerales se han desarrollado desde el Mioceno tardío hasta la actualidad. Además, se puede afirmar, que al igual que en las dolomías, el enriquecimiento en minerales de la arcilla, con bajos coeficientes de fricción, es coherente con la deformación asísmica que caracteriza a esta falla (Gil et al., 2017).

REFERENCIAS

- Abad, I., Nieto, F., Reolid, M., Jiménez-Millán, J. 2022. Evidence of phyllosilicate alteration processes and clay mineral neoformation promoted by hydrothermal fluids in the Padul Fault area (Betic Cordillera, SE Spain). *Applied Clay Science*, 230, 106669.
- Bourdelle, F., Parra, T., Chopin, C., Beyssac, O. 2013. A new chlorite geothermometer for diagenetic to low-grade metamorphic conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 165, 723–735.
- Gil, A.J., Galindo-Zaldívar, J., Sanz de Galdeano, C., Borque, M.J., Sánchez-Alzola, A., Martínez-Martos, M., Alfaro, P. 2017. The Padul normal fault activity constrained by GPS data: Brittle extension orthogonal to folding in the central Betic Cordillera. *Tectonophysics*, 712, 64–71.
- Inoue, A., Inoué, S., Utada, M. 2018. Application of chlorite thermometry to estimation of formation temperature and redox conditions. *Clay Minerals*, 53, 143–158.
- Lanari, P., Wagner, T. Vidal, O. 2014. A thermodynamic model for di-trioctahedral chlorite from experimental and natural data in the system $MgO-FeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$: Applications to P-T sections and geothermometry. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 167, 968.
- Sanz de Galdeano, C., López-Garrido, A. C. 1999. Estratigrafía y estructura de las unidades alpujárrides en el borde occidental de Sierra Nevada (Granada, España), *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 12, 187–198.
- Stich, D., Morales, J., López-Comino, J.A., Araque-Pérez, C., Azañón, J. M., Dengra, M. A., Ruiz, M., Weber, M. 2024. Seismogenic structures and active creep in the Granada Basin (S- Spain), *Tectonophysics*, 882, 230368.

ESTABILIZACIÓN TÉRMICA Y MECANISMOS DE INTERACCIÓN EN SISTEMAS HÍBRIDOS DE *Cordia globosa* CON FILOSILICATOS

BARBOSA, A.¹; FARIA, D.²; ARAUJO, R.¹; ROCHA, S.¹; VISERAS, C.³; CEREZO, P.³; BARBOSA, R.³

¹ Departamento de Química, Universidad de Río Grande del Norte, Campus Universitario Central, Natal - Brasil, 59064-741, junior.costa.700@ufrn.edu.br

² Instituto de Ciência e Tecnologia, Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, Brasil, daniele.bitencourt@unifesp.br

³ Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica, Universidad de Granada, Campus Cartuja, Granada, 18071, rbarbosa@ugr.es

La incorporación de extractos naturales en matrices inorgánicas representa una estrategia avanzada para el desarrollo de sistemas híbridos con aplicaciones en liberación controlada y estabilización de compuestos bioactivos. En este contexto, los filosilicatos han demostrado ser matrices versátiles debido a su elevada área superficial, capacidad de intercambio catiónico y diversidad estructural. El presente estudio investiga, mediante análisis térmico simultáneo (TGA/DSC), las interacciones entre el extracto hidroalcohólico de *Cordia globosa* (CG4) y dos filosilicatos con morfologías diferentes: sepiolita (SV) (fibrosa) y montmorillonita (VHS) (laminar). Los materiales híbridos fueron obtenidos mediante tres estrategias: mezcla en estado sólido, amasado hidroalcohólico (etanol:agua 70:30) y adsorción en solución. Las proporciones extracto:arcilla (1:1 y 1:2) permitieron evaluar el impacto de la relación composicional y del método de preparación sobre los mecanismos de interacción.

El análisis TGA (Figura 1) de los materiales puros evidenció perfiles térmicos diferenciados. La sepiolita mostró una pérdida total de masa de ~16,5%, distribuida en tres etapas: eliminación de agua adsorbida/zeolítica (50–200°C), pérdida de agua coordinada (200–500°C) y deshidroxilación estructural (500–900°C). La VHS presentó una pérdida mayor (~21,8%), destacando la contribución de la deshidratación interlamelar asociada a su estructura expandible. El extracto de CG4 exhibió una degradación casi completa (~99,1%), con una etapa dominante entre 200–550°C atribuida a la descomposición de compuestos fenólicos y flavonoides. Los sistemas híbridos mostraron desviaciones significativas respecto a los valores teóricos de mezclas físicas, indicando interacciones sólido-orgánicas. El sistema SV/CG4 preparado por vía hidroalcohólica (1:1) presentó una pérdida total próxima a la arcilla pura, lo que sugiere encapsulación eficiente del extracto en los canales estructurales. Este comportamiento evidencia un efecto de protección térmica, asociado a la confinación de biomoléculas. En los híbridos con VHS, se observó una reducción notable en la pérdida de masa de la etapa intermedia, lo que indica intercalación del extracto en el espacio interlamelar. Este fenómeno sugiere una reorganización estructural del sistema, facilitada por la expansión basal inducida por el solvente, confirmando que el método de preparación influye directamente sobre el tipo de interacción. Los resultados de DSC (Figura 2) reforzaron estas observaciones, mostrando desplazamientos, desaparición de eventos térmicos característicos y aparición de nuevos picos. Estos cambios indican la formación de nuevas interacciones,

posiblemente de tipo coordinativo o mediante enlaces de hidrógeno entre los grupos funcionales del extracto y los sitios activos de las arcillas.

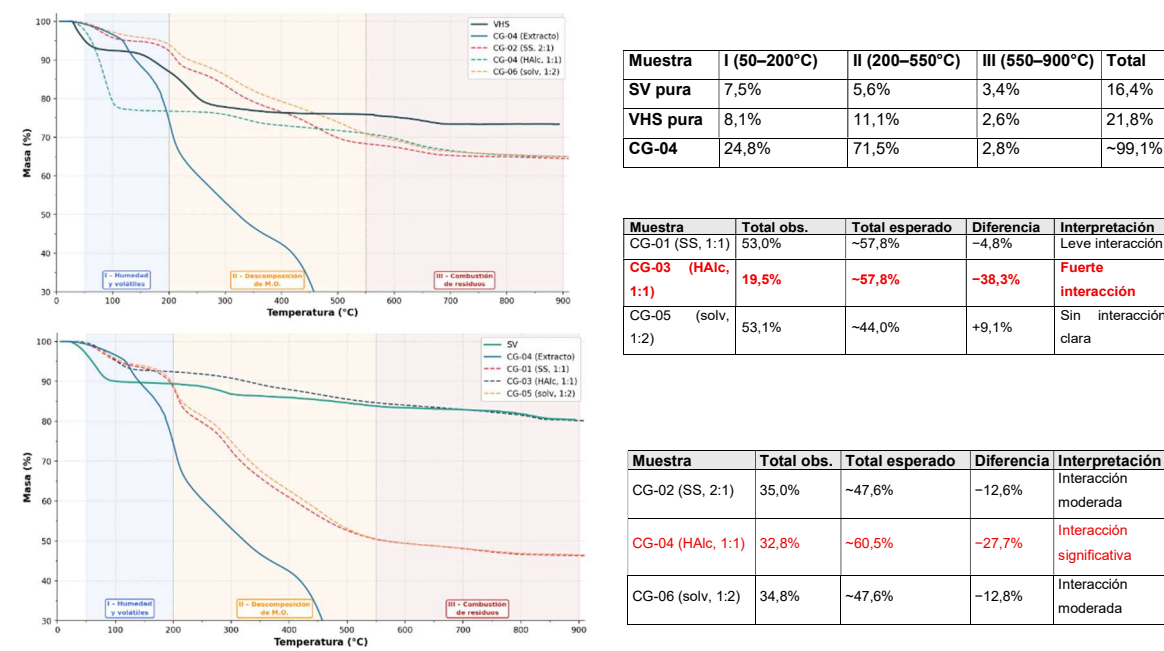


Figura 1. Perfiles de pérdida de masa (TGA) de los materiales puros y sistemas híbridos CG4/SV y CG4/VHS, evidenciando desviaciones respecto a mezclas físicas teóricas.

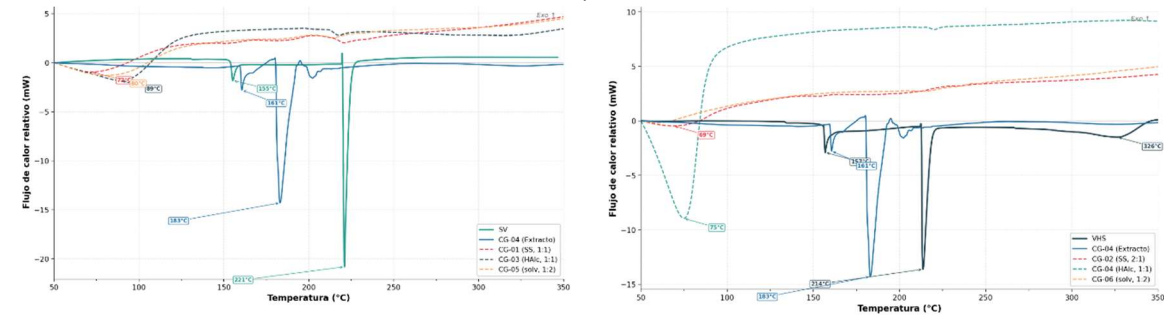


Figura 2. Curvas DSC de los sistemas híbridos CG4/SV y CG4/VHS, mostrando desplazamientos y aparición de nuevos eventos térmicos asociados a interacciones sólido-orgánicas.

En conjunto, los resultados demuestran que el método hidroalcohólico es el más eficaz para promover interacciones profundas, favoreciendo la intercalación. La SV mostró mayor capacidad de estabilización térmica, mientras que la VHS destacó por su capacidad de reorganización estructural. Estos hallazgos posicionan a estos sistemas como candidatos prometedores para aplicaciones avanzadas en sistemas de liberación de fármacos.

REFERENCIAS

Nomicisio, C., et al. (2023). Natural and Synthetic Clay Minerals in the Pharmaceutical and Biomedical Fields. *Pharmaceutics*, 15(5), 1368.

DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE EMULSIONES «SURFACTANT-FREE» ESTABILIZADAS CON BENTONITA PARA APLICACIÓN CUTÁNEA

BONAFA', S.¹, MASCHERUCCI, A.¹, IMBRIANO, A.¹, PAGANO, C.¹, DE MELO BARBOSA, R.^{2,3},
GARCÍA, F.^{2,3}, SÁNCHEZ-ESPEJO, R.^{2,3}, SARDELLA, R.¹, PERIOLI, L.¹, VISERAS, C.^{2,3}

¹ Departamento de Ciencias Farmaceuticas, Universidad de Perugia, Perugia, 06123, Italia,
samuele.bonafe@dottorandi.unipg.it

² Departamento de Farmacia y Tecnología Farmaceutica, Universidad de Granada, España,
cviseras@ugr.es

³ Raw Materials, Human and Environmental Health, UGR, Associated Unit of the CSIC by the IACT-
CSIC, Av. de Las Palmeras 4, 18100, Armilla, Granada, Spain.

Las emulsiones “surfactant-free”, también denominadas emulsiones Pickering están despertando un interés cada vez mayor, ya que la ausencia de tensioactivos —que pueden causar irritación y comprometer la barrera cutánea— constituye una característica clave de estos sistemas, lo que los hace especialmente interesantes para su aplicación tópica. Además, la presencia de una capa de partículas sólidas en la interfaz entre las fases acuosa y oleosa hace que las emulsiones Pickering sean especialmente resistentes a la coalescencia (Peito et al., 2022). En el presente trabajo se han desarrollado y caracterizado emulsiones Pickering O/W estabilizadas con bentonita, nanoarcilla hidrofílica (Sigma-Aldrich) para aplicación tópica. El filtrado de secreción de caracol, (snail secretion filtrate, SSF) se caracteriza por diversas propiedades, tales como sus efectos hidratantes, calmantes y cicatrizantes (Di Filippo et al., 2024), se utilizó como componente principal de la fase acuosa. Se emplearon dos SSF diferentes, obtenidos por distintos fabricantes (SSF1/SSF2). Como fase oleosa se eligió el aceite de semillas de *Opuntia ficus indica* (OFI), que posee propiedades antimicrobianas y antioxidantes (Imbriano et al., 2025). Las emulsiones se prepararon de la siguiente manera: en primer lugar, se mezclaron el glicerol y el agua mediante homogeneización de alta velocidad (5000 rpm); a continuación, se añadieron el OFI y la bentonita, manteniendo la homogeneización a 15 000 rpm durante 10 minutos. A continuación, la preemulsión se trató con ultrasonidos pulsados (50 % de ciclo de trabajo, a la potencia máxima para la micropunta) durante 10 minutos, obteniéndose así la emulsión final. Las emulsiones se optimizaron con el fin de lograr estabilidad y un pH adecuado para la piel. Las emulsiones optimizadas tienen la siguiente composición: SSF1 o SSF2, 50 % (p/p); tampón de citrato 0,12 M (pH 5), 23 % (p/p); OFI, 10 % (p/p); glicerol, 10 % (p/p); bentonita, 7 % (p/p). A continuación, las emulsiones se convirtieron en emulgeles utilizando dos agentes espesantes diferentes, a saber, hialuronato de sodio (NaHy) y mucílago de semillas de chía (chia seed mucilage, CSM), este último obtenido mediante una extracción a escala de laboratorio a partir de semillas de chía. Se caracterizaron 5 formulaciones para cada SSF, a saber: las emulsiones no espesadas, los emulgeles que contenían un 0,5 % (p/p) de NaHy/CSM y los emulgeles que contenían un 1 % (p/p) de NaHy/CSM. Los estudios de estabilidad confirmaron la estabilidad de todas las formulaciones a 4, 25 y 37 °C durante al menos cinco semanas. También se realizó una prueba de centrifugación, que demostró el efecto estabilizador de los agentes espesantes, ya que las emulsiones no espesadas no superaron la prueba. Se llevaron a cabo asimismo estudios de untabilidad, y las emulgeles que incorporaban NaHy presentaron una mayor untabilidad. Se llevó a

cabo un análisis del tamaño de las gotas mediante microscopía óptica y granulometría; el tamaño de las gotas de las formulaciones osciló entre 10 y 25 μm ; en concreto, las emulsiones sin viscosizante presentaron los diámetros mayores, mientras que los emulgeles que contenían una mayor cantidad de viscosizante dieron lugar a valores más bajos. El NaHy resultó más eficaz a la hora de reducir el diámetro medio que el CSM. En ninguna de las emulsiones se han observado cambios en el diámetro medio durante al menos 30 días (Figura 1).

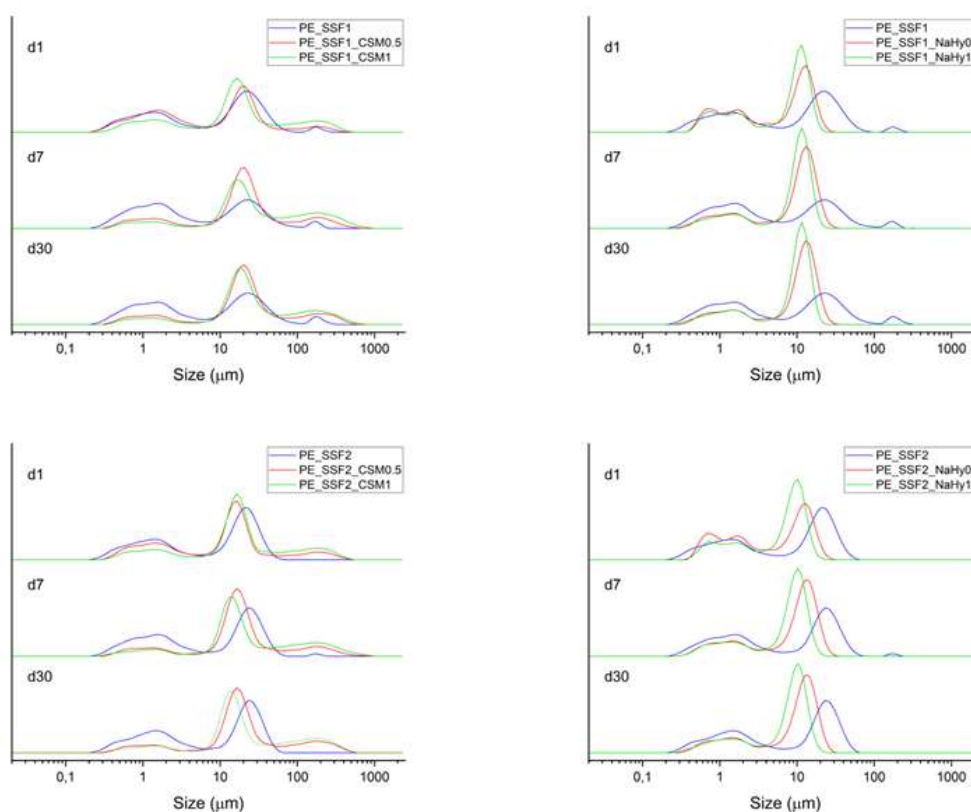


Figura 1: Evolución del análisis del tamaño de las gotas de las emulsiones y emulgeles desarrollados a lo largo de 30 días.

Las formulaciones se han caracterizado también desde el punto de vista reológico, y se han realizado además análisis por microscopía electrónica de transmisión y análisis térmicos. También se evaluarán la citotoxicidad y la actividad biológica.

REFERENCIAS

- Peito, S. et al., 2022. Nano- and microparticle-stabilized Pickering emulsions designed for topical therapeutics and cosmetic applications. *International Journal of Pharmaceutics*, 615, 121455.
- Di Filippo, M.F. et al., 2024. Influence of the extraction method on functional properties of commercial snail secretion filtrates. *Scientific Reports*, 14, 22053.
- Imbriano, A. et al., 2025. Development of nanoemulgel system based on *Opuntia ficus-indica* (L.) seed oil and nanoclays: Formulation, characterization and application for wound treatment. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 111, 107151.

CONTACTOS REACTIVOS A LARGO PLAZO EN BARRERAS DE ARCILLA COLOIDALES: CASOS QUE INVOLUCRAN MATERIALES DE HIERRO

CUEVAS, J.¹, FERNÁNDEZ, R.¹, RUIZ, A.¹, MARTÍN, P.L.², VILLAR, M.V.², TORRES, E.², TURRERO, M.J.²

¹ Universidad Autónoma de Madrid (UAM). Calle Tomás y Valiente 7, 28049 Madrid, jaime.cuevas@uam.es

² Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT). Avda. Complutense 40, 28040 Madrid, mj.turrero@ciemat.es

Las barreras de arcilla tienen la función de amortiguar la peligrosidad ambiental de residuos sólidos (sustancias tóxicas, radiactivas etc.). Son barreras coloidales, especialmente en el caso de las bentonitas. Aún estando compactadas en bloques, los agregados laminares de esmectita están dispersos en un medio acuoso continuo a escala nanométrica, garantizado por la presencia de moléculas de agua que se difunden en el espacio interlaminar. Las bentonitas compactadas y saturadas en agua generan una barrera impermeable y reactiva ya que los espacios confinados que forman facilitan reacciones a la escala de microporos (intercambio catiónico y disolución-precipitación). El objetivo del estudio es observar la diferenciación textural y composicional del material arcilloso a partir del contacto con hierro en dos casos singulares para demostrar su función como barrera.

Se han estudiado materiales de dos experimentos, FeMo y HT1. El experimento FeMo consistió en la hidratación de una placa rectangular (12x12x1,6 cm) de bentonita FEBEX (Ca, Mg, Na-montmorillonita) compactada (densidad seca 1,60 g/cm³) con agua Na-Ca-HCO₃ <1x10⁻³ M y pH 8. La bentonita, confinada herméticamente, se saturó en agua a través de anillos de hierro en polvo prensado durante 15 años a temperatura ambiente (20-25 °C; Turrero et al., 2026). El experimento HT1 se llevó a cabo en una celda cilíndrica de acero con una columna (10 cm h x 10cm Ø) de bentonita MX-80 (Na-montmorillonita) compactada (densidad seca 1,55 g/cm³), instrumentada con sensores de humedad relativa y temperatura. La columna se hidrató con agua representativa de fusión glacial Na-Ca-Cl <2x10⁻⁴ M y pH 6 por la parte superior a 20 °C y se calentó por el extremo inferior a 150 °C, durante 3 años (Villar et al., 2023). Los sensores, encapsulados con acero sinterizado, sufrieron sobrecalentamiento a lo largo de los primeros 6 meses de funcionamiento, ocasionando puntos de fuga que fueron sellados. Se ha estudiado la alteración alrededor de un sensor a 4 cm (80-90 °C) del calentador. La caracterización de los contactos hierro-bentonita se ha realizado mediante difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido con análisis de energías dispersivas de rayos-X (MEB-EDX) y micro fluorescencia de rayos-X (μ-FRX).

Los anillos de hierro en polvo prensado (FeMo) producen una banda anular de alteración de 2-5 mm de espesor. El hierro en polvo se oxida produciendo magnetita y siderita. Se genera una zona cementada desde el contacto que incluye espesores < 0,5 mm con calcita, 1-2 mm de minerales de la arcilla magnésicos (clorita/esmectita), y bandas de concentración de óxidos de hierro (Figura 1, izquierda). A partir de 5 mm no existen diferencias mineralógicas y químicas con la bentonita

original. El contacto con el sinterizado de acero provoca una zona de color claro, endurecida, de 1 a 2 cm de espesor, limitada por una banda oscura (óxido de Mn) de 2 mm con tinción rojiza de óxidos de hierro hacia el exterior. La zona clara en el contacto contiene cancrinita (feldespatoide Na-Al), calcita y zeolitas calco-sódicas. La textura refleja la agrupación de grumos esféricos (5 μm $\varnothing$) de cancrinita diferenciados de calcita (fucsia en Figura 1, derecha) y granulados con silicatos más ricos en Mg y Fe. La banda oscura limita con una bentonita inalterada hacia el exterior. La zonación mineral describe una corrosión alcalina con solubilización de alúmina y sílice y precipitación de calcita y silicatos de Mg, más importante en el caso HT1, con una zona de zeolitización. La precipitación de nuevos minerales se produce en sectores micrométricos, muchas veces con la formación de concreciones esféricas a nanoescala. Esto controla la progresión de la reactividad en una banda homogénea. FeMo es un experimento que simula la transición aerobia-anaerobia a largo plazo, de forma que la oxidación inicial es mucho más moderada que en HT1. El ensayo HT1 ha tenido un periodo de tiempo significativo en el que el aumento de temperatura y el acceso al oxígeno y al CO₂ han provocado una alteración más agresiva. En los dos casos, la barrera coloidal demuestra controlar el avance espacial de la alteración.

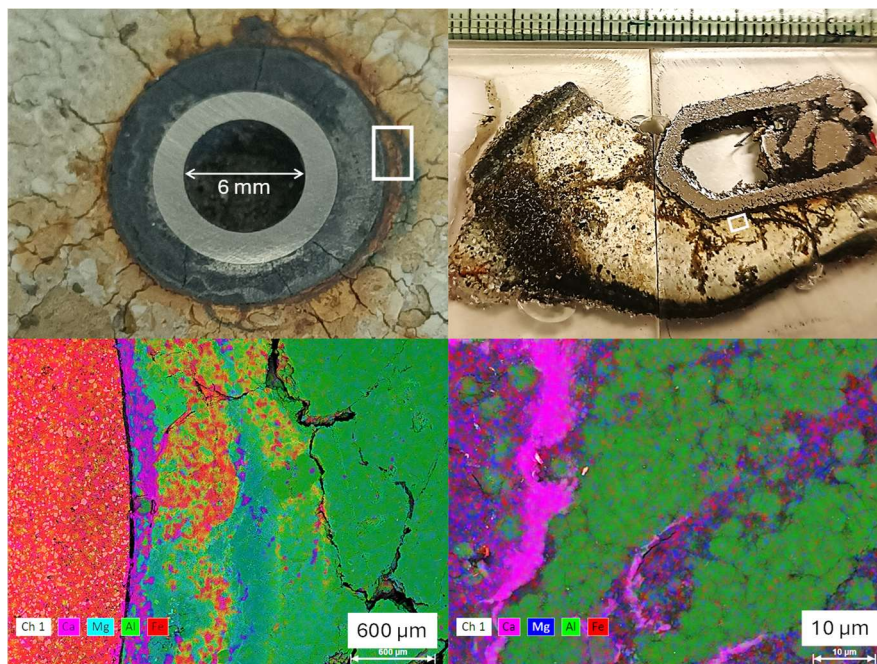


Figura 1: Corrosión de materiales de hierro en contacto con bentonita. Izquierda: hierro en polvo prensado, FeMo; Derecha: sinterizado de acero, HT1.

REFERENCIAS

- Turrero, M. J.; Torres, E.; Martín, P. L.; Fernandez, R.; Ruiz, A. I.; Ortega, A.; Garralón, A.; Notario, B.; Mota, C.; Cuevas, J. F. 2026. Long-term iron-bentonite interaction in a water-saturated room-temperature environment: Advancing for safety of metal waste containment in the geosphere. *Surfaces and Interfaces*, 82, 102636.
- Villar, M.V., Svoboda, J., Černochová, K., Gutiérrez-Álvarez, C., Iglesias, R.J., García-Herrera, G. 2023. HITEC Technical Report on small and mid-scale laboratory experiments. Final version as of 23.05.2024 of deliverable D7.9 of the HORIZON 2020 project EURAD. EC Grant agreement no: 847593.

BIO-BASED ADSORBENT FOAMS FROM SEPIOLITE AND LIGNIN FOR ENVIRONMENTAL APPLICATIONS

TRIGUEIRO, P.^{1,2}, ARANDA, P.¹, DARDER, M.¹

¹Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), CSIC, Madrid 28049, Spain,
darder@icmm.csic.es

²UACSA-UFRPE Campus das Engenharias, Cabo de Santo Agostinho, PE, Brazil

Lignin is the second most abundant biopolymer in nature, being a major component in wood together with cellulose. It is an eco-friendly, low-cost, and renewable material with a complex macromolecular structure and high chemical versatility due to a variety of functional groups (phenolic, hydroxyl, carbonyl, carboxyl, etc.), which makes it an attractive precursor to develop advanced functional materials (Jiménez-López et al., 2024). In this study, we explore the use of waste materials to create bionanocomposite foams by combining black liquor (BL), a residue from the pulp manufacturing industry having a large lignin content, with the fibrous clay mineral sepiolite (Sep). We investigate the incorporation of the polysaccharide locust bean gum (LBG) and various crosslinking agents to enhance the structural stability and water resistance of these foams, and evaluate their effectiveness as adsorbents for removing oil and dye pollutants.

Lignin-Sep foams were prepared by mixing 2 g of LBG (Sigma-Aldrich), 0.5 g of BL (70 wt%, La Montañanesa pulp mill), and 0.5 g of Sep (Pangel S9, Tolsa SA). The crosslinking agent, FeCl₃, ZnCl₂, polyethylene glycol diglycidyl ether (PEGDGE), or citric acid (CA), were added in a ratio of 1:0.5 relative to the weight of LBG. The mixture was stirred using an IKA T 25 Ultra Turrax high-shear disperser for 10 min. The gels were poured into plastic molds, frozen, and lyophilized for 72 h to obtain the foams (Figure 1). Their adsorption capacity was tested for motor oil over a contact time of 10 min and for methylene blue (MB) dye over 24 h, using 20 mg of foam in both cases.

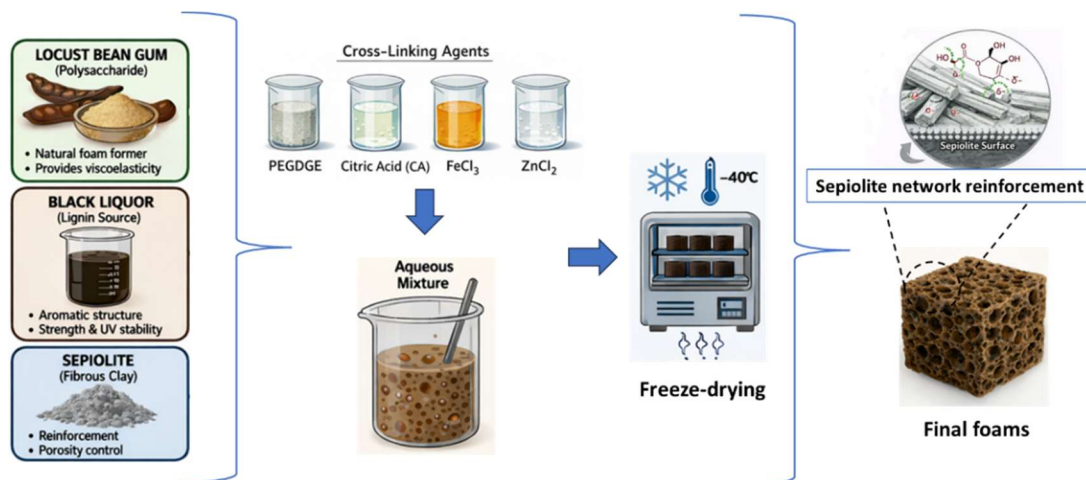


Figure 1: Methods used to prepare ternary foams, and proposed interaction between sepiolite and lignin.

A previous work revealed how sepiolite contributes to create porosity in the BL-based materials (Jiménez-López et al., 2024), but the use of crosslinkers is required to overcome the low stability in water of the resulting foams. Due to the known cytotoxicity of conventional crosslinking agents like epichlorohydrin and glutaraldehyde, a more eco-friendly approach was here developed based on the use of LBG along with PEGDGE, CA, FeCl₃, or ZnCl₂ as crosslinking components (Montazeri and Norouzbeigi, 2024). The addition of any of these crosslinkers facilitated the formation of robust foams by establishing crosslinked networks among LBG, lignin, and Sep. This structural integration improved the material's stability, stiffness, and water durability (Park et al., 2024). The resultant foams displayed pore sizes ranging from approximately 40 to 100 μm and exhibited high porosity values between 97% and 98%. Additionally, the Young's modulus of the foams ranged from 0.117 to 1.210 MPa. The porous architecture was created through ice templating followed by lyophilization, resulting in nanostructured materials with low density, high porosity, and excellent mechanical strength, showing high adsorption capacity and the possibility of being reused. The inclusion of lignin and sepiolite in the foams can significantly enhance their adsorption capacity. Both lignin and sepiolite can interact with the cationic dye through mechanisms such as electrostatic attraction, hydrogen bonding, and physical adsorption, achieving a MB adsorption capacity of up to 13.5 mg g^{-1} . Additionally, the results indicate that the foams absorb oil through a spontaneous physical process primarily driven by capillary forces and pore-filling mechanisms, with an oil removal capacity of up to 21 g g^{-1} .

In conclusion, the valorization of black liquor as a source of lignin presents a promising opportunity to transform industrial waste into high-value materials, aligning with the principles of a circular economy and promoting sustainability. Incorporating LBG into lignin/sepiolite foams has proven effective in enhancing their structural, morphological, and mechanical properties, particularly when combined with appropriate crosslinking agents. In this context, it is crucial to utilize less toxic crosslinking agents that can facilitate effective interactions between components without compromising environmental safety during the application of these foams in the removal of pollutants such as oil or dyes.

REFERENCES

- 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, 100096.
- Montazeri, M., Norouzbeigi, R., 2024. Fabrication and Characterization of Renewable Alginate-Lignin Aerogel for Efficient Oil Absorption. *Journal of Polymers and the Environment*, 32, 2937–2951.
- Park, S.Y., Shin, H., Youn, H.J., 2024. Facile crosslinking methods for water-durable oven-dried cellulose nanofibril foams and their application as dye adsorbents. *International Journal of Biological Macromolecules*, 267, 131432.

Acknowledgements: The authors acknowledge funding 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 CSIC Interdisciplinary Platforms PTI SusPlast and PTI SosEcoCir. P.T. acknowledges the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) (Project 402395/2024-7; Grant 200494/2025-2).

MECANISMOS DE TRANSFORMACIÓN DE MINERALES DE LA ARCILLA Y PRECIPITACIÓN DE MAGNESITA EN LOS REGISTROS SEDIMENTARIOS DE PLAYA-LAKES HIPERSALINOS

DEL BUEY, P.¹, NIETO, F.², SÁNCHEZ-NAVAS, A.², BAULUZ, B.³, SÁNCHEZ-ROMÁN, M.²

¹ Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, Calle José Antonio Novais, nº12, Madrid, 28040, pablobelbuey@ucm.es

² Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Avenida de Fuente Nueva, s/n, Granada, 1807, nieto@ugr.es, asnavas@ugr.es, m.sanchezroman@ugr.es

³ IUCA-Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza. Pedro Cerbuna, 12, Zaragoza, bauluz@unizar.es

El objetivo de la exploración de la superficie marciana, en búsqueda de paragénesis minerales con evidencias de agua líquida y potencial vida pasada ha centrado la atención en fases hidratadas de la arcilla y carbonatos. Durante el Noeico la proliferación de ambientes lacustres favoreció una intensa interacción agua-roca, promoviendo la formación de minerales de la arcilla. Por ejemplo, en el cráter Gale se han identificado especies trioctaédricas como la saponita o esmectitas de hierro y aluminio en el cráter Endeavour. En sedimentos lacustres terrestres, Hover y Ashley (2003) propusieron un mecanismo de disolución-precipitación para el reemplazamiento de la fase dióctaédrica por una trioctédrica. En determinados lagos, la formación conjunta de minerales de la arcilla trioctaédricos y dioctaédricos y su distribución espacial, está directamente vinculada a la presencia de materia orgánica (Barbiero, et al., 2016). El objetivo de esta investigación es el de analizar los procesos de transformación de los minerales de la arcilla laminares detríticos y la precipitación de fases minerales asociadas en tres playa-lakes hipersalinos: Fuente de Piedra, Salinas y La Playa.

El trabajo se llevó a cabo en 4 sondeos realizados durante una campaña en Julio de 2021: Fuente de Piedra (Málaga, 37°06'57''N 4°45'38''W, sondeo de Salina: 14.4 m y sondeo de Las Latas: 46.2 m), Salinas (Alicante, 38° 30'N 0°53'W, sondeo: 31 m) y La Playa (Zaragoza, 41°25'04''N 0°10'02''W, 2 m). La mineralogía de arcillas de 279 muestras se analizó mediante difracción de rayos-X con el método del agregado orientado. Las muestras fueron analizadas en un difractómetro PANanalytical X'Pert Pro (Dpto. Mineralogía y Petrología, UGR) con radiación Cu K α ($\lambda=1.54060$ Å) y un rango de 2° a 70° 2 θ para muestras secadas al aire y de 2° a 35° 2 θ para las muestras tratadas con etilenglicol, glicerol y calentadas a 300°C durante 1 h; con un tamaño de paso de 0.008° 2 θ y un tiempo de 10 s/paso. Las observaciones de microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizaron en un microscopio FEI Quanta 400 ESEM (CIC, UGR), operado a 30 kV y alto vacío. Por último, se analizaron mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM-AEM) cortes ultrafinos de 4 muestras y 2 lamelas de cristales alterados de mica y clorita. Para este fin, se emplearon los microscopios FEI HELIOS NANOLAB 600 y 650 (30 kV) (LMA, UniZar) y HAADF Thermo Fisher Scientific TALOS F200X (200 kV) (CIC, UGR).

Los resultados de paragénesis minerales de la arcilla en las 5 muestras caracterizadas mediante TEM-AEM: Salina 47 (7.62 m de profundidad), Salina 56 (8.94 m), Las Latas 60-61 (16.54 m), Salinas 77 (25.12 m), La Playa 4C (1.74 m) muestran diferencias entre sí. La asociación detrítica Mica (Mca)-Clorita (Chl) es ubicua en los tres playa-lakes mientras que Palygorskita (Plg)-Kaolinita (Kln)-Illita (Ill)-Esmectita (Sm)-Vermiculita (Vm) están irregularmente distribuidos a lo largo de los cuatro sondeos. En particular, cabe resaltar que, en La Playa, Plg y Kln están prácticamente ausentes en comparación con Fuente de Piedra y Salinas.

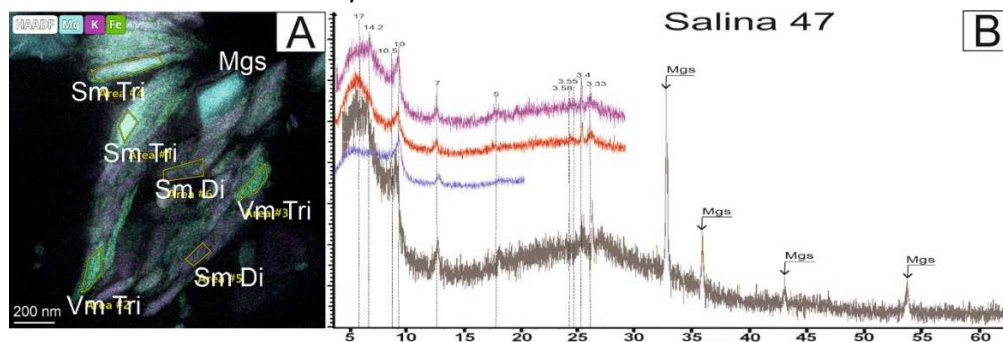


Imagen 1: Muestra Salina 47. A) Imagen TEM de esmectitas di- y tri-octaédricas y vermiculitas tri-octaédricas, con magnesita. B) Difractograma de agregado orientado.

La caracterización textural mediante SEM muestra los minerales detríticos (Mca y Chl) alterados a fases hidratadas (Sm y/o Vm). Además, las imágenes de Fuente de Piedra y Salinas muestran Plg en asociación con cristales de dolomita (Dol) en coherencia con Sánchez-Román, et al. (2026). Las imágenes de TEM de Salina 47 muestran la asociación de Sm di- y tri-octaédricas, ricas en Mg y Vm tri-octaédricas, ricas en Fe, con cristales de magnesita (Mgs) (Imagen 1A). La nucleación heterogénea es el mecanismo de precipitación más coherente, también en Salina 56. Salina 47 coincide con el difractograma de agregado orientado que muestra la mayor degradación de clorita (Imagen 1B). Las Latas 60-61, Salinas 77 y La Playa 4C no muestran contenidos de Mgs y el máximo a 14.2 Å (Chl) en el difractograma de tratamiento térmico no está tan difuminado como en Salina 47.

Otras transformaciones de minerales laminares de la arcilla identificadas son: la de la Ill en Sm dioctaédrica (Salina 47 y 56), la Chl en Sm dioctaédrica (Salina 47), la Chl en Sm y Vm tri-octaédricas (La Playa 4C), la Mca en Sm di- y tri-octaédricas y Vm tri-octaédricas (La Playa 4C). Por último, como fases neoformadas se han identificado las Sm dioctaédricas en Salina 56.

REFERENCIAS

- Barbiero, L., Berger, G., Rezende Filho, A.T., Meunier, J.F., Martins-Silva, E.R., Furian, S. 2016. Organic control of dioctahedral and trioctahedral clay formation in an alkaline soil system in the Pantanal wetland of Nhecolândia, Brazil. *PLOS One* 11, 1-23.
- Hover, V.C., Ashley, G.M. 2003. Geochemical signatures of paleodepositional and diagenetic environments: A STEM/AEM study of authigenic clay minerals from an arid rift basin, Olduvai Gorge, Tanzania. *Clays and Clay Minerals*. 51, 231-251.
- Sánchez-Román, M., Naim, Z., Sánchez-Navas, A., Waajen, A.C., Yao, T., Sankar Gupta, K. S., Nieto, F. 2026. Microbial and clay-mediated dolomite formation in a saline playa-lake: Implications for biosignatures on Mars. *Geoscience Frontiers*, 17, 1-13.

SEPIOLITE AS ADDITIVE TO ENHANCE THE PERFORMANCE OF CROSS-LINKED POLY (VINYL ALCOHOL)/SULFOSUCCINIC ACID MEMBRANES FOR DIRECT-METHANOL FUEL CELL APPLICATIONS

DRIDI, A.¹, OCON, P.², GONZALEZ, D.H.², CHTOUROU, R.¹, CHARRADI, K.¹ ARANDA, P.³

¹Nanomaterials and Systems for Renewable Energy Laboratory, Research and Technology Center of Energy, Technoparc Borje Cedria, Hammam Lif, Tunisia

²Department of Applied Physical Chemistry, Faculty of Science, Autonomous University of Madrid, Madrid, Spain 3060

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

Direct methanol fuel cells (DMFCs) are promising energy sources for portable electronics, transportation, electric vehicles, backup power systems, and other clean energy applications due to their high efficiency and low environmental impact (Kamaruddinet al., 2013, Santiago et al., 2024). However, the development of efficient and cost-effective proton exchange membranes remains a major challenge for the advancement of DMFC technology. Although membranes such as Nafion® exhibit high proton conductivity, they are expensive and suffer from significant methanol crossover, which limits fuel cell efficiency (Ahmad et al., 2022, Wang et al., 2021). Therefore, alternative materials based on low-cost polymers are being widely investigated. Among them, polyvinyl alcohol (PVA) is a promising candidate, but it requires modification to improve its proton conductivity and overall performance. In this study, a series of polymer membranes based on polyvinyl alcohol (PVA) were developed to evaluate the progressive effect of different additives on their physicochemical properties. In particular and based on previous results that shown the relevance of clays to improve this type of membranes (Charradi et al., 2019; Thmainid et al., 2023), we have study the influence of incorporating sepiolite.

A polyvinyl alcohol (PVA) membrane was prepared as a reference and then hybrid membranes modified by incorporating 20% sulfosuccinic acid (SSA) as a crosslinking and 10% ethylene glycol (EG) as a plasticizer were made. To improve mechanical stability and proton conductivity, hybrid membranes were developed by incorporating sepiolite (Pangel S9, Tolsa SA) at concentrations of 1%, 3%, and 5% in the PVA/20% SSA/10% EG matrix. The hybrid membranes were characterized using structural (FTIR, DRX and NMR), morphological (SEM), and thermal (TGA/DSC) analyses. In addition, their functional performance was evaluated through proton conductivity, methanol permeability, and selectivity measurements.

The results revealed that the addition of SSA and EG led to a decrease in PVA crystallinity due to enhanced crosslinking and chain mobility, resulting in improved flexibility and proton transport pathways. The addition of sepiolite significantly enhanced the thermal stability the membranes, attributed to strong interfacial interactions between the inorganic filler and the polymer matrix. Among all compositions, the membrane PVA/20%SSA/10%EG/1%Sep exhibited the best overall

performance. It demonstrated high proton conductivity comparable to that of Nafion® 112 at both 21°C and at 80 °C, while maintaining significantly lower methanol permeability. Diffusion and selectivity measurements showed a significant reduction in methanol crossover while maintaining efficient proton conduction. A slight reduction in proton conductivity was observed at higher sepiolite loadings (3 and 5 wt%). Overall, this study demonstrates that low sepiolite incorporation enables an optimal balance between proton conductivity and methanol barrier properties. The PVA/20%SSA/10%EG/1%Sep hybrid membranes show strong potential as alternative proton exchange membranes for DMFC applications.

REFERENCES

- Ahmad, S., Nawaz, T., Ali, A., Orhan, M.F., Samreen, A., Kannan, A.M. 2022. An overview of proton exchange membranes for fuel cells: Materials and manufacturing. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 19086–19131.
- Charradi, K., Ahmed, Z., Escudero-Cid, R., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E., Ocon, P., Chtourou, R. 2019. Amelioration of PEMFC performance at high temperature by incorporation of nanofiller (sepiolite/layered double hydroxide) in Nafion membrane. *International Journal of Hydrogen Energy* 44, 10666–10676.
- Kamaruddin, M.Z.F., Kamarudin, S.K., Wan Daud, W.R., Masdar, M.S. 2013. An overview of fuel management in direct methanol fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 24, 557–565.
- Santiago, O., Gonzalez-Domínguez, J., Botejara-Antúnez, M., Navarro, E., García-Sanz-Calcedo, J., Leo, T.J. 2024. Environmental impact assessment of a direct methanol fuel cell and strategic mitigation guidelines. *Renewable Energy*, 237, 121697.
- Thmaini, N., Charradi, K., Ahmed, Z., Chtourou, R., Aranda, P. 2023. Nanostructured materials based on fibrous clays as fillers of improved proton-conducting membranes for fuel-cell applications. *Applied Clay Science* 242, 107019.
- Wang, H., Zhao, Y., Shao, Z., Xu, W., Wu, Q., Ding, X., Hou, H. 2021. Proton conduction of Nafion hybrid membranes promoted by NH₃-modified Zn-MOF with host–guest collaborative hydrogen bonds for H₂/O₂ fuel cell applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13, 7485–7497.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge funding 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.

CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS DEL NEÓGENO Y EL PALEÓGENO EN PAÍSES BAJOS

ESTRADA PÉREZ L.V.^{1,2*}, FERNÁNDEZ DÍAZ A.M.¹, NIETO CHACÓN P.¹, DE JONG T³, TOSHWI V.³, DIEUDONNE A.C.³

¹ CIEMAT. Av. Complutense, 40, 28040 Madrid, España. leidyviviana.estrada@ciemat.es

² UAH. Pl. de San Diego, s/n, 28801 Alcalá de Henares, España. viviana.estrada@edu.uah.es

³ TU Delft. Facultad de Ingeniería Civil y Geociencias. Stevinweg 1, 2628 CN Delft, Países Bajos.

Las formaciones arcillosas de baja permeabilidad se valoran como potenciales rocas hospedantes en varios países europeos para el almacenamiento de residuos radiactivos de alta actividad en un geológico profundo (AGP). Esto es debido a que pueden ejercer como barrera natural y limitar la migración de radionucleidos gracias a procesos de difusión, sorción y retención geoquímica. En este contexto, la química del agua intersticial y su influencia en la solubilidad y movilidad de los radionucleidos, así como las propiedades de la roca (capacidad de intercambio catiónico, sorción, hinchamiento y baja permeabilidad), contribuyen al confinamiento del sistema. La caracterización del agua de poro se ha abordado mediante ensayos *in situ*, experimentos de laboratorio y modelización geoquímica, aunque la obtención de muestras representativas presenta limitaciones metodológicas. Por ello, los métodos *ex situ* se emplean como complementarios y necesarios.

En los Países Bajos, las arcillas poco consolidadas Paleógeno están siendo investigadas como posibles formaciones geológicas hospedantes de un AGP (Fernández et al., to be submitted). En este trabajo se estudian testigos del sondeo DAPGEO-02 (Delft, Países Bajos), muestreados entre 364 y 414 m de profundidad (Vardon et al., 2022), pertenecientes a edades del Mioceno (intervalo 364.1-390.5 m) y Eoceno-Paleógeno (intervalo 390.5-414.0 m). La estratigrafía litológica corresponde a cuatro formaciones: Diessen (364.1-382.9 m), Groote Heide (382.9-390.5 m), Ieper Member (390.5-393.9 m) y Oosteind Member (393.9-402.0 m) de la formación Dongen, y al Liessel Member de la formación Landen (402.0-414.0 m). Los testigos, obtenidos mediante hincado (*Smet Coring System: push-in coring method*), fueron sellados y preservados en condiciones anóxicas para evitar alteraciones (deshidratación y oxidación). La caracterización completa de propiedades físicas, mineralógicas y geoquímicas de las muestras, se realizó mediante técnicas como difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X, capacidad de intercambio catiónico y superficie específica. El agua intersticial se extrajo usando la técnica de *squeezing* a baja presión (5 MPa), la cual se filtró y analizó mediante técnicas químicas e isotópicas.

Los sedimentos presentan alta humedad (21.8-31.3%) y porosidades elevadas (36–45%). Mineralógicamente están compuestos principalmente por cuarzo (14-40%), y filosilicatos (39-76%), y menores cantidades de carbonatos (0.1-5.5%) y pirita (0.4-1.0%) (Figura 1). Los minerales de la arcilla son: illita (15-29%), esmectita (3.2-52%), interestratificados illita/esmectita (2.4-26%), clorita (1.0-6.0 %) y caolinita (1.1-12 %), excepto en la muestra arenosa Oosteind Member (8.0 % de arcillas). La evolución de los minerales de arcilla con la profundidad indica un incremento de la

esmetita, mientras que la illita y la caolinita disminuyen, estando esta última ausente en las formaciones Oostende Member y Liessel Member.

La fracción arcillosa desempeña un papel clave en el control de la geoquímica del sistema. La composición mineralógica actual parece ser relativamente similar a la original. El incremento de esmetita con la profundidad está asociado con una mayor superficie específica (rango: 1.4-87 m²/g), capacidad de intercambio catiónico (rango: 18-48 meq/100g), y reactividad geoquímica.

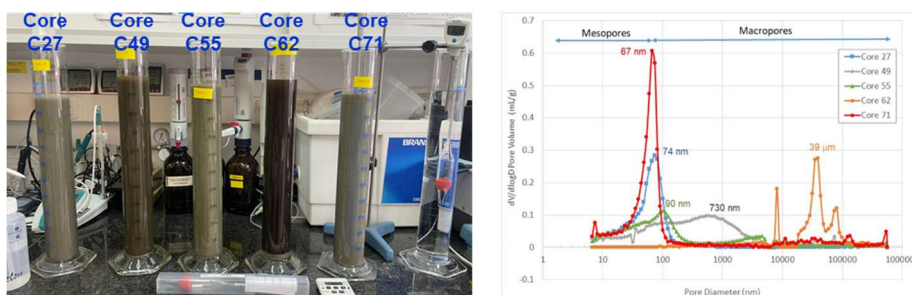


Figura 1: Testigos de sondeos a) analizados en profundidad, y b) Tamaño de poros.

Las aguas intersticiales tienen elevada salinidad (tipo NaCl), con concentraciones de cloruro por encima de las del agua de mar, incrementándose los valores en profundidad. La relación estequiométrica Na/Cl es inferior a la del agua de mar, debido a los procesos de intercambio catiónico. Los bajos contenidos de sulfato, junto a la pirita y materia orgánica, indican condiciones reductoras, mientras que la disminución de Mg y el enriquecimiento en Ca muestran procesos diagenéticos y reacciones de disolución/precipitación de carbonatos.

Las relaciones Br/Cl y las composiciones isotópicas ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$) indican un origen marino afectado por procesos de evaporación en condiciones regresivas y de alta temperatura, y posterior mezcla con aguas meteóricas o más dulces de acuíferos adyacentes. La preservación de la alta salinidad y de las señales isotópicas a lo largo del tiempo, comparables con las de aguas profundas y antiguas, se explica por el confinamiento de las formaciones arcillosas por estructuras diapíricas verticales, que limitan la circulación lateral del agua y favorecen un transporte vertical difusivo.

En conclusión, la composición del agua intersticial está controlada por la mineralogía, la salinidad, los procesos de intercambio catiónico, las reacciones con carbonatos y las condiciones redox, lo que corrobora el papel de estas formaciones arcillosas como barreras geoquímicas naturales eficaces y, a su vez, su relevancia en la evaluación del comportamiento de un AGP.

REFERENCIAS

- Vardon, P.J., Laumann, S.J., Schmiedel, T., Vargas Meleza, L., Barnhoorn, A., Abels, H.A., Drijkoningen, G.G., Dieudonné, A.A.M., Beernink, S.T.W., van den Berg, J. J., 2022. Drilling report: Delftse Hout multipurpose research borehole - DAPGEO-02. Delft University of Technology.
- Fernández A.M., Nieto P., Estrada L.V., de Jong, T., Toshniwal V., Broere W., Vardon P., Dieudonné A.C., 2025. Geochemical characterisation of pore water from poorly indurated Neogene and Paleogene clays in the Netherlands. Manuscript submitted for publication.

BONDING ON INTERLAYER SPACE OF PYROPHYLLITE AND TALC TO 9 GPa: A QUANTUM CHEMICAL PERSPECTIVE

VIDAL-DAZA, I.¹, SANCHEZ-NAVAS, A.², SAINZ-DÍAZ, C.I.³, HERNÁNDEZ-LAGUNA, A.³

¹ Apoyo a la Docencia - Centro de Servicios de Informática y Grupo de Modelización y Diseño Molecular, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain; isvida@ugr.es

² Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain; asnavas@ugr.es

³ Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT-CSIC), Av. de las Palmeras 4, 18100 Armilla (Granada); ci.sainz@csic.es and a.h.laguna@csic.es

Talc (Ta) and pyrophyllite (Py) are phyllosilicates whose T-O-T layers are held together across the interlayer space in the absence of charge-balancing interlayer cations. This interlayer cohesion has long been attributed to van der Waals forces (Ward y Phillips, 1971) with the basal oxygen...oxygen ($O_b \cdots O_b$) contacts of opposing T sheets. However, from a classical bonding perspective, the notion of two attracting $O_b^{\delta-}$ is difficult to rationalize. The study of the physical nature of these interactions is performed in this work with the help of Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) (Bader, 1990) and the Non-Covalent Interaction (NCI) index (Johnson et al., 2010).

A theoretical study of the electronic structure of Ta and Py from 0 to 9 GPa was performed based on Density Functional Theory (DFT) and Quantum Espresso calculations. The compression mechanism in these phyllosilicates proceeds through the bending of the Si–O–Si bond angles at the two-dimensional cross-linking of silicon and O_b , which progressively brings the O_b atoms from opposing layers into closer contact.

NCI isosurface analysis at 9 GPa reveals three distinct types of attractive $O_b \cdots O_b$ interactions across the interlayer space, differing in geometry and strength. QTAIM analysis of bond critical points (BCPs) shows that, as Si–O–Si angles decrease below 145° during compression, the kinetic energy density at the Si–O BCPs increases markedly (a signature of a growing closed-shell character in the Si–O interaction). Concurrently, the $O_b \cdots O_b$ attractive interactions strengthen as interlayer distances decrease, but with a critical limit: repulsive forces emerge when $O_b \cdots O_b$ separations fall below 2.5 Å. These results demonstrate that the weakening of Si–O bonds due to angle bending is mechanistically linked to the establishment of $O_b \cdots O_b$ interactions across the interlayer, and that this process is intimately related to the frequency distribution of Si–O–Si angles observed in silicates, which peaks at approximately 140°. These results have wide implication in the compressibility and structure of phyllosilicates.

REFERENCIAS

- Ward, W. and Phillips, J.M. (1971), *Surface Science* 25, 379–384.
Bader, R.F.W. (1990), *Atoms in Molecules*, Clarendon Press, Oxford.
Johnson, E. R.; Keinan, S.; Mori-Sánchez, P.; Contreras-García, J.; Cohen, A. J.; Yang, W. (2010), *Journal of the American Chemical Society*. 132 (18): 6498–6506.

HYBRIDS PREPARED WITH MONTMORILLONITE AND SEPIOLITE LOADED WITH *Gentiana Lutea* EXTRACT

GENTILE, G.¹, MEJRI, S.², BARBOSA, R.³, CEREZO, P.³, STEFANUCCI, A.¹, MOLLIKA, A.¹, VISERAS, C.³

¹ Department of Pharmacy, University of G. d'Annunzio Chieti-Pescara, Via dei Vestini, 31, Chieti, 66100, giulia.gentile@phd.unich.it

² Department of Chemical, Pharmaceutical and Agricultural Sciences, University of Ferrara, Via Luigi Borsari, 46, Ferrara, 44121, sara.mejri@edu.unife.it

³ Department of Pharmacy and Pharmaceutical Technology, University of Granada, Cartuja Campus, Granada, 18071, cviseras@ugr.es

Loading of natural bioactive compounds into mineral matrices is used to develop modified-release systems and eco-sustainable functional materials (Nomicisio, et al., 2023). This study explores the synergy between two phyllosilicates with distinct morphologies—montmorillonite (MMT) and sepiolite (SEP)—and biomolecules derived from natural hydroalcoholic extract: *Gentiana Lutea* (GL). Montmorillonite and sepiolite are clay materials used in various applications in the cosmetic and pharmaceutical fields. The primary objective of this research is to evaluate the effectiveness of "green" synthesis methodologies in facilitating interactions between the mineral surfaces and phytocomplexes, comparing the physicochemical properties of the resulting hybrid products: GL-MMT and GL-SEP. The hybrid materials were prepared using two distinct experimental pathways. Kneading technique involved a solvent-assisted process, using acetone:water (70:30, v/v) to enhance the diffusion of organic molecules into the interlayer spaces or structural channels of the clays, grinding hydroalcoholic extract and different clays in ratio 1:1. Adsorption from solution (*slurry method*) was used by mixing clays and extracts in a 1:1 ratio within an acetone:water (70:30 v/v) solvent system. The mixture was stirred for 24h at room temperature, followed by centrifugation. The pellet was dried at 36°C. The different products obtained were analyzed and characterized using by X-ray Powder Diffraction (XRPD), Scanning Electron Microscope (SEM), and Thermogravimetric Analysis (TGA/DSC) to confirm the stabilization of the extract within the mineral framework. The solid-state characterization suggests that clay morphology significantly influences loading capacity. XRPD shows an increment in d_{001} basal space for montmorillonite-based hybrid. In the morphological aspect, SEM micrographs show typical structures of the two clays in exam: MMT has a lamellar structure type and SEP a fibrous needle structure. Thermogravimetric analysis underlines the formation of the two hybrids; moreover, the incorporation into the clay SEP induces an increase in the thermal stability of the system and a modulation of degradation processes, compatible with the formation of a hybrid system extracted clay. The use of low-environmental-impact techniques, such as kneading and the slurry method, proves to be an effective strategy for producing organo-mineral hybrid materials. These results offer promising perspectives for the application of these compounds in fields such as dermo-cosmetics, nutraceuticals, and active packaging.

REFERENCES

Nomicisio, C., Ruggeri, M., Bianchi, E., Vigani, B., Valentino, C., Aguzzi, C., Viseras, C., Rossi, S., Sandri, G., 2023, "Natural and synthetic clay minerals in the pharmaceutical and biomedical fields." *Pharmaceutics* 15.5: 1368.

IDENTIFICATION OF MIXED-LAYERS DICKITE-KAOLINITE WITH HIGH-RESOLUTION X-RAY DIFFRACTION

GARCÍA-VICENTE, A.^{1*}, GARCÍA-ROMERO, E.^{2,3}, SUÁREZ, M.¹

¹ Department of Geology, University of Salamanca. Plaza de la Merced, s/n, 37008 Salamanca, Spain

² Department of Petrology and Mineralogy, Complutense University of Madrid. C/ José Antonio Novais 12, 28040 Madrid, Spain

*corresponding author: andrea_gar@usal.es

Kaolinite and dickite are 1:1 dioctahedral phyllosilicates composed of stacking layers held together by hydrogen bonds; although chemically identical, their distinct stacking sequences classify them as polytypes of the kaolinite group minerals, as it is well known. The kaolinite-to-dickite transformation in sedimentary and hydrothermal systems has been a subject of extensive research and debate (Beaufort et al., 1998, among others), with evidence suggesting that this transition proceeds gradually during diagenesis. However, Ruiz Cruz & Moreno Real (1993) were the first to document kaolinite-to-dickite transformation by identifying intermediate structures, that is, representing mixed-layer. While recent HRTEM studies have confirmed the interstratification of kaolinite (B-layers) and dickite (B-C sequences) during diagenetic transitions, the specific term 'mixed-layer' has been avoided in the literature (Kogure et al., 2010). Despite these advances, identifying dickite-kaolinite mixed-layers remains challenging, as both polytypes have the same main reflections in the XRD-patterns, and the few diagnostic reflections have small intensity and they go unnoticed. The objective of the present work is to identify and characterize potential kaolinite polytype mixtures and mixed-layer structures in an extensive collection of 120 kaolin samples through X-ray diffraction.

Initially, the cluster analysis of the X-ray diffraction patterns obtained using conventional Cu radiation grouped a small number of kaolin samples with high purity in which no other significant difference than a very small lack of rationality of the 001 reflections. This could be related to the presence of mixed-layers (Moore and Reynolds, 1989) and, with the aim to improve resolution, strictly monochromatic Mo radiation was used to study 60 selected high purity kaolin samples. The lack of rationality of the basal reflections was better determined with the use of strictly monochromatic Mo radiation but barely improved the resolution of small bands and shoulders and it did not allow for the unambiguous identification of diagnostic reflections corresponding to both kaolinite and dickite polytypes within the same diffractogram. To resolve this ambiguity, 20 kaolinite samples were analysed using high-resolution synchrotron radiation at the SpLine BM25 beamline (ESRF, Grenoble). The high resolution of the synchrotron radiation showed new reflections not observed previously, and subtle inflexions in the Cu and Mo XRD-patterns become well-defined peaks (Figure 1) that allowed identifying the presence of two polytypes in 13 of the studied samples. Figure 1 illustrates the comparative X-ray diffraction profiles of ELK-43 sample, a dickite-kaolinite sample, obtained using three different X-ray radiation sources (Cu, Mo and SR, respectively). This comparison demonstrates that while Cu and Mo radiation data shows broad reflections where kaolinite reflections remain hidden, the high-resolution synchrotron data clearly

resolves these subtle kaolinite reflections in the dickite-kaolinite sample. Thus, it can be noted that high-resolution data displays subtle kaolinite and dickite reflections that can be sometimes misinterpreted when using Cu or Mo radiation.

The presence of these unequivocal reflections of the two polytypes in the high-resolution experimental results can be due both to a discrete mixture or to mixed-layers of both phases, but the lack of rationality in the *00l* reflections enables related them to the presence of interstratified kaolinite polytypes. Mixed-layers kaolinite>dickite and dickite>kaolinite have been identified. Furthermore, this explains the anomalous behaviour of these samples in thermal analysis and FTIR analyses. Thermal analysis revealed that these dickite-kaolinite mixed-layer exhibit intermediate and variable dehydroxylation temperatures between the typical ranges for kaolinite (~500-550°C) and dickite (~650-700°C), which suggest a hybrid structural stability. Similar results were obtained in FTIR spectra exhibiting intermediate positions in the OH-stretching region supporting the hypothesis of dickite-kaolinite mixed-layer.

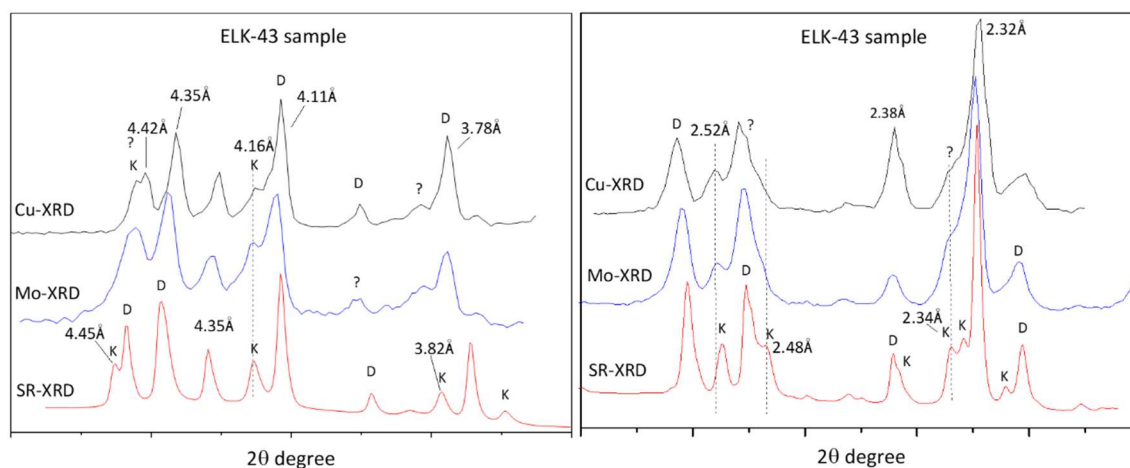


Figure 1: Comparison of X-ray diffraction patterns for ELK-43 sample (dickite-kaolinite) in the diagnostic regions of kaolinite polytypes.

REFERENCES

- Beaufort, D., Cassagnabere, A., Petit, S., Lanson, B., Berger, G., Lacharpagne, J. C., & Johansen, H. (1998). Kaolinite-to-dickite reaction in sandstone reservoirs. *Clay minerals*, 33(2), 297-316.
- Cruz, M. R., & Real, L. M. (1993). Diagenetic kaolinite/dickite (Betic cordilleras, Spain). *Clays and Clay Minerals*, 41(5), 570-579.
- Kogure, T., Elzea-Kogel, J., Johnston, C. T., & Bish, D. L. (2010). Stacking disorder in a sedimentary kaolinite. *Clays and Clay minerals*, 58(1), 62-71.
- Moore, D. M., & Reynolds, R. J. (1989). *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals* (pp. 332-pp).

IMPRESIÓN 3D POR EXTRUSIÓN DIRECTA (DIRECT INK WRITING, DIW) DE BIONANOCOMPOSITES BASADOS EN SEPIOLITA PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS

MARTÍN-MORALES, C.^{1,2}, GONZÁLEZ-ALFARO, Y.³, DELGADO-PUJOL, E. J.³, ARANDA, P.¹, RUIZ-HITZKY, E.¹

¹ Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, c/Sor Juana Inés de la Cruz 3, Madrid, 28049, celia.martin@csic.es; aranda@icmm.csic.es; eduardo@icmm.csic.es

² Escuela de Doctorado, Centro de Posgrado, Universidad Autónoma de Madrid, c/ Francisco Tomás y Valiente 2, Madrid, 28049

³ Departamento de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte, Escuela Politécnica Superior, Univ. Sevilla, c/ Virgen de África 7, Sevilla, 41011, ygonzalez2@us.es, edelgado4@us.es

Las arcillas, y en particular la sepiolita, pueden ensamblarse a la escala nanométrica con diversos biopolímeros, como por ejemplo el quitosano (Darder et al., 2006), originando bionanocomposites con propiedades estructurales y funcionales de gran interés en aplicaciones biomédicas, ambientales, etc. (Darder et al., 2007; Ruiz-Hitzky et al., 2013).

La sinergia entre la morfología fibrilar de la sepiolita y la funcionalidad química de los biopolímeros es adecuada para su procesamiento en impresoras 3D por técnicas de fabricación aditiva como el Direct Ink Writing (DIW), dirigido a generar geometrías controladas (Kim et al., 2023; Kumar et al., 2026). La orientación de partículas durante la extrusión debe mejorar las propiedades mecánicas y geológicas (Kim et al., 2023), siendo clave algunos parámetros como plasticidad y contenido de agua (Diz-Mellado et al., 2025), en principio perfectamente aplicables a sepiolita (Kumar et al., 2026).

En este trabajo, se diseñaron 19 formulaciones (M1-M19) de hidrogeles nanocompuestos con distintas relaciones en peso de componentes como sepiolita (SEP, 2-4%), quitosano (CHI, 1,5-4%), alginato (ALG, hasta 10%) y celulosa (CEL, 0-0,5%), variando el pH y el agente reticulante (NaOH, CaCl₂). Mediante pruebas de viscosidad, extrusión (jeringas 0,2-0,8 mm) e integridad estructural, se seleccionaron las muestras M3 (2% SEP, 3% CHI, 0,45% CEL) y las de alginato M7, M11, M13 y M14. La muestra M3 se imprimió en una impresora PowerDIW CIM-UPC (boquilla 0,4 mm, extrusión 250%) en estructuras tipo panal de abeja (30×30×5 mm), relleno 10-20% y canales internos 1,3-4,2 mm. Las piezas impresas midieron 4,7±0,2 mm de alto con canales de 4,0±0,5 mm (Fig.1).

Tras la reticulación con NaOH (20 min) y el secado al aire, se observó un colapso estructural significativo, lo que evidencia la necesidad de emplear técnicas de liofilización para mejorar la consolidación del material, tratando de preservar la macroporosidad del sistema. Diversos ensayos confirman que la liofilización mejora notablemente la integridad estructural.

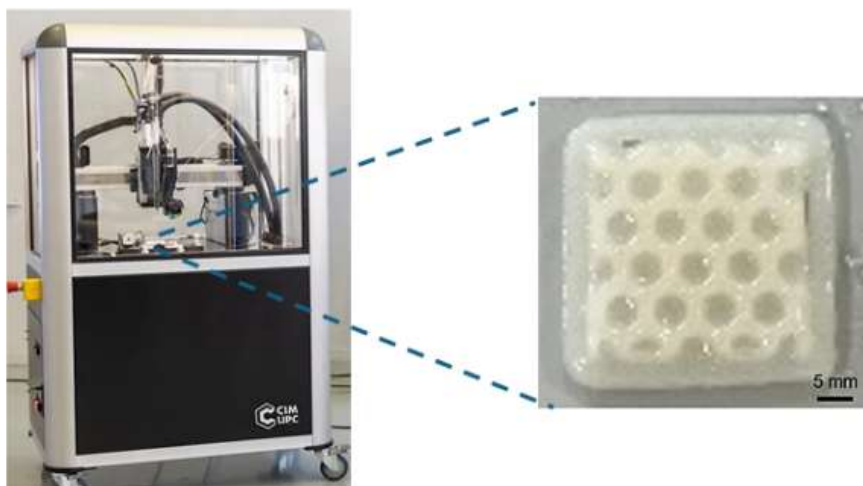


Figura 1.- Impresora 3D utilizada para conformar los bionanocomposites, con ejemplo del hidrogel M3 (2% SEP, 3% CHI, 0,45% CEL) impreso en panal de abeja.

La caracterización fisicoquímica confirma que la incorporación de sepiolita mejora la reología y facilita la imprimibilidad, permitiendo la fabricación a medida de bionanocomposites con diferentes geometrías. Por lo tanto, estos hidrogeles sepiolita-biopolímeros, modelables por la técnica DIW, son materiales de bajo coste y personalizables con capacidad de retención de fármacos y potencialmente aplicables en ingeniería de tejidos y liberación controlada de especies bioactivas.

REFERENCIAS

- Darder, M., López-Blanco, M., Aranda, P., Aznar, A. J., Bravo, J., & Ruiz-Hitzky, E. (2006). Microfibrous chitosan-sepiolite nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 18(6), 1602-1610.
- Darder, M., Aranda, P. y Ruiz-Hitzky, E. 2007. Bionanocomposites: A new concept of hybrid materials. *Advanced Materials*, 19, 1309-1319.
- Diz-Mellado, E., Jiménez-Guerrero, A., Pérez-Fenoy, J., Rivera-Gómez, C. y Galán-Marín, C. 2025. Parameter-based optimization of the 3D clay-printability. *Case Studies in Construction Materials*, 23, e05377.
- Kim, H., Kim, J., Ryu, K.-H., Lee, J., Kim, H.-J., Hyun, J. y Koo, J. 2023. Embedded direct ink writing 3D printing of UV-curable resin/sepiolite composites with nano orientation. *ACS Omega*, 8, 23554-23565.
- Kumar, P., Ray, R., Kumar, S., Powar, S. y Doddamani, M. 2026. A review on direct ink writing 3D printing: Materials, properties, and future advancements. *Progress in Engineering Science*, 3, 100241.
- Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Fernandes, F. M., Wicklein, B., Alcântara, A. C. S. y Aranda, P. 2013. Fibrous clays based bionanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 38, 1392-1414.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen financiación a la AEI y a la UE (proyecto PID2022-137889OB-I00) y al programa de Centros de Excelencia Severo Ochoa Centers (CEX2024-001445-S) de la MICIU/AEI /10.13039/50110001103, así como el contrato PIPF-2024/SAL-GL-35191 de la Comunidad de Madrid.

SISTEMAS HÍBRIDOS BIOPOLÍMEROS-ARCILLAS PARA LA LIBERACIÓN CONTROLADA DE ÓXIDO NÍTRICO PARA EL CONTROL DEL CRECIMIENTO BACTERIANO

GUERRERO, JOAB D.^{1,2}, MARTÍN-SAMPEDRO, RAQUEL³, IBARRA, DAVID³, EUGENIO, MARÍA E.³, ARANDA, PILAR¹, DARDER, MARGARITA¹

¹Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC). C/ Sor Juana Inés de la Cruz 3, Madrid, 28049., España. Jdavid.guerrero@csic.es

²Escuela de doctorado, Universidad Autónoma de Madrid, C/ Fco Tomas y Valiente, 2, Madrid, 28049I., España

³Instituto de Ciencias Forestales (ICIFOR), INIA-CSIC, Ctra. de La Coruña, km 7,5, Madrid 28040, España.

El óxido nítrico (NO) es una molécula de origen natural que interviene 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 se enfrenta a retos importantes debido a su corta semivida, su naturaleza gaseosa y su toxicidad a concentraciones elevadas (Moncada y Higgs 1995). Para superar estas limitaciones, se han desarrollado estrategias de administración dirigida que permiten la liberación controlada y localizada de NO, optimizando su eficacia terapéutica y reduciendo los efectos adversos sistémicos. En este contexto, los materiales equipados con grupos funcionales adecuados (tiol, amina secundaria, etc.) han surgido como plataformas versátiles para la liberación de NO. En estos sistemas, el NO puede ser atrapado mediante la formación de S-nitrosotiol, N-diazeniodiolato, N-nitrosamina y otros compuestos, y su liberación puede controlarse de manera regulada, manteniendo las 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 investigación de materiales híbridos basados en arcilla, específicamente sepiolita (Sep) ensamblada a goma xantana (Xg) previamente modificada con el aminoácido L-cisteína (Xg-Cys) que porta 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 apósitos antimicrobianos para heridas.

En este estudio, utilizamos una sepiolita (Sep) de alta pureza procedente de Vallecas-Vicálvaro (producto comercial de grado reológico Pangel S9, Tolsa SA) que sirve de soporte a un polímero como la goma xantana (Xg), basándonos en la idea previa de Ruiz-Hitzky et al. (2009) que, gracias a sus grupos carboxilo, puede modificarse con carbodiimida/succinimida para el posterior anclaje covalente de L-cisteína (Cys). Este híbrido se mezcla en una proporción del 30% con nanocelulosa (CNF) mediante una sonda ultrasónica durante ciclos de 10 segundos hasta alcanzar los 2000 julios. A continuación, se forman los derivados de S-nitrosotiol mediante la reacción del material con nitrito de terc-butilo en un baño de hielo durante 1 hora y, finalmente, el material se procesa en

forma de película mediante filtración por presión y posterior liofilización. Para comparar, se preparó un sistema análogo mezclando directamente los tres componentes (CNF, Sep y XG-Cys).

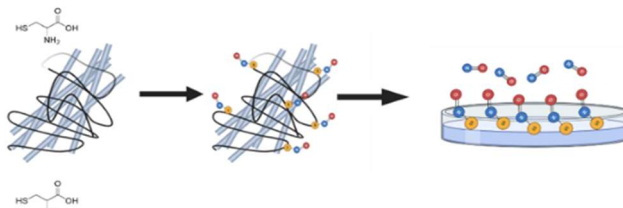


Figura 1. Esquema de conformación del híbrido CNF3_Xg-Cys empleados para para cargar y liberar NO mediante la formación de grupos S-nitrosotioles.

La homogeneidad de estos bionanocomposites se estudia mediante EDX, y se evalúan sus propiedades mecánicas para determinar si el sistema híbrido presenta una resistencia mayor que la mezcla de los materiales individuales. Por otro lado, una vez incorporadas las moléculas de NO unidas a los grupos tiol, se determina la liberación de NO utilizando el reactivo de Griess, y el color rosa resultante puede cuantificarse con un espectrofotómetro UV-vis. Los perfiles de liberación de estos bionanocomposites muestran que durante las primeras horas la cinética de liberación de NO presenta velocidades más elevadas, mientras que durante las horas siguientes la velocidad de liberación se reduce para un estudio total de 72 horas. Por último, se realizan pruebas con el bionanocomposite frente a diversas bacterias durante un periodo de 24 horas para verificar su efecto antibacteriano, que podría utilizarse como apósito para heridas o como recubrimiento para reducir la proliferación de biopelículas.

Referencias

- Carpenter, A. W. y Schoenfisch, M. H. (2012). «Nitric Oxide Release: Part II. Therapeutic Applications». *Chem. Soc. Rev.* 41 (10): 3742. <https://doi.org/10.1039/c2cs15273h>.
- Fernandes, A. C., Antunes, F., y Pires, J. (2013). «Sepiolite based materials for storage and slow release of nitric oxide». *New J. Chem.* 37 (12): 4052. <https://doi.org/10.1039/c3nj00452j>.
- Meyer, B., Genoni, A., Boudier, A., Leroy, P. y Ruiz-Lopez, M. F. (2016). «Structure and Stability Studies of Pharmacologically Relevant S-Nitrosothiols: A Theoretical Approach». *J. Phys.Chem. A* 120 (24): 4191-4200. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b02230>.
- Moncada, S., y Higgs, E. A. (1995). «Molecular mechanisms and therapeutic strategies related to nitric oxide». *The FASEB Journal* 9 (13): 1319-30. <https://doi.org/10.1096/fasebj.9.13.7557022>.
- Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Aranda P, Martín Del Burgo, Mª A., y Del Real, G. (2009). «Bionanocomposites as New Carriers for Influenza Vaccines». *Adv. Mat.* 21 (41): 4167-71. <https://doi.org/10.1002/adma.200900181>

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida del AEI y de la UE (proyecto PID2022-137889OB-I00), así como del programa Centros de Excelencia Severo Ochoa, a través de la subvención CEX2024-001445-S financiada por el MICIU/AEI /10.13039/50110001103. [PA1] También agradecemos a las Plataformas Interdisciplinarias del CSICPTI SusPlast y PTI SosEcoCir.

DEL TÉRMINO “CLAY” A LOS MATERIALES ADAPTATIVOS: MINERALES DE LA ARCILLA, ANALOGÍAS FUNCIONALES Y MATERIALES PROGRAMABLES

RUIZ-HITZKY, E.¹

¹ Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC), Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Sor Juana Inés de la Cruz 3, 28049 Madrid, España; eduardo@icmm.csic.es

El término inglés **clay** se utiliza en este trabajo de forma deliberada, no solo como equivalente de “arcilla” o de “mineral de la arcilla”, sino como un concepto transversal en ciencia y tecnología de materiales. En sentido mineralógico, las arcillas son aluminosilicatos hidratados provistos de propiedades como la plasticidad, el comportamiento coloidal, la carga negativa superficial y su capacidad de intercambio catiónico. Sin embargo, en la literatura reciente, **clay** aparece en expresiones como *materiales clay-like*, *conductive clay*, *polymer clay*, *digital clay*, *haptic clay* o *claytronics*, lo que sugiere una expansión semántica que invoca una imagen de materia moldeable, modular y reconfigurable típica de las arcillas (Figura 1).

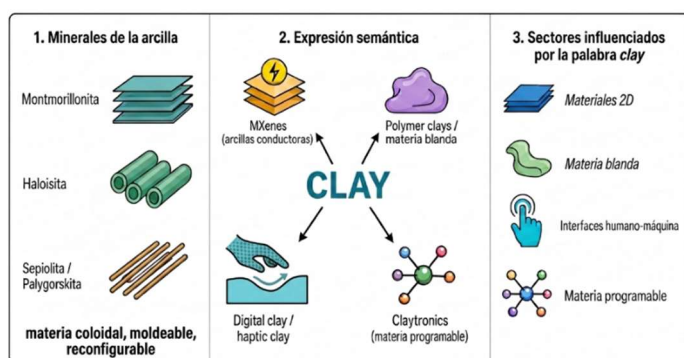


Figura 1. Evolución del término **clay** desde su sentido mineralógico hacia analogías funcionales en materiales 2D, materia blanda, interfases y materia programable.

El objetivo de esta comunicación es informar de que la palabra **clay** además de ser una categoría mineralógica puede hoy día entenderse como un término complementario para nombrar otros materiales o sistemas emergentes, como por ejemplo los materiales adaptativos. Los minerales de la arcilla proporcionan la base de esta analogía, por ejemplo: esmectitas (hinchamiento, intercambio iónico, exfoliación), halloysita e imogolita (morfologías tubulares con superficies diferenciadas), y sepiolita-palygorskita (arquitecturas fibrosas, túneles estructurales, porosidad jerárquica). Estas características permiten ensamblar y reorganizar la materia mediante procesos suaves y acuosos, atractivos para tecnologías sostenibles y materiales avanzados (Ruiz-Hitzky et al., 2020).

La comparación con usos no mineralógicos facilita el alcance del término. En los MXenes, la expresión **conductive clay** no implica una identidad con la familia de los filosilicatos, sino que alude a una analogía funcional (láminas 2D dispersables en agua, pastas conductoras), no a una identidad mineralógica (Ghidiu et al., 2014; Ruiz-Hitzky & Ruiz-García, 2023). En **polymer clays**, el término puede referirse simplemente a moldabilidad macroscópica, aunque debe distinguirse de los

verdaderos nanocomposites polímero-arcilla, en los que sí participan filosilicatos laminares. Geles o tintas **clay-like** evocan propiedades reológicas (tixotropía, recuperación estructural) más que composición definida.

La aplicación no mineralógica más radical del término se observa en **digital clay**, **haptic clay** y **claytronics**. En los dos primeros casos, **clay** opera como metáfora de deformación continua y respuesta táctil en entornos virtuales. En **claytronics** (materia programable), la analogía se lleva al límite: unidades robóticas (**catoms**) se comunican y reconfiguran colectivamente para generar formas 3D dinámicas (Goldstein et al., 2005). Aquí **clay** ya no es una sustancia pasivamente moldeable, sino una aspiración tecnológica: materia capaz de automoldearse bajo control computacional (Figura 2).

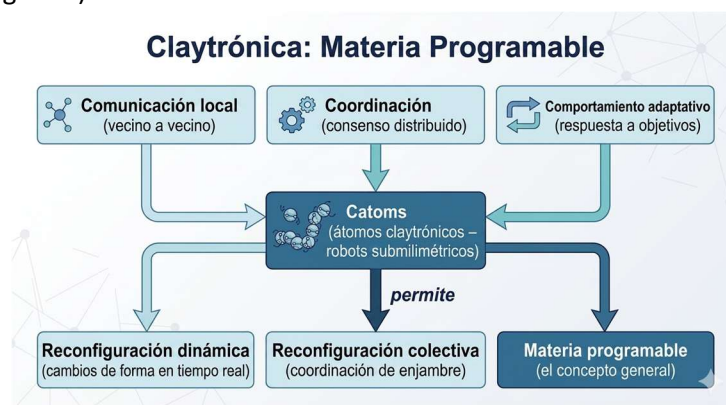


Figura 2. Esquema de **claytronics** como extensión del concepto clay hacia la materia programable: **catoms** con comunicación local y comportamiento adaptativo permiten reconfiguración dinámica y colectiva.

Esta ampliación conceptual resulta fértil siempre que se mantenga una distinción clara entre tres niveles: arcillas mineralógicas reales, materiales que contienen arcillas y sistemas **clay-inspired**. Ello permite preservar el rigor mineralógico sin renunciar al valor de la palabra **clay** como lenguaje común (en inglés) para describir materia procesable, jerárquica, modular y reconfigurable. Desde esta perspectiva, las arcillas naturales además de ser el origen histórico del término, son *modelos vigentes* para imaginar nuevas formas de materia adaptativa y, en el límite, programable.

REFERENCIAS

- Ghidiu, M., Lukatskaya, M.R., Zhao, M.Q., Gogotsi, Y., Barsoum, M.W. 2014. Conductive two-dimensional titanium carbide “clay” with high volumetric capacitance. *Nature*, 516, 78–81.
- Goldstein, S.C., Campbell, J.D., Mowry, T.C. 2005. Programmable matter. *Computer*, 38, 99–101.
- Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Wicklein, B., Aranda, P. 2020. Functional hybrid materials based on clays for environmental and biomedical applications. *Advanced Materials*, 32, 1904905.
- Ruiz-Hitzky, E., & Ruiz-García, C. 2023. MXenes vs. clays: emerging and traditional 2D layered nanoarchitectonics. *Nanoscale*, 15, 18959–18979.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece financiación a la AEI y a la UE (proyecto PID2022-137889OB-I00) y al programa de Centros de Excelencia Severo Ochoa Centers (CEX2024-001445-S) de la MICIU/AEI /10.13039/50110001103.

BENTONITAS DE LOS YACIMIENTOS LAGO PELLEGRINI Y AGUARÁ DE LA FORMACIÓN ALLEN, RÍO NEGRO, ARGENTINA: ANÁLISIS COMPARATIVO

HILGERT, M. S.¹, GIULIANO, V.², POZO, M.³, MUSSO, T. B.^{1,2}

¹ Departamento de Geología y Petróleo, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue. Buenos Aires 1400, Neuquén, 8300, maria2019solhilgert@gmail.com

² Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas, PROBIEN (CONICET-UNCo), Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400, Neuquén, Argentina, valeria.giuliano@probien.gob.ar; telma.musso@probien.gob.ar

³ Departamento de Geología y Geoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, España. manuel.pozo@uam.es

En Argentina, la provincia de Río Negro es la principal productora de bentonita del país, con actividad concentrada en los alrededores del Lago Pellegrini (yacimiento LP) y la localidad de Catriel (yacimiento Aguará) (Vallés e Impiccini, 1999). Los depósitos se alojan en la Formación Allen (Cretácico Superior) y son explotados mediante canteras a cielo abierto. Los mantos poseen disposición horizontal y geometría tabular con espesores de entre 20-70 cm y buena continuidad lateral. Su génesis está vinculada a la alteración de material piroclástico en ambientes litorales someros (Musso et al., 2024). Por su extensión areal, se han observado variaciones mineralógicas y en sus propiedades físico-químicas, lo que se traduce en diferencias en sus propiedades tecnológicas. Este trabajo tiene como objetivo comparar las propiedades de las bentonitas de los yacimientos LP y Aguará, distantes 70 km, para evaluar potenciales usos (Fig.1).

Se tomaron 5 muestras de frentes de explotación representativos de las zonas S, SO y E del yacimiento LP (ML, CA, MJIII, MY, MZ) y 2 muestras del yacimiento Aguará (MA-SE y MA-S) (Fig. 1). La mineralogía se estudió mediante difracción de rayos X (DRX) de la roca total y de la fracción arcilla (< 2 µm). Se realizaron determinaciones de pH, capacidad de intercambio catiónico (CIC), índice de hinchamiento, humedad original, viscosidad, filtrado, índice de azul de metileno (en estado natural y a 550°C), e índice de estabilidad térmica. Las bentonitas están compuestas principalmente por minerales arcillosos (94-98%) y, en menor medida, cuarzo (1-4%), plagioclasa (1%), feldespato potásico (<1%), calcita (1%) y pirita (1%), estos dos últimos identificados solo en las muestras del yacimiento Aguará. La fracción arcilla está constituida por la presencia exclusiva de una esmectita sódica (d001= 12,5-12,6 Å) en todas las muestras analizadas.

Todas las bentonitas presentan valores similares de humedad. El índice de hinchamiento es en general mayor en el yacimiento LP. En LP el pH es neutro en el sector SO/S y alcalino hacia el E, con valores menores al medirse en CaCl₂. En Aguará los valores de pH son mayores que los observados en LP como consecuencia de la presencia de calcita. Los ensayos de adsorción de azul de metileno (AM), tanto en estado natural como a 550°C, muestran resultados elevados en todos los casos, destacándose MY y MJIII en cada condición respectivamente, esta última también con mayor estabilidad térmica. Las muestras de Aguará presentan valores levemente menores de viscosidad

plástica y filtrado. La CIC no evidencia variaciones significativas, con un máximo en la muestra ML (Tabla 1). Ambos yacimientos presentan características fisicoquímicas y tecnológicas similares, aptas para ser usadas en la industria de la fundición y en lodos de perforación, aunque las bentonitas de LP destacan por su mayor hinchamiento y estabilidad térmica, mientras que las de Aguará presentan mejores resultados de filtrado. Los altos valores de CIC observados en estas bentonitas indican un elevado potencial de las mismas para ser utilizadas como materiales adsorbentes. La mineralogía indicaría diferentes condiciones en el ambiente de sedimentación que impactaría solo en los resultados de pH.

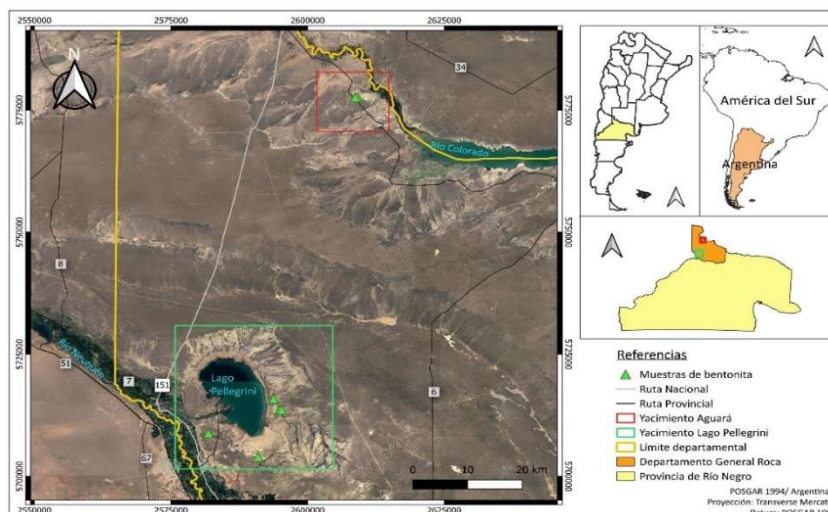


Figura 1: Mapa de ubicación de los yacimientos y las muestras de bentonita.

Yacimiento	Lago Pellegrini					Aguará		Requerimientos
Muestra	MZ	MJ III	MY	ML	CA	MA-S	MA-SE	
Índice de humedad (%)	10,58	11	13,47	12,09	10,62	12,15	11,54	9-13 (206 CEMP)
Índice de hinchamiento (mL/ 2 g)	69	55	40	52	51	44	39	≥30 (58 CEMP)
pH con agua	10	7,64	9,47	7,43	7,04	9,3	9,75	-
pH con CaCl2	9,10-9,33	7,07	8,35	6,39	6,28	8,55	8,66	-
Adsorción de AM (mL/0,5 g)	63	58	68	59	62	67	64	≥50 (63 CEMP)
Adsorción de AM a 550°C (mL/0,5 g)	53,5	55	45	51,5	48	44,5	48	≥35 (78 CEMP)
Índice de estabilidad térmica (%)	84,92	94,82	66,17	87,28	77,41	66,41	75	≥75 (78 CEMP)
L600 (r.p.m)	45	49	36	29,5	67	46,5	39,5	≥30 (API 13A)
VP (Cps)	13	12	11,5	8,5	20,5	10,5	9	-
PF(lb/100 pies2)	19	25	13	12,5	26	25,5	21,5	-
PF/VP	1,46	2,08	1,13	1,47	1,26	2,42	2,38	≤3 (API 13A)
Filtrado (mL)	10,8	10,8	9,6	12	8	9	9	≤15 (API 13A)
CIC (meq/100 g)	101,22	97,05	103,27	104,23	87,52	101,78	102,61	-

Tabla 1: Propiedades de las bentonitas analizadas. AM: azul de metileno; VP: viscosidad plástica; PF: punto de fluencia; LDV: lectura del dial del viscosímetro.

REFERENCIAS

- Musso, T. B., Pettinari, G., Galán, A. B., Martinez, G. A. y Pozo, M. 2024. Compositional and textural evidences of Na-bentonite authigenesis in the Pellegrini lake deposit (Neuquen basin, Argentina). *Applied Clay Science* 261: 11 pp.
- Vallés, J.M. e Impiccini, A. 1999. Bentonitas de la Cuenca Neuquina, Río Negro, Neuquén y La Pampa. En: Zappettini, E. (Ed.). *Recursos Minerales de la República Argentina. Tomo II. Servicio Geológico Minero Argentino. Bs. As. Anales N° 35: 1113-1125.*

ARCILLAS EN CUENCAS SALINAS. INFLUENCIA DE LA DISTRIBUCIÓN DE LA ASOCIACIÓN MINERAL EN EL COMPORTAMIENTO DE FALLAS: LA FALLA DE GALERA (SE DE ESPAÑA)

JIMÉNEZ-MILLÁN, J.¹, BASA, E.A.², TORABI, A.², ALAEI, B.^{2,3}, JIMÉNEZ ESPINOSA, R.¹, GARCÍA-TORTOSA, F.J.¹

¹ Department of Geology and CEACTEMA, University of Jaén, Campus Las Lagunillas, 23071 Jaén, Spain, jmillan@ujaen.es

² Department of Geosciences, University of Oslo, Postboks 1047, Blindern 0316, Oslo, Norway

³ Earth Science Analytics, Lysaker, Norway

Este trabajo analiza los factores clave que controlan el fallamiento activo en secuencias del Terciario y Cuaternario, basándose en el estudio multidisciplinar de la Falla de Galera en la cuenca de Guadix-Baza, SE de España. Se integraron análisis mineralógicos, estructurales, geomecánicos para determinar la influencia de los procesos minerales y químicos y de la heterogeneidad litológica sobre el comportamiento sísmico de las fallas (Basa *et al.*, 2025).

La Falla de Galera es una falla de desgarre oblicua con componentes normales y de desplazamiento lateral izquierdo con una extensión superior a los 30 km. La arquitectura de la zona de falla y su comportamiento mecánico están estrechamente vinculados a la distribución de las rocas caja, la cual varía lateralmente debido a la naturaleza de los depósitos de un antiguo lago salino. Mientras que el segmento noreste está dominado por rocas carbonatadas ricas en calcita, el segmento suroeste presenta secuencias más potentes de yeso y filosilicatos. El análisis mineralógico reveló una distribución mineral por segmentos desde el noreste hacia el suroeste. El segmento noreste (zona marginal) se caracteriza por la predominancia de carbonatos, de modo que tanto los materiales de la falla y las rocas caja son ricas en calcita (que llega a ser el 99% en algunas muestras) y dolomita, con presencia menor de cuarzo, feldespato y moscovita. Este es el sector con menor contenido de filosilicatos y donde el basamento carbonatado está más cerca de la superficie. En el segmento central (zona intermedia), la dolomita es el carbonato dominante, junto con el yeso y pequeñas cantidades de cuarzo, feldespato y moscovita. Representa un entorno de lagos poco profundos con una mezcla de materiales. En este segmento se observó la presencia de palygorskita. El segmento suroeste (zona interna) corresponde a la zona más profunda del antiguo lago, donde el espesor de la cobertura sedimentaria es máximo (hasta 2.2 km) y los minerales mayoritarios son yeso y arcillas. Algunas rocas de falla pueden alcanzar contenidos de yeso de hasta el 95.7%.

Las arcillas desempeñan un papel crítico en la definición de las propiedades mecánicas y el estilo de deformación de la falla, reduciendo significativamente la resistencia de las rocas de falla (en contraste con los minerales frágiles como la calcita) y favorecen el "creep" asísmico en lugar de la liberación súbita de energía. Se utilizó un índice de fragilidad modificado donde las arcillas se consideran los componentes que aportan ductilidad al medio. Se observó una relación directa entre el índice de fragilidad y la velocidad de las ondas P (V_p), de modo que las muestras con altos

contenidos en filosilicatos presentan valores de V_p e índice de fragilidad significativamente más bajos, lo que indica un comportamiento más dúctil y menos propenso a la ruptura sísmica. De este modo, los sedimentos ricos en arcillas tienden a deformarse de manera dúctil, mostrando características de flujo y "creep", mientras que la deformación frágil queda restringida a las unidades donde estos minerales están ausentes o en proporciones muy bajas

La interacción entre fluidos y rocas durante el proceso de fallamiento provoca alteraciones químicas que modifican la fábrica de la falla. La formación de minerales de la arcilla *in situ* pudo ocurrir por la trituración mecánica de los granos o por reacciones diagenéticas inducidas por fluidos. Para el segmento central de la Falla de Galera, se propone que la circulación de fluidos hidrotermales pudo reemplazar la esmectita de la roca caja por palygorskita. Así mismo, la presencia de filosilicatos en ciertas rocas de falla se asoció con una falta de cementación y una porosidad comparativamente más alta (hasta un 18%), lo que disminuye la competencia mecánica de la roca, en contraste con la reducción de porosidad por precipitación de calcita.

El contenido de arcilla es un factor determinante de la permeabilidad e hidrología, condicionando la capacidad de la falla para actuar como barrera o conducto para los fluidos. Los resultados mostraron que un incremento en el porcentaje de minerales de arcilla en las rocas de falla (pasando de aproximadamente un 2% a un 9%) provoca una reducción de la permeabilidad de más de dos órdenes de magnitud. Cuando el contenido de arcilla supera el 9%, las variaciones en la permeabilidad se estabilizan en niveles bajos, lo que sugiere que los filosilicatos actúan como un sello eficaz que impide el flujo de fluidos a través de la falla.

La distribución de los filosilicatos a lo largo de la falla tiene implicaciones directas en la peligrosidad sísmica. La mayor parte de la sismicidad registrada en la Falla de Galera se concentra en el segmento noreste, donde predominan las rocas carbonatadas ricas en calcita y el basamento está más cerca de la superficie. Por el contrario, en el segmento suroeste, la presencia de potentes secuencias sedimentarias ricas en arcillas y yeso (materiales mecánicamente débiles) parece contribuir a disipar o retardar la liberación de la energía de deformación acumulada en el basamento profundo. Esto explica por qué el número de terremotos registrados en el extremo suroeste es significativamente menor, promoviendo un comportamiento más estable de la falla

Por tanto, las arcillas son reguladoras fundamentales del comportamiento de las fallas activas en cuencas sedimentarias. Su capacidad para reducir la fragilidad, disminuir la permeabilidad y promover mecanismos de deformación dúctil contrarresta los efectos de endurecimiento por calcificación, determinando qué segmentos de una falla se moverán de forma sísmica destructiva y cuáles lo harán mediante un deslizamiento gradual y seguro.

Financiación: Proyecto M.1.B.B TA_000655_UJA2023

REFERENCIAS

Basa, A., Torabi, A., Jiménez-Millán, J., Alaei, B., & Garcia-Tortosa, F. J. (2025). Unraveling the key factors controlling active faulting in Tertiary and Quaternary sequences. *Earth and Planetary Science Letters*, 656, 119268.

ANÁLISIS ISOTÓPICOS DE OXÍGENO EN MINERALES DE LA ARCILLA DE MUESTRAS POLIMINERÁLICAS MEDIANTE NANOSIMS

LAITA, E.¹, SUBIRANA, M.A.¹, SCHAUMLÖFFEL, D.¹, REOLID, M.², ABAD, I.², NIETO, F.³, YUSTE, A.⁴, BAULUZ, B.⁴

¹ Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM), CNRS. Technopôle Helioparc, Av. du Président Pierre Angot, 2, Pau, 64053, elisa.laita-florian@univ-pau.fr

² Departamento de Geología & Centro de Estudios Avanzados en Ciencias de la Tierra, Energía y Medio Ambiente (CEACTEMA), Universidad de Jaén. Campus Las Lagunillas, s/n, Jaén, 23071

³ Departamento de Mineralogía y Petrología (UGR), Facultad de Ciencias, Universidad de Granada. Avda. Fuentenueva, s/n, Granada, 18002.

⁴ IUCA-Departamento de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza. Pedro Cerbuna, 12, Zaragoza, 50009

La composición isotópica de oxígeno de los minerales de la arcilla constituye un indicador de las condiciones ambientales bajo las que se formaron. Sin embargo, el pequeño tamaño de estos minerales y su frecuente coexistencia con otras fases minerales a menudo limita su análisis mediante técnicas isotópicas convencionales en muestras poliminerálicas (Kuligiewicz et al., 2021).

En este trabajo se presentan los primeros análisis isotópicos de oxígeno mediante NanoSIMS (*Nanoscale secondary ion mass spectrometry*) en varios minerales de la arcilla presentes en distintos contextos geológicos. En concreto se analizaron caolinita y esmectita autigénicas formadas en paleosuelos lateríticos del Barremiense Inferior de la Cordillera Ibérica (NE de España), así como en glauconita y celadonita coexistentes vinculadas a la alteración hidrotermal de lavas almohadilladas del Jurásico en la Cordillera Bética (SE de España).

En el caso de los paleosuelos lateríticos, se realizaron mapas elementales de iones de $^{12}\text{C}^-$, $^{16}\text{O}^-$, $^{18}\text{O}^-$, $^{28}\text{Si}^-$, $^{27}\text{Al}^{16}\text{O}^-$ and $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}^-$ mediante NanoSIMS en láminas delgado-pulidas de las muestras con el fin de identificar áreas enriquecidas en caolinita o esmectita. Posteriormente se analizaron ratios $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ en puntos seleccionados de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Los valores promedio de $\delta^{18}\text{O}$ obtenidos en cuatro muestras diferentes para caolinita ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}=18 \pm 15\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}=14 \pm 4\text{‰}$) y esmectita ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}=13 \pm 14\text{‰}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}=11 \pm 6\text{‰}$) son consistentes con procesos de cristalización en condiciones de meteorización química, si bien las desviaciones estándares de las medidas son relativamente altas. La variabilidad analítica de las medidas puede deberse a la presencia de resina epoxi en las láminas delgado-pulidas, que pudo experimentar procesos de desgasificación bajo las condiciones de ultra-alto vacío de la cámara del NanoSIMS, afectando a la señal isotópica (Laita et al., 2023).

Con el fin de mitigar el efecto de la resina epoxi, para el estudio de las muestras con glauconita y celadonita se empleó una metodología diferente. Previamente al análisis isotópico, se extrajeron de las muestras lamelas individuales de aproximadamente $10 \times 5 \mu\text{m}$ y $1 \mu\text{m}$ de espesor mediante

FIB-SEM (*Focused Ion Beam – Scanning Electron Microscopy*) que fueron montadas en rejillas de cobre. Este enfoque metodológico eliminó la necesidad de tener que realizar mapas elementales previos mediante NanoSIMS para localizar las zonas de interés, permitiendo centrar las sesiones analíticas con el equipo en las medidas isotópicas, pero provocó un rápido consumo de las lamelas durante los análisis debido a su bajo espesor. En lugar de análisis puntuales, se realizaron mapas isotópicos de $^{18}\text{O}^-$ y $^{16}\text{O}^-$ en ambas lamelas para, posteriormente, calcular la relación $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ en cada mineral. Los valores promedio de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ obtenidos para la glauconita ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 32 \pm 6\text{‰}$) y la celadonita ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 25 \pm 5\text{‰}$), aunque algo altos, reflejan una superposición parcial en sus condiciones de formación.

Este estudio demuestra que, a pesar de las desviaciones estándar obtenidas, el NanoSIMS podría ser una técnica aplicable para analizar la composición isotópica de oxígeno en minerales de la arcilla coexistentes dentro de una misma muestra. No obstante, se requieren estudios futuros que permitan afinar los protocolos de preparación de muestra y optimización de las condiciones de análisis para intentar reducir la variabilidad instrumental y mejorar la precisión de los resultados.

REFERENCIAS

- Kuligiewicz, A., Środoń, J., Liivamägi, S., 2021. Oxygen isotopic compositions of endmembers in a multicomponent mixture: Ediacaran weathering material from the East European Craton. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 306, 245–262
- Laita, E., Subirana, M.A., Schaumlöffel, D., Yuste, A., Bauluz, B. 2023. NanoSIMS as an analytical tool for measuring oxygen and hydrogen isotopes in clay minerals from palaeosols: Analytical procedure and preliminary results. *Chemical Geology*, 615, 121213.

IDENTIFICACIÓN DE HIMs EN BENTONITAS

LORENZO, A.¹, SAN CIPRIANO, A.¹, SUÁREZ, M.¹, GARCÍA-ROMERO, E.²

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

² Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España).

Los minerales interestratificados son frecuentes en la naturaleza y son fases estructuralmente complejas dentro de los filosilicatos, caracterizadas por la alternancia de diferentes tipos de láminas en una misma estructura cristalina, como es bien sabido. Asimismo, la mayoría de estos minerales incorpora un componente expandible, habitualmente esmectita.

En este contexto, se ha descrito la presencia de HIMs (Hydroxy-Interlayered Minerals), filosilicatos 2:1 que contienen complejos de hidroximetálicos en el espacio interlaminar (Barnhisel & Bertsch, 1989), cuya configuración puede variar desde capas octaédricas incompletas a islas de cationes octaédricos polimerizados. Dentro de este grupo de minerales, se distinguen principalmente dos tipos: HIS, correspondientes a esmectitas con interlámina hidroxilada, y HIV, cuando la lámina es de tipo vermiculita. Los HIMs han sido descritos asociados a diversos interestratificados, especialmente esmectita-clorita, aunque también en esmectita-illita y esmectita-caolinita.

El objetivo de este trabajo es caracterizar el comportamiento de los HIMs mediante técnicas de uso habitual en el estudio de arcillas como son la difracción de rayos X (roca total y agregados orientados), la microscopía electrónica de transmisión con análisis químico puntual (AEM-TEM) y el análisis termogravimétrico. A partir de un conjunto de 89 bentonitas naturales se seleccionaron 11 muestras con evidencias de HIMs, que fueron homoionizadas con Ca^{2+} para obtener fórmulas estructurales representativas.

Los resultados de difracción de rayos X indican que las muestras están constituidas mayoritariamente por esmectita, con cantidades variables de illita y caolinita, junto con cuarzo y feldespatos como impurezas principales. Aunque los difractogramas de roca total no permitieron identificar de forma inequívoca la presencia de HIMs, el estudio de los agregados orientados mostró reflexiones basales anómalas que apuntan a la existencia de estas fases. En los agregados solvatados, numerosas muestras presentaron espaciados basales inferiores a 17 Å, lo que indica una expansión incompleta debida a la presencia de polímeros hidroximetálicos en la interlámina. Por su parte, en los agregados calentados se reconocieron dos comportamientos característicos en la reflexión de 10 Å (Figura 1): una morfología de banda ancha, asociada a un bajo orden de apilamiento, y reflexiones acompañadas de una hombrera hacia altos ángulos.

Las fórmulas estructurales calculadas sobre la base $\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ mostraron valores positivos de carga octaédrica y sumas de cationes octaédricos superiores a 4, lo que evidencia un exceso de ocupación octaédrica atribuible a estas fases. Por otro lado, destaca la presencia de K^+ en algunas de las muestras estudiadas; dado que las muestras fueron homoionizadas con Ca^{2+} , este catión solo puede

atribuirse a láminas de carácter illítico, lo que confirma también la presencia de interestratificaciones con illita.

En los análisis termogravimétricos, la influencia de los HIMs se observa, como era de esperar, en la respuesta térmica asociada a la deshidroxilación. Como se observa en la Figura 1, los máximos de deshidroxilación en las curvas DTG se registran sistemáticamente por debajo de 500°C, valores inferiores a los esperados para la mineralogía identificada. Este descenso térmico, junto con el acusado solapamiento de las señales de esmectita, illita y/o caolinita, resulta coherente con la presencia de interláminas hidroximetálicas.

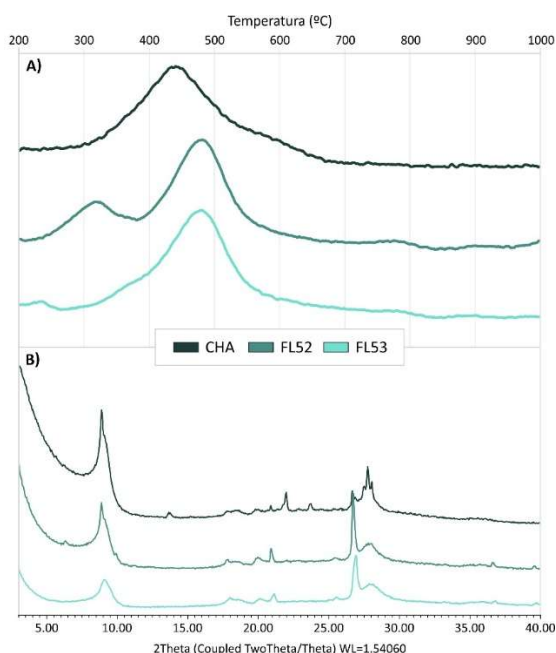


Figura 1. A) curvas DTG de las muestras CHA, FL52 y FL53 en el intervalo de 200°C a 1000°C. B) difractogramas de los agregados orientados calentados de las mismas muestras

Los resultados obtenidos muestran que los HIMs generan respuestas diagnósticas en las distintas técnicas analíticas empleadas. En difracción de rayos X destacan la expansión incompleta de los agregados solvatados y, tras calentamiento, las reflexiones de 10 Å con morfología de banda ancha o acompañadas de una hombrera hacia altos ángulos. Las fórmulas estructurales evidencian un exceso de ocupación octaédrica, reflejado en cargas octaédricas positivas y en números de cationes octaédricos superiores a 4 a.p.c.u. Asimismo, los análisis termogravimétricos registran máximos de deshidroxilación anómalamente bajos y un marcado solapamiento de señales térmicas. En conjunto, estos rasgos permiten identificar de forma consistente la presencia de HIMs en bentonitas.

REFERENCIAS

Barnhisel, R. I. y Bertsch, P. M. 1989. Chlorites and hydroxy-interlayered vermiculite and smectite. Capítulo 15 en: *Minerals in Soil Environments*. Dixon, J. B. y Weed S. B. Soil Science Society of America.

COMPOSICIONES NATURALES Y SIMULACIÓN ESTRUCTURAL TEÓRICA DE MICAS NH_4/K . HUECO DE MISCIBILIDAD ASIMÉTRICO CON MOSCOVITAS/ILLITAS

NIETO, F.¹, ESCAMILLA-ROA, E.², TIMÓN, V.³, PEDRAJAS, J.⁴, ABAD, M.M.⁴, BAULUZ, B.⁵

¹ Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, Av. Fuente Nueva s/n, Granada, 18071, nieto@ugr.es

² IACT, CSIC, Av. de las Palmeras, 4, Granada, 18100, elibruja20@outlook.es

³ Instituto de Estructura de la Materia, CSIC, Serrano, 119, Madrid, 28006, vicente.timon@csic.es

⁴ CIC, Universidad de Granada, Paseo Prof. Juan Ossorio s/n, Granada, 18071, jvalenti@ugr.es, mmabad@ugr.es

⁵ IUCA-Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza. Pedro Cerbuna, 12, Zaragoza, bauluz@unizar.es

Las micas con amonio como catión interlaminar son constituyentes de rocas en ambientes ricos en materia orgánica o hidrotermales. Tanto las naturales como las sintéticas, suelen coexistir con la mica potásica correspondiente. En tales casos, las muestras presentan un amplio rango de proporciones NH_4/K para la mica amónica, pero la potásica es el termino extremo (moscovita o illita). Con el objetivo de conocer las relaciones estructurales entre ambos tipos de mica, este trabajo combina la determinación precisa de la composición de las micas coexistentes en muestras naturales con simulaciones moleculares basadas en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Se han reanalizado muestras carboníferas de Germunde (N de Portugal) (Nieto 2002) y del Sistema Ibérico (Bauluz and Nieto 2018), mediante mapas composicionales obtenidos con HAADF en modo STEM; a las composiciones obtenidas mediante la integración de todos los espectros contenidos en polígonos seleccionados homogéneos se les ha aplicado la corrección de absorción basada en el balance de cargas positivas y negativas (Van-Cappelen and Doukhan 1994). Se han calculado las estructuras cristalinas en el modelo de celda unidad y celda $2 \times 1 \times 1$ mediante el código CASTEP (Clark et al. 2005), determinando así las estabilidades energéticas y las energías de adsorción, de la tobelita (termino extremo NH_4) y de cuatro estructuras mixtas, variando progresivamente la proporción NH_4/K hasta el valor 1/7.

Las muestras aparecen en los mapas composicionales constituidas por un intercrecimiento nanométrico de los dos tipos de micas. Tal resultado es coherente con sus estudios previos mediante HRTEM y difracción de electrones (Nieto 2002, Bauluz y Nieto 2018). Las áreas potásicas, que son netamente minoritarias, presentan composiciones coherentes con moscovitas o illitas sin NH_4 , mientras que las zonas amónicas definen amplios rangos de proporciones NH_4/K , desde cercanas a la tobelita hasta mayoritarias en K, pero con cierta cantidad de NH_4 . Los modelos teóricos reproducen la estructura bien conocida del paquete TOT de los filosilicatos dioctaédricos, con las diferencias centradas únicamente en el espacio interlaminar, en coherencia con las escasas determinaciones estructurales previas mediante el método de Rietveld (Harlov et al. 2001; Pöter et al. 2007) y sobre dos cristales únicos de tobelita y moscovita amónica, respectivamente (Mesto et

al. 2012). Estos modelos han permitido simular la posición de los H de la molécula de amonio, con puentes de H hacia los oxígenos basales del paquete TOT.

Todas las estructuras calculadas son estables, con energías de absorción progresivamente menos negativas desde la tobelita extrema, hasta llegar a la que contiene 87,5% de K, que es inestable, con energía de absorción positiva. Esta composición coincide con el hueco de miscibilidad entre las micas NH_4/K y las K puras, encontrado en los análisis de las muestras naturales, responsable de la coexistencia de los dos tipos de micas como composiciones separadas. Las diferencias existentes en el espacio interlaminar, con un papel importante de los puentes de H en las micas amónicas, tiene consecuencias sobre 1) el politipo, que es altamente variable a nivel de muestra en las NH_4 (referencias previamente citadas), en contraste con las K, que presentan en la naturaleza mayoritariamente el 2M_1 , así como en el grado de fengitización, que es menor en las NH_4 que en las K.

En conclusión, las micas amónicas son un grupo estructuralmente diferente de las potásicas; cubren un amplio rango de solución sólida desde el termino extremo tobelita hasta composiciones mayoritarias en K, pero aun separadas composicionalmente del extremo moscovita/illita, con el que coexisten localmente, para resolver composiciones prohibidas cercanas al término K puro. El término mica amónica o mica-(NH_4) debe considerarse en la nomenclatura de las micas como un nombre de serie, con la tobelita como su término extremo.

REFERENCIAS

- Bauluz, B., Nieto, F. 2018. Ammonium-bearing micas in very low-grade metapelites: micro- and nano-texture and composition. *Clay Minerals*, 53, 105–116.
- Clark, S.J., Segall, M.D., Pickard, C.J., Hasnip, P.J., Probert, M.I.J., Refson, K., Payne, M.C. 2005. First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 220, 567–570.
- Harlov, D.E., Andrut, M., Poter, B. 2001. Characterisation of tobelite $(\text{NH}_4)\text{Al}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ and ND_4 -tobelite $(\text{ND}_4)\text{Al}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OD})_2$ using IR spectroscopy and Rietveld refinement of XRD spectra. *Physics and Chemistry of Minerals*, 28, 268–276.
- Mesto, E., Scordari, F., Lacalamita, M., Schingaro, E. 2012. Tobelite and NH_4^+ -rich muscovite single crystals from Ordovician Armorican sandstones (Brittany, France): Structure and crystal chemistry. *American Mineralogist*, 97, 1460–1468.
- Nieto, F. 2002. Characterization of coexisting NH_4 - and K-micas in very low-grade metapelites. *American Mineralogist*, 87, 205–216.
- Pöter, B., Gottschalk, M., Heinrich, W. 2007. Crystal-chemistry of synthetic K-feldspar–buddingtonite and muscovite–tobelite solid solutions. *American Mineralogist*, 92, 151–165.
- Van-Cappelen, E., Doukhan, J.C. 1994. Quantitative transmission X-ray microanalysis of ionic compounds. *Ultramicroscopy*, 53, 343–349.

INCORPORACIÓN DE ESTEVENSITA EN UN CEMENTO DE FOSFATO DE MAGNESIO Y POTASIO (MKPC) PARA APLICACIONES DE IMPRESIÓN 3D

PADILLA-ENCINAS, P. ^{*}, CUEVAS, J. AND FERNÁNDEZ, R.

Departamento de Geología y Geoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid,
Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain. maria.padilla@uam.es

Los cementos de fosfato de magnesio y potasio (MKPC) se forman como resultado de la reacción ácido-base entre KH_2PO_4 y MgO en presencia de agua, dando lugar principalmente a la estruvita de potasio como producto de reacción. Para controlar su rápido endurecimiento suele incorporarse un retardante químico, y además se añade un material de relleno que apenas interactúa químicamente con la matriz cementicia, pero que mejora la fluidez de la pasta fresca, reduce el calor inicial generado por la reacción exotérmica de hidratación y aumenta la resistencia mecánica del producto cerámico final. Entre los posibles rellenos minerales resultan de especial interés las arcillas esmectíticas, por su capacidad para modificar la reología y contribuir a la estabilidad dimensional del material. Man et al. (Man et al. 2020) demostraron que la adición de un 10–15 % de bentonita a un cemento de fosfato de magnesio reducía considerablemente la porosidad y la permeabilidad reduciendo posibles microfracturas.

En el presente trabajo se ha considerado la adición de estevensita, una esmectita trioctaédrica 2:1 con lámina octaédrica rica en Mg, en la formulación de un MKPC con aplicación en construcción mediante impresión 3D por extrusión, donde la rapidez de endurecimiento y la capacidad de mantener la geometría depositada son esenciales.

La formulación de MKPC contiene MgO de baja calidad y KH_2PO_4 en una relación molar Mg/P igual a 4, tiosulfato sódico utilizado como retardante en una proporción $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{aglutinante} = 1\%$ en peso, y escoria de alto horno molida (GBFS) utilizada como relleno en una proporción GBFS/aglutinante comprendida entre 0,5 y 0,25. La disminución de la relación GBFS/aglutinante se compensa con adiciones de estevensita, manteniendo constante la relación relleno/aglutinante en 0,5. Se considera el aglutinante como la suma de MgO y KH_2PO_4 en la mezcla.

Inicialmente se determinó la cantidad de agua absorbida por la arcilla con el fin de ajustar correctamente la relación líquido/sólido en la preparación de las mezclas. A partir de estas formulaciones optimizadas, se evaluaron las resistencias mecánicas en probetas prismáticas $3 \times 3 \times 3 \text{ cm}^3$ de pasta a 1, 7 y 28 días, y la velocidad de desprendimiento de calor se analizó mediante calorimetría semi-adiabática durante 48 horas. Asimismo, se estudió la trabajabilidad y el pH en suspensión de las diferentes pastas para comprender su comportamiento en estado fresco. Los productos de hidratación obtenidos se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG) y microscopía electrónica de barrido con análisis químico por EDX (SEM/EDX).

La incorporación de estevensita produjo una reducción de la resistencia mecánica a corto plazo, observándose valores que disminuyen desde aproximadamente 6 MPa a 1 día en las mezclas con 5 % de arcilla hasta alrededor de 3,3 MPa cuando el contenido alcanza el 20 %. Paralelamente, el aumento de estevensita en la formulación se acompañó de una mejora progresiva de la trabajabilidad de las pastas, lo que facilita su manipulación y procesado en estado fresco.

REFERENCIAS

Man, X., Haque, A. Md., Chen, B. 2020. Engineering properties and microstructure analysis of magnesium phosphate cement mortar containing bentonite clay. Construction and Building Materials, 227, 116656.

PROPIEDADES CERÁMICAS Y APLICACIONES DE LAS ARCILLAS DE ALHABIA (ALMERÍA)

SÁNCHEZ-SOTO, P.J.¹, RAT, E.², MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, S.³, PÉREZ-VILLAREJO, L.³, SÁNCHEZ-GARRIDO, J.A.⁴, GARZÓN E.², GARCÍA-GARZÓN, V.², PEIRÓ, F.⁵

¹ Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla.
c/Américo Vespucio 49, Sevilla, 41092, pedroji@icmse.csic.es

² Departamento de Ingeniería, Universidad de Almería. La Cañada de San Urbano s/n, Almería,
04120, egarzon@ual.es

³ Departamento de Ingeniería Mecánica y Minas, Escuela Politécnica de Linares, Universidad de
Jaén. Linares, Jaén, 23700, smartine@ujaen.es

⁴ Departamento de Agronomía, Universidad de Almería. La Cañada de San Urbano s/n, Almería,
04120, jasanche@ual.es

⁵ IFAPA, Junta de Andalucía. Paraje San Nicolás, La Mojonera, Almería, 04745,
fpp00010@gmail.com

Se han estudiado tres muestras de arcillas de Alhabia (Almería, España) mediante diversas técnicas analíticas: difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), análisis térmico (TG-DTG), microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDX). Se han examinado las características texturales (granulometría) y la plasticidad, así como sus propiedades cerámicas (contracción por cocción, absorción de agua, densidad aparente, porosidad abierta, resistencia a la flexión y conductividad térmica) utilizando muestras de estas arcillas prensadas y cocidas. El análisis mineralógico mediante DRX (Tabla 1) indicó que las muestras de arcilla están constituidas por una mezcla de clorita e illita, como principales minerales arcillosos, con cuarzo y otros minerales en menor proporción relativa.

<i>Fase mineral</i>	<i>ARC-1</i>	<i>ARC-2</i>	<i>MM</i>
Clorita-serpentina	20	20	20
Moscovita/Illita	25	25	20
Cuarzo	30	30	30
Calcita	15	15	15
Yeso	< 5	< 5	< 5
Hematites	5	5	10

Tabla 1. Resultados del análisis mineralógico semicuantitativo (% en peso) obtenido mediante DRX de las muestras de arcilla de Alhabia (ARC-1, ARC-2 y MM).

El análisis químico mediante FRX mostró que la sílice y la alúmina son predominantes, tal y como cabía esperar por la mineralogía, con contenidos medios de CaO, procedente de la calcita, y de álcalis, procedentes de la illita (8 % y 5 % respectivamente), además de óxidos de hierro y titanio (~8 %). El análisis del tamaño de las partículas reveló un 71,76 % de «fracción arcilla» (<2 µm) y un 21,66 % de fracción limo (2–50 µm). El índice de plasticidad (Atterberg) fue del 14,3 %, con propiedades de moldeado y extrusión aceptables (Casagrande, 1948). El análisis térmico mediante TG/DTG indicó una pérdida de peso asociada a la deshidroxilación del agua estructural de los

minerales arcillosos y a la descarbonatación de la calcita mediante un calentamiento progresivo. El siguiente paso fue la determinación de las propiedades cerámicas de las arcillas mezcladas y molidas tras la cocción, utilizando probetas prensadas (Rat et al., 2023). Para ello, se seleccionaron dos temperaturas de cocción (900 y 1100 °C) durante 1 h. El examen de los materiales térmicamente tratados (Tabla 2) indicó que se pueden obtener materiales cerámicos porosos (~36 % de porosidad abierta y ~22 % de capacidad de absorción de agua) mediante cocción a 900 °C, con pequeñas variaciones en las dimensiones (<0,8 % a 1100 °C). La porosidad varió a valores relativamente más bajos al cocer a 1100 °C (~34–35 %), lo que se asoció a la presencia de calcita descompuesta. Se observó que la densidad aparente se mantenía casi constante entre 900 y 1100 °C, con un valor máximo de ~1,67 g/cm³ a 1100 °C. La resistencia a la flexión alcanzó un valor máximo de 34,47 MPa a 1100 °C para la muestra molida. Por último, la conductividad térmica tras la cocción de los cuerpos de arcilla se mantuvo casi constante a 900 y 1100 °C (0,457 y 0,479 W/mK, respectivamente).

	<i>T = 900°C</i>		<i>T = 1100°C</i>	
	<i>ARC-1+ARC-2</i>	<i>MM</i>	<i>ARC-1+ARC-2</i>	<i>MM</i>
Pérdida de peso (%)	12.56 ± 0.01	10.92 ± 0.16	12.8 ± 0.01	11.23 ± 0.08
Contracción lineal por cocción (%)	0.44 ± 0.08	0.13 ± 0.11	0.72 ± 0.05	0.43 ± 0.08
Capacidad de absorción de agua (% p/p)	21.69 ± 0.52	21.92 ± 0.23	19.95 ± 0.46	20.91 ± 0.46
Densidad aparente (g/cm³)	1.68 ± 0.19	1.67 ± 0.10	1.67 ± 0.10	1.67 ± 0.14
Porosidad abierta (% vol)	36.44 ± 0.40	36.60 ± 0.14	33.81 ± 0.67	34.92 ± 0.98
Resistencia a la flexión (MPa)	20.61 ± 4.6	22.96 ± 3.69	27.02 ± 5.08	34.47 ± 1.54
Conductividad térmica (W/mK)	0.456 ± 0.001	0.450 ± 0.014	0.476 ± 0.02	0.479 ± 0.000

Tabla 2. Resumen de las propiedades cerámicas determinadas a partir de piezas cerámicas prensadas de arcilla de Alhabia muestras mezcladas (ARC-1 + ARC-2) y molidas (MM), cocidas a 900°C y 1000°C.

Teniendo en cuenta estos resultados, se han evaluado las principales aplicaciones de las arcillas de Alhabia. Estas arcillas pueden utilizarse para la fabricación de soportes cerámicos porosos y baldosas mediante cocción a 900°C. La cocción de las arcillas a una temperatura más alta (1100°C y superiores) reviste gran interés para la fabricación de baldosas y ladrillos cerámicos con mayor resistencia a la flexión, porosidad variable y dimensiones prácticamente constantes hasta un límite antes de producirse deformaciones. Es importante desde el punto de vista económico, aunque conlleva mayores costes de procesamiento. Por último, cabe destacar que con esta investigación se amplía el conocimiento científico sobre las arcillas tipo clorita-illita-calcita como materias primas cerámicas, cuya relevancia aumenta debido a su relativa escasez.

REFERENCIAS

- Casagrande, A. 1948. Classification and identification of soils, American Society of Civil Engineering Transactions 113. 901–993.
- Rat, E., Martínez-Martínez, S., Sánchez-Garrido, J. A., Pérez-Villarejo, L., Garzón, E., Sánchez-Soto, P.J. 2023. Characterization, thermal and ceramic properties of clays from Alhabia (Almería, Spain). *Ceramics International* 49, 14814 – 14825.

ARCILLAS FILÍTICAS DEL SURESTE DE ESPAÑA: UNA VISIÓN GENERAL DE LA MEJORA DE SUS PROPIEDADES MEDIANTE ESTABILIZACIÓN QUÍMICA Y BIOCEMENTACIÓN

GARZÓN E.¹, SÁNCHEZ-SOTO, P.J.², SÁNCHEZ-GARRIDO, J.A.³

¹ Departamento de Ingeniería, Universidad de Almería. La Cañada de San Urbano s/n, Almería, 04120, egarzon@ual.es

² Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS), Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla. c/Américo Vespucio 49, Sevilla, 41092, pedroji@icmse.csic.es

³ Departamento de Agronomía, Universidad de Almería. La Cañada de San Urbano s/n, Almería, 04120, jasanche@ual.es

Las arcillas filíticas son rocas de material arcilloso pizarroso que contienen una gran cantidad de filosilicatos de grano fino, lo que les confiere un tacto untuoso. Además, la presencia de una exfoliación preferencial hace que se fracturen fácilmente en láminas delgadas. Las filitas se encuentran en varias partes del mundo, por ejemplo, en Brasil, China, Grecia y Portugal. Son abundantes en la Cordillera Bética (Andalucía), por ejemplo, en las provincias de Almería y Granada, principalmente en los complejos Alpujárride y Maláguide. Estas arcillas filíticas se han utilizado tradicionalmente en el sureste de España como material de sellado para impermeabilizar techos, construcciones, terraplenes y estanques, así como material de construcción de presas con núcleo diferenciado, embalses zonificados y en vertederos de residuos. En este sentido, se llevó a cabo un programa sistemático de investigaciones en la Universidad de Almería, en colaboración con el ICMS, para estudiar y caracterizar en profundidad estas filitas en lo que respecta a sus propiedades ingenieriles y térmicas, su estabilización química y su biocementación. En esta comunicación se presenta una visión general de los principales resultados obtenidos.

Se recogieron muestras representativas de 53 arcillas filíticas en varias canteras situadas en el Complejo de Alpujárride (Almería y Granada), como describieron Garzón et al. (2012). El espesor de estos depósitos de arcilla filítica era variable, pero tras retirar la primera capa superficial (1-30 cm), los espesores eran de 1-2 m. Las materias primas se trituraron y se pasaron por un tamiz ASTM-200. Se realizaron análisis químicos, mineralógicos y térmicos utilizando técnicas convencionales (FRX, DRX y ATD-TG), así como estudios microestructurales y texturales mediante SEM-EDX y fisisorción (N₂). Se aplicó un análisis estadístico multivariante en relación con la composición química y de fases de estas arcillas filíticas. La caracterización física, geotécnica e hidromecánica se llevó a cabo utilizando normas y equipos ASTM, tal y como ya se describió en trabajos previos (Arce et al., 2019; Morales et al., 2019).

Las muestras de arcillas filíticas contienen minerales arcillosos (clorita, illita y una mezcla de illita y esmectita), cuarzo, feldespatos, óxido de hierro y dolomita, tal y como reveló el análisis por DRX. Se realizó un análisis estadístico multivariante (MVSA) de sus características químicas y mineralógicas y se encontraron diversas correlaciones (Garzón et al., 2012). En una investigación posterior se obtuvo una correlación entre las características químicas y mineralógicas y una

propiedad relevante, la permeabilidad, mediante el análisis de la dependencia entre la adsorción de nitrógeno y dicha propiedad. Según la caracterización mediante métodos térmicos, estas arcillas filíticas se clasificaron en: (I) Micáceas, caracterizadas por silicatos laminares predominantes, principalmente moscovita o illita, y elementos alcalinos (K_2O superior al 3,5 % en peso); (II) Cuarzíticas, con predominio de cuarzo y SiO_2 , y (III) Carbonosas, caracterizadas por el predominio de dolomita, con contenidos medios de CaO y MgO .

Se llevó a cabo también un estudio sobre las propiedades físicas y geotécnicas de las arcillas filíticas. A partir de estos resultados, se logró la estabilización y la mejora de las propiedades ingenieriles de las arcillas filíticas mediante la adición de cal (3, 5 y 7 % en peso) y cemento (5, 7 y 9 % en peso). Las mezclas de arcilla filítica y cal presentaron buenas propiedades de compactación y valores de coeficiente de permeabilidad de muy bajos a extremadamente bajos, con una correlación semilogarítmica entre el aumento de la permeabilidad y el aumento de la proporción de aditivo de cal. La adición de un 3 % en peso de cal fue suficiente para alcanzar el índice de capacidad especificado en las Prescripciones Técnicas Generales para Obras de Carreteras y Puentes, reduciendo significativamente el índice de plasticidad, sin que la mezcla compactada presentara hinchamiento tras estar en contacto con el agua. Sin embargo, con la adición del 5 % en peso de cemento se consideró más adecuado para determinadas aplicaciones en materiales de construcción, con un índice de plasticidad del 10,5 %, una densidad seca máxima de $2,17 \text{ Mg/m}^3$ y un contenido óptimo de agua del 8 %, así como un coeficiente de permeabilidad muy bajo ($7,4 \times 10^{-11} \text{ m/s}$). Las posibles aplicaciones de las filitas modificadas incluyen cubiertas, pavimentos flexibles y construcción de edificios. En una fase posterior se investigó si las arcillas filíticas podían utilizarse como materias primas sustitutivas del cemento en morteros. El resultado de esta investigación fueron nuevos morteros impermeabilizantes con interesantes aplicaciones en la construcción de edificios. En primer lugar, los resultados se patentaron y, más tarde, se publicaron tras evaluar la puzolanidad (Arce et al., 2019).

Por otra parte, también se estudió la generación de carbonato cálcico por un microorganismo de la familia de las *Bacillaceae* empleando las filitas (Morales et al., 2019). Se investigaron las propiedades geotécnicas de los materiales resultantes. El objetivo era desarrollar una herramienta biotecnológica para nuevas aplicaciones de las arcillas filíticas en obras lineales. El tratamiento microbiológico de las arcillas filíticas tiende a agregar las partículas originales, estando estos agregados asociados, en parte, a la formación de carbonato cálcico. La reducción de la superficie específica y de los valores de plasticidad es consecuencia de la adición de un componente no plástico a la muestra, lo que produce una estructura más agregada por la precipitación de $CaCO_3$ procedente de las bacterias, que rellena los poros. Todos estos resultados fueron lo suficientemente prometedores como para realizar nuevos estudios sobre las arcillas filíticas.

REFERENCIAS

- Arce, C., Garzón, E., Sánchez-Soto, P.J. 2019. Phyllite clays as raw materials replacing cement in mortars: Properties of new impermeabilizing mortars. *Construction and Building Materials*, 224, 348-358.
- Garzón, E., Ruiz-Conde, A., Sánchez-Soto, P.J. 2012. Multivariate statistical analysis of phyllite samples based on chemical (XRF) and mineralogical (XRD) results. *American Journal of Analytical Chemistry*, 3, 347-363.
- Morales, L., Romero, E., Garzón, E., Sánchez-Soto, P.J. 2019. Microbiological induced carbonate ($CaCO_3$) precipitation using clay phyllites to replace chemical stabilizers (cement or lime). *Applied Clay Science*, 174, 15-28.

ESTUDIO TÉRMICO MEDIANTE ATD-TG Y DILATOMETRÍA DE UN CONJUNTO DE CAOLINES ESPAÑOLES CON INTERÉS CERÁMICO

SÁNCHEZ-SOTO, P.J.¹, MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, S.², PÉREZ-VILLAREJO, L.³, ELICHE-QUESADA, D.³,
SÁNCHEZ-GARRIDO, J.A.⁴, GARZÓN E.⁵, JORDÁN, M.M.⁶

¹ Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto CSIC-Universidad de Sevilla.
c/Américo Vespucio 49, Sevilla, 41092, pedroji@icmse.csic.es

² Departamento de Ingeniería Mecánica y Minas, Escuela Politécnica de Linares, Universidad de Jaén. Linares, Jaén, 23700, smartine@ujaen.es

³ Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales, Universidad de Jaén.
Campus Las Lagunillas s/n, Jaén, 23071, lperezvi@ujaen.es; deliche@ujaen.es

⁴ Departamento de Agronomía, Universidad de Almería. La Cañada de San Urbano s/n, Almería,
04120, jasanche@ual.es

⁵ Departamento de Ingeniería, Universidad de Almería. La Cañada de San Urbano s/n, Almería,
04120, egarzon@ual.es

⁶ Departamento de Agroquímica y Medio Ambiente, Universidad Miguel Hernández. Avenida de la Universidad s/n, Elche, Alicante, 03202, manuel.jordan@umh.es

En la presente comunicación se presentan los resultados de un estudio térmico, realizado mediante análisis térmico diferencial (ATD), termogravimétrico (TG) y dilatométrico, de un conjunto de caolines industriales comercializados en España una vez procesados y que presentan interés cerámico. Como una primera etapa se ha procedido a una caracterización mineralógica, mediante difracción de rayos X (DRX), y química, empleando fluorescencia de rayos X (FRX), de un conjunto de muestras, seleccionándose caolines de Poveda de la Sierra (Guadalajara), Burela (Lugo), Vimianzo (A Coruña) y Alcañiz (Teruel). Asimismo, se determinó el tamaño de partículas de los caolines por sedimentación y su morfología por microscopía electrónica (TEM y SEM).

En cuanto a mineralogía (Tabla 1), el contenido en caolinita es mayoritario en todas las muestras, dentro de un intervalo de 80 %, en la muestra de Alcañiz, hasta 90 % en las muestras de Poveda y Vimianzo, presentando un menor contenido de otros minerales como son mica/illita (máximo 10 %), feldespatos (5 %) y cuarzo (máximo 15 %). Se ha llevado a cabo un estudio teniendo en cuenta estos resultados y los análisis químicos por FRX. Asimismo, se determinó el contenido en caolinita mediante análisis TG, resultando valores ligeramente superiores a los presentados en la Tabla 1, siendo el máximo de 97 % en la muestra de Vimianzo y el mínimo de 83 % en la muestra de Alcañiz que presenta características más de una arcilla caolinítica (tipo “fire clay”) que de caolín.

Los resultados obtenidos mediante ATD, resumidos en la Tabla 2, muestran las temperaturas del máximo de los efectos endotérmicos y exotérmicos para estos caolines, registrados a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se observan varios efectos endotérmicos hasta 300 °C en todos los caolines estudiados, con una sola muestra (Alcañiz) que presenta un efecto exotérmico poco intenso a 350 °C. Estos efectos se pueden explicar teniendo en cuenta la presencia de agua mecánicamente retenida, además de la posible existencia de geles de oxi-hidróxidos de hierro y de

aluminio que se producen en la alteración de la roca caolinítica que dio origen al caolín. El máximo del ancho efecto endotérmico de deshidroxilación de caolinita varía desde 552 °C, en el caolín de Burela, hasta 562 °C, en el de Alcañiz, con diferencias de unos 10 °C entre los caolines estudiados. Sin embargo, el máximo del agudo efecto exotérmico, característico de la caolinita, presenta diferencias de 29 °C entre unos caolines y otros, siendo de más anchura en la muestra de caolín de Alcañiz en relación al resto. Estas diferencias se asocian a la cristalinidad de la caolinita en cada una de las muestras y al distinto tamaño de las partículas y su distribución.

Muestra	Mica/Illita (%)	Caolinita (%)	Feldespatos (%)	Cuarzo (%)
<i>Burela</i>	10	85	<5	5
<i>Alcañiz</i>	-	80	5	15
<i>Poveda</i>	<5	90	-	10
<i>Vimianzo</i>	5	90	-	5

Tabla 1: Composición mineralógica de las muestras de caolín (< 63 µm) deducida mediante análisis mineralógico (DRX).

Muestra	<400 °C	500-600 °C	900-1000 °C
<i>Burela</i>	endot 52 °C endot 285 °C	endot 555 °C	exot 988 °C
<i>Alcañiz</i>	endot 70 °C exot 350 °C	endot 562 °C	exot 966 °C
<i>Poveda</i>	-	endot 552 °C	exot 994 °C
<i>Vimianzo</i>	endot 65 °C endot 267 °C	endot 556 °C	exot 995 °C

Tabla 2: Temperaturas del máximo de los efectos de ATD endotérmico (endot) y exotérmico (exot) para las muestras de caolín (< 63 µm) determinados a una velocidad de 10 °C/min.

El análisis térmico mediante dilatometría, tanto en las muestras originales como tratadas térmicamente hasta 1000 °C, permite comparar el comportamiento térmico de los caolines estudiados teniendo en cuenta las variaciones de contracción-dilatación con la temperatura de calentamiento. Para este estudio se empleó una velocidad de calentamiento relativamente lenta (6 °C/min) y probetas cilíndricas previamente secadas a 110 °C/24 h), obtenidas mediante preparación de pastas de caolín y agua desionizada que se colaron en moldes de yeso. Las curvas dilatómetricas obtenidas presentan dilataciones lineales y progresivas con el tratamiento térmico hasta unos 550 °C, seguidas de una importante y característica contracción en el intervalo 550-650 °C al producirse la deshidroxilación de la caolinita presente, seguida de una rápida contracción de las probetas desde 700 hasta 1000 °C al comenzar a ser apreciable la sinterización de las mismas.

En cuanto a las probetas tratadas previamente a 1000 °C, las curvas dilatómetricas obtenidas a una velocidad de calentamiento de 6 °C/min permiten apreciar un cambio de pendiente en la variación lineal observada en aquellas muestras que contienen cuarzo, asociado a su transición de fase α - β . Se presentan y discuten los datos obtenidos teniendo en cuenta la caracterización realizada.

CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DEL YACIMIENTO DE BENTONITA DE AGUARÁ (CUENCA DE NEUQUÉN, ARGENTINA)

POZO, M.¹, MUSSO, T.B.^{2,3}, HILGERT, M.S.²

¹ Departamento de Geología y Geoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, España. manuel.pozo@uam.es

² Departamento de Geología y Petróleo, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue. Buenos Aires 1400, Neuquén, 8300

³ Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas, PROBIEN (CONICET-UNCo), Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400, Neuquén, Argentina, telma.musso@probien.gob.ar

La cuenca Neuquina localizada en la Patagonia Argentina presenta, en las formaciones Allen y Anacleto, importantes yacimientos de bentonitas sódicas, originadas en condiciones paleoambientales continentales y/o perimarinas durante el Cretácico Superior (Musso et al. 2024). En la formación Allen las bentonitas se localizan en su sección media siendo especialmente conocidos y estudiados los yacimientos del Lago Pellegrini (provincia de Río Negro), próximos a la ciudad de Neuquén, donde se reconocen dos capas principales. Más al norte, en las proximidades de la población de Catriel, se reconocen más capas de bentonita, en una posición estratigráfica más baja, y que no han sido descritas previamente en los trabajos realizados en esta zona (Valles e Impiccini, 1999). Estas bentonitas corresponden al denominado yacimiento de Aguará y se caracterizan por su color grisáceo oscuro que contrasta con los colores verde-amarillento y blanco de las bentonitas del Lago Pellegrini.

El objetivo de este trabajo es la caracterización mineralógica de las bentonitas del yacimiento de Aguará y de las litofacies asociadas. Se han recogido y estudiado un total de 34 muestras, caracterizadas mediante difracción de rayos X (muestra total y fracción arcilla), análisis elemental (CNHS), microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.

El análisis de litofacies ha permitido diferenciar: bentonitas, tobas, lutitas, limolitas/areniscas y heterolitas. La sucesión estratigráfica de la cantera estudiada muestra un tramo de bentonitas en la base, sobre la que se disponen facies laminadas de lutitas, limolitas/areniscas y heterolitas con intercalaciones de tobas. Las características de la sucesión sedimentaria y sus estructuras indican un ambiente de encharcamiento (*lagoon*) dentro de una zona litoral de llanura mareal con predominio de la sedimentación pelítica.

Las bentonitas son de color oscuro, grises a grises-verdosas, en capas de entre 20 y 40 cm de espesor con estructura bandeada-laminada. El contenido en C orgánico es de 0,21-0,28%. Mineralógicamente muestran predominio de filosilicatos (83-99%) con contenidos subordinados de cuarzo (1-6%), plagioclasa (Id-8%) y en indicios ($\leq 2\%$) pirita, calcita y ortosa. En la fracción arcilla solo se identifica esmectita dioctaédrica ($d_{060} = 1,498 \text{ \AA}$) de tipo sódica ($d_{001} = 12,55 - 12,70 \text{ \AA}$) y buen ordenamiento con valores de FWHM entre 0,354 y 0,504 ($^{\circ}2\theta$) correspondientes a tamaños de cristalito (Scherrer) entre 18 y 25 nm.

Las tobas presentan colores más claros que las bentonitas formando niveles de pequeño espesor (4-30 cm), los colores van de gris amarillento a amarillo-verdoso. Las capas presentan estructuras

bandeadas-laminadas donde se diferencian capas de color claro y aspecto clástico con otras más oscuras de aspecto arcilloso, con alguna intercalación de granos de minerales terrígenos. Presentan predominio de filosilicatos (83-91%) con porcentajes subordinados de cuarzo (2-8%), plagioclasa (2-6%) y pirita (hasta 5%) e indicios de ortosa y calcita. En la fracción arcilla solo se identifica esmectita dioctaédrica ($d_{060} = 1,498 \text{ \AA}$) de tipo sódica ($d_{001} = 12,50 \text{ \AA}$) y buen ordenamiento con valores de FWHM entre 0,17 y 0,460 ($^{\circ}2\theta$) que corresponden a tamaños de cristalito (Scherrer) entre 19 y 28 nm.

Las lutitas presentan colores oscuros verde-grisáceos, las limolitas/areniscas colores claros amarillentos y las heterolitas varían entre el verde grisáceo y el gris amarillento dependiendo de si se considera la parte arcillosa o limo-arenosa de la muestra. La laminación es una estructura común en estas litofacies. Desde el punto de vista mineralógico los filosilicatos oscilan entre 57-91%, el menor contenido en las limolitas/areniscas. Subordinados cuarzo (2-22%), plagioclasa (Id-5%), ortosa (<5%), pirita (Id-3%), calcita (Id-6%) y zeolitas (Id-4%). En la fracción arcilla prácticamente solo se identifica esmectita dioctaédrica con sodio interlaminar e illita en bajo contenido (<5%). Destaca que la esmectita presenta un menor ordenamiento que la observada en bentonitas y tobas, con valores de FWHM entre 0,605 y 0,892 ($^{\circ}2\theta$) correspondientes a tamaños de cristalito (Scherrer) entre 10 y 15 nm.

Otros minerales identificados petrográficamente en las litofacies diferenciadas incluyen: moscovita, biotita, monazita, clorita, apatito, rutilo, celestina, barita, zircón ilmenita, calcopirita, clorita, anatasa, glauconita y yeso.

Se observan dos tipos de esmectita con ordenamiento diferente, pertenecientes a la serie montmorillonita-beidellita. Los análisis SEM-EDX de la esmectita corroboran los resultados del estudio mineralógico con predominio del Al_2O_3 sobre MgO y contenidos relevantes de Na_2O . La formación de la esmectita estaría principalmente relacionada con la alteración de vidrio y fragmentos de rocas volcánicas procedentes de depósitos piroclásticos, no descartándose la posibilidad de que parte de la esmectita, con peor ordenamiento, se hubiera formado como resultado de aportes epiclásticos ligados al ambiente sedimentario deposicional.

Además de la esmectita se consideran como minerales autigénicos la pirita, barita, celestina, calcita, clinoptilolita-heulandita y yeso. Dentro de estos minerales destaca la presencia de pirita que se presenta tanto en cristales individuales como formando framboides, indicando condiciones predominantemente anóxicas, que explicarían la presencia de inclusiones carbonosas y de la pirita con formas diversas. Por su parte, la presencia de barita y celestina indicaría la existencia de un medio salino que justifica el carácter sódico de la esmectita.

REFERENCIAS

- Musso, T. B., Pettinari, G., Galán, A. B., Martínez, G. A. y Pozo, M. 2024. Compositional and textural evidences of Na-bentonite authigenesis in the Pellegrini lake deposit (Neuquen basin, Argentina). *Applied Clay Science* 261: 11 pp.
- Vallés, J.M. e Impiccini, A. 1999. Bentonitas de la Cuenca Neuquina, Río Negro, Neuquén y La Pampa. En: Zappettini, E. (Ed.). *Recursos Minerales de la República Argentina*. Tomo II. Servicio Geológico Minero Argentino. Bs. As. *Anales* N° 35: 1113-1125.

NANOARQUITECTURAS MULTIFUNCIONALES ORTOVANADATO-ESMECTITA Y SU APLICACIÓN EN LA FOTODEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO EN AGUAS

RAPP, M.¹, ISASI, J.¹, ALCOLEA, M.², DARDER, M.³, ARANDA, P.³

¹Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria s/n, 28040 Madrid, España.

²Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria s/n, 28040 Madrid, España.

³Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), CSIC, 28049 Madrid, España,
pilar.aranda@csic.es

La creciente presencia de contaminantes orgánicos en el agua ha intensificado la búsqueda y el desarrollo de materiales avanzados capaces de integrar procesos de adsorción y fotodegradación para su eliminación eficaz. Los métodos convencionales de tratamiento presentan, en muchos casos, una eficacia limitada y pueden generar contaminación secundaria, lo que pone de manifiesto la necesidad de desarrollar nuevos sistemas multifuncionales que combinen una elevada capacidad de adsorción con un alto rendimiento fotocatalítico (Bée et al., 2017; Chipera & Bish, 2018). En este contexto, cabe señalar que los materiales basados en arcilla han sido ampliamente estudiados debido a su bajo coste, estabilidad química y notable capacidad de adsorción (Bée et al., 2017; Chipera y Bish, 2018). De manera análoga, ciertos materiales semiconductores han suscitado un gran interés debido a sus destacadas propiedades ópticas y a su elevada actividad fotocatalítica. En este sentido, el ortovanadato de itrio (YVO_4) se considera un material prometedor ya que su estructura electrónica permite una absorción eficiente de radiación ultravioleta. Además, por dopaje con iones lantánidos puede generar fenómenos de *up-conversion* (UC), mediante los cuales la excitación de estas muestras con radiación de infrarrojo cercano (NIR) conduce a la emisión de fotones de mayor energía, capaces de activar procesos fotocatalíticos (Karacaoglu et al., 2023).

En este contexto, en el presente estudio se ha planteado la combinación de arcillas de tipo esmectita con nanopartículas de ortovanadato a fin de desarrollar nuevos materiales nanoarquitecturados donde de manera sinérgica se pueda aprovechar la capacidad de adsorción de las arcillas y la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de ortovanadato para su aplicación en la eliminación eficaz del azul de metileno, elegido como contaminante modelo de medios acuosos. Mediante un método hidrotérmico se sintetizaron nanopartículas de ortovanadato de itrio dopadas con iones lantánidos, en este caso Er^{3+} e Yb^{3+} . Estas partículas fueron asociadas a dos arcillas comerciales de tipo esmectita, Cloisite® 30B (Southern Clay Products) y Laponite® XLG (BYK Additives & Instruments), esta última modificada con CTAB para hacerla también organofílica, ya que ello mejora el ensamblaje con las partículas inorgánicas. Las nanoarquitecturas resultantes mostraron un rendimiento mejorado bajo irradiación combinada de UV-C e IR, atribuible al proceso de UC mediado por iones $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, que generan emisión en el visible capaz de activar los procesos fotocatalíticos (ver Figura 1). Las láminas de arcilla proporcionan abundantes sitios de adsorción para las moléculas de azul de metileno, favoreciendo su confinamiento en las proximidades de los

centros fotoactivos. Este efecto incrementa la eficiencia en la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS), responsables de la oxidación y fragmentación de las moléculas del colorante (Mohamed & Harraz, 2020; Tsekpo et al., 2025).

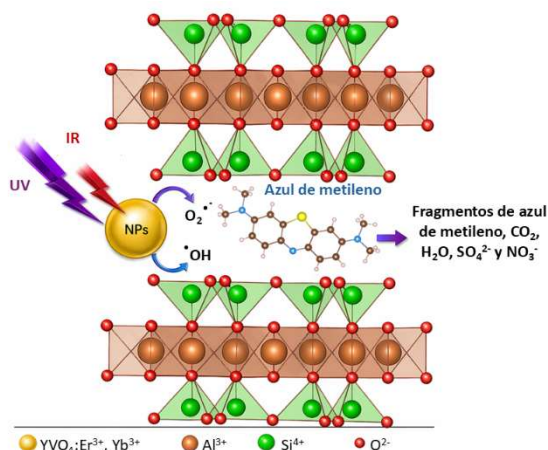


Figura 1: Esquema del proceso de fotodegradación de azul de metileno en las nanoarquitecturas preparadas.

Estos resultados ponen de relieve el potencial de las nanoarquitecturas desarrolladas, donde se combinan nanopartículas de ortovanadato dopado con iones lantánidos y organoarcillas, como materiales multifuncionales altamente eficaces para aplicaciones en el tratamiento de aguas.

REFERENCIAS

- Bée, A., Obeid, L., Mbolantenaina, R., Welschbillig, M., Talbot, D. 2017. Magnetic chitosan/clay beads: A magsorbent for the removal of cationic dye from water. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 421, 59–64.
- Chipera, S. J., Bish, D. L. 2018. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto porous cellulose-derived carbon/montmorillonite nanocomposites. *Applied Clay Science*, 161, 256–264.
- Karacaoglu, E., Yildirim, O. A., Ozturk, T., Gul, M. 2023. Effect of lanthanum doping on structural, optical, and photocatalytic properties of YVO₄. *Journal of Materials Research*, 38, 3536–3547.
- Mohamed, R. M., Harraz, F. A. 2020. Mechanistic investigation and photocatalytic activity of yttrium vanadate (YVO₄) nanoparticles for organic pollutants mineralization. *Journal of Materials Research and Technology*, 9, 5666–5675.
- Tsekpo, Y. M., Smok, W., Matus, K., Hajduk, B., Radoń, A., Jarka, P., Tanski, T. 2025. Tuning the Optical Properties of Electrospun Poly(methyl methacrylate) Nanofibres via Montmorillonite and Magnetite Ratios. *Polymers*, 17, 1–24.

Agradecimientos: Se agradece la financiación recibida de la AEI y de la UE (proyectos PID2022-137889OB-I00 y PID2023-147750B-I00) y la beca predoctoral de M. R. financiada por la Universidad Complutense de Madrid y el Banco Santander (CT15/23). 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, así como 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).

PHOTOTHERMO-CATALYTIC PERFORMANCE OF SEPIOLITE-BASED MATERIALS FOR AIR QUALITY IMPROVEMENT

DATIVO, G.^{1,2}, FIORENZA, R.¹, CALANTROPO, L.¹, SCIRÈ, S.¹, COMPAGNINI, G.¹, RUIZ-HITZKY, E.²

¹Department of Chemical Sciences, University of Catania, Viale Andrea Doria 6, 95125 Catania, Italy – giusy.dativo@phd.unict.it

²Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, ICMM-CSIC, Sor Juana Inés de la Cruz 3, 28049 Madrid, Spain – eduardo@icmm.csic.es

Volatile organic compounds (VOCs) are among the most relevant indoor and outdoor air pollutants because they are associated with odour nuisance, Sick Building Syndrome and chronic respiratory diseases. Their removal is therefore an important target for sustainable air-quality management. Conventional adsorption technologies can efficiently retain VOC molecules, but they mainly transfer the pollutant from the gas phase to a solid phase and require subsequent regeneration or disposal. Thermal catalytic oxidation can achieve complete mineralisation to CO₂ and H₂O, but it normally requires high operating temperatures, often above 400 °C, with the associated energy penalty and carbon footprint. In this context, clay-based catalytic systems offer an attractive route to combine low-cost mineral supports, high surface area and tunable surface chemistry with photo-assisted catalytic processes. Sepiolite is particularly suitable for this purpose because its fibrous morphology, external silanol groups and hierarchical porous structure favour dispersion and anchoring of catalytically active nanophases (Akkari et al., 2017).

In this work, sepiolite was thermally pretreated at 600 °C to generate a stabilized Sep600 mineral scaffold, less sensitive to further thermal treatments and suitable for the development of a dual photothermo-catalytic strategy aimed at air-pollutant abatement and subsequent CO₂ valorisation. Three formulations were prepared by precipitation and calcined at 300 °C: Sep600-CeO₂, Sep600-MnOx and the mixed Sep600-MnOx/CeO₂ catalyst (Figure 1). The role of manganese and cerium oxides was explored because MnOx provides highly active redox centres for VOC oxidation, whereas CeO₂ can promote oxygen storage/release processes and facilitate interfacial redox cycling. Catalytic tests were carried out using toluene as a model VOC at 7000 ppm in a fixed-bed reactor under three regimes: thermocatalytic conditions in the dark, photocatalytic conditions under a 300 W solar lamp at room temperature, and combined photothermo-catalytic conditions under simultaneous light irradiation and external heating. Reaction products were followed in real time by GC-MS and GC-TCD.



Figure 1: 3D visualization (Gemini AI) of the hybrid Sep600-MnOx/CeO₂ catalyst, showing the fibrous sepiolite support decorated with Mn and Ce oxide domains for photothermal VOC oxidation.

The Sep600-MnOx/CeO₂ material showed the best performance, reaching complete toluene oxidation to CO₂ and H₂O at 160 °C under solar irradiation, a markedly lower temperature than that required under dark thermocatalytic operation and far below the temperature typically needed for conventional thermal oxidation (Figure 2). The improvement is attributed to a cooperative effect between redox catalysis and localized photothermal heating, which generates hot spots at the catalyst surface and enhances the activation of adsorbed toluene and oxygen species. The presence of water vapour in the feed stream was also evaluated to approach more realistic operating conditions. As a second step, the CO₂ generated during VOC mineralisation was treated over a Ni-Ce/sepiolite composite under irradiation, following the strategy recently reported for photothermal CO₂ reduction (Dativo et al., 2024). In this material, Ni sites contribute to CO₂ activation, while Ce species enhance reaction kinetics and interfacial oxygen-transfer processes, leading to the formation of CH₄ and CO.

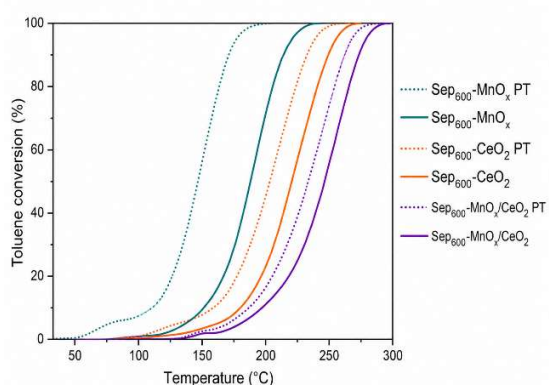


Figure 2: Toluene conversion into CO₂ (%) as a function of temperature, comparing thermal and photothermal (PT) performance of Sep600-supported Mn and Ce catalysts.

Overall, the proposed two-stage approach links VOC abatement with partial carbon reutilisation. It reduces the temperature required for toluene oxidation from ca. 370 °C in conventional thermal operation to 160 °C under photothermo-catalytic conditions and converts part of the resulting CO₂ into value-added products such as CH₄ and CO. These results highlight the potential of sepiolite-based nanocomposites as robust, inexpensive and adaptable platforms for solar-assisted air purification, where natural clay minerals act not only as passive supports but as functional architectures able to organise active phases and improve catalytic efficiency.

REFERENCES

- Akkari, M., Aranda, P., Mayoral, A., García-Hernández, M., Ben Haj Amara, A., Ruiz-Hitzky, E. 2017. Sepiolite nanoplatfom for the simultaneous immobilization of metal nanoparticles and organic pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 340, 281–290.
- Dativo, G., La Greca, E., Liotta, L.F., La Parola, V., Condorelli, M., Impellizzeri, G., Compagnini, G., Scirè, S., Fiorenza, R. 2024. Photothermal catalytic reduction of CO₂ over Ni/Ce sepiolite composites. *Journal of CO₂ Utilization*, 82, 102765.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been funded by the Sicilian Micro and Nano Technology Research and Innovation Center (SAMOTHRACE), CUP E63C22000900006, and by AEI/EU project PID2022-137889OB-I00 and the Severo Ochoa Centre of Excellence CEX2020.

POSIBLES INTERESTRATIFICACIONES ILLITA-CAOLINITA EN EL YACIMIENTO DE MADRIGUERA, SEGOVIA

SAN-CIPRIANO, A.¹, GARCÍA-RIVAS, J.², SUÁREZ, M.¹, GARCÍA-ROMERO, E.²

¹ Departamento de Geología. Universidad de Salamanca, Facultad de Ciencias. Plaza de la merced, s/n, 37008, Salamanca asancipriano@usal.es

² Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad Complutense de Madrid. Avda. José Antonio Novais, 12, 28014, Madrid

El yacimiento de Madriguera, en Segovia, es conocido desde la Edad Media y se ha explotado en diferentes ocasiones desde entonces para extraer hierro, grafito, alunita y caolinita. El interés económico actual de este yacimiento llega de la mano de la caolinita y los APS (Sulfato-fosfatos de aluminio, por sus siglas en inglés). Se localiza en pizarras de edad Ordovícico-Silúrico, con abundantes contenidos en materia orgánica y sulfuros, que se han alterado dando lugar a una mineralización de caolinita y de alunita distribuidas de una forma muy heterogénea en el yacimiento.

En este trabajo se presentan los primeros resultados de análisis químicos puntuales de minerales de la arcilla mediante microscopía electrónica de transmisión (AEM-TEM) y difracción de rayos X con radiación estrictamente monocromática (DRX-Mo). Previamente, se ha llevado a cabo una caracterización mineralógica, geoquímica y de respuesta espectral de los materiales del yacimiento mediante difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX) y espectroscopía de reflectancia en el intervalo de longitudes de onda visible e infrarrojo cercano y de onda corta (espectrorradiometría VNIR-SWIR) respectivamente, apoyándose en información textural obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Acompañando a la mineralización de caolinita y APS (mayoritariamente alunita y natroalunita), y con mayor abundancia en las zonas donde la alteración es menos intensa, se encuentran cuarzo, illita, feldespato potásico y, de forma menos abundante, grafito de muy baja cristalinidad y oxihidróxidos de hierro, con presencia puntual de otros minerales de aluminio, como gibbsita. Además, el análisis de DRX ha revelado en algunas muestras reflexiones a bajos ángulos que podrían indicar la presencia de interestratificados.

Las interestratificaciones de minerales arcillosos son, frecuentemente, productos intermedios de reacciones de alteración en estado sólido que involucran dos o más especies de filosilicatos. En la naturaleza los más habituales son illita-esmectita y esmectita-clorita, mientras que aquellos que involucran otras fases son menos frecuentes. En el yacimiento de Madriguera la caolinita procede de la alteración de los silicatos preexistentes, principalmente de las micas que constituyen las pizarras. La transformación de illita a caolinita frecuentemente se ha descrito mediante una fase esmectítica intermedia. Sin embargo, existe un debate sobre la posibilidad de una transformación directa sin otra fase intermedia (Romero et al., 1992). Sand (1956) sugirió que la illita podría

alterarse directamente a caolinita en medios de elevada acidez y con abundante aluminio, condiciones que se dieron en Madriguera, como indica la presencia de APS.

Mediante AEM-TEM y DRX-Mo, se ha identificado caolinita como politipo mayoritario, si bien se ha observado halloysita en algunas de las muestras (Figura 1). Las micas aparecen como pequeñas partículas fuertemente alteradas, mientras que la morfología pseudo-hexagonal de las caolinitas se observa abundantemente. Los análisis de AEM-TEM revelan composiciones intermedias como la señalada en la Figura 1, donde se muestra la fórmula estructural calculada a partir del análisis puntual en la zona indicada, en el que se obtiene un exceso de Si y déficit de Al, cuando se ajusta para caolinita, y una ausencia total de cationes interlaminares y un exceso de carga octaédrica, si se ajusta para un filosilicato 2:1. Según estos resultados preliminares la composición de estas partículas puede corresponder con interestratificados illita-caolinita.

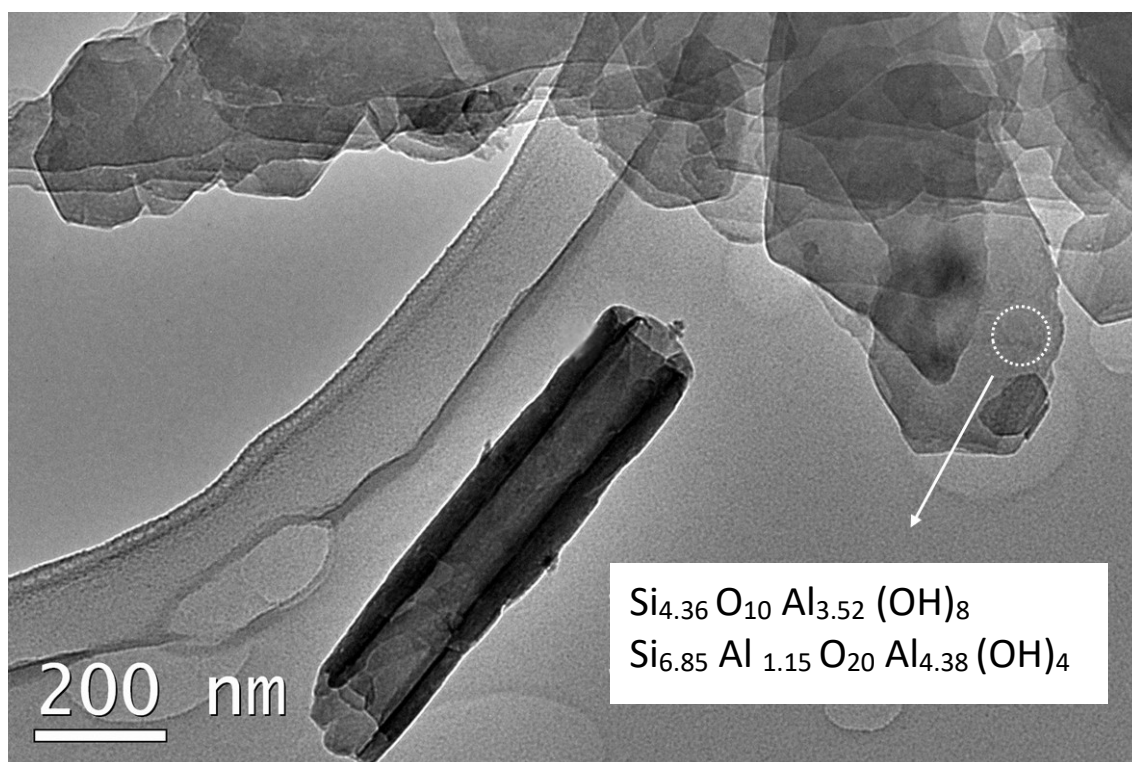


Figura 1: Imagen de microscopía electrónica de transmisión en la que se pueden identificar cristales con morfología pseudo-hexagonal correspondientes a caolinitas y una partícula tubular de halloysita. Las fórmulas estructurales corresponden al mismo análisis ajustado como caolinita y como filosilicato 2:1.

REFERENCIAS

- Romero R., Robert M., Elsass F. & Garcia C. (1992) Evidence by transmission electron microscopy of weathering microsystems in soils developed from crystalline rocks. *Clay Minerals*, 27, 21-33.
- Sand, L. B. (1956). On the genesis of residual kaolins. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 41(1-2), 28-40.

RESIDUOS ALUMINOSILICÁTICOS COMO PRECURSORES DE MATERIALES ZEOLITIZADOS PARA LA SORCIÓN DE COBRE(II)

REGADÍO, M.¹, VALIENTE, M.², COTÓN, N.³, ALONSO-AZCÁRATE, J.⁴, MORENO-MAROTO, J.M.⁵

^{1-3, 5} Universidad Autónoma de Madrid. Dept. Geología y Geoquímica, CP 28049,
¹ mercedes.regadio@uam.es, ² miguel.valiente@estudiante.uam.es, ³ noelia.coton@uam.es,
⁵ josemanuel.moreno@uam.es
⁴ Universidad de Castilla la Mancha, Campus de Toledo, Dept. de Química Física, CP 45071,
⁴ jacinto.alonso@uclm.es

La economía circular promueve la valorización de residuos como materias primas secundarias, y así reducir el consumo de recursos naturales y el impacto ambiental derivado de su gestión. Entre los residuos con potencial de valorización destacan los ricos en fases aluminosilicáticas, como residuos de construcción y demolición, fangos industriales o lodos de diatomita agroalimentarios. Su composición química permite transformarse en materiales zeolitizados mediante procesos de activación alcalina y tratamiento hidrotermal (Moreno-Maroto y Alonso-Azcárate, 2024). Estos materiales obtenidos a partir de dichos residuos se han propuesto principalmente para aplicaciones en la construcción. Sin embargo, sus características estructurales y su elevada capacidad de intercambio iónico abren también la puerta a aplicaciones medioambientales, en particular, para la retención de contaminantes (Delkash, et al., 2015). Este trabajo evalúa la sorción de Cu(II) por cinco materiales zeopolimerizados, cuyas formulaciones y contenido en zeolita se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1. Materias primas, parámetros de síntesis y mineralogía de las muestras zeolitizadas.

Muest	Materias primas (wt.%)					Parámetros de síntesis			Zeolitas sintetizadas (wt.%)					
	FL	D ¹	CA ²	RC ³	AM ⁴	T _c / t _c	[NaOH] (L/S); T _{HT} / t _{HT} ; Lavado		Zeo	So	Ca	Zeo	Ar	Σ Zeo
1	–	–	62.	37.	–	600°C / 1	4 M (8 mL/g); 90°C / 24 h; Sí		20.	0.	–	–	–	21.
2	10	5	50	35	–	900°C / 2	6 M (6 mL/g); 150°C / 48 h; No		–	–	54	–	–	54.
3	10	–	50	–	40	900°C / 2	3 M (6 mL/g); 150°C / 72 h; No		–	8.	4.	18.	1.	32.
4	–	–	50	25	25	750°C / 2	9 M (6 mL/g); 150°C / 48 h; No		–	23	16	–	–	40.
5	–	–	50	–	50	600°C / 2	3 M (6 mL/g); 90°C / 72 h; No		20.	0.	–	–	–	21.

FL: Fango de Lías; DT: Lodos de diatomita; CAO: caolín (natural); RCD: residuo de construcción y demolición; AMT: Arcilla Marrón de Toledo con chamota; T_c / t_c: temperatura (°C) y tiempo (h) de calcinación; [NaOH]: concentración molar de NaOH; L/S: relación líquido/sólido (mL/g); T_{HT} / t_{HT}: temperatura (°C) y tiempo (h) de tratamiento hidrotermal; Lavado: eliminación del exceso de álcali; Zeo A: zeolita A; Sod: sodalita; Can: cancrinita; Zeo P: zeolita P; Ana: analcima; Σ Zeo: total de zeolitas.

Tras molienda, la muestra en polvo se puso en contacto con disoluciones de Cu(II) de concentraciones conocidas a 25 °C, manteniendo una relación líquido/sólido de 40mL/0,5g y bajo volteo suave (7 rpm). Tras el equilibrio, la concentración disuelta de Cu(II) se midió por UV-Vis (λ = 800 nm), a partir de la cual se estimó la cantidad sorbida por cada muestra. Para concentraciones iniciales de 500 y 1000 mg/L de Cu(II) (representativas de vertidos industriales y mineros altamente concentrados antes de su tratamiento), las cinco muestras estudiadas fueron capaces de sorber todo el Cu(II) en un solo paso (L/S de 80 mL/g). Por este motivo, se incrementó la concentración de las disoluciones de Cu(II). En las muestras 2 y 4 se observó la formación de un precipitado azul

verdoso, atribuible a la precipitación de hidróxidos de cobre, asociada a los elevados pH de equilibrio (13–14), superiores a los registrados para el resto de las muestras (4,5–5). Esto concuerda con que ambas muestras fueron sintetizadas con mayores concentraciones de NaOH y sin un lavado posterior (Tabla 1). En consecuencia, estas muestras se descartaron del análisis comparativo, ya que el cobre precipitaba en vez de quedar retenido por los materiales. Los resultados preliminares indicaron comportamientos similares entre las tres muestras restantes, con una ligera ventaja de la muestra 1, cuyos datos experimentales se ajustaban mejor al modelo de Langmuir (superficie homogénea y capacidad máxima) que al de Freundlich (heterogénea y múltiples sitios con diferente afinidad). El ajuste lineal estimó capacidades máximas de sorción de 123, 156 y 178 mg de Cu(II) por cada gramo de la muestra 1, en medios de nitrato, sulfato y cloruro, respectivamente (Figura 1). Asimismo, la muestra 1 llegó a sorber 195 mg/g en contacto con una disolución inicial de 6355 mg/L de Cu(II) en un solo paso. Son valores altos dentro del rango 10–250 mg/g descrito para otras zeolitas (Delkash, et al., 2015; Kyzioł-Komosińska, et al., 2015).

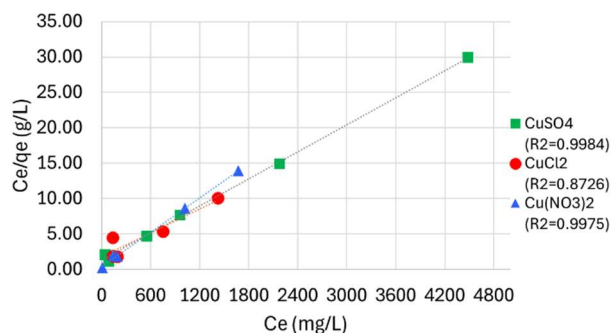


Figura 1: Linealización de Langmuir (y coeficientes de determinación R^2) para la sorción de Cu(II) sobre la muestra 1 a 25 °C, empleando disoluciones de CuSO₄, CuCl₂ y Cu(NO₃)₂.

Estos resultados muestran el elevado potencial de los materiales zeolitizados derivados de residuos como sorbentes de Cu(II). La muestra 1 mostró el mejor comportamiento, siendo además el que presenta una síntesis de menor coste energético, al requerir temperaturas y tiempos más bajos. Al obtenerse parcialmente a partir de residuos, contribuiría simultáneamente, no solo a la protección del medio ambiente, sino también a la valorización de residuos.

AGRADECIMIENTOS

Trabajo enmarcado en los Proyectos HydroMat (ref. SI4/PJI/2024-00154) financiado por la Comunidad de Madrid y ZEUS (ref. PID2023-146912OA-I00) financiado por MICIU/AEI/10.13039/501100011033 y FEDER. Especial agradecimiento a Caobar, Acciona, Algarve 1914, Heineken y Asociación Notio por proporcionar muestras.

REFERENCIAS

- Delkash, M.; Bakhshayesh, B. E.; Kazemian, H. 2015. Using zeolitic adsorbents to cleanup special wastewater streams: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 214, 224–241.
- Kyzioł-Komosińska, J.; Rosik-Dulewska, C.; Franus, M.; Antoszczyszyn-Szpicka, P.; Czupioł, J.; Krzyżewska, I. 2015. Sorption Capacities of Natural and Synthetic Zeolites for Cu(II) Ions. *Polish Journal of Environmental Studies*, 24(3), 1111–1123. DOI: 10.15244/pjoes/30923.
- Moreno-Maroto, J. M. & Alonso-Azcárate, J. (2024). Hydrothermal zeolitization: Towards a paradigm shift for producing stronger and more sustainable construction materials. *Construction and Building Materials*, 427, 136269. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2024.136269.

SEPIOLITA EN MARTE: EVALUACIÓN DE EVIDENCIAS DE ARCILLAS FIBROSAS RICAS EN MG EN EL CRÁTER JEZERO

RUIZ-HITZKY, E.¹, MORELAND, E.L.², SUÁREZ, M.³, GARCÍA-ROMERO, E.⁴, CUEVAS, J.⁵, RUIZ, A.I.⁵, RUIZ-GARCIA, C.¹

¹ Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC);eduardo@icmm.csic.es

² Rice University, Earth, Environmental & Planetary Sciences, USA

³ Dpto. Geología, Fac. Ciencias, Universidad de Salamanca

⁴ Dpto. Mineralogía y Petrología, Fac. CC. Geológicas, Universidad Complutense de Madrid

⁵ Dpto. Geología y Geoquímica, Fac. Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid

La detección de filosilicatos en Marte constituye uno de los indicadores más reveladores de ambientes acuosos pasados y habitabilidad potencial. Entre ellos, la sepiolita, arcilla fibrosa de magnesio, de alta superficie específica y fuerte afinidad por agua y moléculas orgánicas, resulta de particular interés astrobiológico. Recientes análisis del instrumento PIXL (micro-XRF) a bordo del rover *Perseverance* en el cráter Jezero, procesados mediante el algoritmo MIST, han revelado microdominios enriquecidos en Mg y Si con relaciones Mg/Si ($\sim 0,6-0,7$) compatibles con filosilicatos de Mg, incluyendo sepiolita rica en Fe, aunque son también compatibles con saponita y palygorskita. Sin embargo, la resolución espacial de PIXL (125 μm) hace suponer una mezcla de fases que impiden una identificación inequívoca.

Este trabajo examina críticamente la posible existencia de sepiolita en Jezero mediante: (i) el análisis estequiométrico de los datos PIXL, que muestra que solo una fracción reducida de los puntos analizados ajustaría a fórmulas estructurales de sepiolita ferrosa (variedad no descrita en la Tierra) o a saponita ferrosa tipo griffithita; (ii) la proyección en diagramas ternarios, entre ellos el MgO-SiO₂-FeO, representado en la Figura 1, muestra que, si bien la mayoría de las composiciones se proyectan en un campo que podría corresponder a una mezcla de olivinos y ortopiroxenos de composición intermedia, hay numerosos puntos que se sitúan en una zona con mucho mayor contenido en relativo de SiO₂ en el gráfico. Estos puntos no son compatibles con clinopiroxenos ya que no contienen Ca y si podrían ser compatibles con filosilicatos de la serie sepiolita-palygorskita con mucho más FeO del hasta ahora encontrado en nuestro planeta.

Los análogos terrestres de la Cuenca del Tajo, como por ejemplo los depósitos de Vallecas-Vicálvaro-Illescas (Madrid), demuestran que las asociaciones sepiolita-saponita-palygorskita son frecuentes en sistemas lacustres alcalinos y evaporíticos, y que la precipitación de estos minerales puede estar mediada por microorganismos y polisacáridos, capaces de actuar como plantillas orgánicas para la nucleación de fibras (Leguey et al., 2010). Estos procesos biogénicos, junto con la capacidad de la sepiolita para encapsular y preservar materia orgánica en sus micro-/nano-poros, convierten a este soporte potencial como geoindicador de biosignaturas en Marte.

Las implicaciones astrobiológicas y tecnológicas son notables: la confirmación de sepiolita implicaría condiciones de estabilidad hidrológica prolongada y pH moderadamente alcalino,

compatibles con la vida. Además, su contenido en agua (hasta 18-20 p/p) y sus propiedades adsorbentes y catalíticas la hacen relevante para la utilización de recursos *in situ* (*In-Situ Resource Utilization*, ISRU) en futuras misiones al Planeta Rojo. No obstante, se requieren análisis de mayor resolución, difracción de rayos X, microscopía electrónica, sobre muestras retornadas por *Mars Sample Return* (MSR) para verificar inequívocamente la presencia de esta arcilla fibrosa y desentrañar su papel en los procesos en fase acuosa y potencialmente biogénicos de la superficie marciana.

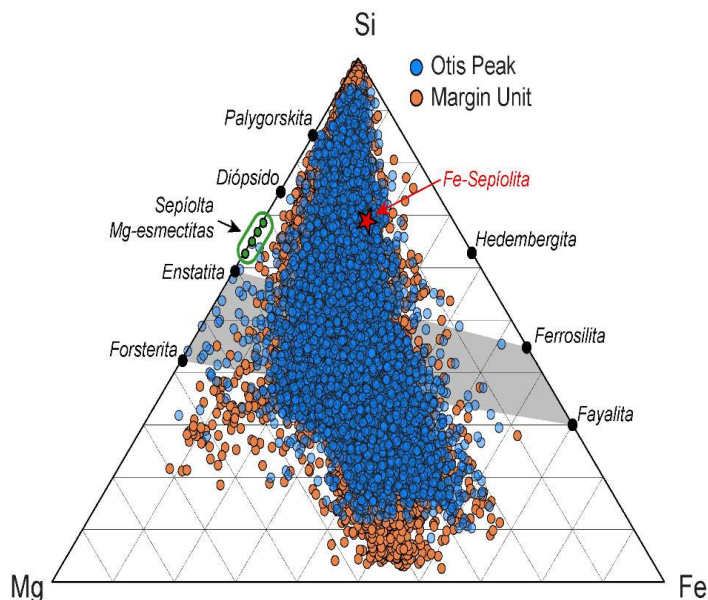


Fig. 2. Diagrama ternario MgO-SiO₂-FeO con la proyección de las composiciones ideales para distintos silicatos ricos en Mg y/o Fe²⁺, y los puntos analizados por el instrumento PIXL en el Cráter Jezero (Marte). El polígono sombreado marca la zona delimitada por los ortopiroxenos y los olivinos.

REFERENCIAS

- Moreland, E.L., Siebach, K.L., Costin, G., et al. (2025). Multiple episodes of fluid alteration in Jezero Crater indicated by MIST mineral identifications in PIXL XRF data. *J. Geophys. Res.: Planets*, 130, e2024JE008797.
- García-Romero, E., & Suárez, M. (2010). On the chemical composition of sepiolite and palygorskite. *Clays and Clay Minerals*, 58, 1–20.
- Suárez, M., García-Romero, E. (2013). Sepiolite–palygorskite: A continuous polysomatic series. *Clays Clay Miner.*, 61, 461-472.
- Leguey, S., Ruiz de León, D., Ruiz, A. I., Cuevas, J. (2010). The role of biomineralization in the origin of sepiolite and dolomite. *American Journal of Science*, Vol. 310, No. 3, pp. 165-193. DOI: 10.2475/03.2010.02.
- Ruiz-Hitzky, E., Ruiz-García, C., Ruiz, A.I. (2023). From old to new inorganic materials: The paradigmatic example of sepiolite. *Appl. Clay Sci.*, 235, 106874.

AGRADECIMIENTOS

ERH agradece financiación a la AEI y a la UE (proyecto PID2022-137889OB-I00) y al programa de Centros de Excelencia Severo Ochoa Centers (CEX2024-001445-S) de la MICIU/AEI /10.13039/50110001103. MS y EGR agradecen a la AEI (proyecto PID2023-147226OB-I00).

POZZOLANIC ACTIVITY AS A COMPLEMENTARY INDICATOR OF THE ORIGIN AND SUITABILITY OF CLAY-RICH FINE CONSTRUCTION AND DEMOLITION WASTE AS RECYCLED AGGREGATE FOR MORTAR PRODUCTION

TIJERO-MARTÍN, M.^{1*}, SILVA, R. V.², DE BRITO, J.³, RUIZ, A.I.⁴, REGADIO, M.⁵

^{1, 4, 5} Department of Geology and Geochemistry, Universidad Autónoma de Madrid, Calle Francisco Tomás y Valiente, nº 7, Madrid, 28049, Spain, (1) maria.tijero@estudiante.uam.es,

(4) anai.ruiz@uam.es, (5) mercedes.regadio@uam.es

^{2, 3} CERIS, Civil Engineering Research and Innovation for Sustainability. Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa. Avenida Rovisco Pais, nº 1, Lisboa, 1049-001, Portugal,

(2) rui.v.silva@tecnico.ulisboa.pt, (3) jorge.brito@tecnico.ulisboa.pt

The construction sector generates approximately 38% of the total waste in Europe, with a significant fraction corresponding to construction and demolition waste (CDW), the valorisation of which is key to advancing circular economy models. In Spain, CDW treatment plants produce large amounts of fine fractions (< 4 mm), which are currently mainly destined for low-value-added applications (Anita & Divya, 2024). These fractions contain variable proportions of clay minerals that affect their performance in cementitious systems, and their study therefore opens up possibilities for use in higher-value-added applications within the construction sector.

The fraction < 0.063 mm contains most of the clay minerals present in this waste (54%), originating both from soil-derived mineral particles incorporated into the CDW matrix (during demolition, excavation and processing) and from alteration processes associated with mortars and ceramic materials. This “clay-rich fraction” can exhibit limited pozzolanic activity in the absence of thermal activation (Borrajó-Pérez, et al., 2024). In this context, the assessment of pozzolanic activity can be used as an indirect tool to identify the possible presence of thermally transformed clay phases, characterised by a higher degree of structural disorder and a greater availability of reactive silica and alumina. Consequently, this study focuses on using pozzolanic activity primarily as a complementary mineralogical indicator, rather than as a direct measure of reactive contribution, in order to support the interpretation of fine fractions of recycled aggregate with limited conventional uses in cementitious composites. The work presented complements ongoing studies investigating the influence of CDW origin, the application of beneficiation treatments based on the removal of the “clay-rich fraction” < 0.063 mm (i.e. washed and non-washed materials), and high levels of natural sand replacement (50 % and 100 %) on the performance of cement-based mortars.

The results of this work show that the clays present in the analysed “clay-rich fraction” CDW fractions exhibit limited pozzolanic activity, in contrast to materials widely recognised as pozzolanic additions, such as fly ash (Figure 1).

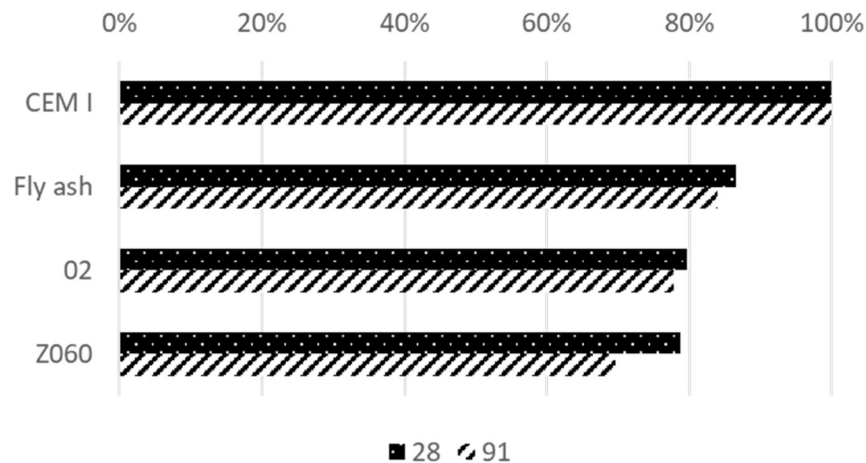


Figure 1: Strength Activity Index (%) of mortars incorporating the clay-rich fraction from CDW (02 and Z060) compared with CEM I and fly ash, determined at curing ages of 28 and 91 days.

Nevertheless, the results demonstrated that, although the chemical contribution associated with pozzolanic reactions is secondary, clays play a determining role through physical-microstructural mechanisms. These phases act as fine fillers, modifying particle packing and pore size distribution, while certain 2:1 layered clays, characterised by their high specific surface area, influence the water balance of the system through processes of water retention and progressive release (Zhang et al., 2025).

Low pozzolanic activity values indicate that clays in the < 0.063 mm clay-rich CDW fraction are mainly natural (not calcined), confirming the suitability of pozzolanic activity as a complementary indicator of clay origin and supporting their use as physical-microstructural fillers rather than pozzolanic additions in mortar production. This role will be further substantiated in forthcoming publications from ongoing research.

REFERENCES

- Anita, A., Divya, P. V. 2024. Construction and demolition waste as a sustainable backfill for geosynthetic-reinforced mechanically stabilized earth walls. *International Journal of Geosynthetics and Ground Engineering*, 10, 36. DOI: 10.1007/s40891-024-00539-1.
- Borrajo-Pérez, R., Alujas-Díaz, A., Almenares-Reyes, R., Vigier, C. 2024. Impact of calcination technology on properties of calcined clays. *RILEM Technical Letters*, 8, 190–197. DOI: 10.21809/rilemtechlett.2023.194.
- Zhang, J., Peng, Y., Wang, C., Zhang, W., Luo, X. 2025. Interlayer water absorption expansion and surface hydration properties of montmorillonite and kaolinite. *Minerals Engineering*, 234, 109713. DOI: 10.1016/j.mineng.2025.109713.

HYBRIDS PREPARED WITH MONTMORILLONITE AND SEPIOLITE LOADED WITH *NIACINAMIDE* FOR SYNERGISTIC ANTI-ACNE TREATMENT

TOFFOLETTI, M.¹, MEJRI, S.², CEREZO, P.³, CASIRAGHI, A.¹, BARBOSA, R.³, VISERAS, C.³

¹ Department of Pharmaceutical Sciences, University of Milan, Via G. Colombo 71, 20133, Milan, Italy margherita.toffoletti@studenti.unimi.it

² Department of Chemical, Pharmaceutical and Agricultural Sciences, University of Ferrara, Via Luigi Borsari, 46, Ferrara, Italy, sara.mejri@edu.unife.it

³ Department of Pharmacy and Pharmaceutical Technology, University of Granada, Cartuja Campus, Granada, 18071, cviseras@ugr.es

The incorporation of bioactive compounds into mineral matrices has emerged as a promising and versatile strategy for the development of modified-release systems, eco-sustainable functional materials, and innovative drug delivery platforms (Nomicisio, et al., 2023). Among phyllosilicates, montmorillonite (MMT) and sepiolite (SEP) stand out due to their distinct morphologies, large surface areas, and well-known adsorptive and ion-exchange properties, making them highly attractive carriers for pharmaceutical and cosmetic applications. MMT presents a lamellar structure with expandable interlayer spaces that facilitate molecular intercalation, while SEP possesses a fibrous morphology with accessible silanol groups and internal channels suited for surface adsorption. This study investigates the interaction between these two clay minerals and Niacinamide (NIC), a water-soluble vitamin (B3) widely recognized for its skin-barrier-repair, sebostatic, and anti-inflammatory effects, with growing relevance in the management of acne vulgaris. The rationale behind this combination is to exploit a dual synergistic mechanism: the clay minerals act as adsorbents for excess sebum and skin impurities, while NIC provides targeted bioactive action (Althwanay A, et al., 2024), together creating a multifunctional platform with high potential for acne treatment. Furthermore, the intrinsic physicochemical properties of both clays may contribute to a favourable microenvironment for skin recovery and wound healing. To optimize host-guest interactions and NIC loading, hybrids were prepared via three distinct approaches: physical mixture (as control), solvent evaporation by rotary evaporator for homogeneous surface deposition, and solid-liquid interaction using miscible solvents to facilitate molecular diffusion into clay interlayer spaces or channels. The resulting materials were characterized by X-ray powder diffraction (XRPD), scanning electron microscopy (SEM), and thermogravimetric analysis coupled with differential scanning calorimetry (TGA/DSC) to assess structural intercalation, morphological changes, and thermal stabilization of the vitamin within the mineral framework. The optimized hybrids are ultimately intended for incorporation into a topical hydrogel formulation designed to deliver the active complexes to the skin in a controlled, sustained, and effective manner. Solid-state characterization confirmed the successful formation of NIC-clay hybrids for both mineral matrices, with differences observed depending on clay type and preparation method. XRPD analysis revealed structural modifications consistent with NIC incorporation, particularly for MMT-based hybrids where changes in basal spacing indicated intercalation of the molecule within the interlayer space. SEM micrographs confirmed the preservation of the characteristic morphologies of each clay,

lamellar for MMT and fibrous for SEP, while also evidencing surface modifications attributable to NIC deposition. TGA/DSC analysis provided evidence of hybrid formation through shifts in thermal degradation events, with SEP-based systems showing enhanced thermal stability of NIC, suggesting stronger host-guest interactions within the fibrous matrix. These findings highlight the influence of clay morphology and preparation route on the nature and extent of NIC-mineral interactions and support the potential of both systems as functional materials for topical application. This study demonstrates the feasibility of developing NIC-clay hybrid systems with significant potential for application in acne treatment. The solid-state characterization collectively confirms that both MMT and SEP can host and stabilize Niacinamide through distinct interaction mechanisms, which are further modulated by the preparation method employed. The combination of clay minerals with NIC offers a compelling strategy to exploit synergistic effects: the mineral matrix contributes adsorptive and skin-conditioning properties, while the bioactive vitamin ensures targeted anti-inflammatory and barrier-repair action. The choice of synthesis route emerges as a key parameter in tailoring the physicochemical properties of the hybrids and, consequently, their potential performance in skin delivery. These results represent a solid foundation for the next phase of the project, which will focus on the design and rheological optimization of a hydrogel base suitable for incorporation of the NIC-clay hybrids, aiming to develop an advanced, synergistic, and dermo-purifying topical formulation.

REFERENCES

- Nomicisio, Cristian, et al. "Natural and synthetic clay minerals in the pharmaceutical and biomedical fields." *Pharmaceutics* 15.5 (2023): 1368.
- Althwanay A, AlEdani E M, Kaur H, et al. (April 09, 2024) Efficacy of Topical Treatments in the Management of Mild-to-Moderate Acne Vulgaris: A Systematic Review. *Cureus* 16(4): e57909. DOI 10.7759/cureus.57909

MODELING OF FILTRATION SYSTEMS WITH IMMOBILIZED ENZYMES FOR THE REMOVAL OF EMERGING CONTAMINANTS

UNDABEYTIA, T.¹, NIR, S.², JIMÉNEZ-BARRERA, J.M.¹

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

² The Hebrew University of Jerusalem (HUJI). Herzl St. 229, Rehovot, 76100, Israel, shlomo.nir@mail.huji.ac.il

³ Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS-CSIC). Reina Mercedes 10, Sevilla, 41012, Spain, josemanuel.j.b@csic.es

The presence of emerging contaminants in aquatic environments is a growing concern due to their persistence and the limited effectiveness of conventional treatment processes for their removal. Among alternative approaches, enzyme-based technologies have attracted considerable attention because of their ability to catalyze the transformation of a wide variety of organic pollutants under mild conditions. The immobilization of enzymes onto solid supports improves their operational stability, allows their reuse, and facilitates separation from the treated medium. In particular, the integration of immobilized enzymes in filtration systems enables the combination of adsorption and catalytic degradation in a single process. However, the performance of such systems is governed by the complex interaction between transport, adsorption, and reaction phenomena.

In this work, laccase from *Aspergillus* sp. was immobilized onto sepiolite functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane (SEP-APTES) by means of covalent bonding using glutaraldehyde as crosslinking agent. The resulting material was used in powder form and mixed with sand to prepare filtration columns operated under continuous flow conditions. The temporal evolution of diclofenac concentration in the effluent was monitored in order to evaluate the performance of the system.

A mechanistic model based on a system of coupled differential equations was developed to describe the filtration process (Nir et al., 2012; Undabeytia et al., 2025). The model considers convection-driven transport along the column, adsorption and desorption processes on active sites, and enzymatic degradation of the pollutant. The main kinetic parameters include the adsorption (C1) and desorption (D1) rate constants and the degradation constant (k). A two-step strategy was followed for parameter estimation: adsorption and desorption parameters were determined using systems with inactivated enzyme, and subsequently the degradation constant was obtained from experiments performed with the active immobilized enzyme. This approach allows the decoupling of adsorption and catalytic contributions.

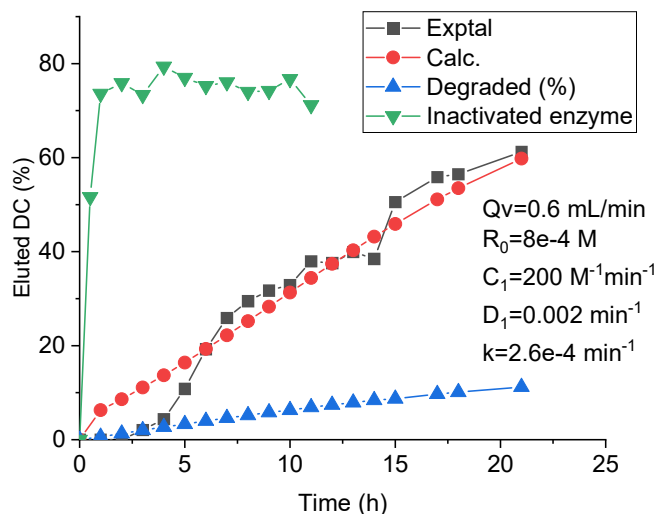


Figure 1. Breakthrough curves obtained in filtration columns containing immobilized laccase. Experimental data (Exptal) are compared with model calculations (Calc.). The system with inactivated enzyme and the cumulative degraded fraction (Degraded %) are also shown. Elution of DC was performed in columns (9.5 cm length, 1 cm radius) packed with 1 g of GLUT complex mixed with 50 g of sand.

As shown in Figure 1, the system with inactivated enzyme exhibits a rapid breakthrough, indicating that adsorption is the dominant mechanism in the absence of catalytic activity. In contrast, the column containing active enzyme shows a delayed increase in outlet concentration, which can be attributed to the contribution of enzymatic degradation. The evolution of the degraded fraction further confirms the progressive role of catalysis during operation. The model reproduces the experimental behavior with good agreement, capturing both the initial adsorption-dominated stage and the subsequent transition to a regime in which degradation becomes increasingly relevant. The results indicate that the establishment of steady-state conditions depends on key parameters such as the degradation rate constant, the availability of active sites, and the column length. These findings highlight the importance of considering both adsorption and reaction mechanisms when analyzing filtration systems with immobilized enzymes.

REFERENCIAS

- Nir, S., Zadaka-Amir, D., Kartaginer, A., Gonen, Y. 2012. Simulation of adsorption and flow of pollutants in a column filter: Application to micelle-montmorillonite mixtures with sand. *Applied Clay Science*, 67, 134-140.
- Undabeytia, T., Jiménez-Barrera, J.M., Nir, S. 2024. Removal of Emerging Contaminants by Degradation during Filtration: A Review of Experimental Procedures and Modeling. *Water*, 16, 110e.

This work was supported by project PID2024-161757OB-I00 funded by the Spanish Ministry of Science and Innovation.

EFFECTO DE LA DESHIDRATACIÓN PROLONGADA EN LA MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LA BENTONITA

VILLAR, M.V.¹, MELÓN, A.M.¹, GARCÍA-HERRERA, G.¹, GUTIÉRREZ-RODRIGO, V., BREA, N.¹

¹ Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT). Avd. Complutense, nº 40, Madrid, 28040, mv.villar@ciemat.es

El ensayo a gran escala HE-E (Heating Experiment) reproduce las condiciones a las que se ve sometida la barrera de bentonita colocada entre el contenedor de residuos y la roca almacén en un almacenamiento geológico profundo de residuos radiactivos. El túnel en el que se lleva a cabo este ensayo está excavado en el laboratorio subterráneo de Mont Terri (Suiza), en la argilita Opalinus, cuya agua intersticial es escasa y de elevada salinidad. La barrera, de 50 cm de espesor, está constituida por pellets de bentonita tipo Wyoming (montmorillonita sódica MX-80). El calentador que simula el contenedor de residuos mantiene desde 2011 una temperatura en su superficie de 140°C. En 2023, mediante un sofisticado sistema de perforación y muestreo desde una galería adyacente, se extrajeron dos testigos de bentonita, BHE-E3 y BHE-E4, sin alterar las condiciones del experimento, que siguió en funcionamiento (Mäder et al. 2024). La caracterización de estas muestras (Villar et al. 2026) tiene como objetivo determinar los cambios sufridos en las propiedades de la bentonita después de 11 años de estar sometida a un elevado gradiente de temperatura y limitada hidratación. Durante todo el experimento, la bentonita situada a menos de 12 cm del calentador estuvo sometida a temperatura superior a 100°C, por lo que, dado el escaso aporte de agua recibido de la roca, su humedad tras 11 años era menor al 2%. De hecho, hasta una distancia de 20 cm al calentador, la humedad de la bentonita era inferior a la inicial (6%).

Los pellets tienen una porosidad inicial caracterizada por el predominio (69%) de poros mayores de 200 nm (macroporos), más de la mitad mayores de 550 µm. En las muestras de los sondeos el volumen de macroporos tiende a disminuir hacia el calentador, debido a la retracción de la bentonita al secarse y el consiguiente aumento de densidad. Solo en las muestras a menos de 10 cm de la roca, más húmedas, el volumen de macroporos disminuye acusadamente respecto al inicial mientras que el de microporos aumenta. Se observa una disminución de la superficie específica externa respecto al valor inicial (valores de entre 22 y 25 m²/g para las muestras tomadas cerca del calentador, frente al valor inicial de 31 m²/g), que podría indicar la agregación de capas.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) también disminuyó hacia el calentador, junto con el contenido de sodio y calcio en la interlámina. Se observó una disminución hacia el calentador del índice de hinchamiento determinado siguiendo el estándar ASTM D5890-11 (Figura 1, izquierda), con todas las muestras situadas a menos de 25 cm del calentador mostrando valores inferiores al inicial para la bentonita MX-80 (29,5 mL/2 g), y alcanzándose los valores más bajos en las muestras a menos de 10 cm del calentador (~22 mL/2 g). Otra propiedad ensayada fue la capacidad de rehidratación de la bentonita recuperada de los sondeos. Para ello, las muestras se expusieron a las condiciones del laboratorio (humedad relativa, HR=45±5%) hasta alcanzar una humedad estable

y posteriormente se introdujeron en un desecador con HR del 97% hasta alcanzar una humedad de equilibrio (Figura 1, derecha). En el primer caso, las muestras cercanas al calentador no llegaron a alcanzar la humedad de los pellets de MX-80 al comienzo del ensayo in situ (6%), mientras que las muestras sometidas a menor temperatura alcanzaron humedades de equilibrio próximas al 10%. Para la HR más alta todas las muestras alcanzaron humedades de equilibrio próximas a la de los pellets sin tratar (29%), aunque menores en las que se desecaron durante el ensayo in situ por debajo de la humedad inicial (las tomadas a menos de 20 cm del calentador).

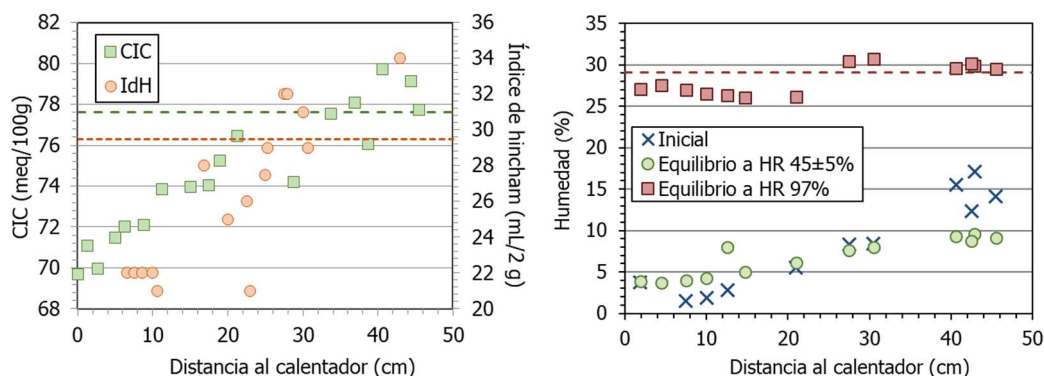


Figura 1: Índice de hinchamiento y CIC de muestras del sondeo BHE-E4 (izquierda). Humedad de equilibrio de las muestras de los sondeos para dos humedades relativas (derecha). Las líneas horizontales discontinuas indican valores para la bentonita MX-80.

La permeabilidad medida en muestras tomadas a distancias de entre 13 y 40 cm del calentador fue similar o ligeramente inferior a la esperable para la bentonita MX-80 compactada a las mismas densidades a las que se prepararon estas muestras. Igualmente, la presión de hinchamiento de las mismas muestras se mantuvo en los valores esperables para la bentonita sin tratar. Aunque la muestra más próxima al calentador (13 cm) usada para determinación de la presión de hinchamiento había estado sometida durante el ensayo in situ a una temperatura de “sólo” 99°C, muestras tomadas a distancias similares mostraron una clara disminución tanto del índice de hinchamiento como de la CIC, y perdieron parte de su capacidad de rehidratación. Esto podría indicar que, si se permite la rehidratación de la bentonita con agua líquida durante suficiente tiempo (como en el caso de los ensayos de presión de hinchamiento, que duraron varias semanas), ésta es capaz de recobrar los valores iniciales de sus propiedades físico-químicas.

Adicionalmente, aunque la escasez de agua en el sistema limita los procesos de transporte, la elevada temperatura promueve su movimiento en fase vapor y aumenta su reactividad, lo que se refleja en procesos de alteración mineralógica y disolución/precipitación (Villar et al. 2026).

REFERENCIAS

- ASTM D5890-19. 2019. Standard Test Method for Swell Index of Clay Mineral Component of Geosynthetic Clay Liners.
- Mäder, U., Kober F., Treuthardt, M. 2024. HE-E Experiment: Sampling of hot granular bentonite by stabilised coring (2023). Mont Terri Technical Note TN 2024-06, Mont Terri Project. 147 p.
- Villar, M.V., Cuevas, J., Gutiérrez-Rodrigo, V., Melón A.M., Ortega, A., García-Herrera, G., Brea, N. 2026. HE-E in situ test (Mont Terri, Switzerland): Characterisation of samples from boreholes BHE-E3 and BHE-E4. Nagra Technical Report NAB 26-013. Nagra, Wettingen, 110 pp.

EFFECTO DE LA ACTIVACIÓN DE MINERALES DE LA ARCILLA EN LA FERTILIDAD DE SUELOS DE SIERRA MORENA (JAÉN)

BARCOS LÓPEZ, G., YEBRA RODRÍGUEZ, A., ARANDA SANJUÁN, V., JIMÉNEZ MILLÁN, J.

Departamento de Geología y CEACTEMA, Universidad de Jaén, 23071, Jaén (España),
gbl00006@red.ujaen.es; ayebra@ujaen.es; varanda@ujaen.es; jmillan@ujaen.es

Los minerales de la arcilla han demostrado su gran potencial en la rehabilitación de suelos gracias a su elevada superficie específica y reactividad (Guo *et al.*, 2024). Si bien diversos estudios han investigado enmiendas minerales en suelos (Martín-Lammerding *et al.*, 2021), aún es limitada la información sobre el papel que éstas podrían desempeñar en suelos de escasa fertilidad natural y baja capacidad de retención de agua, como serían los suelos sobre granitos de Sierra Morena (Jaén). El objetivo de esta investigación consiste en desarrollar enmiendas de naturaleza mineral, mediante activación química y térmica, que incrementen la capacidad de intercambio catiónico (CIC), la disponibilidad de nutrientes, y la capacidad de campo (CC), esencial en la retención y disponibilidad de agua para las plantas.

El diseño experimental utilizó tres materiales minerales como enmienda: Montmorillonita (MT), Sepiolita (SEP) y suelo natural granítico de Sierra Morena molido a tamaño arcilla (SAN); sometidos a cuatro protocolos de activación: ácida (HCl 2M), básica (KOH 0.5M), térmica (550°C, 5 h) y tratamiento combinado ácido-básico. La caracterización de las enmiendas minerales incluyó: difracción de rayos X (DRX, PANalytical Empyrean, radiación CuK α); adsorción de N₂ a 77 K (método Brunauer-Emmett-Teller para obtención de superficie específica BET, diámetro medio de poro Φ y volumen de poros V_p, Micromeritics ASAP 2020); potencial zeta (ζ , Malvern Zetasizer Nano ZS). La CIC se determinó por el método del Cloruro de Cobaltihexamina, y posterior cuantificación de bases de cambio y nutrientes por ICP-MS. Se prepararon mezclas compuestas por 40 g de suelo natural original (<2mm Φ), 7,5 g de humus de lombriz (<1mm Φ) y 10 g de material mineral tratado, evaluando la CC mediante presión de succión a 0,338 bares.

El análisis de DRX reveló composiciones mineralógicas diferenciadas: Montmorillonita en MT (76,2%), Sepiolita en SEP (98,2%), cuarzo, feldspatos y plagioclasa en SAN (30,4%, 27,3% y 40,1%, respectivamente). Los resultados de las caracterizaciones de los materiales precursores de las enmiendas orgánico-minerales se detallan en la Tabla 1. El tratamiento ácido (A) incrementó significativamente la superficie específica, especialmente en la muestra SEP-A. El índice de histéresis (HI) de las curvas de adsorción-desorción de N₂, indicativo de la capacidad de retención hídrica, alcanzó su valor máximo en la muestra MT-A, evidenciando una mayor complejidad porosa. Los valores de ζ fueron negativos en todos los materiales, destacando las muestras sometidas a tratamiento básico (B) y combinado (A-B) por presentar las mayores magnitudes de carga superficial y estabilidad coloidal, que establecen una correlación directa con el incremento observado en CIC. La complejidad estructural del sistema poroso, evaluada mediante HI, alcanzó su

valor máximo en la muestra MT-A, lo que sugiere una optimización de la red de mesoporos tras el tratamiento ácido y una mayor capacidad potencial de retención hídrica.

MUESTRA	BET (m ² g ⁻¹)	Φ (Å)	HI (cm ³ g ⁻¹)	HI/V _p	ζ (mV)	CIC (cmol ₊ kg ⁻¹)
MT	126,86 ± 0,42	35,98	4,92	70,58	-27,83 ± 0,29	49,5 ± 0,06
MT-A	278,59 ± 0,44	35,38	10,34	62,89	-26,53 ± 0,21	35,39 ± 0,00
MT-B	86,91 ± 0,14	30,05	4,12	88,22	-36,6 ± 0,40	56,72 ± 0,06
MT-A-B	23,89 ± 0,02	76,33	1,21	33,24	-32,53 ± 0,32	64,72 ± 0,00
MT-T	93,19 ± 0,18	45,21	4,17	62,89	-29,57 ± 0,31	21,48 ± 0,34
SEP	325,31 ± 0,51	48,82	2,65	9,37	-22,73 ± 1,03	11,37 ± 0,11
SEP-A	386,23 ± 1,09	61,46	2,65	6,86	-24,53 ± 0,55	8,04 ± 0,28
SEP-B	75,66 ± 0,12	96,44	0,86	5,96	-39,57 ± 0,21	24,59 ± 0,16
SEP-A-B	56,57 ± 0,07	99,33	0,65	6,56	-32,43 ± 1,03	58,08 ± 0,16
SEP-T	132,13 ± 0,20	86,45	1,56	7,38	-28,77 ± 1,03	14,02 ± 0,27
SAN	3,48 ± 0,00	73,48	0,17	40,47	-35,03 ± 0,31	5,21 ± 0,1
SAN-A	3,93 ± 0,01	60,99	0,25	60,97	-41,33 ± 0,38	5,37 ± 0,14
SAN-B	5,05 ± 0,03	81,11	0,20	22,72	-45,53 ± 0,75	12,29 ± 0,14
SAN-A-B	1,65 ± 0,00	79,61	0,12	42,85	-49,03 ± 0,47	8,52 ± 0,15
SAN-T	3,09 ± 0,00	80,76	0,17	33,33	-37,2 ± 0,36	2,37 ± 0,12

Tabla 1: Porosidad, potencial Z y CIC de las diferentes enmiendas minerales

En las mezclas de suelo con la enmienda orgánica y mineral (MT, MT-B, MT-A-B y SEP-A-B) se incrementa de forma muy significativa, respecto al suelo sin enmendar, tanto la retención de nutrientes (CIC, Δ 300%) como su disponibilidad en macronutrientes (Δ 400%) y oligoelementos (Δ 130%). La CC se relaciona muy significativamente con el parámetro HI (Figura 1): el agua puede entrar más fácilmente por capilaridad en una más compleja red de poros y una tensión de succión mucho mayor para extraerla. La aplicación de enmiendas minerales con alto HI permitiría que el suelo retenga más humedad durante periodos de déficit hídrico prolongados.

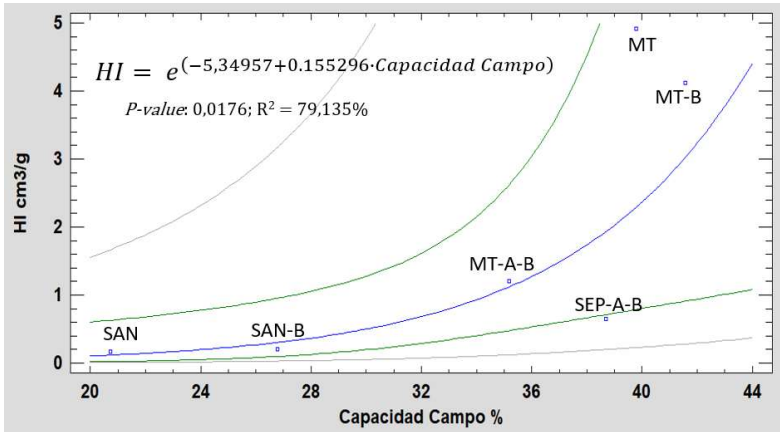


Figura 1: Capacidad de Campo vs. Índice de Histéresis

REFERENCIAS

Guo, J., Wang, L., Qu, G., Liu, X., Lian, Y., Hou, D. (2024). Soil health improvement in a karst area with geogenic Cd enrichment using biochar and clay-based amendments. *Journal of Soils and Sediments*, 24, 230–243.

Martín-Lammerding, D., Gabriel, J.L., Zambrana, E., Santín-Montanyá, I., Tenorio, J.L. (2021). Organic amendment vs. mineral fertilization under minimum tillage: changes in soil nutrients, soil organic matter, biological properties and yield after 10 years. *Agriculture*, 11, 700.

PROTÓLISIS EN LAS CARAS DE PIROFILITA Y SU PAPEL EN LA DISOLUCIÓN ÁCIDA: ESTUDIO DFT

BENTABOL, M.¹, PÉREZ DEL VALLE, C.², HERNÁNDEZ-LAGUNA, A.³, HUERTAS, F.J.³

¹Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071, Málaga, bentabol@uma.es

²Department of Molecular Chemistry, Université Grenoble Alpes, F-38058 Grenoble, Francia carlos.perez@univ-grenoble-alpes.fr

³Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT-CSIC), Armilla, 18100 Granada, a.h.laguna@csic.es, javier.huertas@csic.es

Entender la disolución mineral a nivel atómico es fundamental para interpretar los procesos geoquímicos en suelos y sedimentos, especialmente en sistemas en los que predominan minerales de la arcilla. Este estudio examina la disolución en condiciones ácidas de la pirofilita, mediante cálculos de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) aplicados a modelos tipo clúster que representan cuatro caras cristalográficas {100}, {010}, {110} y {130} (Figura 1) (Bleam et al., 1993; Churakov, 2006). Para ello, se construyó un clúster para cada cara, se saturaron los enlaces libres con H y/o H₂O, y tras la optimización geométrica, se analizó la interacción de H⁺ y H₃O⁺ con los O más superficiales no equivalentes, cuantificando, por un lado, la distorsión estructural a través de la raíz cuadrática media (RMS) de las variaciones en las longitudes de enlace, y por el otro, la energía de reacción de protonación (PRE) como el balance energético entre reactivos y productos.

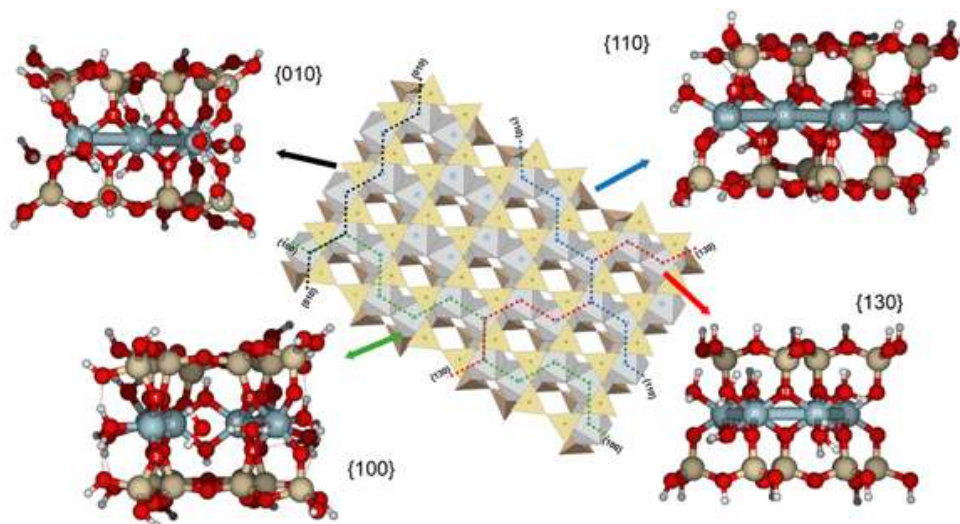


Figura 1: Clústeres de las distintas secciones de la pirofilita usados en la protólisis

Los resultados indicaron que los O puente Si-O<Al₂ constituyeron las posiciones de mayor reactividad, observándose, tras la protonación, alargamientos importantes de los enlaces Al-O y ruptura y/o formación de enlaces que distorsionaron la estructura y facilitaron la separación de las capas tetraédrica y octaédrica. Sin embargo, los O de los grupos OH, Al-OH-Al, no participaron activamente en la protólisis, sino más bien redistribuyeron las tensiones. La comparación entre las

distintas secciones pone de manifiesto diferencias en su reactividad; la {110} se mostró como la cara menos reactiva, la protonación, en este caso, provocó, únicamente, una ligera distorsión; en cambio, las caras {100}, {010} y {130} presentaron una protólisis asociada a O puente, la tendencia de reactividad se ordena como $\{100\} \approx \{130\} > \{010\} \gg \{110\}$. Además, la acción del H_3O^+ produjo distorsiones iguales o superiores que el H^+ y dejó H_2O cercanas que estabilizan las configuraciones mediante enlaces de H y facilitaron la transferencia de H^+ .

REFERENCIAS

- Bleam, W.F., Welhouse, G.J., Janowiak, M.A. 1993. The Surface coulomb energy and proton coulomb potentials of pyrophyllite {010}, {110}, {100}, and {130} edges. *Clays and Clay Minerals*, 41, 305-316.
- Churakov, S.V. 2006. Ab initio study of sorption on pyrophyllite: Structure and acidity of the edge sites. *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 4135-4146.

ADSORPTION OF VOLATILE ESSENTIAL OILS ON MONTMORILLONITE SURFACES FOR DELIVERY SYSTEMS IN SKIN TREATMENTS

SHAMSA-KANWAL^{1,2,3}, NATHALY VALAREZO^{1,4}, ALFONSO HERNÁNDEZ-LAGUNA³, ALBERTO LÓPEZ-GALINDO^{3,4}, FÁTIMA GARCÍA-VILLEN^{1,4}, CESAR VISERAS-IBORRA^{1,3,4}, C. IGNACIO SAINZ-DÍAZ^{3,4} *

¹ Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica. Facultad de Farmacia, Universidad de Granada, Granada, Spain.

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, Av. de Las Palmeras 4, 18100, Armilla, Granada, Spain.

*Corresponding author: ci.sainz@csic.es

Volatile essential oils (EOs) from natural sources possess therapeutic properties, making them valuable for skin treatments. However, their instability and susceptibility to degradation limit their practical use. Adsorption onto natural minerals with confined structures offers a promising approach to protect these bioactive compounds while enabling controlled release. In this work, the adsorption of key EO components such as thymol, menthol, carvacrol, and eugenol on montmorillonite (MNT) has been investigated using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and X-ray diffraction (XRD) along with molecular modelling approaches. The results show that the direct adsorption energies for the intercalation of these organic molecules at low concentrations into the interlayer space of MNT were less energetically favourable as compared to high concentration of EO intercalation (Figure 1, Table 1). The adsorption process on the external surface of MNT was energetically favorable in all cases (Figure 2, Table 1). Molecular dynamics simulations reveal that the diffusion of these molecules within the confined interlayer region is significantly slower than that of water in the same environment enhancing the stability of the EO-MNT materials. Desorption was energetically favourable in all cases, particularly for intercalation complexes. However, eugenol desorbed more readily from the interlayer of MNT than the other molecules, likely due to the hydrophobic siloxane surface and its low polarity. A good agreement is observed between theoretical and experimental results: The powder XRD patterns of the adsorption complexes showed a clear shift of the (001) reflection from 12 Å to 14.7 Å after the treatment with EO in both clay minerals used (VHS, VF) in experimental work (Figure 2) confirming the intercalation of both EO into the interlayer space of both clay minerals.

Overall, these natural hybrid materials are suitable for protecting essential oils against degradation and show strong potential as drug delivery systems and additives in dermal therapies, including applications in thermal bath treatments.

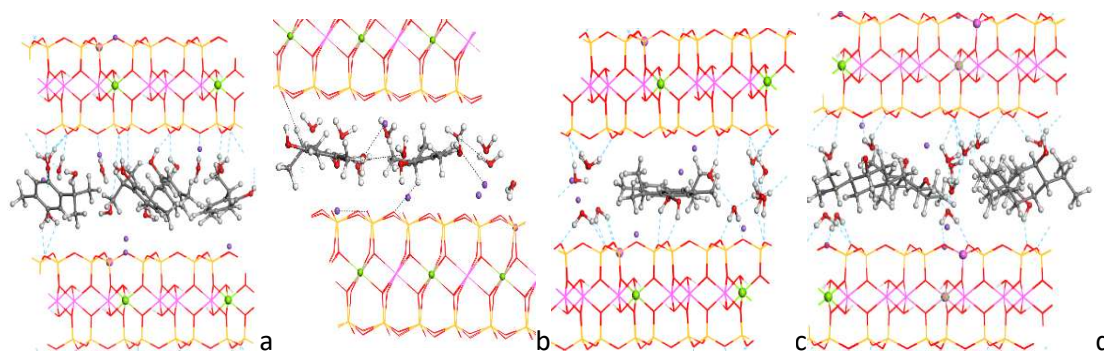


Figure 1: Optimized structures of MNT with high concentrations of EO, MNT-THYM-CARV (a), MNT(thymol)₂ (b), MNT(thymol)₄ (c), and MNT(menthol)₄ (d). Some non-bonding interactions are shown with dashed lines. The H, C, Si, Al, Mg, Na and O atoms are in white, grey, yellow, pink, green, purple, and red.

Structure	E_{ads} Interlayer	E_{ads} External Surface
MNT-thymol	-1.72	-20,24
MNT-carvacrol	-5.14	-18.02
MNT-eugenol	-6.13	-6.14
MNT-menthol	-0.06	-9.74
MNT-THYM-CARV	-26.64	
MNT(thymol) ₂	-4.91	
MNT(thymol) ₃	-54.17	
MNT(thymol) ₄	-74.99	
MNT(menthol) ₂	-3.72	
MNT(menthol) ₃	-30.73	
MNT(menthol) ₄	-42.27	
MNT(menthol) ₇	-87.5	

Table 1: Adsorption energy (in kcal/mol) of EO on clay mineral surfaces in a 3x2x1 supercell of MNT.

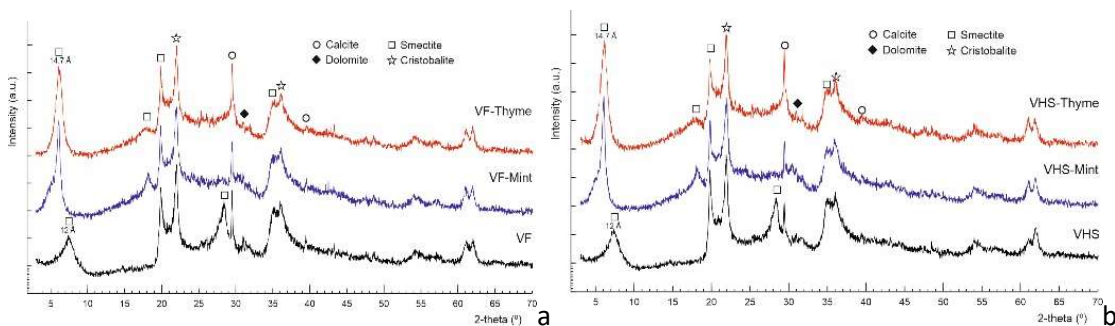


Figure 2. Powder X-ray diffraction patterns of the clay minerals (VHS and VF) (in black) and the adsorption composites with the EO of mentha (Mint) (blue) and thyme (red).

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF THERMAL MUD FORMULATIONS BASED ON CLAYS AND SATURNIA MINERAL MEDICINAL WATER

METANI, K.¹, MINASSO, R.¹, SÁNCHEZ, R.³, RUGGERI, M.², SANDRI, G.², VISERAS, C.³

¹ Department of Molecular Medicine, University of Pavia, Viale Golgi 19, 27100 Pavia, Italy
kristiana.metani01@universitadipavia.it, rebecca.minasso01@universitadipavia.it

² Department of Drug Sciences, University of Pavia, Via Taramelli 12 E 1, 27100 Pavia, Italy
giuseppina.sandri@unipv.it

³ Department of Pharmacy and Pharmaceutical Technology, University of Granada-UGR, Granada 18071, Spain. Raw materials, Human and Environmental Health, UGR, Associated Unit of the CSIC by the IACT-CSIC, Avda. De Las Palmeras No. 4, Armilla, Granada 18100, Spain cviseras@ugr.es

Clays are fine grained mineral materials widely used in pharmaceutical and cosmetic formulations due to their specific properties, such as adsorption capacity, swelling behaviour, cation-exchange capacity, and thermal and rheological characteristics (Guggenheim et al., 1995; Rückrich et al., 2024). When these materials are dispersed in mineral medicinal waters, they form clay/water systems that are commonly used in balneotherapy as therapeutic muds for dermatological and musculoskeletal treatments (Mourelle et al., 2024; Almeida et al., 2025). The physicochemical properties of these systems strongly depend on the mineralogical composition of the conditions (Elmi, 2023; Kumari & Mohan, 2021). Therefore, the characterization of the raw materials and the resulting clay-water systems is essential for the development of suitable formulations for therapeutic and cosmetic applications. The aim of this work was to characterize four clays (BC, BB, VF and ILB) and to evaluate their behaviour when dispersed in Saturnia mineral medicinal water (Italy) in order to obtain clay-water suspensions potentially suitable for balneotherapeutic applications. The mineralogical and chemical properties of the clays were analysed by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray fluorescence (XRF). In addition, the cation exchange capacity (CEC) was determined to evaluate the ion-exchange ability of the clay minerals. The thermal behaviour of the samples was studied by thermogravimetric analysis (TGA) and derivative thermogravimetry (DTG). Clay-water systems were prepared by dispersing the clays in Saturnia mineral medicinal water under controlled high-shear mixing conditions at two stirring speeds (2000 and 6000 rpm). The physicochemical properties of the thermal muds were evaluated by measuring pH, analysing cooling kinetics and performing rheological analyses. The results provide a comprehensive characterization of the selected clays and of the thermal muds elaborated. The properties observed indicate that these systems present suitable characteristics for their potential use in balneotherapeutic applications. Overall, this work contributes to a better understanding of clay-mineral medicinal water systems and provides useful information for the development of therapeutic and cosmetic mud formulations.

References:

- Almeida, L., Rocha, F., & Candeias, C. (2025). Pelotherapy, thalassotherapy, and electrotherapy for skin treatment: current insights and future perspectives on electropelotherapy. In *International Journal of Biometeorology* (Vol. 69, Number 9, pp. 2157–2169). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH.
- Elmi, C. (2023). Physical-Chemical Properties of Nano-Sized Phyllosilicates: Recent Environmental and Industrial Advancements. *Encyclopedia*, 3(4), 1439–1460.
- Guggenheim, S., Martin, R. T., Alietti, A., Drits, V. A., Formoso, M. L. L., Galán, E., Köster, H. M., Morgan, D. J., Paquet, H., Watanabe, T., Bain, D. C., Ferrell, R. E., Bish, D. L., Fanning, D. S., Guggenheim, S., Kodama, H., & Wicks, F. J. (1995). Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. In *Clays and Clay Minerals* (Vol. 43, Number 2, pp. 255–256). Clay Minerals Society.
- Kumari, N., & Mohan, C. (2021). Basics of Clay Minerals and Their Characteristic Properties. In *Clay and Clay Minerals*. IntechOpen.
- Mourelle, M. L., Gómez, C. P., & Legido, J. L. (2024). Peloids in Skin Care and Cosmeceuticals. In *Cosmetics* (Vol. 11, Number 6). Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI).
- Rückrich, S., Agranati, G., & Grobman, Y. J. (2024). Evaluating Clay Characteristics for Printable Geo-Materials: A Case Study of Clay–Sand Mixes. *Buildings*, 14(6).

LINALOOL INTERCALATION INTO MONTMORILLONITE, CLOISITENA, CLAY MINERAL BY MOLECULAR MODELLING

ASAL MEHRYARI LEILAMI^{1,2}, SHAMSA-KANWAL^{1,3}, CESAR VISERAS-IBORRA^{1,5}, C. IGNACIO SAINZ-DÍAZ^{4,5}

¹ Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica. Facultad de Farmacia, Universidad de Granada, Granada, Spain.

² University of Bologna, Bologna, Italy.

³ Department of Innovative Technologies in Medicine and Dentistry, University “G. d'Annunzio” of Chieti-Pescara, Via dei Vestini 31, Chieti, 66100, Italy.

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

⁵ Raw Materials, Human and Environmental Health, UGR, Associated Unit of the CSIC by the IACT-CSIC, Av. de Las Palmeras 4, 18100, Armilla, Granada, Spain.

Layered clay minerals have attracted considerable attention as potential carriers for organic molecules due to their tunable interlayer environment and high adsorption capacity. In particular, the intercalation of terpene-based compounds such as linalool into hydrated clay systems is of significant interest for controlled-release and encapsulation applications.

The present study aims to investigate the influence of water content and linalool concentration on the adsorption–desorption behavior of linalool within the interlayer space of CloisiteNa clay. Molecular modeling simulations were performed using the Interface force field (Interface FF) to evaluate the structural stability and intermolecular interactions of three systems: (i) 10 water molecules with 1 linalool molecule, (ii) 20 water molecules with 1 linalool molecule, and (iii) 20 water molecules with 2 linalool molecules (Figure 1). The adsorption energies increased significantly with increasing hydration and linalool loading, yielding values of –22.54 kcal/mol for the 10 water/1 linalool system, –34.40 kcal/mol for the 20 water/1 linalool system, and –65.08 kcal/mol for the 20 water/2 linalool system. The stronger adsorption observed at higher water and linalool concentrations is attributed to enhanced hydrogen bonding interactions and cooperative van der Waals stabilization within the clay interlayer. Desorption energy analysis revealed that the 20 water/2 linalool system displayed a strongly negative desorption energy (–20.59 kcal/mol), indicating an easy delivery system for release of this bioactive molecule.

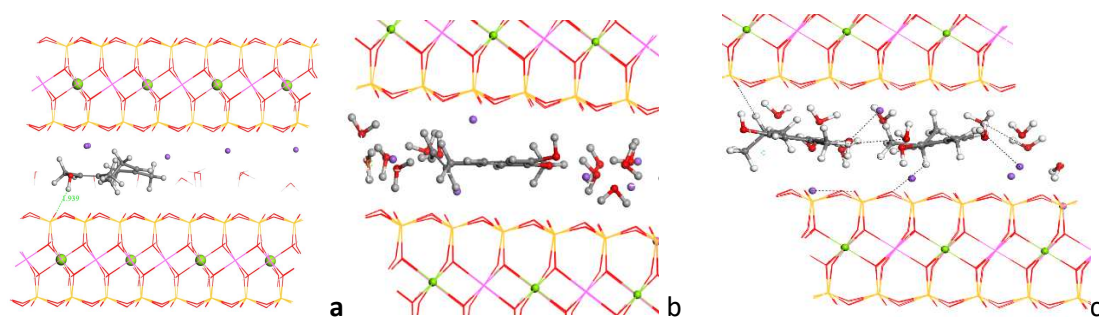


Figure 1. Intercalation complexes with linalool in the interlayer of clay mineral fully optimized 10 water molecules and 1 linalool (a), 20 water molecules and 1 linalool (b), 20 water molecules and 2 linalool (c) per 4x2x1 supercell.

MOLECULAR MODELING OF GERANIOL INTERCALATION INTO CLOISITENA CLAY MINERAL

ROJIN BEHESHT NEJAD^{1,2}, SHAMSA-KANWAL^{1,3}, CESAR VISERAS-IBORRA^{1,5}, C. IGNACIO SAINZ-DÍAZ^{4,5}

¹ Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica. Facultad de Farmacia, Universidad de Granada, Granada, Spain.

² University of Bologna, Bologna, Italy.

³ Department of Innovative Technologies in Medicine and Dentistry, University “G. d'Annunzio” of Chieti-Pescara, Via dei Vestini 31, Chieti, 66100, Italy.

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

⁵ Raw Materials, Human and Environmental Health, UGR, Associated Unit of the CSIC by the IACT-CSIC, Av. de Las Palmeras 4, 18100, Armilla, Granada, Spain.

Layered clay minerals are extensively investigated as nanostructured carrier materials for bioactive compounds because of their high surface area, swelling behavior, and tunable interlayer chemistry. Among these materials, Cloisite clay has attracted significant attention for pharmaceutical and controlled-release applications due to its ability to adsorb and stabilize organic molecules within its interlayer galleries. In this study, the intercalation behavior of geraniol in hydrated CloisiteNa clay systems was investigated to understand the influence of water content and molecular loading on adsorption–desorption properties.

Molecular modeling simulations were performed using the Interface force field (Interface FF) to evaluate the structural stability, basal spacing variation, and intermolecular interactions of geraniol-loaded clay systems. Three intercalated models were analyzed: (i) 10 water molecules with 1 geraniol molecule, (ii) 20 water molecules with 1 geraniol molecule, and (iii) 20 water molecules with 2 geraniol molecules (Figure 1). The adsorption energies were calculated as -2.94 kcal/mol, -13.26 kcal/mol, and -28.25 kcal/mol, respectively, indicating progressively stronger adsorption with increasing hydration and geraniol concentration. This enhanced stabilization is attributed to cooperative hydrogen bonding between geraniol hydroxyl groups and interlayer water molecules, together with van der Waals interactions between the guest molecules and clay surfaces. Structural analysis also revealed an increase in basal $d(001)$ spacing up to 13.64 Å for the system containing two geraniol molecules, confirming successful intercalation within the clay galleries.

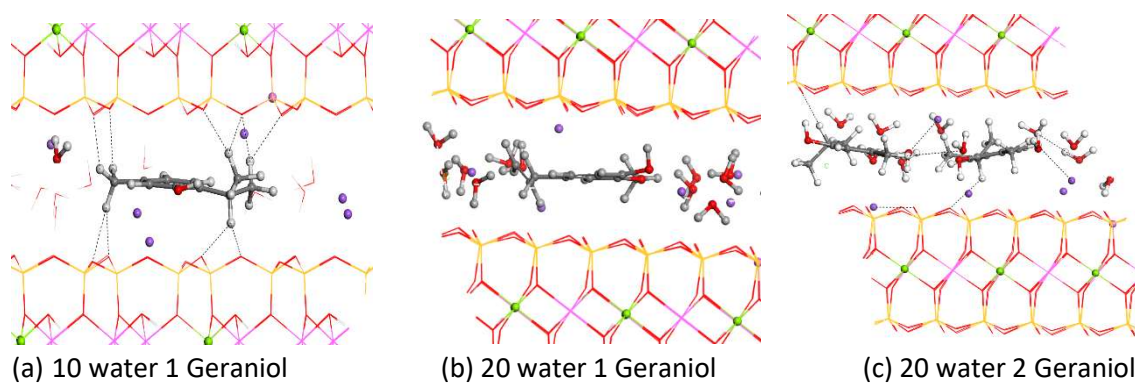


Figure 1. Adsorption complexes with geraniol in the interlayer of clay mineral fully optimized 10 water molecules and 1 geraniol (a), 20 water molecules and 1 geraniol (b), 20 water molecules and 2 geraniol(c) per 4x2x1 supercell of CloisiteNa.

RECONSTRUCCIÓN DEL CAMBIO AMBIENTAL DURANTE LA CRISIS DE SALINIDAD DEL MESSINIENSE A PARTIR DE LAS ASOCIACIONES DE MINERALES DE ARCILLA

MARTÍNEZ-RUIZ, F.¹, JIMÉNEZ-ESPEJO, F.J.¹, RODRÍGUEZ-TOVAR, F.J.², MORTAZAVI, S.S.², VILLASANTE-MARCOS, V.³, SIERRO, F.J.⁴

¹ Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT-CSIC), Avda. de las Palmeras 4, Armilla, Granada, 18100, f.m.ruiz@csic.es, francisco.jimenez@csic.es

² Depto. Estratigrafía y Paleontología. Univ. Granada. Avda. Fuentenueva s/n, 18002 Granada, 18002, fjrtovar@ugr.es; saeidehmortazavi@ugr.es

³ Laboratorio de Magnetismo de Materiales y Magnetismo Ambiental (L-MAGMA), Instituto Geográfico Nacional, Real Observatorio de Madrid, C/ Alfonso XII 3, Madrid, 28014, vvillasante@transportes.gob.es

⁴ Depto. Geología. Univ. Salamanca, Plaza de los Caídos, s/n, Salamanca, 37008, sierro@usal.es

La Crisis de Salinidad del Messiniense constituye uno de los eventos paleoceanográficos más extremos y singulares de la historia geológica del Mediterráneo (e.g., Roveri et al., 2014; Krijgsman et al., 2024). Este episodio es conocido principalmente por el depósito de grandes volúmenes de evaporitas al tiempo que se produce una profunda reorganización de las condiciones hidrológicas (e.g., Gázquez et al., 2026) y sedimentarias de las cuencas mediterráneas. Tradicionalmente, estos cambios se interpretaron como consecuencia de la restricción tectónica progresiva de la conexión Atlántico–Mediterráneo. Sin embargo, cada vez existe mayor evidencia de que el clima desempeñó también un papel esencial en la amplificación, modulación y evolución de esta crisis. Durante la crisis de salinidad, el clima mediterráneo fue predominantemente cálido y templado, aunque caracterizado por un incremento progresivo de la aridez, una marcada estacionalidad y una importante variabilidad climática. A pesar de que el Mioceno tardío se caracterizó por una tendencia general de enfriamiento global, la región mediterránea mantuvo temperaturas relativamente elevadas y una dinámica climática especialmente sensible a los cambios orbitales. Diversos indicadores sedimentológicos, geoquímicos y mineralógicos sugieren que existió una significativa alternancia entre fases húmedas y secas, probablemente controlada por parámetros astronómicos, que afectó tanto al balance hidrológico como a la erosión continental y al aporte sedimentario en las cuencas marinas (e.g., Pellegrino et al., 2023). Estas condiciones favorecieron el desarrollo de esmectitas, cuya formación está estrechamente ligada a condiciones de meteorización química moderada y a ambientes semiáridos o áridos donde diversos cationes y la sílice pueden permanecer en los sistemas edáficos. Aunque desde hace décadas se reconoce que el Messiniense presenta un importante incremento en la abundancia de esmectitas, el potencial de las asociaciones de minerales de la arcilla como herramienta para reconstruir los cambios paleoambientales asociados a la crisis de salinidad no ha sido plenamente explotado. En este trabajo se presentan resultados del registro sedimentario recuperado en el Sondeo 976 (ODP Leg 161), localizado en el extremo occidental del Mediterráneo, al este del Estrecho de Gibraltar y próximo al Sondeo U1611, recientemente perforado por la Expedición 401 del IODP. Se han comparado los depósitos messinienses con los sedimentos subyacentes del Tortoniense (Mioceno

superior) y los suprayacentes del Zancliense (Plioceno inferior), con el objetivo de identificar cambios mineralógicos y sedimentarios asociados a la evolución de la crisis de salinidad. Los análisis realizados ponen de manifiesto un cambio muy neto y significativo en la composición de las asociaciones de los minerales de la arcilla durante el intervalo messiniense, caracterizado por un marcado incremento en la abundancia de esmectitas. Este cambio mineralógico constituye una señal evidente de la modificación de las condiciones climáticas y de meteorización en el área mediterránea. Además, dichas transformaciones parecen ser exclusivas de las cuencas mediterráneas, ya que no se observan interrupciones equivalentes en los registros mineralógicos del océano abierto, lo que subraya el fuerte control regional de la crisis.

En el sondeo 976B se identifica una asociación arcillosa relativamente homogénea compuesta principalmente por illita, esmectita, clorita y caolinita. Exceptuando el intervalo messiniense, la abundancia relativa de estos minerales permanece relativamente constantes. Los sedimentos previos a la crisis reflejan condiciones marinas estables y un aporte continental moderado bajo los regímenes climáticos del Mioceno tardío. Sin embargo, durante la crisis de salinidad, las asociaciones de minerales de la arcilla indican un aumento de la erosión continental, un mayor aporte detrítico en las cuencas marginales y fluctuaciones en la conectividad hidrológica con el Atlántico. Asimismo, el incremento del material detrítico y las variaciones observadas en los índices de cristalinidad sugieren una intensificación de la meteorización física, probablemente relacionada con el descenso del nivel del mar y la exposición de amplias zonas de los márgenes continentales mediterráneos. Tras la inundación zancliense y el restablecimiento de la conexión atlántica, las asociaciones mineralógicas reflejan una transición hacia condiciones marinas más abiertas y estables. En conjunto, el análisis de los registros mineralógicos obtenidos de los sedimentos depositados durante la crisis de salinidad pone de manifiesto la estrecha interacción entre la restricción tectónica, variabilidad climática y aporte detrítico. Estos resultados apoyan, además, el gran potencial de las asociaciones de minerales de la arcilla como indicadores sensibles a cambios ambientales, permitiendo así precisar tanto la cronología como los mecanismos responsables de las transiciones paleoambientales asociadas a uno de los eventos más importantes de la historia geológica del Mediterráneo.

(Agradecimientos: Proyectos PID2023-147440OB-C21 and PID2023-147440OB-C22)

REFERENCIAS

- Gázquez, F., Evans, N. P., Bauska, T. K., Bradbury, H. J., Turchyn, A. V., del Carmen Barroso, M., ... & Hodell, D. A. 2026. Orbital and eustatic control of basin hydrology during the first stage of the Messinian Salinity Crisis. *The Depositional Record*, 12(1), e70045.
- Krijgsman, W., Rohling, E. J., Palcu, D. V., Raad, F., Amarathunga, U., Flecker, R., ... & Aloisi, G. 2024. Causes and consequences of the Messinian salinity crisis. *Nature Reviews Earth & Environment*, 5(5), 335-350.
- Pellegrino, L., Natalicchio, M., Birgel, D., Pastero, L., Carnevale, G., Jordan, R. W., ... & De la Pierre, F. (2023). From biogenic silica and organic matter to authigenic clays and dolomite: Insights from Messinian (upper Miocene) sediments of the Northern Mediterranean. *Sedimentology*, 70(2), 505-537.
- Roveri, M., Flecker, R., Krijgsman, W., Lofi, J., Lugli, S., Manzi, V., ... & Stoica, M. 2014. The Messinian Salinity Crisis: past and future of a great challenge for marine sciences. *Marine Geology*, 352, 25-58.

CARACTERIZACIÓN DE MACAULAYITA MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN. HOMENAJE A JEFF WILSON

HUERTAS, F.J.¹, MARTÍN-TORRES, F.J.¹, RODGER, J.A.¹

¹ Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT-CSIC). Avda. de las Palmeras 4, 18100 Armilla (Granada). javier.huertas@csic.es; javier.martin.torres@csic.es; jen.rodger@csic.es

La macaulayita (Mcy) es un mineral secundario extremadamente raro que sólo se ha localizado en parches rojizos de un afloramiento de granito intensamente meteorizado en Bennachie (Inverurie, Aberdeenshire, Escocia). Jeff Wilson y colaboradores proponen una estructura basada en un complejo expandible de hematites-silicato, con periodicidades basales de hasta 36 Å, y una fórmula estructural ideal $\text{Fe}^{3+}_{24}\text{Si}_4\text{O}_{23}(\text{OH})_2$ (Wilson et al., 1981, 1984, Swacer et al., 1998). El complejo pudo ordenarse por evolución de la ferrihidrita precipitada en contacto con soluciones de percolación ricas en sílice. Sin embargo, la génesis de la macaulayita sigue abierta, ya que sólo se conoce un afloramiento y no se han identificado zonas con distintos grados de evolución. El creciente interés de las agencias espaciales por Marte ha puesto de relieve la potencial relevancia astrobiológica de la macaulayita. De aquí surge el interés por conocer cómo se ha formado.

El objetivo de este estudio es el análisis mineralógico y microtextural de la fracción arcilla mediante TEM, 40 años después de la identificación de la Mcy y aprovechando la capacidad analítica de los equipos actuales. Se recogieron varias muestras de material granítico arenoso y rojizo del afloramiento de Bennachie. La muestra se ha molido y dispersado mediante agitación y ultrasonidos y se ha concentrado por sedimentación, evitando potenciales artefactos derivados de ataques con ácido para disolver otras fases. Los resultados de DRX indican que la muestra total está compuesta por cuarzo y feldespato potásico, cantidades menores de caolinita e illita/moscovita, y trazas de una fase a 14 Å expandible. En la fracción fina no se observaron reflexiones correspondientes a la macaulayita.

Se prepararon muestras para TEM (1) a partir de suspensiones en alcohol y (2) cortes de inclusiones en resina epoxi, que se observaron mediante TEM (FEI TITAN a 300 kV, Thermo Fisher TALOS a 200 kV). Los análisis químicos puntuales se realizaron en modo STEM (scanning TEM) con detectores HAADF (High-Angle Annular Dark-Field).

La macaulayita está formada por láminas apiladas, frecuentemente muy curvadas, entremezcladas con fases silicoalumínicas. A bajos aumentos se identifican apilamientos compuestos por unidades de alto contraste con periodicidades del orden de 36 Å. Están constituidas por una lámina muy oscura flanqueada por finas capas muy claras. Ocasionalmente se identifican espesores variables entre 13,7 y 32 Å, pudiendo estar ausentes las capas claras. Son frecuentes las dislocaciones y los acuñaientos. Estas texturas son compatibles con distintos estadios de formación y evolución de la macaulayita. Las unidades de macaulayita se apilan de forma desordenada, sin evidencia clara de ordenamiento a lo largo del eje c.

A mayores aumentos, la capa oscura presenta líneas reticulares con espaciados entre 3,75 y 1,2 Å, característicos de Mcy y/o hematites. Las líneas reticulares no atraviesan la fina banda clara. Ocasionalmente se observa un bandeo a 5 Å muy tenue dentro de la capa oscura, subparalelo al plano basal. La banda clara podría estar relacionada con los dominios silicatados tetraédricos y la región interlaminar, pobres en Fe, mientras que la capa oscura podría corresponder a los dominios ricos en Fe con una estructura afín a hematites. Las imágenes reticulares de partículas perpendiculares al haz mostraban espaciados similares. No se han observado espaciados propios de la estructura silicatada. Estos espaciados también se reconocen en los patrones de difracción de electrones (SAED), que se componen principalmente de anillos de puntos o halos difusos. Eso corrobora el carácter turbostrático de los apilamientos y el desorden a lo largo del eje *c*, que limitan la aparición de reflexiones basales.

Se han obtenido mapas de elementos de las partículas. En general, las partículas de macaulayita se identifican por su baja concentración de Al y K. En la mayor parte de los análisis se observa un exceso de Si y Al, debido a la mezcla de Mcy con caolinita y/o feldespato. A partir de los análisis de las partículas con el contenido más bajo de Al y K, se ha calculado la fórmula estructural $(\text{Fe}^{3+}_{22.80}\text{Al}_{1.14})(\text{Si}_{3.73}\text{Al}_{0.27})\text{O}_{23}(\text{OH})_2$, razonablemente consistente con la de Wilson et al. (1981).

Los nuevos datos de TEM sugieren que la macaulayita presenta un grado de desorden estructural mucho mayor que el asumido originalmente. Más que presentar una estructura perfectamente ordenada, la Mcy podría corresponder a un complejo hematites-silicato nanocristalino y altamente desordenado, con ordenamiento parcial y probablemente formado durante procesos avanzados de alteración del granito.”

Agradecimientos. Agradecemos a la viuda de Jeff Wilson y colegas del Macaulay Institute (Aberdeen, Escocia, RU) por facilitar a JMT la toma de muestras. Ayuda PID2023-146856NB-I00, financiada por MICIU/AEI/10.13039/501100011033 y “FEDER Una manera de hacer Europa”.

REFERENCIAS

- Sawcer, D.E., Goodman, B.A., Russell, J.D., Thomas, M.F. 1988. A Mössbauer effect study of the mineral macaulayite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 16, 73-77.
- Wilson, M.J., Russell, J.D., Tait, J.M., Clarck, D.R., Fraser, A.R. 1981. A swelling hematite/layer-silicate complex in weathered granite. *Clay Minerals*, 16, 261-278.
- Wilson, M.J., Russell, J.D., Tait, J.M., Clarck, D.R., Fraser, A.R. 1984. Macaulayite, a new mineral from North-East Scotland. *Mineralogical Magazine*, 48, 127-129.

DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE MUCÍLAGO DE CHÍA (*Salvia Hispanica* L.) REFORZADAS CON MONTMORILLONITA

FARIA, D.B.¹, MORAES, M.A.², SILVA C.F.³, MALALASEKERA, W.⁴, VISERAS, C.^{4,5}, BARBOSA, R.M.^{4,5}

¹ Departamento de Ingeniería y Ciencia de los Materiales, Universidad Federal de São Paulo (UNIFESP), Campus São José -Diadema, 09913-030, Diadema-Brasil, danielle.bitencourt@unifesp.br.

²Departamento de Ingeniería de Materiales y Bioprocesos, Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Campinas (UNICAMP), 13083-852, Campinas- Brasil.

³Departamento de Ingeniería Química, Universidad Federal de São Paulo (UNIFESP), Campus Diadema, 09913-030, Diadema- Brasil.

⁴Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica, Universidad de Granada (UGR), Campus Cartuja, 18071, Granada - España. cviseras@ugr.es; rbarbosa@ugr.es.

⁵Materias Primas, Salud Humana y Ambiental, UGR, Unidad Asociada al CSIC por el IACT-CSIC, Avda. de Las Palmeras nº 4, 18100, Armilla, Granada, España.

La chía (*Salvia hispanica* L.) es una semilla originaria de Mesoamérica, ampliamente utilizada en alimentación por su elevado contenido en ácidos grasos omega-3, proteínas y fibra dietética, y con creciente interés farmacéutico debido a las propiedades funcionales de su mucílago. Al entrar en contacto con el agua, la semilla forma un gel compuesto por proteínas, lípidos, carbohidratos y polisacáridos (Goh et al., 2016). Entre estos polisacáridos destaca el mucílago, un heteropolisacárido hidrocoloidal constituido por diferentes azúcares, principalmente xilosa, glucosa y ácido glucurónico, con capacidad de formar películas tanto de manera aislada como en combinación con otros componentes poliméricos. La adición de glicerol como plastificante mejora la flexibilidad, la continuidad y la homogeneidad de estas películas, al reducir las interacciones intermoleculares entre las cadenas del biopolímero y aumentar la movilidad de la matriz (Dick et al., 2015).

Hasta el momento, la combinación de mucílago y glicerol ha permitido obtener películas con propiedades mecánicas modulables y potencial aplicación biomédica, particularmente por la capacidad antimicrobiana atribuida a este material y por su carácter biodegradable y biocompatible. No obstante, dichas películas presentan limitaciones estructurales, baja resistencia mecánica, elevada sensibilidad a la humedad y escasa estabilidad térmica, que restringen su uso en sistemas más exigentes, como dispositivos de liberación controlada o apósitos avanzados. En este contexto, la incorporación de arcillas constituye una alternativa prometedora para mejorar la organización estructural y las propiedades fisicoquímicas de matrices biopoliméricas. Además de su porosidad interna, que puede facilitar la incorporación y retención de fármacos, las arcillas establecen interacciones polímero–arcilla a través de puentes de hidrógeno e interacciones electrostáticas, aportando mayor estabilidad estructural y un mejor control funcional en aplicaciones microbiológicas y biomédicas.

La montmorillonita destaca por su estructura laminar tipo 2:1, su elevada superficie específica y su capacidad de intercambio catiónico, características que favorecen la adsorción de compuestos y la reorganización estructural de matrices biopoliméricas, convirtiéndola en una candidata idónea para

la formación de bionanocompuestos. En este trabajo se prepararon películas con diferentes proporciones de mucílago de chía, montmorillonita (VHS) y glicerol mediante el método de vertido y evaporación de solvente (*casting*), en condiciones controladas. Las películas obtenidas se caracterizaron mediante análisis térmico, calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TG), ensayos mecánicos y difracción de rayos X (DRX), con el objetivo de evaluar la influencia de la arcilla sobre la estabilidad térmica, las propiedades mecánicas y la organización estructural del sistema.

Los resultados mostraron que las películas con arcilla presentaron mayor resistencia mecánica, un incremento de la cristalinidad y transiciones de fase no observadas en el mucílago puro. Dado que el mucílago es un material semicristalino constituido principalmente por cadenas carbonadas, que habitualmente no exhibe alteraciones significativas en estos análisis, la incorporación de montmorillonita, incluso en presencia de glicerol, promovió la formación de estructuras más organizadas y cristalinas. Este comportamiento sugiere una interacción efectiva entre la matriz polimérica y la fase inorgánica, compatible con procesos de intercalación de las cadenas de mucílago en el espacio interlaminar de la arcilla. Asimismo, las modificaciones observadas en el comportamiento térmico apuntan a una mayor estabilidad del sistema, atribuible al efecto barrera de las láminas de montmorillonita y a la restricción de la movilidad de las cadenas poliméricas en su entorno.

Estas características aportan un mayor control estructural de las películas y abren perspectivas para futuras aplicaciones en la incorporación y liberación controlada de fármacos, extractos vegetales u otros compuestos bioactivos, tanto en medios biológicos como en sistemas que requieran liberación dirigida y sostenida. Se concluye, por tanto, que la combinación de biopolímeros derivados de la chía y arcillas del tipo montmorillonita posee un elevado potencial para el desarrollo de sistemas avanzados basados en interacciones polímero–arcilla, especialmente en aplicaciones biomédicas y farmacéuticas que demanden estabilidad estructural, biocompatibilidad y control funcional del material.

REFERENCIAS

- Dick, Melina et al. 2013. "Edible Film Production from Chia Seed Mucilage : Effect of Glycerol Concentration on Its Physicochemical and Mechanical Properties." *Carbohydrate Polymers* 130: 198–205. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.05.040>.
- Goh, Kelvin Kim Tha et al. 2016. "The Physico-Chemical Properties of Chia Seed Polysaccharide and Its Microgel Dispersion Rheology." *Carbohydrate Polymers* 149: 297–307. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.126>.

FUNCIONALIDAD DE ARCILLAS LAMINARES EN TINTAS DE QUITOSANO/PVA PARA LA IMPRESIÓN 3D DE ANDAMIOS PARA LA CURACIÓN DE HERIDAS

ZECCA LAURA¹, VALAREZO NATHALY¹, GARCÍA-VILLÉN FÁTIMA^{1,2}, BARBOSA RAQUEL^{1,2}, CEREZO PILAR^{1,2}, VISERAS CÉSAR^{1,2}

¹ Universidad de Granada, Facultad de Farmacia. Campus de Cartuja, s/n, 18071 Granada, España.

² Materias Primas, Salud Humana y Ambiental, UGR, Unidad Asociada al CSIC a través del IACT-CSIC, Avda. de las Palmeras nº 4, 18100 Armilla, Granada, España.

Las heridas crónicas representan un desafío persistente para los sistemas sanitarios, con millones de casos anuales en Europa. Aunque existen terapias avanzadas, su alto coste y la variabilidad entre pacientes limitan su aplicación generalizada. Por ello, los apósitos continúan siendo la opción terapéutica más extendida. En este contexto, el trabajo propone el desarrollo de apósitos tipo hidrogel mediante impresión 3D, capaces de adaptarse a las características específicas de cada herida y de proporcionar un entorno similar a la matriz extracelular que favorezca la cicatrización. En este sentido, la combinación de polímeros como el quitosano (QS) y alcohol polivinílico (PVA) resulta efectiva para la cicatrización de heridas debido a sus propiedades sinérgicas: el QS promueve la regeneración tisular y exhibe actividad antimicrobiana, mientras que el PVA favorece la absorción de exudado. Sus combinaciones como películas ya han demostrado su eficacia, su biocompatibilidad y biodegradabilidad (*Biranje et al.*), aunque con rendimiento mecánico y reológico limitado para aplicaciones de impresión 3D. En este contexto, las arcillas se posicionan como aditivos funcionales clave, capaces de optimizar simultáneamente las propiedades reológicas, mejorar la resolución de impresión y potenciar el rendimiento mecánico de estas formulaciones (*García-Villén et al.*).

Así, este trabajo estudia las propiedades de 3 formulaciones (tintas) a base de QS/PVA, usando trietanolamina (TEA) como reticulante, conteniendo diferentes tipos de arcillas: montmorillonita (VHS) y laponita (LAP). A partir de ellas se prepararon andamios de tipo hidrogel mediante impresión 3D (extrusión semisólida, EAZAO Bio), que fueron posteriormente caracterizados (análisis reológico, análisis mecánico, resolución de impresión, adsorción de agua, degradación y difracción de rayos X).

Las formulaciones con arcillas mostraron comportamientos pseudoplásticos, ideales para impresión 3D. El aumento de tixotropía (viscosidad dependiente del tiempo) se ve compensado por el incremento en viscosidad en reposo. En consecuencia, la resolución de impresión mejoró significativamente, siendo la LAP la que mejor resolución ofrece. A nivel mecánico las arcillas optimizaron tenacidad, la disipación energética y la estabilidad de los andamios. El análisis de rayos X confirmó la intercalación de los polímeros en el espacio interlámina de ambas arcillas, explicando los resultados anteriores.

En conclusión, la incorporación de montmorillonita y laponita en formulaciones QS/PVA mejora el comportamiento reológico y mecánico de la mezcla y permite obtener andamios de impresión 3D con alta resolución y complejidad, posicionando estas tintas como una solución innovadora y versátil para la biofabricación personalizada de dispositivos médicos avanzados en curación de heridas.

REFERENCIAS

- Biranjé, S.; Madiwale, P.; Adivarekar, R.V. Preparation and characterization of chitosan/PVA polymeric film for its potential application as wound dressing material. *Indian J. Sci. Res.* **2017**, *14*(2), 250-256.
- García-Villén, F.; Ruiz-Alonso, S.; Lafuente-Merchan, M.; Gallego, I.; Sainz-Ramos, M.; Saenz-del-Burgo, L.; Pedraz, J.L. Clay Minerals as Bioink Ingredients for 3D Printing and 3D Bioprinting: Application in Tissue Engineering and Regenerative Medicine. *Pharmaceutics* 2021, *13*(11),1806. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13111806>

ESTUDIO DE LOS FILOSILICATOS DE LAS PIZARRAS URANINÍFERAS DE VILLAVIEJA

GARCÍA-RIVAS, J. ¹, SANTAMARÍA, A. ², MARTÍNEZ, E. ³, GARCÍA-ROMERO, E. ¹, SUÁREZ, M. ²

¹ Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid. C/ José Antonio Novais, 12, Madrid, 28040, javier.garcia.rivas@ucm.es, mromero@ucm.es

² Departamento de Geología, Facultad de Ciencias, Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced, s/n, Salamanca, 37008, arelyleal8@gmail.com, a.santamaria@usal.es, msuarez@usal.es

³ Berkeley Minera España, S.L. Carretera SA-322, 17, Retortillo, 37495, emartinez@berkeley.es

En este trabajo se estudian muestras provenientes de un testigo de sondeo del yacimiento de uranio de Villavieja de Yeltes, explorado por la empresa Berkeley Minera España S.L. Este yacimiento se encuentra albergado en filitas bandeadas del Complejo Esquisto-Grauváquico de edad Cámbrico a Precámbrico, con orientación NE-SW y subparalelo al contacto con el granito de Villavieja-Cipérez en el NW. Las menas de uranio que dan lugar a la mineralización son uraninita y coffinita, a diferencia del yacimiento próximo de Retortillo-Santidad emplazado en pizarras del Ordovício, donde también aparece autunita (Huertas y Gervilla, 2014). El objetivo del estudio es, además de la caracterización mineralógica de las muestras obtenidas en un sondeo representativo, estudiar la posibilidad de obtener una firma espectral que ayude a la prospección.

Se estudió un total de 222 muestras *todo uno* de secciones de 1 metro provenientes del sondeo Z7R-347 en la denominada Zona 7 del yacimiento de Villavieja. Las muestras fueron estudiadas mediante espectroscopía de reflectancia VNIR-SWIR (visible e infrarrojo cercano y de onda corta) utilizando un espectrorradiómetro de campo ASD FieldSpec 4 Hi-Res y fluorescencia de Rayos-X (XRF) utilizando un equipo portátil Hitachi X-MET8000. El contenido en U_3O_8 fue medido mediante XRF usando el protocolo ALS-U-XRF05. Un total de 27 muestras representativas de los distintos intervalos de contenidos en uranio fueron estudiadas mediante difracción de Rayos-X (XRD) siguiendo la metodología habitual: polvo desorientado de roca total y agregados orientados (ambiente normal, solvatados con etilén glicol y calcinados durante 2h a 550°C).

Los difractogramas (Fig. 1.a) de las muestras permitieron identificar su mineralogía, consistente fundamentalmente en cuarzo, plagioclasa, illita y clorita, minerales comunes a todas ellas, aunque en proporciones variables. También se identificaron cantidades menores de esmectita, cordierita, yeso, feldespatos potásicos y caolinita, ocasionalmente, junto a trazas de pirofilita e interestratificados illita/esmectita y clorita/esmectita. Es de especial interés ver cómo las esmectitas aparecen a profundidades bastante superiores a las que cabría esperar y en cantidades significativas (Fig. 1.b). Los espectros VNIR-SWIR de las muestras presentan unas morfologías diferenciadas debido a su variabilidad composicional, aunque todos presentan rasgos de absorción comunes localizados a 1410, 1910 y 2200 nm (Fig. 1.c), característicos de filosilicatos dioctaédricos. En algunas muestras, además, se identifican rasgos de absorción localizados a 2250 y 2350 nm, originados por cloritas di- y trioctaédricas respectivamente.

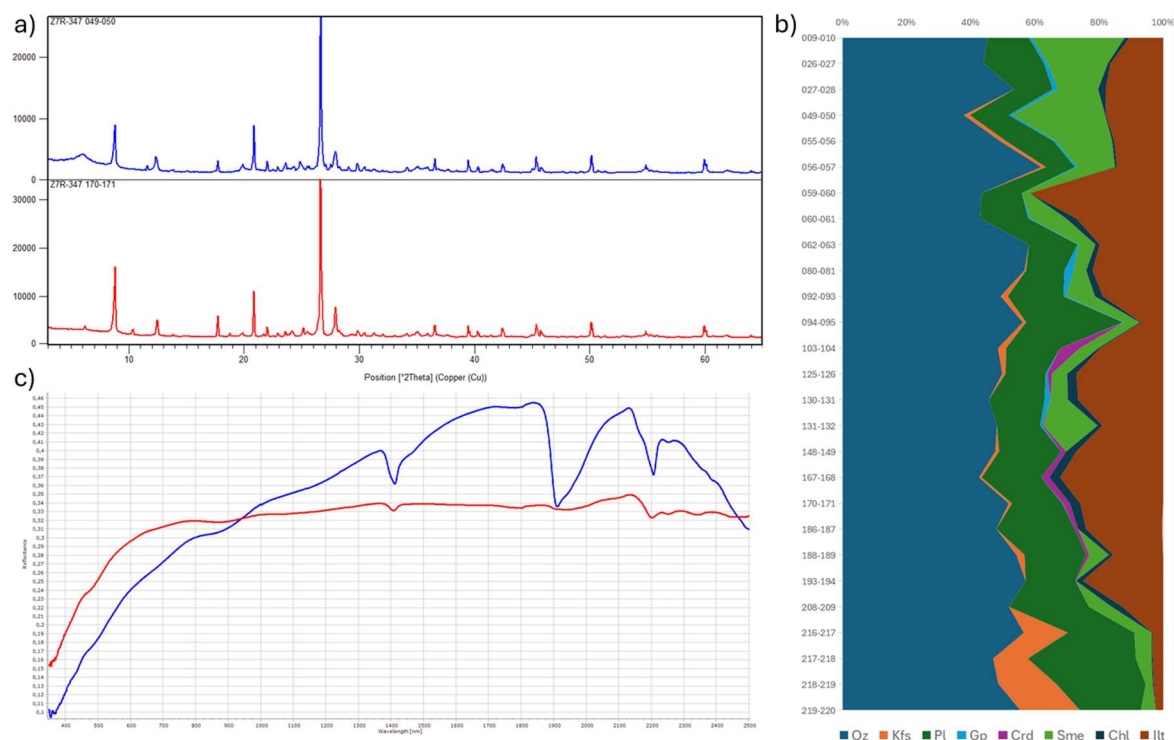


Figura 1: a) Difractogramas de las muestras Z7R-347 049-050 (azul) y Z7R-347 170-171 (rojo). b) Semicuantificaciones de las muestras estudiadas mediante XRD. c) Espectros VNIR-SWIR de las muestras Z7R-347 049-050 (azul) y Z7R-347 170-171 (rojo)

Los análisis químicos obtenidos mediante XRF permiten observar una gran variabilidad composicional a lo largo del sondeo (Tabla 1). El SiO_2 varía en función del contenido en tectosilicatos, relacionándose de manera negativa con Al_2O_3 y Fe_2O_3 (de manera predominante), así como MgO . Estos datos concuerdan con la identificación en los espectros de rasgos de absorción debido a la presencia de filosilicatos dioctaédricos en todas las muestras, mientras que los originados por filosilicatos trioctaédricos aparecen de manera más ocasional. Los contenidos tan altos en S (Tabla 1) no se justifican únicamente con el contenido de yeso, lo cual lleva a pensar en la presencia de sulfuros en porcentajes que no permiten su detección mediante XRD, pero que sí han sido descritos en la bibliografía (Huertas y Gervilla, 2014). En lo relativo al uranio, se pueden observar unos valores máximos muy elevados, con unos contenidos medios de 374 ppm.

	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	MgO (%)	TiO_2 (%)	MnO_2 (%)	CaO (%)	K_2O (%)	P_2O_5 (%)	S (ppm)	U_3O_8 (ppm)
Máx	71,10	19,78	14,52	3,41	0,86	0,53	3,45	6,17	0,43	44125	18864
Mín	51,71	11,98	3,20	0,16	0	0,05	0,52	2,62	0	0	5
Media	59,58	16,24	9,36	2,52	0,60	0,15	1,03	3,95	0,13	9268	374

Tabla 1: Valores máximos, mínimos y medios de los análisis químicos

REFERENCIAS

Huertas, F.J. y Gervilla, F. 2014. Alteración inducida por percolación de soluciones ácidas de las pizarras negras del área Retortillo-Santidad (Salamanca). Macla, 19.

DEVELOPMENT OF INNOVATIVE LIP BALM FORMULATIONS BASED ON CLAY-GRAPE POMACE EXTRACT HYBRID MATERIALS

MEJRI, S.¹, GENTILE, G.², BARBOSA, R.³, CEREZO, P.³, VISERAS, C.³

¹ Department of Chemical, Pharmaceutical and Agricultural Sciences, University of Ferrara, Via Luigi Borsari, 46, Ferrara, 44121, sara.mejri@edu.unife.it

² Department of Pharmacy, University of G. d'Annunzio Chieti-Pescara, Via dei Vestini, 31, Chieti, 66100, giulia.gentile@phd.unich.it

³ Department of Pharmacy and Pharmaceutical Technology, University of Granada, Cartuja Campus, Granada, 18071, cviseras@ugr.es

Grape pomace (*Vitis vinifera* L. extract) represents a valuable agricultural by-product rich in polyphenolic compounds with potent antioxidant properties (Lusiak et al., 2025). However, its high hygroscopicity and chemical instability limit its direct application in topical cosmetic and pharmaceutical formulations. Clay minerals offer an eco-friendly and smart strategy to encapsulate, protect, and modulate the release of these sensitive bioactive molecules (Nomicisio, et al., 2023). This study aims to develop and characterize novel hybrid materials by interacting grape pomace extract with montmorillonite (MMT) and sepiolite (SEP) for their subsequent incorporation into a protective and functionalized lip balm. To optimize the hybrid synthesis, different preparation techniques were evaluated, including kneading and the solution-adsorption (slurry) method using an acetone:water (70:30, v/v) co-solvent system, grinding hydroalcoholic extract and different clays in ratio 1:2. In the *slurry* method, the mixture was stirred for 48h at room temperature, followed by centrifugation. The pellet was dried at 36°C. Solid-state characterization of the resulting complexes was performed using Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), and X-ray Powder Diffraction (XRPD). TGA and DSC profiles confirmed a significant enhancement of the thermal stability of the extract when embedded within the clay structures, validating the successful formation of the hybrid complex. XRPD shows an increment in d_{001} basal space for montmorillonite-based hybrid. In the morphological aspect, SEM micrographs show typical structures of the two clays in exam: MMT has a lamellar structure type and SEP a fibrous needle structure. The results suggest that MMT and SEP successfully stabilize the hygroscopic grape pomace extract. These promising antioxidant hybrid materials will be incorporated into the final lip balm matrix at different concentrations, providing an innovative, stable, and sustainable dermo-cosmetic product.

REFERENCES

- Nomicisio, C., Ruggeri, M., Bianchi, E., Vigani, B., Valentino, C., Aguzzi, C., Viseras, C., Rossi, S., Sandri, G., 2023, "Natural and synthetic clay minerals in the pharmaceutical and biomedical fields." *Pharmaceutics* 15.5: 1368.
- Lusiak, P., Keska, P., Mazur, J., Wojcik, M., Sobczak, P., 2025, "The quality of lip balm produced with grape pomace addition". *Sustainability*, 17.13: 6146.

INDICE DE AUTORES

Abad, I	13, 43	Estrada, L.V.	27
Abad, M.M.	47	Eugenio, M.E.	35
Alaei, B.	41	Faria, D.	15, 93
Alcolea, M.	59	Fernández, R.	19, 49
Alonso-Azcárate, J.	65	Fernández-Díaz, A.M	27
Aranda Sanjuán, V.	77	Fiorenza, R.	61
Aranda, P.	21, 25, 33, 35, 59	García, F.	17
Araujo, R.	15	García-Garzón, V.	51
Barbosa, A.	15	García-Herrera, G.	75
Barbosa, R.	15, 30, 71, 93, 95,99	García-Rivas, J.	63, 97
Barcos, G.	77	García-Romero, E.	31, 45, 63, 67, 97
Basa, E.A.	41	García-Tortosa, F.J.	41
Bauluz, B.	23, 43, 47	García-Vicente, A.	31
Behesht, R.	87	García-Villén, F.	81, 95
Bentabol, M.	79	Garzón, E.	51, 53, 55
Bonafe', S.	17	Gentile, G.	30, 99
Brea, N.	75	Giuliano, V.	39
Calantropo, L.	61	González, D.H.	25
Casiraghi, A.	71	González-Alfaro, Y.	33
Cerezo, P.	15, 30, 71, 95, 99	González-Jiménez, J.M.	9
Charradi, K.	25	Guerrero, J.D.	35
Chrourou, R.	25	Gutiérrez-Rodrigo, V.	75
Compagnini, G.	61	Hernández-Laguna, A.	29, 79, 81
Cotón, N.	65	Hilgert, M.S.	39, 57
Cuevas, J.	19, 49, 67	Huertas, F.J.	79, 91
Darder, M.	21, 35, 59	Ibarra, D.	35
Dativo, G.	61	Imbriano, A.	17
De Brito, J.	69	Isasi, J.	59
De Jong, T.	27	Jiménez-Barrera, J.M	73
De Melo Barbosa, R.	17	Jiménez-Espejo, F.J.	89
Del Buey, P.	23	Jiménez-Espinosa, R.	41
Delgado-Pujol, E.J.	33	Jiménez-Millán, J.	13, 41, 77
Dieudonne, A.C.	27	Jordán, M.M.	55
Dridi, A.	25	Kanwal, S.	81, 85, 87
Eliche-Quesada, D.	55	Laita, E.	43
Escamilla-Roa, E.	47	López-Galindo, A.	81
		Lorenzo, A.	45

Malalasekera, W.	93	Rodger, J.	91
Martín, P.L.	19	Rodríguez-Tovar, F.J.	89
Martín-Morales, C.	33	Ruggeri, M.	83
Martín-Sampedro, R.	35	Ruíz, A.	19
Martín-Torres, J.	91	Ruíz, A.I.	67, 69
Martínez, E.	97	Ruíz-García, C.	67
Martínez-Martínez, S.	51	Ruíz-Hitzky, E.	33, 37, 61, 67
Martínez-Ruíz, F.	89	Sáinz-Díaz, C.I.	29, 81, 85, 87
Mascherucci, A.	17	San Cipriano, A.	45, 63
Mehryari, A.	85	Sánchez-Espejo, R.	17, 83
Mejri, S.	30, 71, 99	Sánchez-Garrido, J.A.	51, 53, 55
Melón, A.M.	75	Sánchez-Navas, A.	23, 29
Metani, K.	83	Sánchez-Román, M.	23
Minasso, R.	83	Sánchez-Soto, P.J.	51, 53, 55
Mollica, A.	30	Sandri, G.	83
Moraes, M.A.	93	Santamaría, A.	97
Moreland, E.L.	67	Sardella, R.	17
Moreno-Maroto, J.M.	65	Schaumlöffel, D.	43
Mortazavi, S.S.	89	Scirè, S.	61
Musso, T.B.	39, 57	Sierro, F.J.	89
Nathaly, V.	95	Silva, C.F.	93
Nieto Chacón, P.	27	Silva, R.V.	69
Nieto, F.	13, 23, 43, 47	Stefanucci, A.	30
Nir, S.	73	Suárez, M.	31, 45, 63, 67, 97
Ocón, P.	25	Subirana, M.A.	43
Padilla-Encinas, P.	49	Tijero-Martín, M.	69
Pagano, C.	17	Timón, V.	47
Pedrajas, J.	47	Toffoletti, M.	71
Peiró, F.	51	Torabi, A.	41
Pérez del Valle, C.	79	Torres, E.	19
Pérez-Villarejo, L.	51, 55	Toshniwal, V.	27
Perioli, L.	17	Trigueiro, P.	21
Pozo, M.	39, 57	Turrero, M.J.	19
Rapp, M.	59	Undabeytia, T.	73
Rat, E.	51	Valarezo, N.	81
Regadío, M.	65, 69	Valiente, M.	65
Reolid, M.	13, 43	Vidal-Daza, I.	29
Rocha, S.	15	Villar, M.V.	19, 75

Villanova, C.	11
Villasante-Marcos, V.	89
Viseras, C.	15, 17, 30, 71, 81, 83, 85, 87, 93, 95, 99
Yebra, A.	77
Yuste, A.	43
Zecca, L.	95